



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude de l'aluminium et ses alliages  
2214-T6 et 7050-T74 transformés par oxydation  
micro-arcs (OMA)**

Kessein Eric Tillous

► **To cite this version:**

Kessein Eric Tillous. Contribution à l'étude de l'aluminium et ses alliages 2214-T6 et 7050-T74 transformés par oxydation micro-arcs (OMA). Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL028N . tel-01748682

**HAL Id: tel-01748682**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748682v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'ALUMINIUM ET SES  
ALLIAGES 2214-T6 ET 7050-T74 TRANSFORMÉS PAR  
OXYDATION MICRO-ARCS (OMA)**

THÈSE  
présentée par

Kessein Éric TILLOUS

Devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine pour l'obtention du titre de  
Docteur de L'I.N.P.L  
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue le 20 Juin 2006 devant la commission d'examen :

Monsieur <b>A. GALERIE</b> , Professeur à l'ENSEEG (I.N.P.G.) – Grenoble	Rapporteur
Monsieur <b>Y. LE PETITCORPS</b> , Professeur à l'Université de Bordeaux 1	Rapporteur
Madame <b>E. BAUER-GROSSE</b> , Professeur à l'INPL, MINES - Nancy	Directrice
Madame <b>T. TOLL-DUCHANOY</b> , Ingénieur de Recherche au CNRS	Co-directrice
Monsieur <b>T. BELMONTE</b> , Chargé de Recherche au CNRS	Examineur
Monsieur <b>A. VIOLA</b> , MESSIER-BUGATTI, Molsheim	Examineur
Madame <b>L. DUJARDIN</b> , MESSIER-BUGATTI, Molsheim	Invité
Monsieur <b>J. BEAUVIR</b> , CERATRONIC	Invité

Thèse préparée au sein du laboratoire de Science et Génie des Surfaces, UMR CNRS 7570, Ecole des Mines de Nancy

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration CIFRE entre la société MESSIERBUGATTI du groupe SAFRAN et le laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'École des mines de Nancy.

Toutes les personnes m'ayant permis de mener à bien ce travail sont assurées de ma gratitude.

Je remercie Messieurs **Henri MICHEL** (ex directeur) et **Jean-Philippe BAUER** directeur du Laboratoire de Science de Génie des Surfaces (LSGS) où s'est déroulée Cette thèse. Je vous exprime ma profonde gratitude de m'avoir accueilli et m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions.

Mes remerciements s'adressent aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à la soutenance.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur **Alain GALERIE**, professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG, laboratoire LTPCM), qui m'a fait l'honneur d'exercer la fonction de président du jury et de rapporteur de thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur **Yann LE PETITCORPS**, professeur à l'Université Bordeaux 1 (laboratoire LCTS), qui a bien voulu accepter d'être le second rapporteur de cette thèse.

Je remercie Monsieur **Thierry BELMONTE**, chargé de recherche au LSGS pour tous ses conseils, ses compétences scientifiques ainsi que cette disponibilité qu'il m'a accordé au cours de ces années de thèse.

Je souhaite en particulier remercier Monsieur **Alain VIOLA** et Madame **Laurence DUJARDIN** de la société MESSIER-BUGATTI à Molsheim pour m'avoir choisi pour réaliser cette étude, ainsi que pour tout leur encouragement et l'attention qu'ils m'ont apportée pendant ces années de thèse. Recevez ma profonde gratitude.

J'exprime ma grande reconnaissance à Monsieur **Jacques BEAUVIR** directeur de la société CERATRONIC, qui m'a largement fait bénéficier de ces compétences et ses conseils dans le procédé d'oxydation micro-arcs (OMA).

Une disponibilité irréprochable, une grande sympathie, une grande compétence scientifique, une grande patience et des conseils judicieux telles sont les qualités que j'ai pu apprécier chez vous mes directrices de thèse, **Elizabeth BAUER-GROSSE** et **Teresa TOLL-DUCHANOY**. Ce fut un très grand plaisir de travailler et d'apprendre à vos côtés. Vos conseils pédagogiques m'ont servis et me serviront toujours dans le futur. Je tiens à vous exprimer ma sincère reconnaissance ainsi que toute mon amitié.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire de recherche de MESSIER-BUGATTI à Molsheim pour leur sympathie et leur encouragement.

Merci à Madame **Flore JASPARD** pour la réalisation des revêtements OMA et pour m'avoir accordé une grande disponibilité durant tous ces années de thèse. Encore une fois, merci.

Merci à Monsieur **Eric SION** que j'ai eu le plaisir de connaître au cours de cette thèse et qui m'a apporté beaucoup d'encouragement et de conseils. Reçois ma profonde gratitude et je souhaite que nous gardions toujours le contact pour le futur.

Grand merci à **Ludovic HERICHER**, **Guillaume GEANDIER** (ERSF Grenoble), **Elodie BOLLER** (ERSF Grenoble) qui ont contribué à la valorisation de cette thèse. Recevez ma plus grande gratitude et ma sympathie.

Je voudrais aussi associé à cette thèse les professeurs **Francis DALARD** et **Jacques FOULETIER** à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, **Alain CASTETBON** à Université de Pau et Pays de l'Adour (UPPA) et **Suzanne MAXIMOVITCH** chargée de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, qui m'ont bien encadré durant mon cursus universitaire.

Merci pour toute la confiance et l'encouragement que vous m'avez accordé. Merci également de m'avoir accueilli dans vos laboratoires où j'ai pu exercer dans cette branche scientifique qu'est l'électrochimie.

Je tiens également à associer à ce travail le docteur **Mickaël BOINET** pour son soutien moral et ses compétences en électrochimie. Ce fut un plaisir pour moi de faire ta connaissance.

Je remercie Monsieur **Christian DAVOINE** pour tous ses services et tous ces bons moments partagés au cours de nos déplacements ou encore pendant une pose cigarette.

Rassures-toi, je ne dirai jamais à **CHRI-CHRI** le gag qui s'est produit à Molsheim avec l'appareil de mesure de température...C'est un grand plaisir de te connaître.

Je ne saurai oublier notre papy **CHRI-CHRI**, Monsieur **Christian ETIENNE**, qui a toujours été disponible pour me donner un coup de main quand j'en avais besoin ainsi que ces chaleureux moments partagés chez lui avec toute l'équipe des thésards (anciens et nouveaux thésards). Reçois mes remerciements les plus sincères. Rassures toi, tu auras des piments d'Espelette....

Merci à toi **Nicholas BARTH** pour tes compétences en informatique et ce grand coup de main que tu m'a donné pour le traitement d'image.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à Monsieur **Richard KOUITAT** pour son guide ainsi que pour un tas d'autres raisons qu'il sait...

Tous mes sincères remerciements à **Francis KOSIOR** pour sa grande patience à mon égard et pour sa compétence en information...to be continous....

Enfin, je remercie tous les membres du laboratoire LSGS ainsi que ceux de l'atelier mécanique.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Réduire la masse, améliorer les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion sont des objectifs à atteindre pour les composants de systèmes dans diverses branches de l'industrie. Dans le domaine de l'aéronautique, entre autres, les alliages d'aluminium sont des matériaux de tout premier plan. Leur utilisation nécessite cependant des traitements de surface. Cette opération englobe dans la pratique industrielle, un grand nombre de procédés ou gammes de traitement dont le but est de conférer à la surface traitée, soit des propriétés physico-chimiques (composition chimique, aspect, adhérence...), soit des propriétés mécaniques ou géométriques spécifiques (rugosité, contrainte superficielle, caractéristiques tribologiques...).

L'anodisation ou anodisation dite classique est le traitement de surface le plus utilisé pour les alliages d'aluminium, dans le domaine de l'aéronautique.

Ce procédé électrolytique permet de former une couche d'oxyde à la surface des alliages d'aluminium. Il comporte plusieurs étapes de prétraitement et de post-traitement assez fastidieuses et coûteuses, dont chacune nécessite une excellente maîtrise. De plus, l'étape de colmatage, indispensable dans le procédé d'anodisation, utilise parfois des composants chimiques souvent potentiellement dangereux pour l'environnement ou la santé ( $\text{Cr}^{+6}$ ). L'anodisation classique présente également l'inconvénient de former des couches d'oxyde d'épaisseurs relativement faibles et de duretés peu élevées.

Pour répondre aux exigences de plus en plus sévères de l'industrie tout en préservant l'environnement, les recherches se sont orientées vers d'autres procédés de traitement de surface tels que PVD ou CVD. Ces techniques, qui consistent à déposer une couche d'oxyde à la surface de la pièce, sont assez coûteuses dans le cas des pièces de grandes dimensions. Elles nécessitent aussi des étapes de prétraitement, afin d'obtenir une parfaite adhérence du dépôt sur le substrat.

Le procédé d'oxydation Micro-arcs (OMA) ou "Micro-Arc Oxidation" (MAO) [1-8], connu également sous plusieurs appellations à savoir : "Anodic Spark Deposition" (ASD) [9, 10], "Anodische Oxidation unter Funkenentladung" (ANOF) [11 - 14], "Micro Discharge Oxidation" (MDO) [15], "Plasma Electrolytic Oxidation" (PEO) [16, 17], "MicroPlasma Oxidation" [18], Microarc Electric Oxidation [19] et Spark Anodizing [20], apparaît comme une solution écologique capable de répondre à certaines attentes industrielles, par le caractère non polluant des bains électrolytiques et la dispense d'une étape de préparation soignée de surface.

L'OMA utilise le même principe de base que l'anodisation classique mais se différencie par les étapes de prétraitement, la nature du bain et l'alimentation électrique. La spécificité de ce procédé réside dans la participation de décharges (ou micro-décharges) à la formation du revêtement par conversion du substrat. Les réactions physico-chimiques engendrées par les décharges provoquent la formation d'un revêtement constitué de couches dont les propriétés diffèrent considérablement de

celles des couches obtenues par anodisation classique. Il peut y avoir selon le cas, une amélioration de la dureté, de la résistance et à l'usure, du coefficient de frottement, de la protection thermique, de l'isolation électrique. Le métal acquiert ainsi de nouvelles caractéristiques physico-chimique

Les propriétés du revêtement obtenu par le procédé OMA sont fortement influencées par les paramètres du traitement. La recherche des paramètres optimaux est indispensable pour l'amélioration du procédé. Cette recherche passe par la compréhension des mécanismes de croissance du revêtement.

Le travail de thèse, présenté dans ce mémoire s'est déroulé dans cette optique. Il concerne la caractérisation des revêtements OMA formés sur l'aluminium et sur ses deux alliages 2214-T6 et 7050-T74, par le biais d'un générateur CERATRONIC. Plus précisément, nous avons recherché les liens entre les caractéristiques du revêtement et certains paramètres de traitement (forme d'onde du courant électrique, densité et fréquence du courant, nature de l'alliage, composition chimique du bain). L'étude a nécessité l'utilisation des outils conventionnels tels que : le microscope optique (MO), le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope électronique par transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX) mais aussi une technique peu répandue dans ce domaine qui est la microtomographie par rayons X.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres.

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur l'anodisation classique et l'oxydation par plasma électrolytique. Nous commençons par un exposé du principe de chacun des procédés. Nous présentons ensuite leurs avantages et inconvénients. Nous terminons par une présentation et comparaison des principales caractéristiques des revêtements formés par les deux procédés.
- Le deuxième chapitre est consacré aux conditions d'élaboration des revêtements OMA et aux techniques de caractérisations. L'élaboration des revêtements a été réalisée au sein de la société Messier-Bugatti avec un générateur CERATRONIC dans le cadre d'une thèse menée en parallèle avec la nôtre et portant sur caractérisation optique du procédé et l'étude des cinétiques de croissance des couches [21]. Des concertations ont conduit aux choix des paramètres expérimentaux. L'accent est mis sur les procédures particulières mises en œuvre dans le cadre de ces élaborations.
- Le dernier chapitre regroupe les principaux résultats de l'étude. Ils concernent la caractérisation microstructurale des différents revêtements obtenus. Nous discutons de l'influence des paramètres du traitement et le rôle du substrat en mettant l'accent sur ceux qui influencent le plus la "santé interne" du revêtement. Nous terminons ce chapitre en

proposant un modèle de formation des décharges et de croissance du revêtement intégrant les conditions de traitement et les caractéristiques du substrat.

- Le mémoire se termine par une conclusion qui met en évidence les principaux points forts de ce travail et propose des pistes éventuelles de poursuite de l'étude.

## **Références**

**[1] : S.D. Brown, G.P. Wirtz,**

« Formation of ceramic coating by anodic spark deposition. », Symposium on aluminum surface treatment technology, Boston, Massachusetts, U.S.A, May (1986).

**[2] : G.P. Wirtz, S.D. Brown, W.M. Kriven,**

« Ceramic coating by anodic spark deposition. », *Materials and Manufacturing processes*, 6 (1), (1991), p87.

**[3] : K.H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H.G. Schneider,**

« Structure and properties of ANOF layers. », *Crystal Research and Technology*, 19, (1984), p93.

**[4] : W. Krysmann, P. Kurze, K.H. Dittrich, H.G. Schneider,**

« Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark deposition (ANOF). », *Crystal Research and Technology*, 19, (1984), p973.

**[5] : P. Kurze, W. Krysmann, H.G. Schneider,**

« Application fields of ANOF (Anodic Oxidation by Spark Discharge) layer and composites. », *Crystal Research and Technology*, 21 (12), (1986), p1603.

**[6] : P. Kurze, W. Krysmann, J. Schreckenbach, T. Schwartz and K. Rabending,**

« Coloured ANOF layers on aluminium. », *Crystal Research and Technology*, 22 (1), (1987), 5p3.

**[7] : W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen,**

« Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminium alloy. », *Journal of American Ceramic Society*, 81 (5), (1998) 1365.

**[8] : L. Rama Krishna, K.R.C. Somaraju, G. Sundararajan,**

« The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coating obtained through microarc oxidation. », *Surface and Coating. Technology*, 163, (2003), p484.

**[9] : G. Sundararajan, L. Rama Krishna,**

« Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. », *Surface and Coating. Technology*, 167 (2-3), (2003), p 269.

**[10] : V.N. Malyshev,**

« Self-organising processes in producing coating by microarc oxidation. », *Journal of Advanced Materials*, 4 (1), (1997), p18.

**[11] : Y.K. Wang, L. Sheng, R.Z. Xiong, B.S. Li,**

« Effect of additives in electrolyte on characteristics of ceramic coating formed by microarc oxidation. », *Surface Engineering* 15 (2), (1999), p109.

**[12] : N. Yakovleva, A.N. Yakovlev, E.A. Chupakhina, A.I. Enisov,**

« ». *U.P.B. Sci. Bull, Series B*, 63 (3), (2001), p99.

**[13] : E.S. Karakozov, A.V. Chavdarov, N.V. Barykin,**

« Microarc oxidation - a promising method of producing ceramic coatings. », *Welding International*, 8 (3), (1994), p218.

- [14] : **G.A. Markov, E.K. Shulepko, O.P. Terleeva, A.I. Slonova,**  
« Effect of microarc oxidation conditions on the uniformity of coating thickness on aluminium. », *Russian Journal of Electrochemistry*, 30 (1), (1994), p18.
- [15] : **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 coating on aluminium using a plasma micro-discharge. », *Surface and Coating Technology*, 123 (1), (2000), p24.
- [16] : **J.W. Liaw, C.C Hsiao, Clinton Fong, Y.L. Tsai, S.C. Chung, O. Demin,**  
« Process monitoring of plasma electrolytic oxidation. », 16<sup>th</sup> World Conference on Destructive Testing, Montreal (2004).
- [17] : **J.A. Curran, T.W. Clyne,**  
« Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. », *Surface and Coating Technology*, 199 (2-3), (2005), p168.
- [18] : **A.V. Timoshenko, Y.V. Magurova,**  
« Microplasma oxidation of Al-Cu alloys. », *Protection of Metals*, 31 (5), (1995), p523.
- [19] : **V.F. Berdikov, O.I. Pushkarev, V.A. Fedorov,**  
« Deposition of ceramic alumina coating using microarc electric oxidation. », *Refractories and Industrial Ceramics*, 38 (1/2), (1997), p19.
- [20] : **V.S. Rudnev, I.V. Lukiyanchuk, D.L. Boguta, V.V. Kon'shin, A.S. Rudnev, P.S. Gordienko,**  
« Spark-anodic oxide coating formed on Al and Ti alloys in tungstate containing phosphate-vanadate baths. », *Protection of Metals*, 38 (2), (2002), p191.
- [21] : **F. Mecuson,**  
« Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches. », Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - Nancy (décembre 2005).

# **CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I.1. INTRODUCTION**

## **I.2. ALUMINIUM ET ALLIAGES D'ALUMINIUM**

## **I.3. ANODISATION CLASSIQUE**

### **I.3.1. Principe**

- I.3.1.1. Opérations préliminaire**
- I.3.1.2. Anodisation de type barrière**
- I.3.1.3. Anodisation de type poreux**
- I.3.1.4. Colmatage**

### **I.3.2. Caractéristiques des couches anodiques**

### **I.3.3. Conclusion**

## **I.4. OXYDATION MICRO-ARCS**

### **I.4.1. Origine et historique**

### **I.4.2. Spécificités**

- I.4.2.1. Caractéristique courant-tension**
- I.4.2.2. Les sources d'alimentation électrique**
- I.4.2.3. Les électrolytes**

### **I.4.3. Modèles de formation des décharges plasmas**

- I.4.3.1. Modèle de claquage diélectrique du film d'oxyde**
- I.4.3.2. Modèle de formation de décharges dans les pores du film d'oxyde**
- I.4.3.3. Modèle d'électrolyse par décharge luminescente de contact**

### **I.4.4. Caractéristique spatiale du phénomène des décharges au cours d'une oxydation micro-arcs**

### **I.4.5. Caractéristiques des revêtements formés sur l'aluminium et ses alliages**

- I.4.5.1. Constitution du revêtement et composition des différentes couches**
- I.4.5.2. Cinétique de croissance des couches**
- I.4.5.3. Propriétés des couches**

### **I.4.6. Paramètres d'influence**

- I.4.6.1. Influence de l'électrolyte**
- I.4.6.2. Paramètres électriques**

### **I.4.7. Conclusion**

## **I.5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES**

## I.1. INTRODUCTION

L'amélioration de certaines propriétés de surface de l'aluminium et de ses alliages nécessite la réalisation d'un revêtement par dépôt ou par transformation du substrat.

La technique la plus souvent mise en oeuvre dans l'industrie pour modifier les propriétés de surface de ces matériaux est l'anodisation dite classique ou traditionnelle. Cependant, les étapes de pré-traitement et de post-traitement sont assez fastidieuses et coûteuses pour les industriels. De plus, l'anodisation classique atteint ses limites du fait des exigences de plus en plus sévères mais également des nombreuses lois concernant la protection de l'environnement (interdiction de produits chimiques reconnus dangereux tel que  $\text{Cr}^{6+}$ ).

L'oxydation micro-arcs apparaît comme un procédé prometteur capable de se substituer et de palier à certains inconvénients de l'anodisation classique (cités ci-dessus).

Ce procédé, dont le principe est basé sur celui de l'anodisation classique, se caractérise par l'apparition de décharges (ou micro-arcs) qui contribuent à la formation d'un revêtement de type céramique.

Ce chapitre contient trois parties : la première est consacrée à un bref rappel des différentes séries d'alliages d'aluminium en mettant l'accent sur les séries 2000 et 7000 dont certains (2214-T6 et 7050-T74) sont l'objet de transformation dans cette étude. Dans la deuxième partie, nous abordons le procédé d'anodisation classique pour lequel nous rappelons : le principe, les mécanismes de formation des couches et leurs propriétés. L'objectif n'est pas d'entrer dans le détail de ce procédé mais plutôt d'en faire ressortir ses points faibles. Enfin, la troisième partie concerne le procédé d'oxydation micro-arcs. Après un historique, nous donnons une description générale de ce procédé et une caractérisation des revêtements formés sur des alliages d'aluminium. Des modèles de formation de décharges rencontrés dans la littérature sont présentés. Pour finir, nous précisons comment les paramètres de traitement influencent les propriétés du revêtement.

## I.2. ALUMINIUM ET ALLIAGES D'ALUMINIUM

L'aluminium commercialement pur possède, à l'état recuit, des propriétés mécaniques faibles. L'amélioration des caractéristiques mécaniques de l'aluminium est possible en agissant non seulement sur la composition chimique par ajout d'éléments d'alliages définissant ainsi les huit grandes familles d'alliages industriels (**Tableau I.1**), mais aussi dans certains cas en effectuant des traitements thermiques [1 - 4].

Série	Principaux éléments d'alliage	Etendue de la teneur (% massique)
1000	Aucun	-
2000	Cuivre	2 à 6
3000	Manganèse	0,5 à 1,5
4000	Silicium	0,8 à 1,7
5000	Magnésium	0,5 à 5
6000	Magnésium et silicium	-
7000	Zinc et magnésium	Zn : 5 à 7 Mg : 1 à 2
8000	Fer et silicium	Fe : 0,6 à 2 Si : 0,3 à 1

*Tableau I.1 : Séries d'alliages d'aluminium, [2]*

Parmi ces différentes séries d'alliages d'aluminium, certaines sont plus utilisées pour les constructions aéronautiques et spatiales : ce sont les alliages des séries 2000 et 7000. Les principaux critères de choix pour ce domaine d'application sont : la légèreté, les caractéristiques mécaniques, la mise en forme, l'usinage.

- **Série 2000**

Les alliages de la série 2000, à durcissement structural, forment une gamme importante d'alliages se caractérisant par : une résistance mécanique relativement élevée à l'état trempé revenu, une bonne tenue à chaud mais une résistance à la corrosion relativement faible en atmosphère corrosive.

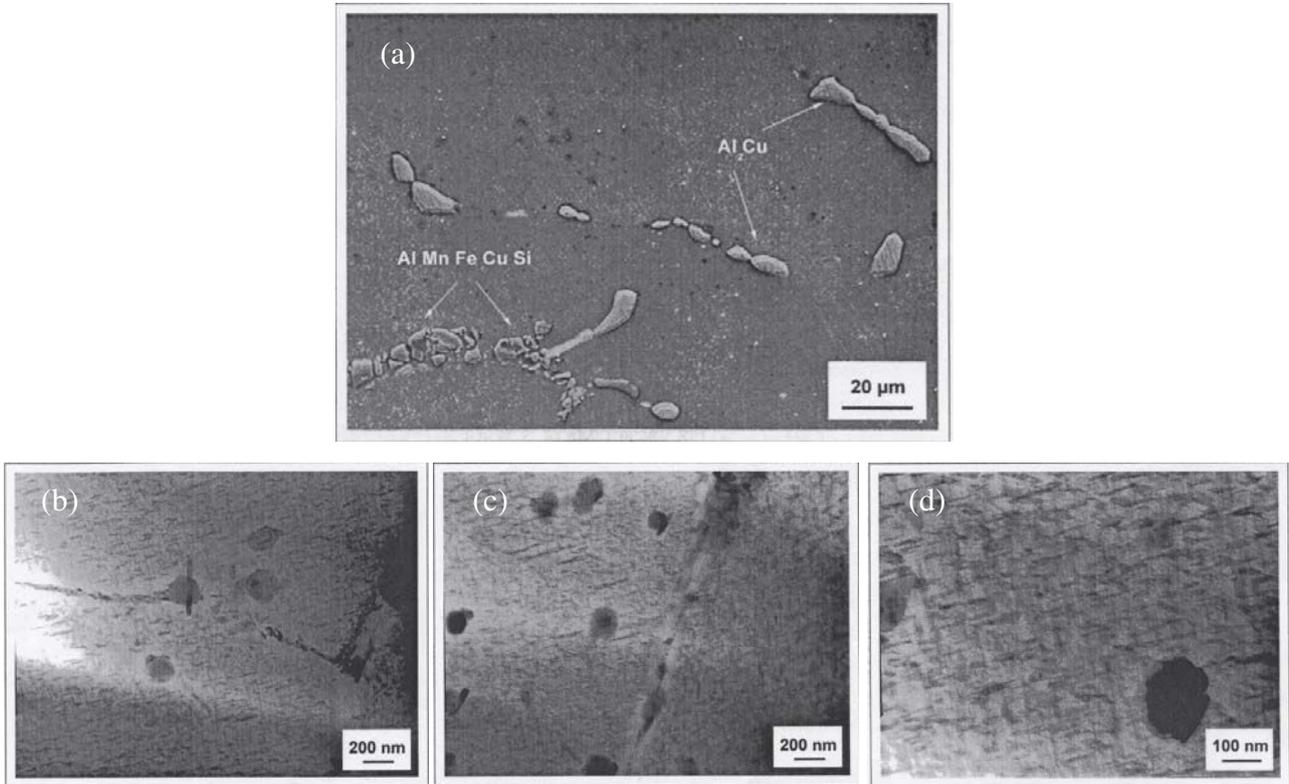
Les teneurs massiques en cuivre des alliages de la série 2000 sont comprises généralement entre 2 et 6 %. Les teneurs massiques en magnésium peuvent varier de 0,3 à 1,5 %. Le durcissement structural de ces alliages est dû à la précipitation de composés transitoires  $Al_2Cu$  et  $CuMgAl_2$  [5 - 6]. Ces phases leur confèrent de bonnes propriétés mécaniques.

Dans la famille d'alliages de la série 2000, on distingue l'alliage **2214** dont les principaux avantages résident dans sa résistance mécanique relativement élevée à l'état T6 et son bon comportement en fatigue [5] sous réserve d'une élaboration et d'un traitement dans l'état solide adéquat. Les analyses EDX au MEB de l'alliage **2214-T6** révèlent trois types de précipités dit "hors solution" (**Fig. I.1 (a)**) [7] :

- les précipités aux formes allongées dont la taille peut varier entre 3 et 40  $\mu m$  (phase  $\theta-Al_2Cu$ ),
- les précipités aux formes irrégulières dont la taille peut atteindre 30  $\mu m$ , qui sont riches en Al, Mn, Fe, Cu et Si
- Les précipités sombres de  $Mg_2Si$ .

Les analyses MET (**Fig. I.1 (b - d)**) révèlent :

- des précipités sous forme d'aiguilles d'une longueur comprise entre 25 et 50 nm, riche en Al et Cu ; il s'agit probablement de la phase durcissante  $\theta'$  ou  $\theta''$ -Al<sub>2</sub>Cu ou S-(Al<sub>2</sub>CuMg),
- des précipités de forme ronde au sein de la matrice de diamètres compris entre 100 et 200 nm ; ces derniers sont riches en Al, Mn, Si, et Cu.



*Fig. I.1 : Micrographies MEB et MET présentant respectivement les précipités hors solution (a) et les précipités durcissants (b - d) de l'alliage 2214-T6 [7]*

#### • Série 7000

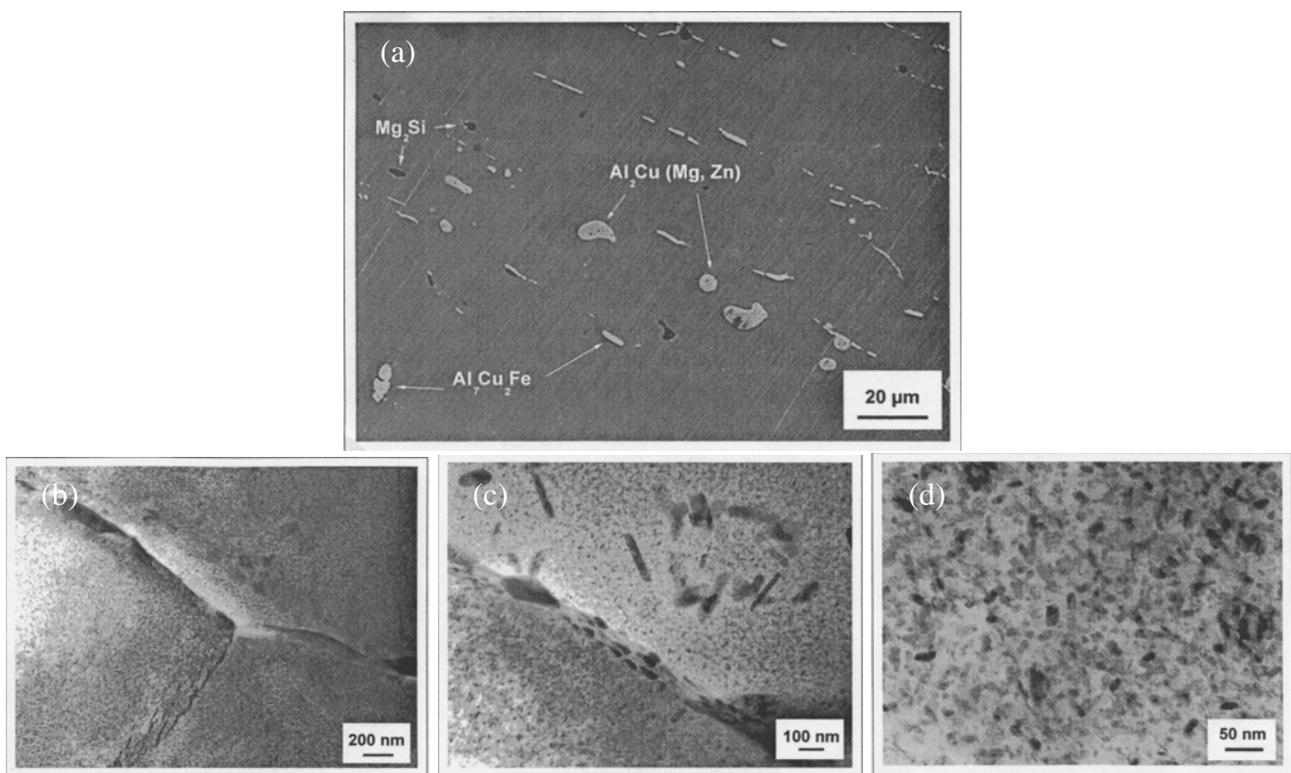
De tous les alliages d'aluminium, ceux de la série 7000 présentent, après traitements thermiques, les meilleures propriétés mécaniques. Leur teneur massique en zinc varie généralement de 5 à 7 % et en magnésium de 1 à 3 % [2, 4, 6].

Les alliages de la série 7000 comprennent différentes sous-familles : les alliages avec cuivre (Al-Zn-Mg-Cu) auxquels appartient l'alliage **7050**, et les alliages sans cuivre (Al-Zn-Mg). Les alliages à haute résistance mécanique (Al-Zn-Mg-Cu) ont été spécialement mis au point afin de présenter différents compromis de propriétés suivantes : résistance mécanique fonction de l'épaisseur des produits en agissant sur les éléments d'addition principaux et secondaires ; résistance à la corrosion sous tension en jouant sur les traitements thermiques T6, T76, T74, T73 ; ténacité et comportement en fatigue en ajustant les teneurs de certains éléments d'addition secondaire (Fe, Si) et en optimisant les traitements thermiques [5, 6].

En ce qui concerne l'alliage **7050-T74**, les analyses EDX réalisées au MEB ont permis d'identifier les précipités hors solution (**Fig. I.2 (a)**) [7]:

- les précipités en forme de bâtonnet dont la longueur peut varier entre 2 et 10  $\mu\text{m}$  principalement composés d'Al, Cu et Fe ( $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ),
- les précipités aux formes arrondies dont la taille varie de 6 à 20  $\mu\text{m}$  riches en Al, Cu, Mg et Zn en plus faible proportion ( $\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg}, \text{Zn})$ ),
- les précipités aux formes arrondies d'une taille moyenne de 4  $\mu\text{m}$ , apparaissant en sombre, riches en Mg et Si ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ).

Les analyses MET ont permis d'identifier les précipités durcissants (**Fig. I.2 (b - d)**) comme étant la phase  $\eta\text{-MgZn}_2$ .



*Fig. I.2 : Micrographies MEB et MET présentant respectivement les précipités hors solution (a) et les précipités durcissants (b - d) de l'alliage 7050-T74 [7]*

De façon générale, les alliages d'aluminium contenant un pourcentage en cuivre assez élevé présentent une mauvaise tenue à la corrosion en atmosphère corrosive. Pour cela, on a souvent recours aux traitements de surface que sont : PVD, CVD, et l'anodisation classique.

### **I.3. ANODISATION CLASSIQUE**

L'anodisation classique est un procédé électrochimique dont le but est de renforcer l'épaisseur du film d'oxyde naturel (film mince de l'ordre de 2 à 10 nm [8, 9]), qui se forme instantanément à la

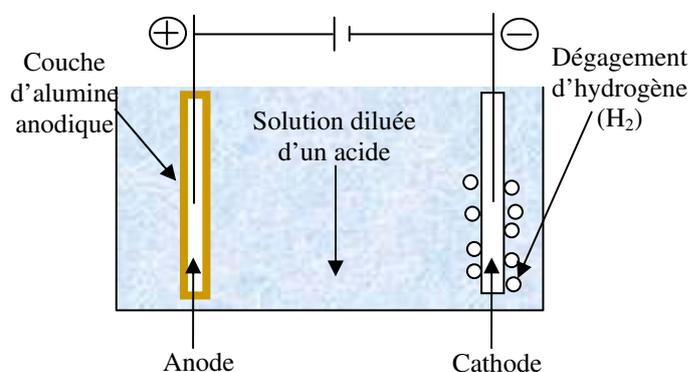
surface du matériau au contact de l'atmosphère. Ce procédé, spécifique à l'aluminium et ses alliages, entraîne la formation d'une couche d'oxyde à la surface du matériau en imposant au système un courant continu ou une tension.

Il existe plusieurs types de procédés d'anodisation classique : Oxydation Anodique Chromique (OAC), Oxydation Anodique Phosphorique (OAP), Oxydation Anodique Sulfurique (OAS), Oxydation Anodique Dure (OAD). Ces procédés d'anodisation se différencient par la composition chimique du bain électrolytique mais aussi par les paramètres de traitement.

La diversité des bains électrolytiques, des conditions opératoires et des alliages traités permet d'obtenir des propriétés de surface très variées. L'anodisation peut avoir des objectifs différents, selon les applications recherchées, notamment la protection contre la corrosion atmosphérique, l'accroissement de la dureté superficielle, la décoration, la modification des propriétés électriques (isolation) et la modification des propriétés optiques (pouvoir réflecteur).

### I.3.1. Principe

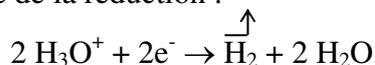
Une meilleure protection de l'aluminium, notamment contre la corrosion, est obtenue en accroissant l'épaisseur du film d'oxyde naturel par conversion électrochimique. La technique consiste à immerger dans une solution aqueuse d'acide, une cathode inattaquable (Plomb ou Nickel) et une anode en aluminium ou alliage d'aluminium (**Fig. I.3**). Lorsqu'un courant continu (ou une tension) est imposé au système, un dégagement d'hydrogène est observé uniquement à la cathode et l'anode se recouvre d'une couche d'alumine. L'oxygène provenant de la dissolution électrolytique de l'eau est consommé pour oxyder l'anode ; d'où le terme "oxydation anodique" autrefois utilisé, maintenant remplacé par le terme "anodisation classique".



*Fig.I.3 : Schéma descriptif du principe de l'anodisation classique*

En première approximation, le phénomène qui se produit à l'interface anode / électrolyte peut être décrit comme étant une combinaison entre l'aluminium et l'oxygène naissant, selon les réactions [1, 10 - 14] :

la cathode est le siège de la réduction :



l'anode est le siège de l'oxydation :



La structure du film formé dépend de plusieurs facteurs liés à la nature de l'alliage, à l'électrolyte (nature, concentration, température) et aux conditions électriques. En particulier, selon le pH de la solution, des couches anodiques à caractère barrière ou à caractère poreux peuvent être obtenues.

### **I.3.1.1. Opérations préliminaires**

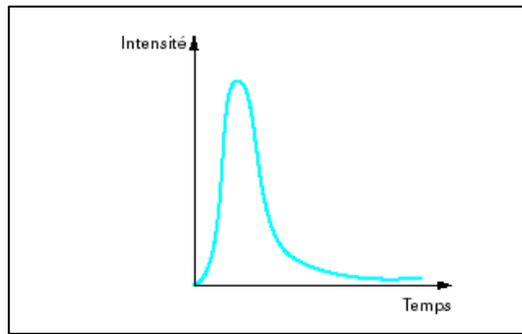
L'aluminium utilisé industriellement est issu de procédés de transformation divers (laminage, usinage, forgeage) laissant en surface des résidus, tels que les lubrifiants, qui vont parfois réagir chimiquement avec le métal. En outre le stockage peut être à l'origine de nombreuses contaminations superficielles. Par conséquent, avant de procéder à l'anodisation proprement dite, une étape de prétraitement de surface est nécessaire. Cette étape a pour but :

- d'éliminer les contaminations superficielles, organiques et salines,
- d'éliminer les oxydes qui seront gênants vis-à-vis des opérations de finition,

Le prétraitement peut se faire par : nettoyage mécanique, polissage, (mécanique, chimique ou électrochimique), dégraissage (chimique ou électrochimique), attaque chimique ou électrochimique ou encore en combinaison de plusieurs types de prétraitement (il faut dégraisser et décaper la surface).

### **I.3.1.2. Anodisation de type barrière**

Lorsque l'on procède, à tension donnée, à une anodisation dans un bain électrolytique n'ayant aucune action dissolvante sur le métal ni sur son oxyde (anodisation réalisée dans des solutions à base d'acide borique, d'acide tartrique, d'acide citrique, de tartrate d'ammonium, de phosphate de sodium, de carbonate de sodium), on observe une chute rapide du courant, qui tend vers une valeur nulle (**Fig. I.4**) [1].



*Fig. I.4 : Variation du courant d'anodisation en fonction du temps [1]*

Sous l'action du courant, les ions  $O^{2-}/OH^-$  sont transportés à travers la couche, la croissance du film se réalise à l'interface métal / oxyde. En fonction du milieu (milieu phosphate ou chromate par exemple) la croissance de la couche peut également se réaliser à l'interface oxyde / solution grâce au déplacement des ions  $Al^{3+}$  vers cette interface, avec incorporation dans la couche des anions issus de l'électrolyte [15 - 18]. Le caractère barrière tient du fait que cette couche très adhérente se comporte comme un isolant et s'oppose au transfert d'électrons sous sa tension d'élaboration [19]. La couche obtenue est compacte et son épaisseur relativement mince est fonction de la tension d'anodisation  $U$  (en volt) appliquée selon la relation :  $e$  (nm) = (1,25 à 1,4)  $U$  (V) [20].

Cependant, la propriété barrière de la couche n'est obtenue que dans le cas d'aluminium pur. Pour les alliages d'aluminium, les précipités entraînent un courant résiduel non nul qui provoque des défauts dans l'oxyde [1].

### **I.3.1.3. Anodisation de type poreux**

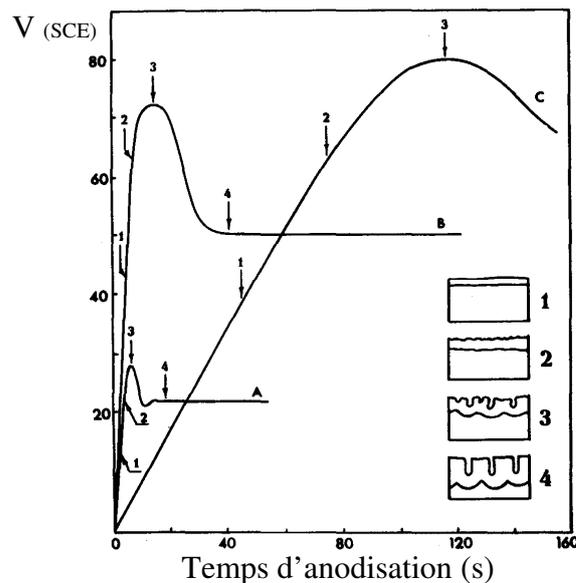
L'action dissolvante de l'électrolyte sur le métal et son oxyde met en compétition deux phénomènes :

- l'élaboration de l'oxyde sous l'action du courant électrique,
- la dissolution chimique de la couche.

Plusieurs modèles et théories ont été avancés pour expliquer la croissance et la morphologie des couches poreuses. Parmi ceux-ci, on en distingue deux qui sont le modèle du pore géométrique connu encore sous le nom de modèle KHR (Keller, Hunter et Robinson) [21] et le modèle du gel colloïdal proposé par Murphy et Michelson et cité en [22]. En intégrant les principaux modèles, il est possible de schématiser le processus comme décrit par les travaux de Parkhutik [23] (Fig. I.5), pour des anodisations réalisées en milieux phosphorique, oxalique et sulfurique [23 - 27].

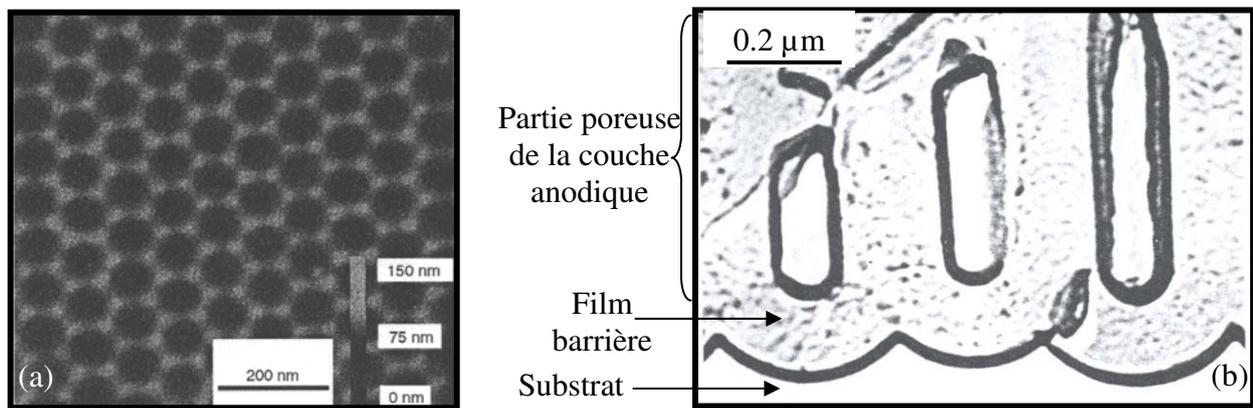
- Dès les premières secondes de l'électrolyse, il se forme une couche de type barrière qui se traduit par un pic initial de la tension (1).

- Au point (2) de la courbe  $V = f(t)$ , il apparaît à la surface de la couche barrière de très nombreux points d'attaque correspondant à un début de dissolution du film par l'électrolyte. Ces points d'attaque seront les amorfes des pores.
- Le point (3) (maximum de la courbe) correspond au développement des pores.
- le palier (4) de la courbe correspond à un état stationnaire pendant lequel la croissance poreuse prend un caractère permanent et aboutit à une structure hexagonale.

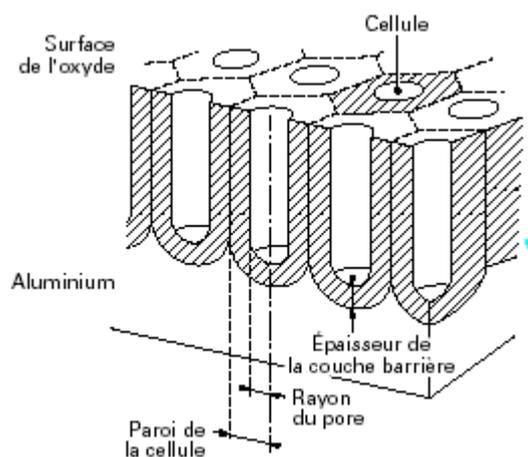


*Fig. I.5 : Variation du potentiel en fonction du temps pour une anodisation de l'aluminium en milieu acide sulfurique (A) ; acide oxalique (B) et acide phosphorique (C) en régime galvanostatique :  $j_a = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$  (A);  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  (B) et  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  (C) [23]*

En fin de traitement, la couche est constituée de cellules hexagonales de type alumines (**Fig. I.6, a**) correspondant à des cylindres percés axialement d'un pore ouvert seulement vers l'extérieur ; le front d'avancement à l'interface substrat / oxyde est en forme de calotte sphérique. Les **Fig. I.6 (a)** et **(b)** montrent la surface et une coupe transversale (sans substrat) des couches anodiques formées sur l'aluminium (99,99 %) dans une solution acide oxalique [27] et d'acide phosphorique [28] respectivement. La couche formée se compose d'une partie poreuse et d'un film barrière, qui constitue l'interface avec le substrat. La **Fig. I.7** donne une représentation schématique en coupe de la couche anodique poreuse.



*Fig. 1.6 : Surface (a) [27] et coupe transversale (b) [28] d'une couche anodique poreuse*



*Fig. 1.7 : Représentation schématique en coupe d'une couche anodique poreuse [1]*

#### **I.3.1.4. Colmatage**

Les couches anodiques formées sur l'aluminium et ses alliages sont sujettes à des agressions de l'atmosphère environnementale par absorption de contaminants, qui provoquent une dégradation des qualités anti-corrosives des couches. Afin d'améliorer la résistance à la corrosion ou encore d'apporter d'autres propriétés aux couches anodiques, un traitement de colmatage est nécessaire. Ce procédé consiste à immerger le matériau dans une solution aqueuse contenant ou non des composés chimiques (acétate de nickel, bichromate de sodium, silicate de sodium, fluorure de nickel) pendant une durée donnée, à une température fixée. La réaction chimique basique de colmatage décrite dans la littérature est la suivante :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (couche anodique) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlO}(\text{OH})$  [29]. Soulignons également que le colmatage s'accompagne d'un gonflement de la couche d'oxyde et par conséquent de la fermeture très partielle des pores [1, 29 - 31].

### I.3.2. Caractéristiques des couches anodiques

Les couches d'oxyde obtenues sont reconnues comme étant amorphes [32]. Les propriétés des couches anodisées sont liées aux conditions d'élaboration mais aussi à la nature du matériau de base. Ainsi la présence d'éléments d'alliages, susceptibles de modifier le comportement électrochimique de l'alliage, aura une influence prépondérante sur l'aptitude du matériau à traiter.

- Épaisseur

Les épaisseurs des couches anodiques dépendent des conditions expérimentales (nature de l'électrolyte, nature du substrat, durée du traitement, densité de courant, température du bain). Les couches anodiques peuvent avoir des épaisseurs variant de quelques centaines de nanomètres (couche barrière) à des centaines de micromètres [31].

- Résistance à l'abrasion

Une couche anodique dure possède une résistance à l'abrasion supérieure au chromage dur ou à l'acier carbonitruré (tout en ayant une dureté nettement inférieure) [1]. Nous pouvons également retenir que les couches formées par O.A.S présentent une résistance à l'abrasion améliorée par rapport à celles formées par O.A.C [1]. L'O.A.D conduit à la formation de couches plus épaisses et plus compactes avec de meilleures performances à l'abrasion.

- Dureté

La microdureté Vickers sous une charge de 50 g est comprise, pour une large gamme de matériaux traités à des épaisseurs de 50  $\mu\text{m}$ , entre 320 et 550  $\text{HV}_{0.05}$ . Si la dureté d'une couche d'O.A.S est de l'ordre de 350 HV, les procédés O.A.D conduisent, dans de rares cas, à des duretés de 600 à 650 HV [29].

- Résistance thermique

La conductivité thermique d'une couche anodique est beaucoup plus faible que celle du substrat. Ceci fait de l'anodisation classique un traitement d'isolation thermique intéressant en particulier pour les couches épaisses obtenues en O.A.D.

- Résistance à la corrosion

Pour améliorer la tenue à la corrosion du métal sous-jacent, la couche d'oxyde, généralement poreuse, nécessite une étape de colmatage qui représente l'opération finale dans la gamme d'anodisation. Cependant, si le colmatage conduit à une résistance maximale de la tenue à la corrosion, il n'en est pas de même en ce qui concerne la dureté et la résistance à l'usure de la couche d'oxyde.

### **I.3.3. Conclusion**

Jusqu'à présent, l'anodisation est une technique largement pratiquée dans l'industrie surtout dans l'aéronautique, l'automobile et le bâtiment. Cependant, le processus d'anodisation de l'aluminium requiert un certain nombre d'opérations préliminaires (dégraissage, décapage, satinage, polissage chimique ou électrochimique...) puis une étape complémentaire de colmatage et enfin un recouvrement par une peinture. La qualité du revêtement obtenu demande une attention particulière à chacune des différentes étapes dans le processus d'anodisation. De ce fait, l'anodisation de l'aluminium devient un procédé fastidieux et coûteux pour les industriels, d'autant plus que certains produits chimiques utilisés dans les bains de colmatage sont reconnus comme étant dangereux pour l'environnement (notamment le chrome hexavalent  $\text{Cr}^{6+}$ ). De plus, bien que l'anodisation de l'aluminium soit une pratique assez répandue dans le domaine industriel, la reproductibilité de la qualité du revêtement, vis-à-vis de la tenue à la corrosion, n'est pas encore entièrement maîtrisée. Par conséquent, les recherches dans le domaine du traitement de surface ne cessent de se développer pour satisfaire non seulement aux exigences des propriétés des couches mais également à la protection de l'environnement.

### **I.4. OXYDATION MICRO-ARCS**

L'oxydation micro-arcs est un procédé électrolytique de traitement de surface qui fait apparaître, à la surface du matériau, des décharges plasmas au cours du traitement. Dans la littérature, plusieurs appellations ont été proposées pour désigner une même technologie : "Anodic Spark Deposition" (ASD) [33, 34], "Anodische Oxidation unter Funkenentladung" (ANOF) [35 - 38], "**Micro-Arc Oxidation**" (MAO) [39 - 46], "Micro Discharge Oxidation" (MDO) [47], "Plasma Electrolytic Oxidation" (PEO) [48, 49], "MicroPlasma Oxidation" [50], Microarc Electric Oxidation [51], Spark Anodizing [52]. Tous ces procédés font référence à un traitement électrolytique de surface assisté par plasma.

L'oxydation micro-arcs s'applique à un groupe de métaux et leurs alliages (Al, Mg, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, W, Sb, Mo, Bi) [53]. Parmi ceux-ci, les alliages d'aluminium, de magnésium et de titane font actuellement l'objet d'études approfondies.

L'oxydation micro-arcs pratiquée sur l'aluminium et ses alliages est basée sur le principe de l'anodisation classique, tout en se différenciant de cette dernière tant par l'alimentation électrique que par la nature de l'électrolyte.

### **I.4.1. Origine et historique**

D'après Yerokhin et *al* [54], Sluginov fut le premier à découvrir en 1880, le phénomène de décharge luminescente lié à la formation d'un plasma lors d'une électrolyse. En 1932, Günterschultze et Betz [55] réalisaient pour la première fois une couche d'oxyde par plasma. Ils ont constaté au cours d'une électrolyse (sous courant continu (DC)) que des espèces électrolytiques se déposaient à la surface de l'anode pendant le claquage diélectrique du film isolant. Ce claquage diélectrique se manifestait par l'apparition d'étincelles fugitives à la surface de l'anode. Ils nommèrent ce procédé "Anodic Spark Deposition" (ASD). Les premières applications industrielles du procédé ASD ont été réalisées en 1936 sur les alliages de magnésium en vue d'améliorer leur tenue à la corrosion [56 - 59]. Par la suite, les travaux de recherche se développèrent un peu partout dans le monde en particulier aux Etats-Unis, dans l'ex URSS, dans l'ex Allemagne de l'Est, en Chine, en Israël, et un peu plus tard en France et en Angleterre.

Aux Etats-Unis, entre 1957 et 1990, les principaux travaux de recherche du procédé ASD ont été menés en parallèle par deux groupes de chercheurs : le groupe de Gruss et McNeill à Frankford Arsenal à Philadelphie [59 - 66] et le groupe de Brown, Wirtz et Kriven à l'université d'Illinois à Urbana-Champaign [33, 67, 68 - 75]. En 1967, Wood et Pearson [76] étudièrent la tension de claquage diélectrique de la couche barrière formée dans une solution de tartrate d'ammonium sur neuf métaux (Zr, Hf, Al, Ta, Nb, W, Ti, V et Mo) en régime galvanostatique continu. Ils en conclurent que quel que soit le métal, la tension croît linéairement au début de l'anodisation, puis augmente plus lentement dans le temps. A l'exception de l'aluminium, le claquage du film d'oxyde se manifeste par l'apparition d'étincelles, qui semblent se déplacer sur toute la surface de l'anode, accompagnées d'un dégagement d'oxygène. La formation de la couche cristalline semble dépendre de la nature et de la concentration de l'électrolyte, et l'étincellement augmente avec le temps jusqu'à ce que toute la surface de l'anode soit couverte d'oxyde cristallin. Les travaux de Wood et Pearson ont permis de comprendre l'influence de certains paramètres du traitement sur la tension de claquage de la couche diélectrique. Ils arrivèrent à la conclusion que la tension de claquage diélectrique dépend de la nature de l'électrolyte et de sa conductivité (la tension de claquage baisse lorsque la conductivité de l'électrolyte augmente). Ainsi, le paramètre le plus déterminant serait la nature de l'interface oxyde - électrolyte (conductivité de l'électrolyte et de l'oxyde) et la capacité de l'électrolyte à transmettre ses électrons à l'oxyde.

En 1970, à l'université de Cambridge en Angleterre, J. Yahalom et T.P. Hoar [77], menèrent des études sur l'anodisation de l'aluminium en régime galvanostatique dans des solutions de borates, de sulfates et d'acide sulfurique. Ils arrivèrent à la conclusion que dans tous ces électrolytes, la tension de formation de la couche d'oxyde croît avec une vitesse constante qui dépend de la densité du

courant ; elle atteint éventuellement une limite au-dessus de laquelle il y a claquage de la couche d'oxyde. La tension de claquage (et l'épaisseur de la couche correspondante) dépend principalement de la nature de l'anion et non de l'acidité : elle est presque indépendante de la densité de courant, que ce soit en solution acide ou neutre.

En 1976, dans l'ex URSS, Markov et al [78] développèrent le dépôt d'oxyde sur une anode d'aluminium sous décharge d'arc. Cette technique connut par la suite des améliorations et fut appelée "**Micro-Arc Oxydation**".

Parallèlement, dans l'ex Allemagne de l'Est, Krysmann, Kurze, Dittrich et al [35 - 38] développèrent le procédé nommé "Anodische Oxidation unter Funkenentladung" (ANOF) par lequel ils réalisèrent la formation de revêtement sur une anode d'aluminium [35].

Récemment des travaux très intéressants ont été initiés en République Populaire de Chine (RPC) avec Deng et Chen [79]. Ils procédèrent à la formation de couches d'oxydes sur l'aluminium dans une solution de sel fondu ( $\text{NaHSO}_4\text{-KHSO}_4$ ). L'intérêt principal consistait en la fabrication de revêtement d'alumine alpha ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) poreux pour applications aux détecteurs d'humidité.

## **I.4.2. Spécificités**

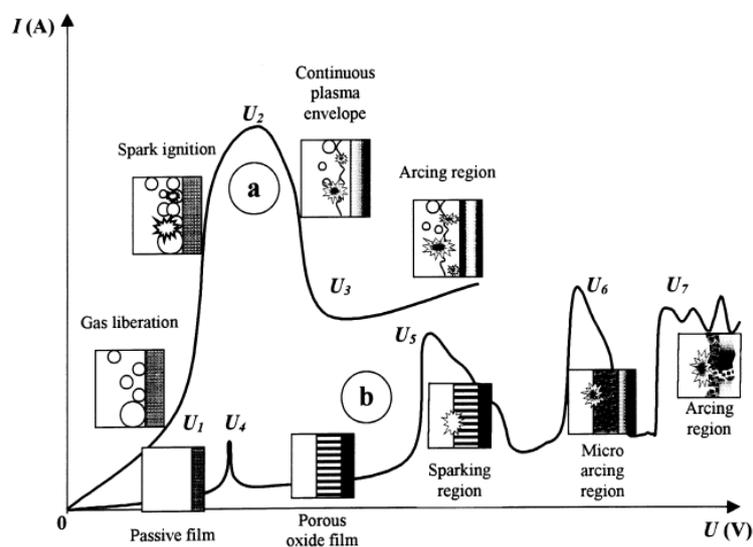
L'oxydation micro-arcs est avant tout un procédé électrochimique dont le principe est basé sur celui de l'anodisation classique. De ce fait, ce procédé consiste à imposer une différence de potentiel entre la pièce à transformer et une contre - électrode immergées dans un bain électrolytique. La valeur de la tension ou du courant est choisie de façon à obtenir des claquages diélectriques de la couche d'oxyde en formation. Le claquage diélectrique se manifeste par l'apparition de nombreuses décharges (ou micro-arcs) à la surface de la pièce accompagnées d'un dégagement gazeux important. Les procédés d'oxydation par plasma électrolytique sont réalisés dans des bains alcalins faiblement concentrés avec des densités de courant généralement inférieures à  $1 \text{ A/cm}^2$  et des tensions supérieures à 200 V [80].

### **I.4.2.1. Caractéristique courant-tension**

Lors d'une oxydation micro-arcs différents phénomènes peuvent se produire à la surface de l'échantillon, menant à différentes courbes caractéristiques courant-tension (**Fig. I.8**) [54]. La courbe **a** représente le système électrode de travail – électrolyte pour lequel il y a libération de gaz à la surface de l'anode ou de la cathode. La courbe **b**, au contraire, décrit un système pour lequel la formation de la couche d'oxyde se fait sans dégagement gazeux à la surface de l'anode. Pour des tensions relativement faibles, le système est régi par les lois de Faraday et l'augmentation du potentiel conduit à une augmentation proportionnelle du courant (région «  $0\text{-}U_1$  » pour le système **a**

et région «0-U<sub>4</sub> » pour le système **b**. Au-delà de cette tension critique, les comportements des deux systèmes se différencient.

Pour la courbe de type **a**, dans la région U<sub>1</sub>-U<sub>2</sub>, l'augmentation de la tension entraîne une oscillation du courant et une scintillation apparaît sur l'électrode. La surface de l'électrode se recouvre progressivement de bulles de gaz (O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ; la densité de courant augmente dans les zones encore en contact direct avec l'électrolyte, provoquant une ébullition locale de l'électrolyte. Au point U<sub>2</sub>, la surface de l'électrode est entièrement couverte par une enveloppe continue de vapeur de gaz. Sous l'effet du fort champ électrique, un phénomène d'ionisation apparaît dans un premier temps sous la forme d'étincelles se déplaçant rapidement dans les bulles de gaz, puis se transforment en une enveloppe de plasma uniforme. Du fait d'une stabilisation hydrodynamique de l'enveloppe de gaz, le courant diminue dans la région U<sub>2</sub>-U<sub>3</sub> et au-delà du point U<sub>3</sub> l'enveloppe de plasma se transforme en un arcage intensif.



*Fig.I.8 : Courbe courant-tension caractéristiques des deux mécanismes possibles d'une oxydation par plasma électrolytique d'après Yerokhin et al [54]*

Sur la courbe de type **b**, il y a formation d'un film passif à la surface de l'électrode jusqu'au point U<sub>4</sub>, qui correspond en pratique au potentiel de corrosion de métal. A cette tension, il y a dissolution du film passif. Entre U<sub>4</sub>-U<sub>5</sub> l'électrode se repassive de nouveau en formant un film poreux. Au point U<sub>5</sub>, le champ électrique dans le film poreux atteint une valeur critique au-delà de laquelle il y a rupture du film. Des décharges sous forme de petites étincelles lumineuses apparaissent en se propageant rapidement à la surface du film d'oxyde, ce qui permet au film de poursuivre sa croissance. Au point U<sub>6</sub>, le mécanisme d'impact s'accompagne d'un début d'ionisation thermique ce qui se traduit par une évolution des décharges micro-arcs en décharges d'arcs plus volumineux. Dans la région U<sub>6</sub>-U<sub>7</sub>, l'accumulation de charges négatives dans le film d'oxyde, qui s'épaissit, provoque un blocage partiel de l'ionisation thermique ; il en résulte une durée et une puissance de

décharge relativement faibles caractéristique d'un domaine propre à des micro-décharges ou micro-arcs. La formation des micro-arcs entraîne la fusion locale du film d'oxyde, qui s'allie aux éléments de l'électrolyte. Au-delà du point  $U_7$ , les micro-arcs pénètrent au travers du film d'oxyde jusqu'au substrat et, puisque l'effet bloquant des charges négatives ne peut plus se réaliser, se transforment en arcs plus énergétiques qui peuvent causer des effets destructifs tels que le craquage thermique du film.

L'existence simultanée de plusieurs phénomènes cités ci-dessus est possible, ainsi il n'est pas toujours évident de discerner le type d'oxydation par plasma.

La température atteinte au sein des décharges a été évaluée par différents auteurs de 800 à 20000 K [54].

#### **I.4.2.2. Les sources d'alimentation électrique**

Deux principales sources de courant et plusieurs variantes sont utilisées pour l'oxydation micro-arcs : courant continu (DC) et courant alternatif (AC). Le choix du type de courant dépend d'une part, de la nature du matériau à traiter et, d'autre part, des propriétés recherchées au niveau du matériau transformé.

- Courant continu (DC)

L'oxydation micro-arcs peut être réalisée soit en régime galvanostatique (I imposé) soit en régime potentiostatique (V imposé). Cependant, la possibilité de contrôler les procédés OMA reste limitée en raison de la difficulté à réguler l'énergie et la durée des décharges superficielles. Une variante des traitements en courant continu est *le courant continu pulsé* ou *courant unipolaire pulsé (DC pulsé)*. Leur utilisation permet de contrôler la durée des décharges plasma. La possibilité de modifier le pulse au cours du traitement permet le contrôle : des conditions thermiques, des transformations structurales (proportion des couches dense et poreuse, composition de phases) et de la composition chimique du revêtement [80]. Le régime en DC pulsé nécessite des tensions relativement faibles (moins de 450 V).

- Courant alternatif ou amplitudes de courant modulées (AC)

C'est avec ce régime de courant que sont réalisés, le plus souvent, les traitements de l'aluminium et de ses alliages. L'utilisation de sources de courant AC permet un meilleur contrôle du procédé par l'interruption des décharges plasmas. De plus, l'application d'un courant AC non équilibré (un courant alternatif présentant des amplitudes positives et négatives différentes) permet l'élargissement du domaine de contrôle de formation des revêtements.

Une variante du courant AC est le régime de *courant bipolaire pulsé* [81, 82]. D'après Shashkov et al [82], ce mode de courant permet un meilleur contrôle des différents paramètres courant / tension indépendants et des conditions optimales de croissance du revêtement.

### I.4.2.3. Les électrolytes

Les électrolytes utilisés pour l'oxydation micro-arcs de l'aluminium et ses alliages peuvent être classés en six groupes [54] :

1. solutions de sel qui permettent une dissolution rapide de l'aluminium (NaCl, NaClO<sub>3</sub>, NaOH, HCl, NaNO<sub>3</sub>) ;
2. les électrolytes permettant une dissolution plus lente du métal (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ;
3. électrolytes entraînant une passivation du métal dans un certain intervalle de tension (acétate de sodium ou acide phosphorique) ;
4. les électrolytes à base de fluorures qui provoquent la formation des complexes (KF, NaF) ;
5. électrolytes entraînant une faible passivation du métal ;
6. électrolytes permettant une forte passivation du métal : les sels carboniques et phosphoriques, les polymères inorganiques (silicates, aluminates, molybdates) et des solutions phosphates de métaux alcalin.

Les électrolytes des groupes (4) à (6) permettent d'atteindre plus facilement la tension de formation des décharges plasmas et sont les plus bénéfiques pour la formation du revêtement [54]. Ces électrolytes peuvent être classés selon leur contribution à la composition du revêtement : (a) les solutions permettant l'incorporation de l'oxygène dans le revêtement ; (b) les électrolytes contenant les composés anioniques qui permettent l'incorporation d'autres éléments dans le revêtement ; (c) les électrolytes contenant des composés cationiques qui permettent l'incorporation d'autres éléments dans le revêtement et (d) les suspensions permettant le transport de particules de cataphorèse qui contribuent à la composition du revêtement.

Dans le cas des électrolytes (b) et (c), le revêtement est formé à la fois du substrat oxydé et des espèces électrolytiques qui se déposent en surface [54].

Les solutions colloïdales de sodium ou de silicate de potassium ainsi que d'autres électrolytes à base de silicate peuvent être également utilisées dans le procédé d'oxydation par plasma électrolytique. En plus des silicates, les solutions peuvent contenir des substances qui augmentent la conductivité de l'électrolyte (NaF, NaOH ou KOH) et / ou des substances stabilisant la couche d'oxyde (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Enfin, pour des utilisations spécifiques, des poudres

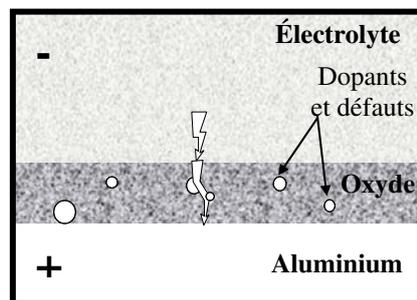
de composés durs ou de haut point de fusion, des lubrifiants secs ou des colorants peuvent être introduits dans l'électrolyte pour modifier la composition et les propriétés du revêtement [54, 83].

### I.4.3. Modèles de formation des décharges plasmas

Trois modèles de formation des micro-décharges ont été proposés dans la littérature. Ils ont été repris et discutés par Yerokhin et *al* [81]. Les modèles ont été formulés dans le cas d'une oxydation micro-arcs réalisée en régime galvanostatique (DC).

#### I.4.3.1. Modèle de claquage diélectrique du film d'oxyde

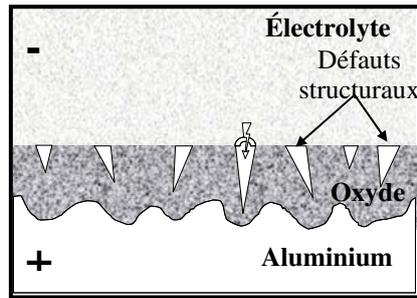
La formation des décharges résulterait du claquage diélectrique du film d'oxyde sous l'effet d'un fort champ électrique (**fig. I.9**) [35, 84 - 86]. Le claquage serait provoqué par un effet d'avalanche d'électrons induit par les dopants et les défauts structuraux du film d'oxyde. D'après Yerokhin et *al* [81] ce modèle n'est pas valable puisque la tension de polarisation n'augmente pas proportionnellement avec l'épaisseur du film, dans le but de maintenir un champ électrique suffisant. De plus, la durée de vie des décharges ( $\leq 7,5$  ms) serait plus de deux fois supérieure à celle d'une avalanche électronique conventionnelle.



*Fig. I.9* : Schéma descriptif du modèle de claquage diélectrique du film d'oxyde [35, 84 - 86]

#### I.4.3.2. Modèle de formation des décharges dans les pores du film d'oxyde

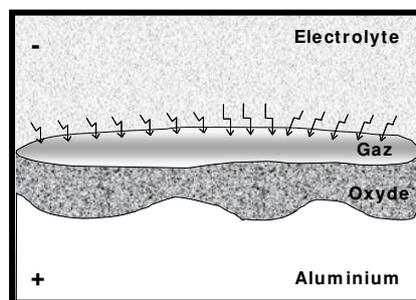
Ce deuxième modèle considère chaque décharge comme une décharge de gaz apparaissant dans des micro-pores du film d'oxyde (**Fig. I.10**) [36, 50, 87]. Timoshenko et *al* [87] assimilent la décharge à une décharge couronne de type pointe – plan ; l'interface bulle de gaz / électrolyte jouant le rôle du plan et le fond des pores celui de la pointe. La formation d'une phase gazeuse dans le micro-pore et l'amorçage de la décharge dans le gaz sont provoqués par un claquage diélectrique initial de la couche barrière au fond du micro-pore. Yerokhin et *al* [81] réfutent cette hypothèse car d'après eux, si tel était le cas, la taille des pores et celle des décharges devraient être du même ordre de grandeur.



*Fig. I.10 : Schéma descriptif du modèle de formation de décharges dans les pores du film d'oxyde [36, 50, 87]*

### I.4.3.3. Modèle d'électrolyse par décharge lumineuse de contact

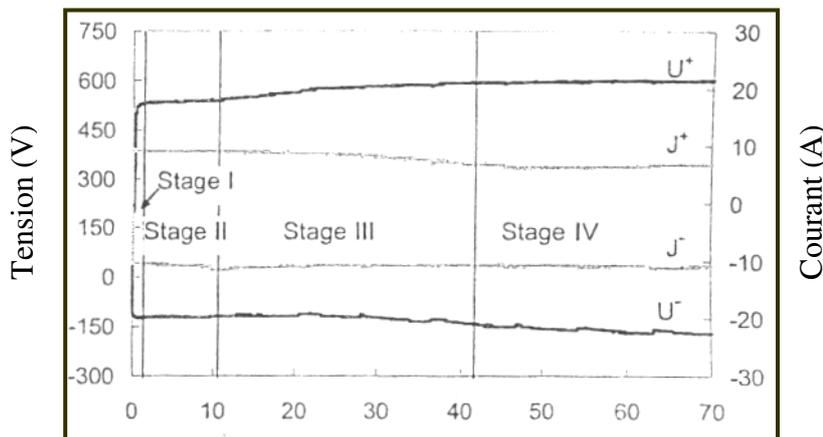
Le troisième modèle discuté par Yerokhin, est une alternative aux deux premiers. Ce modèle s'inspire de la théorie d'électrolyse par décharge lumineuse de contact (contact glow discharge electrolysis) décrite par Hickling et Ingram (**Fig. I.11**) [88]. Ces derniers observèrent, au cours d'une électrolyse réalisée sur une électrode en platine (fil), une décharge lumineuse à l'interface électrolyte / matériau et une fine gaine de vapeur à la surface de l'électrode. Dans le cas de l'oxydation micro-arcs, la gaine de vapeur serait remplacée par le dégagement des bulles de gaz qui accompagne le processus d'oxydation et la décharge rougeoyante se subdiviserait en une multitude de micro-décharges. L'initiation de la décharge serait provoquée par une émission d'électrons provenant de 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 menant à la formation de produits gazeux ( $H_2$ ,  $O_2$ ), procurant ainsi au système les conditions nécessaires au maintien d'un environnement de décharge stable.



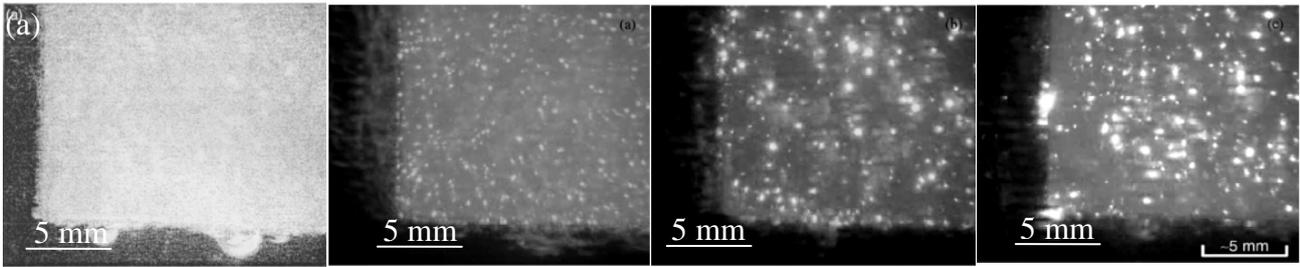
*Fig. I.11 : Schéma descriptif du modèle d'électrolyse par décharge lumineuse de contact [88]*

#### I.4.4. Caractéristique spatiale du phénomène des décharges au cours d'une oxydation micro-arcs

Yerokhin *et al* [81] ont établi, dans le cas d'un traitement réalisé en milieu silicate avec une densité de courant de  $12,5 \text{ A.dm}^{-2}$  pendant 70 minutes en régime AC, une corrélation entre les évolutions temporelles du courant et de la tension en fonction du temps (Fig. I.12) et les caractéristiques spatiales du phénomène des décharges (Fig. I.13 (a - c)). Selon eux, quatre étapes consécutives peuvent être distinguées dans le procédé d'oxydation micro-arcs. La première étape (45 – 60 secondes) est une étape d'oxydation anodique classique pendant laquelle on enregistre des augmentations rapides des amplitudes positive ( $U^+$ ) et négative ( $U^-$ ) de la tension (Fig. I.12, Stage I). La surface du métal se recouvre d'une multitude de micro-décharge discrètes avec un dégagement gazeux intense (Fig. I.13 (a)). Au cours de la deuxième étape,  $U^+$  et  $U^-$  augmentent légèrement (Fig. I.12, Stage II). Les décharges, qui tendent à se regrouper aux endroits de la surface où l'intensité du champ électrique est maximale, apparaissent sous forme de micro-décharges discrètes de couleur blanche (Fig. I.13 (b)). Après environ 10 à 12 minutes, le processus entre progressivement dans la troisième étape au cours de laquelle les amplitudes de  $U^+$  et  $U^-$  augmentent tandis que l'amplitude du courant anodique ( $J^+$ ) diminue lentement (Fig. I.12, Stage III) et les micro-décharges ont une apparence plus prononcée (Fig. I.13 (c)). Dans la quatrième et dernière étape,  $U^+$ ,  $U^-$  et  $J^+$  sont quasiment stables. De larges et extra larges micro-décharges apparaissent à la surface de la pièce (Fig. I.13 (d)).

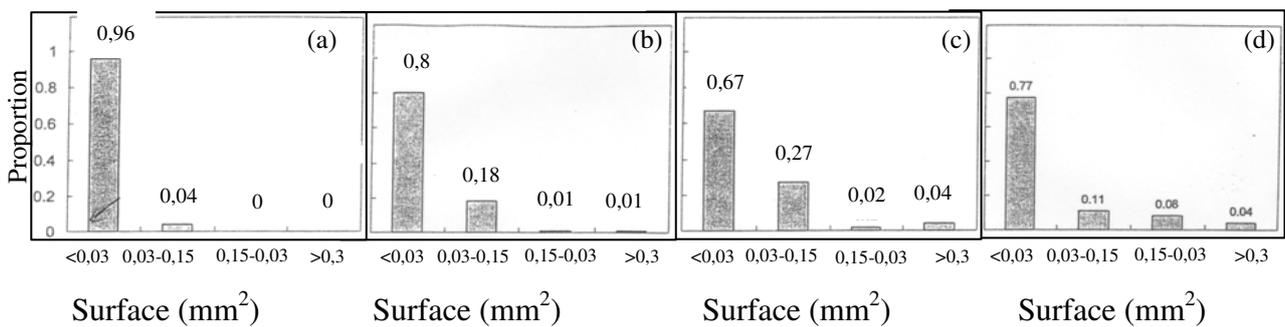


*Fig. I.12 : Variation de la tension et du courant en fonction du temps au cours de l'oxydation micro-arcs [81]*



*Fig. I.13 : Évolution spatiale du phénomène de décharges au cours de l'oxydation micro-arcs : 0,5 min (a), 10 min (b), 35 min (c) et 65 min (d) [81]*

L'évolution des proportions des différents types de micro-décharges au cours de l'oxydation micro-arcs est donnée sur la **Fig. I.14**.



*Fig. I.14 : Évolution des proportions des différents types de micro-décharges au cours de l'oxydation électrolytique par plasma [81]*

Dans la population des micro-décharges, nous pouvons distinguer quatre catégories : (1) les petites décharges ( $\approx 0,02 \text{ mm}^2$ ) ; (2) les moyennes décharges ( $\approx 0,09 \text{ mm}^2$ ) ; (3) les gros et (4) très gros décharges ( $\approx 0,23$  et  $0,83 \text{ mm}^2$ ). Les petites décharges restent majoritaires tout le long du processus. Leur proportion atteint 96 % de la population totale au début du processus (Fig. I.14 (a)) et décline à 67 - 77 % en fin de traitement. La proportion des moyennes décharges est très faible au début (4 %) mais augmente significativement pour atteindre un maximum de 27 % après 35 minutes de traitement (Fig. I.14 (c)). Au même moment, les proportions de gros et très gros micro-décharges deviennent notables et atteignent ensemble 12 % en fin de traitement (Fig. I.14 (d)), alors que la proportion des moyennes micro-décharges n'est plus que de 11 %.

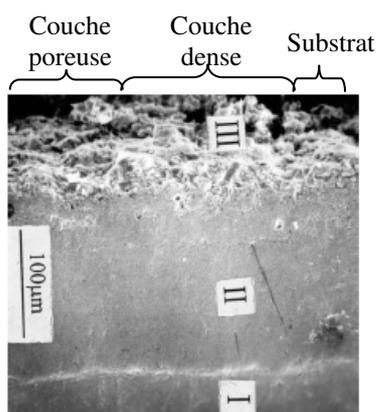
#### **I.4.5. Caractéristiques des revêtements formés sur l'aluminium et ses alliages**

L'oxydation micro-arcs de l'aluminium et de ses alliages entraîne la formation de couches d'oxyde différentes de celles obtenues par anodisation classique.

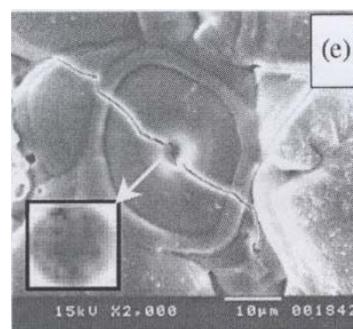
### I.4.5.1. Constitution du revêtement et composition des couches

Les revêtements OMA formés sur l'aluminium et ses alliages se décomposent en trois couches distinctes (**Fig. I.15**) [53, 89 - 104].

- Une couche superficielle très poreuse (appelée pour cette raison couche poreuse) enrichie en espèces électrolytiques (par exemple Si et Na dans le cas d'un bain silicate). Cette couche est constituée principalement d'alumine amorphe en surface, d'aluminosilicate (dans le cas d'un traitement en milieu silicate, Si-Al-O) et d'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). La formation d'alumine gamma serait provoquée par l'oxydation de l'aluminium en fusion suivie d'un refroidissement rapide au contact de l'électrolyte (**Fig. I.16**). En effet, les températures instantanées atteintes dans les décharges sont suffisamment élevées ( $10^4$  K) pour provoquer la fusion locale de l'aluminium [39, 41].
- Une couche sous-jacente couramment appelée "couche dense". Cette couche peut être composée d'un mélange d'alumines alpha ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et probablement d'autres phases résultant de la transformation des précipités du substrat [53]. Les proportions d'alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  dépendent de la nature de l'alliage traité [53] et des paramètres du traitement [91]. Dans le cas où l'alumine  $\alpha$  est présente, sa proportion augmente en profondeur [104, 105]. La formation de cette alumine serait favorisée par la vitesse de refroidissement plus lente dans la partie interne du revêtement [95].
- Une troisième couche très fine, identifiée à de l'alumine amorphe, est détectable par microscopie électronique en transmission à l'interface couche dense / substrat [94]. Elle est signalée par une flèche sur la Fig. I.15.

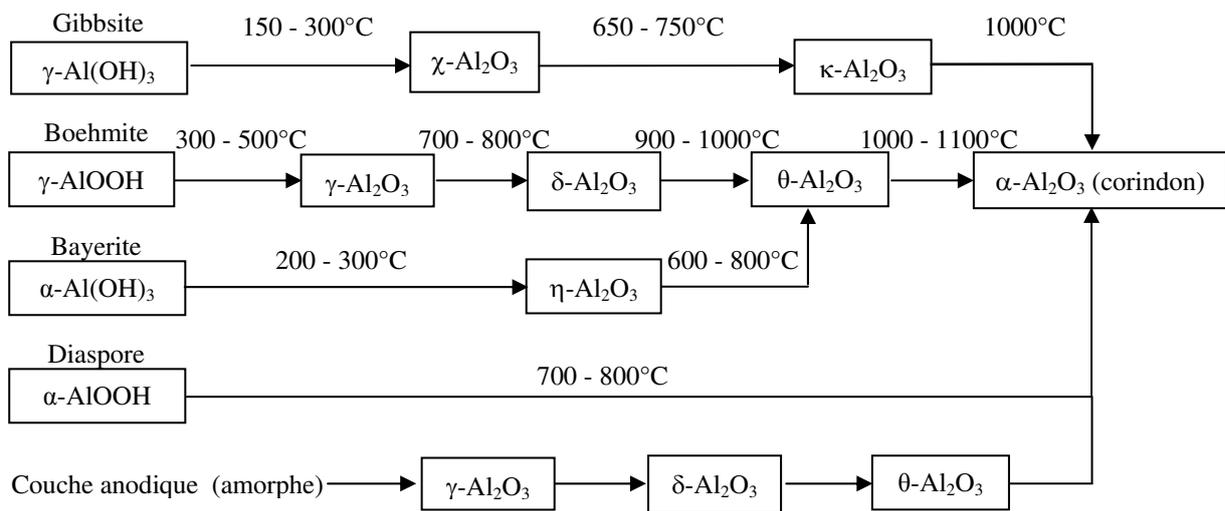


*Fig. I.15 : Micrographie MEB coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage d'aluminium 2024 [99]*



*Fig. I.16 : Micrographie MEB de la surface du revêtement OMA [99]*

Plusieurs phases d'alumine sont susceptibles de se former dans le revêtement. Cependant, leur proportion dépend de l'alliage traité et des paramètres de traitement. La **Fig. I.17** présente les transformations thermiques possibles des hydroxydes d'aluminium [106].

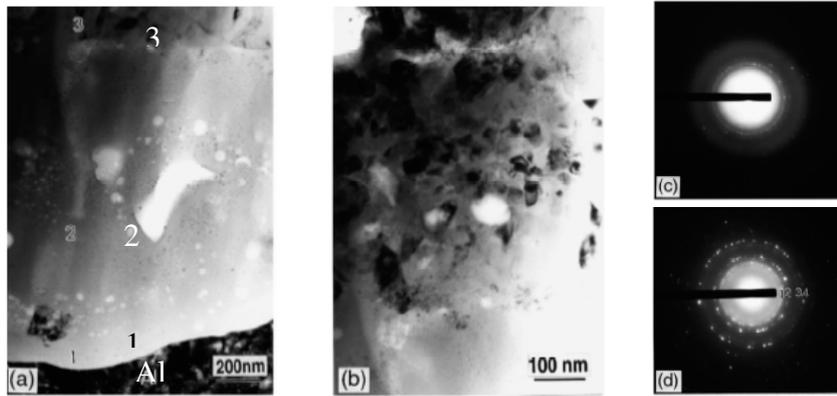


*Fig. I.17 : Séquences de transformation des hydroxydes d'aluminium en alumine  $\alpha$  [106]*

Les alumines  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$  et les alumines amorphes sont des phases métastables. La phase la plus stable est l'alumine  $\alpha$ . Le schéma de transformation thermique présenté ci-dessus n'est pas exhaustif. Il arrive que les températures de transformation ou les phases intermédiaires soient différentes de celles présentées ci-dessus [106].

Les analyses par microscopie électronique en transmission (MET), réalisées dans la région d'interface couche dense / substrat [94], montrent que cette région peut être subdivisée en 3 sous-couches (**Fig. I.18 (a)**) à savoir : (1) une sous-couche (côté substrat) dense et amorphe, correspondant à la troisième couche très fine citée ci-dessus ; (2) une sous-couche poreuse constituée de régions amorphes et nanocristallines avec des pores dont la taille varie entre 10 et 100 nm et (3) une sous-couche composée de structures nanocristallines dont la taille des grains varie entre 50 et 80 nm. La **Fig. I.18 (b)** est un agrandissement de la troisième sous-couche, qui correspond à la partie basse de la couche dense proche du substrat.

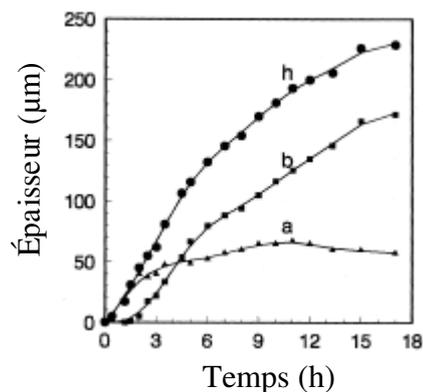
Les analyses par diffraction des électrons par sélection d'aire (SAED) de la deuxième (**Fig. I.18 (c)**) et de la troisième sous-couche (**Fig. I.18 (d)**) montrent que les structures nanocristallines s'identifient à l'alumine  $\alpha$ .



*Fig. 1.18 : Micrographies MET d'une coupe transversale de l'interface revêtement / substrat (a, b) et analyses par diffraction des électrons par sélection d'aire (SAED) de la deuxième (c) et de la troisième (d) sous-couches [94]*

### I.4.5.2. Cinétique de croissance des couches

Pour mieux comprendre le processus de croissance des différentes couches du revêtement, il est intéressant de donner un exemple. Sur la **Fig. I.19** sont représentées les courbes de croissance de la couche poreuse (a), de la couche dense (b) et de l'épaisseur totale du revêtement (h) en fonction de la durée du traitement, dans le cas de l'oxydation micro-arcs de l'alliage d'aluminium 2024 dans une solution alcaline de NaOH ( $5 \text{ g.l}^{-1}$ ) [99].

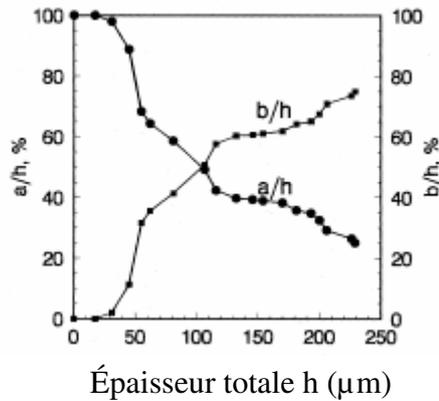


*Fig. 1.19 : Courbes de croissance des épaisseurs de la couche poreuse (a), de la couche dense (b) et du revêtement total (h) [99]*

D'après Xue et *al*, les premières heures du traitement correspondent à la croissance de la couche superficielle (couche poreuse, courbe a) à la surface de la pièce. La formation de la couche poreuse en surface entraîne un accroissement des dimensions initiales de la pièce [40 - 42, 53]. Après environ deux heures, on observe une diminution progressive de la vitesse de croissance de la couche poreuse (a). L'action dissolvante du bain électrolytique sur celle-ci provoque le ralentissement de sa croissance [81, 89, 91, 102, 103]. Après environ 2 heures, on observe une augmentation rapide de la vitesse de croissance de la couche interne (couche dense) vers l'intérieur du substrat. D'après certains auteurs et notamment Xue et *al* [99], la diffusion de l'oxygène vers le substrat (à travers le

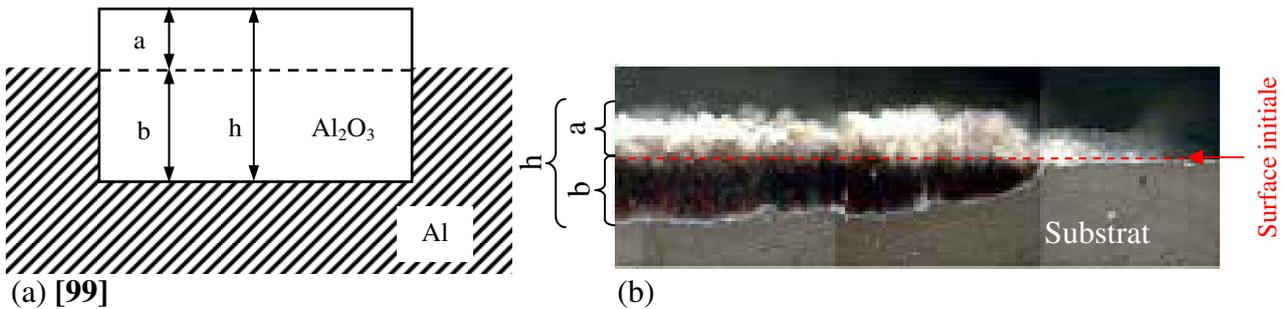
revêtement) apparaît comme l'une des causes principales de la croissance de la couche dense. La vitesse de cette croissance détermine l'épaisseur totale du revêtement ( $h$ ).

La **Fig. I.20** décrit l'évolution des rapports  $a/h$  et  $b/h$  en fonction de l'épaisseur totale du revêtement ( $h$ ). En fin de traitement, l'épaisseur de la couche dense représente environ 75 % de l'épaisseur totale (230  $\mu\text{m}$ ).



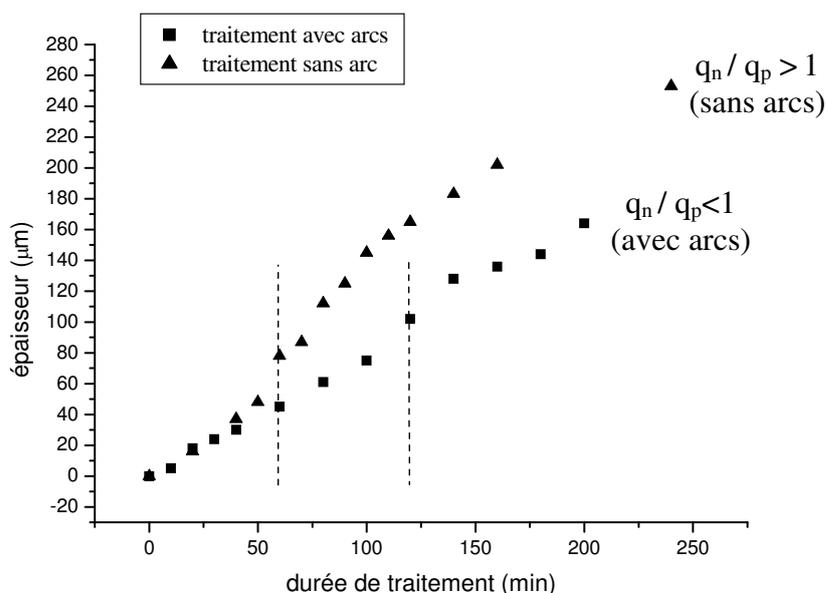
*Fig. I.20 : Variation des rapports  $a/h$  et  $b/h$  en fonction de l'épaisseur totale du revêtement [99]*

Une représentation schématique ainsi qu'une micrographie optique des épaisseurs correspondant aux différentes couches du revêtement sont données sur la **Fig. I.21 ((a) [99] et (b))**. Cette dernière montre que les couches du revêtement se forment de part et d'autre de la surface initiale du matériau. La couche interne (couche dense) croît vers l'intérieur du substrat et la couche externe (couche poreuse) vers l'extérieur.



*Fig. I.21 : Représentation schématique de la répartition des sous-couches interne et externe du revêtement en fin de traitement*

D'après les très récents travaux de F. Mecuson [107], la cinétique de croissance du revêtement dépend du rapport  $q_n / q_p$ , où  $q_n$  et  $q_p$  sont respectivement les quantités de charges négatives et positives du courant alternatif. Lors du traitement avec  $q_n / q_p$  supérieur à 1, un régime d'autorégulation (phase pendant laquelle les micro-décharges, observées à la surface, sont de très faibles intensités : sans arcs) s'établit après 40 minutes de traitement, ce qui conduit à une croissance plus rapide du revêtement au bénéfice de la couche dense (**Fig. I.22**).



*Fig. I.22 : Comparaison des cinétiques de croissance pour deux traitements réalisés dans les conditions avec et sans arcs [107]*

### I.4.5.3. Propriétés des couches

- Microdureté et porosité

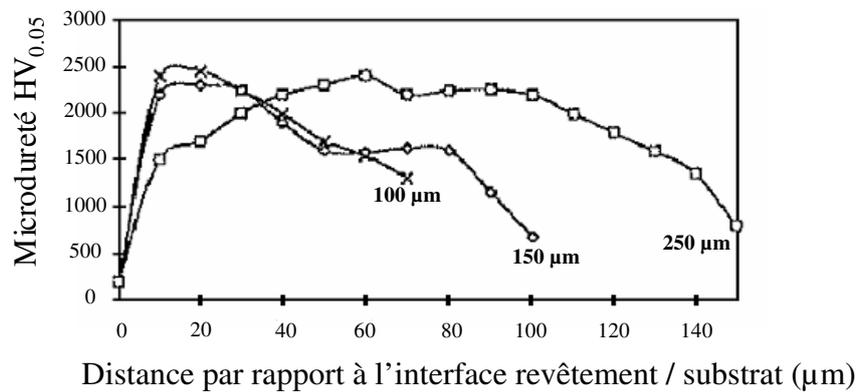
La grande porosité de la couche superficielle (couche poreuse) rend les mesures de dureté peu précises et la littérature propose parfois des valeurs comprises entre 400 et 900 HV<sub>0,3</sub> [53]. Selon le même auteur, la couche interne (couche dense) présente, en revanche, une plus faible porosité et des valeurs de dureté comprises entre 1300 et 1900 HV<sub>0,3</sub>. La microdureté des couches varie également avec les proportions des phases cristallographiques, notamment celles des alumines gamma et alpha.

Le **Tableau I.2** donne des valeurs de microdureté des couches denses formées sur des alliages d'aluminium. Ces valeurs évoluent avec la nature de l'alliage.

Alliage d'aluminium	Désignation	Microdureté (HV)
Al-Cu-Mg	2024, 2014	1400-1900
Al-Mg-Si	6061, 6483	1300-1800
Al-Mg	5056	1200-1500
Al-Mg-Zn	3003	1200-1500
Al-Zn-Mg	7075, 7175	1200-1600

*Tableau I.2 : Dureté des couches denses des revêtements formés sur des alliages d'aluminium [108]*

Les mesures de microdureté réalisées dans les épaisseurs des revêtements formés sur l'alliage d'aluminium 6082 sont donnés sur la **Fig. I.23 [92]**. Les courbes correspondant aux filiations de microdureté, en partant de l'interface revêtement / substrat, présentent un maximum puis une décroissance progressive vers la surface du revêtement, qui se traduit par une augmentation de la porosité [39, 92]. D'après Nie [92], les positions des valeurs maximales de chaque courbe correspondent probablement à une forte proportion d'alumine alpha. Ces maxima varient en fonction de la durée du traitement et donc avec l'épaisseur du revêtement (plus la couche est épaisse et plus le maximum de dureté est éloigné de l'interface) [92]. Nous pouvons également supposer que la porosité du revêtement évolue avec l'épaisseur du revêtement.



*Fig. I.23 : Profils de microdureté obtenus sur des coupes transversales de revêtements formés sur l'alliage d'aluminium 6082 [92]*

- Résistance à l'usure

Les revêtements formés par oxydation micro-arcs présentent une résistance à l'abrasion comparable à celles des composites à base de carbure de tungstène (WC) et du corindon [91, 109 - 112]. Du fait de la variation de la porosité et de la proportion des phases dans l'épaisseur du revêtement, on peut distinguer 3 comportements différents vis-à-vis de l'abrasion :

- un taux d'usure fort au niveau de la couche superficielle (forte porosité),
- un taux d'usure minimum dans la couche interne (porosité relativement faible et présence de l'alumine  $\alpha$ ),
- un accroissement du taux d'usure au niveau de l'interface revêtement / substrat (présence de porosité côté substrat).

- Résistance à la corrosion

Les revêtements peuvent présenter une excellente tenue à la corrosion. Des tests réalisés en atmosphère saline révèlent des tenues à la corrosion de plus de 2000 heures [108]. Cette bonne

tenue à la corrosion est due en particulier à la présence de la sous-couche dense et amorphe à l'interface revêtement / substrat [94].

Les revêtements formés sur l'aluminium et ses alliages possèdent d'autres propriétés intéressantes telles que : une bonne résistance thermique, un bon comportement en friction, de bonnes propriétés diélectriques [91].

## I.4.6. Paramètres d'influence

L'oxydation micro-arcs est un procédé qui met en jeu un grand nombre de paramètres : composition de l'électrolyte, paramètres électriques (fréquence, densité et forme du courant) et durée du traitement [53, 91, 102, 113 - 121]. Parmi ces paramètres, certains jouent un rôle prépondérant. D'après Matthews et *al* [119], les paramètres qui influencent le plus le procédé sont : la composition de l'électrolyte et le mode de courant.

### I.4.6.1. L'électrolyte

- *La composition chimique*

Dans le procédé d'oxydation micro-arcs, une attention particulière est requise sur le choix de l'ensemble métal - électrolyte. En effet, l'électrolyte doit entraîner la formation d'une couche de passivation à des potentiels permettant d'atteindre aisément la tension critique de claquage correspondant à la formation des décharges.

La composition chimique du bain électrolytique définit la couleur de la surface libre et influence les propriétés du revêtement. Le **Tableau I.3** [47] donne un exemple de l'influence de la composition chimique de l'électrolyte sur les revêtements de l'alliage d'aluminium A7 (série 1000).

Concentration de l'électrolyte (en gramme par litre d'eau)	Paramètres électriques		Épaisseur du revêtement ( $\mu\text{m}$ )	Aspect et couleur de la surface	Résistance thermique
	U (V)	J ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )			
10 g - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$	300	1	15	Friable, gris clair	Stable jusqu'à 400°C
5 g - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; 0,5 g - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et 2 g - NaOH	180	1	20	Friable, brun foncé	Stable jusqu'à 500°C
5 g - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; 0,5 g - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; 0,5 g - NaF et 2 g - NaOH	160	0,9	30	Dense, brun foncé	Stable jusqu'à 870°C
10 g - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; 1,5 g - NaF et 0,2 g - NaOH	160	0,3 - 0,9	32	Dense, brun foncé	Stable jusqu'à 870°C

*Tableau I.3 : Conditions de traitement et caractéristiques des revêtements formés sur l'alliage d'aluminium A7 (série 1000) [47]*

- *La concentration*

La concentration de l'électrolyte influence l'épaisseur mais également les propriétés mécaniques du revêtement [90, 91, 120, 121]. Dans le cas d'un électrolyte contenant  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , l'augmentation de la concentration entraîne d'une part, l'augmentation de la vitesse de croissance du revêtement (**Tableau I.4**) et, d'autre part, diminue le pourcentage d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) au profit des phases mixtes d'aluminosilicate (Al-Si-O) (**Tableau I.5**) [90, 91]. Ceci s'accompagne d'une diminution de la dureté du revêtement. En revanche, pour une solution de KOH, l'augmentation de la concentration provoque une dissolution du revêtement en surface donc une diminution de la vitesse de croissance [102].

Concentration $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (g/l)	Durée du Traitement (min)	Densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	Épaisseur du revêtement (µm)
2	120	12	85
4	80	25	75
6	60	25	110
10	40	20	165
20	25	25	120

*Tableau I.4 : Influence de la concentration de l'électrolyte ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) sur l'épaisseur du revêtement : cas de l'alliage d'aluminium B95 (série 7000) [90]*

Concentration $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (g/l)	Al-Si-O (stoechiométrie)	Rapport % $\text{Al}_2\text{O}_3$ / % Al-Si-O	Dureté Vickers (GPa)
2	$\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{0,08}\text{O}_{0,66}$	1	$17 \pm 2,5$
4	$\text{Al}_{0,23}\text{Si}_{0,10}\text{O}_{0,67}$	0,6	$14 \pm 2,5$
6	$\text{Al}_{0,22}\text{Si}_{0,12}\text{O}_{0,67}$	0,4	$11 \pm 2$
10	$\text{Al}_{0,20}\text{Si}_{0,14}\text{O}_{0,65}$	0,2	$12 \pm 2$
20	$\text{Al}_{0,13}\text{Si}_{0,19}\text{O}_{0,68}$	0,1	$6 \pm 1,5$

*Tableau I.5 : Influence de la concentration de l'électrolyte ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) sur le propriétés du revêtement : cas de l'alliage d'aluminium B95 (série 7000) [90]*

#### I.4.6.2. Paramètres électriques

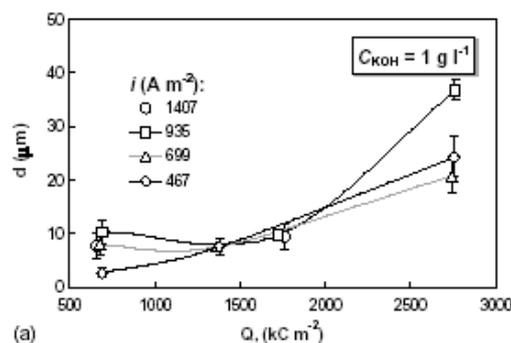
- *Le mode de courant* [53, 94, 102, 113-118]

Le mode de courant (densité, fréquence et forme d'onde du courant) a une influence capitale sur la vitesse de croissance, la répartition de la porosité, la nature et la proportion des phases cristallographiques du revêtement. Ces paramètres mais également leur combinaison doivent être contrôlés de façon à atteindre des conditions conduisant à une morphologie et à une composition de phases souhaitées. Yerokhin et al [113] viennent de montrer qu'en contrôlant indépendamment la

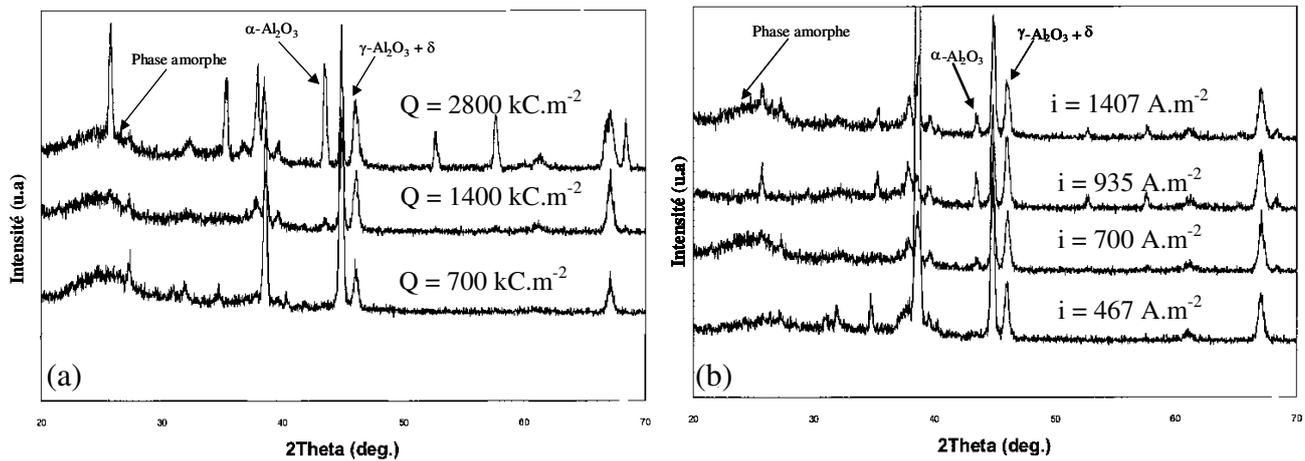
fréquence et l'amplitude du courant, dans le cas d'un traitement réalisé avec un courant bipolaire pulsé (PBC), on est en mesure d'obtenir des propriétés de revêtement recherchées. De plus, pour augmenter la vitesse de croissance du revêtement tout en diminuant la consommation d'énergie, il est souhaitable de réaliser le traitement avec une fréquence de courant pulsée entre 1 et 3 KHz. Il a été aussi montré que le traitement en mode PBC entraîne une amélioration de la qualité du revêtement, car la couche superficielle (couche poreuse) occupe seulement 5 à 10 % de l'épaisseur totale. Perez [53] a montré dans ses travaux que la fréquence joue sur la porosité et que la forme d'onde du courant exerce une influence sur la vitesse initiale de croissance du revêtement. Il ressort de ses travaux que pour obtenir des couches de faible porosité et une vitesse de croissance élevée, il faut appliquer une forme d'onde de courant à pente abrupte et symétrique et une fréquence relativement élevée (180 Hz).

- *La densité de charge et la densité de courant*

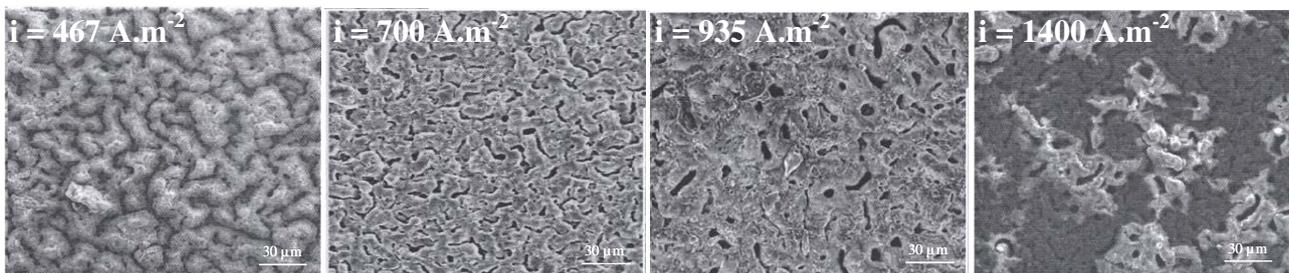
La densité de charge et la densité de courant sont des paramètres qui influencent directement l'épaisseur, l'aspect de la surface, la composition de phase, ainsi que la microstructure et la porosité du revêtement. D'après Snizhko et al [102], l'augmentation de ces paramètres entraîne l'accroissement de l'épaisseur du revêtement (**Fig. I.24**) et de la proportion de l'alumine  $\alpha$  (**Fig. I.25**). De plus, une augmentation de la densité de courant entraîne un échauffement de la surface provoquant ainsi une modification de sa morphologie (**Fig. I.26**) [116].



*Fig. I.24 : Influence de la densité de charge et de la densité de courant sur l'épaisseur du revêtement [102]*



*Fig. 1.25 : Influence de la densité de charge (a) et de la densité de courant (b) sur les proportions des phases du revêtement [102]*



*Fig. 1.26 : Influence de la densité du courant sur la morphologie de la surface du revêtement [116]*

### I.4.6.3. La composition chimique du matériau

La composition chimique du matériau influence l'épaisseur et les propriétés du revêtement. En effet des études montrent que, dans le cas des alliages d'aluminium, l'épaisseur du revêtement décroît avec l'augmentation du pourcentage en cuivre [53, 87, 106]. Dans le cas des alliages Al-Cu-Mg, pour une teneur en cuivre de 2,5 %, l'augmentation du pourcentage de magnésium entraîne une diminution de l'épaisseur du revêtement. En revanche, pour une teneur en cuivre comprise entre 3,6 et 6,7 %, une augmentation du pourcentage en magnésium entraîne une augmentation de l'épaisseur du revêtement [106].

La composition de l'alliage modifie également les proportions des phases cristallographiques du revêtement. Par exemple, les revêtements obtenus sur les alliages des séries 5000 et 7000, riches en magnésium et en zinc respectivement, présentent des concentrations plus élevées en alumine  $\gamma$ . En revanche, les revêtements résultant de la transformation des séries 1000 ou 2000 (riche en cuivre) contiennent en plus de l'alumine  $\gamma$ , une forte proportion d'alumine  $\alpha$ . La **Tableau I.6** en donne quelques exemples [108].

Alliage d'aluminium	Composition
Al-Cu-Mg	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (jusqu'à 70 %) et CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + MgCu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (faible pourcentage)
Al-Mg ; Al-Zn-Mg	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et faible pourcentage de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Al-Si (fort pourcentage en Si)	mullite (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2SiO <sub>2</sub> ) + $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10-20 %)
Al-Si (faible pourcentage en Si)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (jusqu'à 60 %) ; $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlSiOOH; Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>

*Tableau I.6 : Composition des revêtements en fonction de la nature du substrat [108]*

### I.4.7. Conclusion

L'oxydation micro-arcs est un procédé de traitement de surface, qui s'applique à un groupe de métaux et leurs alliages (Al, Mg, Ti, Zn, Nb, Ta, Hf, W, Sb, Mo, Bi). Ce procédé met en jeu un grand nombre de paramètres (durée de traitement, composition de l'électrolyte, densité, fréquence et forme d'onde du courant...). Chacun de ces facteurs et leurs combinaisons déterminent les caractéristiques des revêtements formés : épaisseur, porosité, nature et fraction de phases, microstructure, résistance à la corrosion, conductivités thermique, électrique et autres propriétés.

La nature des phases ainsi que la porosité du revêtement restent les principaux facteurs qui déterminent les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion du revêtement. De ce fait, il est intéressant de savoir quels sont les paramètres du traitement qui influencent le plus ces propriétés.

## I.5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Pour résumer l'étude comparative entre l'anodisation classique et l'anodisation micro-arcs, nous rassemblons dans le **Tableau I.7** les particularités fondamentales qui les différencient.

La spécificité de l'oxydation par plasma électrolytique vis-à-vis de l'anodisation classique réside en l'apparition des micro-décharges résultant du claquage diélectrique de la couche d'oxyde en formation par conversion du substrat. Ces micro-décharges contribuent à la formation d'un revêtement de type céramique, qui se compose de trois couches : une couche superficielle très poreuse (couche poreuse) ; une couche interne relativement dense (couche dense) et une fine couche amorphe à l'interface couche dense / substrat.

Paramètres	Anodisation classique	Oxydation par plasma électrolytique
Potentiel (V)	10-30	100 - 400 et plus
Densité de courant (A.dm <sup>-2</sup> )	~10	20-100
Microdureté (HV)	jusqu'à 600	jusqu'à 2000
Type de revêtement	amorphe	crystallisé
Nature de l'électrolyte	acide	alcalin
Micro-décharges	non	oui

*Tableau I.7 : Comparaison des procédés d'anodisation classique et d'oxydation par plasma électrolytique*

Les principaux avantages de l'oxydation par plasma électrolytique sont :

- possibilité de réaliser le traitement des alliages difficiles à traiter par anodisation classique (par exemple les alliages d'aluminium contenant un fort pourcentage de cuivre),
- suppression ou réduction des étapes de prétraitement et de post-traitement de surface,
- utilisation d'électrolytes non polluants et moins chers,
- possibilité d'obtenir des revêtements épais (jusqu'à 300 µm) et de grande dureté.

L'oxydation par plasma électrolytique présente aussi des inconvénients. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer :

- la forte consommation en énergie électrique,
- la limitation du procédé au groupe des métaux et leurs alliages : Al, Mg, Ti, Zn, Nb, Ta, Hf, W, Sb, Mo, Bi,

Bien que de nombreuses études ont été menées jusqu'ici pour mieux comprendre le(s) mécanisme(s) de formation du revêtement et pour mieux cerner l'influence des paramètres du traitement, le procédé d'oxydation par plasma électrolytique reste encore un vaste domaine d'investigation dont les recherches ne cessent de se poursuivre. En effet, les processus conduisant à la formation des couches sont encore mal compris et de nombreux points, concernant notamment l'influence des paramètres de traitement restent à éclaircir.

Pour une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques se produisant au cours du procédé, une caractérisation plus fine des différentes couches du revêtement par des techniques appropriées s'avère d'un grand intérêt, afin d'établir des corrélations entre les paramètres de traitement et la microstructure du revêtement.

Dans la suite de ce mémoire, nous étudierons l'influence de la nature du substrat et de certains paramètres du traitement (fréquence et densité du courant, forme d'onde du courant et nature du bain) sur les propriétés des revêtements. L'accent sera mis sur la corrélation entre ces paramètres de traitement et la microstructure du revêtement. Enfin, nous tenterons de déduire de ces études un modèle de croissance du revêtement.

## **Références**

**[1] : J.S. Safrany,**

« Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. », *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M1630, (2001).

**[2] :C. Vargel,**

« Corrosion de l'aluminium. », *Ed. Dunod, Paris* (1999).

**[3] : R. Develay,**

« Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. », *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M 440, (1992).

**[4] : R. Develay,**

« Traitement thermique des alliages d'aluminium. », *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M1290, (1986).

**[5] : B. Dubost, M. Reboul,**

« Nouveau procédé de revenu désensibilisant l'alliage 2214 à la corrosion structurale. », *Mém et Et. Sc. Revue de Métallurgie*, (1984), p443.

**[6] : B. Dubost,**

« Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium. », *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M 240, (1991).

**[7] : F. Snogan,**

« Évaluation de la protection contre la corrosion de couches d'anodisation développés sur les alliages d'aluminium 7050 et 2214 – influence de dépôt de carbone pulvérulent. », Thèse de l'institut national Polytechnique de Toulouse – (2002).

**[8] : H. Ghali,**

« Uhlig's Corrosion Handbook. », *2<sup>nd</sup> Edition, Ed. R. Winston Review* (2000), p793.

**[9] : C. Étienne, F. Flusin,**

« Les traitements de surface de l'aluminium et de ses alliages. », (1975), p507.

**[10] : M. Solirenne,**

« L'anodisation de l'aluminium et de ses alliages ». *Traitement de surface*, 161, (1978), p17.

**[11] : J. Lefebvre,**

« Traitement anodique de l'aluminium et de ses alliages. », *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M1630, (1990).

**[12] : S. Wernick, R. Pinner, P. Sheasby,**

« The surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys. », *5<sup>th</sup> Edition, 1, Finishing Publication Ltd, Teddington, England* (1996).

**[13] : V. Moutarlier,**

« Thèse de l'Université de Franche-Comté – Besançon. », (2003).

- [14] : **G.C. Wood, P. Skeldon, G.E. Thompson, K. Shimizu,**  
« A model for the incorporation of electrolyte species into anodic alumina. », *Journal of Electrochemical Society*, 143 (1), (1996), p 74.
- [15] : **Y. Xu, G.E. Thompson, G.C. Wood, B. Bethune,**  
« Anion incorporation and migration during barrier film formation on aluminium. », *Corrosion Science*, 27 (1987), p83.
- [16] : **G.E. Thompson, G.C. Wood, K. Shimizu,**  
« STEM/EDAX analysis of barrier film formed on aluminium. », *Electrochimica Acta*, 6, (1981), p 951.
- [17] : **T. Dimogerontakis, L. Kompotiatis, I. Kaplanoglou,**  
« oxygen evolution during the formation of barrier type anodic film on 2024-T3 aluminium alloy. », *Corrosion Science*, 40 (1998), p1939.
- [18] : **E. Zhuravlyova, L. Iglesias-Rubianes, A. Pakes, P. Skeldon, G.E. Thompson, X. Zhou, T. Quance, M.J. Graham, H. Habazaki, K. Shimizu,**  
« Oxygen evolution barrier oxide films. », *Corrosion Science*, 44, (2002), p2153.
- [19] : **K. Shimizu, G.E. Thompson, G.C. Wood,**  
« Electrical breakdown during anodization of high purity aluminium in borate solution. », *Thin Solid films*, 92, (1982), p231.
- [20] : **G. Hass, N.W. Scott,**  
« On the structure and properties of some metal and oxide film. », *Journal of Physics and Radian*, 11, (1950), p394.
- [21] : **F. Keller, M.S Hunter, D.L Robinson,**  
« Structural features of oxide coatings on aluminium. », *Journal of Electrochemical Society*, 100, (1953), p411.
- [22] : **P. Csokan,**  
« Nucleation mechanism in oxide formation during anodic oxidation of aluminium. », *Advances in Corrosion Science and Technology*, 7, (1980), p239.
- [23] : **V.P. Parkhutik,**  
« The initial stages of aluminium porous anodization studied by Auger electron spectroscopy. », *Corrosion Science*, 26 (4), (1986), p295.
- [24] : **I. Farnan, R. Dupree, Y. Jeong, G.E. Thompson, G.C Wood, A.J Forty,**  
« Structural Chemistry of anodic alumina. », *Thin Solid Films*, 173, (1989), p209.
- [25] : **G.E. Thompson, G.C Wood, J.O Williams,**  
« Direct observation of anodic alumina films by high resolution transmission electronic microscopy (HRTEM). », *Chemtronics*, 1 (3), (1986), p125.
- [26] : **Y. Xu, G.E. Thompson, G.C Wood,**  
« Mechanisme of anodic film growth on aluminium. », *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 63, (1985), p93.

- [27] : **L. Zhang, H.S. Cho, F. Li, R.M. Metzger, W.D. Doyle,**  
« Cellular growth of highly ordered porous anodic films on aluminium. », *Journal of Materials Science Letters*, 17 (4), (1998), p291.
- [28] : **J.P. O'Sullivan, G.C. Wood,**  
« Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. », *Proceedings of Royal Society*, 317 (1531), (1970), p511.
- [29] : **S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi, N. Masuko.**  
« The observation of anodic oxide films on aluminium by high resolution electron microscopy. ». *Corrosion science*, 31, (1990), p249.
- [30] : **J.S. Safrany,**  
« L'oxydation anodique de l'aluminium-propriétés des couches dures, traitement et revêtement de surface pour application tribologiques. », *Journée d'information du CETIM*, (1994), p205.
- [31] : **L. Hao, B. Rachel Cheng,**  
« Sealing processes of anodic coatings-past, present and future. », *Aluminium finishing*, (2000), p8.
- [32] : **Dalla Barba,**  
« Influence of sealing on anodised aluminium behaviour against corrosion. », *Aluminium Finishing*, 16 (5), (1996), p14.
- [33] : **S.D. Brown, G.P. Wirtz,**  
« Formation of ceramic coating by anodic spark deposition. », *Symposium on aluminum surface treatment technology*, Boston, Massachusetts, U.S.A, May (1986).
- [34] : **G.P. Wirtz, S.D. Brown, W.M. Kriven,**  
« Ceramic coating by anodic spark deposition. », *Materials and Manufacturing processes*, 6 (1), (1991), p87.
- [35] : **K.H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H.G. Schneider,**  
« Structure and properties of ANOF layers. », *Crystal Research and Technology*, 19, (1984), p93.
- [36] : **W. Krysmann, P. Kurze, K.H Dittrich , H.G. Schneider,**  
« Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark deposition (ANOF). », *Crystal Research and Technology*, 19, (1984), p973.
- [37] : **P. Kurze, W. Krysmann, H.G. Schneider,**  
« Application fields of ANOF (Anodic Oxidation by Spark Discharge) layer and composites. », *Crystal Research and Technology*, 21 (12), (1986), p1603.
- [38] : **P. Kurze, W. Krysmann, J. Schreckenbach, T. Schwartz and K. Rabending,**  
« Coloured ANOF layers on aluminium. », *Crystal Research and Technology*, 22 (1), (1987), 5p3.
- [39] : **W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen,**  
« Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminium alloy. », *Journal of American Ceramic Society*, 81 (5), (1998) 1365.
- [40] : **L. Rama Krishna, K.R.C. Somaraju, G. Sundararajan,**  
« The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coating obtained through microarc oxidation. », *Surface and Coating. Technology*, 163, (2003), p484.

- [41] : **G. Sundararajan, L. Rama Krishna**,  
« Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. », *Surface and Coating Technology*, 167 (2-3), (2003), p 269.
- [42] : **V.N. Malyshev**,  
« Self-organising processes in producing coating by microarc oxidation. », *Journal of Advanced Materials*, 4 (1), (1997), p18.
- [43] : **Y.K. Wang, L. Sheng, R.Z. Xiong, B.S. Li**,  
« Effect of additives in electrolyte on characteristics of ceramic coating formed by microarc oxidation. », *Surface Engineering* 15 (2), (1999), p109.
- [44] : **N. Yakovleva, A.N. Yakovlev, E.A. Chupakhina, A.I. Enisov**,  
« ». *U.P.B. Sci. Bull, Series B*, 63 (3), (2001), p99.
- [45] : **E.S. Karakozov, A.V. Chavdarov, N.V. Barykin**,  
« Microarc oxidation - a promising method of producing ceramic coatings. », *Welding International*, 8 (3), (1994), p218.
- [46] : **G.A. Markov, E.K. Shulepko, O.P. Terleeva, A.I. Slonova**,  
« Effect of microarc oxidation conditions on the uniformity of coating thickness on aluminium. », *Russian Journal of Electrochemistry*, 30 (1), (1994), p18.
- [47] : **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 coating on aluminium using a plasma micro-discharge. », *Surface and Coating Technology*, 123 (1), (2000), p24.
- [48] : **J.W. Liaw, C.C Hsiao, Clinton Fong, Y.L. Tsai, S.C. Chung, O. Demin**,  
« Process monitoring of plasma electrolytic oxidation. », 16<sup>th</sup> World Conference on Destructive Testing, Montreal (2004).
- [49] : **J.A. Curran, T.W. Clyne**,  
« Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. », *Surface and Coating Technology*, 199 (2-3), (2005), p168.
- [50] : **A.V. Timoshenko, Y.V. Magurova**,  
« Microplasma oxidation of Al-Cu alloys. », *Protection of Metals*, 31 (5), (1995), p523.
- [51] : **V.F. Berdikov, O.I. Pushkarev, V.A. Fedorov**,  
« Deposition of ceramic alumina coating using microarc electric oxidation. », *Refractories and Industrial Ceramics*, 38 (1/2), (1997), p19.
- [52] : **V.S. Rudnev, I.V. Lukiyanchuk, D.L. Boguta, V.V. Kon'shin, A.S. Rudnev, P.S. Gordienko**,  
« Spark-anodic oxide coating formed on Al and Ti alloys in tungstate containing phosphate-vanadate baths. », *Protection of Metals*, 38 (2), (2002), p191.
- [53] : **A. Perez**,  
« Analyse et optimisation du procédé d'oxydation électrolytique micro-arc pour la traitement de surface de l'aluminium et de ses alliages. », Thèse de l'institut national Polytechnique de Grenoble (2002).

- [54] : **A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey,**  
« Plasma electrolysis for surface engineering. », *Surface and Coating Technology*, 122 (2-3), (1999), p73.
- [55] : **A. Güntherschulze and Hans Betz,**  
« Neue untersuchungen über die elektrolytische ventilwirkung. », *Z. Physik*, 78, (1932), p196.
- [56] : **Siemens, Halske.**  
British Patent, 459, 017, (1934)
- [57] : **H.A. Evangelides,**  
U.S. Patent, 2,723,952 (1951)
- [58] : **W. McNeill,**  
U.S. Patent, 2,778,789, (1957)
- [59] : **W. McNeill, R. Wick,**  
*Journal of Electrochemical Society*, 104, (1957), p356.
- [60] : Military Specification, Magnesium Alloy, Anodic treatment of, MIL-M-45202, U.S. Printing Iffice, Washington, D.C,(1963)
- [61] : **W. McNeill,**  
« The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction. », *Journal of The Electrochemical Society*, 115, (1958), p544.
- [62] : **L.L. Gruss, W. McNeill,**  
« Anodic spark reaction products in aluminate, tungstate and silicate solutions. », *Electrochemical Technology*, 1 (9-10), (1963), p283.
- [63] : **T.A. Jennings, W. McNeill, R.E. Salomon,**  
« Gas phase anodization of tantalum. », *Journal of The Electrochemical Society*, 114 (11), (1967), p1134.
- [64] : **D.G. Husted, L.L. Gruss, T. Mackus,**  
« Electrical properties of anodic oxide films of Ta, Nb, Zr, Ti, W and V formed by the ion-cathode method. », *Journal of The Electrochemical Society*, 118 (12), (1971), p713.
- [65] : **L.L. Gruss, T. Mackus,**  
« Anodic oxidation of several rare earth metals in sodium aluminate solution. », *Journal of The Electrochemical Society*, 120 (3), (1973), p337.
- [66] : **L.L. Gruss, T. Mackus,**  
« Anodisation of several rare earth metals in sodium silicate solutions. », *Journal of The Electrochemical Society*, 121 (11), (1974), p1402.
- [67] : **T.B. Van,**  
« Porous Aluminum Oxide Coating by Anodic Spark Deposition. », Ph.D. Thesis, Universisty of Illinois at Urbana-Champaign, (1976).

- [68] : **K.J. Kuna**,  
« Characterization of Anodic Spark Deposition in Silicate and Aluminate solutions. », M.S. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, (1969)
- [69] : **T.B. Van, S.D. Brown, G.P. Wirtz**,  
« Mechanism of anodic spark deposition. », *American Ceramic Society Bulletin*, 56 (6), (1977), p563.
- [70] : **L.B. Sis, S.D. Brown, T.B. Van, G.P. Wirtz**,  
« Polymorphic phases in Anodic-Spark-Deposited coatings of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. », *Journal of American Ceramic Society*, 57, (1974), p108.
- [71] : **S.D. Brown, T.B. Van, G.P. Wirtz**,  
« Radioactive tracer method for measuring the relative surface areas of small samples. », *Journal of American Ceramic Society*, 66 (7), (1983), pC115.
- [72] : **K.A. Koshkarian**,  
« Investigation of a Self-Lubricating Alumina Coating Formed by Anodic Spark Deposition. », M.S. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, (1988)
- [73] : **K.A. Koshkarian, W.M. Kriven**,  
« Investigation of a ceramic-metal interface prepared by anodic spark deposition. », *Materials Research Society Proceedings*, 49, (1988), p213.
- [74] : **K.A. Koshkarian, W.M. Kriven**,  
« Microstructure and wear characterization of self-lubricating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoS<sub>2</sub> composite ceramic coatings. », *Materials Research Society Proceedings*, 140, (1989), p369.
- [75] : **J.F. Bonini**,  
« Anodic spark deposition of dibasic sodium phosphate on aluminium. », M.S. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, (1990).
- [76] : **G. C. Wood, C. Pearson**,  
« Dielectric breakdown of anodic films on valve metals. », *Corrosion Science*, 7 (2), (1967), p119.
- [77] : **J. Yahalom, T. P. Hoar**,  
« Galvanostatic anodising of aluminium. », *Electrochimica Acta*, 15 (6), (1970), p877.
- [78] : **G. Markov, G. Markova**,  
URSS Patent 526 961, Bul. Inv, 32, (1976).
- [79] : **W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen**,  
« Analysis of phase distribution for ceramic coating formed by microarc oxidation on aluminium alloy. », *Journal of American Ceramic Society*, 81 (5), (1998), p1365.
- [80] : **T. Mizuno, T. Ohmori, T. Akimoto, A. Takahashi**,  
« Production of heat during plasma electrolysis in liquid. », *Journal of Applied Physics*, 39, (2000), p6055.
- [81] : **A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Plikington, A. Matthews**,  
« Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. », *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 36, (2003), p2110.

- [82] : **P. Shashkov, A. Shatrov, V. Samsonov, A.L. Yerokhin, A.L. Leyland, A. Matthews,**  
« New generation of Keronite coatings on Al alloys». European Congress on Advanced Materials and Processes, Lausanne, Switzerland, September (2003).
- [83] : **V.I. Chernenko, L.A. Snezhkov, S.B. Chernova,**  
« Electrolytes for forming of ceramic coating on aluminium under spark discharges conditions. », *Zashch. Met*, 18, (1982), p454.
- [84] : **S. Ikonopisov,**  
« Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films ». *Electrochimica Acta.*, 22 (10) (1977) 1077.
- [85] : **N. Klein,**  
« Electrical breakdown mechanisms in thin insulators. », *Thin Solid Films*, 50, (1978), p223.
- [86] : **N. Klein,**  
« Electrical breakdown in thin insulators by impact ionisation processes. », *Thin Solid Films*, 58, (1979), p312.
- [87] : **A.V. Timoshenko, YU.V. Magurova,**  
« Electrical breakdown mechanisms in thin insulators - the effect of a cathodic component on AC microplasma oxidation of aluminium alloys. », *Protection of Metal* , 31 (4), (1995), p414.
- [88] : **A. Hickling, M.D. Ingram,**  
« Contact glow-discharge electrolysis. », *Transactions of the Faradays Society*, 60, (1964), p783.
- [89] : **H.M. Nykyforchyn, M.D. Klapkiv, V.M. Posuvailo,**  
« Properties of synthesised oxide-ceramic coating in electrolyte plasma on aluminium alloys. », *Surface and Coating Technology*, 100-101, (1998), p219.
- [90] : **A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, M.S. Donley, J.S. Zabinski,**  
« Characterisation of wear protective AL-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment. », *Surface and Coating Technology*, 86 (2), (1996), p516.
- [91] : **S.V. Gnedenkov, O.A. Khrisanfova, A.G. Zavidnaya, S.L. Sinebrukhov, P.S. Gordienko, S. Iwatsubo, A. Matsui,**  
« Composition and adhesion of protective coating on alumium. », *Surface and Coating Technology*, 145, (2001), p146.
- [92] : **X. Nie, A.L. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey, A. Matthews,**  
« Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coating on aluminium alloy. », *Surface and Coating Technology*, 116, (1999), p1055.
- [93] : **A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, R.V. Ashitkov,**  
« Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. », *Ceramics International*, 24, (1998), p1.
- [94] : **X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, A.L. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews,**  
« Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating fabricated using plasma electrolysis. », *Surface and Coating Technology*, 149 (2-3), (2002), p245.

- [95] : J. Tian, Z. Luo, S. Qi, X. Sun,**  
« Structure and antiwear behaviour of micro-arc oxidized coatings on aluminium alloy. », *Surface and Coating Technology*, 154 (1), (2002), p1.
- [96] : 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), p344.
- [97] : T. Wei, F. Yan, J. Tian,**  
« Characterization and wear-and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminium alloy. », *Journal of alloys and Compounds*, 389 (1-2), (2005), p169.
- [98] : W. Xue, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang, H. Ma,**  
« Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminium alloy by microarc oxidation. », *Journal of Materials Science*, 36 (11), (2001), p2615.
- [99] : 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 (1-2), (2000), p114.
- [100] : 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 (2004).
- [101] : W. Xue, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang, H. Ma,**  
« Microstructure and properties of ceramic coating produced on 2024 aluminium alloy by microarc oxidation. », *Journal of Materials Science*, 36, (2001), p2615.
- [102] : L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, A. Pilkington, N.L. Gurevin, D.O. Misnyankin, A.L. Leyland, A. Matthews,**  
« Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. », *Electrochimica Acta*, 49 (13), (2004), p2085.
- [103] : R.J. Tzou, H.C. Shih,**  
« Production and characterization of the anodic film on Al-6%Zn-1%Mg alloy. », *Surface and Coating Technology*, 34 (3), (1988), p231.
- [104] : V.N. Kuskov, Yu.N. Kuskov, I.M. kovenski,**  
« Special features of growth of the coating in microarc oxidation of aluminium alloys. », *Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 5, (1991), p580.
- [105] : H.M. Nykyforchyn, M.D. Klapkiv, V.M. Posuvailo,**  
« Properties of synthesied oxide-ceramic coating in electrolyte plasma on aluminium alloys. », *Surface and Coating Technology*, 100, (1998), p219.
- [106] : I. Levin, D. Brandon,**  
« Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. », *Journal of American Ceramic Society*, 81 (8), (1998), p1995.

- [107] : F. Mecuson,**  
« Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches. », Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - Nancy (2005).
- [108] : A.T. Kuhn, A. Wilde,**  
« Micro-arc anodising of aluminium. », *Metal Finishing*, (2002), p120.
- [109] : P.A. Dearnley, J. Gummersbach, H. Weiss, A.A. Ogwu, T.J. Davies,**  
« The sliding wear resistance and frictional characteristics of surface modified aluminium alloys under extreme pressure. », *Wear*, 225, (1999), p127.
- [110] : X. Nie, A.L. Leyland, A. Matthews,**  
« Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis. », *Surface and Coating Technology*, 125 (1-3), (2000), p407.
- [111] : R. Xiong, L. Sheng, H. Guo,**  
« Properties of micro-arc oxidized ceramic layer of aluminium alloy. », *Materials Protection*, 33 (7), (2000), p13.
- [112] : D. Shen, Y. Wang, L. Lu, X. Tian, W. Yang,**  
« A self-lubricant micro-arc oxidized ceramic coating of aluminium alloy. », *Materials Protection*, 33 (5), (2000), p51.
- [113] : A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews,**  
« Oxide ceramic coating on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. », *Surface and Coating Technology*, 199 (2-3), (2005), p150.
- [114] : P. Shashkov, A.L. Yerokhin, V. Samsonov, A. Shatrov, A. Leyland, A. Matthews,**  
« New generation of Keronite coatings on Al-alloys. », 8<sup>th</sup> European Congress on Advanced Materials and Processes EUROMAT, Lausanne, Switzerland september (2003).
- [115] : T. Pilkington, A.L. Yerokhin, P. Shashkov, V. Samsonov, A. Shatrov, A. Leyland, A. Matthews,**  
« Optical characteristics of oxide ceramic coatings produced using pulsed bipolar plasma electrolysis. », Int. Conf. ICMCTF San-Diego, USA, April (2004).
- [116] : A.L. Yerokhin, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, M. Moncus, M. Baker, L.O. Snizhko,**  
« Structure evolution of alumina coating during plasma electrolytic oxidation of Al in alkaline solution. », Int. Conf. Garmisch-Partenkirchen, Germany, September (2004).
- [117] : A. Pilkington, A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews, P. Shashkov, V. Samsonov, A. Shatrov,**  
« Characterisation of black plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium alloys. », Int. Conf. Garmisch-Partenkirchen, Germany, September (2004).

**[118] : A.L. Yerokhin, A. Matthews,**

« Environmentally friendly plasma electrolytic processes for wear and corrosion protection of lightweight metals. », Anaheim, USA, November (2004).

**[119] : A. Matthews, A. Leyland, A. Yerokhin, T. Pilkington,**

« Novel plasma electrolytic processes to improve the wear and corrosion performance of light-alloys. », IGR Report: GR/R15696/02.

**[120] : A.L. Yerokhin, A.A. Voevodin, V.V. Lyubimov, J.S. Zabinski, M.S. Donley,**

« Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys. », *Surface and Coating Technology*, 110 (3), (1998), p140.

**[121] : A.I. Slonova, G.A. Markov, O.P. Terleeva,**

« The silicate module of the microarc oxidation bath and the possibility of its adjustment. », *Protection of Metal*, 31 (5), (1995), p532.

**CHAPITRE II :  
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES  
ET TECHNIQUES  
DE CARACTÉRISATION**

## **II.1. INTRODUCTION**

## **II.2. PROCÉDÉ**

### **II.2.1. Description du dispositif de transformation par OMA**

### **II.2.2. Paramètres électriques**

## **II.3. SUIVI D'UNE EXPÉRIMENTATION IN SITU**

### **II.3.1. Évolution du phénomène des décharges**

### **II.3.2. Mesure de température**

## **II.4. MISE EN OEUVRE DES CARACTÉRISATIONS EX SITU**

### **II.4.1. Prélèvement et préparation des échantillons pour les analyses MO, MEB et MET**

#### **II.4.1.1. Procédure de polissage pour les analyses MO et MEB**

#### **II.4.1.2. Préparation des ruptures pour les analyses MEB**

#### **II.4.1.3. Préparation des lames minces en sens travers pour les analyses MET**

### **II.4.2. Analyses par microscopie optique (MO)**

### **II.4.3. Analyses par microtomographie aux rayons X**

### **II.4.4. Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique EDX**

### **II.4.5. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)**

### **II.4.6. Mesures de microdureté**

## **II.5. CONCLUSIONS**

## II.1. INTRODUCTION

Le procédé d'oxydation micro-arcs, réalisé avec un générateur CERATRONIC [1], a été appliqué à l'aluminium (pureté 99,999 %) et à ses alliages 2214-T6 et 7050-T74 en mode galvanostatique alternatif. Les traitements ont été réalisés au sein de la société Messier-Bugatti à Molsheim dans le cadre d'une thèse [2] menée parallèlement à cette étude.

Dans ce chapitre, nous présentons, dans une première partie, le dispositif expérimental, les matériaux de base ainsi que les différentes conditions de traitement. Nous donnons également une série de photographies qui décrivent les différentes étapes de l'évolution des décharges au cours du procédé. Dans une deuxième partie, nous décrivons les procédures de préparation des échantillons et les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de nos travaux.

### Remarques

- *Les premiers traitements OMA ont été réalisés avec les conditions qui nous ont été fournies par le constructeur du générateur CERATRONIC [1]. Par la suite, après caractérisation des premiers revêtements OMA obtenus, nous avons opté pour d'autres paramètres afin d'essayer d'optimiser le procédé,*
- *Dans le but de réaliser des comparaisons au niveau de la microstructure des revêtements OMA et de l'influence de la nature du substrat sur la "santé interne" du revêtement, nous avons procédé à des analyses MEB et des mesures de microdureté de revêtements réalisés par un concurrent sur les alliages 2024, 6061 et 7075. Les paramètres de traitement ne nous ont pas été communiqués.*

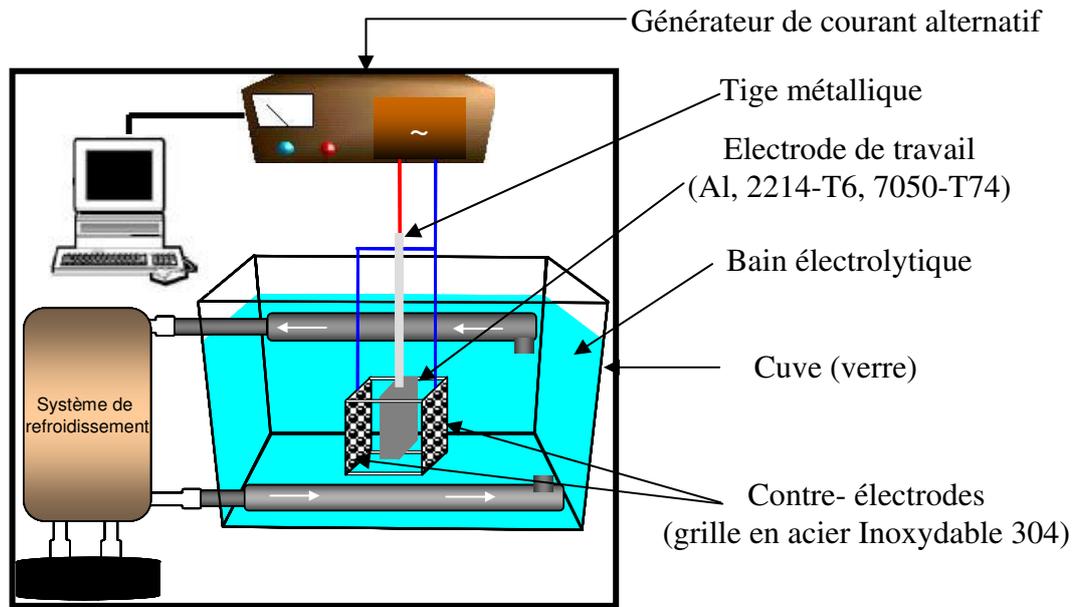
## II.2. PROCÉDÉ

### II.2.1. Description du dispositif

L'oxydation micro-arcs en mode alternatif a été réalisée à l'aide du dispositif expérimental schématisé sur la **Fig. II.1**, comprenant :

- un générateur de courant alternatif,
- une cuve en verre contenant le bain électrolytique,
- un système de régulation de température,
- une électrode de travail (aluminium (99,999 %) ou alliages (2214-T6 et 7050-T74))
- deux contre-électrodes (acier inoxydable 304) placées à environ 2 cm de part et d'autre de l'électrode de travail.

Le système est piloté par l'intermédiaire d'un organe de contrôle basé sur un ordinateur (PC) assurant la gestion globale du fonctionnement.



*Fig. II.1 : Représentation schématique du dispositif de traitement OMA*

- **Générateur de courant**

Le générateur CERATRONIC [1] offre la possibilité d'effectuer des traitements OMA en trente séquences (séquençage) de fonctionnement indépendant. Chaque séquence est décrite par une durée de traitement et un jeu de paramètres électriques (**Tableau II.1**), qui définissent la forme d'onde du courant électrique dont une représentation générale est donnée sur la **Fig. II.2**.

Paramètres électriques	Description
$I_p$	Valeur crête du courant positif en sortie
R	Quotient entre le courant crête positive et le courant crête négative en sortie
$t_1$	Temps de montée du courant positif (temps nécessaire pour atteindre la valeur crête de courant positif)
$t_2$	Durée du palier de courant positif
$t_3$	Temps de descente du courant positif (temps nécessaire pour atteindre une valeur de courant nulle en sortie)
$t_4$	Durée du palier de courant nul
$t_5$	Temps de montée du courant négatif (temps nécessaire pour atteindre la valeur crête de courant négatif)
$t_6$	Durée du palier de courant négatif
$t_7$	Temps de descente du courant négatif. Temps nécessaire pour atteindre une valeur de courant nulle en sortie
f	Fréquence du courant en sortie

*Tableau II.1: Paramètres électriques définissant le courant à imposer en sortie du générateur [1]*

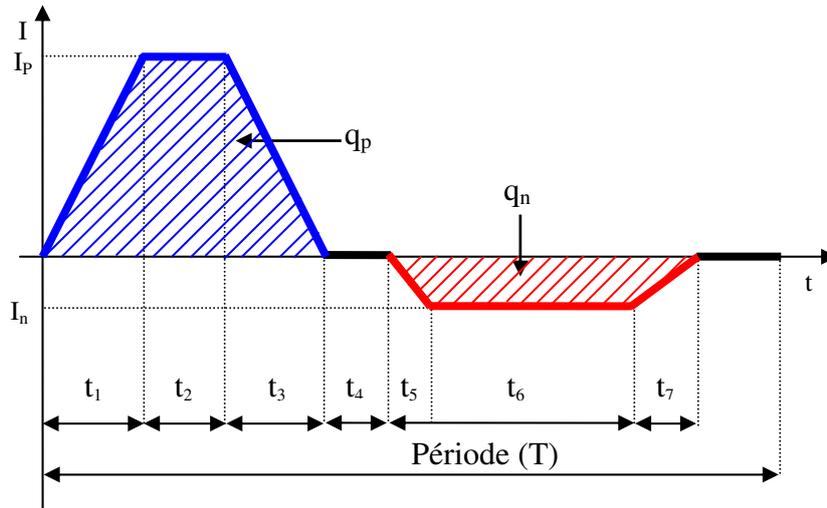


Fig. II.2 : Représentation générale de la forme d'onde du courant électrique

Au cours du processus, tous les paramètres sont susceptibles d'être modifiés. Cet rajustement des paramètres s'effectue en temps réel.

La valeur efficace du courant délivré par le générateur peut s'exprimer par :

$$I_{eff} = I_p \sqrt{\frac{f}{100} \left[ \frac{t_1[\%]}{3} + t_2[\%] + \frac{t_3[\%]}{3} + \frac{R^2}{100} \left( \frac{t_5[\%]}{3} + t_6[\%] + \frac{t_7[\%]}{3} \right) \right]} \quad [1]$$

A partir de la Fig.II.2, nous pouvons calculer les quantités de charges positives ( $q_p$ ) et négatives ( $q_n$ ) à partir des équations suivantes :

$$q_p = \int_0^{t_1+t_2+t_3} idt \quad \text{et} \quad q_n = \int_{t_4+t_5+t_6+t_7}^t idt .$$

La période T est définie comme l'inverse de la fréquence f :  $T = \frac{1}{f}$ .

Par conséquent, selon les valeurs des différents paramètres électriques donnés dans le Tableau II.1, les décharges plasmas seront plus ou moins puissantes et leur durée de vie respective dépendra principalement de la fréquence du courant.

- **Cuve de traitement, électrodes de travail, contre-électrodes et électrolytes**

Une cuve en verre d'environ 80 litre contient le bain électrolytique. Deux types de bains électrolytiques ont été utilisés au cours de nos travaux : un bain silicate [ $\text{KOH}$  ( $1 \text{ g.l}^{-1}$ ) +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $1,65 \text{ g.l}^{-1}$ ) dans l'eau désionisée] et un bain aluminate [ $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $3,5 - 4,5 \text{ g.l}^{-1}$ ) +  $\text{NaAlO}_2$  ( $7-8 \text{ g.l}^{-1}$ ) dans l'eau désionisée]. La solution aluminate a fait l'objet d'une seule étude concernant l'influence de la composition chimique du bain sur la transformation OMA des alliages 2214-T6 et 7050-T74.

- **Système de régulation de température**

Le système de régulation de température comprend un échangeur thermique et des pompes qui le relient à la cuve. L'électrolyte circule en circuit fermé entre la cuve et l'échangeur. La boucle de refroidissement permet également d'assurer une homogénéisation (brassage) de l'électrolyte tout en le maintenant à une température comprise entre 20°C et 25°C afin de conserver ses propriétés de conductivité électrique tout au long du processus de transformation OMA.

- **Électrodes de travail**

Des plaques (100 x 90 x 6 mm<sup>3</sup>) d'aluminium (99,999 %), d'alliage 2214-T6 et d'alliage 7050-T74 ont été utilisées. Les compositions chimiques en pourcentage massique de ces trois types de matériaux sont regroupées dans le **Tableau II.2**. L'aluminium de haute pureté a été choisi afin de servir de matériau de référence pour l'interprétation des résultats.

Avant chaque traitement, les plaques, préalablement recouverts d'une graisse de protection temporaire, sont dégraissées à l'acétone, rincées à l'eau déminéralisée et séchées avant d'être plongées dans le bain électrolytique.

Les revêtements formés sur trois autres alliages d'aluminium (2024, 6061, 7075) ont également fait l'objet de caractérisations. Les compositions chimiques de ces matériaux sont aussi données dans le **Tableau II.2**.

<b>% Eléments</b>	Al	Zn	Cu	Mg	Si	Mn	Fe	Ti	Cr	Autres
<b>Matériaux</b>										
<b>Al</b>	99,999	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace
<b>2214 -T6</b>	base	0,25	<b>3,9 -5</b>	0,2 -0,8	0,5 -1,2	0,4 -1,2	0,3	0,15	0,1	0,15
<b>7050-T74</b>	base	<b>5,7 -6,7</b>	<b>2 -2,6</b>	<b>1,9 -2,6</b>	0,12	0,1	0,15	0,06	0,04	0,15
<b>2024</b>	base	0,25	<b>3,8 -4,9</b>	1,2 -1,8	0,5	0,3 -0,9	0,5	0,1	0,1	0,15
<b>6061</b>	base	0,25	0,15-0,4	<b>0,8-1,2</b>	<b>0,4-0,8</b>	0,15	0,7	0,15	0,2	0,15
<b>7075</b>	base	<b>5,1 -6,1</b>	<b>1,2 -2</b>	<b>2,1 -2,9</b>	0,4	0,3	0,5	0,2	0,25	0,15

*Tableau II.2 : Composition chimique des matériaux traités*

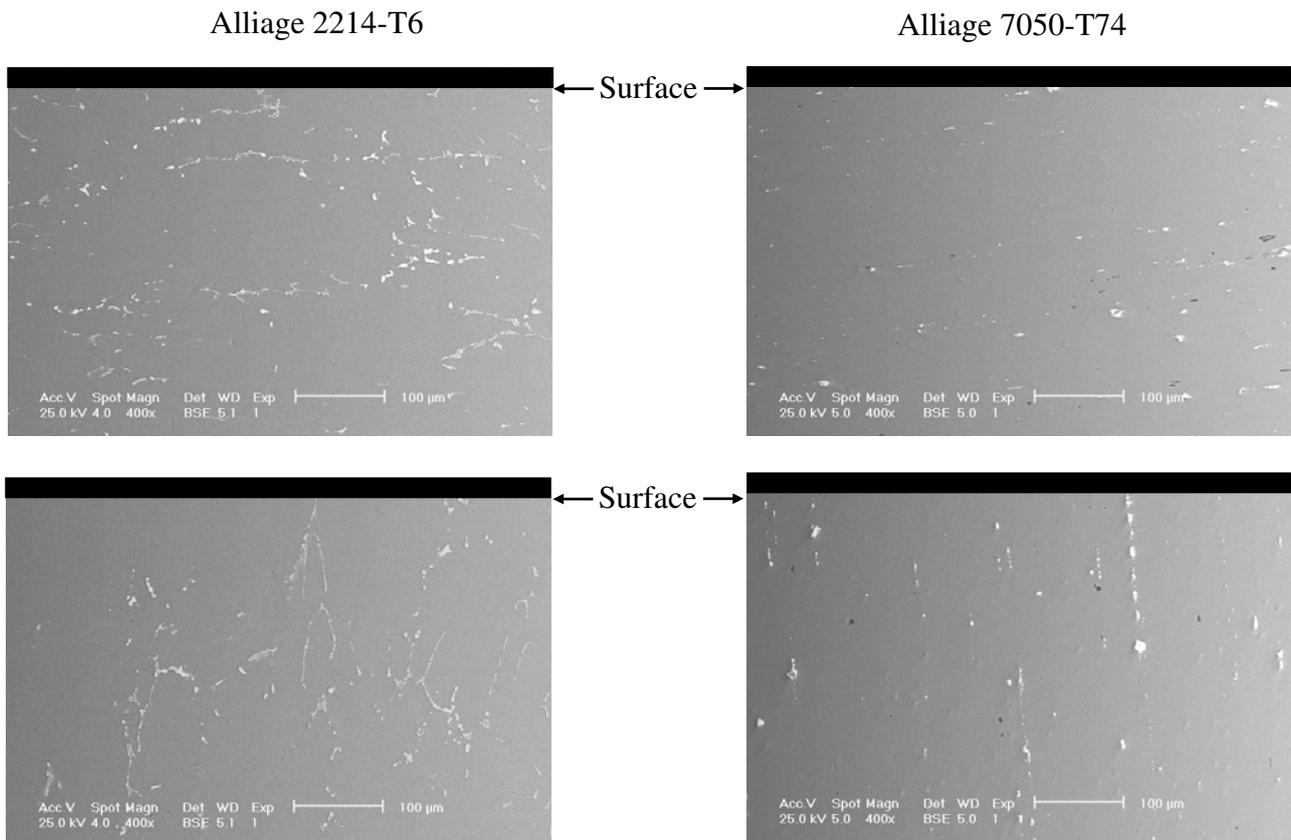
La désignation T6 de l'alliage 2214 indique que ce dernier a subi un traitement thermique de mise en solution entre 495 et 505°C pendant 4 heures, suivi d'une trempe dans l'eau à une température inférieure à 80°C puis d'un revenu entre 155 et 190°C pendant 3 à 30 heures. Ce type de traitement confère à l'alliage un durcissement structural dû à la précipitation de composés intermétalliques métastables qui améliorent les caractéristiques mécaniques (cf Chapitre I) [5 - 7]. C'est notamment grâce à ces caractéristiques mécaniques que cet alliage a été choisi pour les applications

aéronautiques. Cependant, du fait d'un pourcentage en cuivre relativement élevé, les alliages de la famille 2000, notamment l'alliage 2214-T6, sont sujets aux différents types de corrosion.

L'alliage 7050-T74 fait partie d'une sous-famille d'alliages d'aluminium désignée par le terme alliage 7000 avec cuivre (Al-Zn-Mg-Cu). La désignation T74 indique que cet alliage a subi un traitement thermique de mise en solution entre 470 et 480°C, une trempe à l'eau à une température comprise entre 60 et 70°C suivie d'un revenu entre 115 et 125°C pendant 10 à 25 heures et enfin un sur-revenu entre 172 et 180°C pendant 11 à 13 heures. Les alliages de cette famille constituent, par excellence, les alliages d'aluminium dit à haute résistance mécanique. Toutefois ces caractéristiques mécaniques élevées sont obtenues au détriment de la ténacité et, dans le cas des produits épais, de la résistance à la corrosion sous tension [8]. Des traitements thermiques de sur-revenu ont été mis au point afin d'annihiler cette sensibilité à la corrosion sous tension. De tels traitements améliorent la ténacité mais se traduisent en revanche par une diminution de la résistance mécanique [5, 7]. L'alliage 7050-T74 est un alliage qui présente une ténacité élevée, une bonne résistance à la corrosion sous tension mais, du fait de la présence du cuivre, est sujet à d'autres types de corrosion comme l'alliage 2214-T6.

Les **Fig. II.3 (a) à (d)** montrent respectivement des micrographies MEB réalisées sur coupe sens travers des électrodes de travail (alliages 2214-T6 et 7050-T74). Nous pouvons remarquer la présence de précipités hors solution. Il est intéressant de remarquer que la fraction surfacique de ces précipités est plus importante dans le cas de l'alliage 2214-T6. Ces observations ont été déjà données par Snogan [6]. La mise en forme par le laminage, a provoqué l'alignement des précipités. Ces derniers peuvent être disposés parallèlement (Fig. II.3 (a et c)) ou perpendiculairement (Fig. II.3 (b et d)) à la surface de la pièce traitée. Nous verrons dans la suite de ce mémoire que l'alignement des précipités, perpendiculairement à la surface, aura une influence néfaste sur la "santé interne

" des revêtements OMA.



*Fig. II.3 : Micrographies MEB des alliages 2214-T6 (a, b) et l’alliage 7050-T74 (c, d) : alignement des précipités hors solution parallèlement (a et c) ou perpendiculairement (b et d) à la surface*

- **Contre-électrodes**

Des grilles en acier inoxydable 304 (180 x 130 mm<sup>2</sup>) sont placées à environ 2 cm de part et d’autre de l’électrode de travail (voir Fig. II.1). Leurs formes géométriques sont identiques à celle de l’électrode de travail. Ce dispositif permet d’une part, d’avoir une meilleure homogénéité des épaisseurs des revêtements et d’autre part, d’éviter les effets de bords qui provoquent une activité plus intense du courant dans les angles de la pièce à traitée [1,3, 4].

## II.2.2. Paramètres électriques

Les premiers traitements OMA ont été réalisés avec quatre séquences successives sur l’aluminium et ses alliages 2214-T6 et 7050-T74, dans des conditions fournies par CERATRONIC [1]. Pour ce type de traitement, nous avons étudié l’influence d’un certain nombre de paramètres sur la morphologie des revêtements. Après caractérisation des premiers revêtements obtenus, nous avons opté pour des traitements en une seule séquence sur l’aluminium et ses deux alliages.

- Traitement en quatre séquences

Dans le cas de ces traitements, nous avons étudié l'influence de la nature du bain électrolytique, de la fréquence et de la densité moyenne du courant.

Les conditions opératoires sont données dans les **Tableau II.3** et **Tableau II.4**. Pour une séquence donnée, elles ont été choisies pour maintenir le rapport des quantités de charge ( $q_n / q_p$ ) constant quelles que soient la fréquence et la valeur de  $I_p$ . Ces rapports augmentent de la première à la quatrième séquence. La transition  $q_n > q_p$ , lors de la quatrième séquence, se manifeste par l'apparition d'une phase dite "**d'autorégulation**" caractérisée par une diminution importante non seulement de la taille des décharges mais également des intensités lumineuses et sonores émises. Il apparaît à la surface de la pièce de toutes petites étincelles, qui sont seulement perceptibles dans une obscurité totale (cf Chapitre I). Les traitements réalisés avec les plus faibles courants (Tableau II.4) ne permettent pas d'atteindre la phase dite d'autorégulation.

Les formes d'onde du courant électrique pour chaque séquence décrite dans les Tableaux II.3 et Tableau II.4 sont données **Fig. II.5** et **Fig. II.6** respectivement. Ces représentations montrent que les décharges formées à 100 Hz transportent des quantités de charges plus élevées que celles formées à 950 Hz. Cette différence devrait avoir une influence sur la morphologie du revêtement.

Substrats	Aluminium (99,999 %), alliages 2214-T6 et 7050-T74													
Fréquence (f)	100 Hz (bain silicate)													
séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	130	65	50	24	10	11	1	24	20	10	20	240,50	357,50	0,673
2	120	62,4	52	24	8	11	1	24	22	10	12	243,36	306,00	0,795
3	120	66	55	24	6	10	1	24	25	10	6	277,20	276,00	1,004
4	170	93,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	411,40	357,00	1,152
Substrats	Aluminium (99,999 %) alliages 2214-T6 et 7050-T74													
Fréquence (f)	950 Hz (bain silicate et bain aluminate)													
séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	130	65	50	24	10	11	1	24	20	10	20	25,32	37,63	0,673
2	120	62,4	52	24	8	11	1	24	22	10	12	25,62	32,21	0,795
3	120	66	55	24	6	10	1	24	25	10	6	29,18	29,05	1,004
4	170	93,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	43,31	37,58	1,152

*Tableau II.3 : Conditions opératoires pour les études de l'influence de la fréquence du courant et de la nature du bain*

Substrats	Alliages 2214-T6 et 7050-T74													
Fréquence (f)	100 Hz - densité moyenne de courant : 67,3 A.dm <sup>-2</sup> (bain silicate)													
séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	130	65	50	24	10	11	1	24	20	10	20	240,50	357,50	0,673
2	120	62,4	52	24	8	11	1	24	22	10	12	243,36	306,00	0,795
3	120	66	55	24	6	10	1	24	25	10	6	277,20	276,00	1,004
4	170	93,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	411,40	357,00	1,152
Fréquence (f)	100 Hz - densité moyenne de courant : 40,1 A.dm <sup>-2</sup> (bain silicate)													
séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	80	40	50	24	10	11	1	24	20	10	20	148	220	0,673
2	75	39	52	24	8	11	1	24	22	10	12	152,10	191,25	0,795
3	75	41,25	55	24	6	10	1	24	25	10	6	173,25	172,50	1,004
4	90	49,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	217,80	189	1,152

*Tableau II.4 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la densité moyenne de courant*

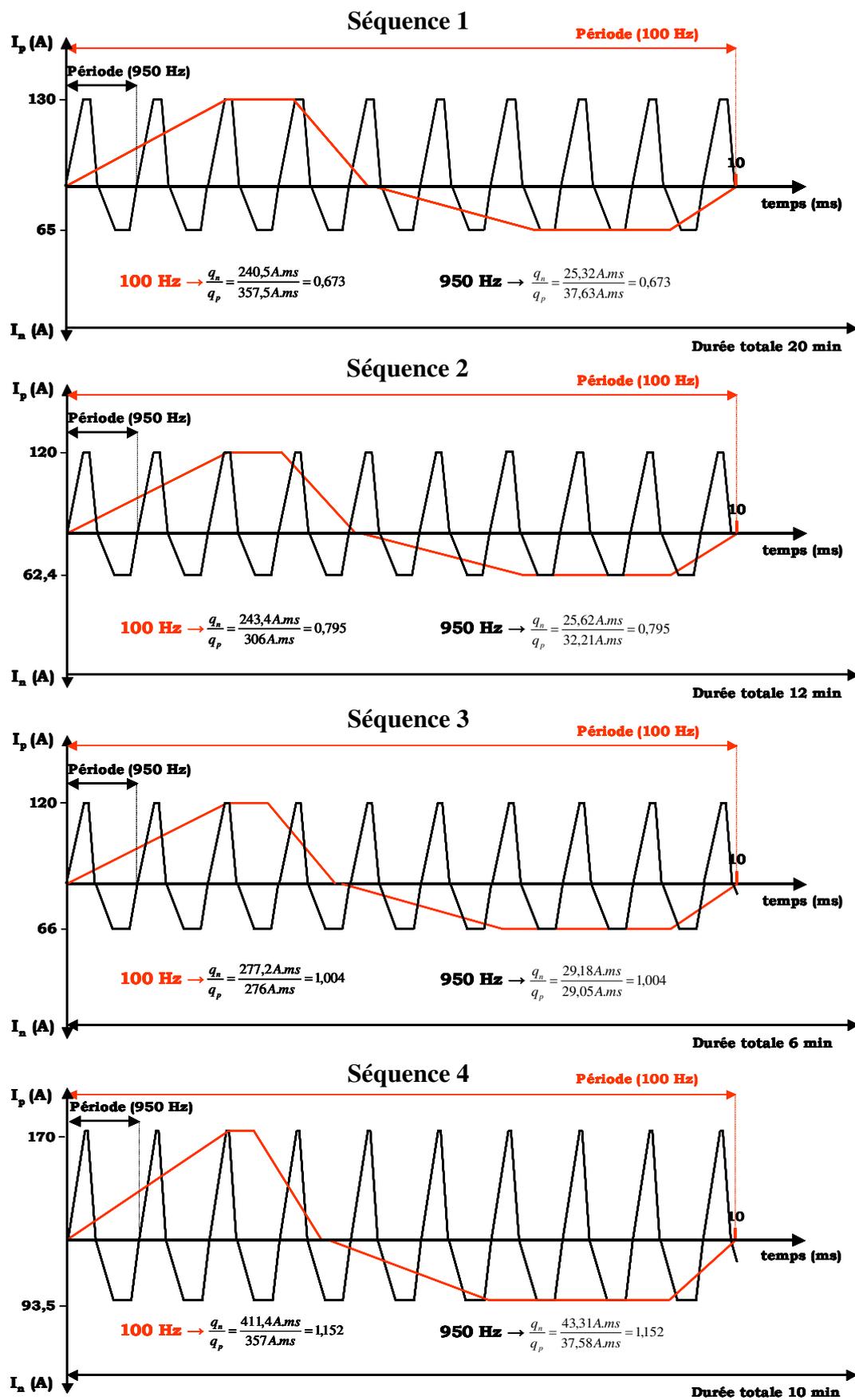


Fig. II.5 : Représentations schématiques des formes d'onde du courant pour les fréquences de 100 Hz (rouge) et 950 Hz (noir) pour chaque séquence décrite dans le Tableau II.3

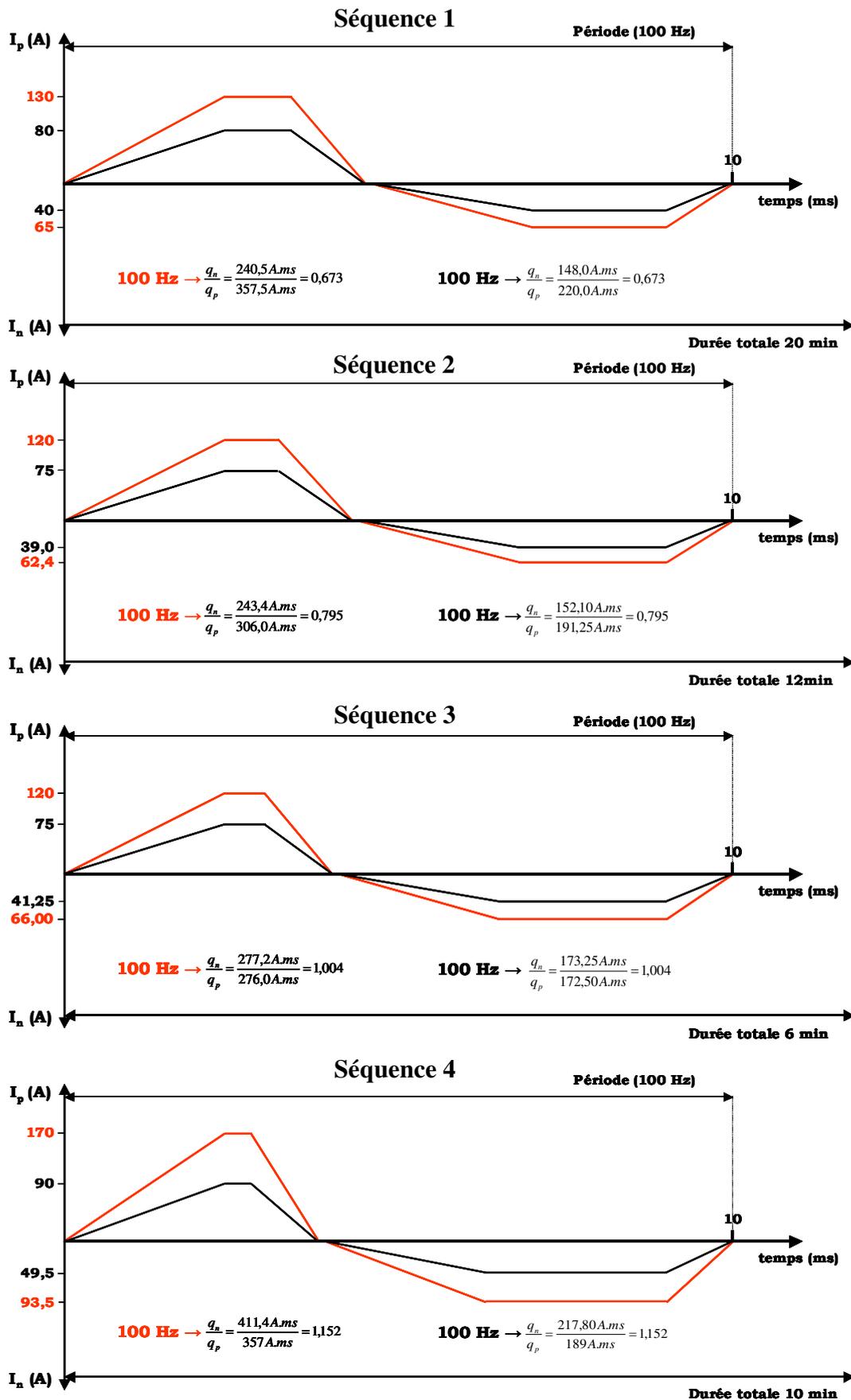


Fig. II.6 : Représentations schématiques des formes d'onde du courant pour chaque séquence décrite dans le Tableau II.4 : rouge (fortes intensités), noire (faibles intensités)

- Traitements en une séquence

Afin d'étudier l'influence de la nature du substrat, des traitements en une séquence ont été appliqués à l'aluminium et ses deux alliages (**Tableau II.5**). Dans le cas de l'alliage 2214-T6, nous avons également étudié l'influence de la fréquence du courant, de la phase d'autorégulation (en jouant sur la durée du traitement) et du rapport  $q_n / q_p$  (**Tableau II.6**).

Substrats	Aluminium, alliages 2214-T6 et 7050-T74													
Fréquence (f)	100 Hz (bain silicate)													
séquence	$I_p$ (A)	$I_n$ (A)	$R = I_n/I_p$ (%)	$t_1$ (%T)	$t_2$ (%T)	$t_3$ (%T)	$t_4$ (%T)	$t_5$ (%T)	$t_6$ (%T)	$t_7$ (%T)	Durée (min)	$q_n$ (A.ms)	$q_p$ (A.sm)	$q_n/q_p$
1	75	44,25	59	6	26	3	3	3	55	3	100 et 45	256,65	228,75	1,122
Substrat	Alliage 2214-T6													
Fréquence (f)	950 Hz (bain silicate)													
séquence	$I_p$ (A)	$I_n$ (A')	$R = I_n/I_p$ (%)	$t_1$ (%T)	$t_2$ (%T)	$t_3$ (%T)	$t_4$ (%T)	$t_5$ (%T)	$t_6$ (%T)	$t_7$ (%T)	Durée (min)	$q_n$ (A.ms)	$q_p$ (A.ms)	$q_n/q_p$
1	75	44,25	59	24	4	10	1	24	27	10	100 et 30	20,495	16,579	1,236

*Tableau II.5 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence : de la fréquence du courant, de la phase d'autorégulation (durée de traitement) et de la nature du substrat*

Remarques concernant le Tableau II.5

*Au cours du traitement à 100 Hz, la phase d'autorégulation apparaît après 45 minutes. Par conséquent, le deuxième traitement effectué en 45 min a été arrêté avant l'apparition de cette phase.*

*Dans le cas du traitement à 950 Hz, après 30 minutes, nous n'observons plus de décharges à la surface de la pièce. Le traitement en 30 min correspond donc à la période de traitement pendant laquelle on aperçoit des décharges à la surface de la pièce.*

*La durée de la phase qui précède l'autorégulation dépend de la nature du substrat.*

Les formes d'onde du courant schématisées à partir des paramètres électriques du Tableau II.5 sont données sur la **Fig. II.7**.

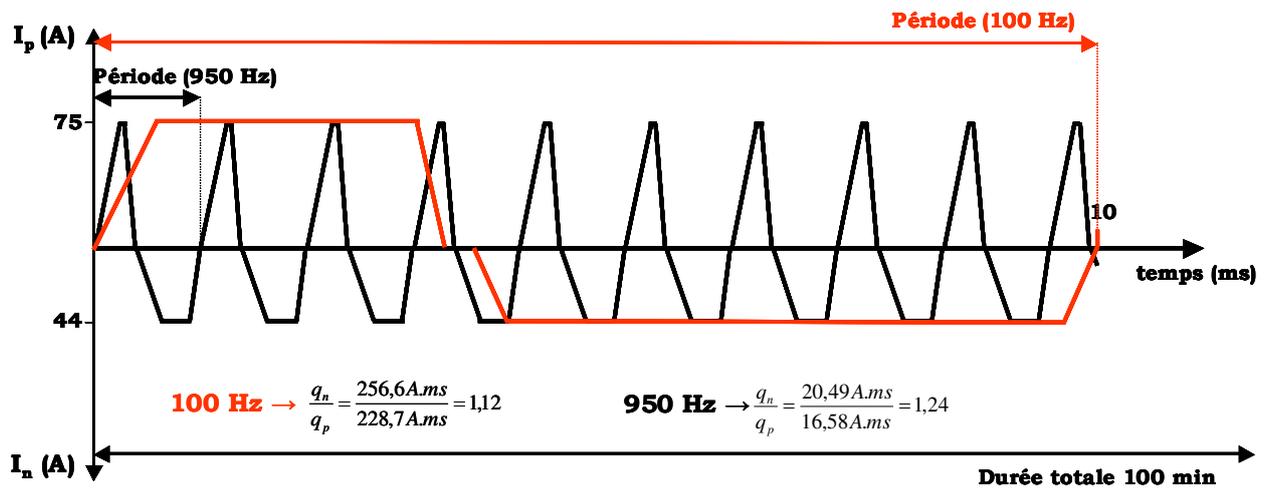


Fig. II.7 : Représentation schématique de la forme d'onde du courant pour les fréquences de 100 Hz (rouge) et 950 Hz (noir) avec les paramètres du Tableau II.5

Substrat	Alliage 2214-T6													
Fréquence (f)	100 Hz (bain silicate)													
Séquence	$I_p$ (A)	$I_n$ (A)	$R = I_n/I_p$ (%)	$t_1$ (%T)	$t_2$ (%T)	$t_3$ (%T)	$t_4$ (%T)	$t_5$ (%T)	$t_6$ (%T)	$t_7$ (%T)	Durée (min)	$q_n$ (A.ms)	$q_p$ (A.ms)	$q_n/q_p$
Type 1	75	44,25	59	6	26	3	3	3	55	3	120	256,65	228,75	1,122
Type 2	75	36	48	6	33	3	3	3	47	3	120	180	281,25	0,640

Tableau II.6 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du rapport  $q_n / q_p$

### Remarque concernant le Tableau II.6

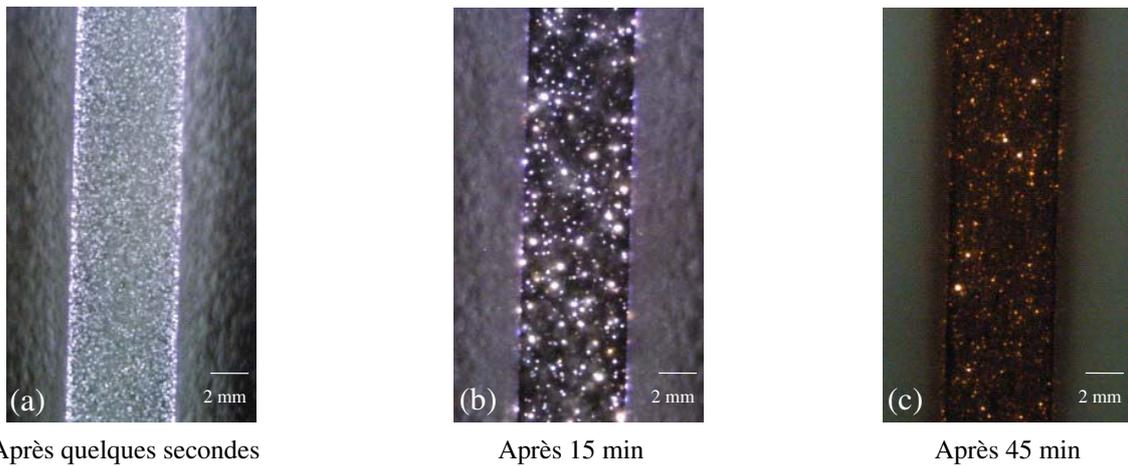
Au cours du traitement avec la séquence de type 1 ( $q_n > q_p$ ) (Tableau II.6), la phase d'auto-régulation est atteinte au bout de 45 minutes. En revanche, cette phase d'auto-régulation n'est jamais apparue pour le traitement réalisé avec la séquence de type 2 ( $q_n < q_p$ ).

## II.3. SUIVI D'UNE EXPÉRIMENTATION IN SITU

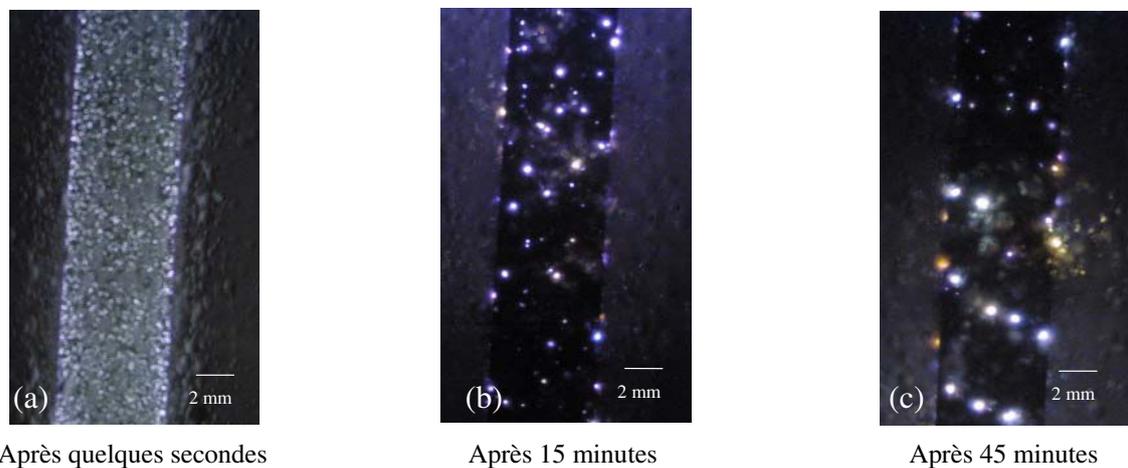
### II.3.1. Évolution du phénomène des décharges

Un suivi de l'évolution des décharges au cours du procédé OMA a été réalisé à l'aide d'une caméra rapide de type Kodak Motion Corder Analyzer, SR series, qui permet de réaliser des enregistrements de 30 à 2000 images par seconde [2].

Des photographies qui illustrent l'évolution des décharges pour des traitements en une séquence avec  $q_n / q_p > 1$  et  $q_n / q_p < 1$  sont données respectivement sur les Fig. II.8 (a à c) et Fig. II.9 (a à c). La Fig. II.8 (c) correspond à l'étape dite d'auto-régulation.



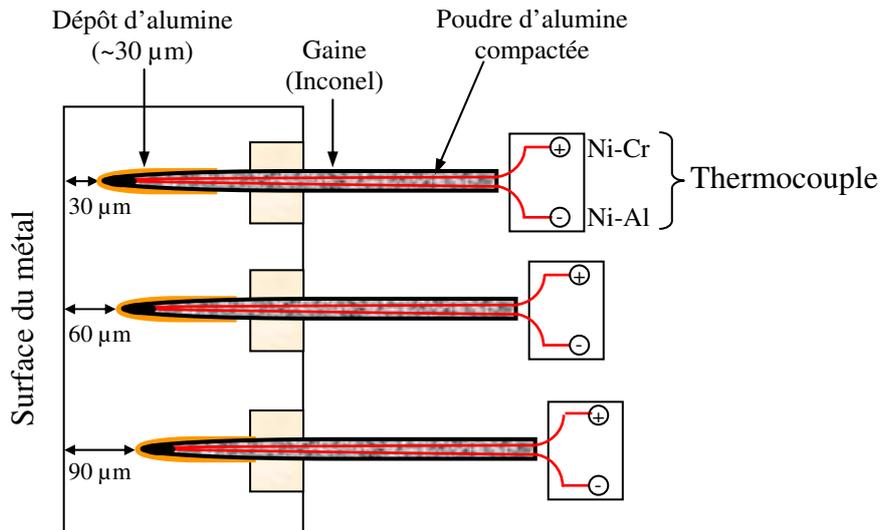
*Fig. II.8 : Évolution des décharges au cours d'un traitement OMA avec  $q_n / q_p > 1$  pour une fréquence de 100 Hz (le temps de pause utilisé pour réaliser la photographie (c) est d'environ 200 fois supérieur à celui utilisé pour les autres photographies [2])*



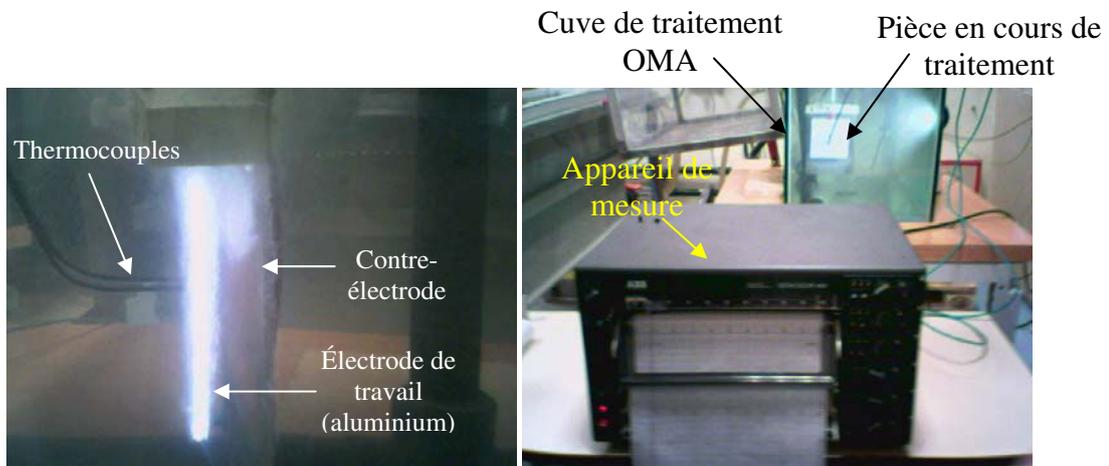
*Fig. II.9 : Évolution des décharges au cours d'un traitement OMA avec  $q_n / q_p < 1$  pour une fréquence de 100 Hz (temps de pause compris entre 8 et 10 ms) [2]*

### II.3.2. Mesures de température

Une tentative de mesure in situ de la température moyenne du revêtement en cours de sa croissance a été réalisée sur l'aluminium (99,999 %). Pour ce faire, trois thermocouples (chromel-alumel) ont été implantés dans le substrat à environs 30, 60 et 90  $\mu\text{m}$  de la surface. Le schéma du montage est donné sur la **Fig. II.10**. La **Fig. II.11** montre des photos de l'expérience en cours de traitement. Les températures moyennes enregistrées dans le revêtement au cours du traitement n'excèdent pas 70°C. Ceci s'explique par le temps de réponse trop long des thermocouples utilisés, ne permettant pas la mesure des températures instantanées. Néanmoins, la température enregistrée nous permet de dire qu'il n'y a pas eu de modification de la microstructure du substrat au cours du processus OMA.



*Fig. II.10 : Schéma de montage des thermocouples*



*Fig. II.11: Photographies des installations utilisées pour la mesure in situ de la température moyenne de la pièce (aluminium) au cours du traitement OMA*

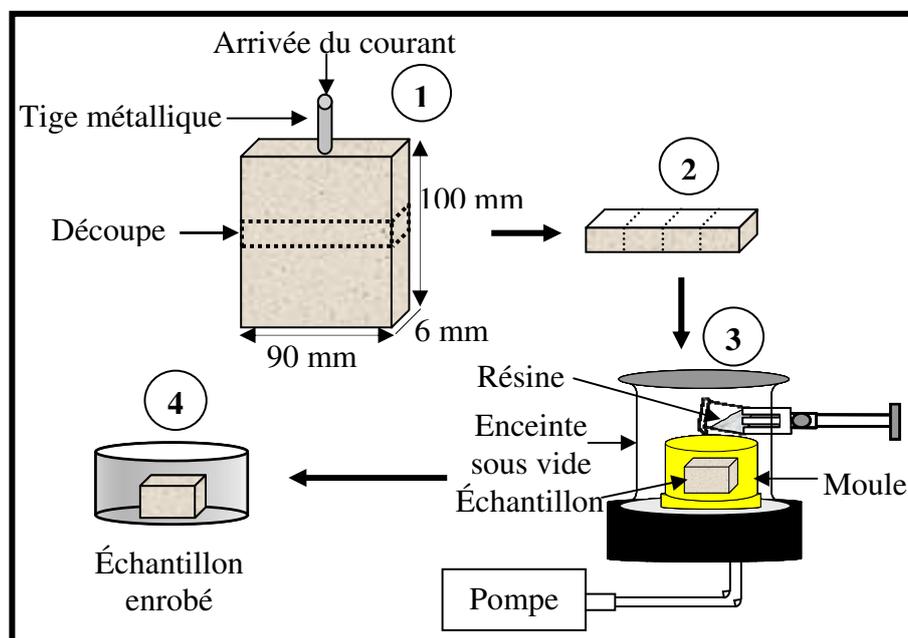
## II.4. MISE EN OEUVRE DES CARACTÉRISATIONS EX SITU

Une caractérisation fine des revêtements OMA nécessite après une préparation adéquate des échantillons, l'utilisation de plusieurs techniques d'investigations telles que : la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique par transmission (MET), les analyses EDX et WDX, la diffraction des rayons X (DRX), la microdureté, mais également d'autres techniques moins répandues dans ce domaine telle que la microtomographie aux rayons X pour l'analyse de porosité.

## II.4.1. Prélèvement et préparation des échantillons pour les analyses MO, MEB et MET

### II.4.1.1. Procédure de polissage pour les analyses MO et MEB

Avant de procéder au polissage, les échantillons sont prélevés dans la pièce traitée puis enrobés dans une résine "Epofix" sous vide selon le protocole décrit sur la **Fig. II.12**. Par la suite, les échantillons sont polis mécaniquement (Struers TegraPol-31) sur des disques abrasifs en carbure de silicium et la finition est effectuée manuellement sur un feutre imprégné de pâte diamantée (1  $\mu\text{m}$ ) pour atteindre un aspect dit "poli-miroir". Pour révéler la présence de relief dans le revêtement, le processus de polissage s'achève par un polissage sur un feutre imprégné d'une solution colloïdale de silice en suspension (OPS). La gamme de polissage est donnée dans le **Tableau II.7**.



*Fig. II.12 : Protocole de prélèvement et d'enrobage des échantillons*

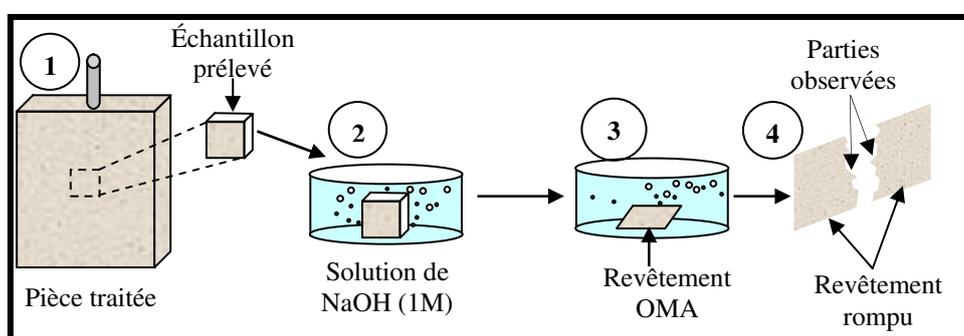
Support polissage (Struers)	Durée (min)	Procédure
SiC 320	3 à 5	automatique
SiC 800	2 à 3	
SiC 1200	2	
SiC 2400	2	
SiC 4000	2	
Feutre imprégné de pâte diamant 1 $\mu\text{m}$	5 à 10	manuelle
Feutre imprégné d'OPS	30	manuelle

*Tableau II.7 : Gamme de polissage des échantillons*

#### II.4.1.2. Préparation des ruptures pour les analyses MEB

La réalisation des ruptures des revêtements OMA nécessite une préparation particulière. En effet, pour réaliser une rupture du revêtement, il est préférable d'éliminer le substrat du fait de sa grande ductilité. Pour ce faire, des échantillons d'environ 1 cm<sup>2</sup> et 2 mm d'épaisseur, prélevés au centre des pièces traitées, sont plongés dans une solution de soude (NaOH 1 M). Cette solution dissout le substrat d'aluminium sans toutefois dégrader le revêtement, du moins pour le temps d'exposition. La dissolution de l'aluminium dans la soude a lieu selon la réaction suivante :  $2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2AlO_2Na + H_2$ .

Par la suite, les revêtements sont recueillis et rincés dans l'eau distillée. Une description schématique du protocole de préparation des ruptures est donnée sur la **Fig. II.13**.



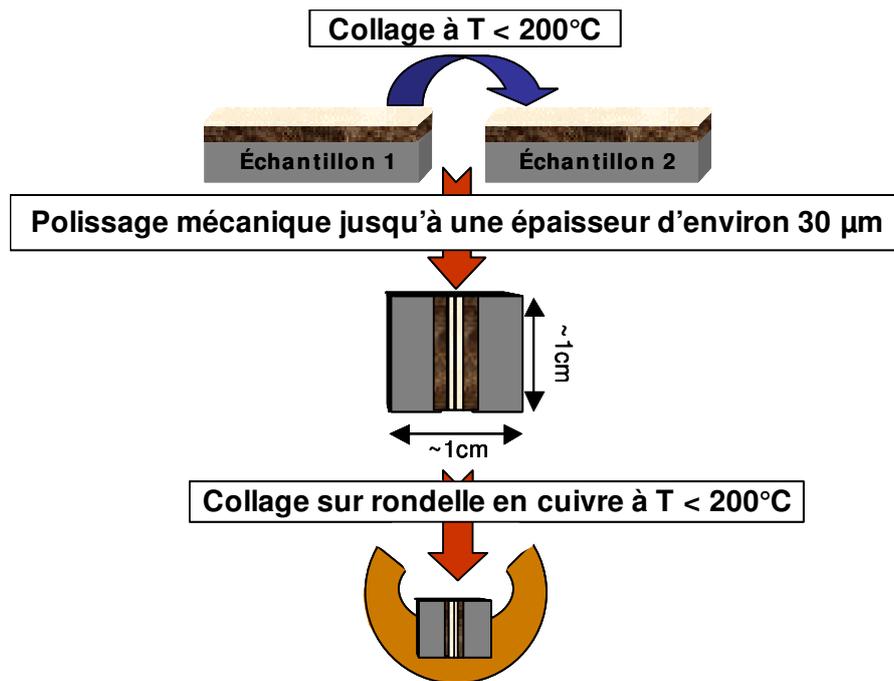
*Fig. II.13 : Procédure de préparation des ruptures des revêtements*

#### II.4.1.3. Préparation des lames minces en sens travers pour les analyses MET

La grande fragilité des revêtements OMA (céramique) nécessite une préparation particulière des lames minces pour la caractérisation par MET. En effet, dans un souci de conserver la totalité du revêtement, mais également de pouvoir effectuer des analyses à des différentes profondeurs du revêtement, un faisceau d'ions focalisés (ou FIB, Focused Ion Beam) a été utilisé pour la préparation des échantillons.

Le système FIB fonctionne dans un mode semblable au microscope électronique à balayage (MEB) excepté la nature du faisceau incident. En effet, la technique utilise un faisceau d'ions de gallium (Ga<sup>+</sup>) finement focalisé, qui peut être actionné à de très faibles courants pour l'obtention d'images ou à de forts courants pour des abrasions.

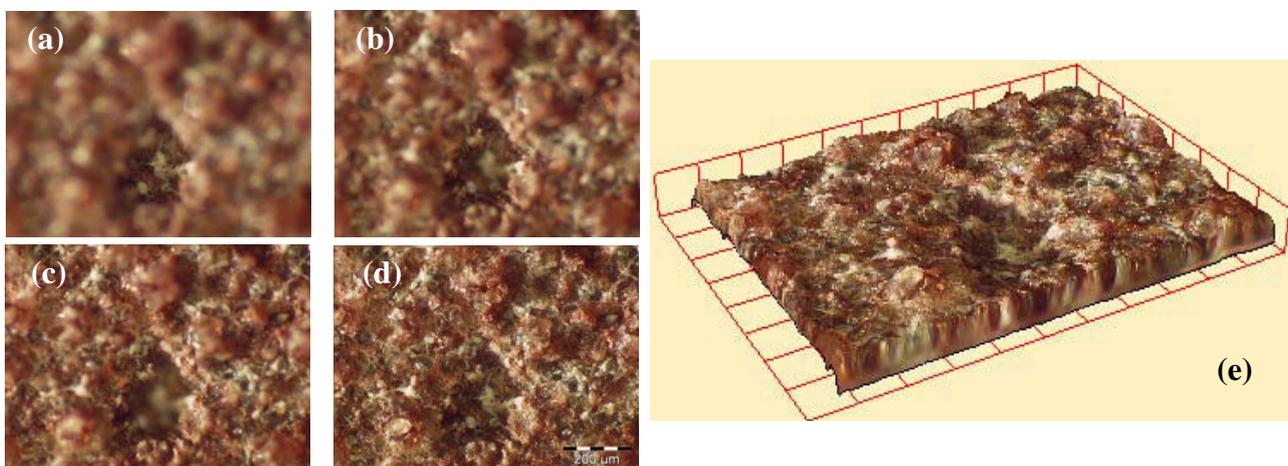
Les lames minces ont été réalisées par la société SERMA TECHNOLOGIES (Saint Egrève, France) selon le protocole décrit sur la **Fig. II.14**. Trois zones (5 x 10 μm<sup>2</sup>) ont été amincies : à l'interface revêtement / substrat, dans la couche dense et dans la couche superficielle.



*Fig. II.14: Procédure de préparation et d'amincissement mécanique des échantillons avant bombardement ionique*

## II.4.2. Analyses par microscopie optique (MO)

Les observations au microscope optique nous ont permis d'obtenir des images agrandies vues de surface et sur coupe transversale. La réalisation des micrographies des surfaces, présentant une rugosité importante, a nécessité l'utilisation d'un logiciel de traitement d'image adapté (AnalySIS 3.0) couplé au microscope. Après acquisition d'une série d'images en différents niveaux focaux de la surface du revêtement (séries focales), le logiciel effectue une reconstruction 2D de la surface à la manière d'un puzzle puis 3D tout en conservant les couleurs des différentes aspérités. Un exemple est donné sur la **Fig. II.15**.

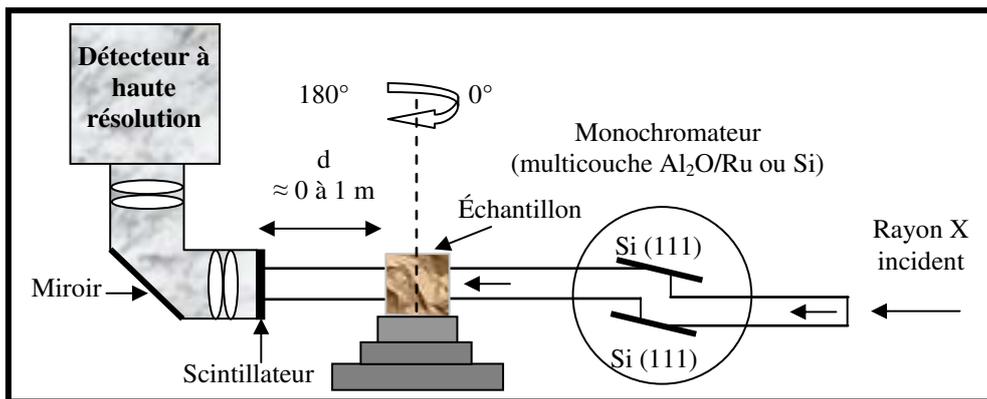


*Fig. II.15: Acquisition d'images en différents niveaux focaux de la surface (a à c) ; reconstruction 2D (d) et 3D de la surface (e)*

### II.4.3. Analyses par microtomographie aux rayons X

- Principe de la technique

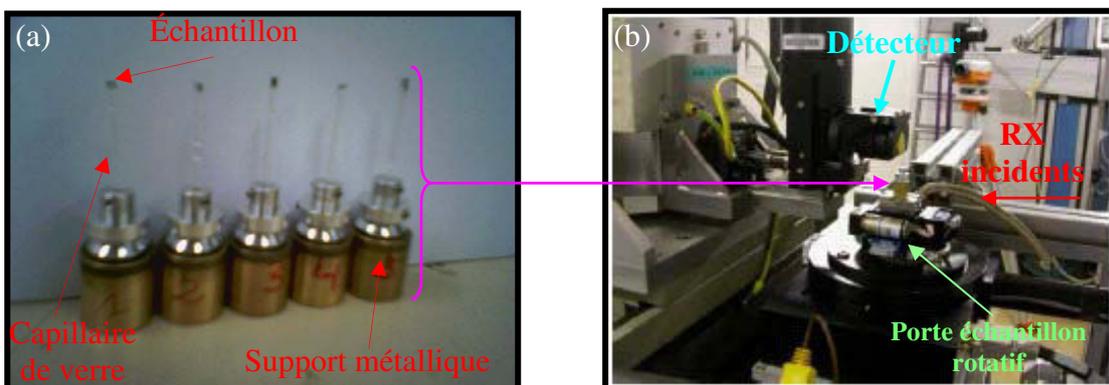
La microtomographie aux rayons X est une technique qui permet d'imager un échantillon en 3 dimensions à des résolutions microniques, voire submicroniques. Il s'agit d'une technique non destructive pour l'échantillon, qui utilise un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique. La **Fig. II.16** donne une représentation schématique du principe de la technique. Ces expériences ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) sur la ligne ID19, dédiée aux techniques d'imagerie (Topographie et Microtomographie).



*Fig. II.16: Représentation schématique du principe de la microtomographie (ligne ID19 de l'ESRF, Grenoble)*

- Échantillons

Des échantillons d'environ  $1,5 \times 1,5 \times 3 \text{ mm}^3$  ont été prélevés dans les pièces traitées et collés au sommet de capillaires en verre insérés dans des supports métalliques (**Fig. II.17 (a)**). L'échantillon est ensuite placé dans la chambre d'analyse sur un porte-échantillon rotatif (**Fig. II.17 (b)**).

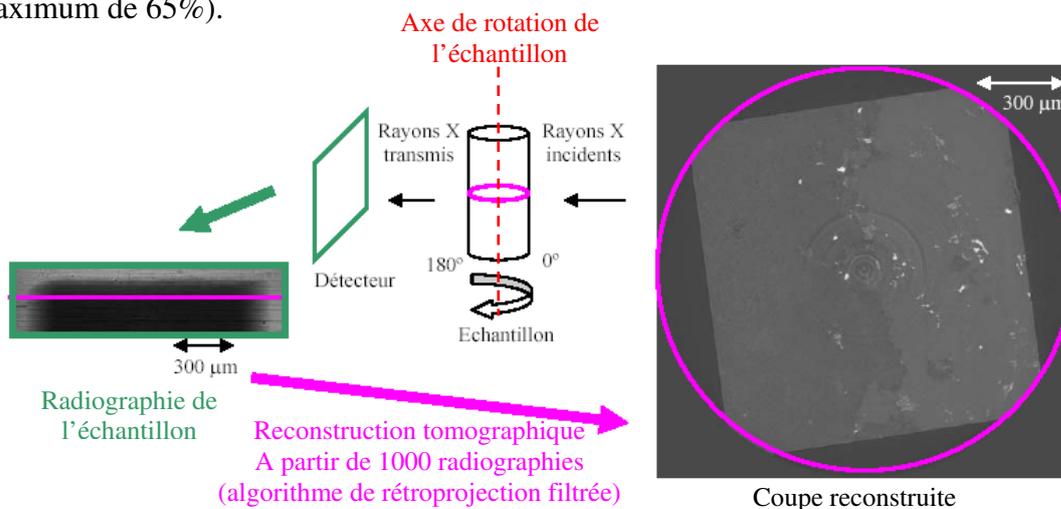


*Fig. II.17 : Photos des échantillons (a) et de la chambre d'analyse microtomographique (b) de la ligne ID 19 de l'ESRF (Grenoble)*

- Procédure d'analyse

La procédure d'analyse par microtomographie s'opère en deux phases successives. Une première phase consiste à enregistrer environ 1000 radiographies de l'échantillon alors que celui-ci effectue une rotation de 0 à 180°. La seconde phase, dite de reconstruction, utilise un algorithme approprié (dit de rétroprojection filtrée) afin d'obtenir des coupes 2D du volume analysé (**Fig. II.18**).

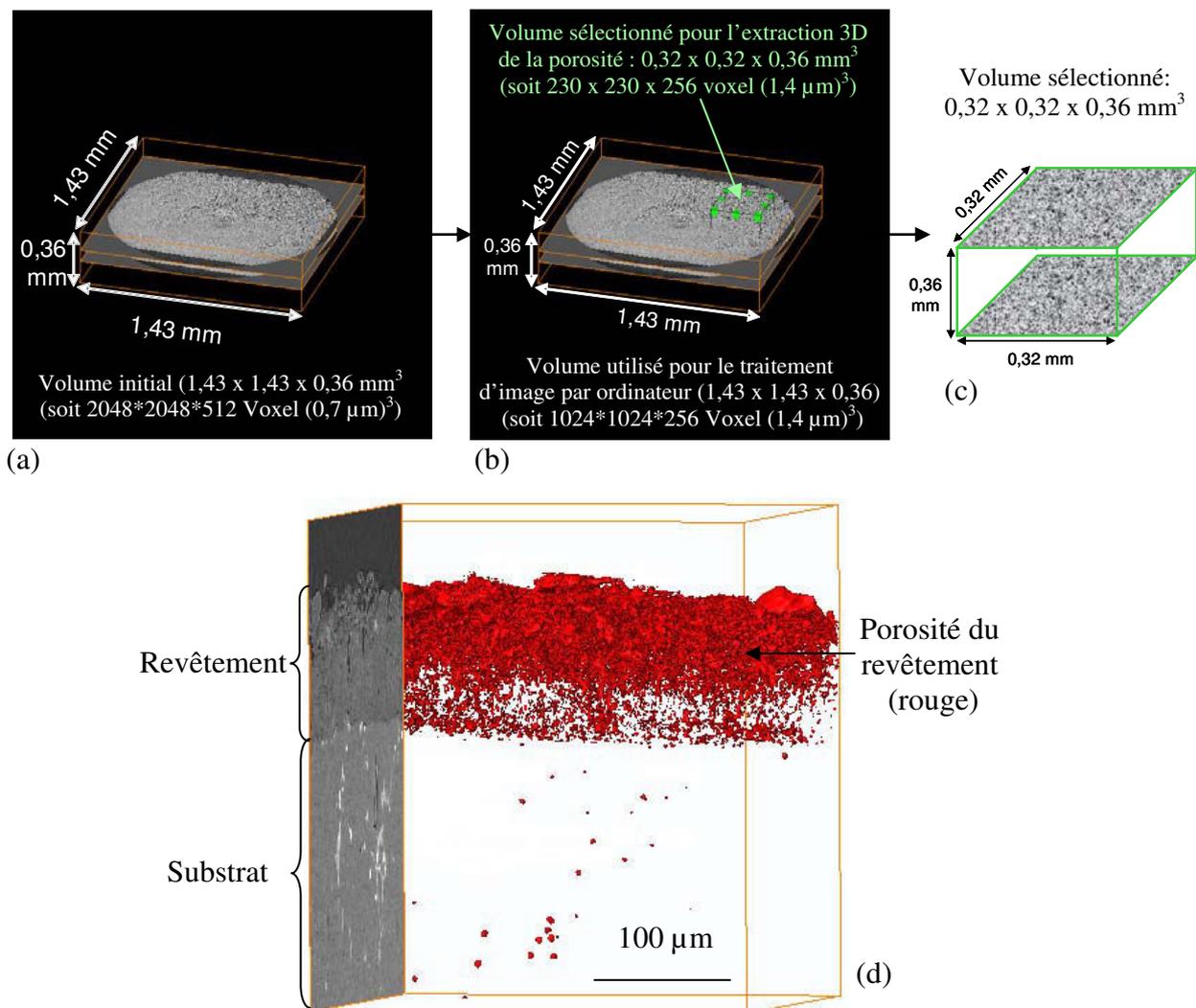
Pour cette étude, nous avons utilisé un monochromateur multicouches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru et comme détecteur, une caméra FReLoN 2048\*2048 pixels avec une taille de pixel de 0.7 μm<sup>2</sup>. Le champ de vue de la caméra est alors de 1.43 x 1.43 mm<sup>2</sup>. Une énergie de 20.5 keV a été choisie en fonction de l'absorption de ces échantillons (transmission moyenne d'environ 32% pour un minimum de 21% et un maximum de 65%).



*Fig. II.18 : Procédure de reconstruction de coupes (2D) dans le volume analysé*

- Procédure de traitement d'image pour la reconstruction 3D de la porosité du revêtement

Le volume total analysé est de 1,43 x 1,43 x 0,36 mm<sup>3</sup> soit 2048 x 2048 x 512 voxels (voxel = (0,7 μm)<sup>3</sup>). Cependant, le traitement de tout ce volume n'est pas possible avec l'ordinateur mis à notre disposition. Par conséquent, seule la moitié des données correspondant à une coupe sur deux a été considérée : 1,43 x 1,43 x 0,36 mm<sup>3</sup> soit 1024 x 1024 x 256 voxels (voxel = (1,4 μm)<sup>3</sup>). Une extraction (observation) 3D de la distribution de porosité dans le revêtement est possible grâce à l'utilisation du module iso-surface du logiciel Amira<sup>TM</sup>. Cependant, l'ordinateur ne nous permet pas de réaliser une telle reconstruction à partir de l'ensemble des coupes 2D. Nous sommes donc contraints de sélectionner un petit volume pour l'extraction 3D de la porosité. Le volume sélectionné pour cette analyse est : 0,32 x 0,32 x 0,36 mm<sup>3</sup> soit 230 x 230 x 256 voxels (voxel = (1,4 μm)<sup>3</sup>). Les **Fig. II.19 (a à c)** montrent la procédure suivie pour la visualisation 3D de la porosité du revêtement (**Fig. II.19 (d)**).



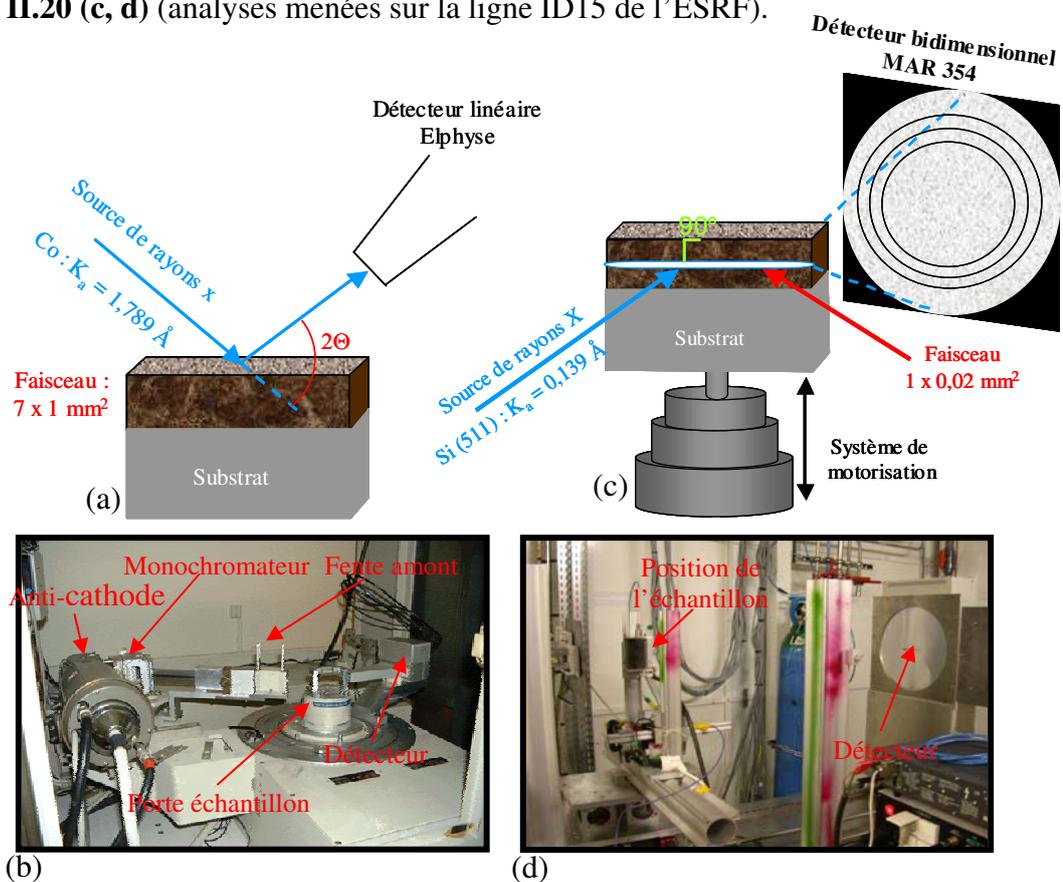
*Fig. II.2.19: Procédure de traitement d'image (a - c) pour la visualisation 3D de la porosité du revêtement (d)*

#### II.4.4. Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique EDX

Les observations des revêtements ont été réalisées en modes SE (électrons secondaires permettant d'obtenir un contraste de topographie) et BSE (électrons rétrodiffusés donnant le contraste de composition chimique). Pour éviter le phénomène d'accumulation de charges à la surface du revêtement, dû à la mauvaise conductivité de ce dernier, nous avons effectué un dépôt d'or par plasma. Les analyses qualitatives réalisées en différentes zones de la surface ou sur des coupes transversales, nous donnent des indications sur les compositions chimiques locales des revêtements.

## II.4.5. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet l'identification des phases cristallines contenues dans le revêtement. Les analyses ont été réalisées de deux façons. Dans un premier temps, à l'aide d'un diffractomètre INEL D500 équipé d'un porte-échantillon tournant, d'un monochromateur courbe en Quartz et d'un détecteur linéaire Elphyse, nous avons effectué des analyses en exposant les surfaces libres des revêtements aux rayons X. Ces analyses ont été réalisées avec le rayonnement  $K_{\alpha}$  du cobalt dont la longueur d'onde est de 1,7889 Å. La taille du faisceau incident était de 7 x 1 mm<sup>2</sup> et l'angle de diffraction  $\theta$  variait de 10 à 55°. Ce procédé d'analyse fournit un résultat global correspondant à la profondeur de pénétration des rayons X (environ 50 µm pour un angle incident de 55° pour une alumine dense). Dans un deuxième temps, nous avons effectué des microanalyses locales sur les coupes transversales des revêtements à l'ESRF de Grenoble (ligne ID15). Ces microanalyses sont réalisées avec un faisceau synchrotron très fin (20 µm de hauteur et 1 mm de largeur) de la raie  $K_{\alpha}$  du Si dont la longueur d'onde est de 0,1394 Å et un détecteur bidimensionnel MAR 345. L'acquisition des diffractogrammes se fait en  $\theta - 2\theta$ , avec un déplacement en "Z" de l'échantillon de 20 µm entre deux enregistrements. Les analyses ont été réalisées en partant de la surface libre du revêtement vers l'interface avec le substrat. Les schémas descriptifs des deux procédures ainsi que les photos d'installations sont donnés sur les **Fig. II.20 (a, b)** (analyses au laboratoire sur INEL D500) et **Fig. II.20 (c, d)** (analyses menées sur la ligne ID15 de l'ESRF).



*Fig. II.20: Procédures d'analyse DRX : analyse par exposition de la surface (schéma (a) et photos d'installation (b)), microanalyses sur coupe transversale (schéma (c) et installation (d))*

#### **II.4.6. Mesures de microdureté**

Les mesures de microdureté ont été réalisées sur les coupes transversales polies des revêtements d'aluminium et de ses alliages (2214-T6 et 7050-T74), à 100 Hz - 100 min dans les conditions du Tableau II.5. La charge appliquée sur l'indenteur Vickers choisie pour cette étude est de 10 g. Pour obtenir une plus grande précision, les diagonales des empreintes d'indentation ont été mesurées sur images MEB.

#### **II.5. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble du dispositif expérimental, des conditions de traitement et de préparation des échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse. Le chapitre suivant est consacré à la caractérisation microstructurale des revêtements OMA en utilisant ces différentes techniques d'investigation.

## **Références bibliographiques**

**[1] : J. Beauvir,**

*Brevet*, WO 01/81658 A1, (2001).

**[2] : F. Mecuson,**

« Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches. », Thèse de l'institut National Polytechnique de Lorraine - Nancy (2005).

**[3] : E.S. Karakozov, A.V. Chavdarov, N.V. Barykin,**

« Microarc oxidation - a promising method of producing ceramic coatings. », *Welding International*, 8 (3), (1994), p4.

**[4] : A. Perez,**

« Analyse et optimisation du procédé d'oxydation électrolytique micro-arc pour la traitement de surface de l'aluminium et de ses alliages. », Thèse de l'institut national Polytechnique de Grenoble (2002).

**[5] : R. Develay,**

« Traitement thermique des alliages d'aluminium. », *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M1290 (1986).

**[6] : F. Snogan,**

« Évaluation de la protection contre la corrosion de couches d'anodisation développés sur les alliages d'aluminium 7050 et 2214 – influence de dépôt de carbone pulvérulent. », Thèse de l'institut national Polytechnique de Lorraine – Nancy (2002).

**[7] : R. Develay,**

« Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. », *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M 440 (1992).

**[8] : C. Vargel,**

« Corrosion de l'aluminium. », *Ed. Dunod, Paris* (1999).

**CHAPITRE III :  
CARACTÉRISATION DES  
REVÊTEMENTS OMA**

## **INTRODUCTION**

### **III.1. PREMIÈRE APPROCHE DE LA MORPHOLOGIE DU REVÊTEMENT OMA PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (MO)**

#### **III.1.1. Influence de la composition chimique du bain : *transformations en quatre séquences***

III.1.1.1. Observations MO de la surface libre des revêtements

III.1.1.2. Observations MO des coupes transversales des revêtements

#### **III.1.2. Influence de la fréquence et de la densité du courant : *transformations en quatre séquences***

III.1.2.1. Influence de la fréquence du courant

III.1.2.2. Influence de la densité de courant

#### **III.1.3. Influence de la fréquence de courant, de la durée de traitement et de la phase d'autorégulation : *transformations en une séquence***

III.1.3.1. Influence de la fréquence du courant

III.1.3.2. Influence de la durée de traitement et de la phase d'autorégulation

#### **III.1.4. Influence du rapport $q_n / q_p$ : *transformation en une séquence***

#### **III.1.5. Influence de la nature du substrat : *transformations en une séquence***

#### **III.1.6. Conclusions**

### **III.2. CARACTÉRISATION MEB**

#### **III.2.1. Observations des surfaces libres des revêtements**

III.2.1.1. Influence de la composition chimique du bain sur l'état de surface du revêtement : *transformations en quatre séquences*

III.2.1.2. Influence du rapport  $q_n / q_p$  : *transformations en une séquence*

#### **III.2.2. Observations des coupes transversales des revêtements**

III.2.2.1. Influence de la composition chimique du bain : *transformations en quatre séquences*

III.2.2.2. Influence de la densité du courant : *transformations en quatre séquences*

III.2.2.3. Influence de la fréquence du courant

- *Transformations en quatre séquences*
- *Transformation en une séquence*

III.2.2.4. Influence du rapport  $q_n / q_p$  : *transformations en une séquence*

III.2. 2.5. Influence de la nature du substrat : *transformations en une séquence*

### III.2.3. Observations des faciès de rupture des revêtements

III.2.3.1. Description du revêtement en fonction de la nature du substrat et de la fréquence du courant : *transformations en quatre séquences*

III.2.3.2. Description et répartition des différents types de défauts du revêtement  
OMA

III.2.3.3. Influence des paramètres de traitement et de la nature du substrat sur le revêtement et ses défauts

- Influence de la fréquence du courant
- Influence de la nature du substrat

III.2.4. Caractérisation de revêtements formés sur d'autres alliages d'aluminium  
(2024, 6061 et 7075)

III.2.5. Conclusions

## III.3. DISTRIBUTION DE LA POROSITÉ PAR MICROTOMOGRAPHIE AUX RAYONS X

III.3.1. Influence de la fréquence du courant et de la nature du substrat sur la porosité du revêtement : *transformation en quatre séquences*

III.3.2. Transformation de l'alliage 2214 en une séquence

III.3.3. Conclusion

## III.4. APPORT DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

III.4.1. Influence de la fréquence du courant

III.4.1.1. Transformation de l'alliage 7050 en quatre séquences

- Résultats obtenus par exposition des surfaces libres aux RX
- Résultats obtenus par microdiffraction RX sur coupes transversales

*Cas de la transformation à 100 Hz*

*Cas de la transformation à 950 Hz*

III.4.1.2. Transformation de l'alliage 2214 en une séquence

- Résultats obtenus par exposition des surfaces libres aux RX
- Résultats obtenus par microdiffraction RX sur coupes transversales

Cas de la transformation à 100 Hz

Cas de la transformation à 950 Hz

### **III.4.2. Influence de la nature du substrat traité à 100 Hz lors d'une seule séquence**

- Résultats obtenus par exposition des surfaces libres aux RX
- Résultats obtenus par microdiffraction RX sur coupes transversales

### **III.4.3. Conclusions**

## **III.5. MESURES DE MICRODURETÉ DES REVÊTEMENTS OMA**

### **III.5.1. Microdureté des revêtements formés sur l'aluminium et les alliages 2214 et 7050**

### **III.5.2. Microdureté des revêtements formés sur les alliages 2024, 6061 et 7075**

### **III.5.3. Conclusions**

## **III.6. APPORT DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR TRANSMISSION**

### **III.6.1. Observations et analyses de trois zones représentatives du revêtement dans le cas de l'alliage 7050 : *transformation en une séquence – 100 Hz***

III.6.1.1. Couche poreuse côté surface libre

III.6.1.2. Partie centrale de la couche dense

III.6.1.3. Région d'interface couche dense / substrat

### **III.6.2. Observations et analyses des revêtements de l'aluminium et de l'alliage 2214 : *transformation en une séquence – 100 Hz***

### **III.6.3. Observations et analyses du revêtement de l'alliage 2214 : *transformation en une séquence – 950 Hz***

### **III.6.4. Conclusion**

## **III.7. MODÈLE DE FORMATION DES DÉCHARGES ET DE CROISSANCE DU REVÊTEMENT : cas d'un alliage d'aluminium**

## **III.8. CONCLUSION GÉNÉRALE**

## **INTRODUCTION**

Ce chapitre est consacré à l'étude microstructurale des revêtements OMA formés sur l'aluminium (99,999 %) et ses alliages 2214-T6 et 7050-T74 avec un générateur CERATRONIC et d'autres revêtements des alliages 2024, 6061 et 7075 réalisés par un laboratoire externe.

La microscopie optique (MO) nous a permis d'observer les différents aspects de la surface des revêtements et leur morphologie sur coupes transversales. Des observations approfondies ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique EDX ; une première caractérisation fine des faciès de rupture a également été réalisée. Pour appréhender la porosité des revêtements, nous avons eu recours à la microtomographie aux rayons X. La nature cristalline des phases qui composent les revêtements a été effectuée par diffraction des rayons X, en exposant la surface des revêtements et sur leur coupe transversale. Des mesures de microdureté ont été obtenues sur des coupes transversales des revêtements. Enfin, une caractérisation microstructurale encore plus fine a été réalisée au microscope électronique par transmission (MET).

A la fin de ce chapitre, nous proposons un modèle de formation des décharges et de croissance du revêtement établi sur la base de nos résultats de caractérisation.

# **CARACTÉRISATION MO**

### III.1. PREMIÈRE APPROCHE DE LA MORPHOLOGIE DU REVÊTEMENT OMA PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (MO)

Cette analyse préliminaire a pour but d'une part de détecter des zones potentielles (défauts) nécessitant des analyses plus fines et d'autre part, d'établir des corrélations entre l'aspect de la surface (couleur, rugosité) et la morphologie du revêtement sous-jacent, en fonction des paramètres de traitement et de la nature du substrat. Pour ce faire, nous utilisons la microscopie optique en champ noir assisté d'un logiciel de reconstitution en 2D et 3D de la surface (AnalySIS®3.0). La première partie de ce paragraphe est consacrée aux traitements en quatre séquences des alliages 2214-T6 et 7050-T74. Par la suite, l'aluminium et ses deux alliages ont été superficiellement transformés lors d'une seule séquence avec des paramètres choisis à partir des résultats de traitement en quatre séquences. Ces premières observations par MO seront suivies par des caractérisations plus fines réalisées au MEB couplé à des analyses chimiques et au MET.

#### III.1.1. Influence de la composition chimique du bain : *transformations en 4 séquences*

Cette étude est réalisée sur les deux alliages 2214-T6 et 7050-T75 en utilisant deux bains électrolytiques : bain aluminate [ $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (3,5 - 4,5  $\text{g.l}^{-1}$ ) +  $\text{NaAlO}_2$  (7-8  $\text{g.l}^{-1}$ )] et bain silicate [ $\text{KOH}$  (1  $\text{g.l}^{-1}$ ) +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (1,65  $\text{g.l}^{-1}$ )].

Les conditions expérimentales de traitement pour une fréquence du courant de 950 Hz sont regroupées dans le **Tableau III.1.1**. Les représentations schématiques des formes d'onde de courant pour chaque séquence sont données dans le chapitre II, Fig. II.5.

Substrat	Alliages 7050-T74 et 2214-T6													
Fréquence (f)	950 Hz (bain silicate et bain aluminate)													
Séquence	$I_p$ (A)	$I_n$ (A)	$R = I_n/I_p$ (%)	$t_1$ (%T)	$t_2$ (%T)	$t_3$ (%T)	$t_4$ (%T)	$t_5$ (%T)	$t_6$ (%T)	$t_7$ (%T)	Durée (min)	$q_n$ (A.ms)	$q_p$ (A.ms)	$q_n/q_p$
1	130	65	50	24	10	11	1	24	20	10	20	25,32	37,63	<b>0,673</b>
2	120	62,4	52	24	8	11	1	24	22	10	12	25,62	32,21	<b>0,795</b>
3	120	66	55	24	6	10	1	24	25	10	6	29,18	29,05	<b>1,004</b>
4	170	93,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	43,31	37,58	<b>1,152</b>

*Tableau III.1.1 : Conditions opératoires pour les traitements réalisés avec une densité moyenne de courant : 67,3  $\text{A.dm}^{-2}$*

Pour un bain donné, les revêtements obtenus sur les deux alliages présentent les mêmes aspects de surface (couleur de surface) et sur coupes transversales (épaisseur et couleur du revêtement). Ainsi, nous ne donnons ici que les résultats concernant la transformation de l'alliage 7050-T74.

Les **Fig. III.1.1 (a)** et **(b)** montrent des photographies des pièces après traitements en milieu aluminate et en milieu silicate respectivement. Elles montrent que la surface du revêtement formé en milieu aluminate présente une couleur quasi homogène (gris foncé) (**Fig. III.1.1 (a)**), en revanche, après traitement dans le bain silicate, la surface du revêtement présente un aspect tacheté plus prononcé au centre de la pièce (**Fig. III.1.1 (b)**).



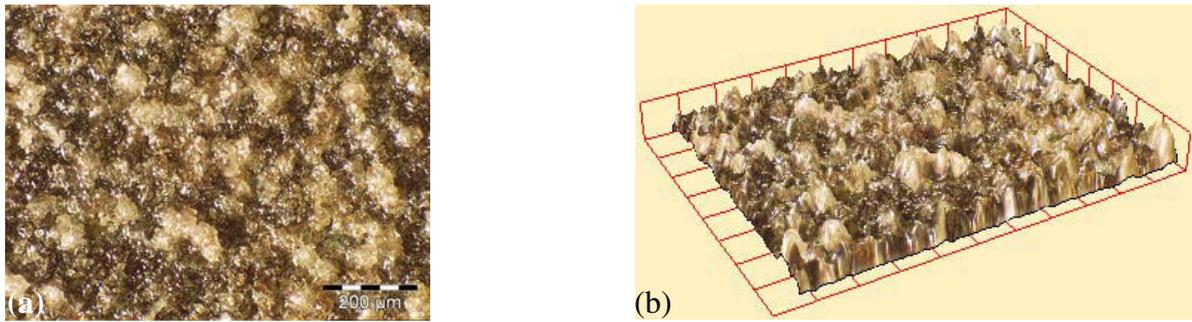
*Fig. III.1.1 : Photographies des pièces d'alliage 7050-T74 après transformation OMA en quatre séquences dans le bain aluminate (a) et dans le bain silicate (b)*

#### **III.1.1.1. Observations MO de la surface libre des revêtements**

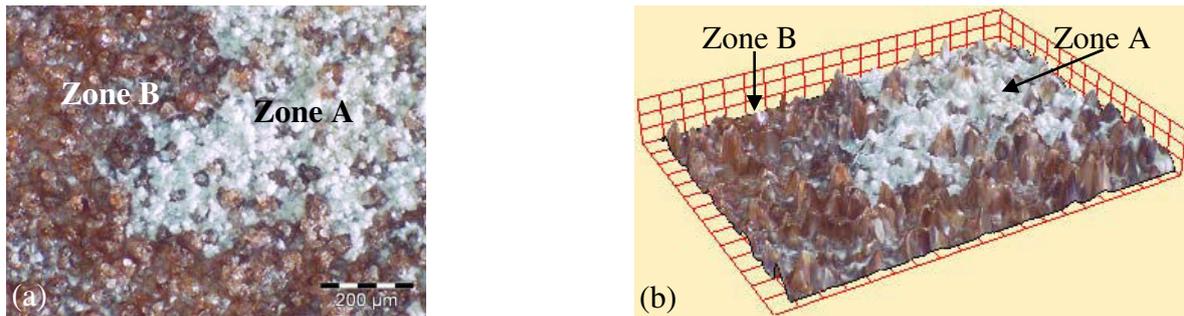
Les reconstitutions 2D et 3D des surfaces des revêtements formés dans les bains aluminate et silicate sont présentées respectivement sur les **Fig. III.1.2 (a et b)** et **Fig. III.1.3 (a et b)**. Elles ont été obtenues à l'aide du logiciel AnalySIS<sup>®</sup>3.0.

Dans le cas du traitement en milieu aluminate (**Fig. III.1.2 (a et b)**), la surface libre du revêtement présente une morphologie quasi homogène (**Fig. III.1.2 (a)**). De plus, la visualisation 3D (**Fig. III.1.2 (b)**) montre une topographie quasi uniforme de la surface.

La morphologie de la surface du revêtement obtenu dans le bain silicate est hétérogène (**Fig. III.1.3 (a et b)**). On note des zones recouvertes de cristaux de couleur blanche (zone A) et d'autres composées de cristaux de couleur rouille (zone B) (**Fig. III.1.3 (a)**). La couleur blanche des zones A est probablement due à l'empilement de cristaux translucides. La représentation 3D (**Fig. III.1.3 (b)**) indique une topographie beaucoup plus irrégulière dans les zones B que dans les zones A.

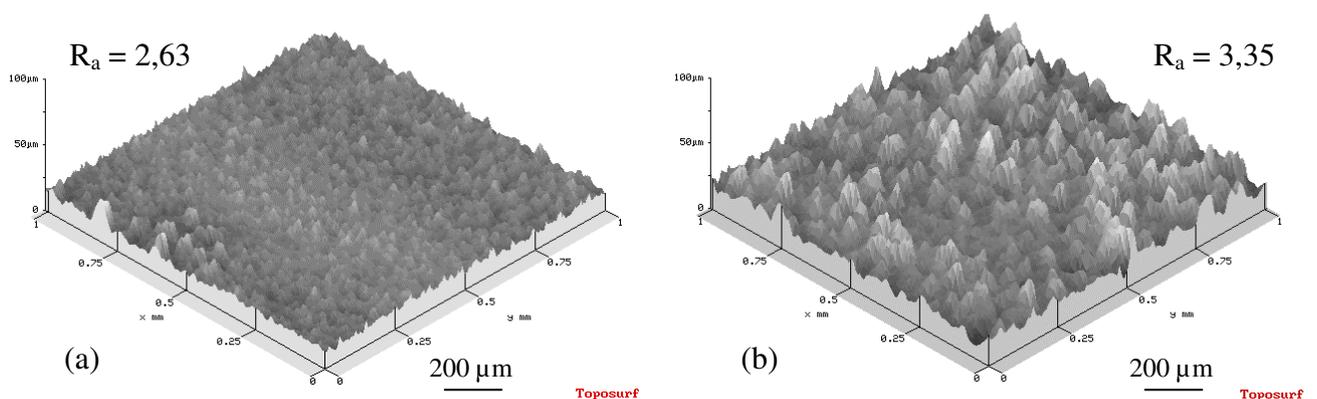


*Fig. III.1.2 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface libre du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu aluminaté*



*Fig. III.1.3 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface libre du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu silicaté*

Des analyses surfométrique et profilométrique réalisées dans les deux zones montrent que les zones A ont une rugosité plus faible ( $R_a = 2,63$ ) (**Fig. III.1.4 (a)**) que celle des zone B ( $R_a = 3,35$ ) (**Fig. III.1.4 (b)**).



*Fig. III.1.4 : Analyses surfométriques des zones A de couleur blanche (a) et B de couleur rouille (b) du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu silicaté*

En accord avec la littérature (Chap I), l'aspect de la surface du revêtement en fin de traitement, pour un alliage donné, dépend du bain électrolytique. Des études antérieures ont montré que les arêtes des pièces peuvent entraîner une activité du courant plus intense dans les bords de ces dernières [1, 2]. Par conséquent, en raison de la coloration claire (zone A) que prennent les bords de la pièce

traînée en milieu silicate, nous pouvons d'ores et déjà dire que la surface du revêtement tend à se recouvrir de cristaux clairs au cours du traitement. Des résultats d'analyses chimiques EDX des différentes zones des surfaces sont donnés dans le paragraphe consacré à la caractérisation par MEB.

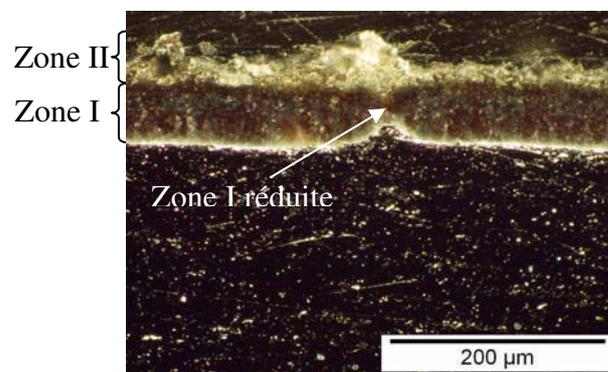
### III.1.1.2. Observations MO des coupes transversales des revêtements

Pour chaque type de traitement (bain aluminaté et bain silicaté), les observations sur coupes transversales ont été réalisées au bord et au centre de la pièce, afin de comparer les épaisseurs et les morphologies des revêtements relatifs à ces endroits. Les valeurs des épaisseurs sont précisées dans le paragraphe consacré à l'analyse MEB.

Quel que soit le bain utilisé, les revêtements sont plus épais aux bords qu'aux centres de la pièce compte tenu de l'activité plus intense du courant.

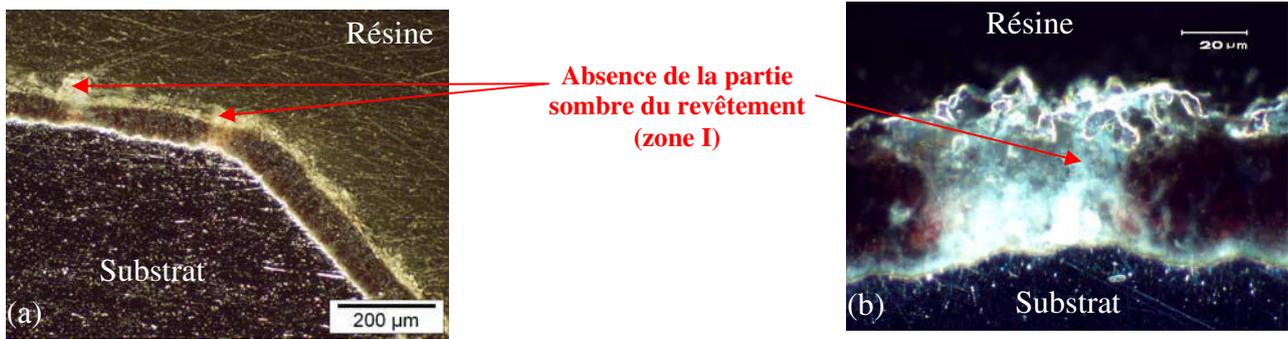
#### *Bain aluminaté*

L'observation MO du revêtement, réalisée au centre de la pièce, révèle distinctement deux zones dans le revêtement : une zone sombre en profondeur (zone I) correspondant à la couche dite dense et une autre de teinte plus claire en surface (zone II) correspondant à la couche dite poreuse (**Fig. III.1.5**). Le liseré clair observé côté interface pourrait s'expliquer par la présence d'un relief créé lors du polissage et consécutif à une différence de dureté entre le revêtement et le substrat.



*Fig. III.1.5 : Micrographie coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu aluminaté : observation au centre de la pièce*

Au cours de nos observations, nous avons pu noter la présence de sites où la partie sombre du revêtement (zone I) est soit réduite (Fig. III.1.5) soit quasiment absente (**Fig. III.1.6 (a) et (b)**). Ces dernières se trouvent le plus souvent dans les bords de la pièce (Fig. III.1.6 (a)) mais peuvent être également présentes dans le centre (Fig. III.1.6 (b)).

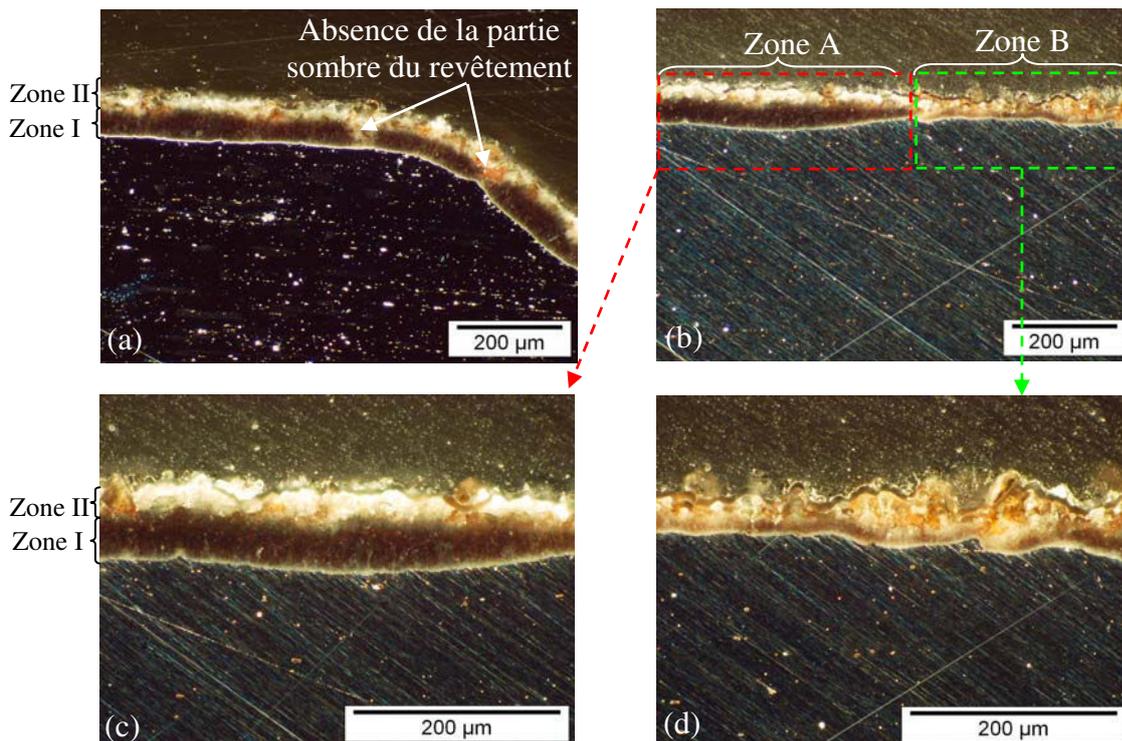


**Fig. III.1.6 :** Micrographies coupes transversales du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu aluminaté : observation au bord (a) et au centre (b) de la pièce

Sur la Fig. III.1.5, la réduction de l'épaisseur de la zone I du revêtement peut être due à la présence de précipités dans le substrat, qui ralentissent la croissance du revêtement. Par contre, sur les Fig. III.1.6 (a) et (b), nous observons la disparition de la zone I au profit de la zone II.

#### Bain silicate

Les micrographies relatives au bord et au centre de la pièce sont données respectivement sur les **Fig. III.1.7 (a)** et **(b)**. Les **Fig. III.1.7 (c)** et **(d)** sont des agrandissements de zones de la Fig. III.1.7 (b).



**Fig. III.1.7 :** Micrographies coupes transversales du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu silicaté : observations au bord (a) et au centre (b - d) de la pièce

Dans le bord de la pièce (Fig. III.1.7 (a)), le revêtement présente une épaisseur assez uniforme, avec une partie interne sombre (zone I) et une partie externe claire (zone II). Cependant, comme dans le cas du traitement en milieu aluminaté, on note des endroits où la partie sombre du revêtement est réduite ou absente et où la surface prend parfois une coloration rouille (Fig. III.1.7 (a)).

Dans le centre de la pièce, l'épaisseur du revêtement est très hétérogène (Fig. III.1.7 (b)). Des agrandissements des zones de la surface recouvertes de cristaux de teinte claire (zones A) (Fig. III.1.7 (c)) et de teinte rouille (zones B) (Fig. III.1.7 (d)) montrent qu'en dessous des zones A, le revêtement est plus épais, plus uniforme et se compose d'une partie sombre (zone I) et d'une partie claire en surface (zone II). De plus l'interface revêtement / substrat est assez régulière. En revanche, le revêtement sous-jacent aux zones B (non recouverte de cristaux blancs) est très hétérogène. La zone I du revêtement est moins visible et la zone II en surface est très irrégulière.

L'hétérogénéité de la morphologie du revêtement montre que sa croissance ne se fait pas de façon uniforme sur toute la surface de la pièce. Une plus forte activité locale du courant dans les zones A pourrait être à l'origine de la croissance plus rapide du revêtement.

Pour conclure cette partie de l'étude, nous pouvons dire que la composition chimique du bain joue un rôle prépondérant sur la vitesse de croissance du revêtement. Pour les transformations à 950 Hz dans la solution silicate, la durée du traitement et surtout les paramètres électriques ne permettent pas d'obtenir un revêtement homogène contrairement au bain aluminaté.

### **III.1.2. Influence de la fréquence et de la densité de courant : *transformations en quatre séquences***

Cette étude a été également réalisée sur les deux alliages 2214-T6 et 7050-T74 dans le bain silicate uniquement. Pour une fréquence et une densité de courant données, les revêtements formés sur les deux alliages ont le même aspect. A titre d'exemple, nous présentons les résultats d'analyse de l'alliage 2214-T6.

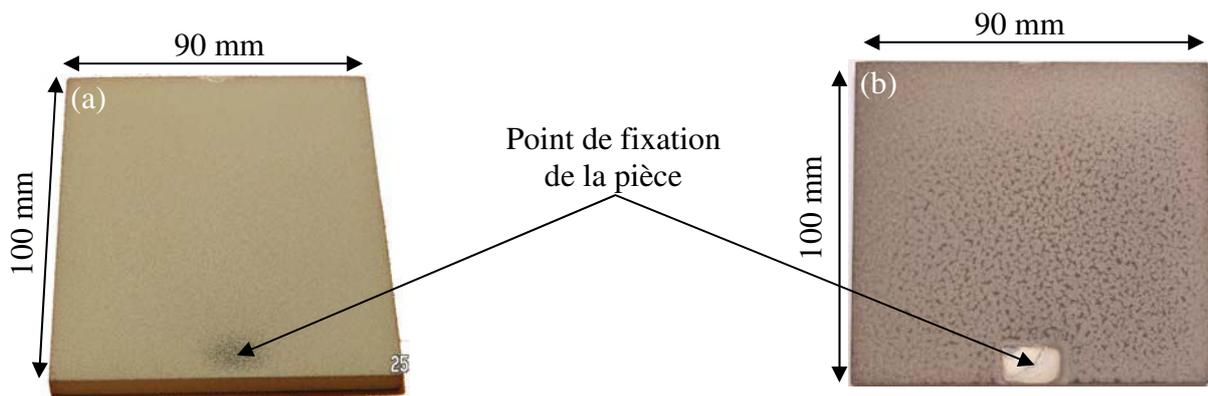
#### **III.1.2.1. Influence de la fréquence du courant**

Les conditions de traitement sont rappelées dans le **Tableau III.1.2** ci-dessous. Les représentations schématiques des formes d'onde de courant pour chaque séquence sont données dans le chapitre II.

Substrat	Alliages 2214-T6 et 7050-T74													
Fréquence (f)	100 Hz (bain silicate)													
Séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	130	65	50	24	10	11	1	24	20	10	20	240,50	357,50	<b>0,673</b>
2	120	62,4	52	24	8	11	1	24	22	10	12	243,36	306,00	<b>0,795</b>
3	120	66	55	24	6	10	1	24	25	10	6	277,20	276,00	<b>1,004</b>
4	170	93,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	411,40	357,00	<b>1,152</b>
Fréquence (f)	950 Hz (bain silicate)													
Séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	130	65	50	24	10	11	1	24	20	10	20	25,32	37,63	<b>0,673</b>
2	120	62,4	52	24	8	11	1	24	22	10	12	25,62	32,21	<b>0,795</b>
3	120	66	55	24	6	10	1	24	25	10	6	29,18	29,05	<b>1,004</b>
4	170	93,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	43,31	37,58	<b>1,152</b>

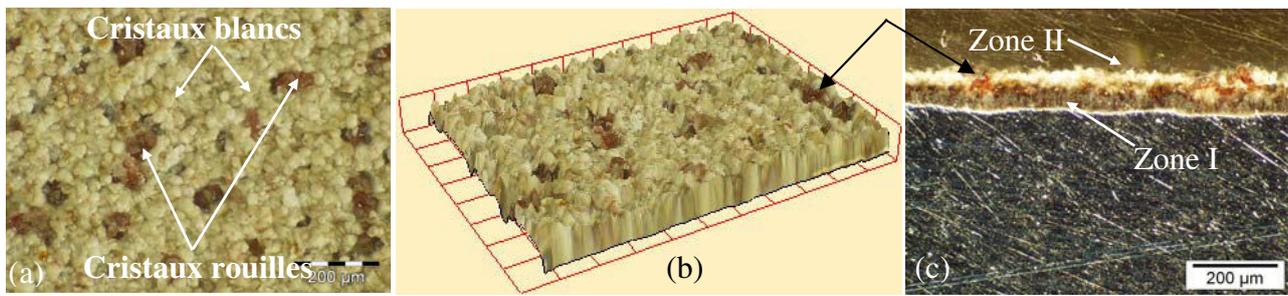
*Tableau III.1.2 : Conditions opératoires pour les traitements avec une densité moyenne de courant : 67,3 A.dm<sup>-2</sup>)*

Les photographies des pièces après traitement à 100 Hz (**Fig. III.1.8 (a)**) et 950 Hz (**Fig. III.1.8 (b)**) montrent clairement l'influence de la fréquence du courant sur l'aspect de la surface du revêtement. Pour des paramètres électriques identiques et une même durée de traitement, à 100 Hz, la surface du revêtement est claire, tandis qu'à 950 Hz, elle a un aspect tacheté, plus accentué au centre de la pièce.

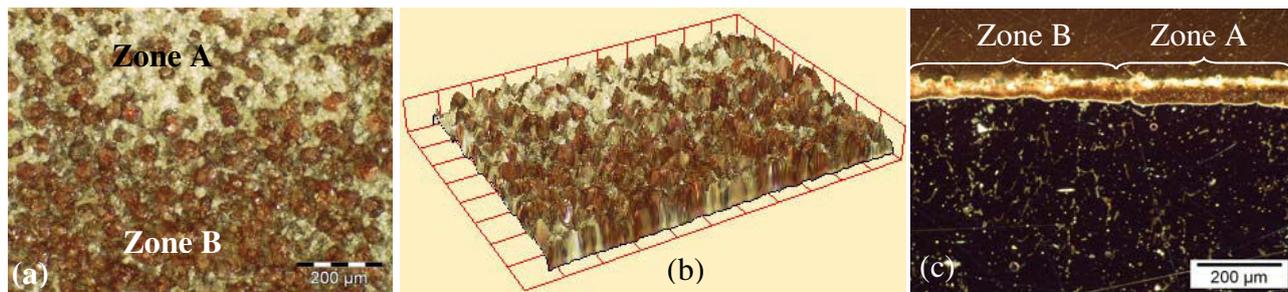


*Fig. III.1.8 : Photographies des pièces d'alliage 2214-T6 après transformation OMA En quatre séquences dans le bain silicate à 100 Hz (a) et 950 Hz (b)*

Les reconstructions 2D et 3D des surfaces ainsi que les micrographies des coupes transversales des revêtements formés à 100 Hz et 950 Hz sont données respectivement sur les **Fig. III.1.9 (a à c)** et **Fig. III.1.10 (a à c)**. Ces micrographies ont été effectuées au centre des pièces traitées.



*Fig. III.1.9 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface libre du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz et micrographie de sa coupe transversale*



*Fig. III.1.10 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface libre du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 950 Hz et micrographie de sa coupe transversale*

A 100 Hz, la plus grande partie de la surface du revêtement est recouverte de cristaux clairs avec ici et là quelques cristaux de couleur rouille (Fig. III.1.9 (a et b)). Sur la micrographie de la coupe transversale (Fig. III.1.9 (c)) on note que l'épaisseur du revêtement est assez homogène et se compose d'une partie sombre interne (zone I) et d'une partie claire externe (zone II), avec une interface revêtement / substrat assez régulière.

La transformation à 950 Hz entraîne la formation d'un revêtement très hétérogène et globalement moins épais. En dessous des zones recouvertes de cristaux clairs (zone A), le revêtement est assez homogène et son interface avec le substrat est assez régulière. Par contre, sous les zones composées de cristaux rouilles (zones B), on note une très grande hétérogénéité du revêtement, qui est globalement plus fin.

Ce type de surface a été déjà décrit dans le paragraphe III.1.1 concernant la transformation de l'alliage 7050-T74 avec les mêmes conditions de traitement que ceux de l'alliage 2214-T6 (Tableau III.1.2).

Ces transformations en milieu silicate révèlent une corrélation très forte entre l'aspect de surface et la morphologie du revêtement sous-jacent. Un revêtement dont la surface est quasiment recouverte de cristaux blancs est composé des deux couches et présente une épaisseur plus élevée et plus homogène. Ce type de revêtement est obtenu avec la fréquence de 100 Hz, dans les conditions de traitement mentionnées dans le Tableau III.1.2.

### III.1.2.2. Influence de la densité de courant

Deux densités moyennes de courant ont été choisies :  $40,1 \text{ A.dm}^{-2}$  et  $67,3 \text{ A.dm}^{-2}$ . Les transformations OMA ont été réalisées avec la fréquence de 100 Hz. Les conditions opératoires sont rappelées dans les **Tableaux III.1.3** et **III.1.4**.

Substrats	Alliages 2214-T6 et 7050-T74													
Fréquence (f)	100 Hz (bain silicate)													
Séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	80	40	50	24	10	11	1	24	20	10	20	148	220	<b>0,673</b>
2	75	39	52	24	8	11	1	24	22	10	12	152,10	191,25	<b>0,795</b>
3	75	41,25	55	24	6	10	1	24	25	10	6	173,25	172,50	<b>1,004</b>
4	90	49,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	217,80	189	<b>1,152</b>

*Tableau III.1.3 : Conditions opératoires pour la transformation avec une densité moyenne de courant de  $40,1 \text{ A.dm}^{-2}$*

Substrat	Alliages 2214-T6 et 7050-T74													
Fréquence (f)	100 Hz (bain silicate)													
Séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	130	65	50	24	10	11	1	24	20	10	20	240,50	357,50	<b>0,673</b>
2	120	62,4	52	24	8	11	1	24	22	10	12	243,36	306,00	<b>0,795</b>
3	120	66	55	24	6	10	1	24	25	10	6	277,20	276,00	<b>1,004</b>
4	170	93,5	55	24	4	10	1	24	27	10	10	411,40	357,00	<b>1,152</b>

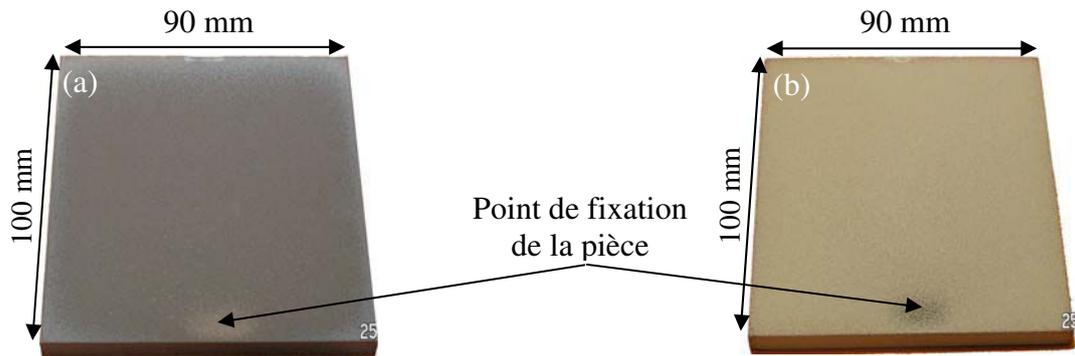
*Tableau III.1.4 : Conditions opératoires pour les transformations avec une densité moyenne de courant de  $67,3 \text{ A.dm}^{-2}$*

#### Remarque

*La phase d'autorégulation a été observée uniquement dans le cas du traitement effectué à  $67,3 \text{ A.dm}^{-2}$ .*

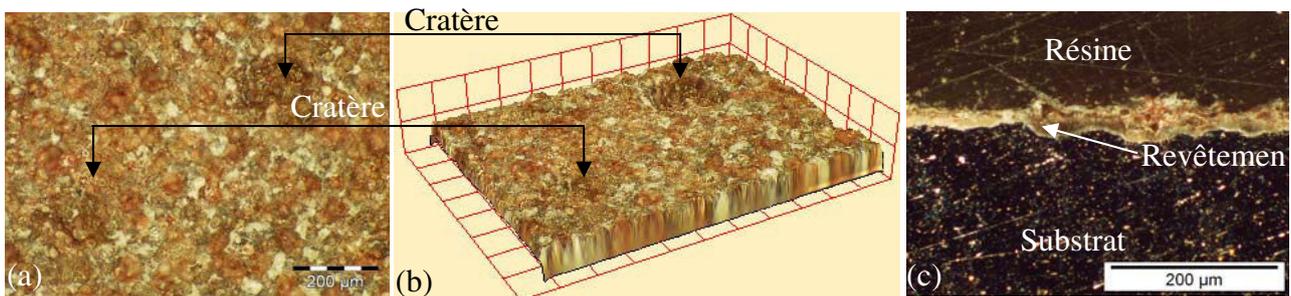
Les photographies des pièces d'alliage 2214-T6 après transformation OMA à  $40,1 \text{ A.dm}^{-2}$  et  $67,3 \text{ A.dm}^{-2}$  sont données respectivement sur les **Fig. III.1.12 (a)** et **(b)**. Pour une durée de traitement de 48 minutes en quatre séquences dans la solution silicate, la couleur de la surface du revêtement évolue considérablement avec la densité de courant. Pour une densité moyenne de courant de  $40,1$

$A.dm^{-2}$ , la surface du revêtement présente, dans l'ensemble, une couleur sombre (Fig. III.1.12 (a)), tandis que pour une densité de  $67,3 A.dm^{-2}$ , elle devient plus claire (Fig. III.1.12 (b)).

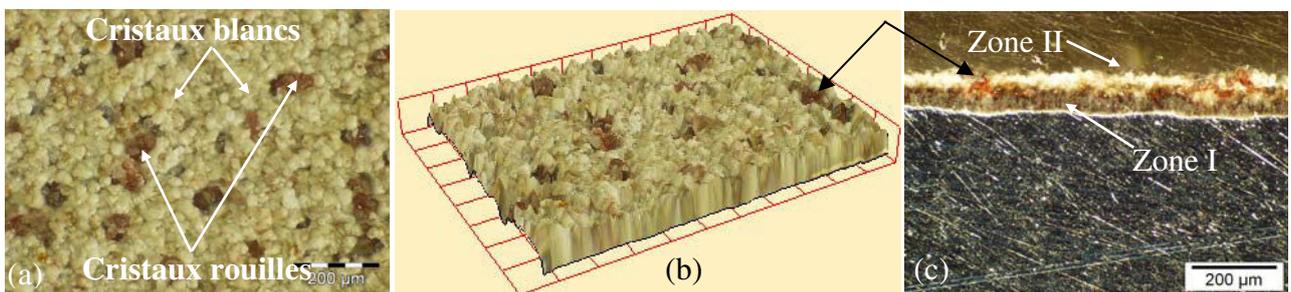


*Fig. III.1.12 : Photographies des pièces d'alliage 2214-T6 après transformation OMA en quatre séquences dans le bain silicate avec une densité moyenne de courant de  $40,1 A.dm^{-2}$  (a) et  $67,3 A.dm^{-2}$  (b).*

Les reconstructions 2D et 3D des surfaces ainsi que les micrographies des coupes transversales des revêtements formés avec les densité moyenne de courant de  $40,1 A.dm^{-2}$  et de  $67,3 A.dm^{-2}$ , sont données respectivement sur les **Fig. III.1.13 (a à c)** et **Fig. III.1.14 (a à c)**. Nous rappelons que le revêtement formé avec la densité moyenne de courant de  $67,3 A.dm^{-2}$  a déjà été caractérisé dans le paragraphe III.1.2.1.



*Fig. III.1.13 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 avec  $40,1 A.dm^{-2}$  et micrographie de sa coupe transversale (c)*



*Fig. III.1.14 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 avec  $67,3 A.dm^{-2}$  et micrographie de sa coupe transversale (c)*

Pour une densité moyenne de courant de  $40,1 A.dm^{-2}$ , la surface du revêtement se compose principalement de cristaux de couleur rouille (Fig. III.1.13 (a)). La reconstruction 3D (Fig. III.1.13 (b)) met en évidence de gros cratères (diamètre pouvant être supérieur à  $200 \mu m$ ) à la surface du revêtement. La Fig. III.1.13 (c) montre un revêtement d'épaisseur très hétérogène. Nous pouvons

dire que, dans les conditions de traitement données dans le Tableau III.1.3, une densité de courant de  $40,1 \text{ A.dm}^{-2}$  et une durée de 48 minutes ne sont pas suffisantes pour provoquer la formation de la phase d'autorégulation qui conduit à une homogénéisation de la morphologie du revêtement.

Les traitements en quatre séquences ont constitué une première approche dans le choix des paramètres de traitement pour l'obtention d'un revêtement de bonne qualité. Ces études nous ont permis d'estimer l'influence de certains paramètres du traitement tels que la composition chimique du bain, la fréquence et la densité de courant. Les transformations en milieu silicate, ont montré que la fréquence et la densité de courant et probablement leur combinaison sont des paramètres primordiaux. Pour les transformations en quatre séquences, la plus faible fréquence (100 Hz) et la plus grande densité moyenne de courant ( $67,3 \text{ A.dm}^{-2}$ ) semblent être des conditions plus favorables à l'obtention d'un revêtement de qualité. Cependant, est-il toujours nécessaire d'effectuer ce type de traitement ? Ou encore, quels sont les paramètres optimum permettant l'obtention d'un revêtement de qualité ? Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé, dans ce qui suit, des traitements en une seule séquence en adoptant la même méthodologie quant aux analyses.

### III.1.3. Influence de la fréquence de courant, de la durée de traitement et de la phase d'autorégulation sur le revêtement : transformations en une séquence

Cette étude a été réalisée uniquement sur l'alliage 2214-T6 dans le bain silicate.

#### III.1.3.1. Influence de la fréquence du courant

Les deux fréquences utilisées sont 100 Hz et 950 Hz. Les paramètres de traitement sont regroupés dans le **Tableau III.1.5**. Les représentations des formes d'ondes de courant, schématisées à partir des paramètres du tableau III.1.5 ont été données dans le paragraphe II.1.3 (traitements en une séquence).

Substrat	Alliage 2214-T6													
Fréquence (f)	100 Hz (bain silicate)													
Séquence	$I_p$ (A)	$I_n$ (A)	$R = I_n/I_p$ (%)	$t_1$ (%T)	$t_2$ (%T)	$t_3$ (%T)	$t_4$ (%T)	$t_5$ (%T)	$t_6$ (%T)	$t_7$ (%T)	Durée (min)	$q_n$ (A.ms)	$q_p$ (A.ms)	$q_n/q_p$
1	75	44,25	59	6	26	3	3	3	55	3	100	256,65	228,75	<b>1,122</b>
Fréquence (f)	950 Hz (bain silicate)													
Séquence	$I_p$ (A)	$I_n$ (A')	$R = I_n/I_p$ (%)	$t_1$ (%T)	$t_2$ (%T)	$t_3$ (%T)	$t_4$ (%T)	$t_5$ (%T)	$t_6$ (%T)	$t_7$ (%T)	Durée (min)	$q_n$ (A.ms)	$q_p$ (A.ms)	$q_n/q_p$
1	75	44,25	59	24	4	10	1	24	27	10	100	20,49	16,58	<b>1,236</b>

*Tableau III.1.5 : Conditions opératoires pour la transformation de l'alliage 2214-T6 à 100 Hz et 950 Hz*

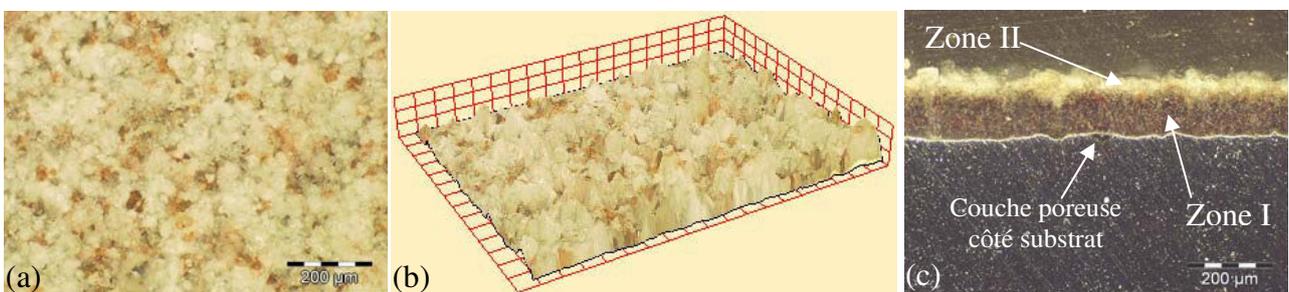
### Remarques

Quelle que soit la fréquence du courant, les rapports des quantités de charges ( $q_n / q_p$ ) sont supérieurs à 1 et du même ordre de grandeur. Au court du traitement avec la fréquence de 100 Hz, nous avons vu apparaître, après 45 minutes, la phase **d'autorégulation**.

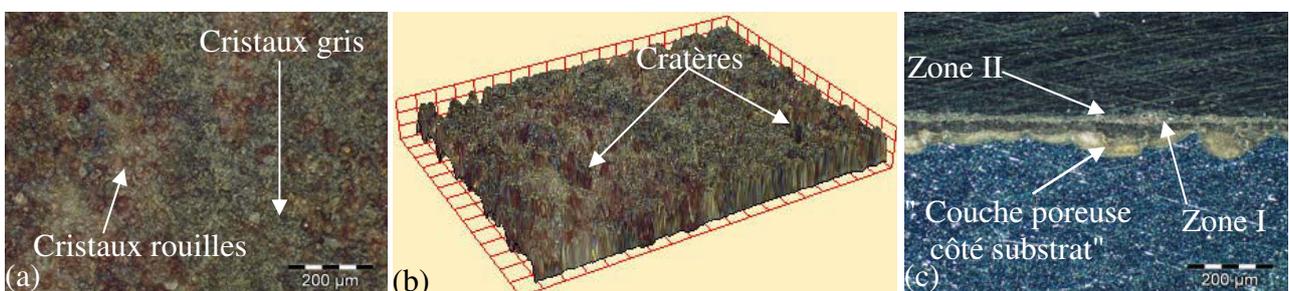
Dans le cas du traitement à 950 Hz, après 30 minutes, nous n'observons plus de décharges à la surface de la pièce mais, nous avons préféré continuer le traitement jusqu'à 100 minutes afin de conserver la même durée de traitement pour les deux fréquences.

Les reconstitutions 2D et 3D de surface ainsi que la micrographie coupe transversale du revêtement formé à 100 Hz sont données sur les **Fig. III.1.15 (a) à (c)**. Celles du revêtement obtenu à 950 Hz sont regroupées sur les **Fig. III.1.16 (a) à (c)**.

A 100 Hz, la surface est quasiment recouverte de cristaux blancs (Fig. III.1.15 (a)). La reconstruction 3D (Fig. III.1.15 (b)) montre une rugosité assez homogène et faible. L'observation de la coupe transversale (Fig. III.1.15 (c)) montre que le revêtement est d'épaisseur quasi homogène avec une partie claire en surface (zone II) et une partie sombre interne (zone I). Au cours des observations MO, nous avons pu noter en certains endroits de l'interface revêtement / substrat, un début de croissance d'une couche que nous appellerons par la suite "couche poreuse côté substrat". Cette dernière est peu visible sur la Fig. III.1.15 (c) en raison de la taille de l'image.



**Fig. III.1.15 :** Reconstitutions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz et micrographie de sa coupe transversale (c)



**Fig. III.1.16 :** Reconstitutions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 950 Hz et micrographie de sa coupe transversale (c)

Dans le cas du traitement à 950 Hz, la surface du revêtement se compose de cristaux de couleurs grise et rouille (Fig. III.1.16 (a)). La reconstitution 3D de la surface fait apparaître de nombreux cratères (Fig. III.1.16 (b)). L'observation de la coupe transversale montre que le revêtement est globalement plus fin, très hétérogène et que la zone II de surface est pratiquement absente (Fig. III.1.16 (c)). On note également la présence d'une grande proportion de "couche poreuse côté substrat" qui, par endroits, est beaucoup plus épaisse que la zone I du revêtement.

Cette étude montre clairement que le traitement à 100 Hz conduit à la formation d'un revêtement plus épais et plus homogène qu'à 950 Hz. En ce qui concerne la fraction de la "couche poreuse côté substrat", elle est beaucoup plus importante dans le cas du traitement à 950 Hz.

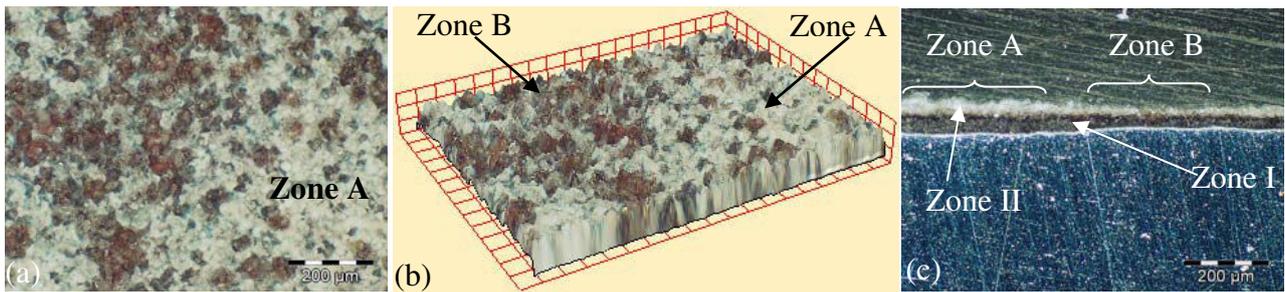
### **III.1.3.2. Influence de la durée du traitement et de la phase d'autorégulation**

Afin d'appréhender l'influence de la phase dite d'autorégulation sur la morphologie du revêtement, nous avons effectué un traitement à **100 Hz** pendant 45 minutes (au lieu de 100 min) ce qui supprime l'étape d'autorégulation. Dans le cas du traitement à **950 Hz**, nous avons stoppé le traitement au bout de **30 minutes**. Cette durée permet de supprimer la période sans décharges visibles à la surface de la pièce. Les conditions de traitement sont toujours celles du **Tableau III.2.5** exceptées les durées des traitements.

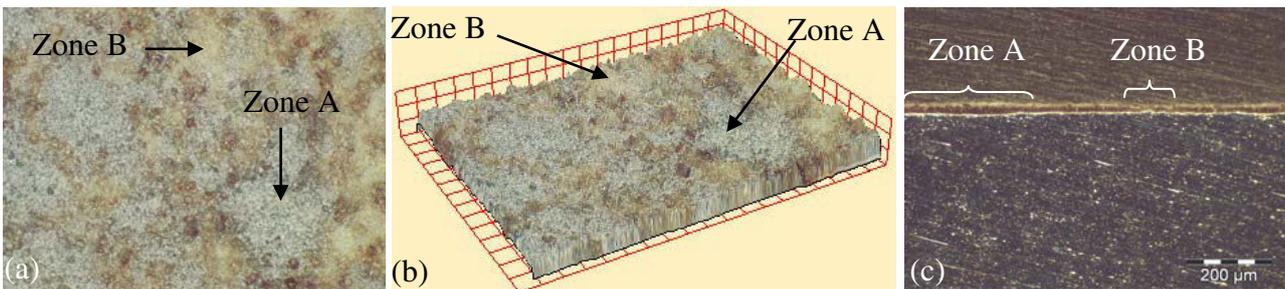
Les reconstructions 2D et 3D de la surface ainsi que la micrographie coupe transversale du revêtement formé à 100 Hz sont données sur les **Fig. III.1.17 (a à c)**. Les micrographies correspondant au traitement à 950 Hz sont regroupées sur les **Fig. III.1.18 (a à c)**.

Dans le cas du traitement à 100 Hz, lorsqu'on supprime la phase d'autorégulation, la surface des revêtements se compose de zones A (cristaux clairs) et de zones B (cristaux rouilles) (Fig. III.1.17 (a et b)). Sur la coupe transversale (Fig. III.1.17 (c)), on remarque que la suppression de la phase d'autorégulation entraîne d'une part la disparition de la "couche poreuse côté substrat" et d'autre part, la modification de la morphologie du revêtement. On note des régions A où le revêtement est plus épais et des zones B voisines dans lesquelles le revêtement a une épaisseur plus faible.

Dans le cas du traitement à 950 Hz, la réduction de sa durée entraîne également la disparition de la "couche poreuse côté substrat" et une modification de l'aspect de la surface semblable à celle décrite ci-dessus, à l'exception de la couleur (Fig. III.1.18 (a) et (b)). On distingue également des régions A et B sur la coupe transversale du revêtement (Fig. III.1.18 (c)).



*Fig. III.1.17 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz – 45 min et micrographie de sa coupe transversale (c)*



*Fig. III.1.18 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 950 Hz – 30 min et micrographie de sa coupe transversale (c)*

Cette étude montre que la phase d'autorégulation augmente et homogénéise l'épaisseur du revêtement dans le cas du traitement à 100 Hz. Cependant, la durée de cette phase est un paramètre important à déterminer afin d'éviter la formation de la "couche poreuse côté substrat".

### III.1.4. Influence du rapport $q_n/q_p$ : transformations en une séquence

Deux types de séquences ont été choisis pour le traitement de l'alliage 2214-T6 dans le bain silicate. Ces séquences se différencient par la forme d'onde du courant (voir annexes) et donc par le rapport  $q_n/q_p$ . La fréquence choisie pour ce traitement est de 100 Hz. Les conditions de traitement sont données dans le **Tableau III.1.6**.

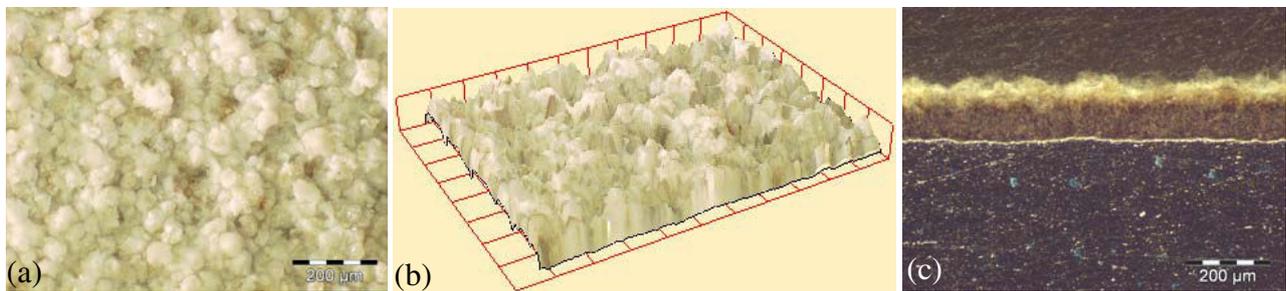
Substrat	Alliage 2214-T6													
Fréquence (f)	100 Hz													
Séquence	$I_p$ (A)	$I_n$ (A)	$R = I_n/I_p$ (%)	$t_1$ (%T)	$t_2$ (%T)	$t_3$ (%T)	$t_4$ (%T)	$t_5$ (%T)	$t_6$ (%T)	$t_7$ (%T)	Durée (min)	$q_n$ (A.ms)	$q_p$ (A.ms)	$q_n/q_p$
Type 1	75	44,25	59	6	26	3	3	3	55	3	120	256,65	228,75	1,122
Type 2	75	36	48	6	33	3	3	3	47	3	120	180	281,25	0,640

*Tableau III.1.6 : Conditions opératoires pour la transformation de l'alliage 2214-T6 avec les séquences de type 1 ( $q_n > q_p$ ) et de type 2 ( $q_n < q_p$ )*

### Remarque

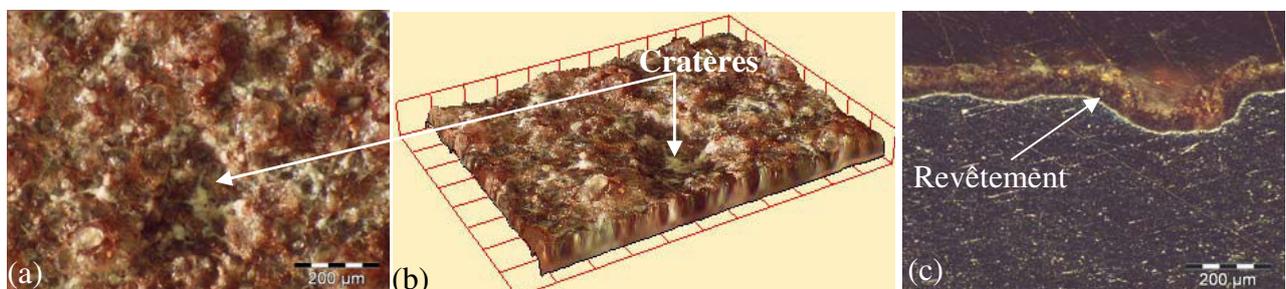
Au cours du traitement de la pièce avec la séquence de type 1 ( $q_n > q_p$ ), la phase d'auto régulation est atteinte au bout de 40 minutes. En revanche, cette phase d'auto régulation n'est jamais apparue pour le traitement réalisé avec la séquence de type 2 ( $q_n < q_p$ ). Voir les photographies chapitre II, paragraphe II.2.1, Fig. II.8 et II.9.

La surface du revêtement formé avec la séquence de type 1 ( $q_n > q_p$ ) est entièrement recouverte de cristaux clairs (Fig. III.1.19 (a)). La reconstruction 3D ne montre aucune cavité en surface (Fig. III.1.19 (b)). Le revêtement est uniformément composé de la partie sombre interne plus épaisse que la partie claire en surface (Fig. III.1.19 (c)).



*Fig. III.1.19 : Reconstitutions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 avec la séquence de type 1 ( $q_n > q_p$ ) et micrographie de sa coupe transversale (c)*

Le traitement avec la séquence de type 2 ( $q_n < q_p$ ) entraîne en revanche la formation d'un revêtement dont la surface se compose quasiment de cristaux de couleur rouille (Fig. III.1.20 (a)). Cette dernière présente également de nombreux cratères dont le diamètre peut être supérieur à 200 μm (Fig. III.1.20 (b)). Le revêtement est plus fin, plus hétérogène et ne se compose que de sa partie sombre (Fig. III.1.20 (c)).



*Fig. III.1.20 : Reconstitutions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 avec la séquence de type 1 ( $q_n < q_p$ ) et micrographie de sa coupe transversale (c)*

Cette étude met encore une fois en évidence l'importance de la phase d'autorégulation sur la qualité du revêtement. La condition nécessaire mais pas suffisante à l'obtention de la phase d'autorégulation est le rapport  $q_n/q_p > 1$ .

### III.1.5. Influence de la nature du substrat : transformations en une séquence

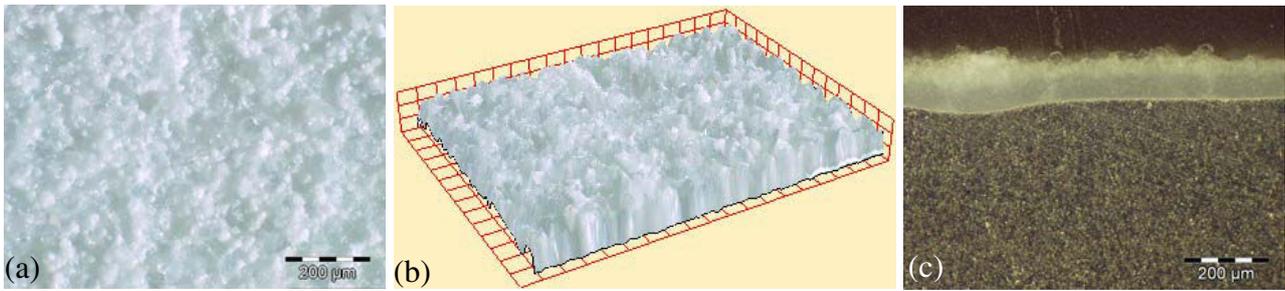
Les trois matériaux étudiés (aluminium, alliages 2214-T6 et 7050-T74) ont été traités en milieu silicate dans les conditions regroupées dans le **Tableau III.1.7**. Dans ces conditions de traitement, la phase d'autorégulation apparaît après une durée de traitement comprise entre 40 et 45 min.

Substrats	Aluminium (99,999%), alliages 2214-T6 et 7050-T74													
Fréquence (f)	100 Hz (bain silicate)													
Séquence	I <sub>p</sub> (A)	I <sub>n</sub> (A)	R = I <sub>n</sub> /I <sub>p</sub> (%)	t <sub>1</sub> (%T)	t <sub>2</sub> (%T)	t <sub>3</sub> (%T)	t <sub>4</sub> (%T)	t <sub>5</sub> (%T)	t <sub>6</sub> (%T)	t <sub>7</sub> (%T)	Durée (min)	q <sub>n</sub> (A.ms)	q <sub>p</sub> (A.ms)	q <sub>n</sub> /q <sub>p</sub>
1	75	44,25	59	6	26	3	3	3	55	3	100	256,65	228,75	<b>1,122</b>

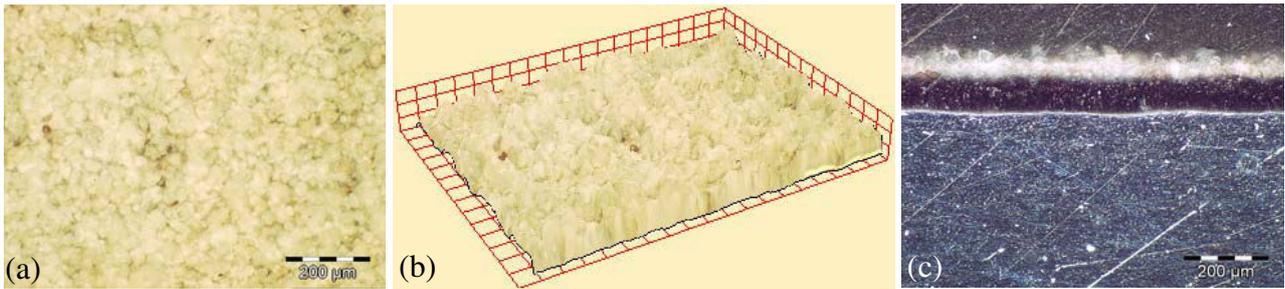
*Tableau III.1.7 : Conditions opératoires pour les transformations de l'aluminium et ses alliages 2214-T6 et 7050-T74*

Les reconstructions 2D et 3D de la surface ainsi qu'une micrographie optique coupe transversale des revêtements formés sur l'aluminium et ses alliages 7050-T74 et 2214-T6 sont données respectivement sur les **Fig. III.1.21 (a à c)**, **Fig. III.1.22 (a à c)** et **Fig. III.1.23 (a à c)**.

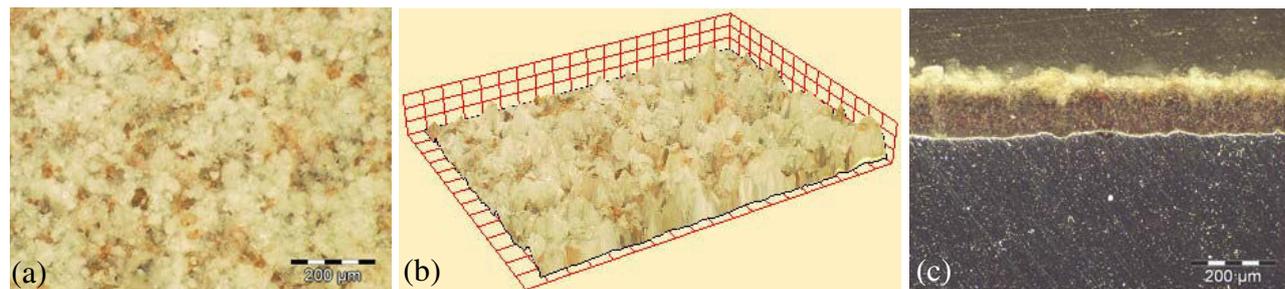
Il apparaît que la couleur de la surface du revêtement, en fin de traitement, dépend de la composition chimique du substrat. Elle évolue d'une teinte très blanche pour l'aluminium vers une couleur de plus en plus rougeâtre avec l'augmentation du pourcentage en cuivre (2214-T6, 4 - 5 % de Cu). Les micrographies des coupes transversales montrent que les revêtements formés sur les trois types de substrat sont assez homogènes et se composent des parties sombres internes et claires en surface.



*Fig. III.1.21 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'aluminium et micrographie de sa coupe transversale (c)*



*Fig. III.1.22 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 et micrographie de sa coupe transversale (c)*



*Fig. III.1.23 : Reconstructions 2D (a) et 3D (b) de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 et micrographie de sa coupe transversale (c)*

### III.1.6. Conclusions

Les études ci-dessus ont montré l'influence d'un certain nombre de paramètres de traitement (nature du bain électrolytique, fréquence et densité du courant, nombre de séquence, rapport  $q_n/q_p$ , durée du traitement) sur la morphologie et l'épaisseur du revêtement formés sur les deux alliages d'aluminium (2214-T6 et 7050-T74).

Nous pouvons conclure, à partir de ces différentes études que :

- les traitements en quatre séquences à 950 Hz en milieu aluminaté entraînent la formation de revêtements plus homogènes que ceux formés en milieu silicate,
- les traitements en quatre séquences à 950 Hz en milieu silicate, dans nos conditions d'étude, ne permettent pas d'obtenir des revêtements homogènes sur les deux alliages,

- les traitements à 100 Hz entraînent la formation des revêtements plus épais quel que soit le nombre de séquences à condition que la phase d'autorégulation soit atteinte au cours du traitement,
- la condition primordiale à l'obtention de la phase d'autorégulation est le rapport  $q_n/q_p > 1$  ; l'autorégulation permet d'homogénéiser l'épaisseur du revêtement si la durée du traitement le permet.

Pour les traitements en milieu silicate, un revêtement homogène se compose de deux parties : une partie claire en surface et une partie sombre en profondeur correspondant respectivement aux couches poreuse et dense. De nombreux jeux de paramètres peuvent conduire à l'obtention d'un tel revêtement. D'après nos études, il n'est pas nécessaire d'effectuer des traitements en quatre séquences pour obtenir un revêtement homogène. Cent minutes de traitement à une fréquence de **100 Hz** avec un rapport  $q_n/q_p$  **supérieur à 1** conduisent à l'obtention d'un tel revêtement.

# **CARACTÉRISATION MEB**

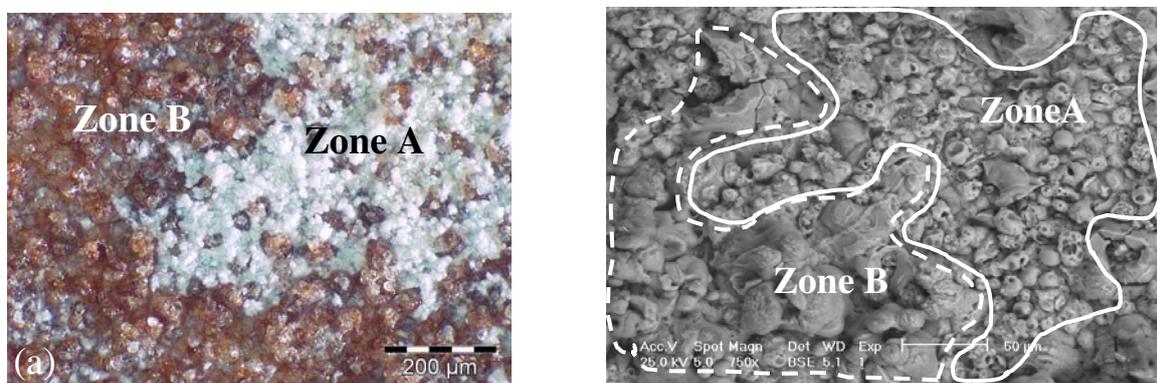
## III.2. STRUCTURATION ET COMPOSITION CHIMIQUE DES REVÊTEMENTS OMA

Par microscopie optique, nous avons pu établir des corrélations entre la couleur de la surface et la morphologie du revêtement sous-jacent (notamment pour les traitements en milieu silicate) en fonction des paramètres de traitement et de la nature du substrat. Nous avons également identifié des défauts (cratères en surface et la "couche poreuse côté substrat") et révélé l'existence de zones dans le revêtement en fonction de leur couleur, qui nécessitent des analyses approfondies.

Les caractérisations MEB ont pour but d'affiner les analyses des revêtements réalisées en microscopie optique afin de révéler, si possible, l'existence d'autres types de caractéristiques dans le revêtement. Elles sont couplées à des analyses chimiques EDX. Les analyses quantitatives WDX à la microsonde de Castaing nous ont permis de tracer les profils de concentration des éléments dans l'épaisseur des revêtements.

### III.2.1. Observations des surfaces libres des revêtements

L'objet de cette analyse est d'établir une corrélation entre l'aspect de la surface du revêtement et l'évolution de la morphologie du revêtement dans son épaisseur. Deux cas sont traités : celui de l'influence de la composition chimique du bain et celui du rapport  $q_n/q_p$ . Un parallèle peut être fait avec les observations MO comme illustré sur la Fig. III.2.1.



*Fig. III.2.1 : Micrographies MO et MEB de la surface libre du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu silicate*

#### III.2.1.1. Influence de la composition chimique du bain sur l'état de surface du revêtement : transformations en quatre séquences

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe III.1.1, nous considérons ici les revêtements obtenus par transformation de l'alliage 7050-T74 en quatre séquences successives dans les bains aluminates et silicates. Les paramètres de traitement ont été rappelés dans le Tableau III.1.1. Les

micrographies MEB des surfaces des revêtements obtenus dans les bains aluminates et silicates sont respectivement données sur les **Fig. III.2.2** et **Fig. III.2.3 à III.2.4**.

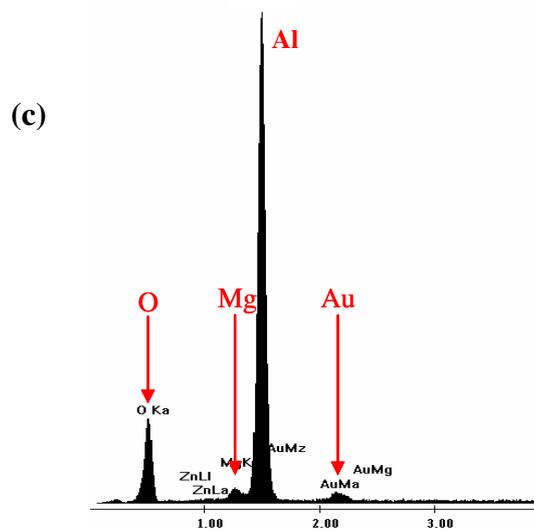
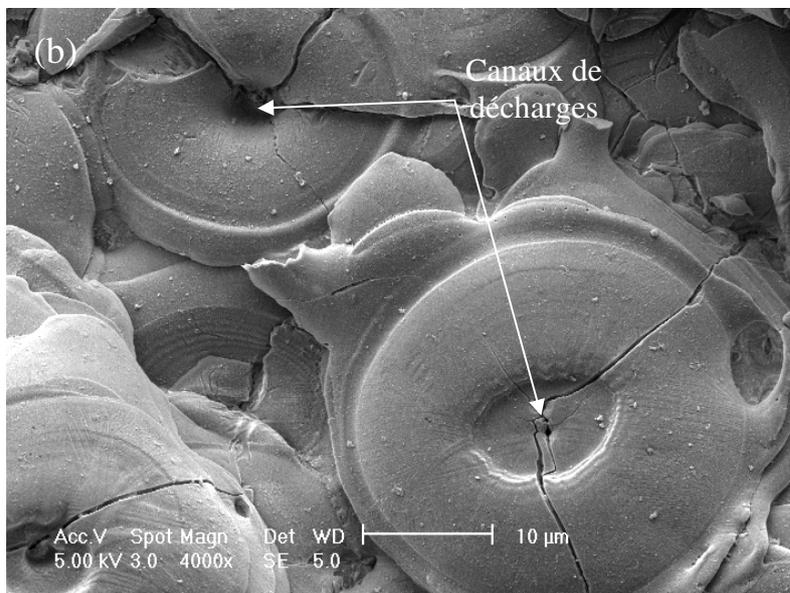
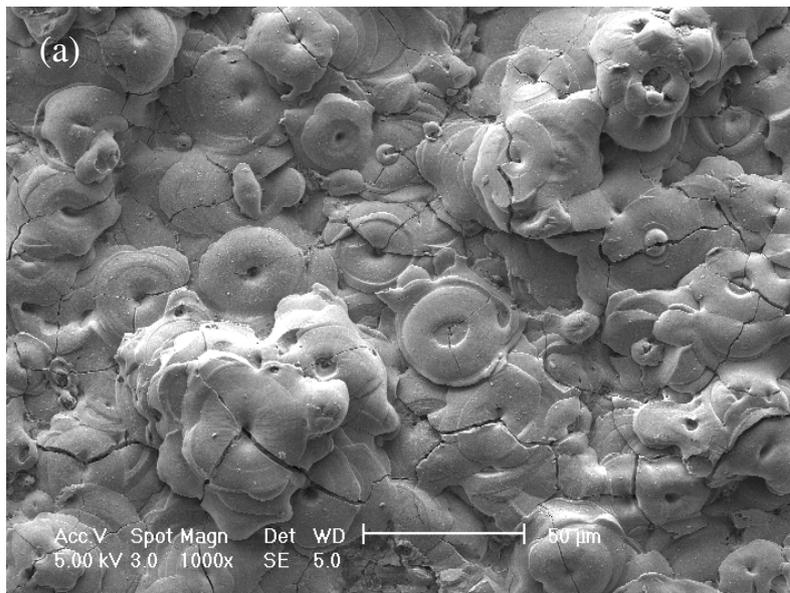
La surface libre du revêtement formé en milieu aluminé présente un aspect granuleux quasi homogène (cf. Fig. III.2.2 (a)). L'agrandissement d'une zone de cette surface libre (cf. Fig. III.2.2 (b)) montre que celle-ci est en fait constituée d'un empilement de disques d'aspect lisse (appelés également "Pancakes" dans les travaux de *Sundararajan et al* [1]). On remarquera toutefois que dans leur grande majorité, ces disques sont fissurés. Cette dégradation résulte probablement des contraintes dues aux variations de volume au cours de traitement et/ou des contraintes thermiques engendrées par les décharges. Au centre des disques, on note la présence de cavités, qui, d'après *Sundararajan*, sont des canaux de décharge dans lesquels, l'aluminium fondu s'oxyde puis est projeté en surface où il se solidifie sous forme de disques ("Pancakes").

L'analyse chimique de la surface montre que les disques sont essentiellement constitués d'Al et d'O (Fig. III.2.2 (c)). Nous pouvons donc supposer que les éléments phosphore (P) et sodium (Na) contenus dans le bain ne participent pas à leur formation.

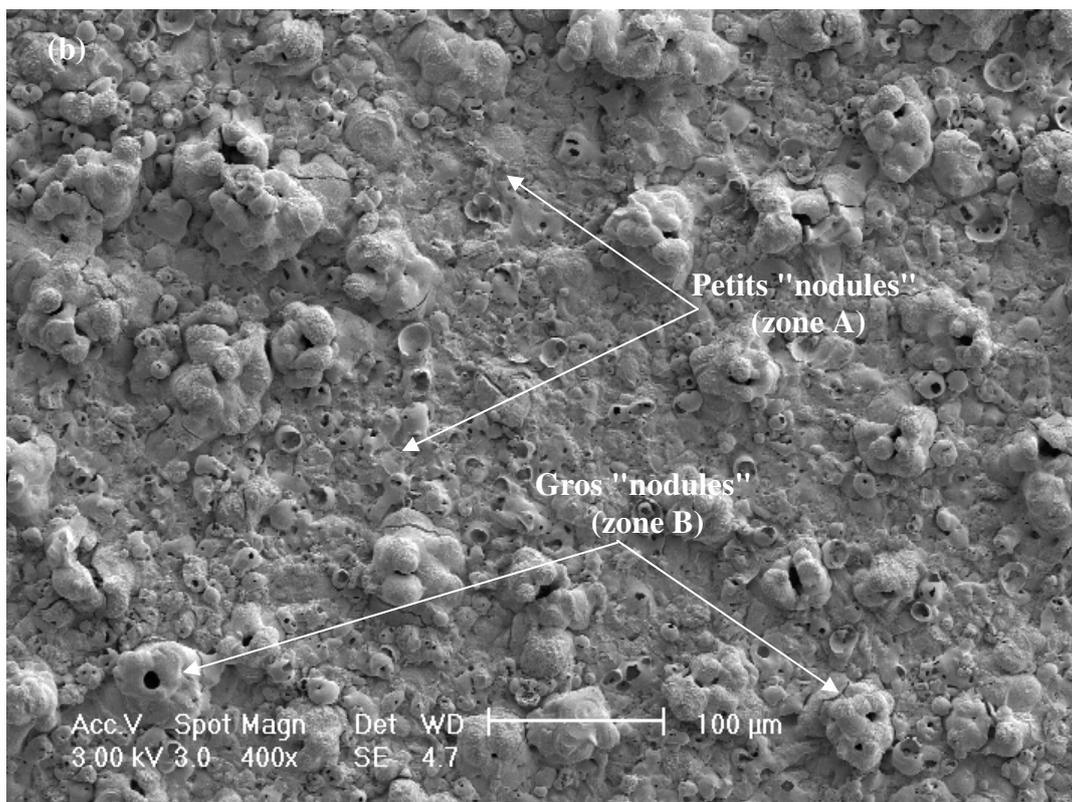
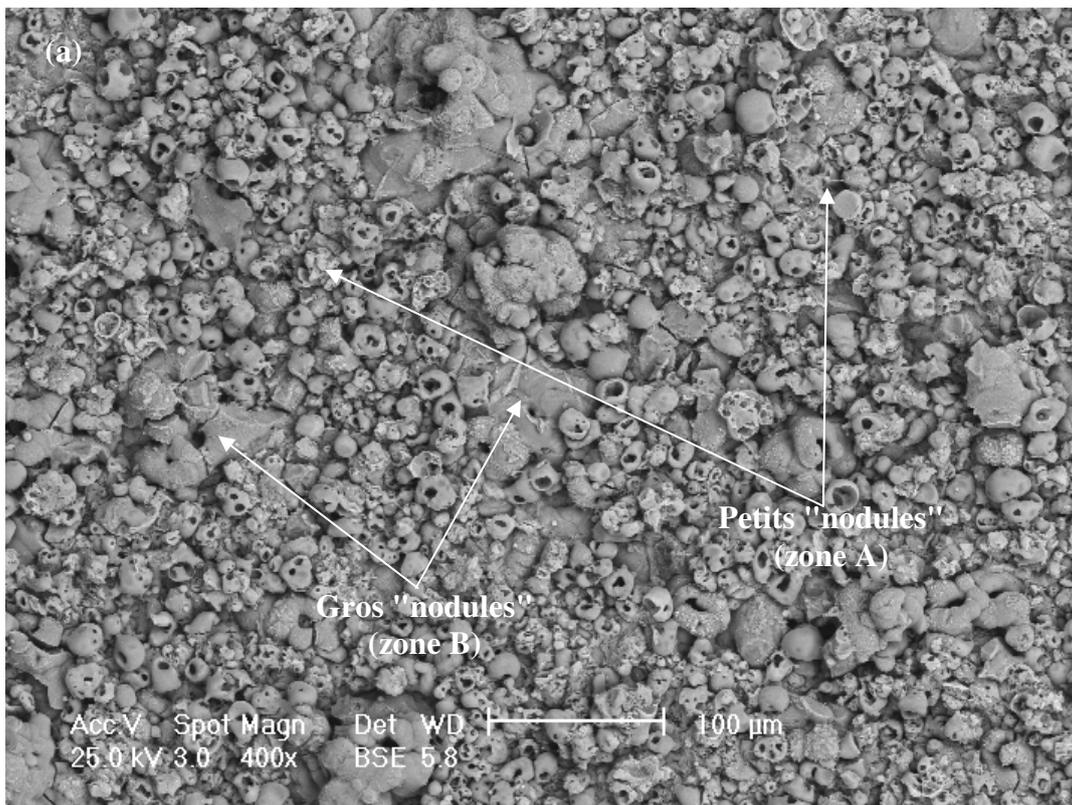
En ce qui concerne la transformation en milieu silicaté (cf. Fig. III.2.3), la surface du revêtement présente deux aspects : des zones de faible rugosité constituées de petits "nodules" très poreux, d'un aspect spongieux (zone A) et des zones plus en relief composées de gros "nodules" présentant en leur centre une cavité appelée "canal de décharge" (zone B) [3]. Nous rappelons que en microscopie optique les zones A correspondent aux surfaces couvertes de cristaux clairs et les zones B de cristaux de couleur rouille (cf. paragraphe III.1.1).

Les proportions de ces différentes zones évoluent en fonction de l'avancement du processus d'oxydation. La zone spongieuse est prédominante aux bords de la pièce (Fig. III.2.3 (a) et III.2.4) où la cinétique de croissance est plus avancée (revêtement plus épais). En revanche, au milieu de la pièce où le revêtement est plus fin, la proportion des gros "nodules" augmente (Fig. III.2.2 (b) et III.2.4). Au cours du traitement, la phase spongieuse aplanit la surface du revêtement en recouvrant partiellement ou totalement les gros "nodules" fissurés.

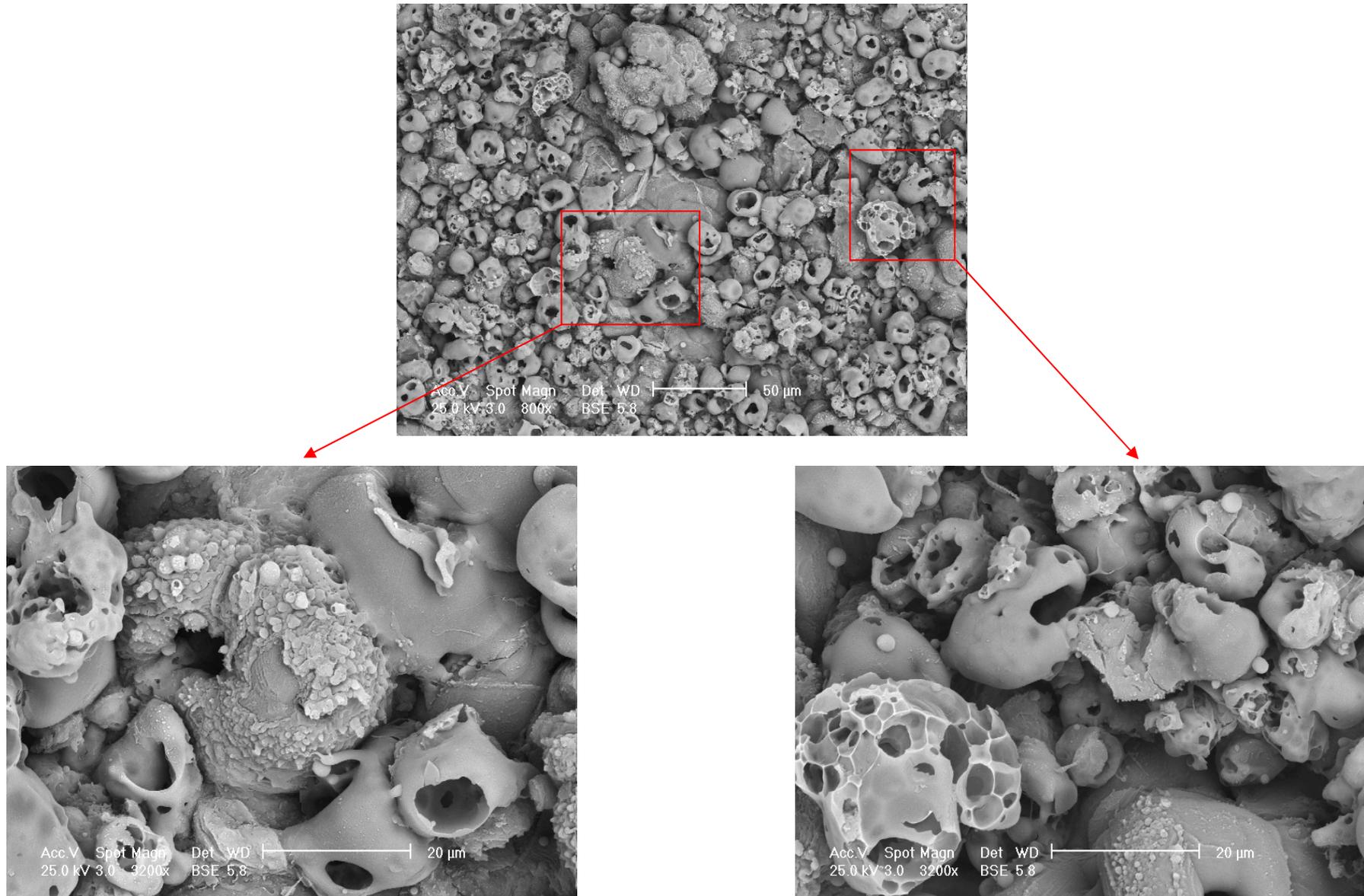
Les analyses chimiques EDX des zones A et B sont données respectivement sur la **Fig. III.2.5**. Ces analyses montrent que les zones A de la surface renferment un fort pourcentage d'éléments chimiques provenant du bain électrolytique (Si, Na et K) tandis que les zones B sont principalement composées d'Al et d'O avec un plus faible pourcentage d'éléments du bain à la surface des gros "nodules". Cette étude montre que la composition chimique du bain détermine la morphologie de surface du revêtement. Dans le cas du traitement en milieu silicaté, la morphologie de la surface évolue au cours du traitement et tend vers un aspect spongieux constitué de petits "nodules" enrichis en éléments du bain.



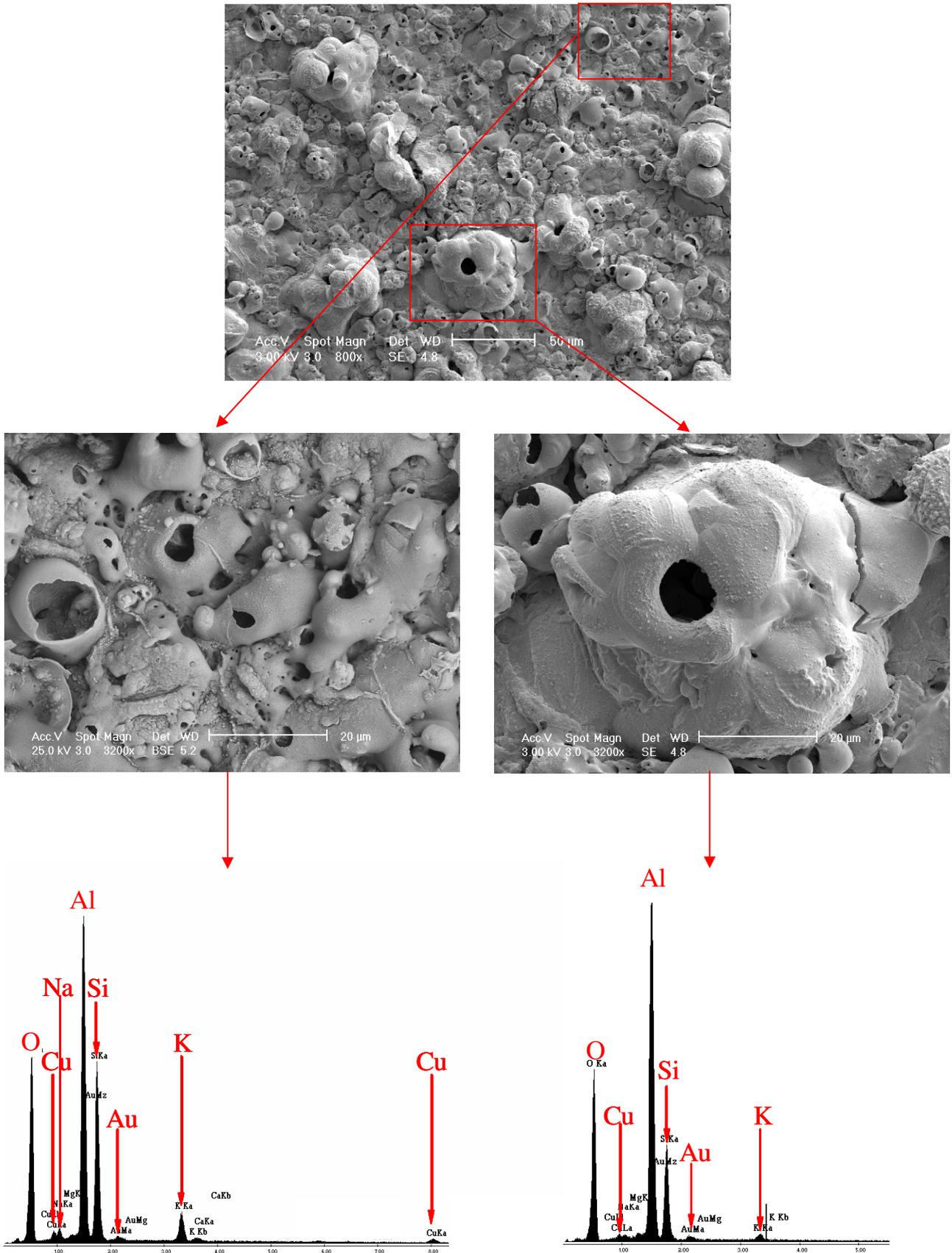
*Fig. III.2.2 : Micrographies MEB et analyse EDX de la surface libre du revêtement formé en milieu aluminaté (7050-T74)*



*Fig. III.2.3 : Micrographies MEB de la surface libre du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu silicate ((a) bord de la pièce et (b) milieu de la pièce)*



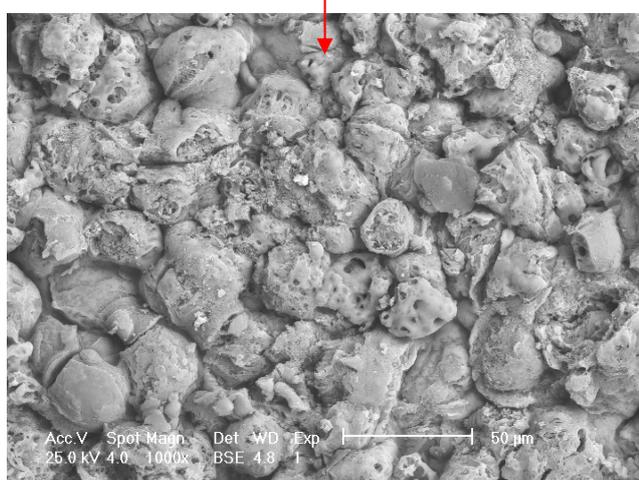
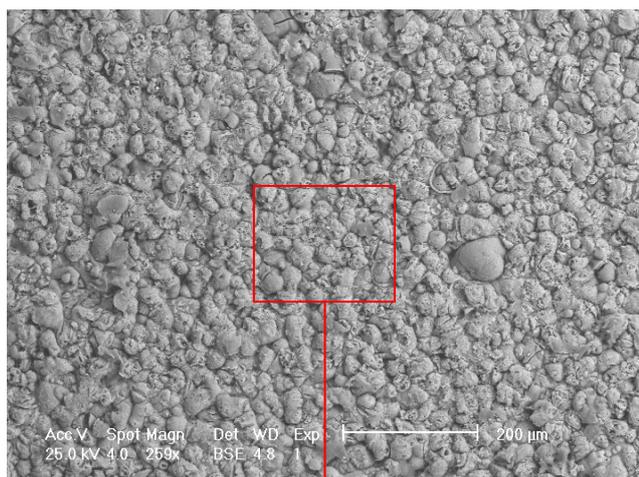
*Fig. III.2.4 : Micrographies MEB de la surface libre du revêtement formé en milieu silicate (bord de la pièce, alliage 7050-T74)*



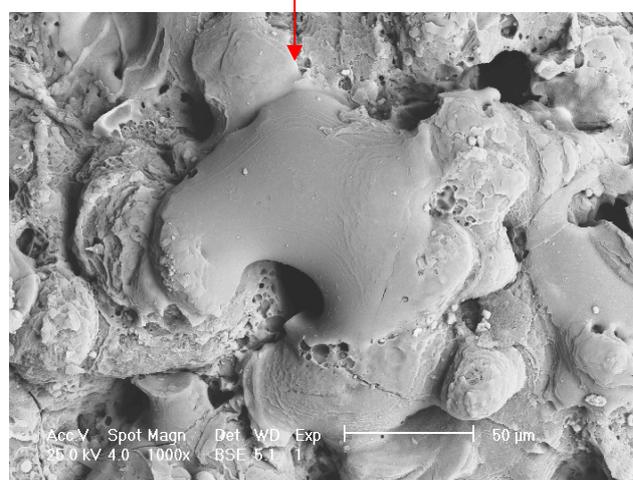
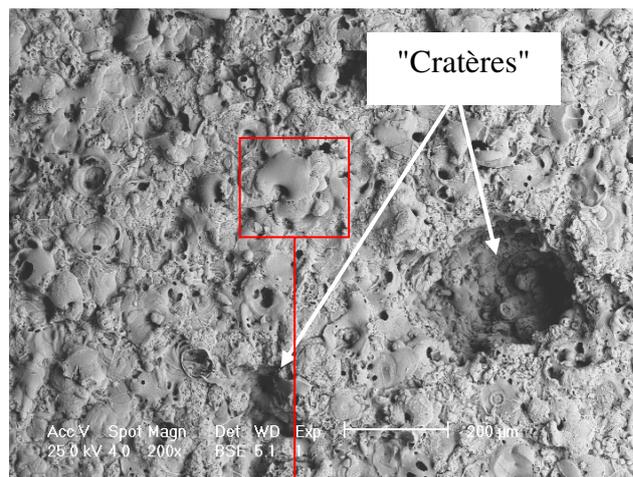
*Fig. III.2.5 : Micrographies MEB et analyses chimiques EDX de la surface libre du revêtement formé en milieu silicate (centre de la pièce, alliage 7050-T74)*

### III.2.1.2. Influence du rapport $q_n/q_p$ : transformations en une séquence

L'objet de cette étude concerne les traitements de l'alliage 2214-T6 en une séquence en milieu silicate dont les paramètres sont donnés dans le **Tableau III.1.6**. Les aspects des surfaces libres des revêtements formés avec  $q_n/q_p > 1$  et  $q_n/q_p < 1$  sont donnés respectivement sur les **Fig. III.2.6** et **Fig. III.2.7**. Nous notons que pour un rapport  $q_n/q_p > 1$ , la surface du revêtement est recouverte de la phase spongieuse constituée de petits "nodules" contenant des éléments du bain. Dans le cas du rapport  $q_n/q_p < 1$ , de gros "cratères" apparaissent en surface. Ces défauts avaient déjà été mis en évidence par MO (paragraphe III.1.4).



**Fig. III.2.6 :** Micrographies MEB de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 avec  $q_n/q_p > 1$



**Fig. III.2.7 :** Micrographies MEB de la surface du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 avec  $q_n/q_p < 1$

### III.2.2. Observation des coupes transversales des revêtements

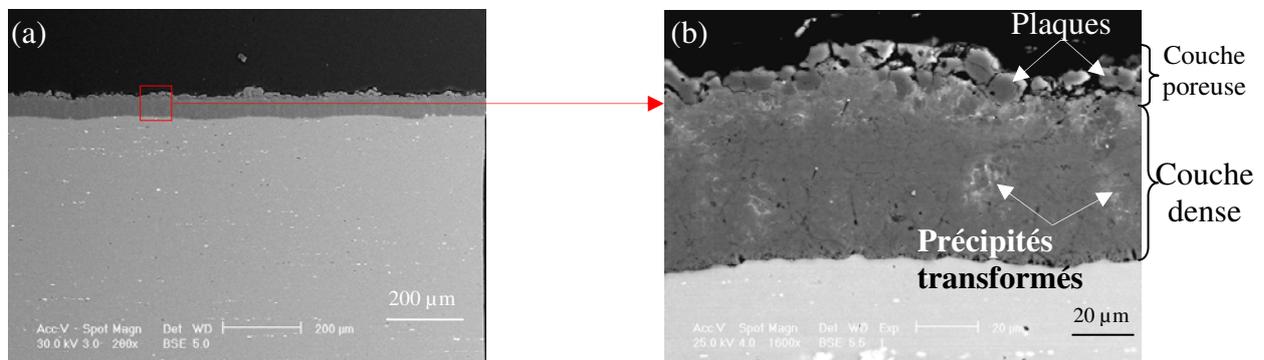
Les observations sur coupe transversale des revêtements OMA révèlent la présence de deux couches dans le revêtement : une couche superficielle poreuse (couche poreuse) et une couche interne plus dense (couche dense). Nous regardons plus précisément l'influence de la composition chimique du bain, de la densité de courant, de la fréquence du courant et du rapport  $q_n/q_p$ . Tous ces revêtements ont fait l'objet d'investigations par MO (paragraphe III.1).

### III.2.2.1. Influence de la composition chimique du bain : transformations en quatre séquences

Cette étude a été réalisée sur les alliages 2214-T6 et 7050-T74 avec les conditions regroupées dans le **Tableau III.1.1**. Pour un bain donné, les revêtements formés sur les deux alliages ont le même aspect de surface. Ainsi, nous centrons l'analyse sur l'**alliage 7050-T74**.

La **Fig. III.2.8 (a)** montre une micrographie MEB de la coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 dans la solution aluminatée. Un agrandissement est donné sur la **Fig. III.2.8 (b)**.

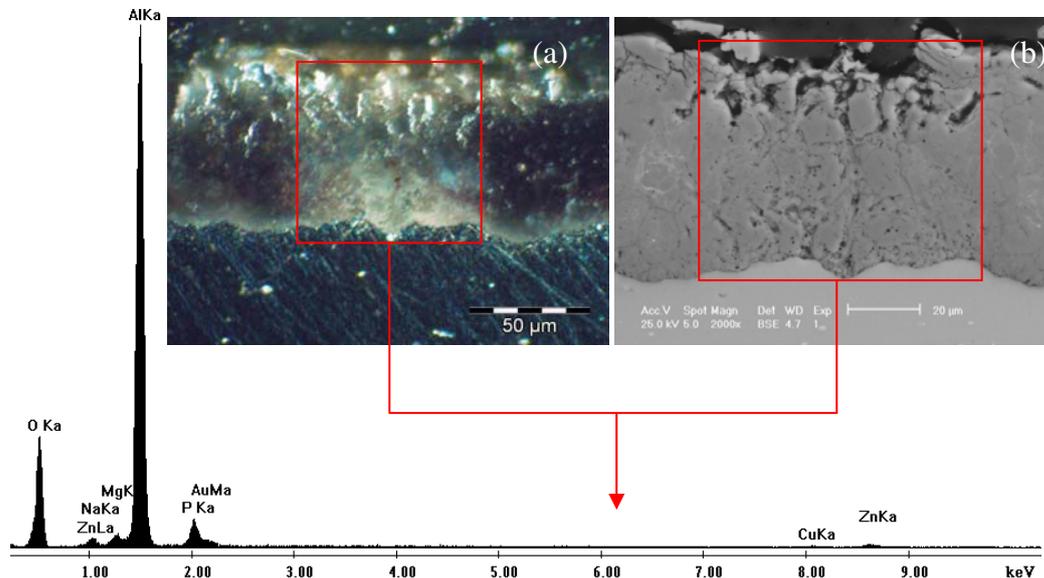
La transformation en milieu aluminatée entraîne la formation d'un revêtement d'une épaisseur assez régulière. L'agrandissement met en évidence une couche superficielle constituée de plaques correspondant à des tranches de disques (Pancakes) et une couche interne plus dense dans laquelle la porosité ne semble pas totalement exclue. Elle se traduit par un réseau de lignes et de points sombres visibles surtout dans la partie inférieure de la couche dense. On note également des zones blanches issues de la transformation des précipités. L'épaisseur moyenne du revêtement (calculée sur 20 mesures) est d'environ  $70 \pm 10 \mu\text{m}$ , dont  $15 \pm 5 \mu\text{m}$  pour la couche superficielle et  $55 \pm 5 \mu\text{m}$  pour la couche dense. On notera que dans le cas du traitement de l'alliage 2214-T6 en milieu aluminatée, le revêtement est légèrement plus fin avec une épaisseur moyenne d'environ  $55 \pm 10 \mu\text{m}$ , dont  $15 \pm 5$  pour la couche superficielle et  $40 \pm 5$  pour la couche dense.



**Fig.III.2.8** : Micrographies MEB coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 7050 –T74 dans la solution aluminatée (a) et agrandissement d'une zone du revêtement (b)

La caractérisation MO sur coupe sens travers avait permis de révéler des zones où il n'y a pas de couche dense. Pour mémoire, nous redonnons sur la **Fig. III.2.9**, une micrographie optique d'une telle zone. La micrographie MEB correspondant à cet endroit ainsi que l'analyse chimique EDX indiquent qu'il s'agit de zones poreuses enrichies en éléments d'addition (Zn, Mg, Cu) et en espèces électrolytiques (Na et P). La présence d'éléments d'addition (qui constituent les précipités) et d'espèces électrolytiques dans ces zones, permet de dire qu'au cours de la transformation OMA, les précipités du substrat se dissolvent dans le revêtement. Cette dissolution des précipités semble entraîner, par endroits, la formation de chemins à forte conductivité électrique. Ces chemins

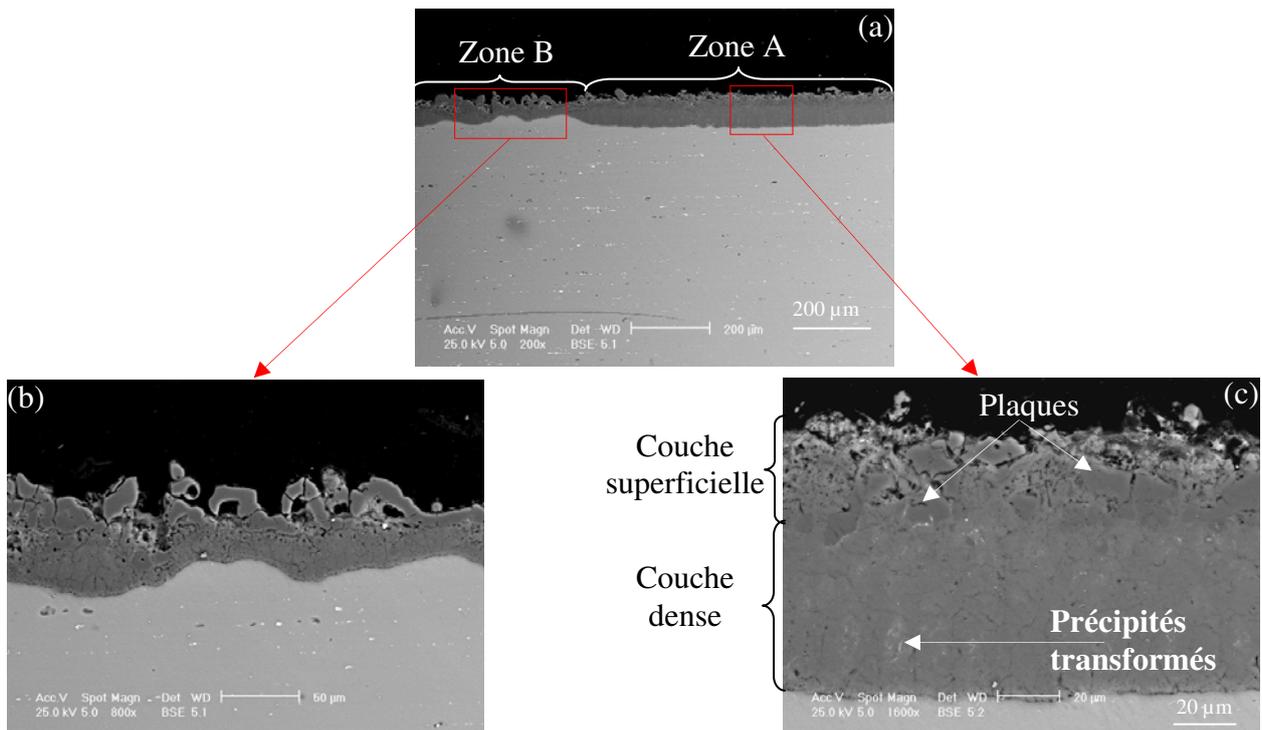
facilitent le passage du courant ce qui engendre la formation de fortes décharges qui provoquent la destruction locale du revêtement et l'infiltration du bain. Ce phénomène conduit localement à des défauts dans le revêtement se traduisant par un pourcentage de porosité plus important. Ces zones ont également été mises en évidence dans le cas du traitement en milieu silicate.



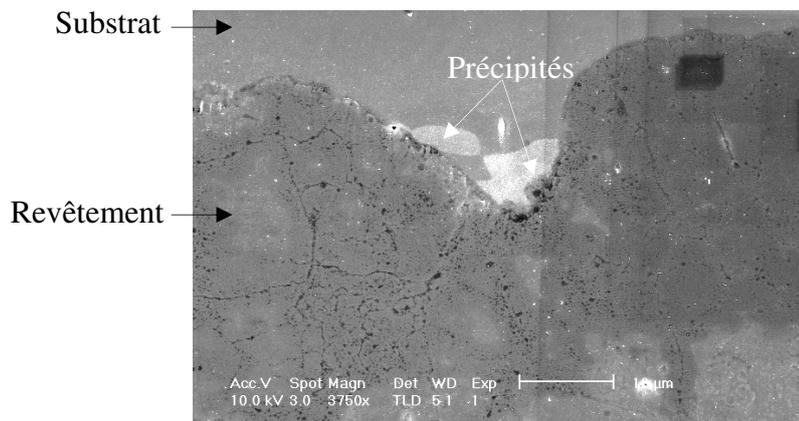
*Fig. III.2.9: Micrographies optiques (a), MEB (b), et analyse chimique EDX locale du revêtement formé dans la solution aluminatée*

La transformation en milieu silicate conduit à la formation d'un revêtement hétérogène identifié par les zones A et B (cf paragraphe III.1.1.1). La **Fig. III.2.10 (a)** montre une micrographie d'une coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74. Sous les zones B (**Fig. III.2.10 (b)**), le revêtement est très hétérogène et l'interface avec le substrat très irrégulière. La couche superficielle se compose principalement de plaques et la couche interne a une épaisseur très variable. En dessous des zones A recouvertes de petits nodules clairs d'aspect spongieux, le revêtement est plus épais et se compose d'une couche superficielle poreuse renfermant des plaques et d'une couche interne plus dense **Fig. III.2.10 (c)**. Nous pouvons également noter des taches blanches qui témoignent de la transformation plus ou moins totale des précipités du substrat dans le revêtement. En raison de l'hétérogénéité du revêtement, il nous est difficile de donner une valeur moyenne de son épaisseur. Cette remarque est également valable pour le revêtement formé sur l'alliage 2214-T6.

Au cours des caractérisations MEB des revêtements formés dans les deux solutions, nous avons remarqué en certains endroits de l'interface revêtement/substrat, la présence de précipités dans la matrice, qui, selon leur taille, peuvent entraîner une déformation importante de la ligne du front de croissance du revêtement donc un écart à la planéité de l'interface (**Fig. III.2.11**).



**Fig. III.2.10 :** *Micrographies MEB coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 dans la solution silicate (a) et agrandissement des zones B (b) et A (c)*



**Fig. III.2.11 :** *Influence de la taille du précipité sur la linéarité du front de croissance du revêtement*

L'analyse WDX réalisée à la microsonde de Castaing du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 est donnée **Fig. III.2.12**. La micrographie MEB de la zone analysée est jointe aux courbes de profils de concentration des éléments chimiques sélectionnés : Al, O, Si, K, Na, Mg, Cu, et Fe. Des images X de cinq éléments (Al, O, Si, Mg et Cu) ont été réalisées dans une autre partie du revêtement semblable à la zone analysée (**Fig. III.2.13**).

La couche superficielle se compose d'un milieu poreux renfermant des plaques soudées entre elles par des sortes de joints dont les images X révèlent une forte concentration en élément Si. Ces joints de plaques résultent de la rupture des plaques sous l'effet des décharges plasmas qui entraînent

l'infiltration d'espèces électrolytiques en dessous des plaques. L'analyse WDX et les cartographies X montrent que le milieu poreux de la couche superficielle contient un fort pourcentage d'éléments du bain (Si, Na et K), tandis que les plaques sont principalement composées d'Al et O. Le faible pourcentage en éléments du bain [Si (8 – 2 Wt %), K (3 – 0,25 Wt %) et Na (1,6 – 0,15 Wt %)] observé au niveau de la plaque peut s'expliquer par la présence d'un joint de plaque. Les pourcentages des éléments du bain baissent considérablement dans la couche dense [Si (1 – 0,5 Wt %), K (~ 0,25 Wt %) et Na (~ 0,25 Wt %)] qui est composée essentiellement d'alumine et d'éléments d'addition (Zn, Cu, Mg). Dans la région d'interface revêtement / substrat, on note de légères augmentations des concentration en Al, Cu et Mg. Les fluctuations enregistrées sur les courbes relatives aux éléments Cu et Mg, dans la couche dense, s'expliquent par la présence de précipités plus ou moins dissous. L'augmentation de la concentration en élément Mg en dessous des plaques pourrait traduire la diffusion de cet élément vers la surface du revêtement. Par contre, l'enrichissement en élément Fe à la surface libre du revêtement peut s'expliquer probablement par la dégradation de la contre-électrode.

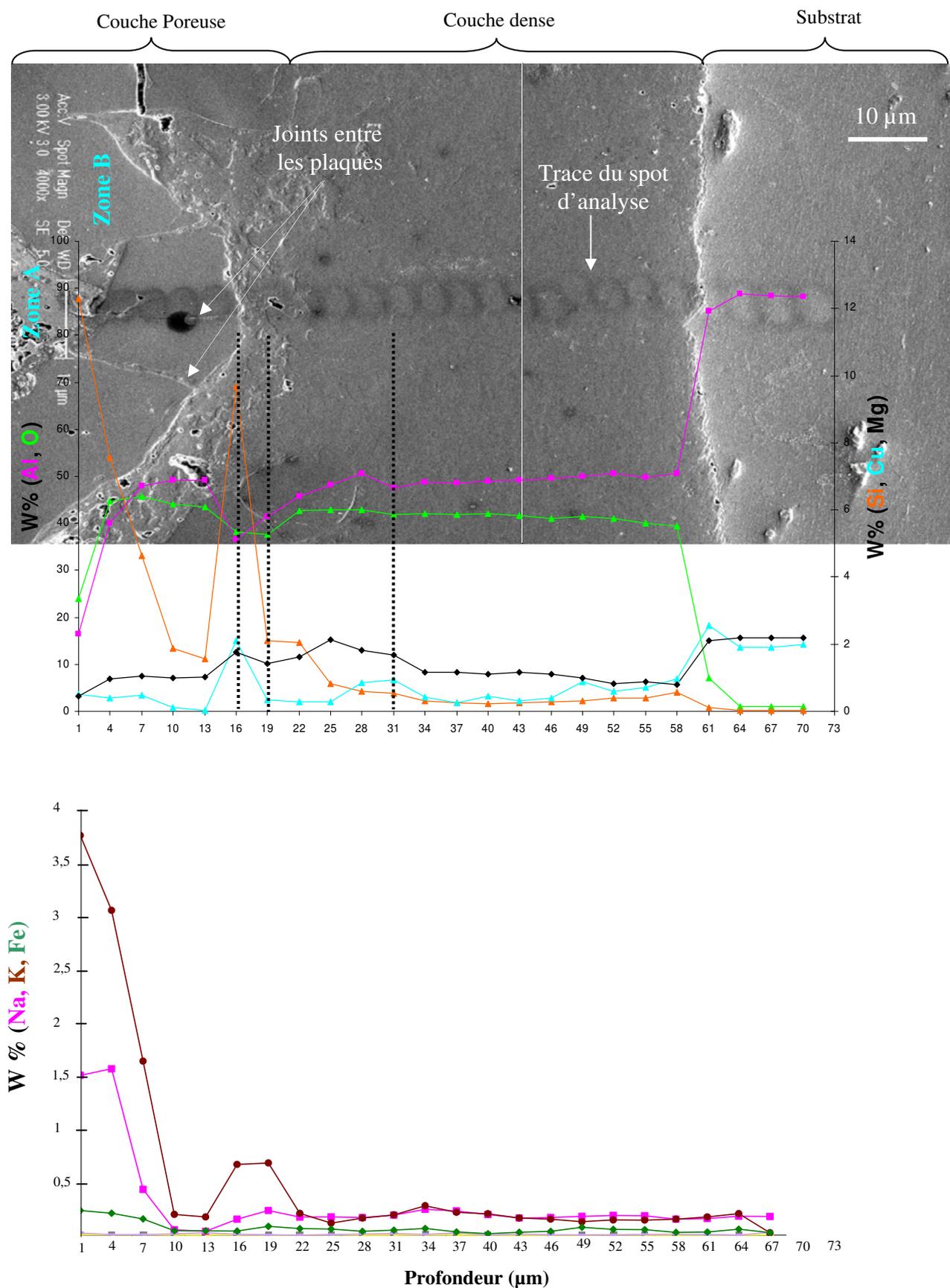
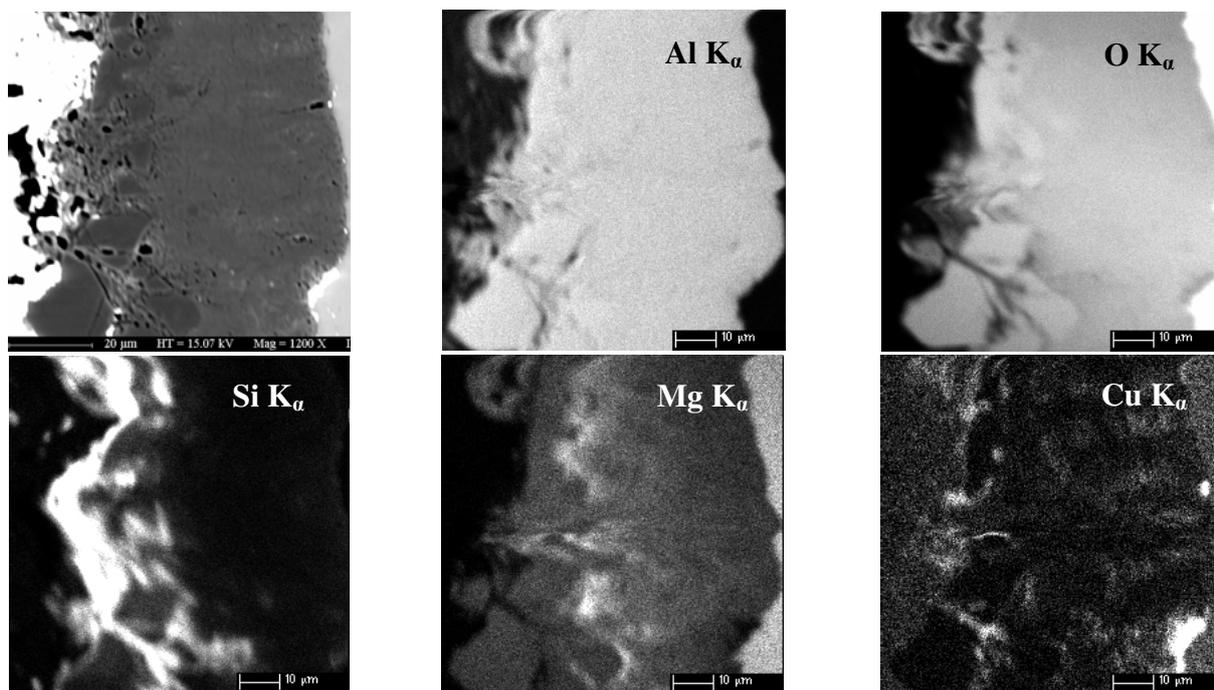


Fig. III.2.12 : Profils de concentration des éléments chimiques (Al, O, Si, Mg, Cu, Fe, K et Na) associés à la micrographie MEB de la zone analysée (revêtement formé sur l'alliage 7050-T74)



*Fig. III.2.13 : Répartition des éléments chimiques par cartographie X (Al, O, Si, Mg, Cu) (revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 en milieu silicate)*

Cette étude a montré que la composition chimique du bain détermine l'aspect de la surface et l'épaisseur du revêtement. En effet, la surface des revêtements formés sur les deux alliages (2214-T6 et 7050-T74) se compose de disques lisses en milieu aluminaté tandis qu'en milieu silicaté la surface est constituée de gros et de petits "nodules". Nous pouvons également dire que, pour les conditions de traitement données dans le Tableau III.1.1, l'utilisation du bain aluminaté conduit à la formation de revêtements plus homogènes en épaisseur en comparaison avec ceux formés en milieu silicaté. La durée du traitement en milieu silicaté de 48 min ne permet pas d'obtenir une surface homogène, qui serait constituée uniquement de petits nodules, et qui pourrait justifier d'un revêtement homogène en épaisseur. Pour les deux bains étudiés, l'épaisseur du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 est supérieure à celle obtenue sur l'alliage 2214-T6.

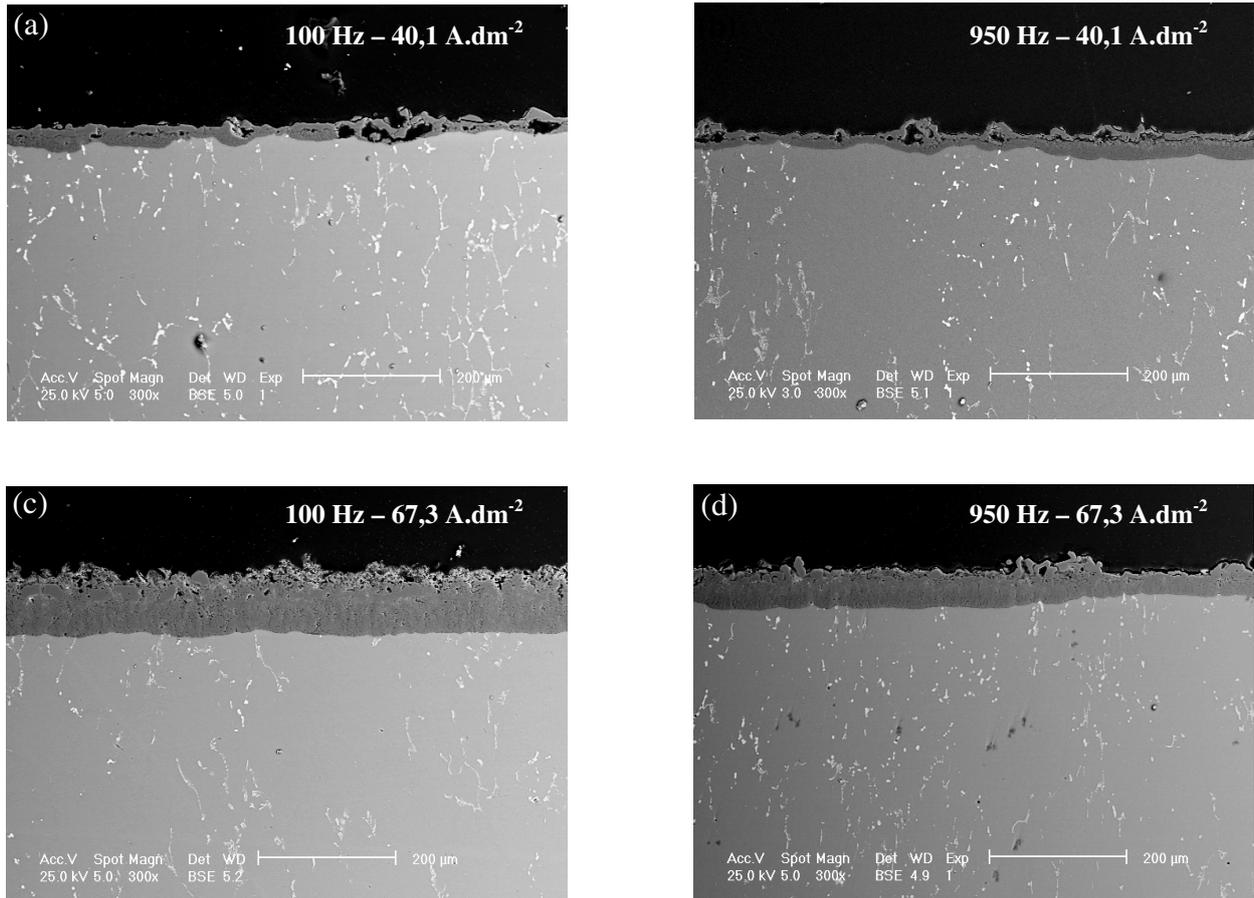
### **III.2.2.2. Influence de la densité du courant : transformations en quatre séquences**

Les alliages 2214-T6 et 7050-T74 ont été transformés dans la solution silicatée avec les fréquences de 100 Hz et 950 Hz. Deux densités moyennes de courant ( $40,1 \text{ A.dm}^{-2}$  et  $67,3 \text{ A.dm}^{-2}$ ) ont été choisies pour cette étude. Les conditions opératoires sont regroupées dans les **Tableaux III.1.3** et **Tableaux III.1.4**.

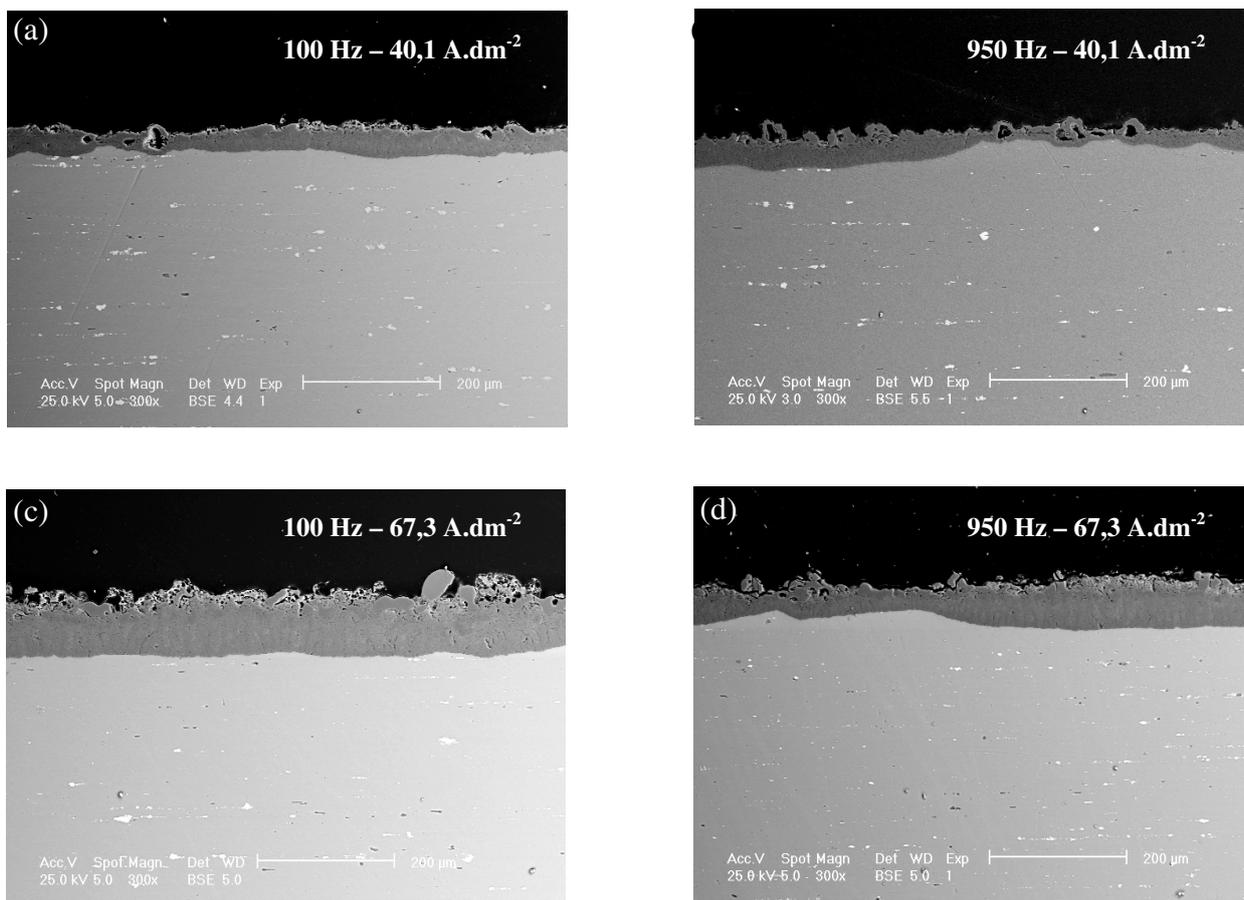
Les micrographies MEB réalisées sur coupes transversales des revêtements formés sur les alliages 2214-T6 et 7050-T74 sont données respectivement sur les **Fig. III.2.14** et **Fig. III.2.15**.

De l'ensemble de nos observations, nous déduisons en accord avec les observations MO que :

- pour un alliage et une fréquence donnés, l'augmentation de la densité de courant entraîne celle de l'épaisseur du revêtement et tend à l'homogénéiser,
- pour la plus faible densité de courant ( $40,1 \text{ A.dm}^{-2}$ ), les traitements ne permettent pas d'obtenir des revêtements d'épaisseur homogène, quelle que soit la fréquence utilisée,
- pour une densité moyenne de courant de  $67,3 \text{ A.dm}^{-2}$ , les transformations effectuées avec la fréquence de **100 Hz** entraînent la formation de revêtements plus homogènes et plus épais.



*Fig. III.2.14 : Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés en quatre séquences sur l'alliage 2214-T6*

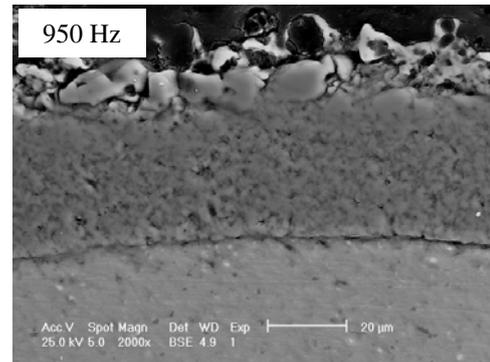
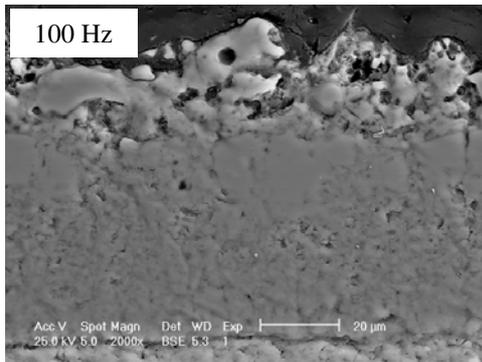


*Fig. III.2.15 : Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés en quatre séquences sur l'alliage 7050-T74*

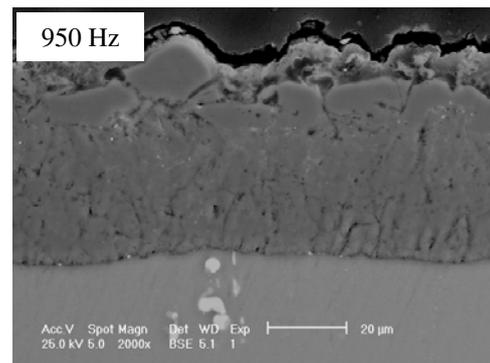
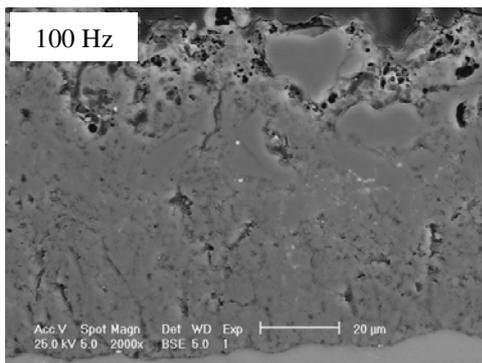
### III.2.2.3. Influence de la fréquence du courant

- *Transformations en quatre séquences*

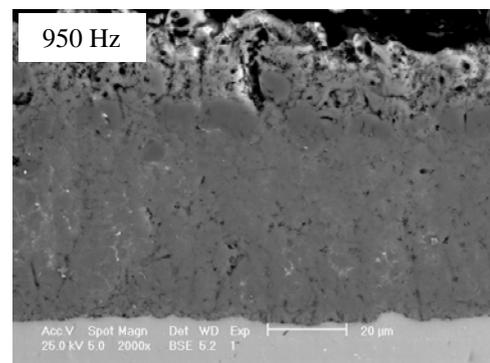
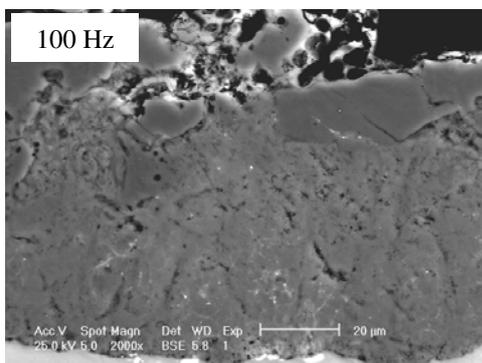
Pour cette étude nous avons choisi trois substrats, deux fréquences et seulement la densité de **67,3 A.dm<sup>-2</sup>** en raison de l'hétérogénéité des épaisseurs des revêtements formés avec 40,1 A.dm<sup>-2</sup>. Les paramètres de traitement sont regroupés dans le **Tableau III.1.2**. Les micrographies MEB des coupes transversales des revêtements formés sur l'aluminium et sur les alliages 2214-T6 et 7050-T74 sont données respectivement sur les **Fig. III.2.16**, **Fig. III.2.17** et **Fig. III.2.18**. En ce qui concerne les alliages 2214-T6 et 7050-T74, les micrographies MEB relatives aux traitements à **950 Hz** correspondent aux épaisseurs maximales des revêtements. Nous rappelons ici que, les épaisseurs maximales des revêtements formés à 950 Hz sur les deux alliages correspondent au revêtement sous-jacent aux zones claires (zones A) observées en surface (cf paragraphe III.1.1.1 : caractérisation par microscopie optique).



*Fig. III.2.16 : Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés sur l'aluminium*

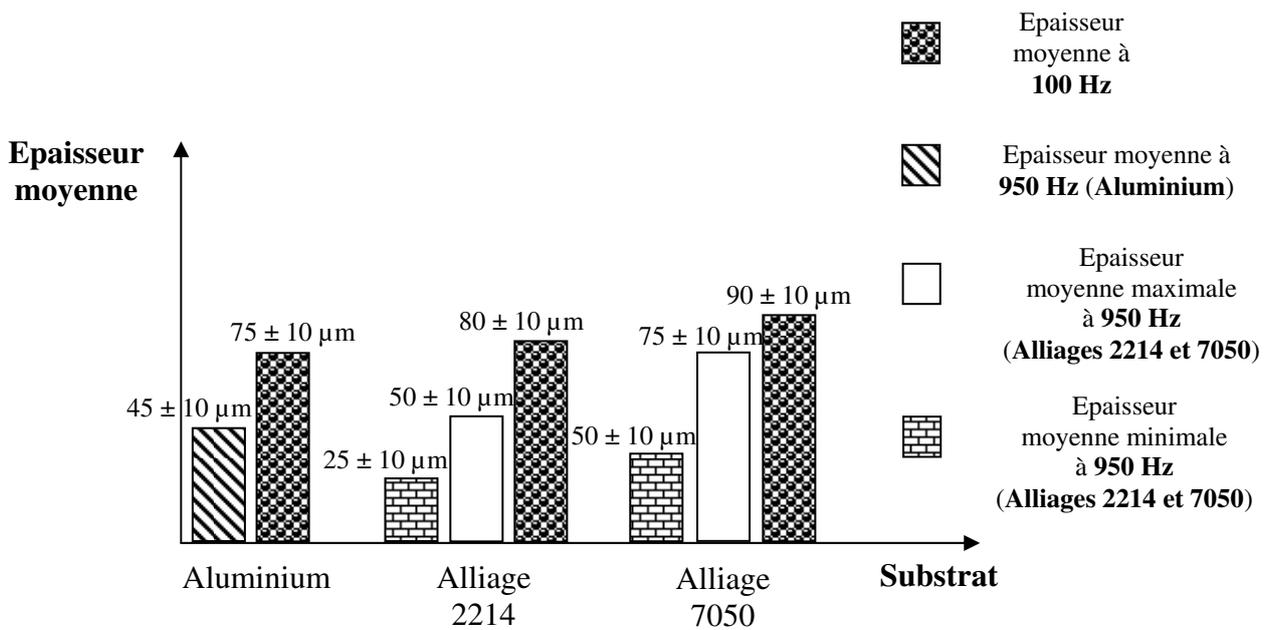


*Fig. III.2.17 : Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés sur l'alliage 2214-T6*



*Fig. III.2.18 : Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés sur l'alliage 7050-T74*

Les observations MEB ont permis de constater que, pour les transformations à **950 Hz**, le revêtement formé sur l'aluminium a une épaisseur plus homogène que sur ceux obtenus sur ses deux alliages. Ceci met en évidence l'influence de la nature du substrat sur le revêtement. Pour les trois substrats, les transformations à **100 Hz** conduisent à la formation de revêtements plus épais et plus homogènes en épaisseur que ceux formés à **950 Hz** (cette observation ne tient pas compte des bords des pièces traitées). La **Fig. III.2.19** donne un histogramme des épaisseurs moyennes des revêtements obtenus sur les trois substrats pour chaque fréquence. Les mesures d'épaisseur ont été réalisées sur des échantillons d'environ 2 cm de long prélevés aux centres des pièces. En ce qui concerne les transformations à 950 Hz des deux alliages, nous donnons des valeurs moyennes minimales et maximales des épaisseurs des revêtements.



*Fig. III.2.19 : Epaisseurs moyennes totales des revêtements formés sur l'aluminium et ses alliages en milieu silicate, pour une densité moyenne de courant de  $67,3 \text{ A. dm}^{-2}$  et pour des fréquences de 100 Hz et 950 Hz*

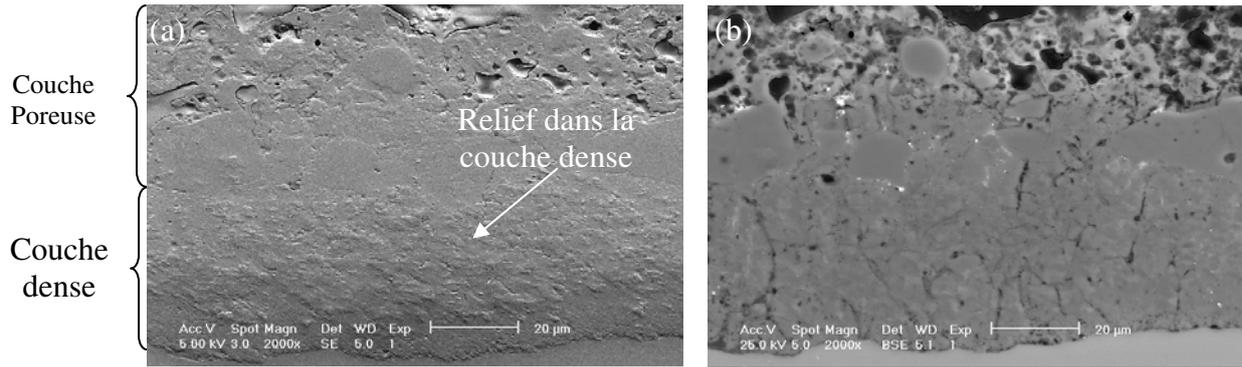
A partir de cet histogramme nous pouvons noter les remarques suivantes :

- quelle que soit la nature du substrat, les traitements réalisés à 100 Hz conduisent à la formation de revêtements plus épais que ceux obtenus à 950 Hz,
- à 950 Hz, les épaisseurs moyennes, maximales et minimales du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74, sont supérieures à celles de l'alliage 2214-T6,
- à 100 Hz, le revêtement le plus épais est obtenu sur l'alliage 7050-T74 tandis que les revêtements de l'aluminium et son alliage 2214-T6 ont des épaisseurs comparables.

#### Remarque

Au cours du polissage des coupes transversales, il est apparu (essentiellement par observation MEB en mode SE) un relief dans la couche dense des revêtements formés sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6 (**Fig. III.2.20 (a)**). Ce relief laisse supposer que la couche dense est constituée d'un mélange d'alumines de duretés différentes. L'identification de ces phases ainsi que leur dureté seront données par la suite par des techniques appropriées.

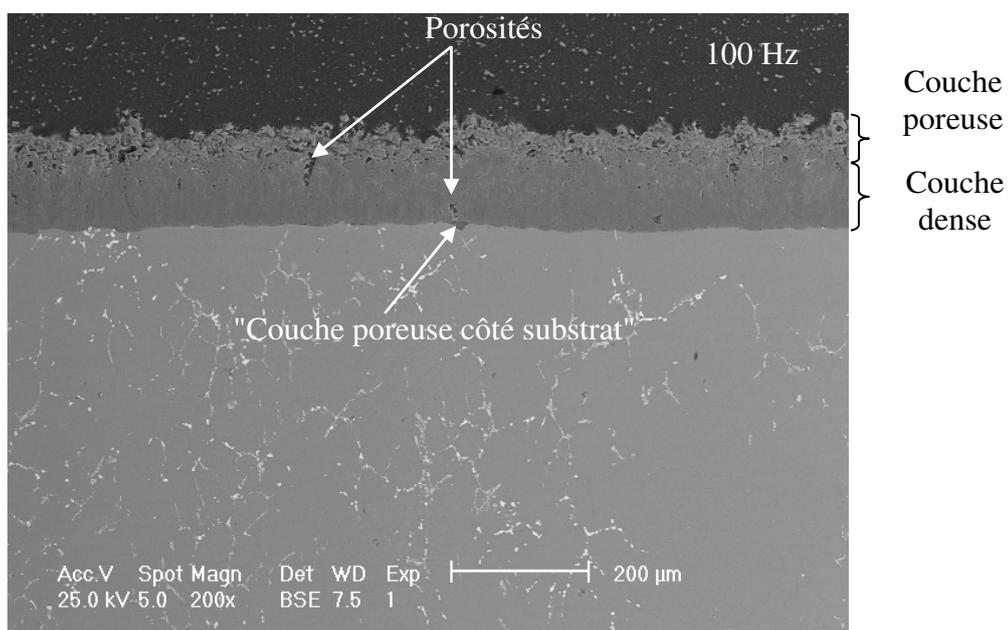
Le mode BSE (**Fig. III.2.20 (b)**) par contre permet d'une part de mieux différencier les deux couches du revêtement et d'autre part, de mettre en évidence la porosité et la présence de précipités transformés.



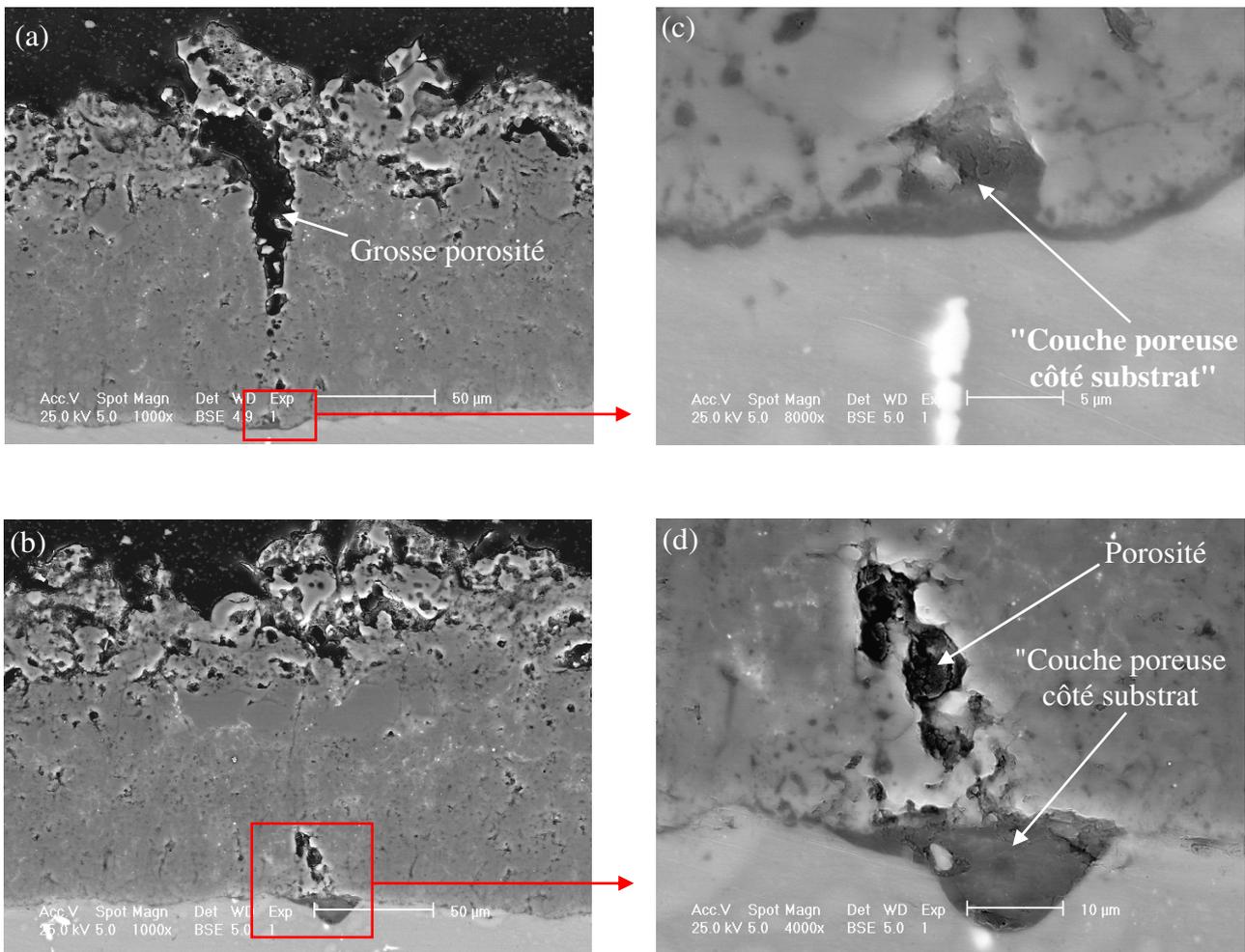
**Fig. III.2.20 :** Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz en milieu silicate

- **Transformations en une séquence**

L'alliage 2214-T6 a été transformé à 100 Hz-100 min et 950 Hz-100 min (**Tableau III.1.5**). La transformation à **100 Hz** conduit à la formation d'un revêtement plus épais et plus homogène en épaisseur (environ  $160 \pm 10 \mu\text{m}$ ) (**Fig. III.2.21**). Cette observation ne tient pas compte des bords de la pièce traitée. La couche superficielle de ce revêtement est composée d'un milieu poreux renfermant des plaques compactes. A ce grossissement, on note la présence de porosités qui semblent traverser tout le revêtement. Ceci est confirmé par des observations à plus forts grossissements (**Fig. III.2.22**). Nous pouvons noter sur la Fig. III.2.22 (a) et (b) de grosses porosités en dessous desquelles on aperçoit un début de croissance de la "couche poreuse côté substrat" (Fig. III.2.22 (c et d)).



**Fig. III.2.21:** Micrographie MEB coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à **100 Hz**

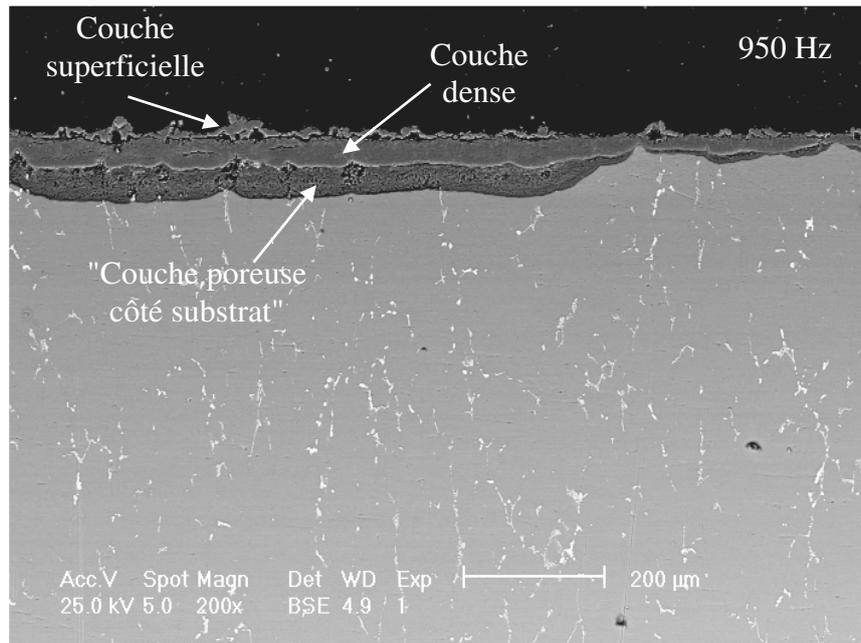


**Fig. III.2.22** : Porosité (a, b) et "couche poreuse côté substrat" (c, d) dans le revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz

Le traitement réalisé à **950 Hz** entraîne la formation d'un revêtement moins épais et très hétérogène comparé à celui formé à 100 Hz. La **Fig. III.2.23** montre que ce revêtement se compose dans l'ensemble :

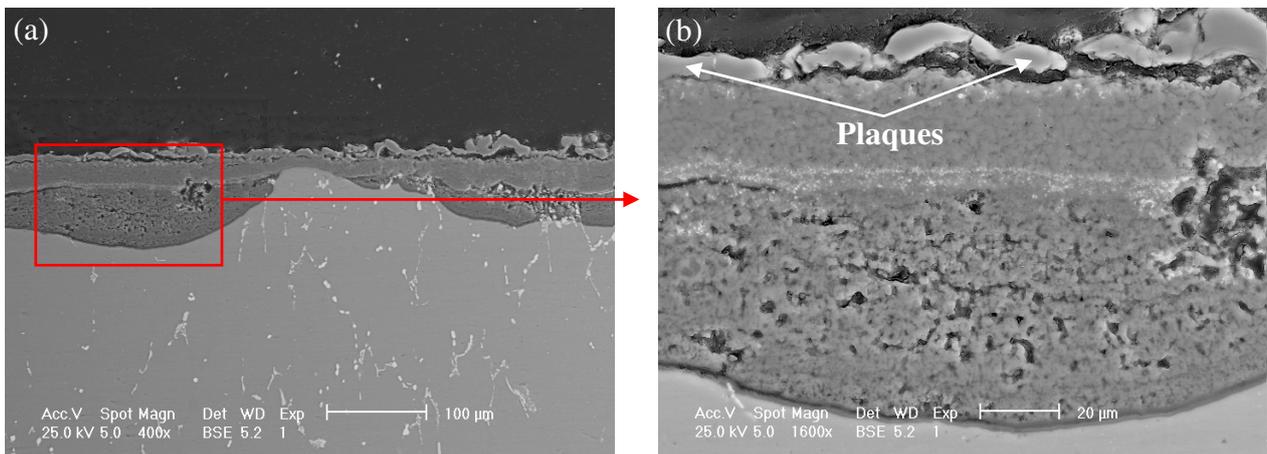
- d'une couche superficielle essentiellement constituée de plaques compactes,
- d'une couche dense d'épaisseur très variable et plus fine que celle formée à 100 Hz,
- d'une "couche poreuse côté substrat" bien développée, qui peut atteindre localement 60 µm d'épaisseur.

Nous remarquons que la "couche poreuse côté substrat", dans le cas du revêtement formé à 950 Hz, présente, par endroits, une épaisseur plus grande que celle de la couche dense et semble occuper presque toute l'interface revêtement/substrat.

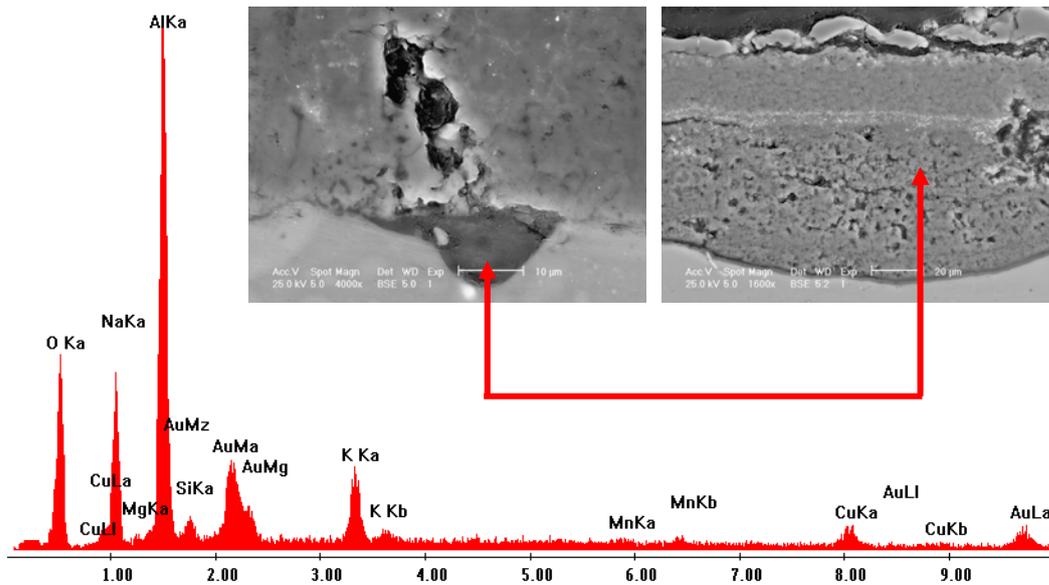


*Fig. III.2.23 : Micrographies MEB coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 950 Hz*

Les micrographies MEB réalisées à plus fort grossissement (**Fig. III.2.24**) montrent les trois sous-couches du revêtement et témoignent du caractère très poreux de la "couche poreuse côté substrat". Des analyses chimiques EDX réalisées dans cette "couche poreuse côté substrat" révèlent la présence d'un fort pourcentage en éléments du bain tels que Na et K (**Fig. III.2.25**).



*Fig. III.2.24 : Morphologie (a) et constitution (b) du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 950 Hz*



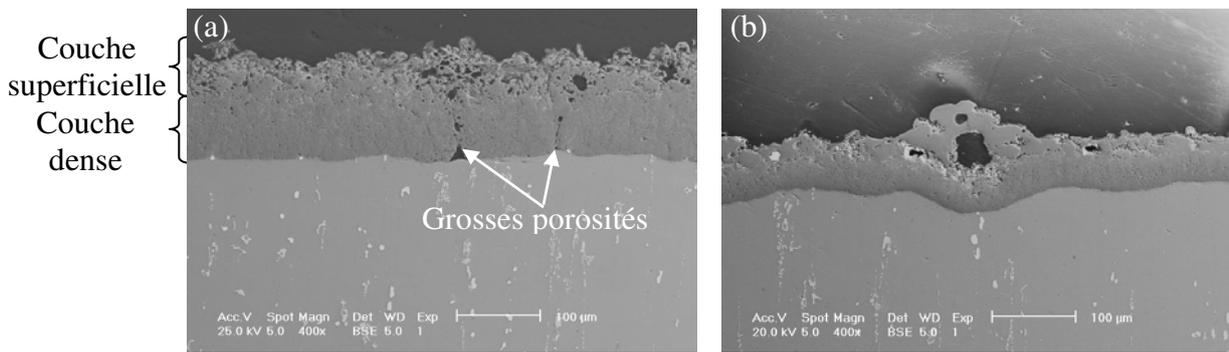
*Fig. III.2.25 : Analyse chimique EDX des zones correspondant aux grosses porosités dans le revêtement et de la "couche poreuse côté substrat".*

Les résultats MEB sont en adéquation avec les analyses par MO. Outre la "couche poreuse côté substrat", nous pouvons également constater que pour la plus faible fréquence du courant, la vitesse de croissance est plus grande. En revanche, pour la fréquence la plus élevée (950 Hz), la vitesse de croissance est plus faible, ce qui conduit à un revêtement plus fin. Cependant, le traitement à 950 Hz entraîne la formation d'une couche dense moins poreuse qu'à 100 Hz. Ceci pourrait expliquer la formation plus rapide de la "couche poreuse côté substrat" à 950 Hz.

La formation de la "couche poreuse côté substrat" n'a pas été décelée dans le cas de l'aluminium. Celle-ci est donc la conséquence de la présence de précipités dans le substrat. Nous avons noté en particulier que l'alignement des précipités perpendiculairement à la surface favorisait la création de cette couche. Par leur transformation, les précipités créent des chemins de plus forte conductivité électrique dans le revêtement. Lorsque ces chemins se trouvent prolongés par des précipités localisés à l'interface revêtement / substrat, il survient à ces endroits une augmentation locale de la densité de courant, qui provoque la formation de fortes décharges. De telles décharges détruisent localement le revêtement et provoquent, par infiltration du bain, la formation de la "couche poreuse côté substrat".

#### **III.2.2.4. Influence du rapport $q_n/q_p$ : transformations en une séquence**

L'alliage 2214-T6 a été transformé en milieu silicate avec deux types de séquence qui se différencient par le rapport  $q_n/q_p$  (cf **Tableau III.1.6**). Les micrographies des coupes transversales des revêtements formés avec la séquence de type 1 ( $q_n > q_p$ ) et la séquence de type 2 ( $q_n < q_p$ ) sont données respectivement sur les **Fig. III.2.26 (a)** et **(b)**.



*Fig. III.2.26 : Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés sur l'alliage 2214-T6 avec la séquence de type 1 (a), et la séquence de type 2 (b)*

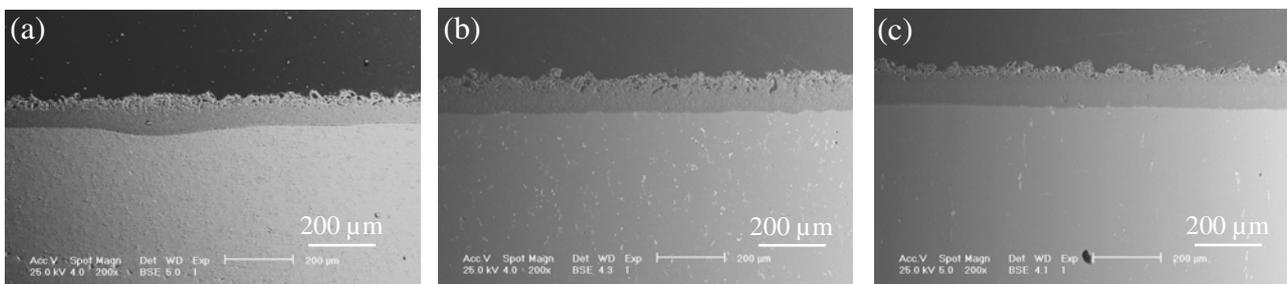
Le revêtement formé dans les conditions de la séquence de type 1 a été décrit précédemment.

En ce qui concerne la transformation dans les conditions de la séquence de type 2 ( $q_n < q_p$ ), le revêtement formé est plus fin et très hétérogène. La couche superficielle se compose principalement de plaques compactes organisées parfois en voûtes (pas de contact avec la couche dense sous-jacente) comme le montre la Fig. III.2.26 (b).

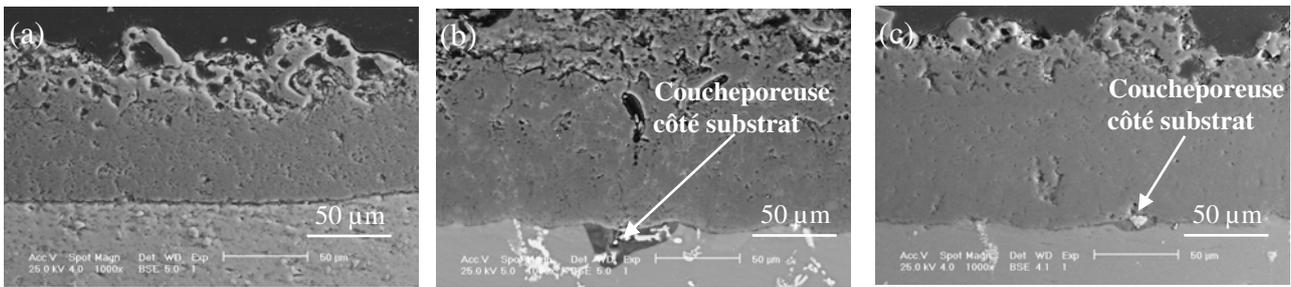
Cette étude montre que le rapport  $q_n/q_p$  est un paramètre important dans le procédé OMA. Pour un rapport  $q_n/q_p$  supérieur à 1, il s'établit, au cours du processus OMA, la phase dite d'autorégulation qui entraîne la formation d'un revêtement homogène en épaisseur.

### III.2.2.5. Influence de la nature du substrat : transformations en une séquence

Les trois substrats utilisés au cours de nos travaux (Al et ses alliages 2214-T6 et 7050-T74) ont été transformés dans les conditions données dans le **Tableau III.1.7**, avec la fréquence de **100 Hz** et **100 min**. Dans ces conditions, la phase d'autorégulation apparaît entre 40 et 45 min en fonction de la nature du substrat. Les micrographies MEB des coupes transversales correspondant aux revêtements formés sur l'aluminium et ses alliages 2214-T6 et 7050-T75 (faible grossissement) sont données respectivement sur les **Fig. III.2.27 (a), (b) et (c)**. Des grossissements plus élevés de chaque revêtement sont donnés respectivement sur les **Fig. III.2.28 (a), (b) et (c)**.



*Fig. III.2.27 : Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés sur l'aluminium (a), l'alliage 2214-T6 (b) et l'alliage 7050-T74 (c)*



*Fig. III.2.28 : Micrographies MEB coupes transversales des revêtements formés sur l'aluminium (a), l'alliage 2214-T6 (b) et l'alliage 7050-T74 (c)*

Les micrographies MEB réalisées à faible grossissement (Fig. III.2.27) montrent que les épaisseurs des revêtements sont assez homogènes. Les valeurs d'épaisseur moyenne réalisées à partir de 20 mesures sont données dans le **Tableau III.2.1**.

Substrats	Aluminium	Alliage 2214	Alliage 7050
Épaisseur couche poreuse (µm)	20 ± 5	45 ± 5	40 ± 5
Épaisseur couche dense (µm)	55 ± 5	75 ± 5	90 ± 5
Épaisseur totale (µm)	75 ± 10	120 ± 10	130 ± 10

*Tableau III.3.1 : Epaisseurs moyennes des revêtements formés sur l'aluminium, l'alliage 2214-T6 et l'alliage 7050-T74 (1 séquence-100 Hz)*

Le revêtement le plus épais est celui formé sur l'alliage 7050-T74 et le moins épais est obtenu sur l'aluminium.

Dans une première approche, nous pouvons dire que les éléments d'addition jouent un rôle déterminant sur l'épaisseur et sur la "santé interne" du revêtement. En effet, les micrographies réalisées à plus fort grossissement (Fig. III.2.28 (b) et (c)) mettent en évidence la "couche poreuse côté substrat" dans laquelle nous apercevons des précipités. Par conséquent, nous pouvons affirmer que la formation de cette couche a été favorisée par les alignements des précipités dans le substrat. De tels sites sont beaucoup plus nombreux dans le cas du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6. Ceci s'explique certainement par la présence d'un grand nombre de gros précipités hors solution, qui sont plus rapprochés et alignés perpendiculairement à la surface.

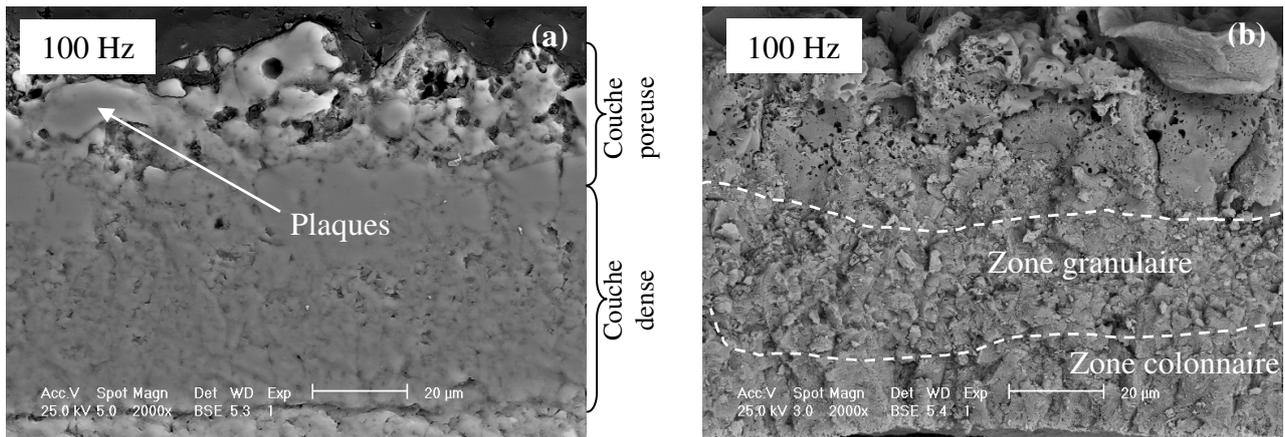
### III.2.3. Observations des faciès de rupture des revêtements

Les ruptures ont été réalisées après dissolution du substrat dans une solution aqueuse de NaOH à 1M. A titre comparatif, nous associons à chaque fractographie, une micrographie MEB coupe sens

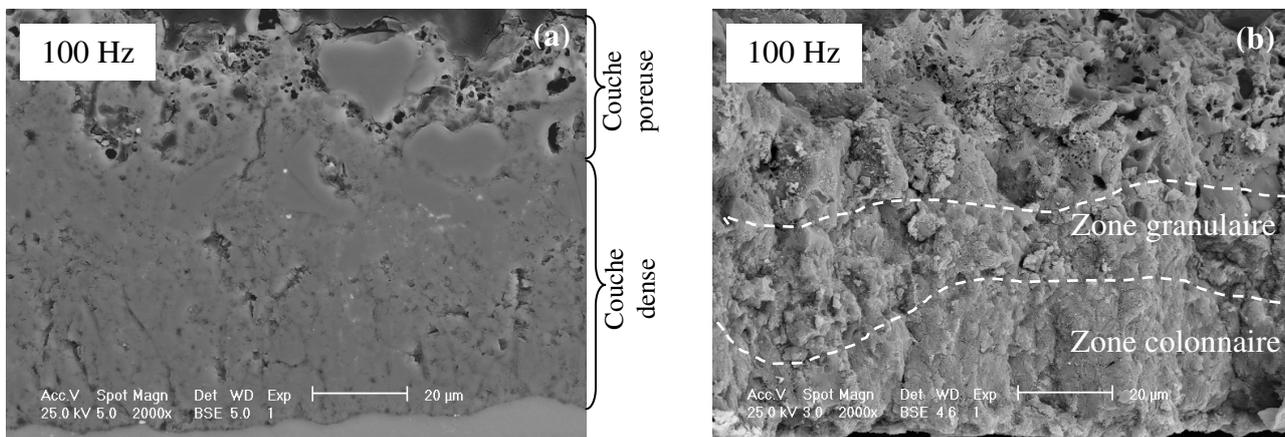
travers du revêtement. Le but de ces observations est de décrire la microstructure du revêtement en mettant l'accent sur la couche dense et les différents types de défauts qu'elle renferme.

### **III.2.3.1. Description du revêtement en fonction de la nature du substrat et de la fréquence de courant : *transformations en quatre séquences***

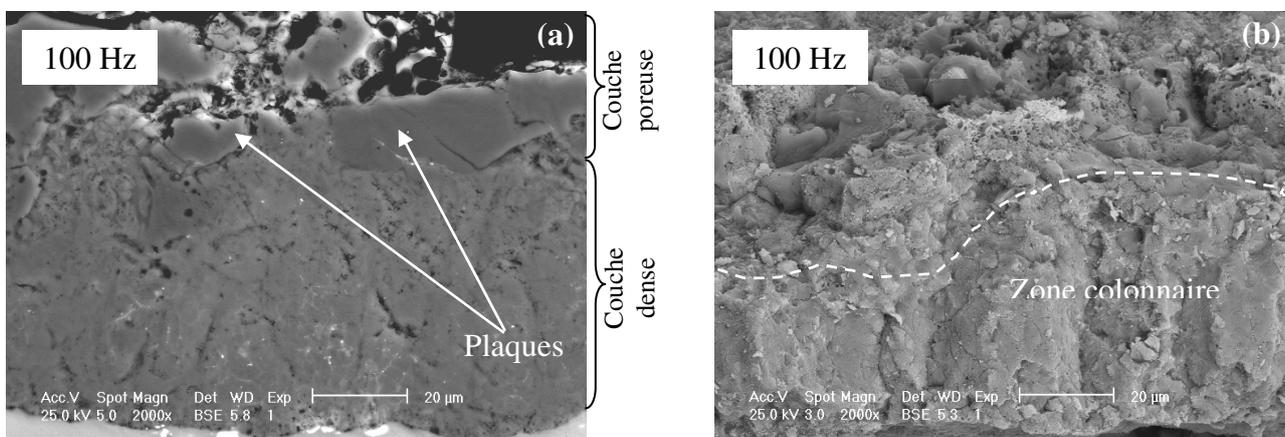
Les conditions de traitement sont données dans le **Tableau III.1.2**. Les coupes transversales et les fractographies des revêtements sont données sur les **Fig. III.2.29** à **Fig. III.2.31** pour les traitements à **100 Hz** et **Fig. III.2.32** à **Fig. III.2.34** pour les traitements à **950 Hz**. Concernant les alliages 2214-T6 et 7050-T74 traités à 950 Hz, les fractographies correspondent aux endroits d'épaisseurs maximales des revêtements. Nous rappelons que les traitements à 950 Hz entraînent la formation de revêtements hétérogènes en épaisseur (cf paragraphe III.3.2.1). Sur les micrographies des coupes transversales, nous pouvons aisément distinguer les deux couches à savoir : une couche interne dense, surmontée d'une couche superficielle. Cette dernière se compose d'un milieu poreux (phase spongieuse) qui renferme des plaques compactes. La **Fig. III.2.35** met en évidence d'une part, le milieu poreux et d'autre part, le caractère fragile des plaques, assimilable à la rupture du verre. Ce caractère fragile des plaques résulte vraisemblablement d'une solidification très rapide de l'alumine en fusion au contact du bain électrolytique.



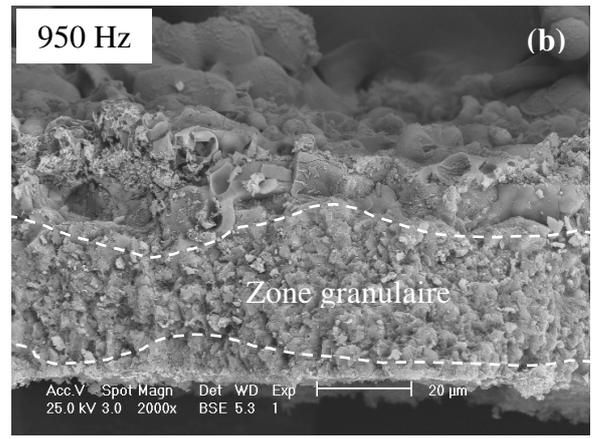
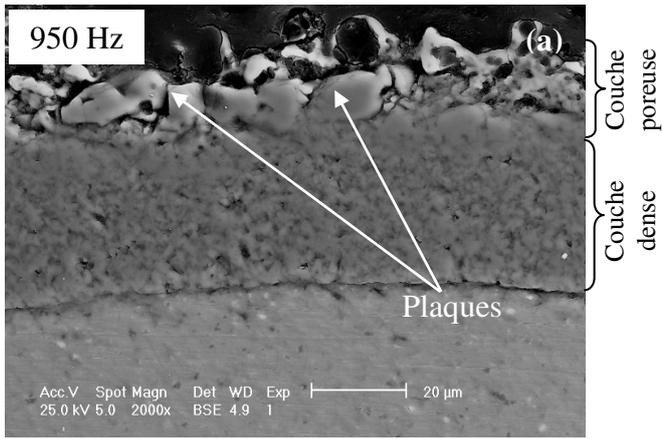
**Fig. III.2.29 :** Micrographies MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'aluminium à 100 Hz, en milieu silicate



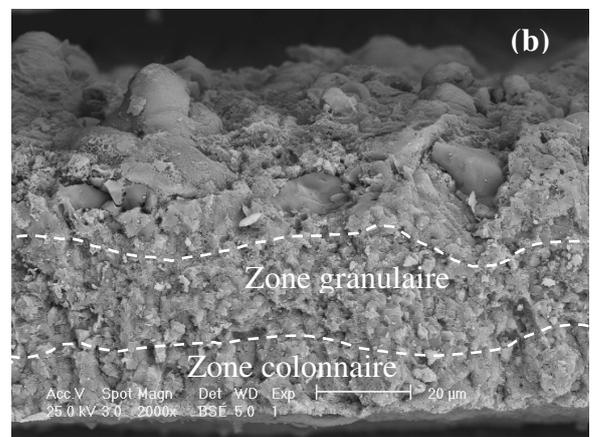
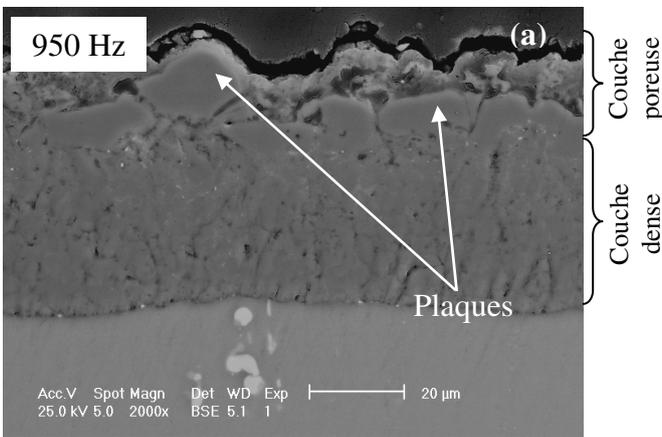
**Fig. III.2.30:** Micrographies MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz, en milieu silicate



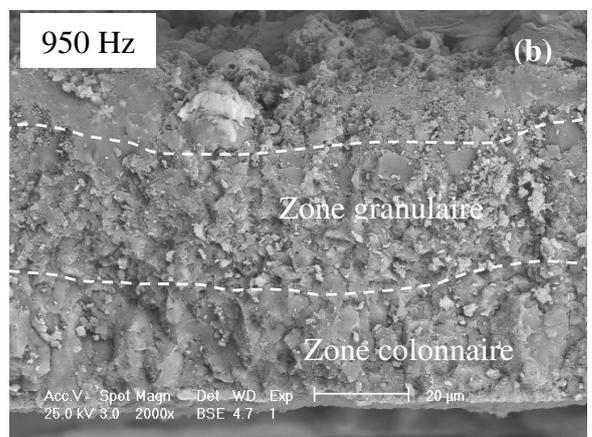
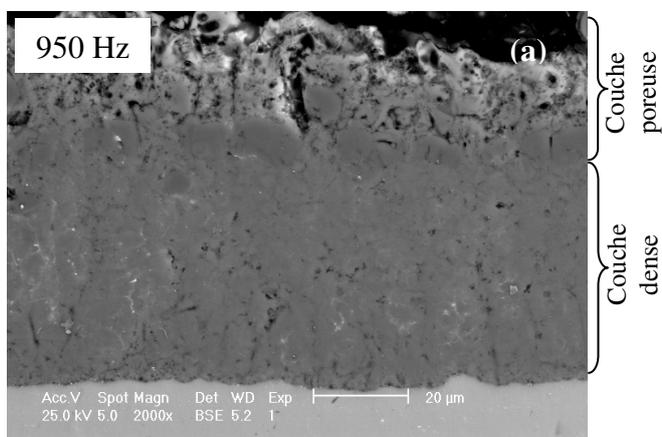
**Fig. III.2.31 :** Micrographies MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 à 100 Hz, en milieu silicate



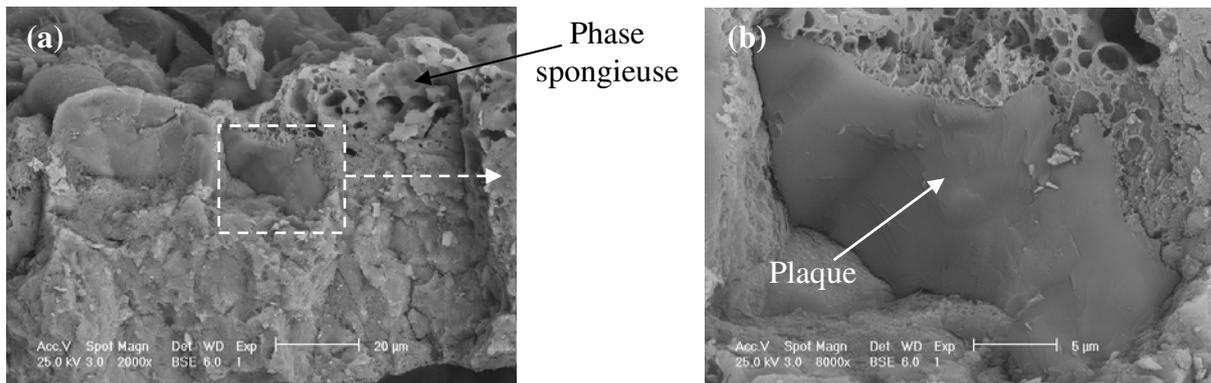
*Fig. III.2.32 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'aluminium à 950 Hz, en milieu silicate*



*Fig. III.2.33 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 950 Hz, en milieu silicate*



*Fig. III.2.34 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 à 950 Hz, en milieu silicate*



*Fig.III.2.35 : Fractographie du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 à 100 Hz en milieu silicate (a) et agrandissement d'une plaque de la couche superficielle (b)*

Les fractographies des revêtements font apparaître des informations supplémentaires concernant la morphologie de la couche dense. Cette dernière peut être subdivisée en deux zones d'aspérités différentes : une zone colonnaire côté interface revêtement/substrat et une zone granulaire située plus à cœur. Globalement, nous pouvons noter des variations d'épaisseurs relatives de ces deux zones en fonction de la fréquence du courant et de la nature du substrat. En effet, les traitements à 100 Hz entraînent la formation d'une zone colonnaire plus épaisse qu'à 950 Hz quelque soit la nature du substrat. Les transformations à 950 Hz privilégient donc la formation de la zone granulaire. Dans le cas de l'alliage 7050 transformé à 100 Hz, la zone colonnaire constitue pratiquement la totalité de la couche dense (Fig. III.2.31 (b)). En revanche, à 950 Hz, l'épaisseur de la zone granulaire est du même ordre de grandeur que celle de la zone colonnaire. Dans le cas de l'aluminium transformé à 950 Hz, la couche dense se compose presque entièrement de la zone granulaire (voir Fig. III.2.32 (b)).

### **III.2.3.2. Description et répartition des différents types de défaut du revêtement OMA**

Au cours des observations des faciès de rupture des revêtements, nous avons noté la présence de différents types de défauts qui s'apparentent à des porosités. Ces défauts sont présents dans les revêtements formés aussi bien dans la solution silicate que dans la solution aluminatée. Dans l'ensemble, nous en dénombrons cinq que nous distinguerons par les appellations suivantes : "cratère", "gros canal", "petit canal", "feuille de fougère", et "porosité sphérique".

- *Défaut type "cratère"*

Ces défauts peuvent être visibles par MO, par MEB et parfois à l'œil nu. A la surface du revêtement, ils se présentent comme de grosses cavités dont le diamètre, en surface, peut être supérieur à 200 μm (cf caractérisation MO, paragraphes III.1.2.2 et III.1.4). Sur les coupes transversales des revêtements, ces défauts se caractérisent par une réduction de l'épaisseur du

revêtement (**Fig. III.2.36 (a)**). L'analyse chimique EDX de la couche poreuse révèle un fort pourcentage d'éléments du bain. Ces défauts sont la conséquence de fortes décharges (arcs) qui détruisent le revêtement en formant des cratères. Ces derniers peuvent être rebouchés partiellement ou totalement par la couche poreuse en fonction de la durée du traitement après leur formation.

- Défaut type "gros canal"

Ce type de défaut présente un diamètre plus faible que celui des cratères mais traverse le revêtement (**Fig. III.2.36 (b)**) et conduisent parfois à la formation de la "couche poreuse côté substrat". Ces défauts sont favorisés par les précipités du substrat alignés perpendiculairement à la surface.

- Défaut type "feuille de fougère"

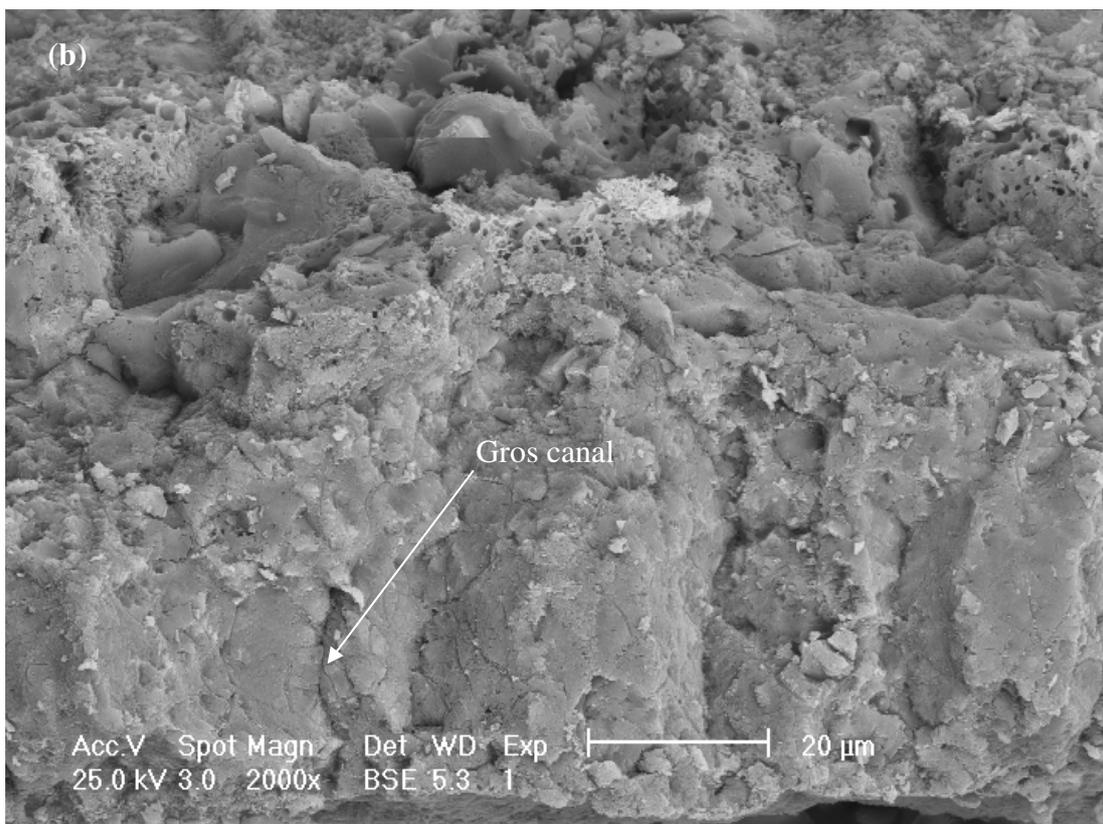
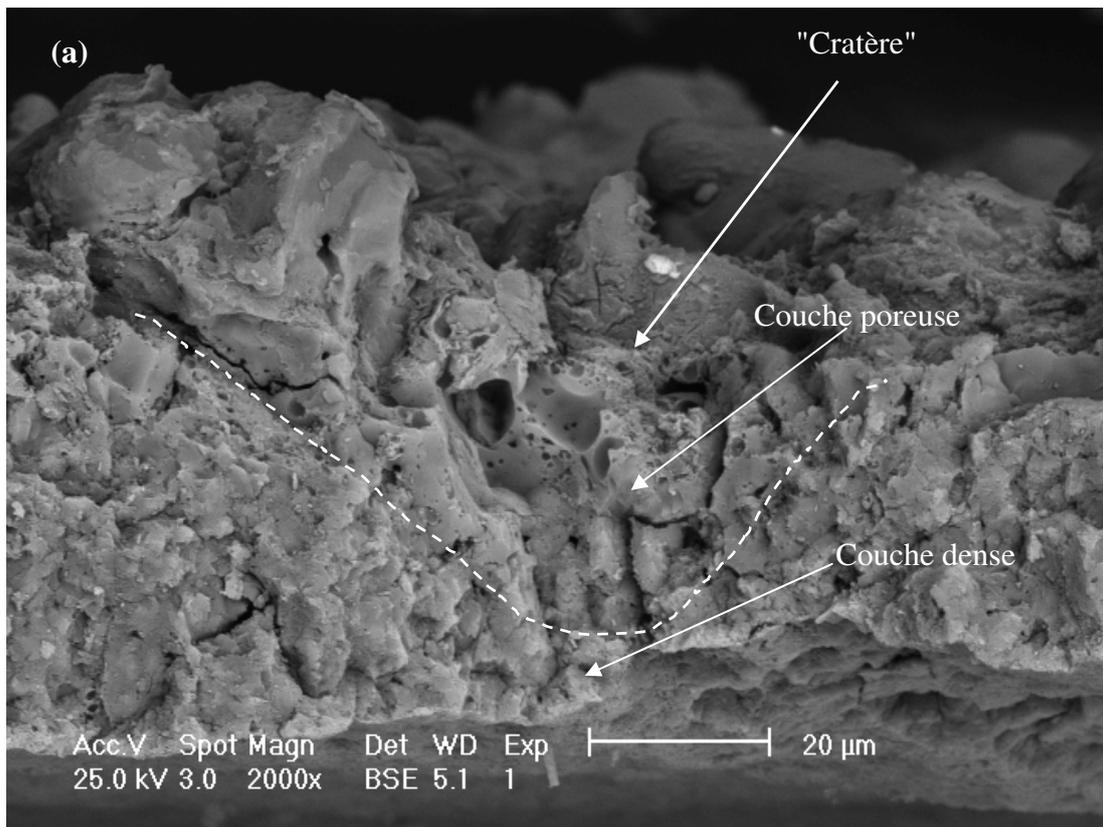
Ces défauts se composent d'un canal central qui se rétrécit progressivement jusqu'à disparition, laissant apparaître dans son prolongement un empilement de fines lamelles disposées perpendiculairement autour de son axe (**Fig. III.2.37**). Ce type de défaut, résulte vraisemblablement d'une transformation (fusion) locale de la couche d'oxyde, engendrée par la décharge. Les "feuilles de fougère" peuvent présenter des formes sinueuses dans le revêtement (**Fig. III.2.38**) ou s'orienter perpendiculairement à la surface, comme le montre la Fig. III.2.37.

- Défaut type "petit canal"

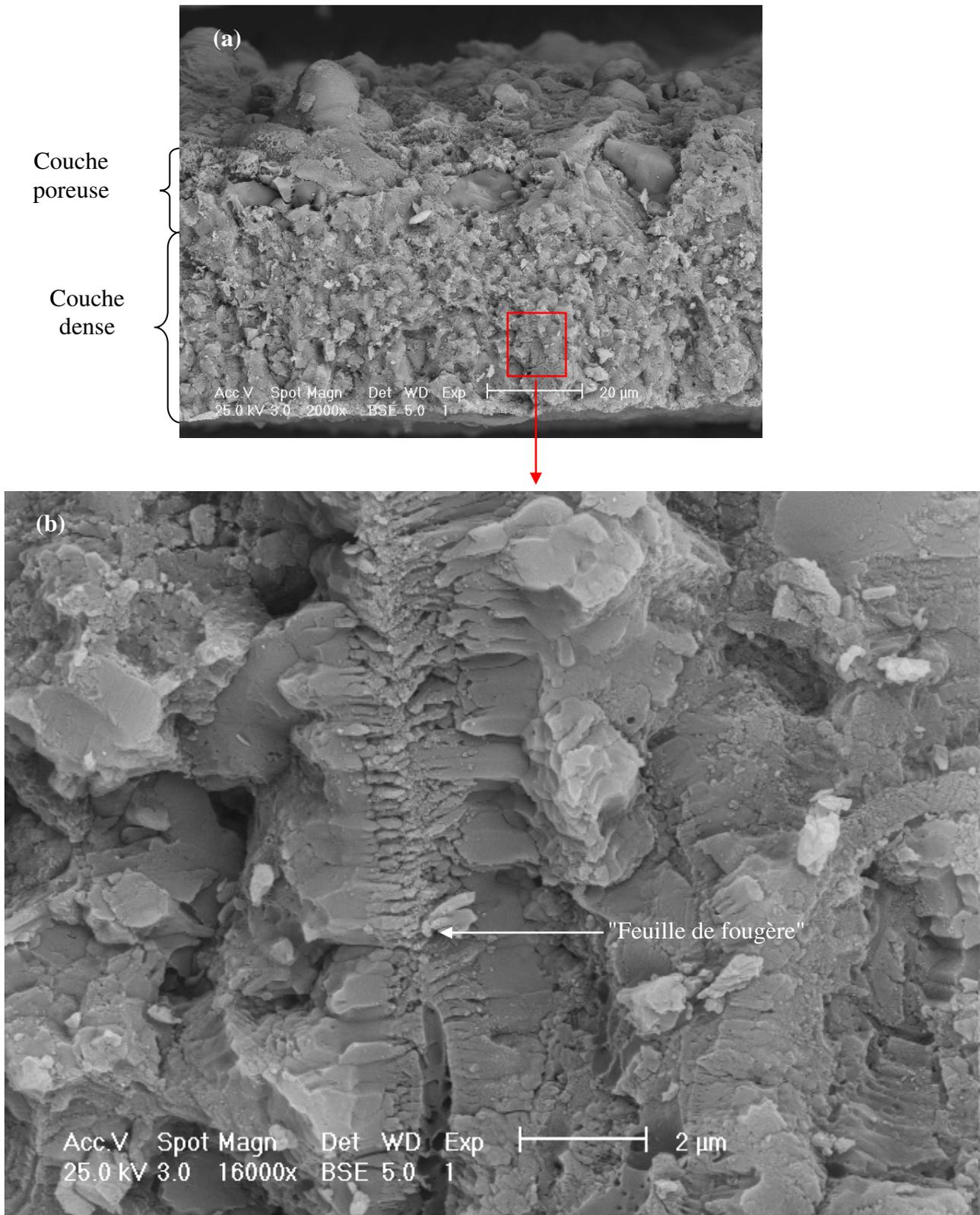
Dans le cas des traitements qui conduisent à la formation de deux zones dans la couche dense, les petits canaux prédominent dans la zone colonnaire. Nous avons pu remarquer que ces défauts présentent généralement des diamètres submicroniques et des longueurs variables (**Fig. III.2.39**). Les parois des petits canaux sont lisses et ponctuées parfois de porosités de tailles variables.

- Défaut type porosité sphérique

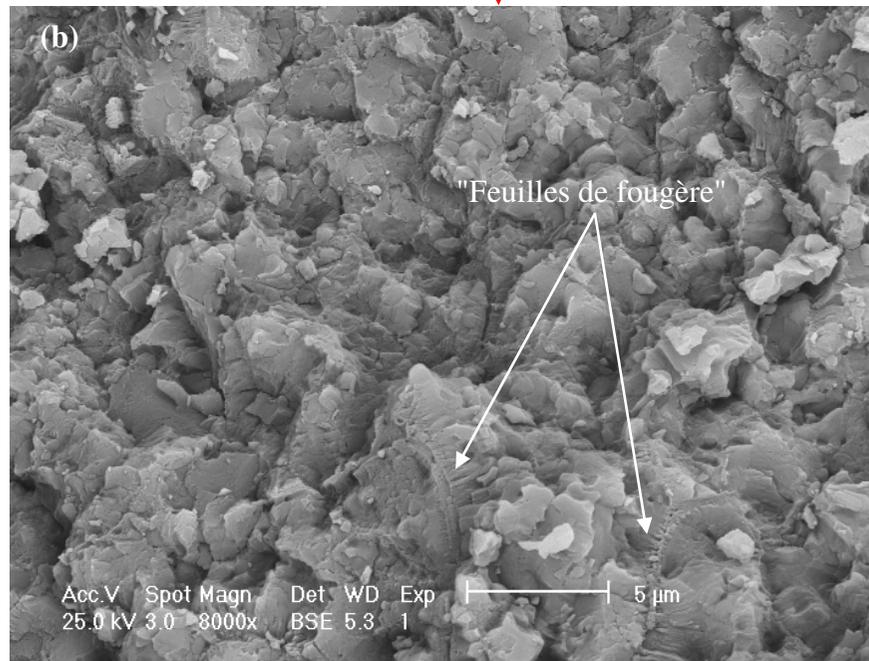
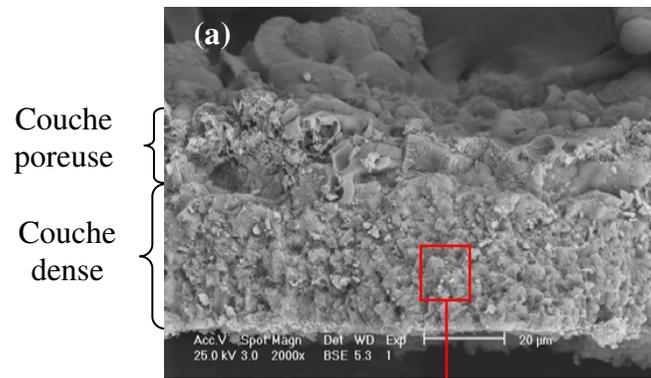
Un grand nombre de petits pores sphériques sont présents dans la région de l'interface revêtement / substrat. Les épaisseurs des zones contenant ce type de défaut sont plus importantes pour des transformations réalisées à 100 Hz plutôt qu'à 950 Hz. (**Fig. III.2.40 (a)** (100 Hz) et **Fig. III.2.40 (b)** (950 Hz)).



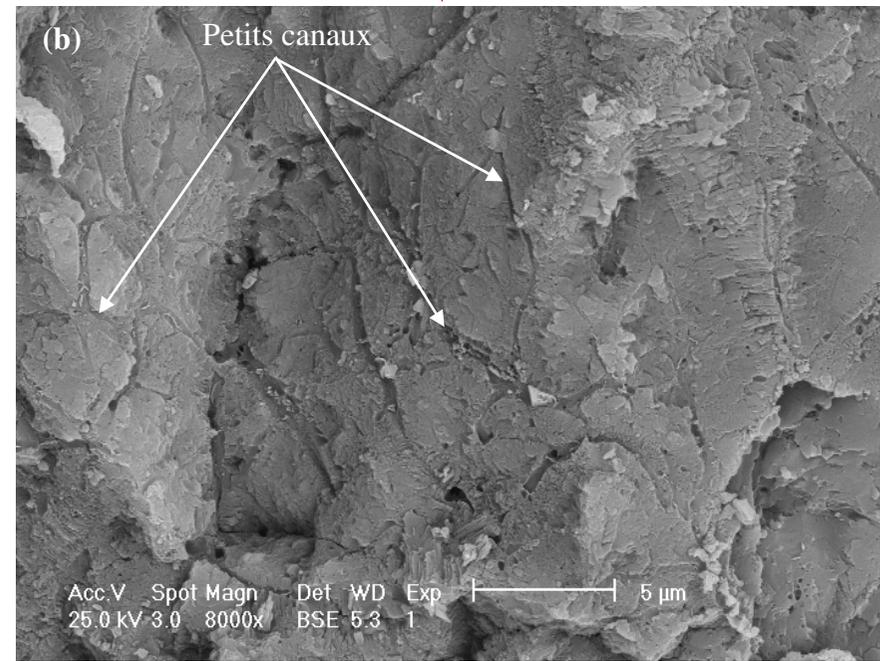
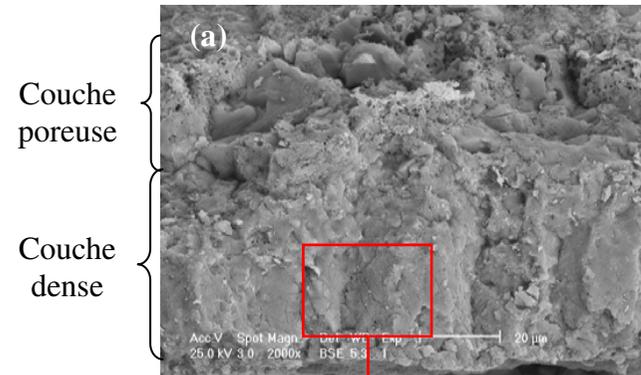
*Fig. III.2.36 : Fractographies des revêtements formés sur l'alliage 2214-T6 :  
 (a) défaut de type "cratère" et (b) défaut de type "gros canal"*



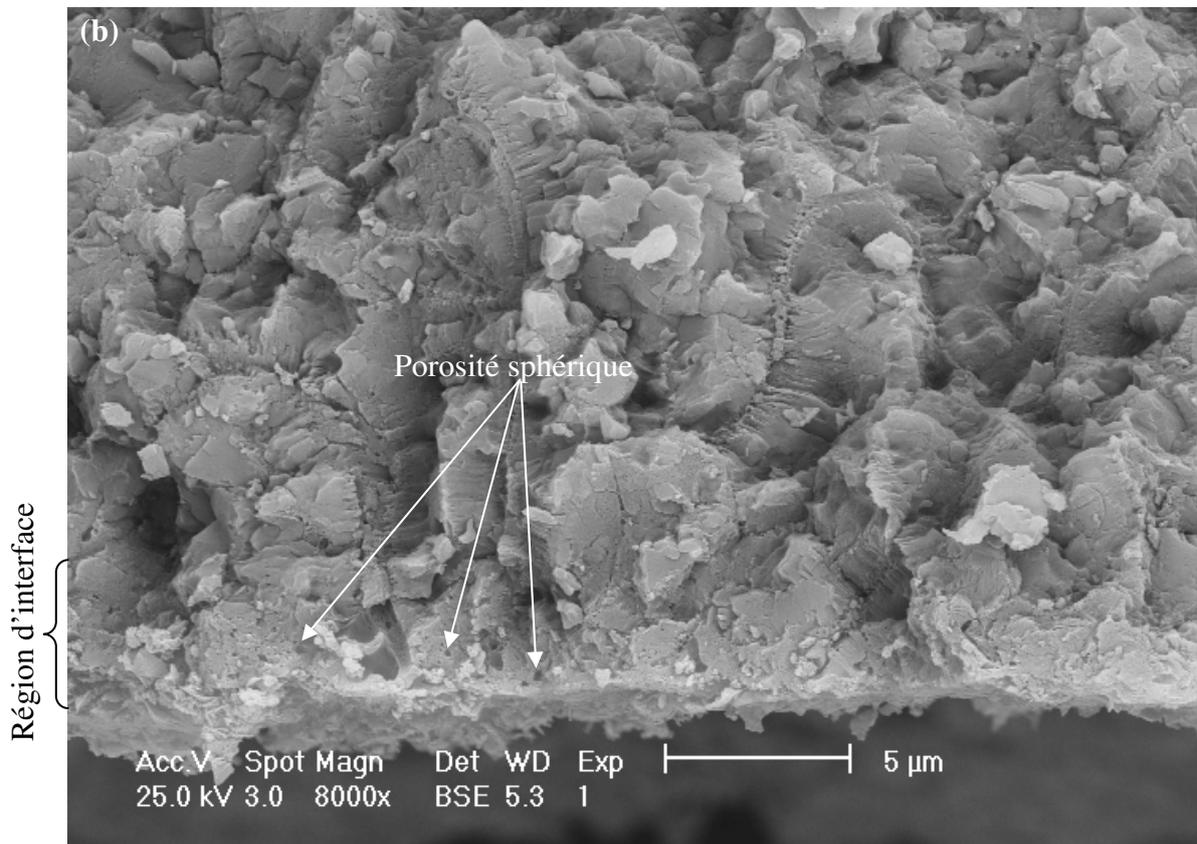
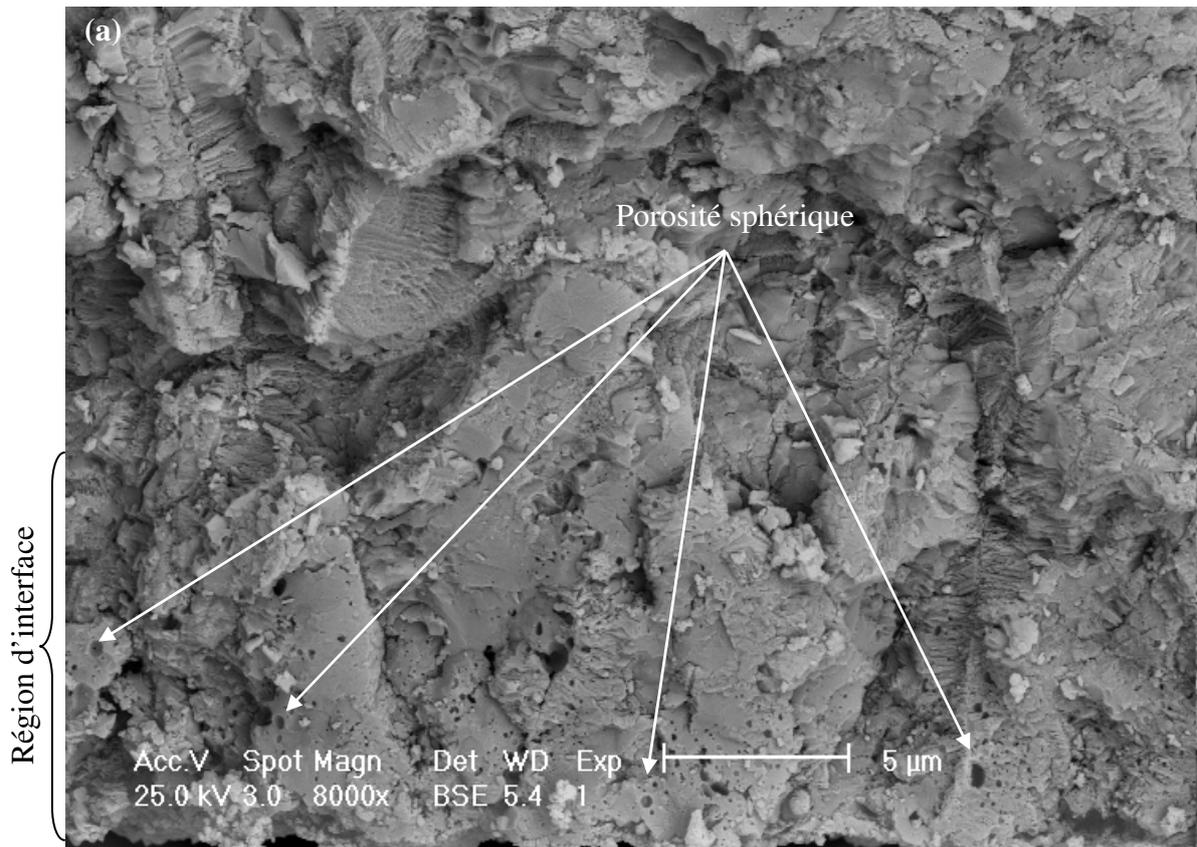
*Fig. III.2.37 : Fractographies du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 (a) et agrandissement d'une "feuille de fougère" dans la couche dense (b)*



*Fig. III.2.38 : Fractographies du revêtement formé sur l'aluminium (a) et agrandissement d'une zone de la couche dense (b)*



*Fig. III.2.39 : Fractographies du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 (a) et agrandissement d'une zone de la couche dense (b)*



*Fig. III.2.40: Porosité sphérique de la région d'interface revêtement / substrat : transformation de l'aluminium en une séquence- 100 Hz (a) et quatre séquence-950Hz (b)*

### III.2.3.3. Influence des paramètres de traitement et de la nature du substrat sur le revêtement et ses défauts

Au cours des observations MEB, nous avons pu constater que les dimensions, le nombre et le type de défauts dépendent non seulement des paramètres du traitement mais aussi de la nature du substrat. Les petits canaux sont caractéristiques de la zone colonnaire, tandis qu'un grand nombre de défauts type "feuille de fougère" se situent dans la zone granulaire.

- **Influence de la fréquence du courant**

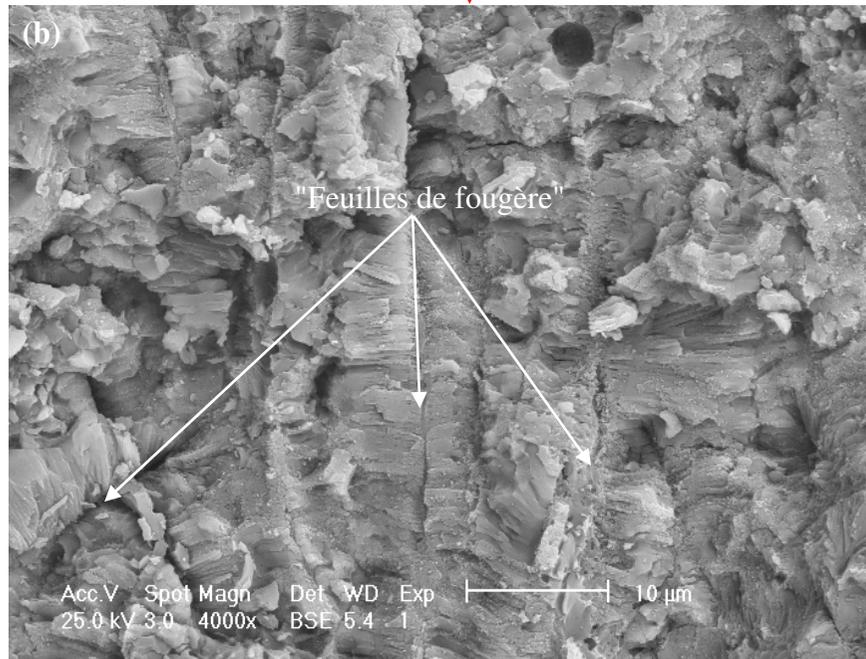
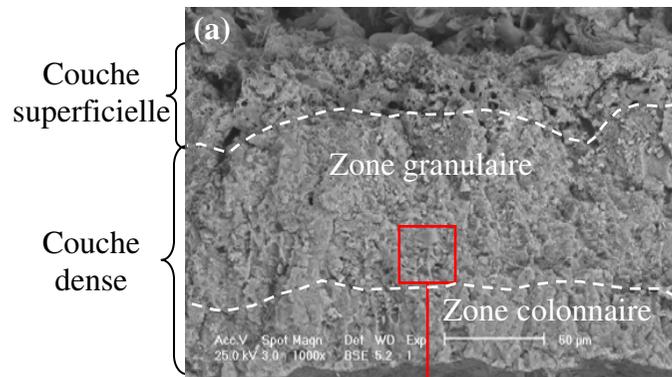
Cette étude a été réalisée sur l'alliage 2214-T6 dans les conditions du **Tableau III.1.5**. Les fractographies des revêtements formés à 100 Hz et 950 Hz sont données sur les **Fig. III.2.41** et **Fig. III.2.42**.

A 100 Hz-100 min (traitement avec autorégulation), le revêtement se compose d'une couche superficielle très poreuse et d'une couche dense constituée d'une zone granulaire plus épaisse que la zone colonnaire (Fig. III.2.41). La couche dense contient un grand nombre de défauts de type "feuille de fougère". A l'inverse, la transformation à 950 Hz-100 min (traitement sans décharges après 30 min) entraîne la formation d'un revêtement moins épais, dont la couche superficielle se compose principalement de plaques compactes, et la couche dense, d'aspect colonnaire, est tapissée de nombreux "petits canaux" (Fig. III.2.42). De même, les traitements de plus courtes durées qui suppriment la phase d'autorégulation dans le cas du traitement à 100 Hz-45 min (**Fig. III.2.43**) et l'étape sans décharges visibles en surface pour le traitement à 950 Hz-30 min (**Fig. III.2.44**), conduisent aux mêmes types de défauts respectivement "feuilles de fougère" et "petits canaux".

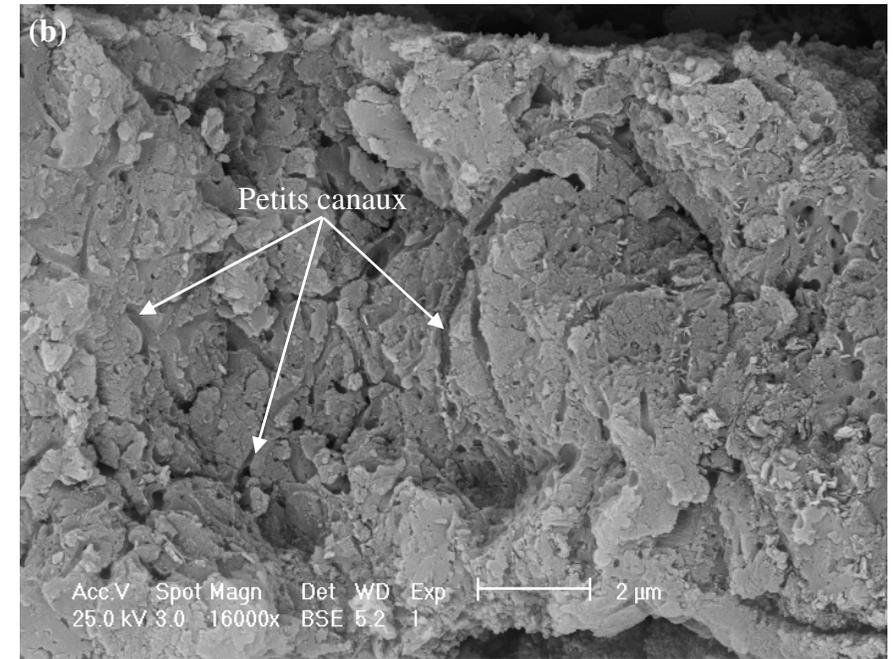
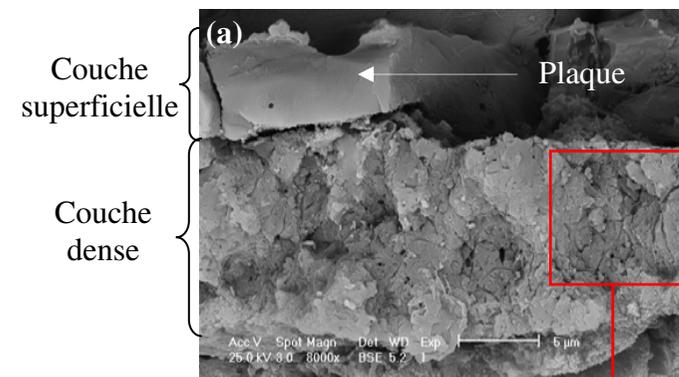
Ces observations montrent que la fréquence du courant influence la microstructure du revêtement. Pour la transformation à 100 Hz, les décharges plasmas possèdent des énergies suffisamment élevées pour conduire à des transformations locales pouvant aller jusqu'à la fusion suivie d'une solidification de type dendritique donnant lieu à des morphologies type "feuille de fougère".

A l'inverse, les énergies contenues dans les décharges formées à 950 Hz ne sont pas suffisantes pour conduire à la formation de tels défauts. Cependant, la couche dense obtenue à 950 Hz est à la fois beaucoup plus fine et plus compacte que celle formée à 100 Hz. Par conséquent, le passage du courant se fait préférentiellement dans le prolongement des alignements des précipités du substrat. Ceci engendre des fortes décharges qui conduisent à la formation de "gros canaux" puis à la couche poreuse côté substrat.

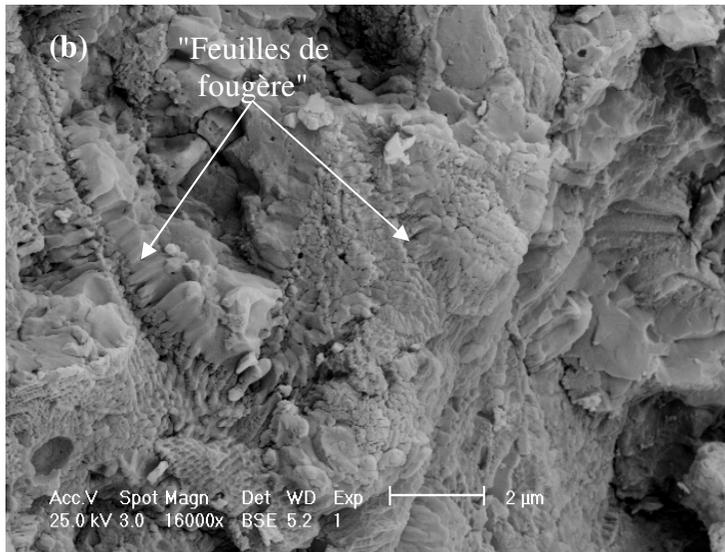
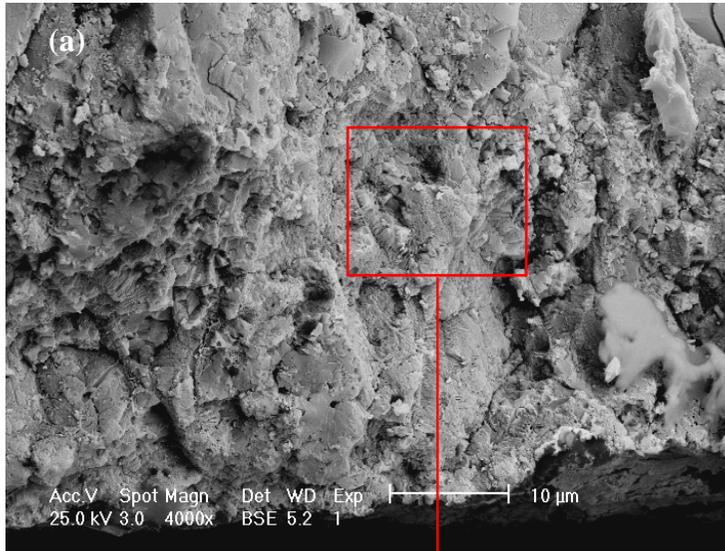
Les deux types d'aspect du revêtement (granulaire et colonnaire) sont consécutifs à une différence au niveau de la nature des phases cristallographiques. Cette analyse fera l'objet du prochain paragraphe (III.4).



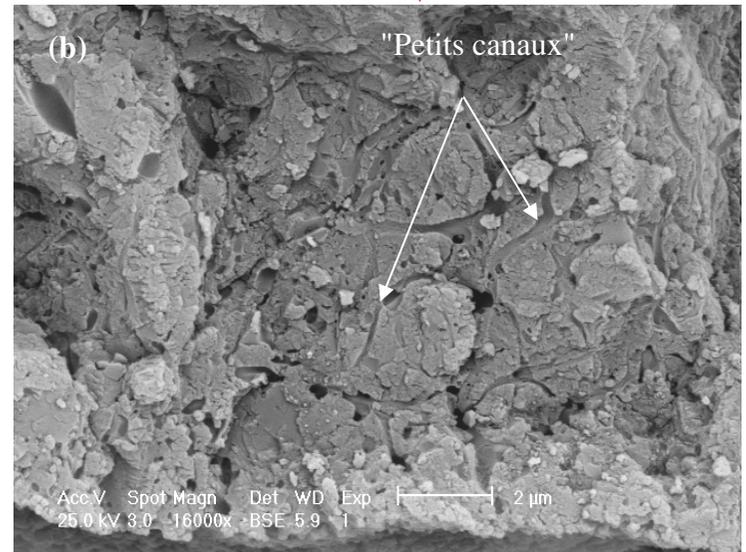
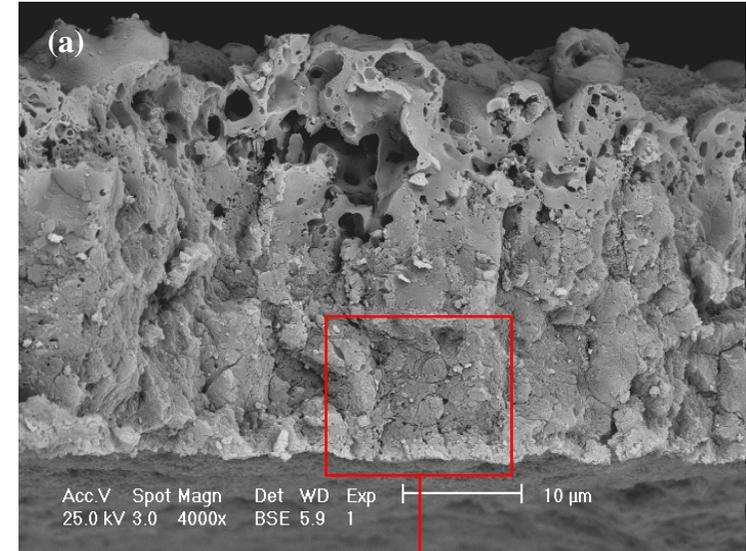
**Fig. III.2.41** : Fractographies du revêtement formé à **100 Hz-100 min** sur l'alliage 2214-T6 (a) et agrandissement d'une zone de la couche dense (b) ( $G = 4000$ )



**Fig. III.2.42** : Fractographies du revêtement formé à **950 Hz-100 min** sur l'alliage 2214-T6 (a) et agrandissement d'une zone de la couche dense (b) ( $G = 16000$ )



*Fig. III.2.43 : Fractographies du revêtement formé à 100 Hz-45 min sur l'alliage 2214-T6 (a) et agrandissement d'une zone de la couche dense (b)*



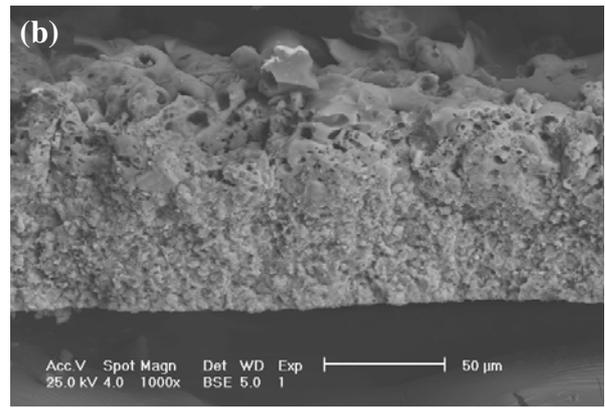
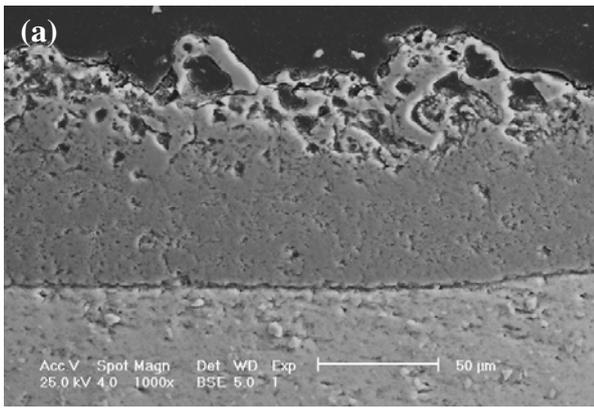
*Fig. III.2.44 : Fractographies du revêtement formé à 950 Hz-30 min sur l'alliage 2214-T6 (a) et agrandissement d'une zone de la couche dense (b)*

- **Influence de la nature du substrat**

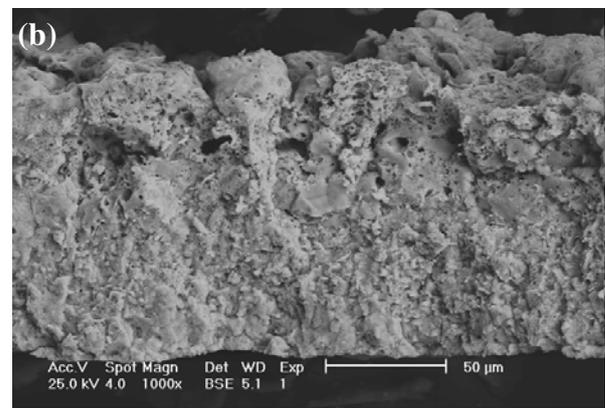
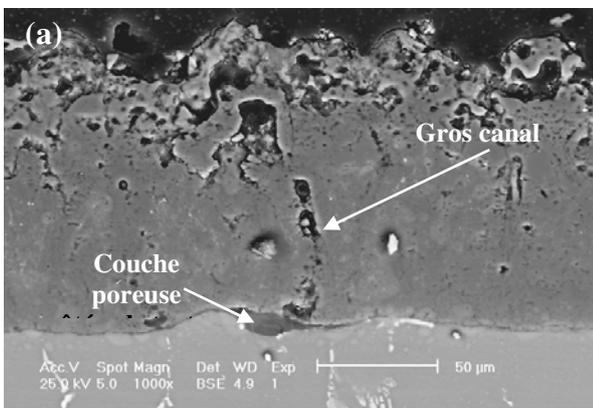
Cette étude concerne les traitements de l'aluminium et de ses deux alliages en une séquence dans les conditions données dans le **Tableau III.1.7 (100 Hz-100 min)**. Les micrographies MEB des coupes transversales ainsi que les fractographies des revêtements formés sont données sur les **Fig. III.2.45, Fig. III.2.46 et Fig. III.2.47**.

Les micrographies des faciès de rupture montrent que l'aspect de la couche dense évolue avec la nature du substrat. En effet, il est granulaire pour le substrat d'aluminium (Fig. III.2.45 (b)), et majoritairement colonnaire dans le cas de l'alliage 7050-T74 (Fig. III.2.47 (b)). En ce qui concerne l'alliage 2214-T6, la couche dense est composée de deux zones : granulaire et le colonnaire (Fig. III.2.46 (b)). Ces différents aspects de la couche dense témoignent de l'influence de la composition chimique des alliages. Certains éléments d'addition tel Zn semble favoriser à la formation d'une structure colonnaire.

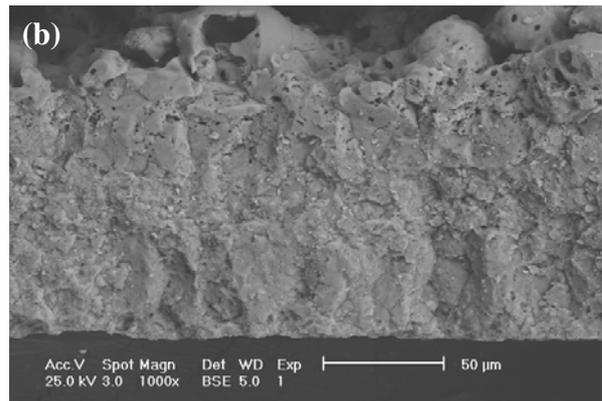
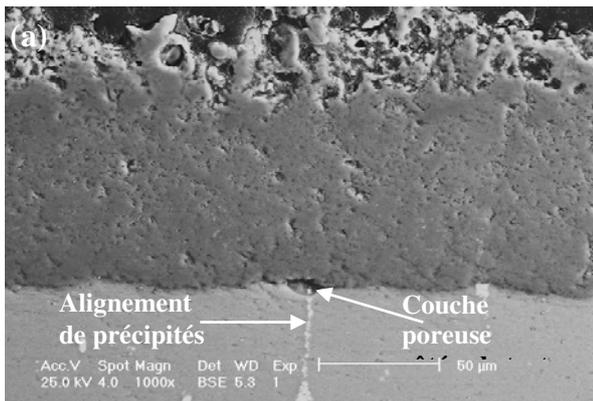
La micrographie de la Fig. III.2.46 (a) met en évidence la présence d'un "gros canal" qui traverse tout le revêtement. Au cours de nos observations, nous avons pu noter un grand nombre de ce type de défauts dans le revêtement formé sur l'alliage 2214-T6. En revanche, aucun "gros canal" n'a été observé dans le revêtement formé sur l'aluminium. Ces défauts traduisent la formation des décharges de forte énergie au cours du traitement. Ils conduisent à la formation de la "couche poreuse côté substrat" et se produisent préférentiellement aux endroits de forte conductivité électrique engendrés par la présence des précipités transformés dans le revêtement.



**Fig. III.2.45** : Micrographie MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'aluminium, en milieu silicate



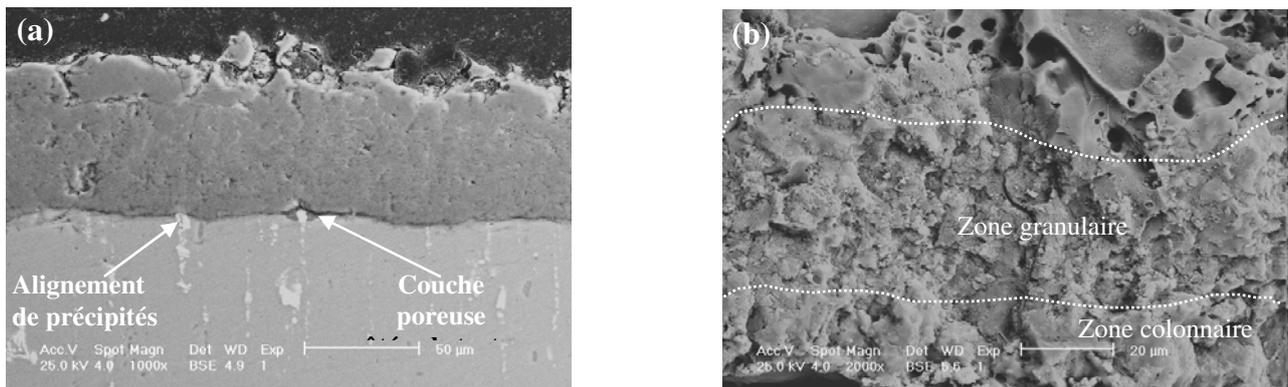
**Fig. III.2.46** : Micrographie MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6, en milieu silicate



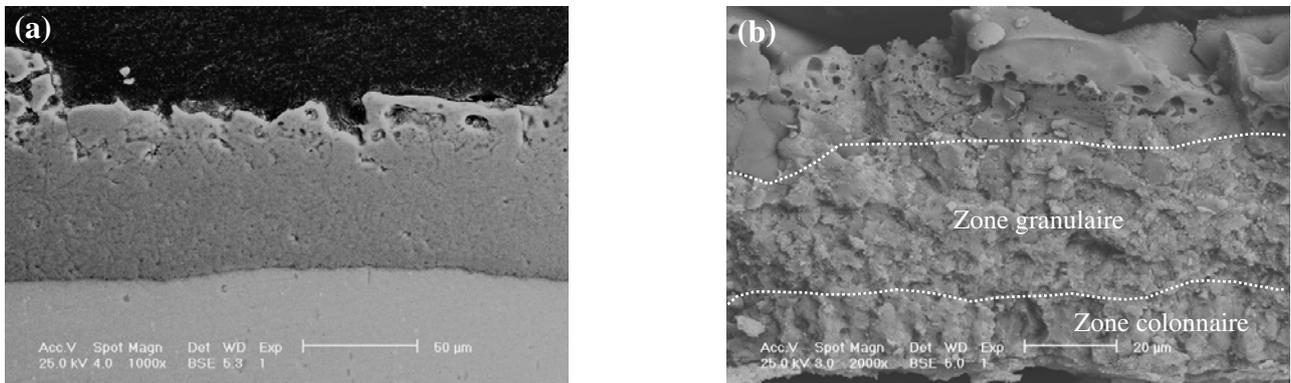
**Fig. III.2.47** : Micrographie MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74, en milieu silicate

### III.2.4. Caractérisation des revêtements formés sur d'autres alliages d'aluminium (2024, 6061 et 7075)

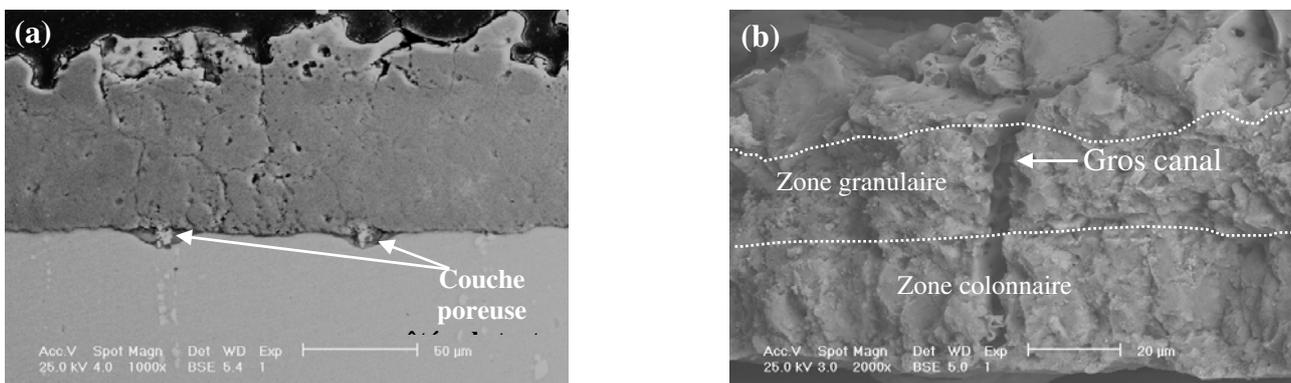
Trois alliages d'aluminium (2024, 6061 et 7075) ont été transformés par un laboratoire extérieur utilisant la technologie micro-arcs (les conditions opératoires ne nous ont pas été révélées). La caractérisation de ces revêtements s'est effectuée dans le cadre d'échange scientifiques et a pour but de comparer les microstructures avec ceux obtenus chez Messier-Bugatti. Les micrographies MEB des coupes transversales et des faciès de rupture des revêtements formés sur les alliages 2024, 6061 et 7075 sont données respectivement sur les **Fig. III.2.48**, **Fig. III.2.49** et **Fig. III.2.50**.



**Fig. III.2.48** : Micrographie MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 2024



**Fig. III.2.49** : Micrographie MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 6061



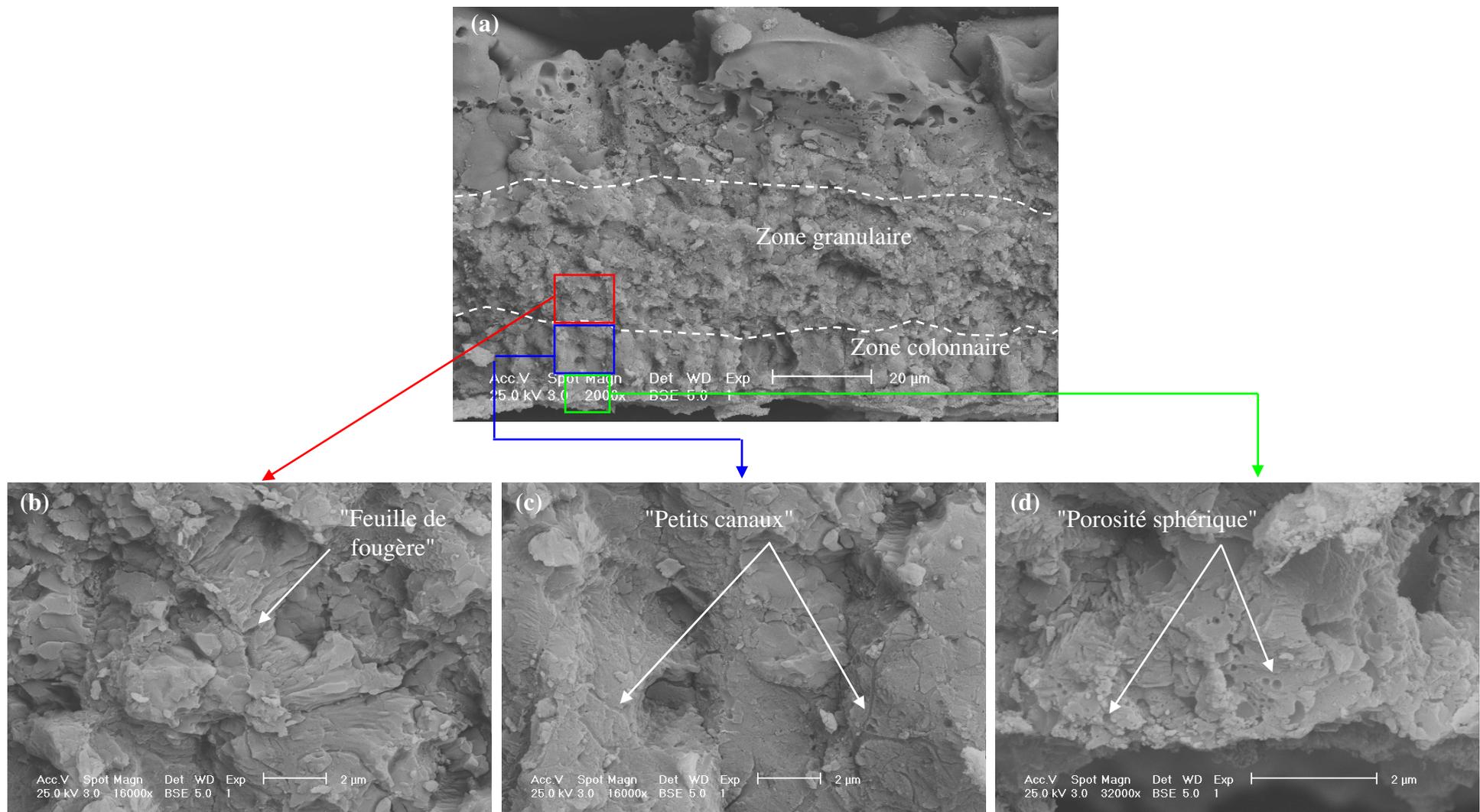
**Fig. III.2.50** : Micrographie MEB coupe transversale (a) et fractographie (b) du revêtement formé sur l'alliage 7075

Ces observations montrent que l'alignement de précipités dans les substrats d'alliages 2024 (Fig. III.2.48 (a)) et 7075 (Fig. III.2.50 (a)) conduit à la formation de la "couche poreuse côté substrat", par l'intermédiaire de "gros canaux" (Fig. III.2.50 (b)).

Les couches denses des revêtements se composent de zones granulaires et colonnaires dont les épaisseurs respectives varient avec la nature du substrat. Comme dans le cas des traitements réalisés chez Messier-Bugatti, c'est dans le cas de l'alliage 7075 (série 7000) que la zone colonnaire est la plus épaisse.

Des agrandissements ont été réalisés sur le revêtement formé sur l'alliage 6061 (**Fig. III.2.51 (a)**). Ces agrandissements montrent la présence des défauts type : "feuille de fougère" dans les zones granulaires (**Fig. III.2.51 (b)**), "petit canal" dans la zone colonnaire (**Fig. III.3.51 (c)**) et "porosité sphérique" dans la région d'interface revêtement / substrat (**Fig. III.2.51 (d)**).

Cette étude nous a permis de construire un répertoire de défauts présents dans les revêtements formés par OMA. Nous mettons en évidence que les proportions de ces défauts varient avec la nature du substrat et les conditions de traitement.



*Fig. III.3.51 : Fractographie du revêtement formé sur l'alliage 6061 (a) et agrandissements des zones granulaire (b) et colonnaire (c) et de la région d'interface (d)*

### III.2.5. Conclusions

La surface libre du revêtement évolue au cours du traitement et dépend, en fin de traitement, de la composition du bain électrolytique et des paramètres de traitement [3-12]. Cette dernière peut être constituée de disques lisses et compacts (bain aluminé) ou d'un mélange de gros et petits "nodules" dont les proportions varient en fonction des paramètres de traitement. Dans ce dernier cas, l'aspect de la surface libre définit la morphologie du revêtement sous-jacent. Pour une surface libre constituée de petits "nodules" enrichis en éléments du bain (Si, K, Na), le revêtement sous-jacent présente une épaisseur homogène et une interface quasi rectiligne avec le substrat. Plusieurs jeux de paramètres de traitement peuvent conduire à l'obtention d'un tel revêtement.

Sur la base de nos études et des caractérisations MEB, il apparaît que :

- les traitements en quatre séquences successives ne sont pas nécessaires pour la formation d'un revêtement homogène,
- les transformations de l'aluminium et de ses alliages, avec un rapport de quantités de charges  $q_n/q_p > 1$ , conduisent, après une certaine durée traitement, à une phase d'autorégulation permettant de recouvrir la surface de la phase spongieuse et d'homogénéiser l'épaisseur du revêtement,
- par rapport aux traitements à 950 Hz, les transformations OMA à 100 Hz conduisent à la formation de revêtements plus épais mais plus poreux,
- la distribution et la taille des précipités dans le substrat influence la "santé interne" du revêtement. L'alignement de précipités perpendiculairement à la surface peut entraîner la formation de la "couche poreuse côté substrat", via la formation des "gros canaux",
- la couche dense des revêtements OMA se compose d'une zone granulaire et d'une zone colonnaire dont les épaisseurs respectives varient avec la fréquence du courant et la nature du substrat,
- les revêtements OMA formés sur l'aluminium et ses alliages renferment des défauts de type : "cratère", "gros canal", "feuille de fougère", "petit canal" et porosité sphérique. Les proportions de ces défauts varient avec les paramètres de traitement et la nature du substrat,
- les alignement de précipités peuvent conduire à la formation de la "couche poreuse côté substrat" au-delà d'une certaine épaisseur du revêtement ou une très faible porosité de la couche dense.

**CARACTÉRISATION PAR  
MICROTOMOGRAPHIE AUX  
RAYONS X**

### **III.3. DISTRIBUTION DE LA POROSITÉ PAR MICROTOMOGRAPHIE AUX RAYONS X**

Les observations MEB des faciès de rupture nous ont permis d'effectuer une première approche de l'étude de la porosité du revêtement. Ces observations ont notamment révélé l'existence de différentes formes de porosités et des défauts du revêtement.

Nous nous proposons, dans ce paragraphe, d'étudier la distribution de la porosité dans le revêtement et de voir son évolution en fonction de la fréquence de courant et de la nature du substrat.

Compte tenu du coût élevé de ces analyses, nous avons limité l'étude aux revêtements formés sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6. L'aluminium nous servira de substrat de référence pour la comparaison des résultats.

Dans un premier temps, nous considérons des revêtements formés en quatre séquences successives sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6, avec des fréquences de 100 Hz et de 950 Hz. Par la suite, nous nous intéresserons au cas particulier de la transformation de l'alliage 2214-T6 avec une séquence à 100 Hz.

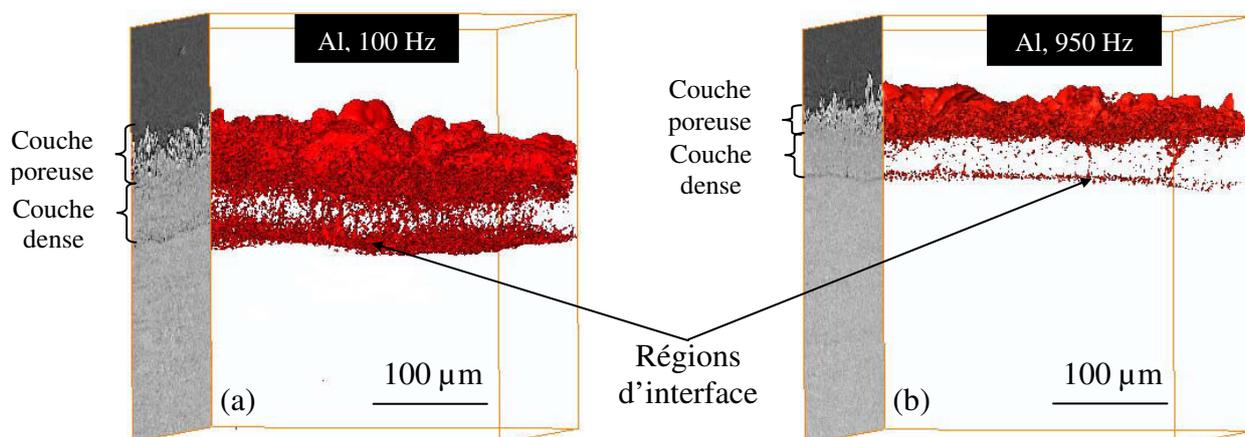
#### **III.3.1. Influence de la fréquence du courant et de la nature du substrat sur la porosité du revêtement : *transformations en quatre séquences***

Les revêtements OMA considérés ici ont été obtenus en quatre séquences successives, avec les fréquences de 100 Hz et 950 Hz, sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6.

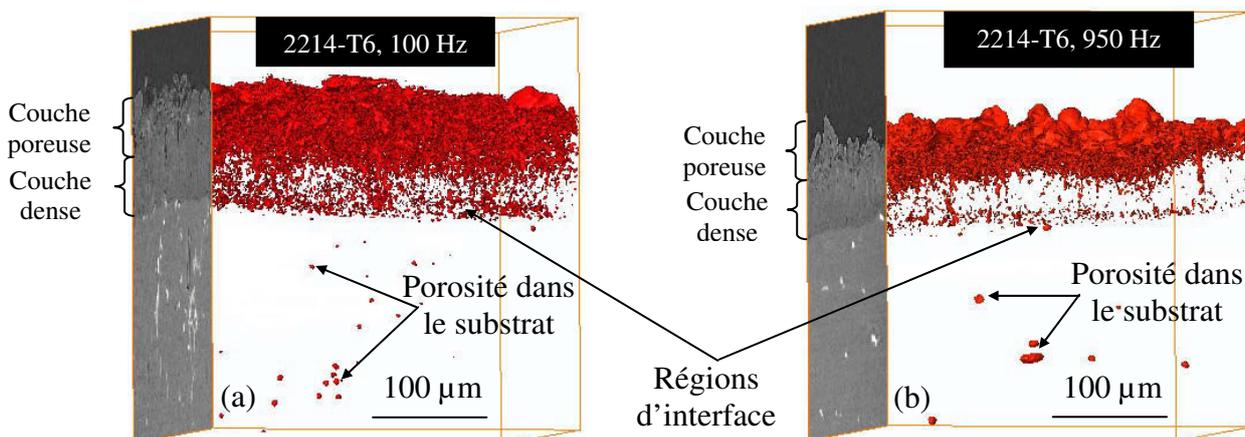
Des échantillons d'environ  $1,5 \times 1,5 \times 3 \text{ mm}^3$  ont été prélevés dans les pièces traitées dans les conditions regroupées dans le Tableau III.1.2. La taille du volume analysé par microtomographie est d'environ  $1,43 \times 1,43 \times 0,36 \text{ mm}^3$  (soit  $2048 \times 2048 \times 512$  voxels (voxel =  $(0,7 \text{ }\mu\text{m})^3$ ). Une description détaillée de la technique ainsi que les procédures utilisées pour les observations 2D et 3D de la porosité des revêtements sont données dans le chapitre II.

Les modèles de reconstruction tomographique pour la visualisation 3D de la porosité des échantillons sont basés sur les voxels (pixel à trois dimensions). Le coefficient moyen d'absorption des rayons X de chaque voxel est représenté par un numéro indice compris entre 0 et 255. Ces 256 numéros indices sont convertis en une échelle de niveau de gris à partir de laquelle une image de la structure interne de l'échantillon est construite. Il est alors impératif de définir une valeur critique de niveau de gris correspondant à la porosité du revêtement. Après plusieurs essais, la valeur de niveau de gris retenue pour l'aluminium est de 125 et de 60 pour l'alliage 2214-T6. La porosité est décrite par un voxel de niveau de gris critique, tandis que les autres demeurent translucides. Ainsi, dans une représentation plane, une zone rouge signifie que suivant toute direction perpendiculaire à ce plan, il y a au moins un voxel de niveau de gris critique. Les présentation 3D (iso-surface) de la

porosité des revêtements formés à 100 Hz et 950 Hz sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6 sont représentées respectivement sur les **Fig. III.3.1 (a et b)** et **Fig. III.3.2 (a et b)**.



*Fig. III.3.1 : Extraction 3D de la porosité des revêtements formés sur l'aluminium à 100 Hz (a) et 950 Hz (b)*



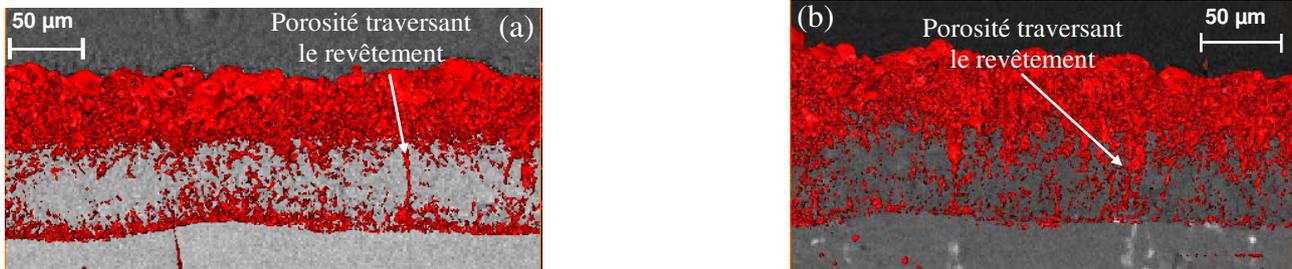
*Fig. III.3.2 : Extraction 3D de la porosité des revêtements formés sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz (a) et 950 Hz (b)*

Sur ces figures, on peut constater que le revêtement OMA est constitué de deux couches : une couche externe (ou couche superficielle) présentant un taux de porosité très élevé et une couche interne plus dense. Cependant, nous pouvons constater que, quelque soit la nature du substrat, les traitements à 100 Hz conduisent à la formation des couches internes plus poreuses. De plus, le taux de porosité au voisinage de l'interface revêtement/substrat est plus élevé dans les cas des traitements à 100 Hz.

La porosité des revêtements est liée à la formation des décharges, qui sont plus énergétiques pour un traitement à 100 Hz, ce qui explique que les revêtements formés à 100 Hz contiennent un plus grand nombre de porosités traversant toute l'épaisseur du revêtement. Nous avons pu constater au cours de nos analyses que ce type de porosité est plus fréquent dans le cas du revêtement obtenu sur l'alliage 2214-T6 (**Fig. III.3.3 (a) et (b)**). Nous pouvons supposer que l'alignement des précipités

du substrat perpendiculairement à la surface (dans le cas de l'alliage 2214-T6) facilite la formation d'un plus grand nombre de "canaux" qui traversent le revêtement.

L'analyse met également en évidence la présence de porosités dans l'alliage 2214-T6 non transformé (cf Fig. III.3.2 (a) et (b)). Ce type de porosité résulte probablement de l'élaboration du matériau.



*Fig. III.3.3 : Extraction 3D de la porosité des revêtements formés sur l'aluminium (a) et sur l'alliage 2214-T6 (b) à 100 Hz*

### III.3.2. Transformation de l'alliage 2214 en une séquence

Le revêtement obtenu par transformation OMA de l'alliage 2214-T6 dans les conditions du **Tableau III.1.5** a fait l'objet d'un test de corrosion au brouillard salin (BS). Après 500 heures, aucune piqûre de corrosion n'était visible. Pour comprendre la raison d'une telle tenue au BS, nous avons procédé à une analyse de la porosité du revêtement par microtomographie. Nous précisons que l'analyse par microtomographie a été réalisée avant exposition au BS.

Les coupes 2D reconstruites à partir de l'algorithme de projection filtrée sont données sur les **Fig. III.3.4** et **Fig. III.3.5 (a à e)**. Ces figures présentent l'association d'une coupe transversale à une série de coupes parallèles à la surface prises à différents niveaux dans l'épaisseur du revêtement. Elles permettent de confirmer que le revêtement OMA se compose d'une couche externe poreuse (couche superficielle) et d'une couche interne plus dense. On note également sur la Fig. III.3.4 la présence d'un "gros canal" qui traverse le revêtement et en dessous duquel on aperçoit le début de croissance d'une autre couche que nous avons appelé "**couche poreuse côté substrat**" (cf paragraphe III.1.3.1).

La première coupe parallèle effectuée au milieu de la couche superficielle (Fig. III.3.5 (a)) montre la présence d'un grand nombre de pores dont le diamètre en surface peut dépasser 30 µm. Sur la deuxième coupe parallèle réalisée à l'interface couche superficielle/couche dense, on note une diminution progressive de la taille et du nombre de pores ainsi que la présence de zones claires correspondant aux précipités du substrat plus ou moins transformés (Fig. III.3.5 (b)). L'absence des précipités sur la première coupe parallèle (Fig. III.3.5 (a)) s'explique par la croissance de la couche

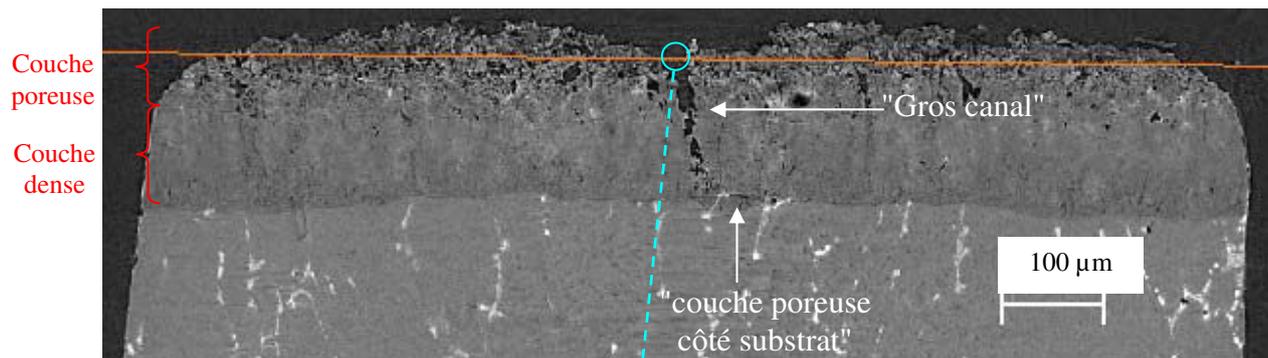
poreuse à partir de la surface du substrat vers l'extérieur, qui s'accompagne de l'augmentation des dimensions initiales de la pièce par formation d'une couche d'alumine enrichie en espèces électrolytiques [1, 13, 14]. En effet, Xue et al ont montré qu'au cours du processus OMA, les espèces électrolytiques participent à la formation de la couche superficielle vers la surface du substrat (cf Chapitre I paragraphe I.4.4.2). La présence de précipités partiellement transformés (selon leur taille initiale) à l'interface couche superficielle/couche dense (Fig. III.3.5 (b)) s'explique par un refroidissement rapide empêchant la transformation de ces derniers.

Dans la couche dense, le nombre et la taille de pores ont considérablement diminué et les précipités sont quasiment transformés (Fig. III.3.5 (c) et (d)).

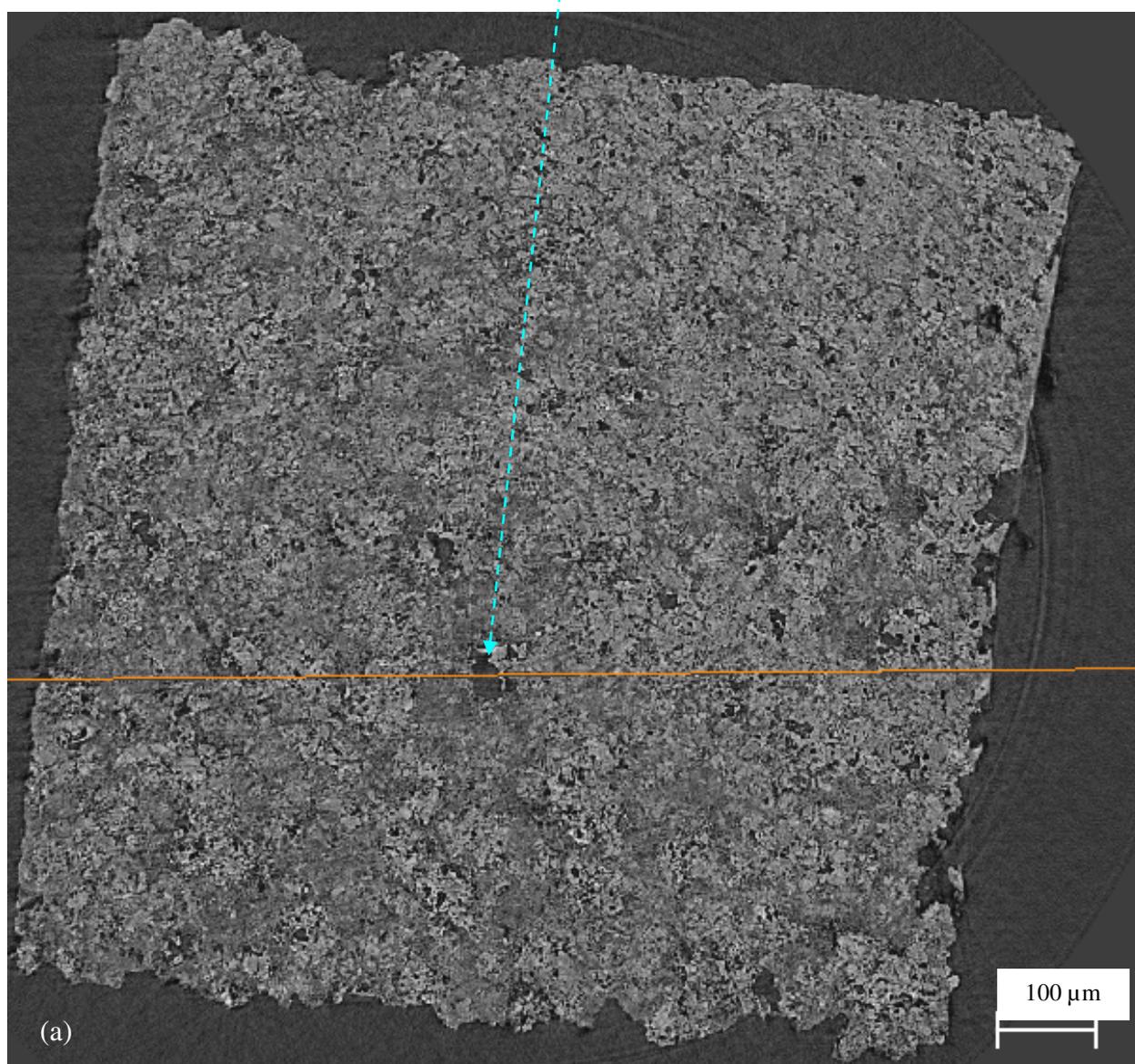
La cinquième coupe parallèle réalisée dans la région d'interface revêtement/substrat (Fig. III.3.5 (e)) met en évidence d'une part, l'irrégularité de l'interface et d'autre part, l'existence de zones très localisées précédemment appelées "couches poreuses côté substrat". Cette dernière contient de nombreuses fissures et des précipités, comme le montrent les agrandissements sur la Fig. III.3.5 (e). Nous pouvons dire que la formation de la "couche poreuse côté substrat" est favorisée par l'alignement des précipités disposés perpendiculairement à la surface. En effet, la transformation plus ou moins complète de ces précipités, sous l'effet de la température engendrée par les décharges, entraîne la formation de chemins préférentiels pour le passage du courant électrique. De plus, lorsque ces chemins dans le revêtement se trouvent prolongés par des précipités localisés à l'interface revêtement/substrat, il survient à ces endroits une augmentation locale de la densité de courant qui provoque la formation de plus fortes décharges (arcs). De telles décharges viennent endommager le revêtement et provoquent, par infiltration du bain, la formation de la "couche poreuse côté substrat". La signature du passage de ces décharges se traduit par la présence des "gros canaux" dans le revêtement (voir Fig. III.3.4).

#### Remarque

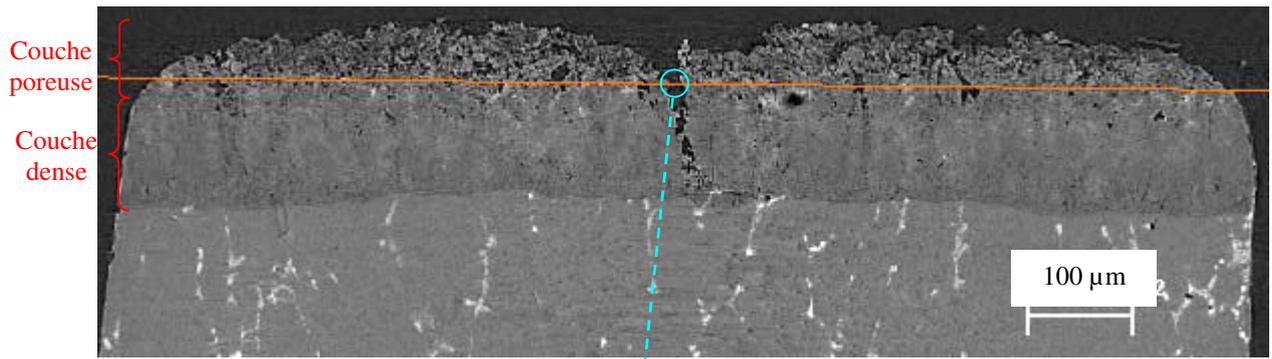
*Les cercles concentriques visibles sur les coupes 2D (Fig. III.3.6 (a - e)) sont des artefacts inhérents à la caméra CCD de l'installation microtomographique.*



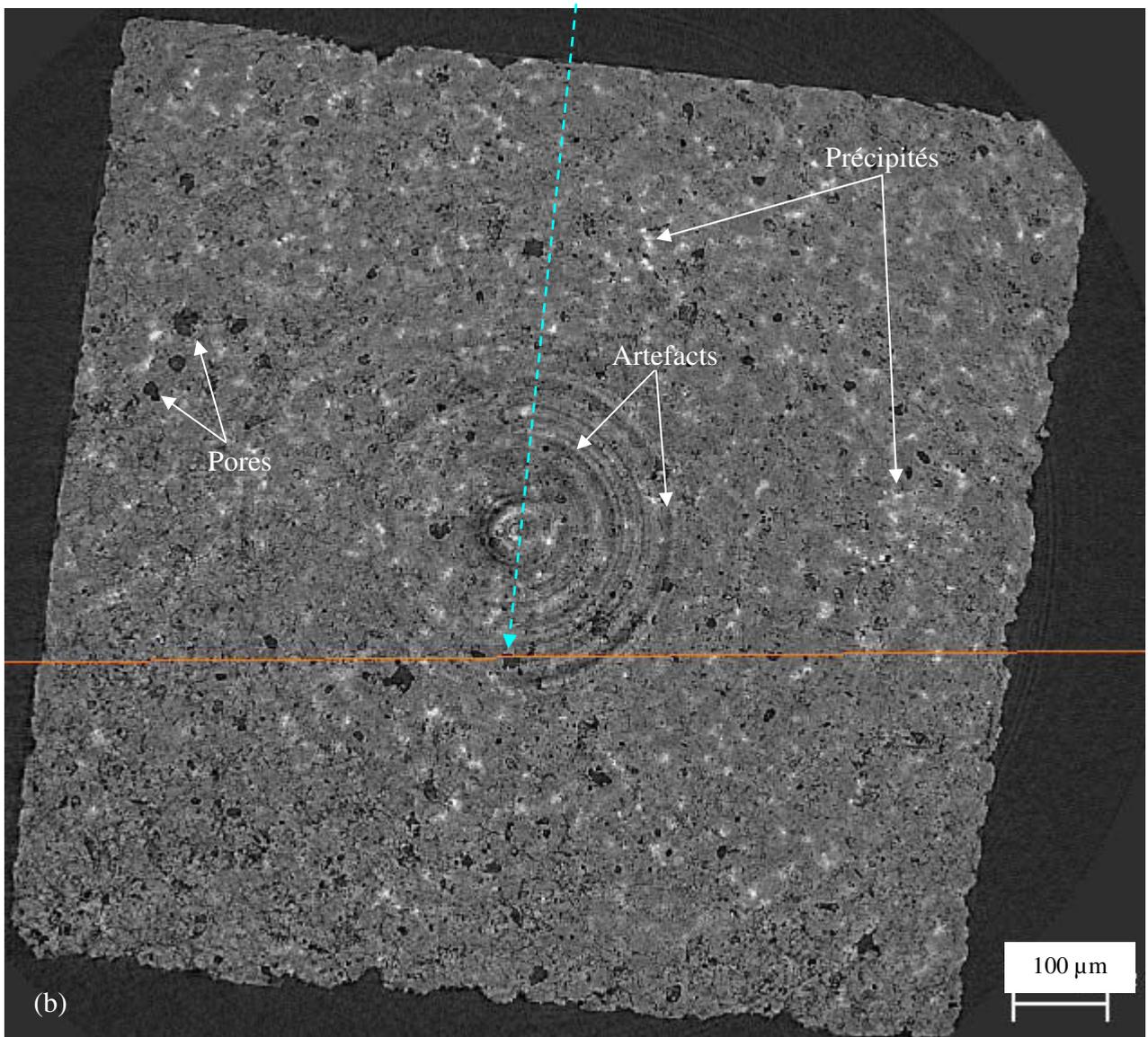
*Fig. III.3.4 : Coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz*



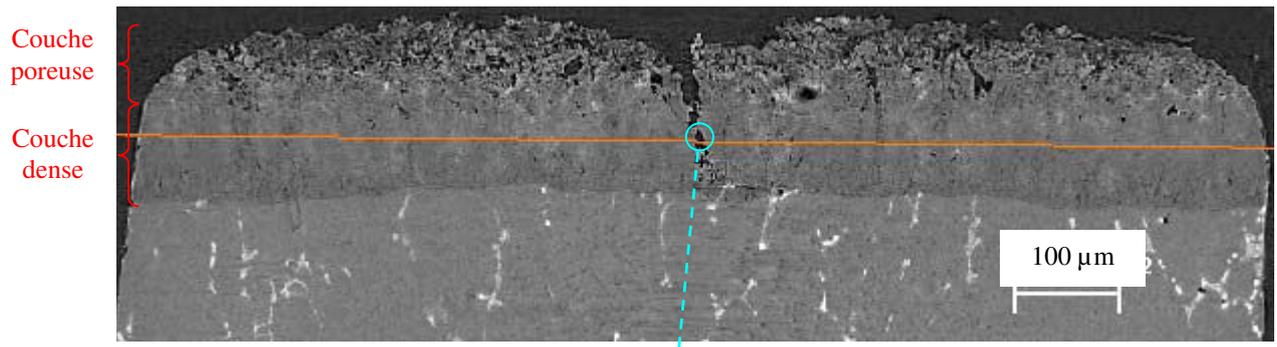
*Fig. III.3.5 (a): Coupe parallèle à la surface : milieu de la couche superficielle*



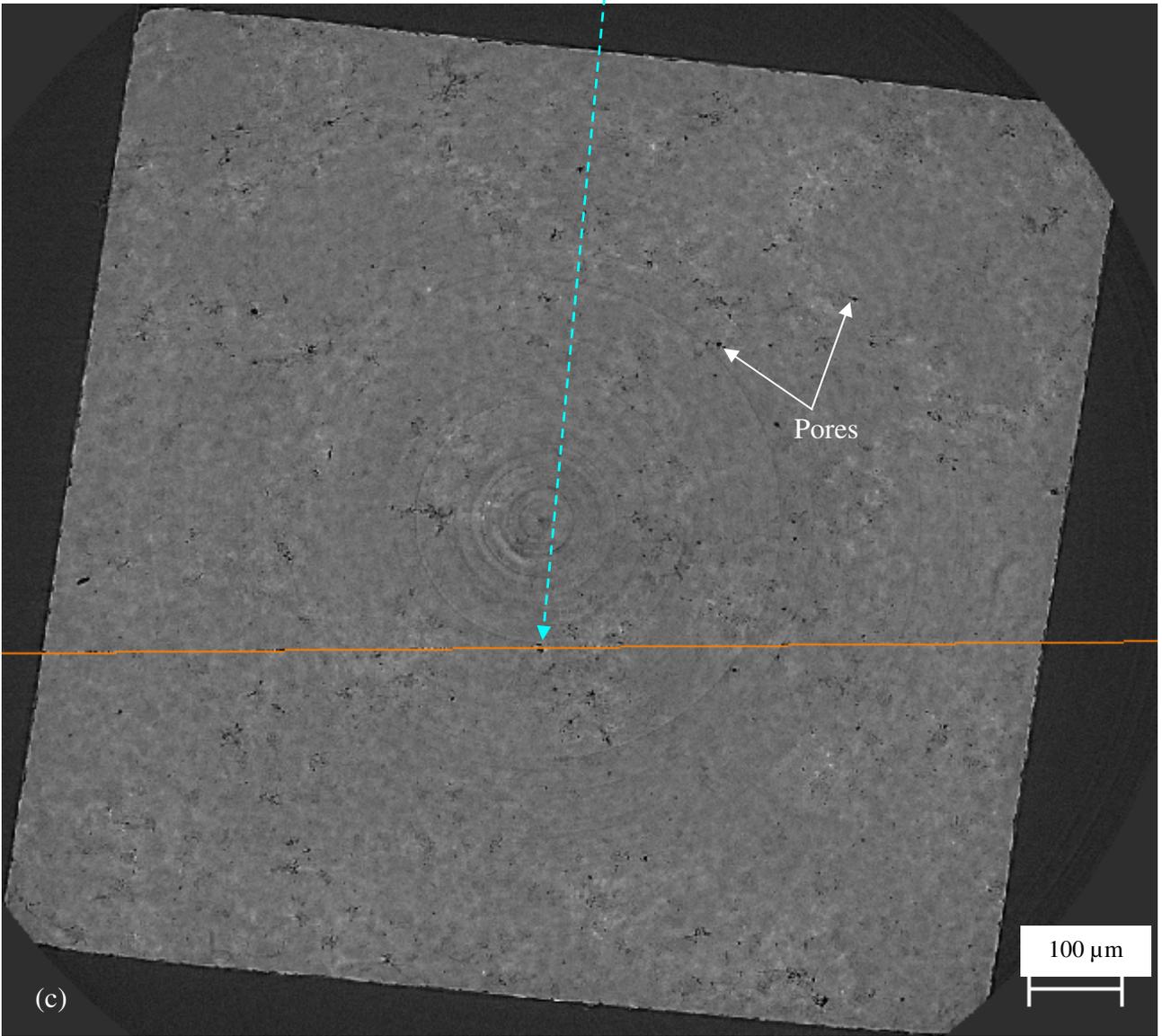
*Fig. III.3.4 : Coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz*



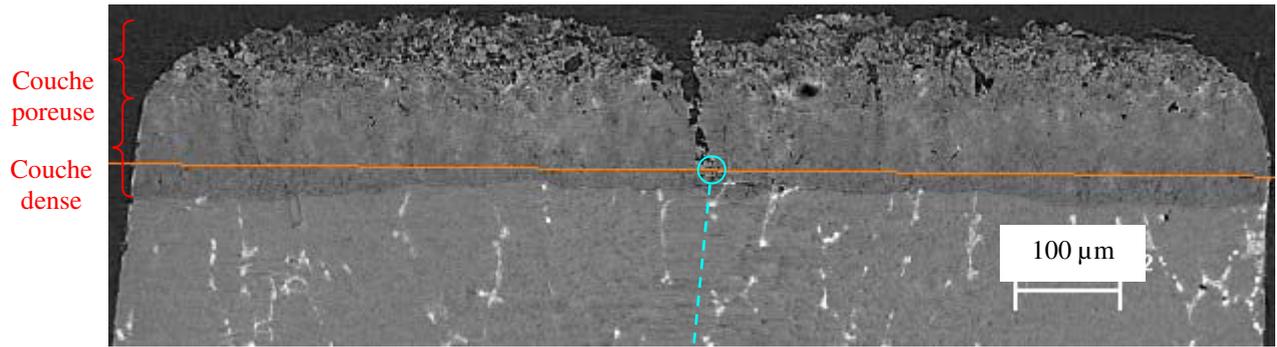
*Fig. III.3.5 (b): Coupe parallèle à la surface : interface couche dense / couche superficielle*



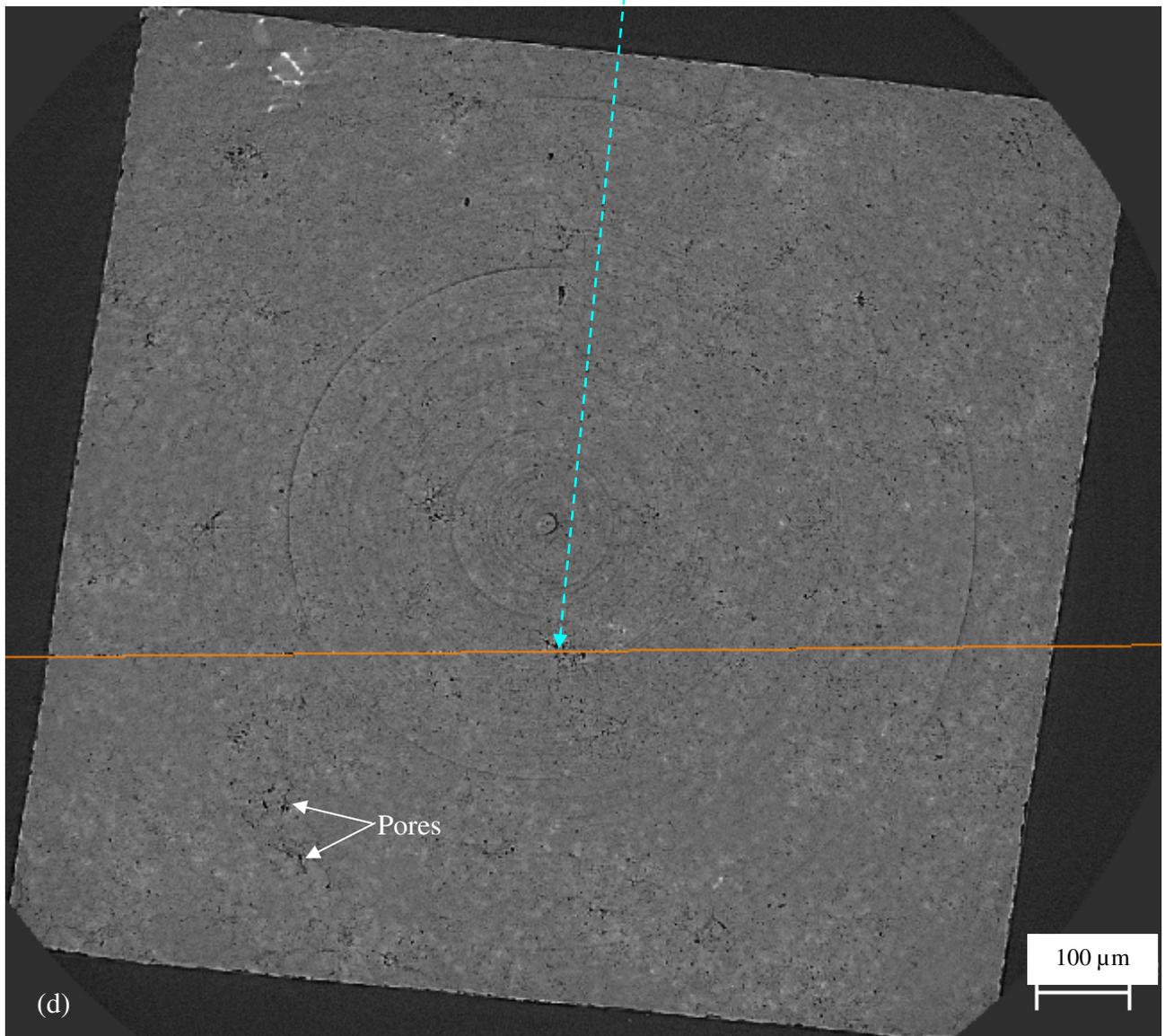
*Fig. III.3.4 : Coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz*



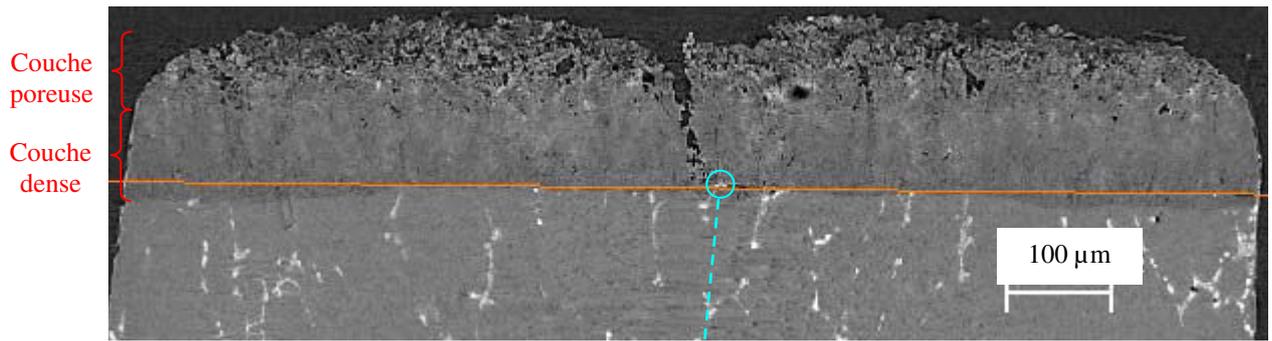
*Fig. III.3.5 (c) : Coupe parallèle à la surface : couche dense*



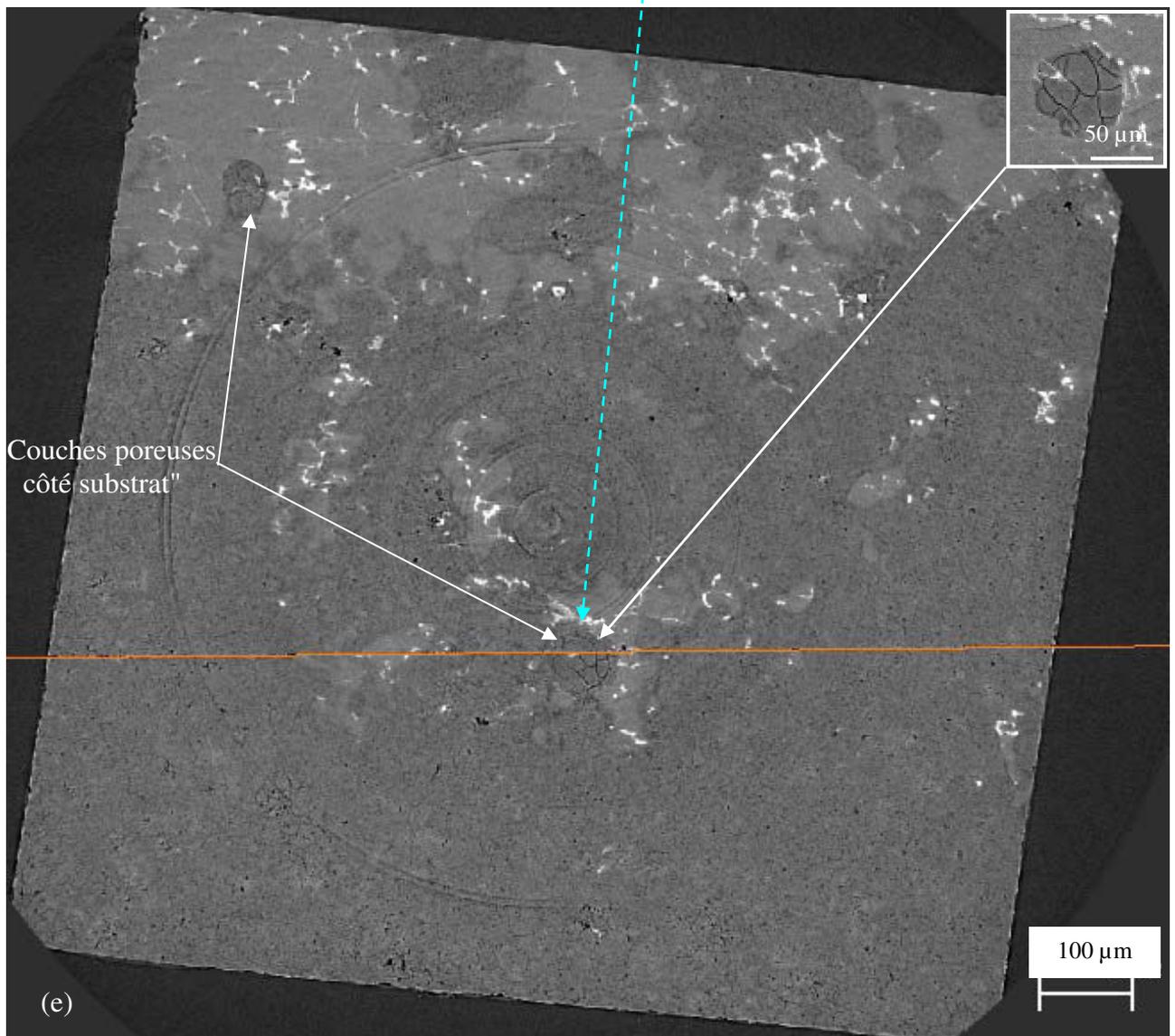
*Fig. III.3.4 : Coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz*



*Fig. III.3.5 (d) : Coupe parallèle à la surface à proximité de l' interface revêtement / substrat*

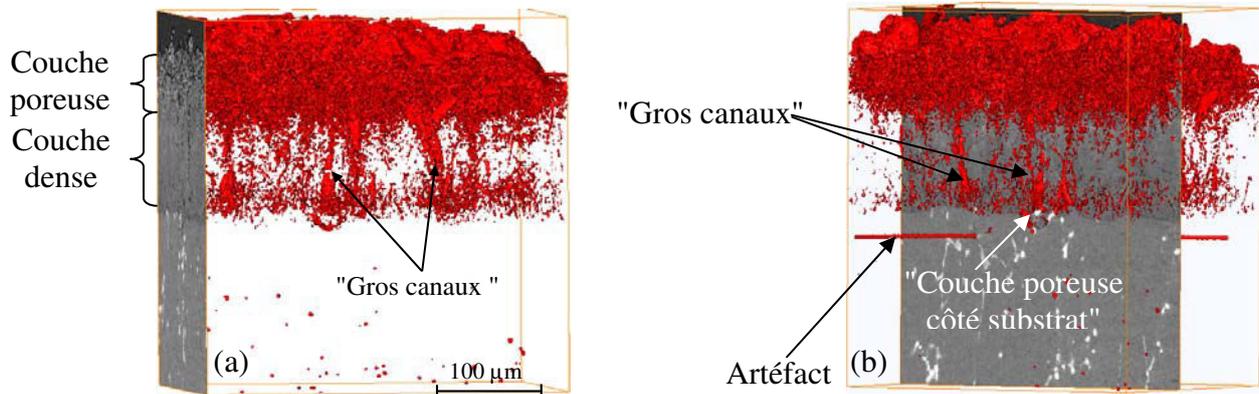


*Fig. III.3.4 : Coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz*



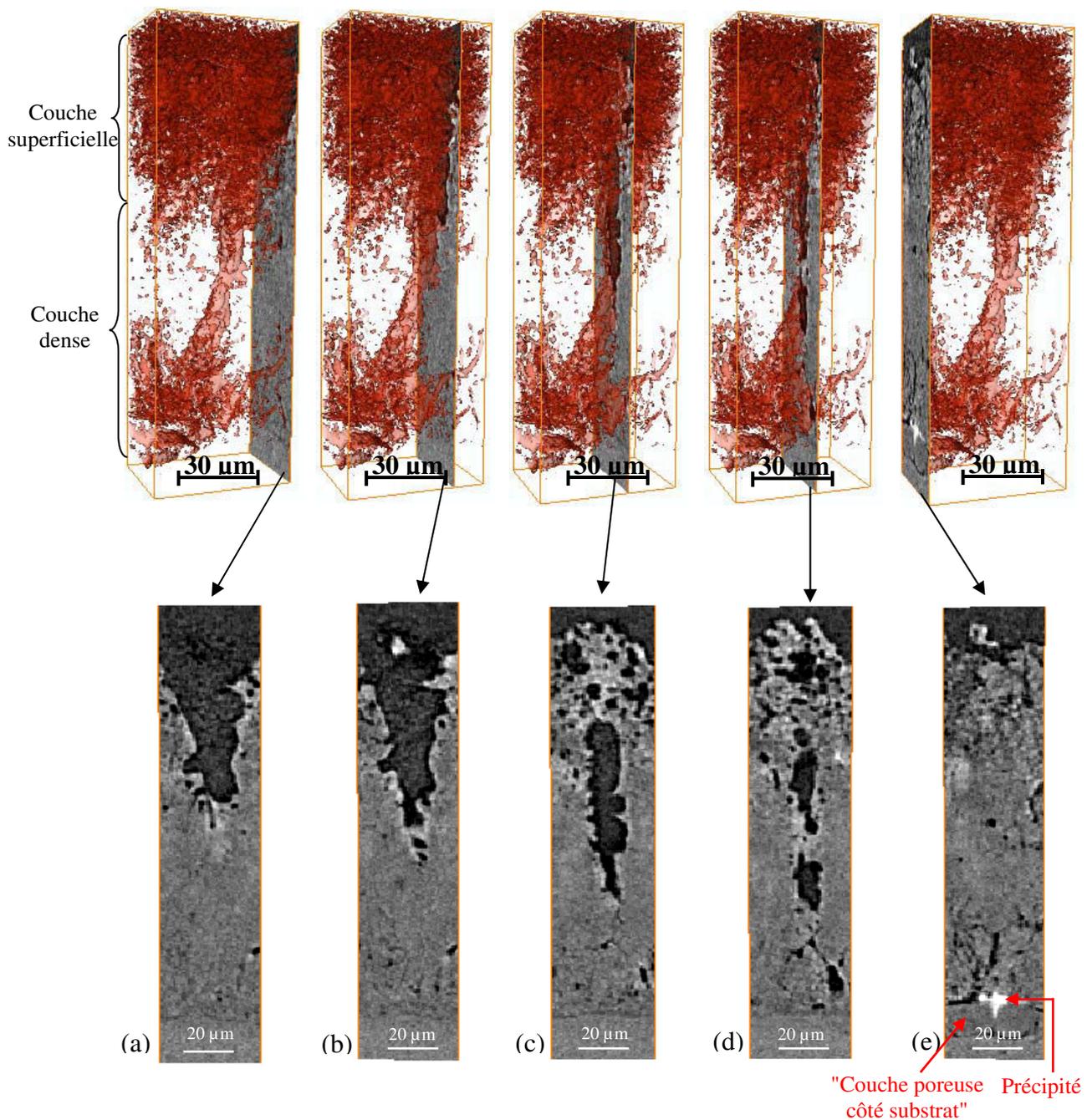
*Fig. III.3.5 (e) : Coupe parallèle à la surface : coupe réalisée dans la zone d'interface avec le substrat*

L'extraction 3D de la porosité du revêtement dans un volume de dimensions : 0,35 x 0,35 x 0,36 mm<sup>3</sup> (**Fig. III.3.6 (a) et (b)**) met en évidence la présence de nombreux "gros canaux". L'existence de ce type de défauts, qui traversent le revêtement, conduit parfois à la formation de la "couche poreuse côté substrat". La **Fig. III.3.6 (b)** montre une coupe qui renferme des défauts type "gros canaux". L'extraction 3D met également en évidence un taux de porosité élevé dans la région de l'interface.



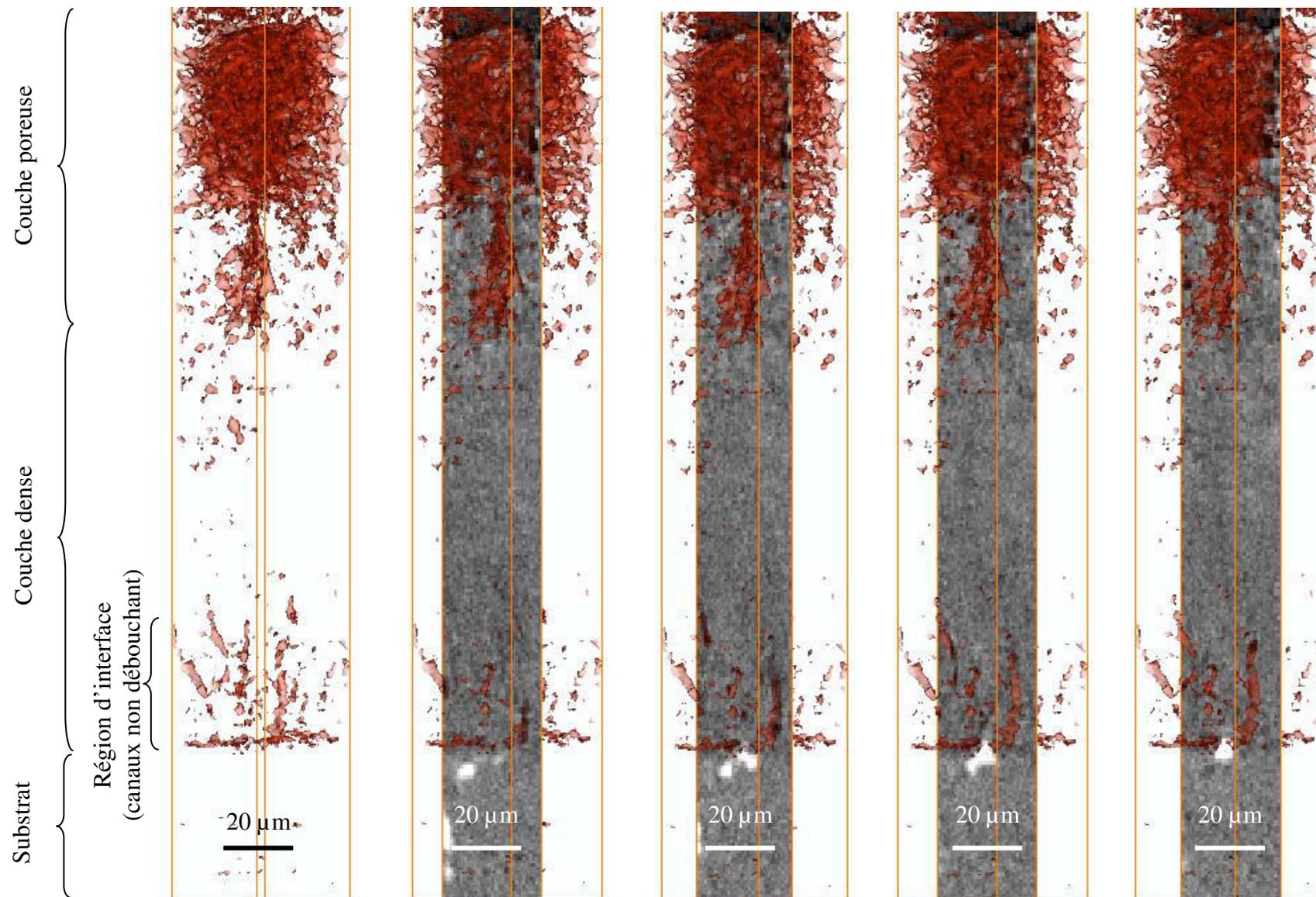
*Fig. III.3.6 : Extraction 3D de la porosité des revêtements formés sur l'alliage 2214-T6 à 100 Hz (a) et (b)*

Une représentation 3D agrandie du "gros canal", par l'intermédiaire duquel s'est formée la "couche poreuse côté substrat", est donnée sur les **Fig. III.3.7 (a à e)**. Dans le volume d'extraction 3D, nous avons positionné des coupes qui permettent de mieux percevoir le défaut. Ces coupes sont également présentées sous chaque volume. La Fig. III.3.7 (e) met en évidence la "couche poreuse côté substrat" dans laquelle on aperçoit un précipité.



*Fig. III.3.7 (a à e) : Représentation 3D et coupes d'un gros canal conduisant à la formation de la "couche poreuse côté substrat"*

Les analyses par microtomographie ont également révélé la présence de "canaux" non débouchant dans la région d'interface revêtement / substrat (**Fig. III.3.8 (a à e)**). Un agrandissement mettant en évidence la région d'interface est donné sur la Fig. III.3.8 (e). La présence des ces "canaux" non débouchants, nous laisse supposer que les décharges se forment dans la région d'interface. Cette constatation nous amènera, en fin de ce mémoire, à formuler un modèle de croissance du revêtement OMA.



*Fig. III.3.9 : Extraction 3D avec les coupes mettant en évidence les "canaux" dans la région d'interface revêtement / substrat*

A partir des analyses par microtomographie aux rayons X, nous pouvons dire que la bonne tenue au brouillard salin du revêtement formé à 100 Hz - 100 min et une séquence ne s'explique pas par l'absence de porosité, notamment dans la couche dense. La tenue à la corrosion pourrait être liée à l'épaisseur du revêtement et / ou à un rebouchage (colmatage) en surface des "gros canaux", par des espèces chimiques provenant de l'électrolyte et assurant une grande inertie chimique. C'est ce que nous verrons par la suite dans ce mémoire.

### **III.3.3. Conclusion**

L'analyse par microtomographie aux rayons X nous a permis de visualiser la distribution en 3D des porosités des plusieurs revêtements et de les comparer :

Cette analyse montre que le revêtement OMA se compose principalement de deux couches.

- U
- une couche superficielle avec un fort taux de porosité et renfermant des précipités partiellement transformés côté interface couche dense/couche superficielle,
- une couche dense de porosité plus faible mais distribuée de façon hétérogène (taux de porosité plus élevé dans la région d'interface).

La transformation des précipités du substrat est plus avancée à l'intérieur de la couche dense qu'à l'interface couche dense/couche poreuse. Ceci s'explique par un refroidissement plus rapide côté surface et l'élévation de la température dans la couche dense.

Les traitements à 100 Hz - quatre séquences conduisent à la formation de revêtements plus poreux qu'à 950 Hz, quel que soit la nature du substrat.

La transformation de l'aluminium à 950 Hz - quatre séquences entraîne la formation d'un revêtement moins poreux par rapport à celui obtenu sur l'alliage 2214-T6 dans les mêmes conditions. Ceci s'explique probablement par la présence des alignements de précipité hors solution dans l'alliage.

Ces alignement conduisent parfois à la formation de la "couche poreuse côté substrat" sous l'effet de fortes décharges (ou d'arcs) provoquant la formation de "gros canaux".

# **CARACTÉRISATION DRX**

### III.4. APPORT DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette technique nous a permis non seulement d'identifier les phases cristallines présentes dans les revêtements OMA mais également d'établir des corrélations avec leur microstructure. En effet, la nature, les proportions et les distributions des différentes phases définissent les propriétés des revêtements. Des études antérieures ont montré que les revêtements OMA obtenus par la transformation de l'aluminium et de ses alliages sont composés principalement de deux phases, l'une étant l'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et l'autre l'alumine alpha ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) connue également sous le nom de corindon [1, 15, 16]. Ces travaux indiquent que l'alumine  $\alpha$  se forme de préférence dans la couche dense du revêtement. En effet, la surface libre étant en contact direct avec le bain électrolytique (maintenu à 25°C), son refroidissement est plus rapide ce qui favorise la formation d'alumine  $\gamma$  [1, 3, 14] ou même d'alumine amorphe. La nature et les proportions des phases dépendent également de la composition chimique du substrat transformé et des paramètres de traitement (densité de courant, nature et concentration de l'électrolyte, forme d'onde du courant) [1, 15].

*Généralement, l'identification des phases cristallographiques d'un revêtement est réalisée par l'exposition de sa surface libre aux rayons X. Cette analyse fournit un résultat global correspondant à la profondeur de pénétration des rayons X. Afin d'établir la distribution des phases dans l'épaisseur du revêtement, nous pouvons avoir recours à des analyses après abrasions successives de la surface du revêtement. Cette technique, bien que satisfaisante, comporte un inconvénient à savoir une difficulté à déterminer avec précision l'épaisseur de la couche abrasive.*

Dans nos travaux, nous avons effectué des analyses par diffraction des rayons X des surfaces libres, complétées par des microanalyses locales sur les coupes transversales des revêtements. Ces microanalyses ont été réalisées avec un faisceau synchrotron de 20  $\mu\text{m}$  de hauteur à l'ESRF de Grenoble (chapitre II).

Dans ce qui suit, nous présentons et tentons d'établir des corrélations entre la présence de différentes phases d'alumine et la microstructure des revêtements.

#### III.4.1. Influence de la fréquence du courant

Nous considérons ici les revêtements obtenus par transformation des alliages 7050-T74 (quatre séquences) et 2214-T6 (une séquence) en milieu silicate avec deux fréquences de courant : 100 et 950 Hz.

##### III.4.1.1. Transformation de l'alliage 7050 en quatre séquences successives

Les conditions de traitement sont rappelées dans le **Tableau III.1.2.**

- **Résultats obtenus par exposition des surfaces libres aux RX**

Les analyses ont été réalisées avec le rayonnement  $K_{\alpha}$  du cobalt dont la longueur d'onde est de 1,7889 Å. La taille du faisceau incident est de 7 x 1 mm<sup>2</sup> et l'angle de diffraction  $\theta$  variait de 10 à 55°.

Les diffractogrammes correspondant aux revêtements formés en quatre séquences successives à 100 Hz (en noir) et à 950 Hz (en rouge) sont donnés sur la **Fig. III.4.1**.

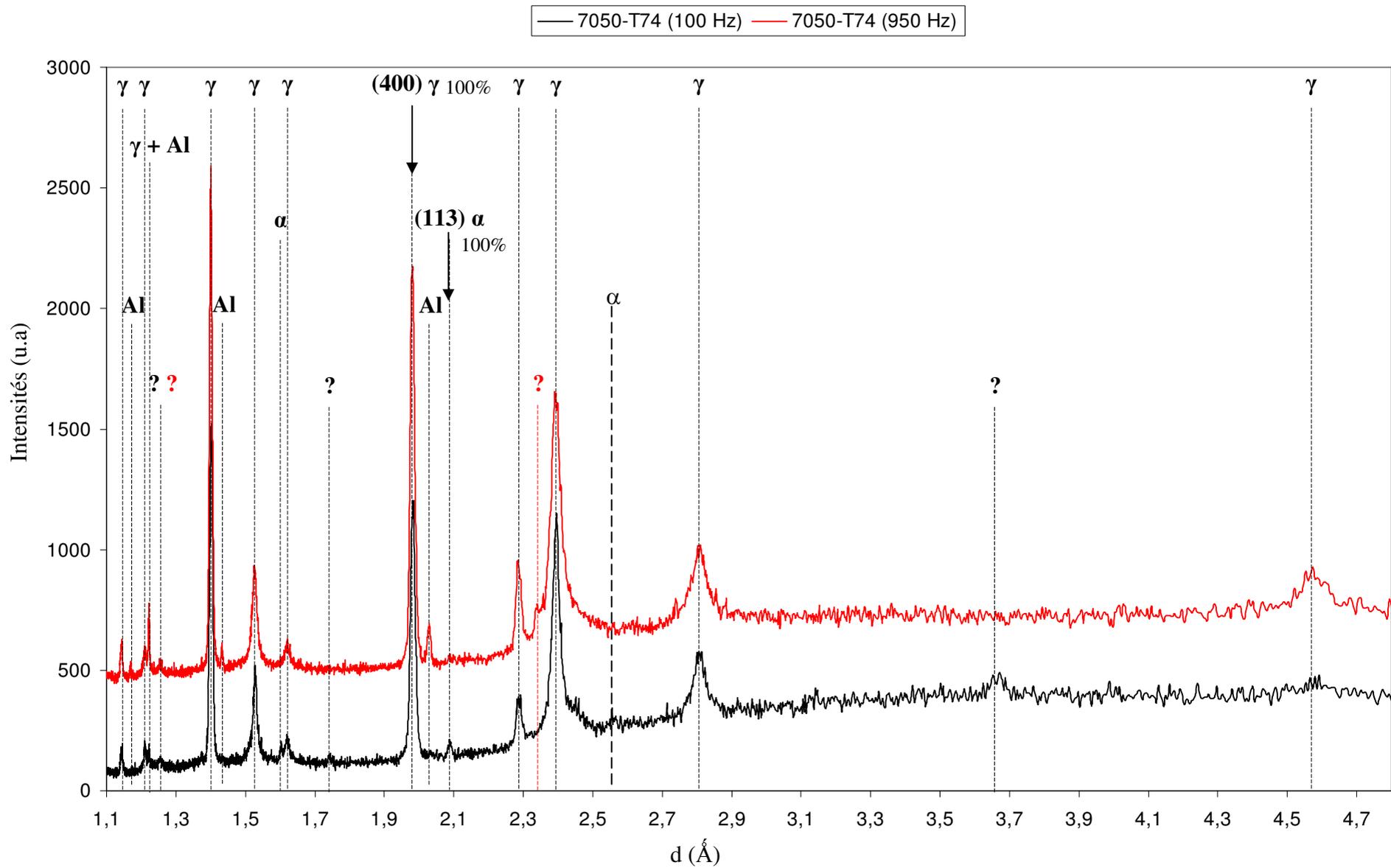
Dans le cas du revêtement formé à **100 Hz**, nous constatons l'absence des réflexions sélectives du substrat, contrairement au revêtement formé à **950 Hz**. Ces résultats concordent avec ceux des mesures d'épaisseur qui indiquent une épaisseur du revêtement plus importante à 100 qu'à 950 Hz.

Les revêtements formés sur l'alliage 7050-T74 se composent principalement d'alumine  $\gamma$  (c.f.c, paramètre cristallin  $a = 7,939$  Å). Cependant la fréquence du courant semble influencer la formation d'alumine  $\alpha$ . En effet, nous observons les réflexions sélectives de l'alumine  $\alpha$  (hexagonale, paramètres cristallins  $a = b = 4,758$  Å et  $c = 12,991$  Å), de très faibles intensités, dans le cas du traitement de l'alliage 7050-T74 avec une fréquence du courant de 100 Hz.

Le bruit de fond relativement élevé, correspondant aux faibles angles de diffraction (intervalle de 4,7 Å à 2,3 Å), témoigne probablement de la présence d'une phase amorphe et / ou nanocristalline à la surface des revêtements. Ceci est valable pour tous les diffractogrammes obtenus par exposition des surfaces libres.

Certains pics apparaissant sur les deux spectres n'ont pu être identifiés avec certitude. Ils pourraient être attribués à une phase d'aluminosilicate (Al, Si et O) de type mullite [**1, 3, 14**].

*Remarque : les fiches JCPD des alumines alpha et gamma sont données en annexe*



*Fig.III.4.1 : Diffractogrammes des revêtements de l'alliage 7050-T74 (4 séquences 100 Hz et 950Hz) obtenus par exposition des surfaces libres aux RX*

- **Résultats obtenus par microdiffraction des RX sur coupes transversales**

Comme nous l'avons déjà indiqué, ces analyses ont été réalisées avec un faisceau synchrotron très fin (20  $\mu\text{m}$  de hauteur) de Si  $K_{\alpha}$  dont la longueur d'onde est de 0,1394  $\text{\AA}$ . L'acquisition des diffractogrammes se fait en  $\theta - 2\theta$  avec un déplacement de l'échantillon en Z de 20  $\mu\text{m}$  entre deux enregistrements. Les analyses ont été réalisées de la surface du revêtement vers l'interface avec le substrat (chapitre II).

*Cas de la transformation à 100 Hz*

Les zones d'analyses repérées sur les micrographies MEB des coupes sens travers et des faciès de rupture du revêtement sont données sur les **Fig. III.4.2 (a) à (c)**. Les diffractogrammes correspondant sont regroupés sur la **Fig. III.4.3**. Les **Fig. III.4.2 (c)** et **Fig. III.4.4** sont des agrandissements respectifs des **Fig. III.4.2 (b)** et **Fig. III.4.3**.

Les analyses montrent que ce revêtement est composé principalement d'alumine  $\gamma$ . L'augmentation progressive des intensités de ses pics, au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface (analyses 1 à 4), peut probablement s'expliquer par la diminution de la porosité du revêtement. En ce qui concerne l'analyse 5, elle intègre en partie le substrat ce qui se traduit par la diminution des intensités des pics  $\gamma$  au profit de ceux de l'Al. Nous pouvons également remarquer, dans le cas des analyses 1 et 2 proches de la surface et correspondant à la couche poreuse, un déplacement des pics d'alumine  $\gamma$  vers la droite (Fig. III.4.4). Ce décalage traduit une augmentation du paramètre cristallin de 7,900  $\text{\AA}$  à 7,939  $\text{\AA}$  que nous attribuons respectivement aux alumines  $\gamma^*$  et  $\gamma$ . Ce déplacement peut être provoqué par une évolution de la composition chimique de cette phase (enrichissement en Si en surface et / ou changement de la stoechiométrie). Le diffractogramme relatif à l'analyse 5 (proche de l'interface) met en évidence un faible pourcentage d'alumine  $\alpha$ . Les observations des faciès de rupture mettent en évidence, dans cette zone colonnaire, des défauts de type "feuille de fougère" peu nombreux et de taille relativement réduite (Fig. III.4.2 (c)). Le pourcentage et la taille de ces défauts (provoqués probablement par des décharges transformant localement l'alumine  $\gamma$  en alumine  $\alpha$ ) semblent être liés à l'intensité des raies d'alumine  $\alpha$ .

*Cas de la transformation à 950 Hz*

Les différentes zones analysées et les diffractogrammes correspondant sont donnés respectivement sur les **Fig. III.4.5 (a) à (c)** et **Fig. III.4.6**. La transformation à **950 Hz** entraîne la formation d'un revêtement composé uniquement d'alumine  $\gamma$ . On note également un décalage de la position des pics de la phase  $\gamma$  en fonction de la profondeur de la zone analysée. Dès l'analyse 4, on voit apparaître les raies sélectives du substrat. Ceci témoigne d'une épaisseur plus faible de ce revêtement comme nous l'avons signalé dans les paragraphes III.1 (caractérisation par MO) et III.3 (caractérisation par MEB). Les faciès de rupture présentent seulement une très faible proportion de défauts de type "feuille de fougère".

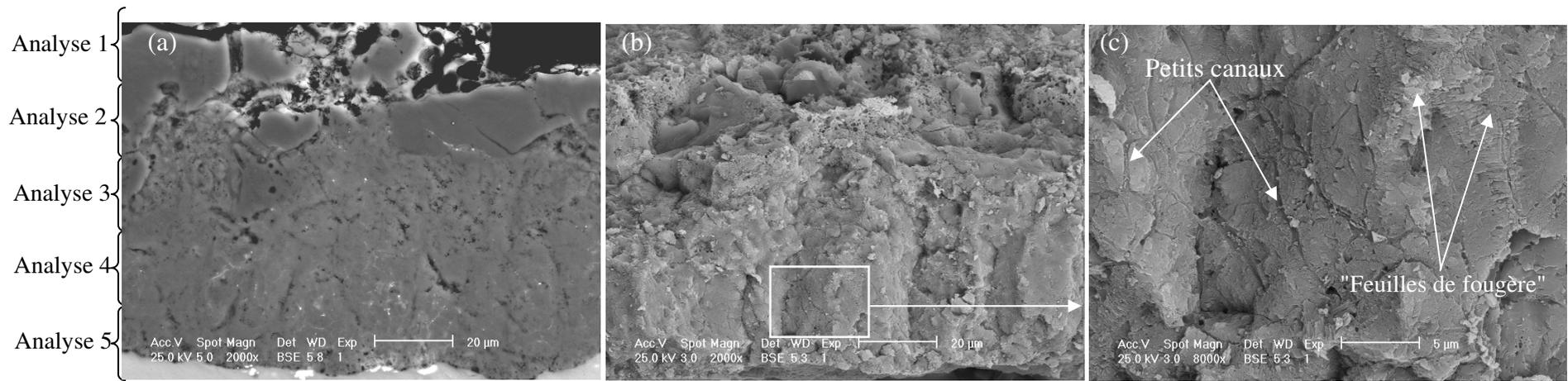


Fig.III.4.2 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et rupture (b et c) du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 (4 séquences – 100 Hz)

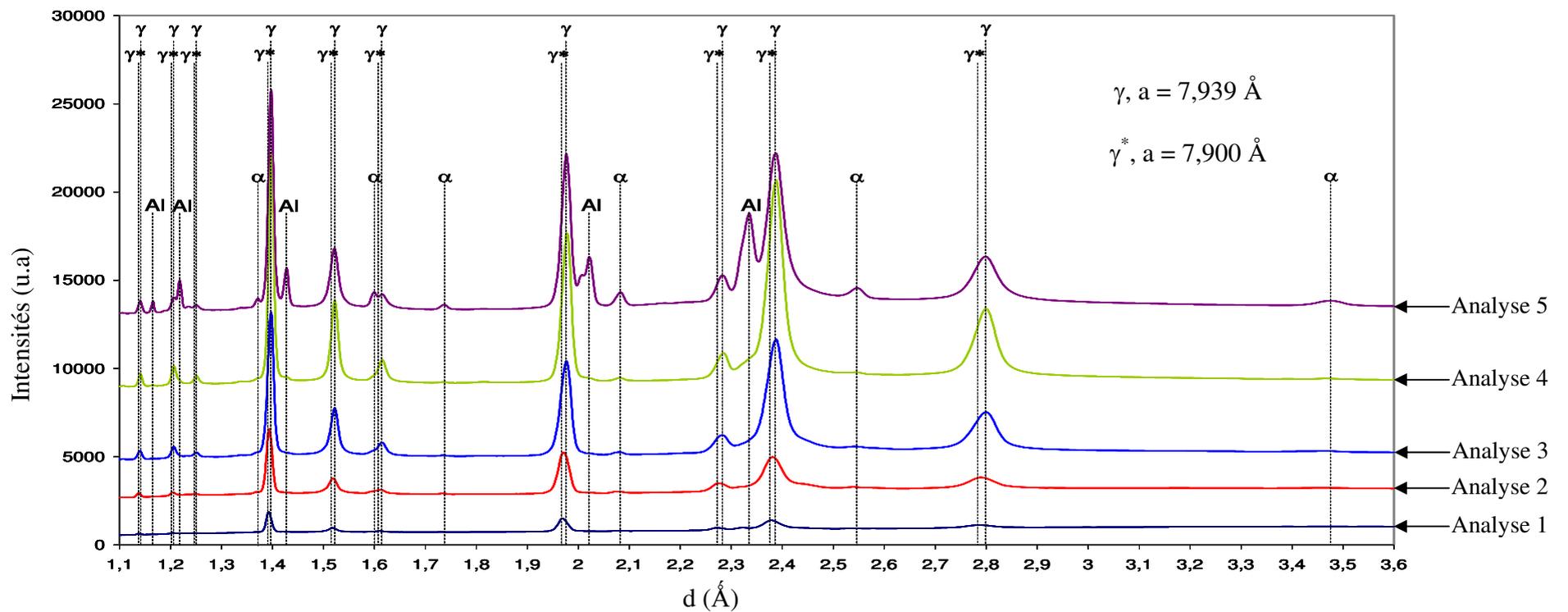
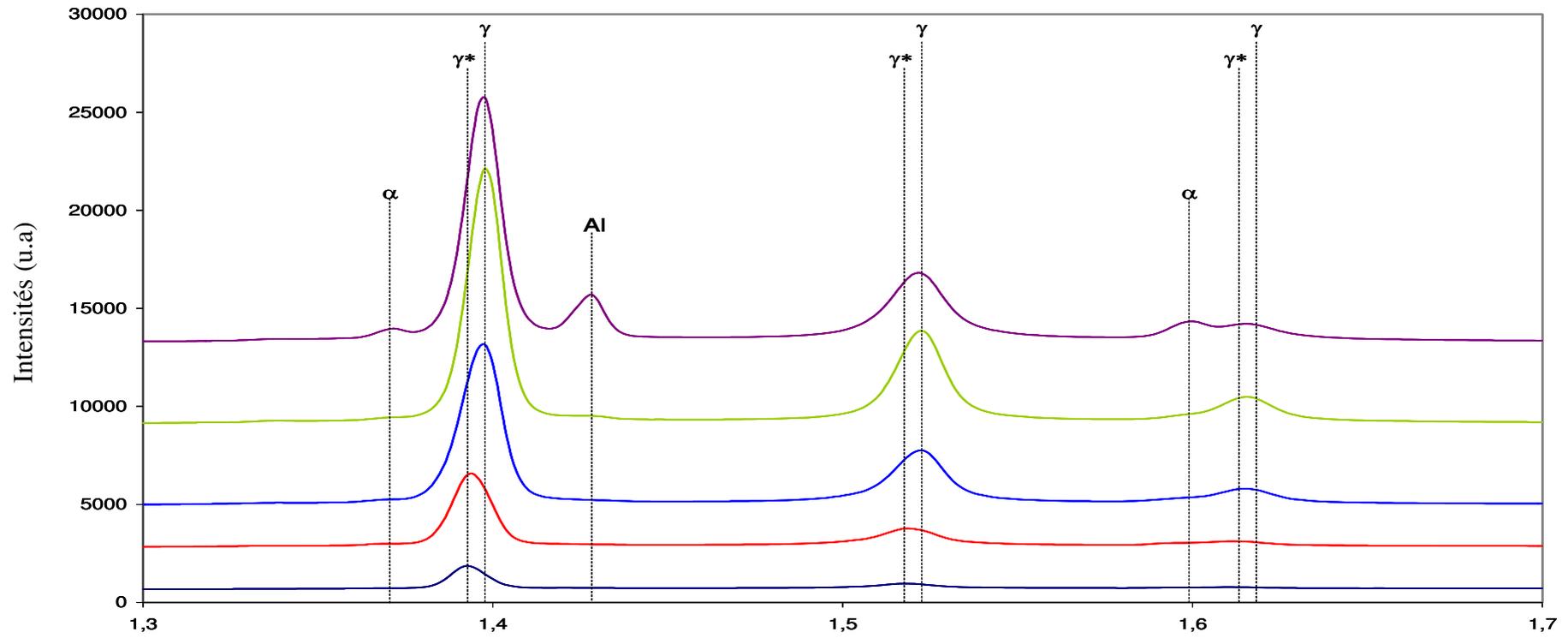
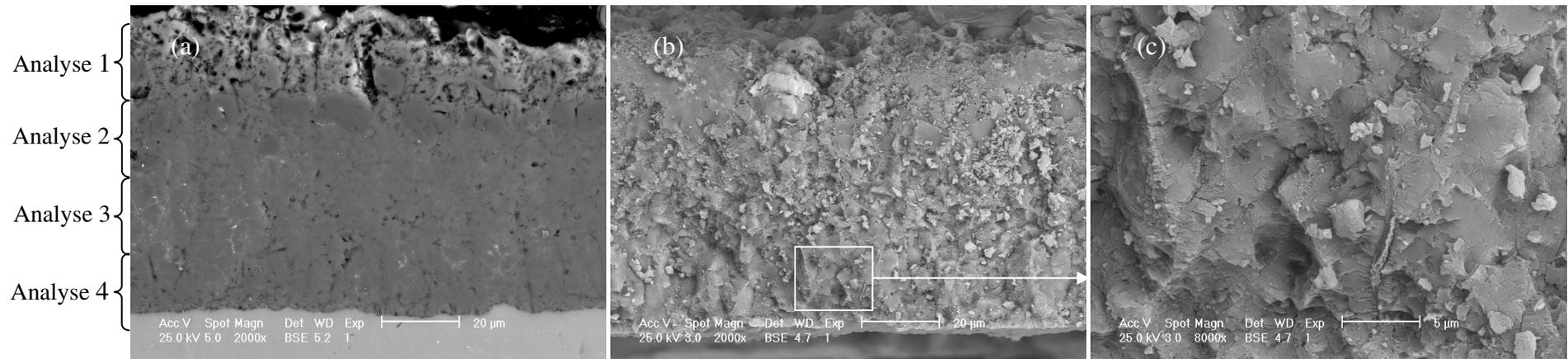


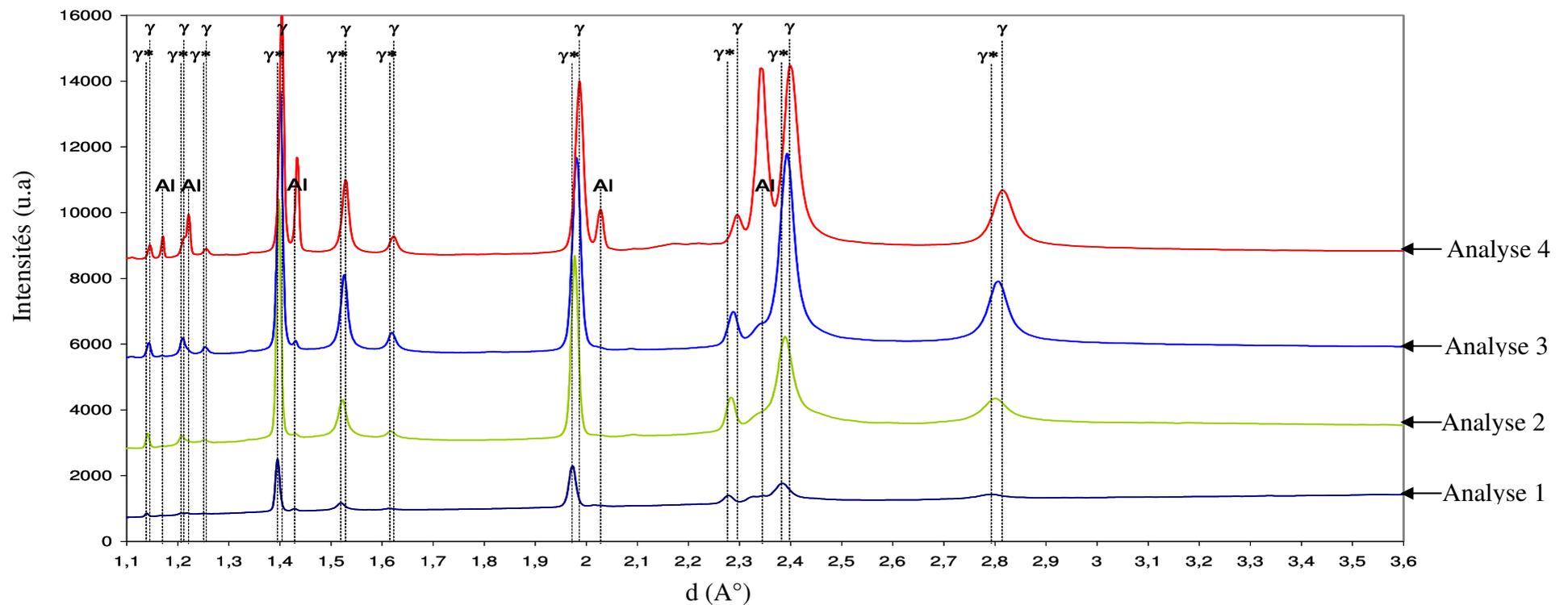
Fig. III.4.3 : Microdiffractogrammes RX obtenus sur coupe transversale du revêtement de l'alliage 7050-T74 (4 séquences – 100 Hz)



*Fig. III.4.4 : Agrandissement de l'intervalle 1,3 - 1,7 Å de la Fig. III.4.3*



*Fig. III.4.5 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et rupture ((b) et (c)) du revêtement de l'alliage 7050-T74 (4 séquences – 950 Hz)*



*Fig. III.4.6 : Microdiffractogrammes RX obtenus sur coupe transversale du revêtement de l'alliage 7050-T74 (4 séquences – 950 Hz)*

### III.4.1.2. Transformation de l'alliage 2214 en une séquence

L'alliage 2214-T6 a été transformé dans une solution silicate dans les conditions rappelées dans le **Tableau III.1.5**

- **Résultats obtenus par exposition des surfaces libres aux RX**

Les diffractogrammes sont donnés sur la **Fig. III.4.7**. On note la présence des raies sélectives du substrat uniquement dans le cas du traitement à 950 Hz qui a conduit à la formation d'un revêtement plus fin et très hétérogène en épaisseur (cf paragraphes III.1 et III.3).

Nous pouvons remarquer que l'augmentation de la fréquence du courant influence considérablement la nature et les proportions des phases cristallines d'alumine. Ainsi, à 100 Hz, le revêtement se compose d'alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  ( $a = 7,939 \text{ \AA}$ ). Par contre, à 950 Hz aucune raie sélective d'alumine  $\alpha$  n'est présente sur le diffractogramme.

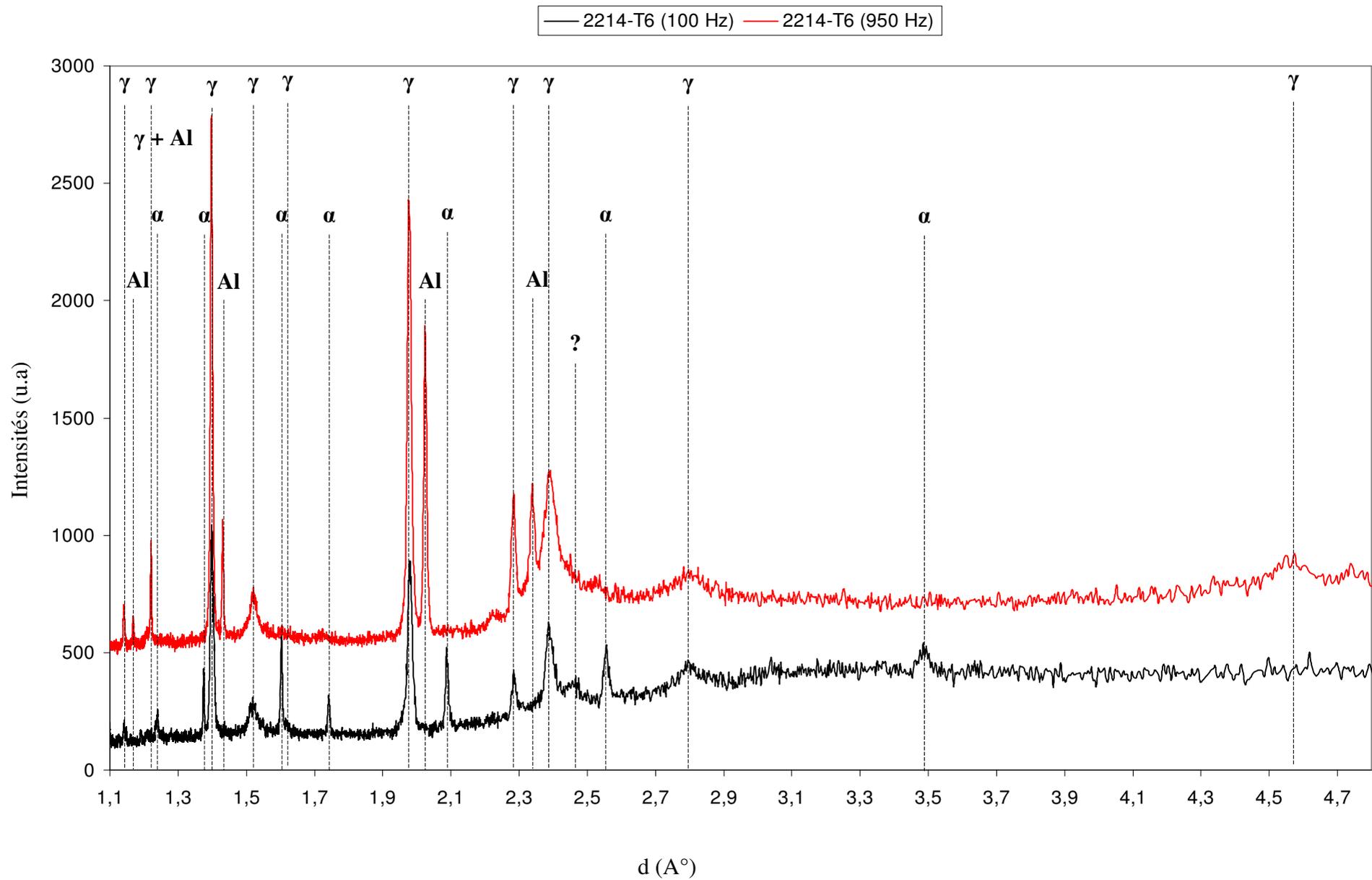


Fig. III.4.7 : Diffractogrammes des revêtements de l'alliage 2214-T6 (1 séquence 100 Hz et 950Hz) obtenus par exposition des surfaces libres aux RX

- **Résultats obtenus par microdiffraction des RX sur coupes transversales**

*Cas de la transformation à 100 Hz*

Les micrographies MEB représentant les zones d'analyse et les faciès de rupture du revêtement formé à 100 Hz sont données sur les **Fig. III.4.8 (a) à (c)**. Les diffractogrammes relatifs aux différentes zones d'analyse sont regroupés sur la **Fig. III.4.9**. Les **Fig. III.4.8 (c)** et **Fig. III.4.10** sont des agrandissements respectifs des **Fig. III.4.8 (b)** et **Fig. III.4.9**.

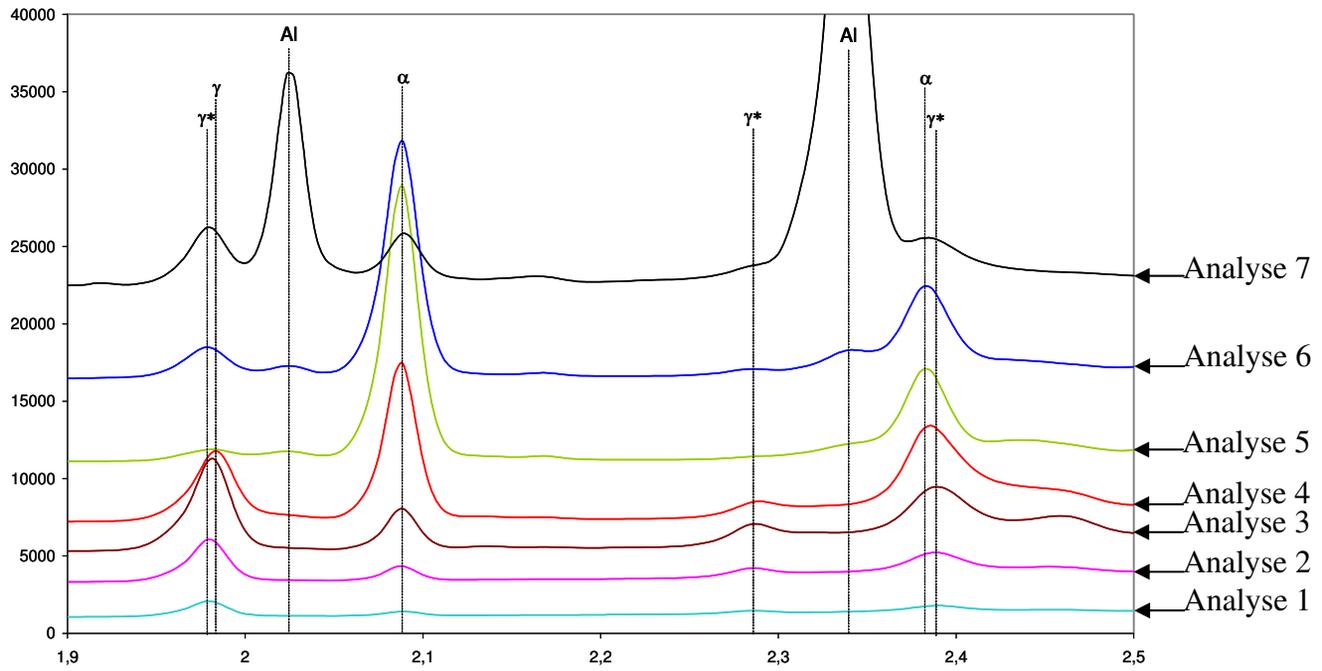
Nous pouvons constater que le revêtement se compose d'alumines  $\alpha$  et  $\gamma$ . La faible intensité des pics des diffractogrammes correspondant aux intervalles d'analyses 1, 2 et 3 résulte de la grande porosité de cette zone, qui correspond à la couche poreuse. Les proportions des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  évoluent dans l'épaisseur du revêtement. Le calcul des rapports des intensités des pics  $I(113) \alpha / I(400) \gamma$  (réflexions sélectives d'intensité 100 %) en fonction de la profondeur analysée nous a permis d'établir la distribution de ces deux phases dans l'épaisseur du revêtement (**Fig. III.4.11**). Nous pouvons remarquer que l'alumine  $\gamma$  est la phase prédominante de la couche poreuse mais ce rapport s'inverse considérablement dans la couche dense. Dans cette dernière, le pourcentage d'alumine  $\alpha$  augmente rapidement pour atteindre le maximum (20 fois plus) dans la partie centrale puis diminue au profit de l'alumine  $\gamma$  côté interface. Les observations des faciès de rupture (**Fig. III.4.8 b et c**) mettent en évidence un fort pourcentage de défauts de type "feuille de fougère" de taille importante surtout dans la zone granulaire de la couche dense (correspondant à l'analyse 5) là où le pourcentage d'alumine  $\alpha$  atteint son maximum. Sachant que l'alumine  $\alpha$  se forme à plus haute température à partir de l'alumine  $\gamma$  [16], on peut supposer que c'est dans cette partie du revêtement que la température a été la plus élevée.

Nous pouvons également noter le déplacement de la position des pics de l'alumine  $\gamma$  (**Fig. III.4.10**).

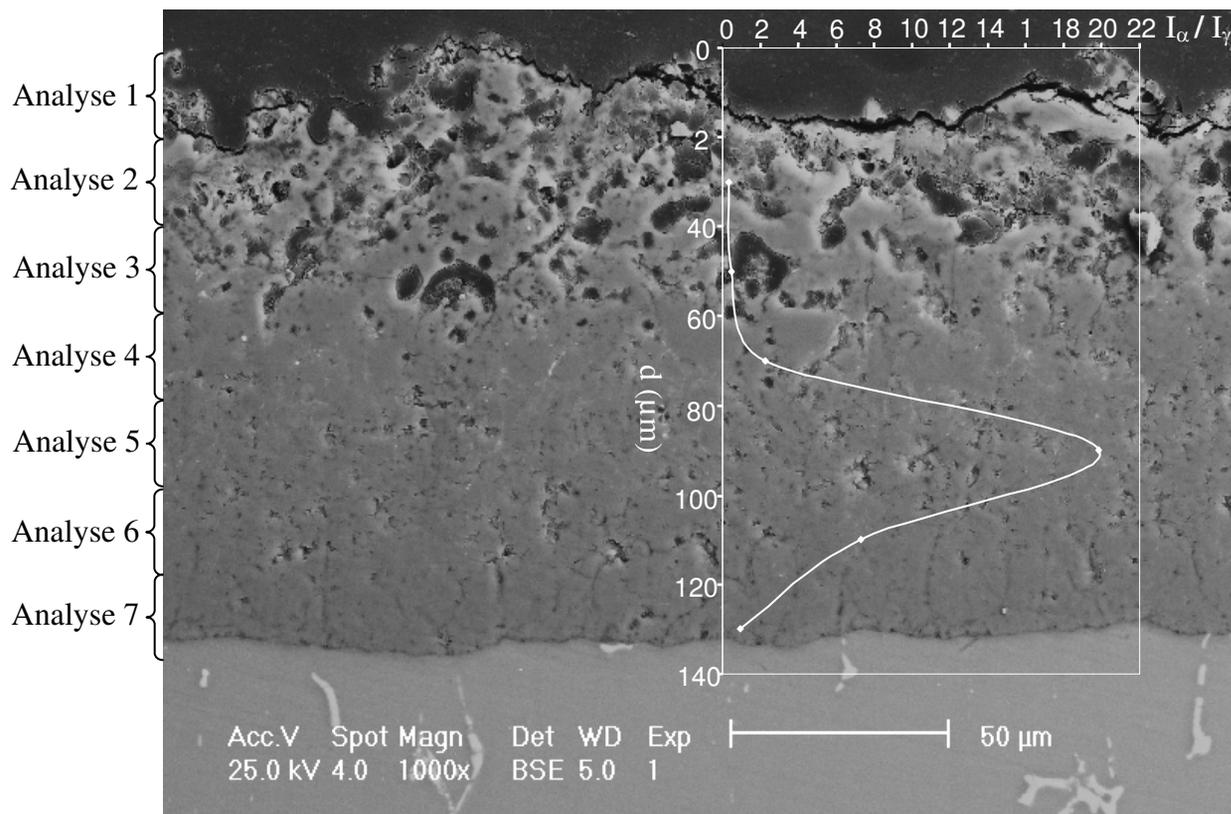
*Cas de la transformation à 950 Hz*

Les différentes zones analysées et les diffractogrammes associés sont donnés sur les **Fig. III.4.12 (a) à (c)** et **Fig. III.4.13**. L'épaisseur du revêtement formé à 950 Hz est très hétérogène et se compose uniquement d'alumine  $\gamma$ . Les observations des faciès de rupture (**Fig. III.4.12 (b) et (c)**) ne mettent pas en évidence la présence de défauts de type "feuille de fougère". Ceci semble correspondre à l'absence de raies sélectives d'alumine  $\alpha$  sur la **Fig. III.4.13**.





*Fig. III.4.10 : Agrandissement de l'intervalle 1,9 - 2,5 Å de la Fig.III.4.9*



*Fig. III.4.11 : Micrographie MEB et variation du rapport  $I(113) \alpha$  sur  $I(400) \gamma$  en fonction de la profondeur du revêtement (alliage 2214-T6)*

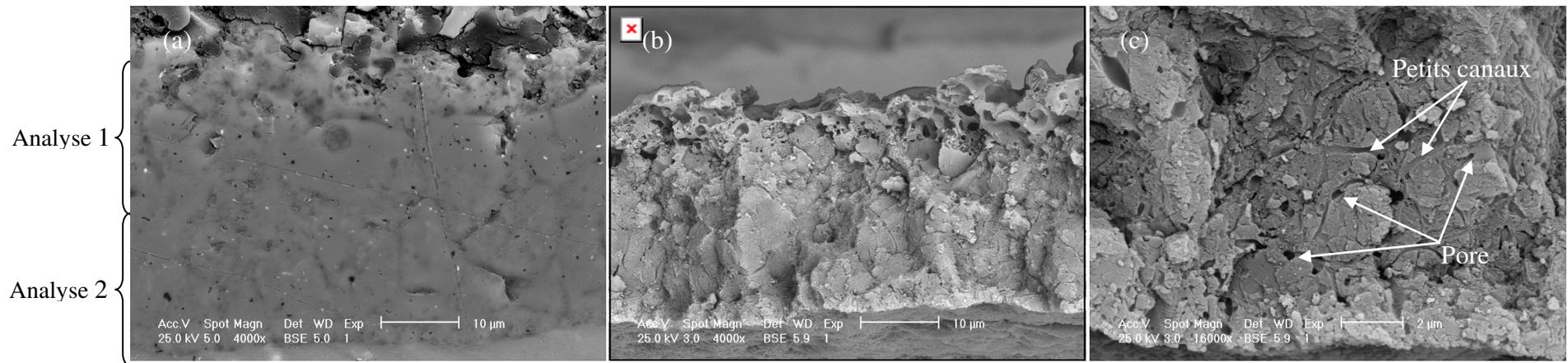


Fig. III.4.12 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et faciès de rupture (b et c) du revêtement de l'alliage 2214-T6 (1 séquence – 950 Hz)

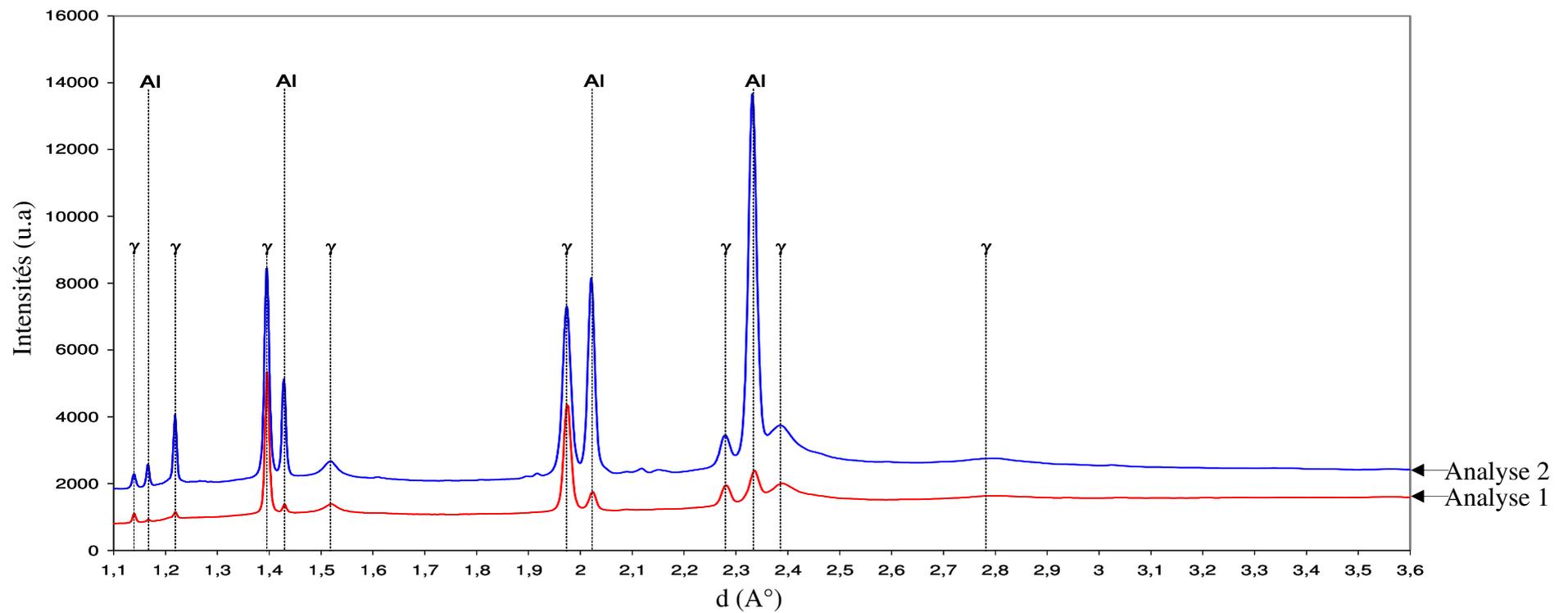


Fig. III.4.13 : Microdiffractogrammes RX obtenus sur coupe transversale du revêtement de l'alliage 2214-T6 (1 séquence 950 Hz)

### III.4.2. Influence de la nature du substrat traité à 100 Hz en une seule séquence

Les conditions de traitement en une seule séquence à 100 Hz de trois substrats (aluminium (99,999 %), 2214-T6 et 7050-T4) sont regroupées dans le **Tableau III.1.7**.

- **Résultats obtenus par exposition des surfaces libres aux RX**

Les diffractogrammes obtenus à partir des surfaces libres des revêtements formés sur l'aluminium et ses deux alliages sont donnés sur la **Fig. III.4.14**.

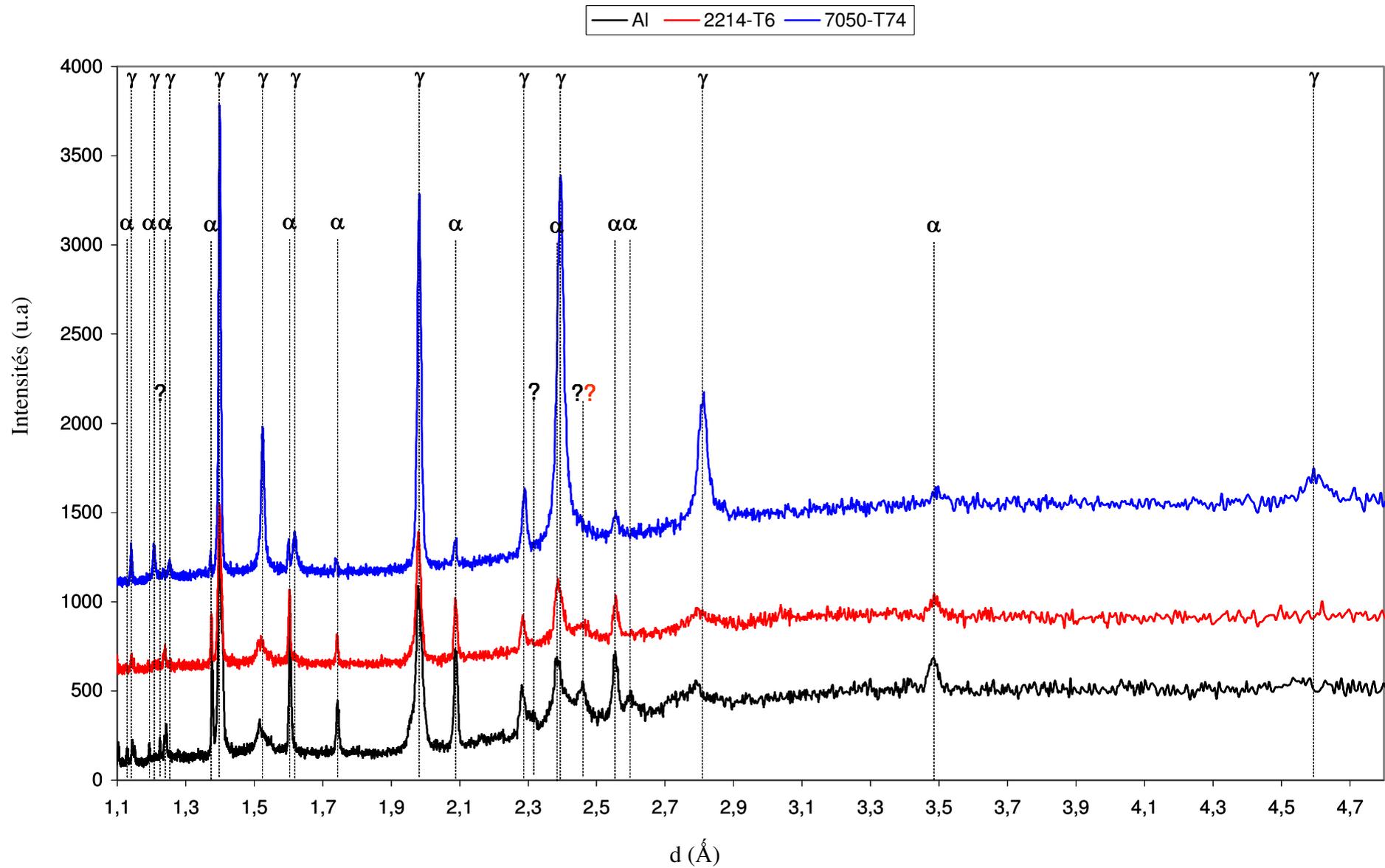
Les trois revêtements comportent les alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  dans des proportions qui varient en fonction de la nature du substrat. Nous pouvons constater que, dans le cas du revêtement formé sur l'aluminium, le pourcentage de la phase alpha est le plus élevé. Ce pourcentage diminue légèrement dans le cas de l'alliage 2214-T6 et devient faible dans le revêtement formé sur l'alliage 7050-T74. Les rapports des intensités  $I(113) \alpha / I(400) \gamma$  pour les trois substrats sont : 0,60 (Al), 0,46 (2214) et 0,07 (7050).

- **Résultats obtenus par microdiffraction RX sur coupes transversales**

Les zones analysées ainsi que les diffractogrammes obtenus sont donnés : **Fig. III.4.15 (a) à (c)** et **Fig. III.4.16** pour l'aluminium, **Fig. III.4.17 (a) à (c)** et **Fig. III.4.18** pour l'alliage 2214-T6, **Fig. III.4.19 (a) à (c)** et **Fig. III.4.20** pour l'alliage 7050-T74.

Les répartitions des alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  dans les revêtements sont présentées sur la **Fig. III.4.21** (aluminium et 2214-T6). Nous pouvons constater que, dans le cas des couches obtenues sur les substrats Al et 2214-T6, le pourcentage d'alumine  $\alpha$  dans la couche poreuse est relativement faible. Ce pourcentage augmente rapidement dans la couche dense pour atteindre dans sa partie centrale (d'aspect granulaire) un maximum, puis il diminue (au profit d'alumine  $\gamma$ ) lorsqu'on se rapproche de l'interface avec le substrat. Il est intéressant de remarquer que le pourcentage le plus élevé d'alumine  $\alpha$  correspond à la couche dense obtenue sur le substrat d'aluminium. Les micrographies des faciès de rupture mettent en évidence une forte proportion des défauts de type "feuille de fougère" dans les deux couches denses.

En ce qui concerne le revêtement formé sur l'alliage 7050-T74, le pourcentage d'alumine  $\alpha$  est faible. Il y a une légère augmentation du pourcentage de cette phase à proximité du substrat (**Fig. III.4.20**).



*Fig. III.4.14 : Diffractogrammes des revêtements de l'aluminium (99,999 %) et de ses alliages 2214-T6 et 7050-T74 (1 séquence - 100 Hz) obtenus par exposition des surfaces libres aux RX*

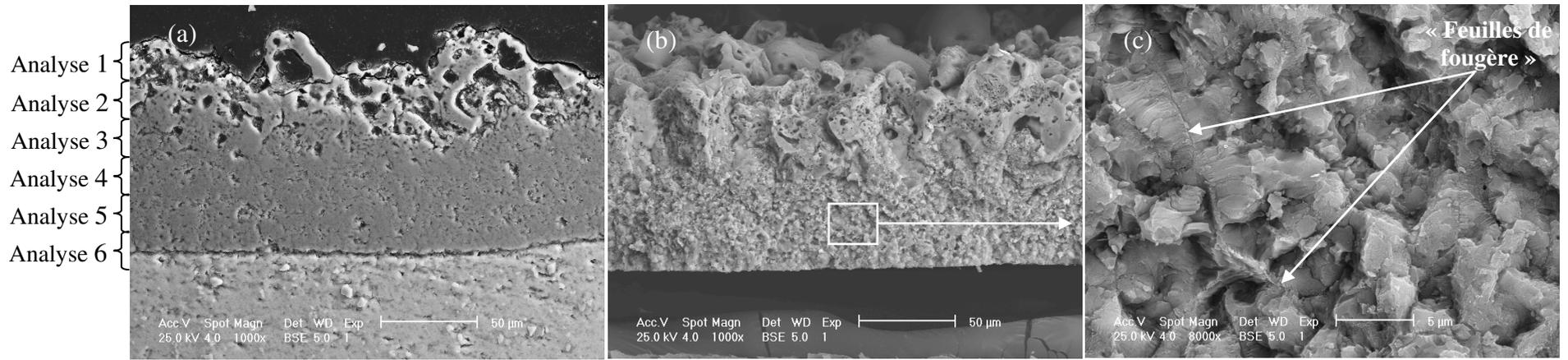


Fig. III.4.15 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et faciès de rupture (b et c) du revêtement de l'aluminium (1 séquence – 100 Hz)

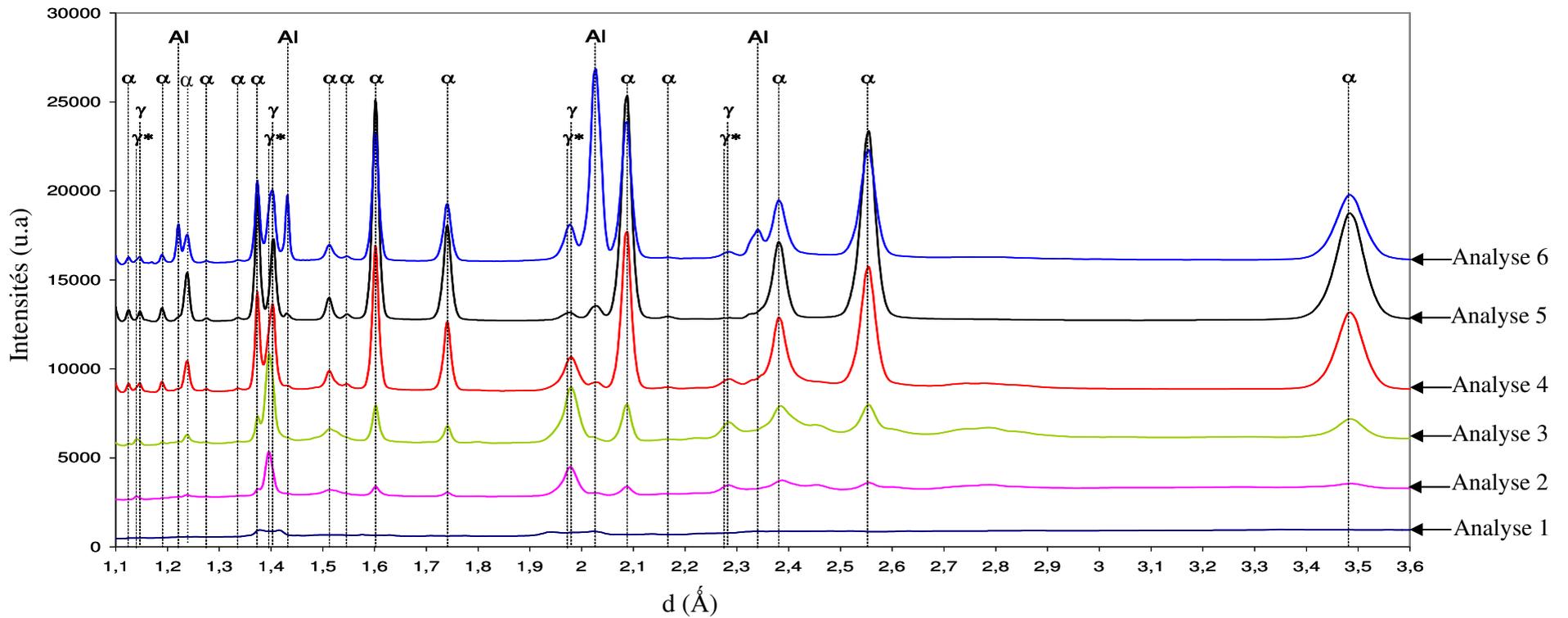


Fig. III.4.16 : Microdiffractogrammes RX obtenus sur coupe transversale du revêtement de l'aluminium (1 séquence - 100 Hz)

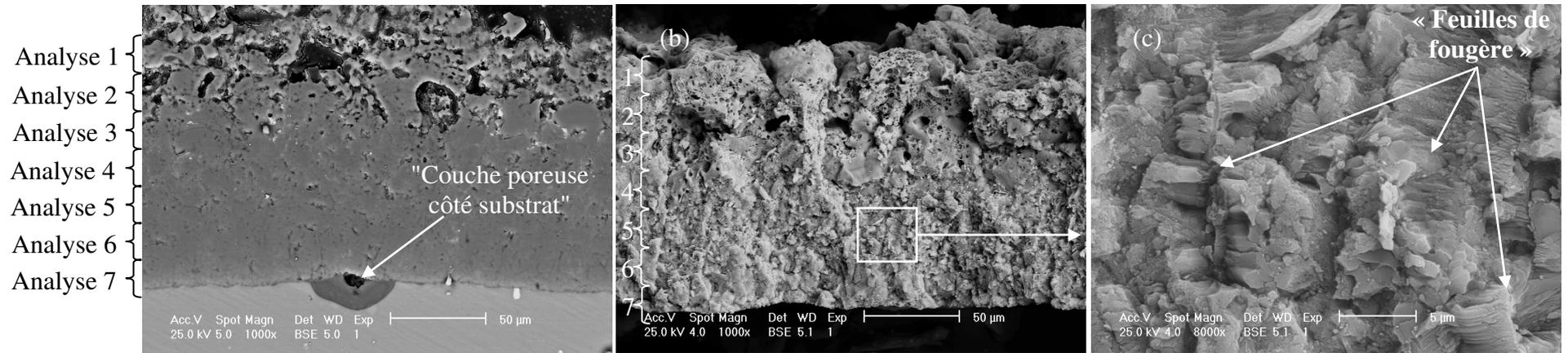


Fig. III.4.17 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et faciès de rupture (b et c) du revêtement de l'alliage 2214-T6 (1 séquence – 100 Hz)

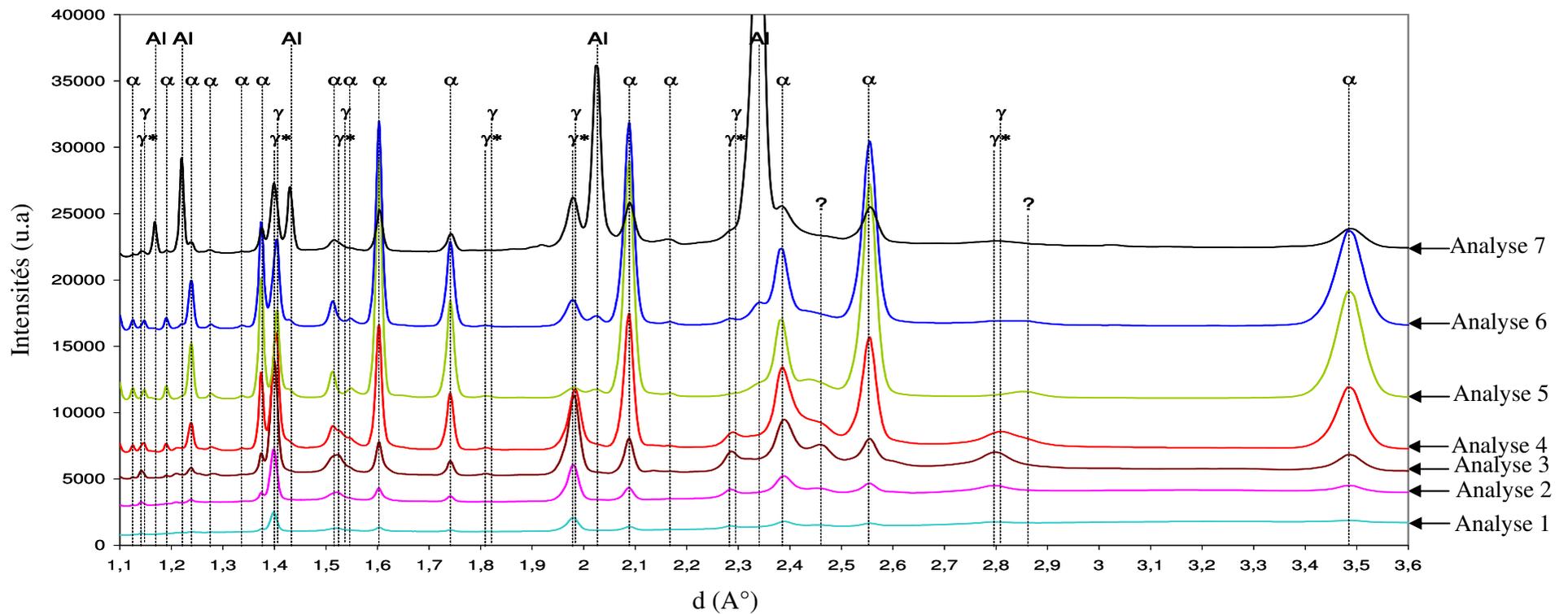


Fig. III.4.18 : Microdiffractogrammes RX obtenus sur coupe transversale du revêtement de l'alliage 2214-T6 (1 séquence - 100 Hz)

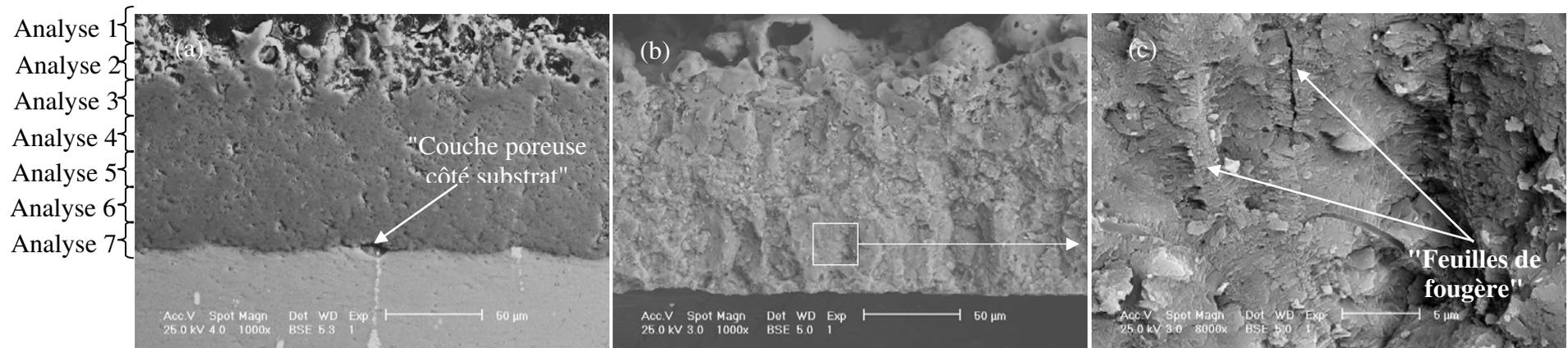


Fig. III.4.19 : Micrographies MEB coupe transversale (a) et faciès de rupture (b et c) du revêtement de l'alliage 7050-T74 (1 séquence – 100 Hz)

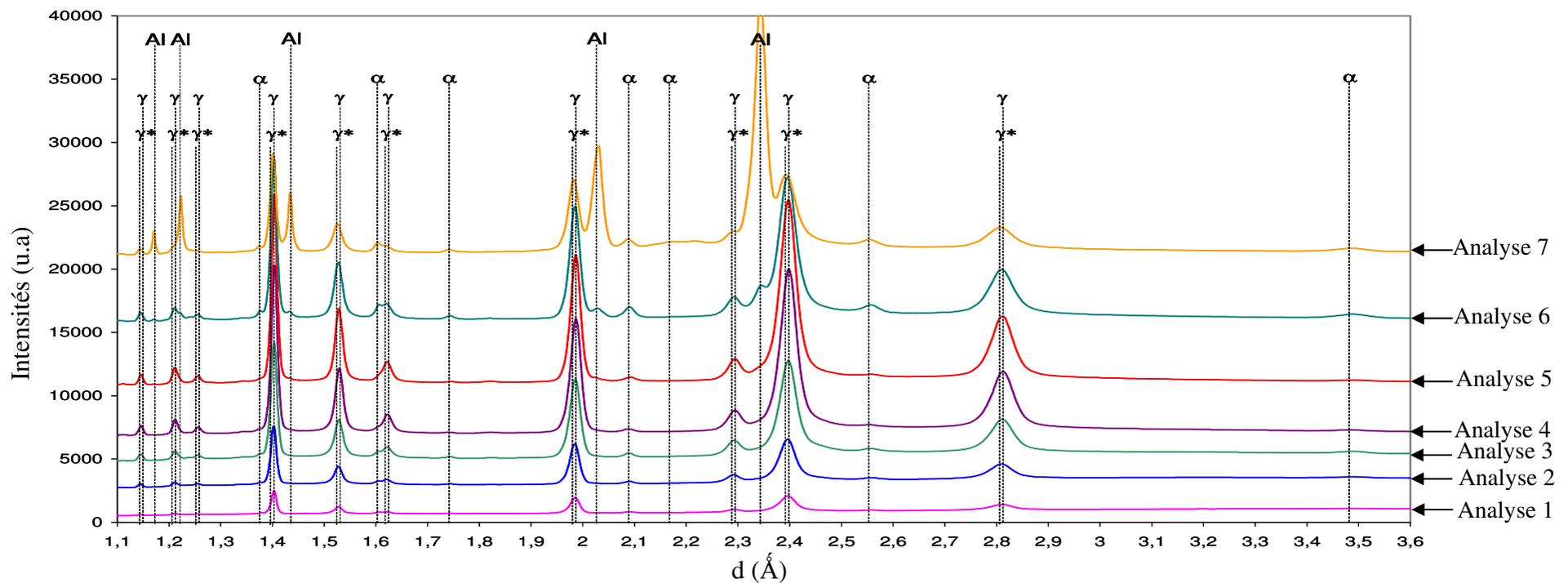


Fig. III.4.20 : Microdiffractogrammes RX obtenus sur coupe transversale du revêtement de l'alliage 7050-T74 (1 séquence – 100 Hz)

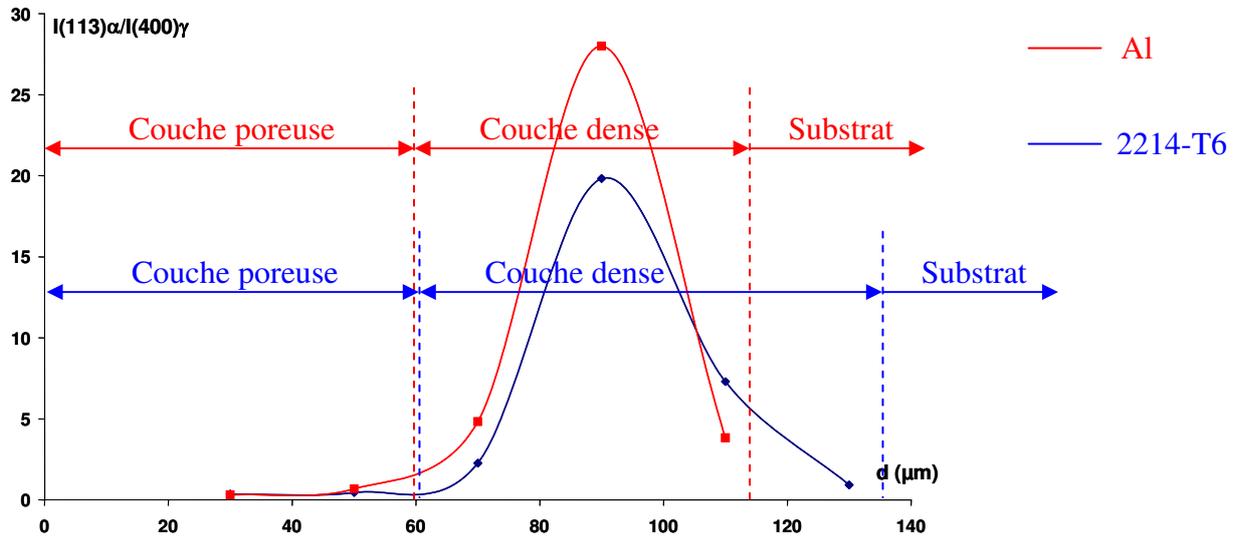


Fig. III.4.21 : Variation du rapport  $I(113)\alpha$  sur  $I(400)\gamma$  en fonction de la profondeur du revêtement (aluminium et 2214-T6)

### III.4.3. Conclusions

Les résultats obtenus par la diffraction et la microdiffraction des rayons X nous permettent de formuler les conclusions suivantes :

- les revêtements OMA obtenus sur l'aluminium et ses deux alliages 2214-T6 et 7050-T74 se composent essentiellement d'alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  ; les proportions de ces deux phases varient dans l'épaisseur du revêtement avec la fréquence du courant et la nature du substrat :
  - le contact direct de la surface du revêtement avec l'électrolyte favorise la formation d'alumine  $\gamma$  tandis que l'alumine  $\alpha$  se forme préférentiellement dans la couche dense,
  - le passage de la fréquence de courant de 100 Hz à 950 Hz diminue la proportion d'alumine  $\alpha$ ,
  - le pourcentage d'alumine  $\alpha$  décroît en passant de l'aluminium à l'alliage 2214-T6 (Cu principal élément d'addition) puis l'alliage 7050-T74 (Zn, principal élément d'addition),
- le paramètre cristallin de l'alumine  $\gamma$  évolue depuis la surface du revêtement ( $a = 7,900 \text{ \AA}$ ) vers l'interface avec le substrat ( $a = 7,939 \text{ \AA}$ ) ; la variation de ce paramètre est probablement due à une modification de la composition de l'alumine  $\gamma$ ,
- il existe une corrélation entre l'alumine  $\alpha$  et les défauts de type "feuille de fougère",
- une phase amorphe d'alumine est localisée dans la couche superficielle (couche poreuse),
- des aluminosilicates (de type mullite) sont présents dans la couche superficielle.

# **MESURES DE MICRODURETÉ**

## III.5. MESURES DE MICRODURETÉ DES REVÊTEMENTS OMA

Pour cette étude, nous avons choisi de caractériser des revêtements formés sur l'aluminium et les alliages 2214-T6 et 7050-T74 dans les conditions du **Tableau III.1.7 (une séquence - 100 Hz - 100 min)** et des revêtements réalisés par un laboratoire externe sur les alliages 2024, 6061 et 7075. Nous rappelons (cf chapitre II) que les mesures de microdureté sont effectuées sur coupes métallographiques transversales des revêtements.

### III.5.1. Microdureté des revêtements formés sur l'aluminium et les alliages 2214 et 7050

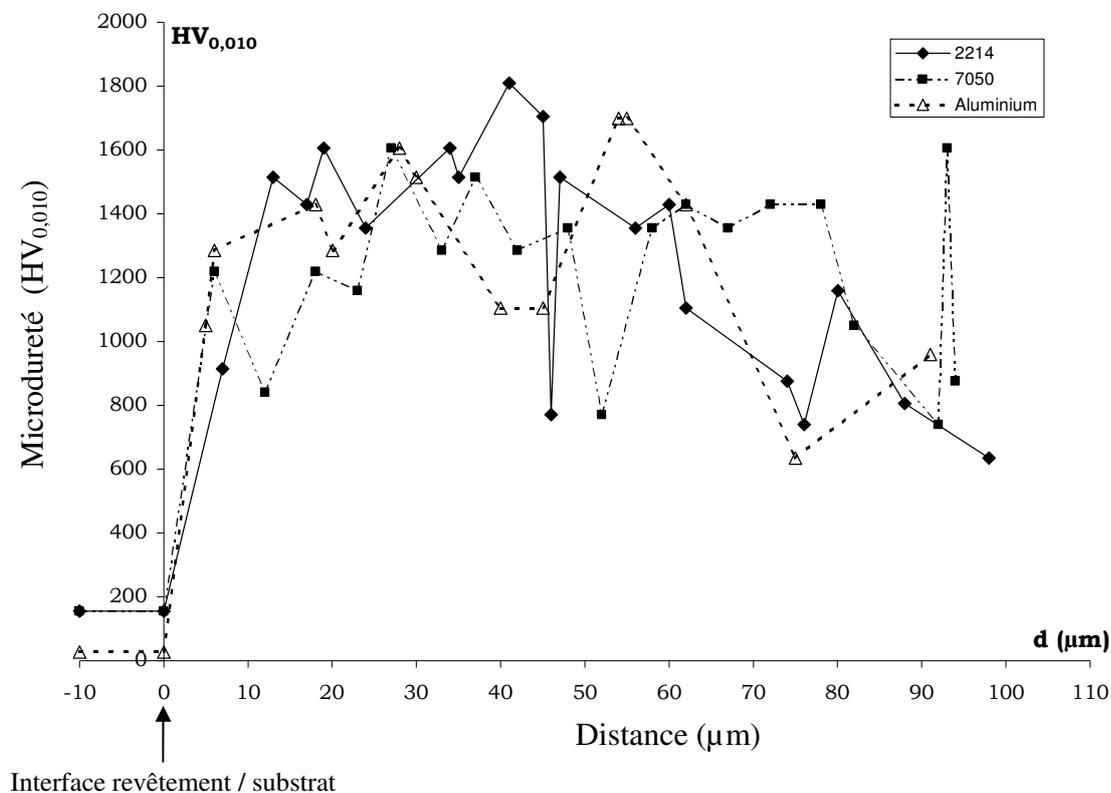
Ces études ont pour objectif de corréler la microdureté du revêtement à sa microstructure (paragraphe III.3 et III.4) et à la nature du substrat.

Les profils de microdureté des revêtements formés dans les conditions du **Tableau III.1.7** sont donnés **Fig. III.5.1**. Des micrographies MEB des revêtements correspondant aux zones d'indentation sont données respectivement sur les **Fig. III.5.2** pour l'aluminium, **Fig. III.5.3** pour l'alliage 2214-T6 et **Fig. III.5.4** pour l'alliage 7050-T74. Par comparaison des micrographies MEB, il semblerait que le revêtement formé sur l'aluminium soit le plus poreux et celui obtenu sur l'alliage 7050-T74, le moins poreux. Par conséquent, il est plus représentatif d'effectuer des mesures de microdureté dans le revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 que dans ceux formés sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6.

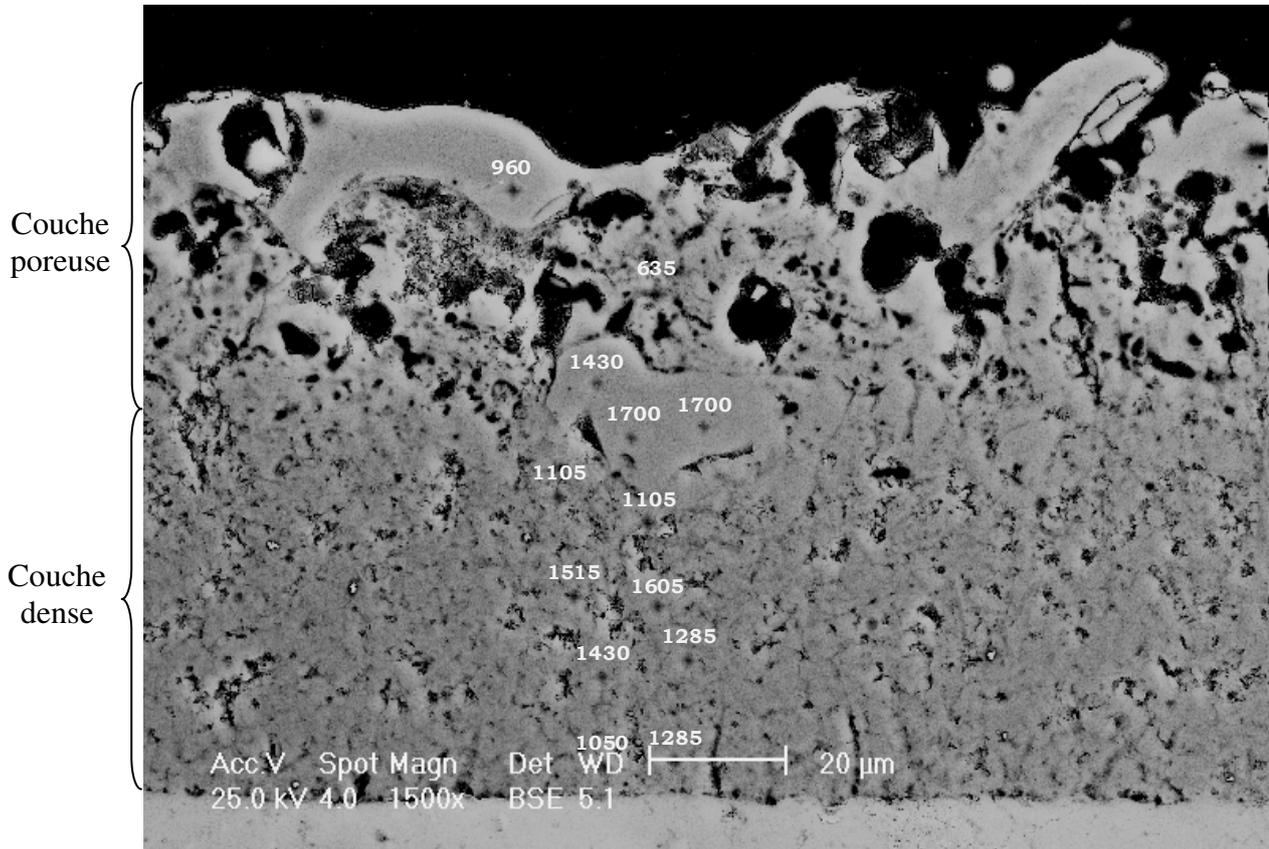
Les résultats ci-dessous montrent que les valeurs de microdureté des revêtements sont relativement dispersées et que cette dispersion est plus importante dans la couche poreuse que dans la couche dense. Nous pouvons expliquer ces variations par des différences au niveau de la nature des alumines, de la composition chimique du substrat et de la porosité du revêtement. En effet, les régions externes, très poreuses, présentent des duretés comprises entre 400 et 900 HV<sub>0,01</sub>. Par contre des duretés élevées de l'ordre de 1700 HV<sub>0,01</sub> peuvent localement être enregistrées dans les plaques compactes réparties dans ces régions poreuses. Nous rappelons que ces plaques sont essentiellement constituées d'Al et O (cf paragraphe III.3).

En ce qui concerne les couches denses, les analyses DRX laissent envisager des duretés plus élevées dans les revêtements formés sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6, car ceux-ci renferment un pourcentage plus élevé d'alumine  $\alpha$  (paragraphe III.4) plus dure que l'alumine  $\gamma$  [**11, 17-21**]. Cependant, la présence de porosités contribue à abaisser significativement les valeurs. Nous ne notons pas de différence nette entre les valeurs de microdureté des trois revêtements : pour l'aluminium et l'alliage 2214-T6, les microduretés sont comprises entre 1100 HV<sub>0,01</sub> et 1800 HV<sub>0,01</sub> et pour l'alliage 7050-T74, les valeurs se situent entre 1000 HV<sub>0,01</sub> et 1600 HV<sub>0,01</sub>. Bien que la porosité contribue à fausser les mesures de microdureté, nous néanmois affirmer que les mesures concordent avec les analyses DRX, qui révèlent un plus fort pourcentage d'alumine  $\alpha$  dans la couche dense des revêtements formés sur l'aluminium et

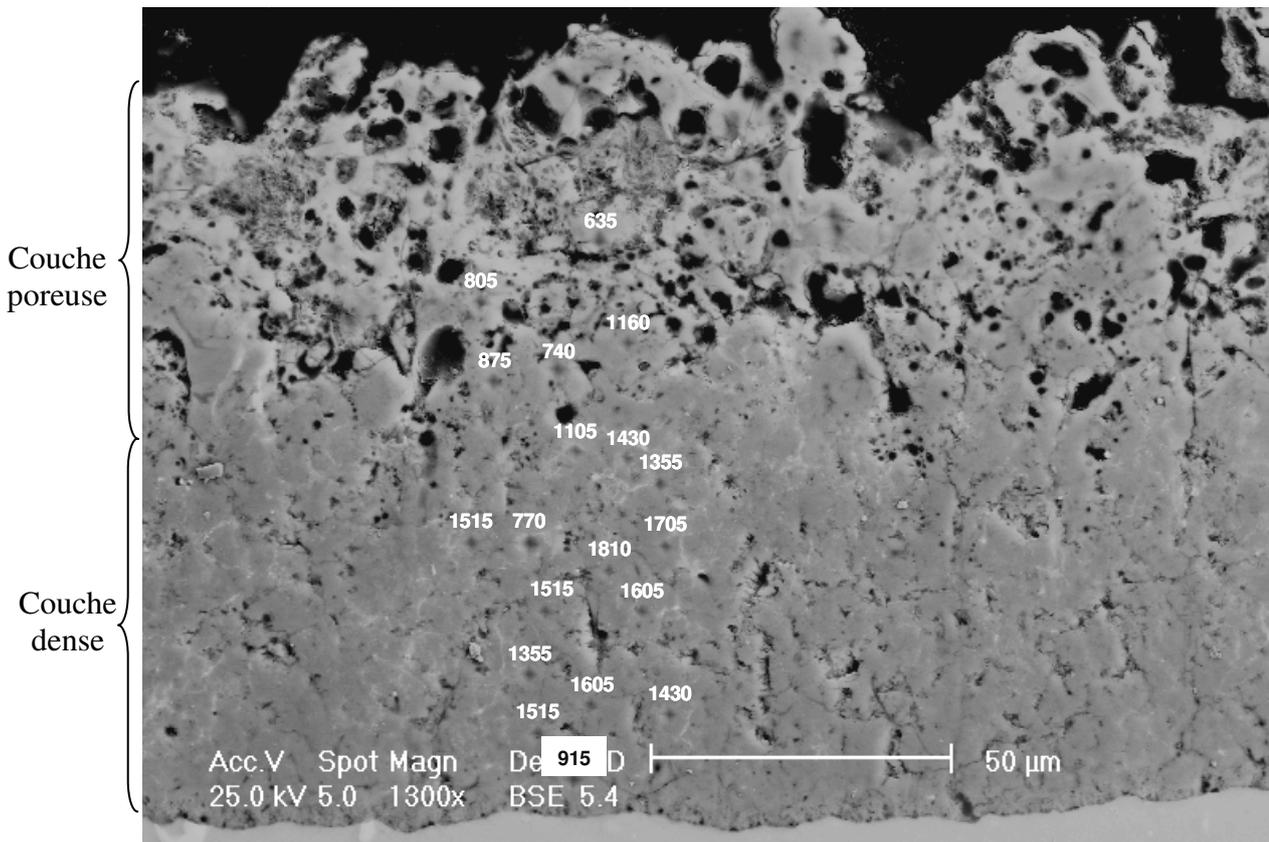
l'alliage 2214-T6. Les plus faibles valeurs de dureté au sein de la couche dense se situent dans les régions des interfaces revêtement / substrat. Ceci s'explique par une porosité accrue (mise en évidence par microtomographie aux rayons X, paragraphe III.2 et MEB, paragraphe III.3) et par un pourcentage plus faible d'alumine  $\alpha$  (cf microdiffraction aux rayons X, paragraphe III.4).



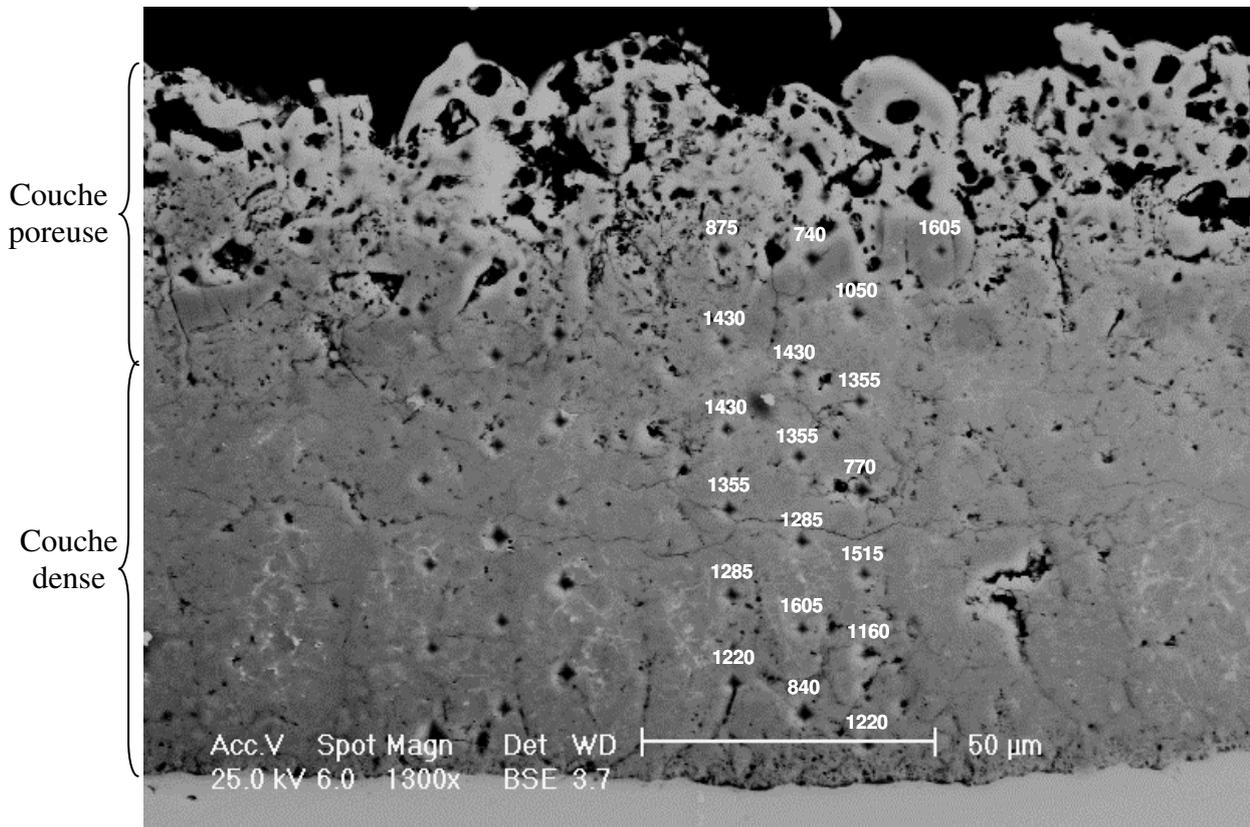
*Fig. III.5.1 : Variation de la microdureté en fonction de l'épaisseur du revêtement (aluminium, alliages 2214-T6 et 7050-T74)*



*Fig. III.5.2 : Micrographie MEB et valeurs de microdureté du revêtement formé sur l'aluminium*

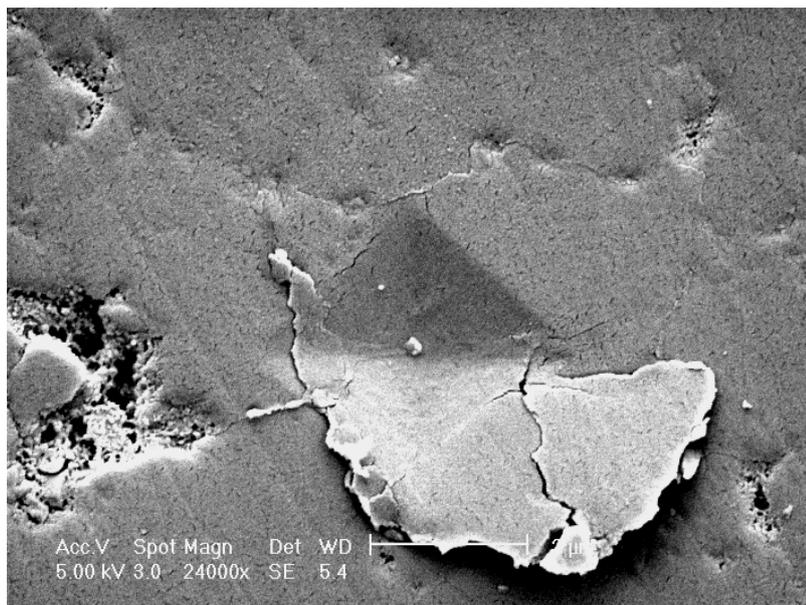


*Fig. III.5.3 : Micrographie MEB et valeurs de microdureté du revêtement formé sur l'alliage 2214-T6*

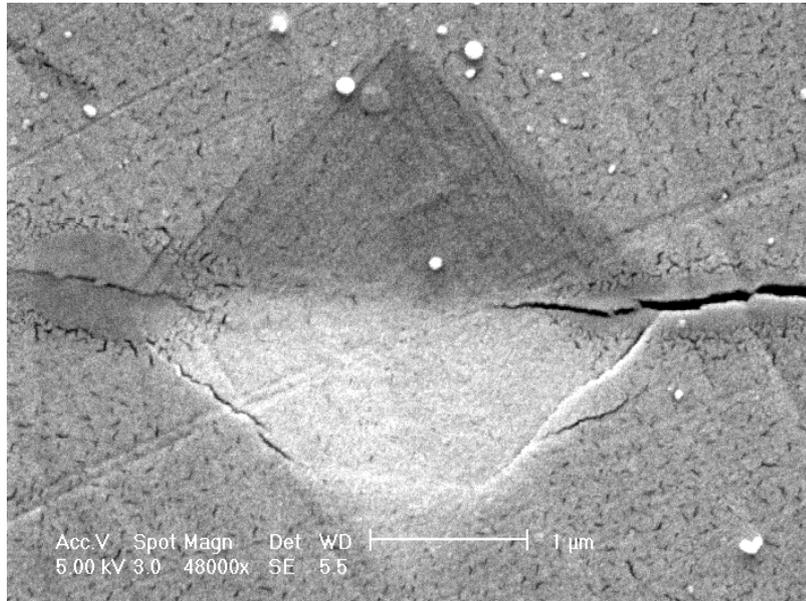


*Fig. III.5.4 : Micrographie MEB et valeurs de microdureté du revêtement formé sur l'alliage 7050-T74*

Malgré l'utilisation d'une très faible charge (10 grammes) pour la mesure de microdureté, nous remarquons une détérioration du matériau au voisinage des empreintes laissées par l'indenteur (**Fig. III.5.5 et Fig. III.5.6**). Ceci explique la très grande fragilité des revêtements OMA.



*Fig. III.5.5 : Micrographie MEB d'une empreinte de microdureté (couche dense du revêtement formé sur l'aluminium)*



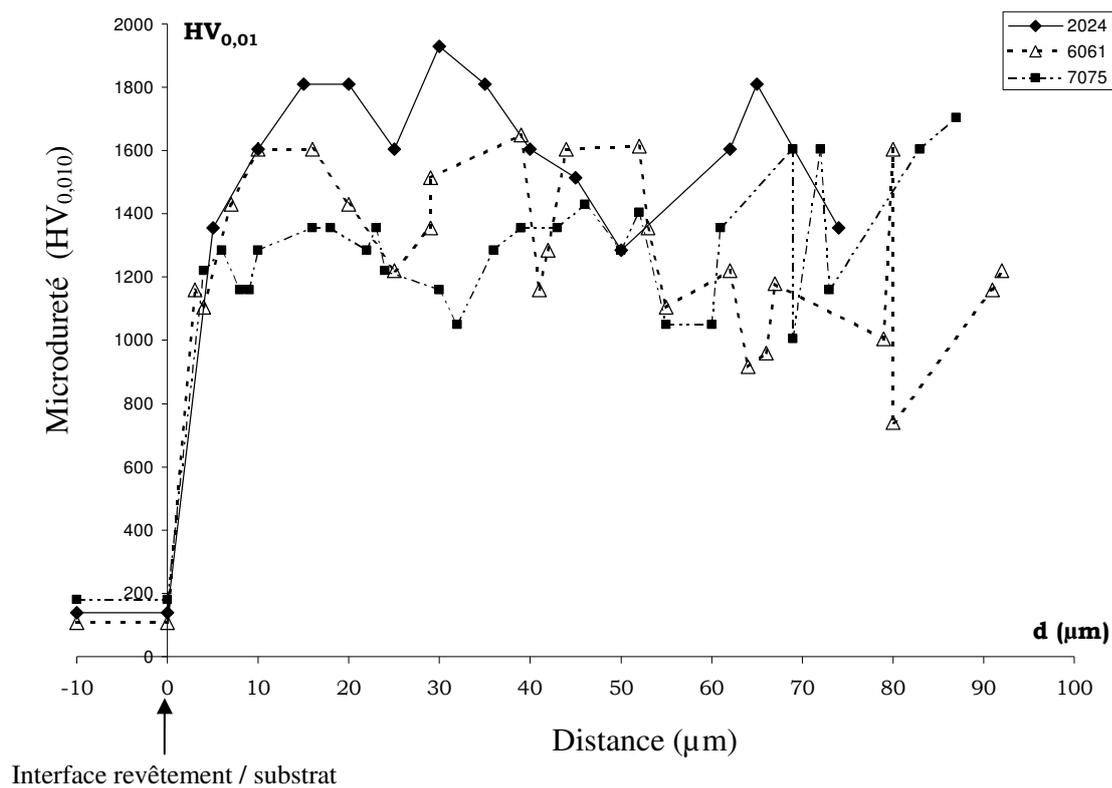
*Fig. III.5.6 : Micrographie MEB d'une empreinte de microdureté (couche dense du revêtement formé sur l'aluminium)*

### **III.5.2. Microdureté des revêtements formés sur les alliages 2024, 6061 et 7075**

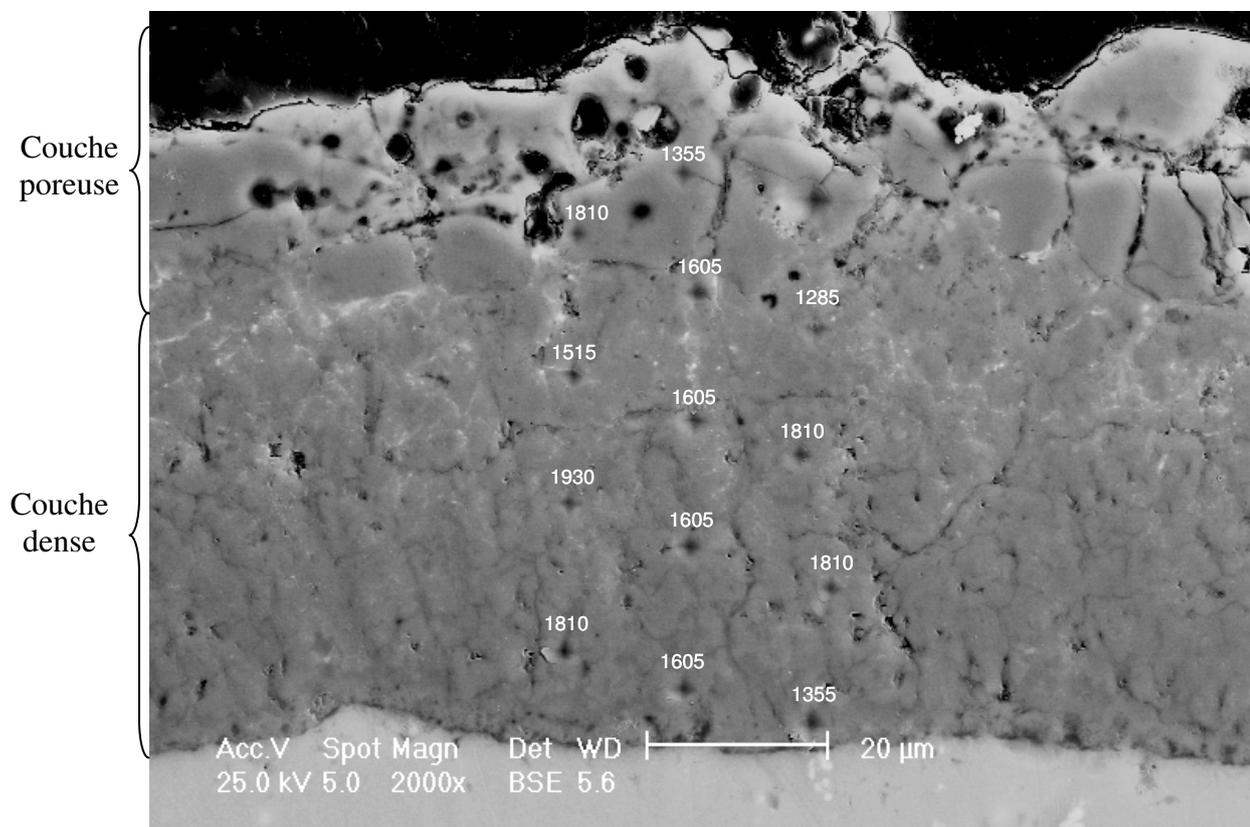
Des mesures ont également été réalisées à partir d'éprouvettes en alliage 2024, 6061 et 7075 et traitées par un laboratoire externe. Nous rappelons que les compositions chimiques des alliages 2214 et 2024 d'une part et celles des alliages 7050-T74 et 7075 d'autre part sont sensiblement identiques (chapitre II, Tableau II.1).

Les profils de microdureté sont donnés sur la **Fig. III.5.7**. Les micrographies MEB correspondants aux zones de mesure sont données **Fig. III.5.8** à **Fig. III.5.10** pour respectivement l'alliage 2024, 6061 et 7075. Nous constatons (Fig. III.5.7) que la microdureté la plus élevée de la couche dense correspond à l'alliage 2024 et la plus faible à l'alliage 7075. Ces résultats ont été confirmés par d'autres auteurs [1, 15] qui ont montré que cette différence de microdureté est liée à la formation d'alumine  $\alpha$ .

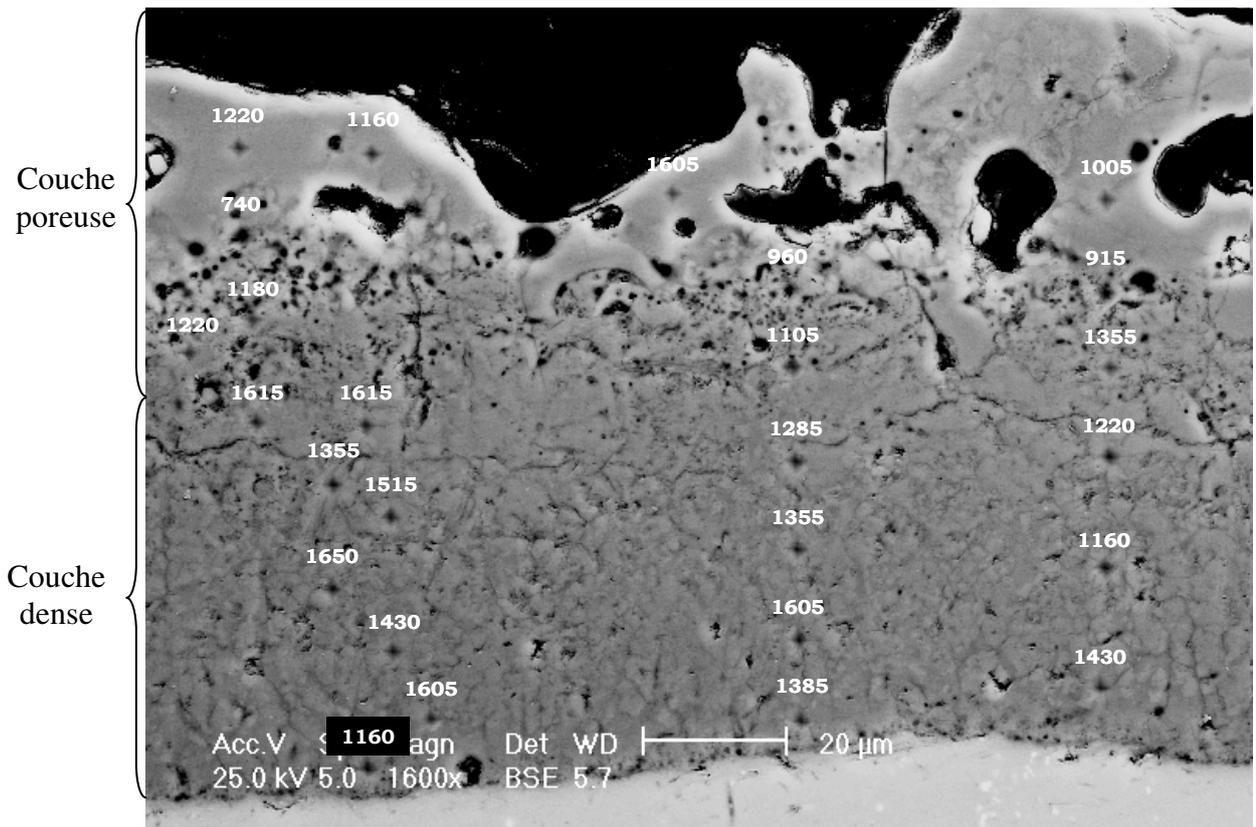
Par comparaison des micrographies MEB des revêtements formés sur nos alliages (2214-T6, Fig.III.5.3 et 7050-T74, Fig. III.5.4) avec celles des revêtements élaborés par le laboratoire externe (2024, Fig. III.5.8 et 7075, Fig. III.5.10), nous constatons que nos traitements conduisent à des revêtements plus poreux. En effet, la comparaison des filiations de microdureté obtenues sur les alliages 7050-T74 et 7075 (**Fig. III.5.11**) montre, dans le cas du 7075, une plus faible dispersion des valeurs de microdureté, non seulement dans la couche dense mais aussi dans la couche poreuse. Par ailleurs, on constate sur l'alliage 7075 que le ratio épaisseur couche dense / épaisseur couche poreuse est supérieur à celui obtenu sur l'alliage 7050-T74.



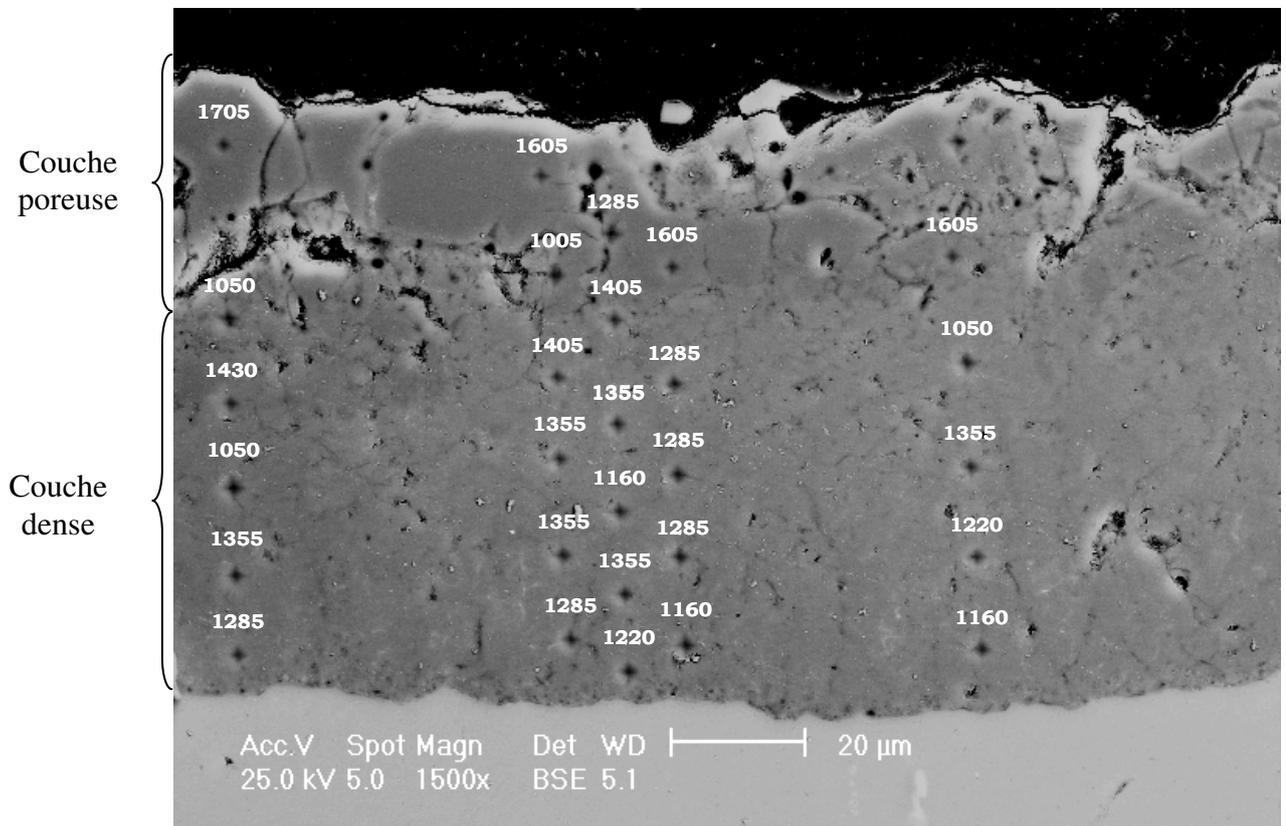
*Fig. III.5.7 : Variation de la microdureté en fonction de l'épaisseur du revêtement ( l'aluminium, alliages 2214-T6 et 7050-T74)*



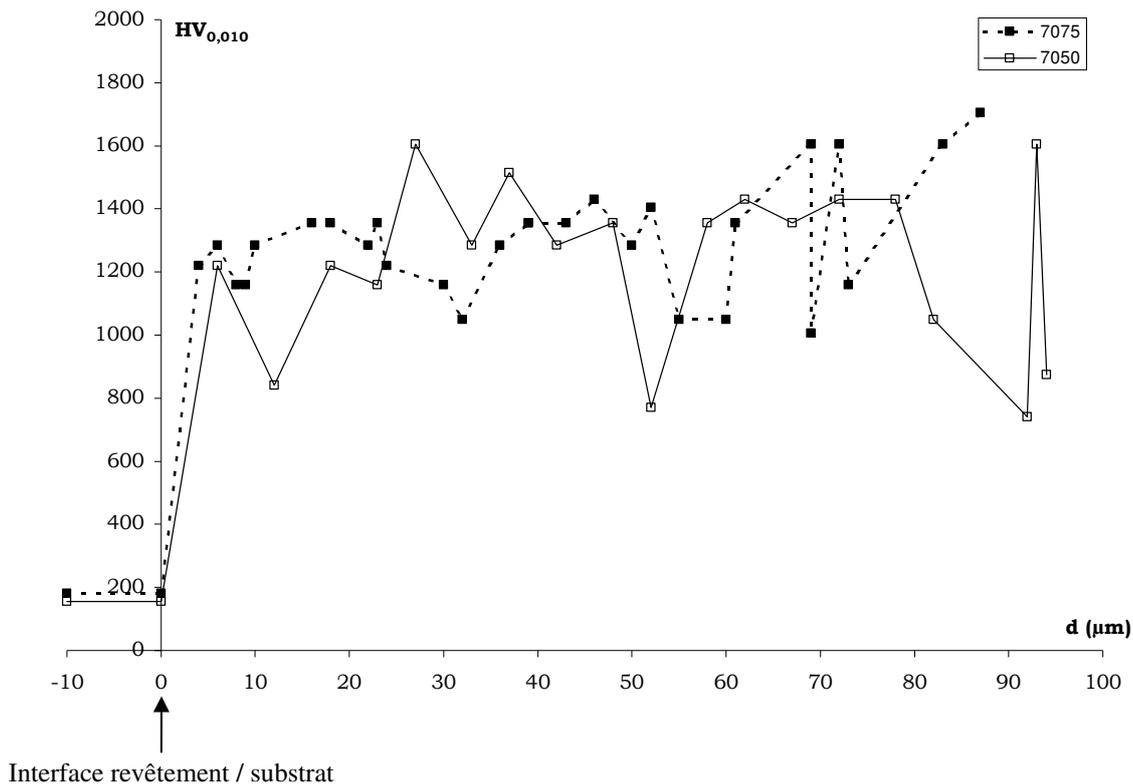
*Fig. III.5.8 : Micrographie MEB de la zone de mesure de microdureté (revêtement formé sur l'alliage 2024)*



*Fig. III.5.9 : Micrographie MEB de la zone de mesure de microdureté (revêtement formé sur l'alliage 6061)*



*Fig. III.5.10 : Micrographie MEB de la zone de mesure de microdureté (revêtement formé sur l'alliage 7075)*



*Fig. III.5.11 : Comparaison des profils de microdureté des revêtements formés sur les alliages 7050-T74 et 7075*

### III.5.3. Conclusions

A partir de ces études, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

- la porosité des revêtements OMA affecte les mesures de microdureté et tend à les sous-estimer,
- les valeurs de microdureté obtenues à partir des revêtements formés dans les conditions du Tableau III.1.7 présentent une grande dispersion,
- les revêtements réalisés par un laboratoire externe sur les alliages 2024, 6061 et 7075 présentent une plus faible dispersion des valeurs de microdureté, ce qui peut s'expliquer par une porosité plus faible,
- dans le cas des revêtements formés sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6, les valeurs maximales de microdureté se situent dans la partie centrale de la couche dense ; ceci concorde avec une porosité plus faible observée par microtomographie et un pourcentage d'alumine  $\alpha$  plus élevé mis en évidence par microanalyses DRX,
- les plus faibles valeurs de microdureté enregistrées dans la région d'interfaces revêtement / substrat sont dues à une porosité accrue dans cette zone,

- la composition du substrat influence la dureté de la couche dense du revêtement en modifiant les proportions des phases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ; l'aluminium et les alliages de la série 2000 (enrichi en cuivre) présentent les duretés les plus élevées en raison de la forte proportion d'alumine  $\alpha$  (corindon),
- les alliages de la série 7000 (enrichi en zinc), favorisant la formation d'alumine  $\gamma$ , donnent des revêtements de dureté légèrement plus faible.

# **CARACTÉRISATION MET**

### III.6. APPORT DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE PAR TRANSMISSION

Les analyses MEB et microtomographiques nous ont permis de distinguer dans le revêtement OMA deux couches : une première couche superficielle très poreuse et une seconde couche sous-jacente dite dense. Cette dernière peut être subdivisée en zone colonnaire (côté substrat) et zone granulaire ; l'épaisseur de chacune de ces zones varie en fonction de la nature du substrat et des paramètres du traitement.

La couche dite dense contient différents types de défauts (cratères, gros canaux, feuilles de fougère, petits canaux et porosités sphériques) avec une prédominance de petits canaux dans la zone colonnaire. Les cratères et les gros canaux traversent localement le revêtement et les porosités sphériques se situent dans une région proche de l'interface revêtement /substrat que nous avons nommé "région poreuse côté interface".

La microdiffraction des rayons X nous a permis d'identifier les phases dans l'épaisseur du revêtement. Il s'agit d'alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  avec un faible pourcentage d'aluminosilicates en surface.

La couche poreuse est très majoritairement composée d'alumine  $\gamma$  tandis que les proportions des phases  $\alpha$  et  $\gamma$ , dans la couche dense, dépendent de la nature du substrat et des paramètres du traitement. Le pourcentage le plus élevé d'alumine  $\alpha$  a été observé dans la couche dense du revêtement de l'aluminium. Ce pourcentage diminue légèrement dans le cas du substrat 2214-T6 et devient très faible pour 7050-T74. La distribution d'alumine  $\alpha$  évolue dans l'épaisseur de la couche dense ; la concentration maximale a été observée dans sa partie centrale.

La littérature fait état d'une troisième couche amorphe à l'interface revêtement / substrat [22]. Les caractérisations MET ont pour but d'affiner ces différentes observations notamment dans la région d'interface revêtement/substrat.

#### III.6.1. Observations et analyses de trois zones représentatives du revêtement dans l'alliage 7050 : *transformation en une séquence - 100 Hz*

Les revêtements formés sur l'aluminium et ses alliages à 100 Hz dans les conditions du **Tableau III.1.7** ont été choisis pour cette étude. Les observations ont été réalisées : dans la couche poreuse au voisinage proche de la surface libre, dans la partie centrale de la couche dense et dans la région d'interface revêtement/substrat. Les résultats concernant les morphologies étant très semblables pour l'ensemble des revêtements, nous présentons ici les observations relatives à l'alliage 7050-T74.

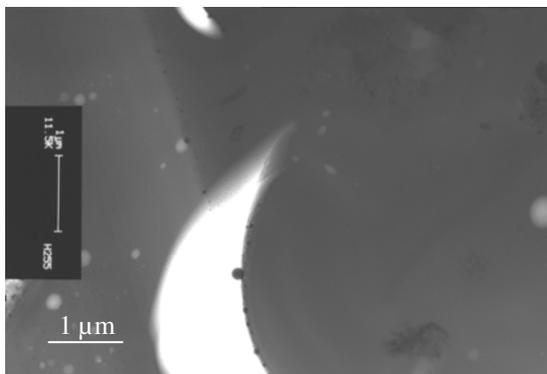
##### III.6.1.1. Couche poreuse côté surface libre

Les investigations ont été réalisées dans une zone proche de la surface libre du revêtement correspondant à une profondeur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et une largeur d'environ 5  $\mu\text{m}$ .

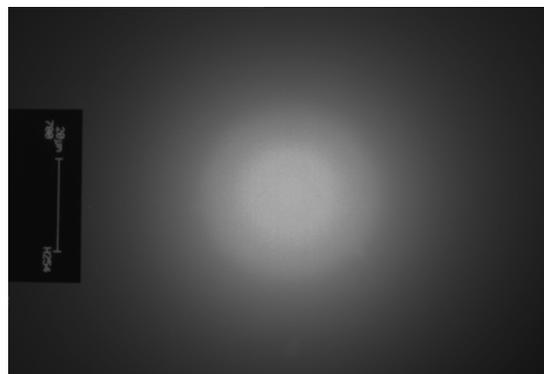
Nous avons pu constater que l'extrême surface de la couche poreuse est composée d'alumine amorphe (**Fig. III.6.1**). Celle-ci contient de plus en plus de cristaux au fur et à mesure que l'on se déplace vers

l'intérieur ; il s'agit de cristaux d'alumine  $\gamma$  (**Fig. III.6.2** et **Fig. III.6.3**). Ces résultats concordent avec ceux de la microdiffraction X qui attribue un fort pourcentage d'alumine  $\gamma$  à cet endroit.

La taille très réduite de la zone amincie peut probablement expliquer le fait que nous n'avons pas mis en évidence, à cet endroit, la présence d'alumine  $\alpha$  en raison de son faible pourcentage (cf microdiffractogrammes X, paragraphe III.4).

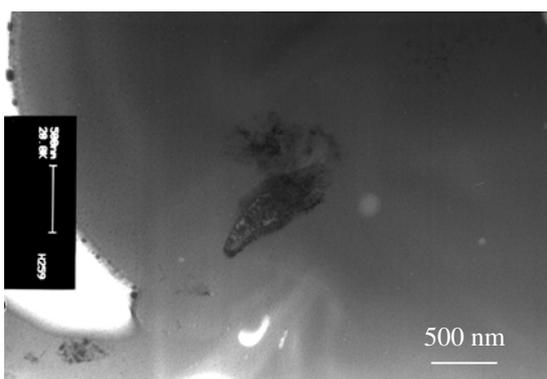


Fond clair



Cliché de diffraction

*Fig. III.6.1 : Micrographie MET et cliché de diffraction correspondant à l'extrême surface de la couche poreuse*

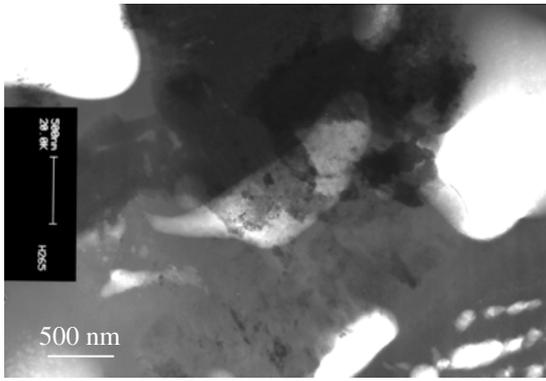


Fond clair

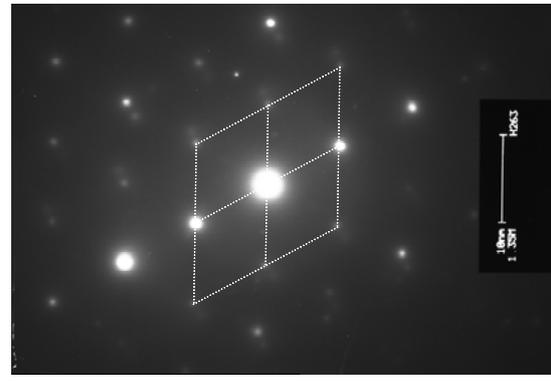


Fond noir

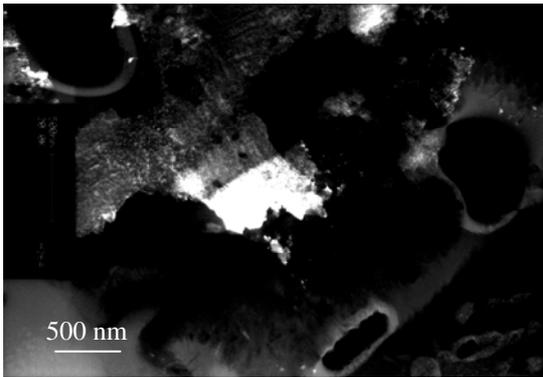
*Fig. III.6.2 : Micrographies MET fond clair et fond noir correspondant à une zone très proche de l'extrême surface de la couche poreuse*



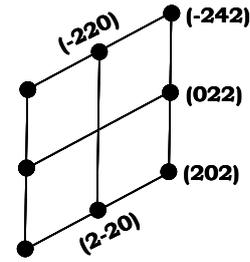
Fond clair



Cliché de diffraction



Fond noir sur (022)



$\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$  [-1-11]

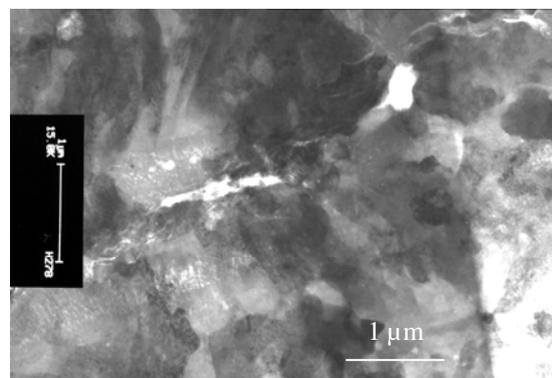
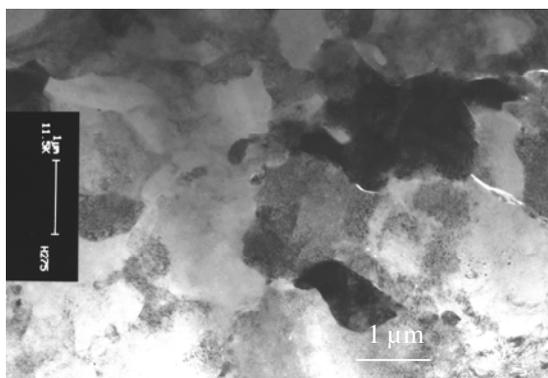
Identification du cliché de diffraction

*Fig. III.6.3 : Micrographies MET fond clair, fond noir et cliché de diffraction correspondant à une zone proche de l'extrême surface de la couche poreuse*

### III.6.1.2. Partie centrale de la couche dense

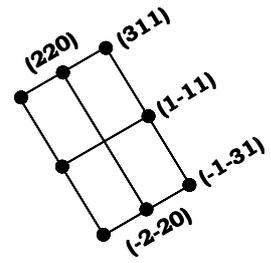
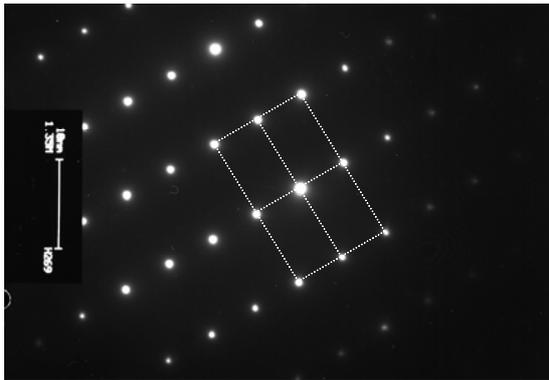
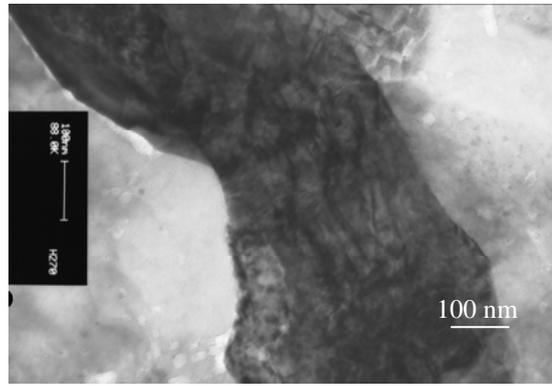
Les micrographies MET réalisées dans cette zone bien cristallisée sont présentées **Fig. III.6.4**. Nous pouvons remarquer, localement, la présence d'une porosité orientée en direction de l'interface (ou de la surface) avec parfois des ramifications pouvant être probablement attribuées à des défauts de type "feuille de fougère".

Les différents clichés de diffraction des électrons identifient la phase de la couche dense à l'alumine  $\gamma$  (**Fig. III.6.5 (a) et (b)**).

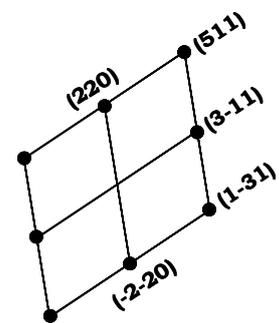
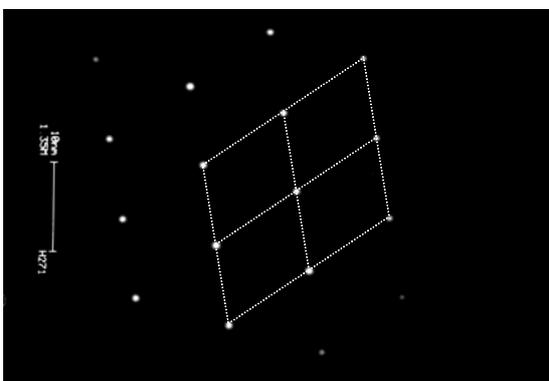
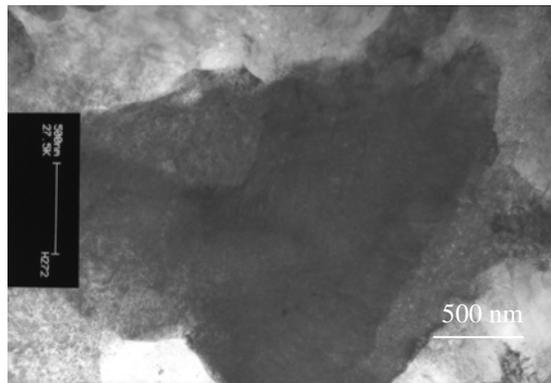


→ Interface

*Fig. III.6.4 : Micrographies MET relative à la zone centrale de la couche dense*



$\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  [-112]



$\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  [-114]

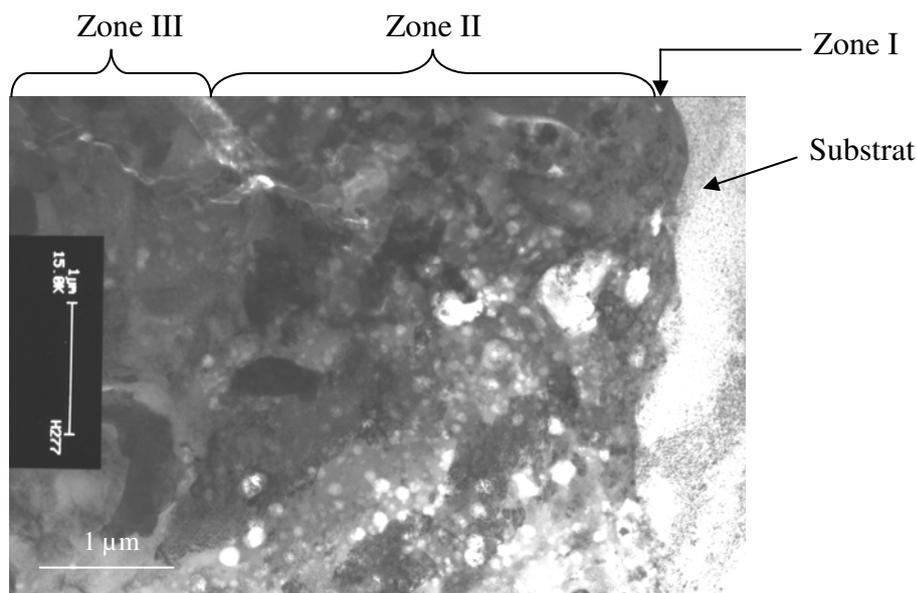
(b)

*Fig. III.6.5 : Micrographies MET et clichés de diffractions de l'alumine  $\gamma$  réalisés dans la zone centrale de la couche dense*

### III.6.1.3. Région d'interface couche dense / substrat

La micrographie MET **Fig. III.6.6** met en évidence 3 zones [1, 22, 23] :

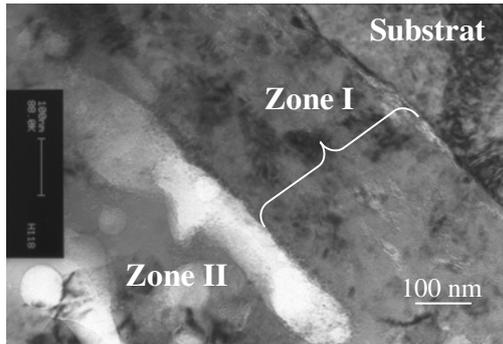
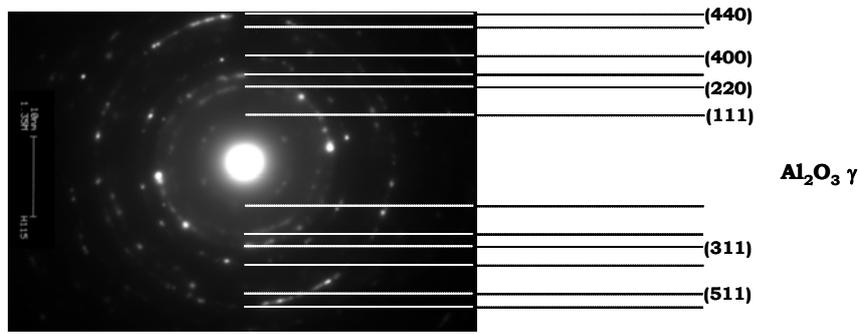
- la première, "zone I", côté substrat relativement dense, d'une épaisseur de l'ordre de 300 nm,
- la deuxième, "zone II", très poreuse, de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, comportant des pores (majoritairement sphériques) de taille inférieure au  $\mu\text{m}$  ; cette zone, que nous avons appelé " région poreuse côté interface ", a déjà été mise en évidence par la microtomographie (paragraphe III.2) et sur les fractographies (paragraphe III.3),
- la troisième, "zone III", fait partie de la couche dense.



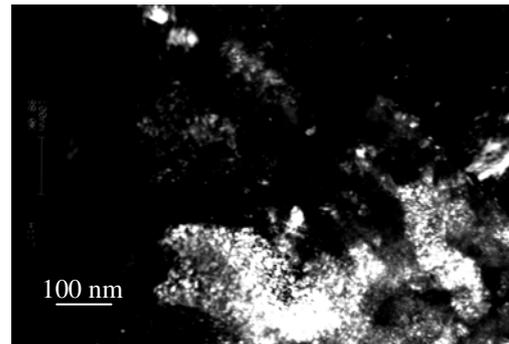
*Fig. III.6.6 : Micrographies MET réalisées côté interface couche dense / substrat*

La première zone (**Fig. III.6.7**) semble être constituée principalement d'alumine  $\gamma$  nanocristallisée. La littérature mentionnait plutôt que cette dernière était amorphe dans le cas de l'alliage 6082 [1].

La phase qui compose la deuxième et la troisième zones a également été identifiée comme étant de l'alumine  $\gamma$  (**Fig. III.6.8**).

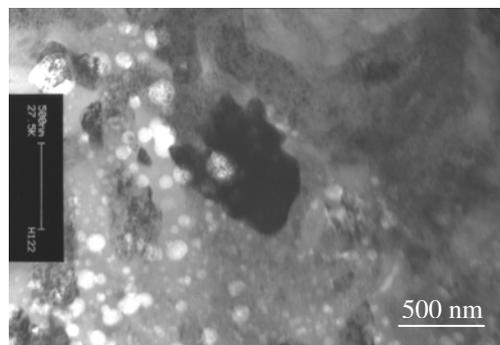


Fond clair

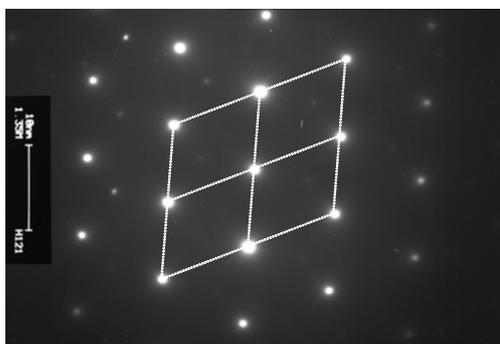


Fond noir (220)

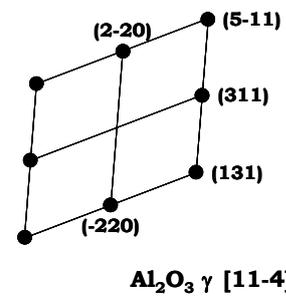
*Fig. III.6.7 : Micrographies MET fond clair, fond noir et cliché de diffraction réalisés dans la "zone I" côté interface couche dense / substrat*



Fond clair



Cliché de diffraction

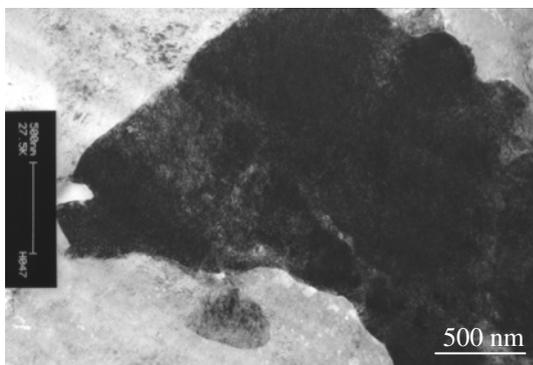


Identification du cliché

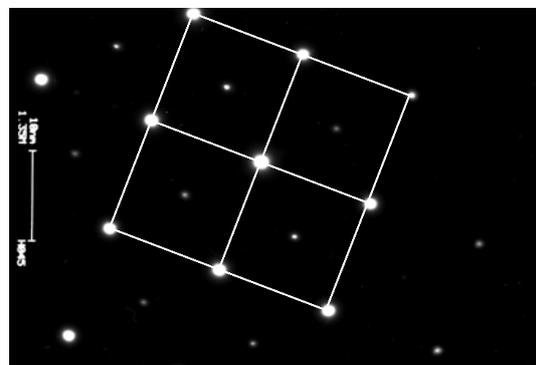
*Fig. III.6.8. : Micrographies MET fond clair et cliché de diffraction réalisés dans la "zone II" côté interface couche dense / substrat*

### III.6.2. Observations et analyses des revêtements de l'aluminium et de l'alliage 2214 : transformation en une séquence – 100 Hz

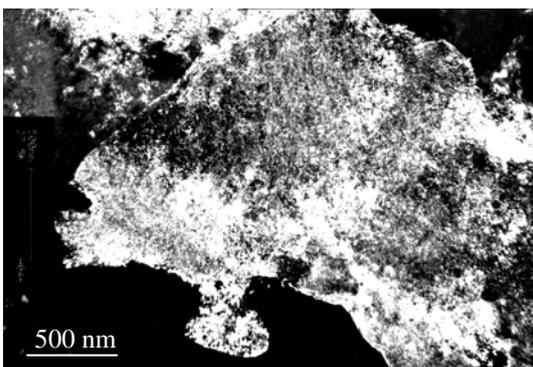
Les différences observées dans le cas des revêtements formés sur l'aluminium et l'alliage 2214-T6 (par rapport au revêtement de l'alliage 7050-T74 présenté ci-dessus) concernent la porosité et la présence de précipités dans la "zone I" de la région d'interface couche dense / substrat. La porosité de cette zone est plus faible pour le substrat d'aluminium et plus élevée pour l'alliage 2214-T6, contenant en plus des précipités non transformés. Elles concernent également la nature des phases qui constituent la couche dense. Au dessus de la "région poreuse côté interface", nous mettons en évidence, pour les deux substrats, la présence des deux alumines :  $\gamma$  et  $\alpha$  (**Fig. III.6.9** et **Fig. III.6.10** pour l'aluminium). En se dirigeant vers le centre, la couche dense s'enrichit considérablement en alumine  $\alpha$  au détriment de l'alumine  $\gamma$ . Ces observations sont en parfait accord avec les résultats de microdiffraction X (paragraphe III.4).



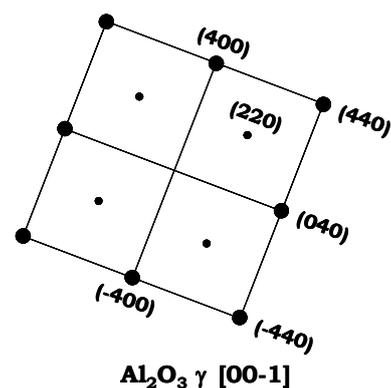
Fond clair



Cliché de diffraction

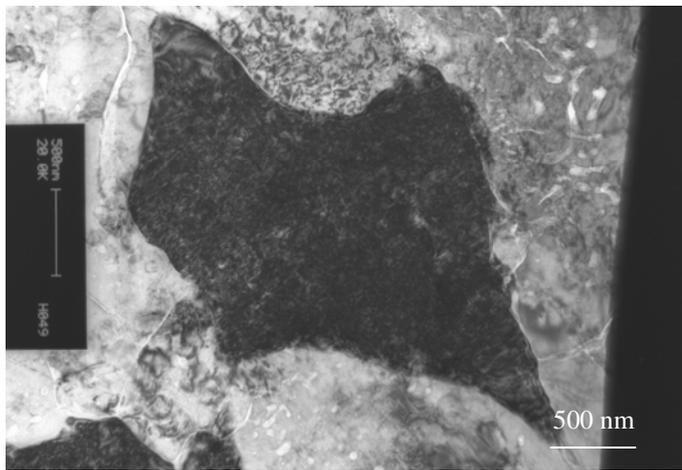


Fond noir (040)

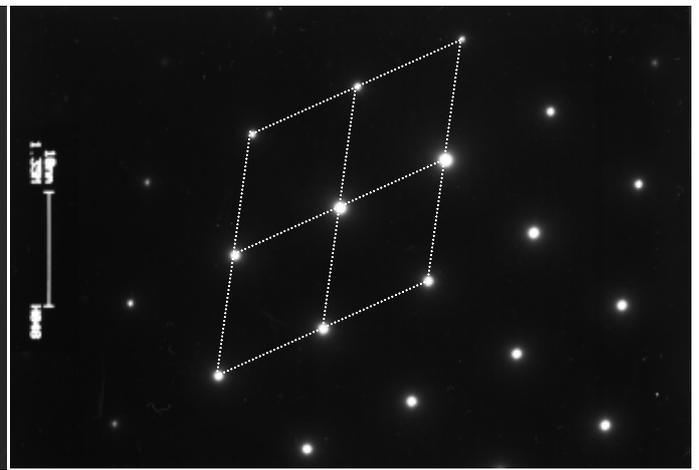


Identification du cliché

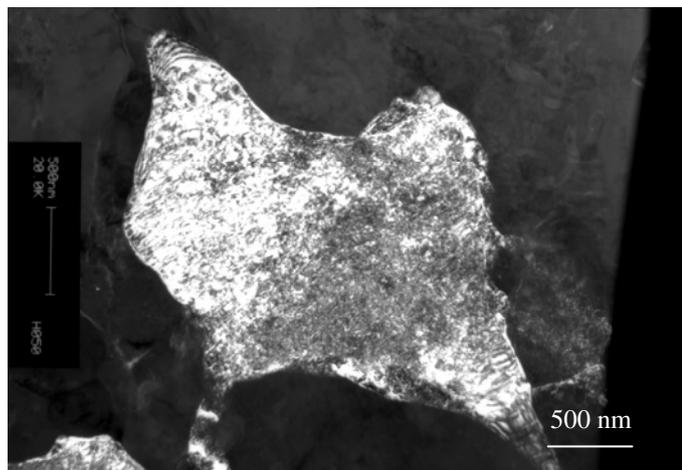
*Fig. III.6.9. : Micrographies MET fond clair, fond noir et cliché de diffraction réalisés dans la "zone III" côté interface couche dense / substrat. Cas du revêtement d'aluminium*



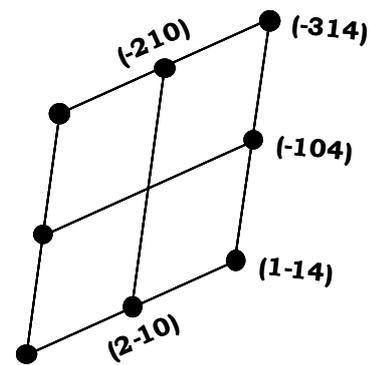
Fond clair



Cliché de diffraction



Fond noir (-140)

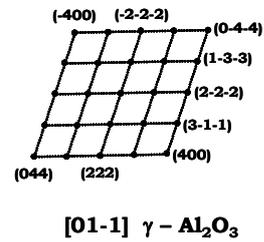
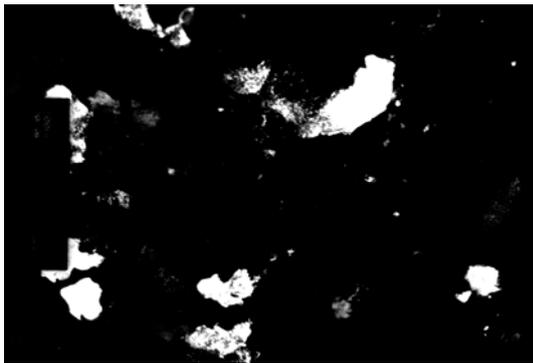
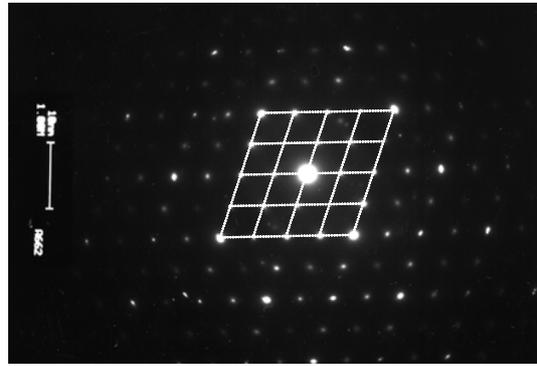
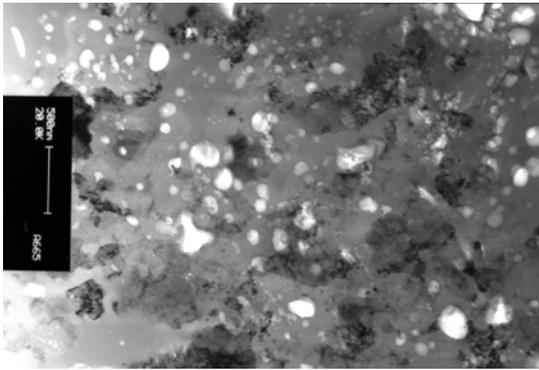


Identification du cliché

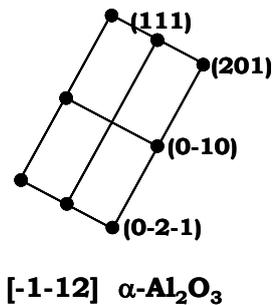
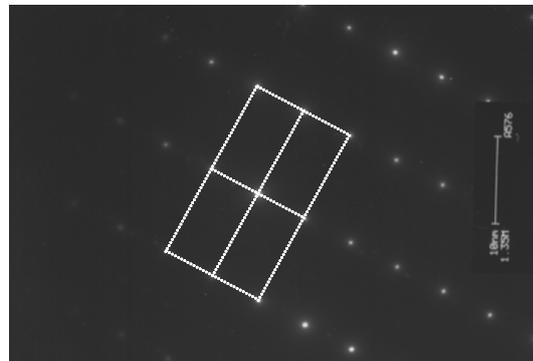
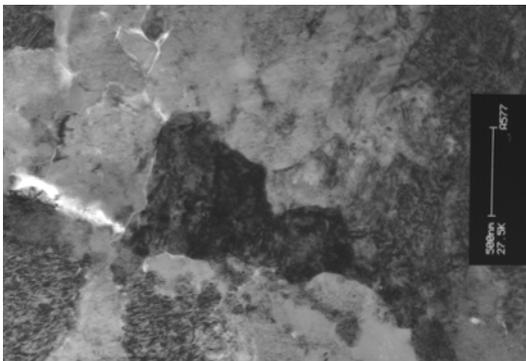
*Fig.III.6.10.: Micrographies MET fond clair, fond noir et cliché de diffraction réalisés dans la zone III" côté interface couche dense / substrat. Cas du revêtement d'aluminium*

### III.6.3. Observations et analyses du revêtement de l'alliage 2214 : *transformation en quatre séquences – 950 Hz*

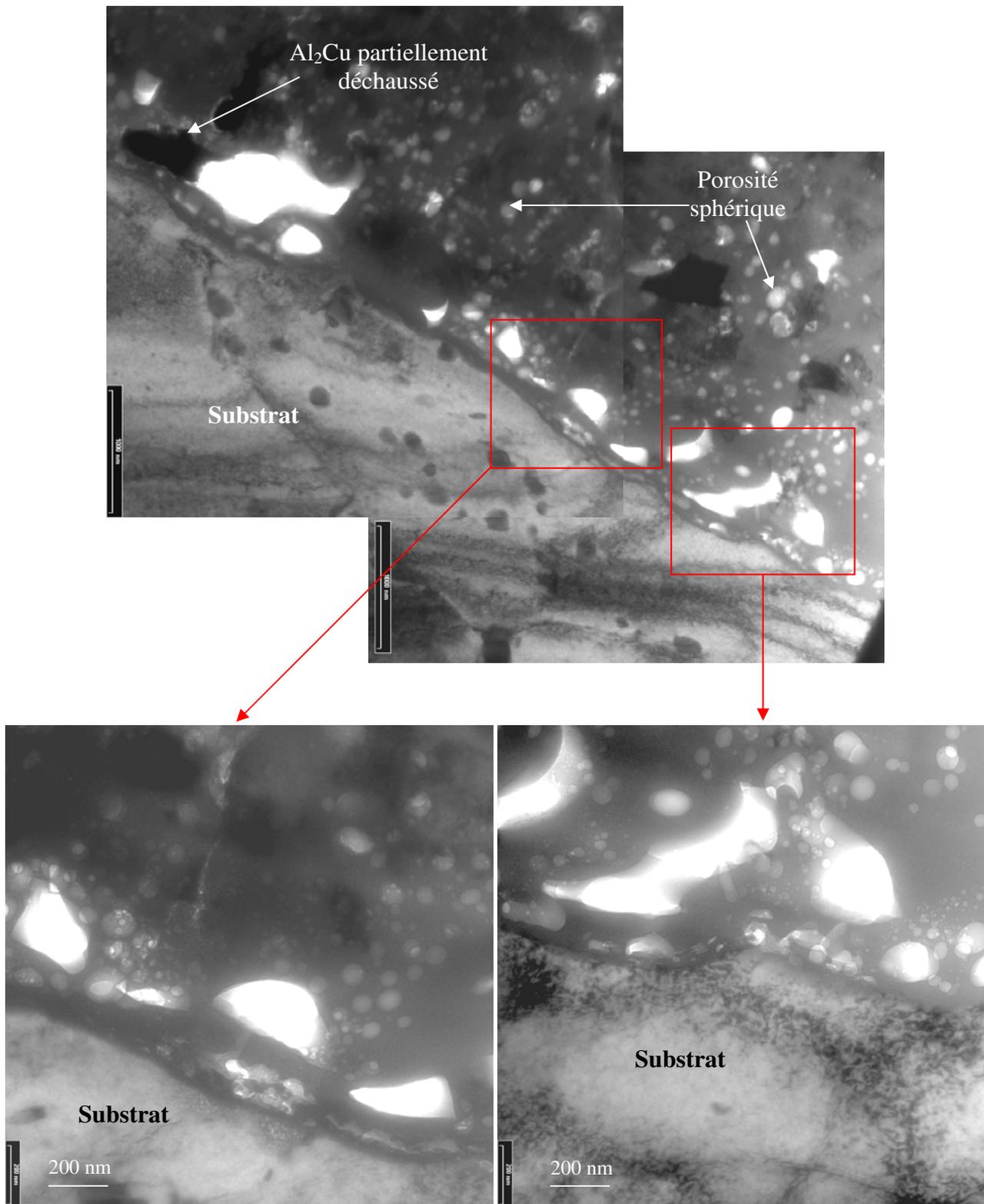
Dans le cas du revêtement élaboré sur l'alliage 2214-T6 à 950 Hz - bain silicate, dans les conditions du **Tableau III.1.1**, les résultats d'analyse sont comparables à ceux présentés ci-dessus à savoir la zone II ou "région poreuse côté interface" est composée d'alumine  $\gamma$  (**Fig. III.6.11**) tandis que la partie centrale de la couche dense comporte en plus de l'alumine  $\gamma$ , l'alumine  $\alpha$  (**Fig. III.6.12**). Il est intéressant de remarquer la présence non seulement de précipités non transformés du substrat dans les zones I et II mais également de la porosité dans la zone I (**Fig. III.6.13**). Les régions amincies dans le cas de ce revêtement étant beaucoup plus larges, nous avons pu mettre en évidence, plus aisément, la présence de la porosité dans la couche dense (**Fig. III.6.14** et **Fig. III.6.15**). La morphologie de cette porosité nous semble correspondre aux défauts appelés "feuille de fougère".



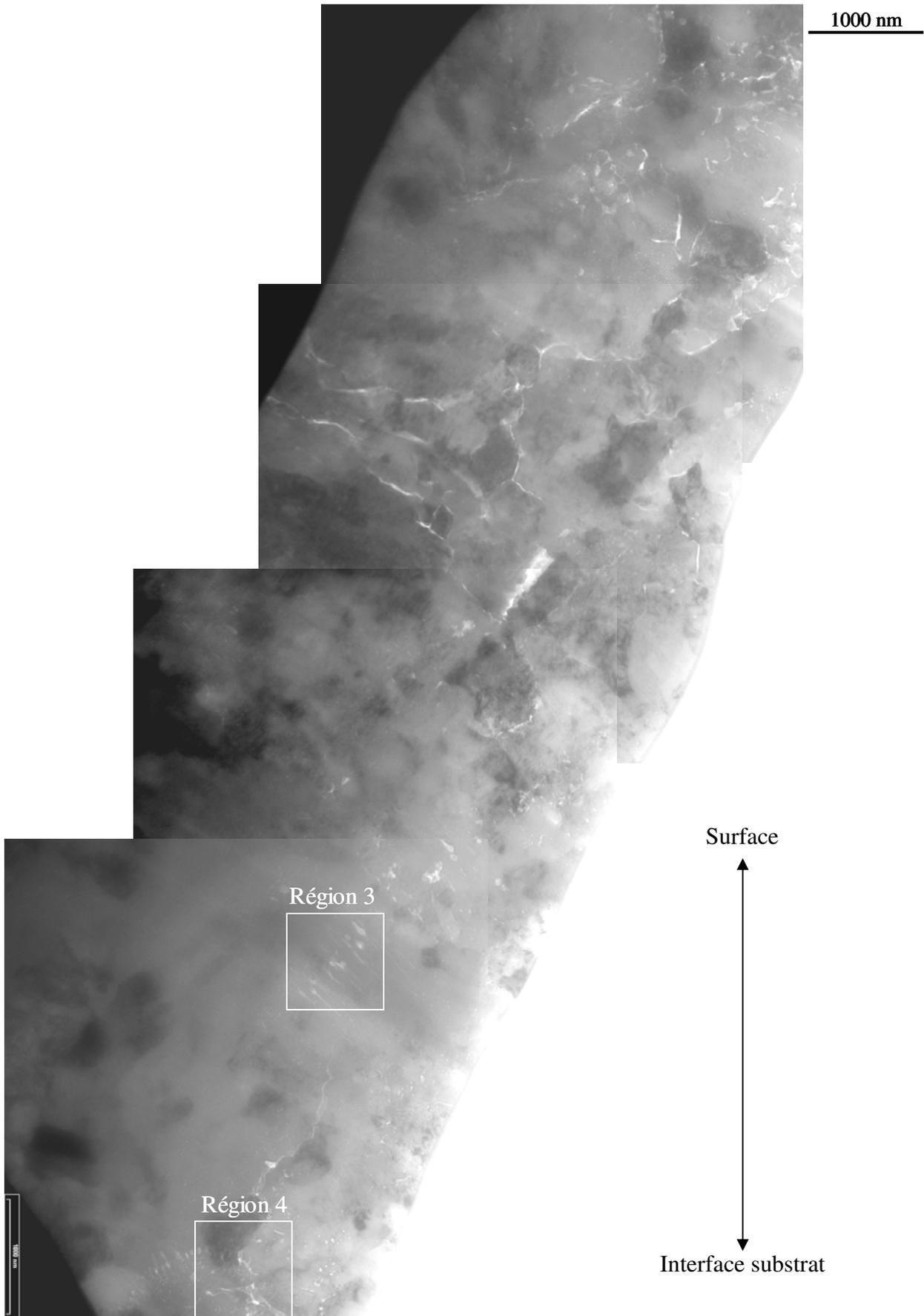
*Fig. III.6.11 : Micrographies MET fond clair, fond noir et cliché de diffraction réalisés dans la " zone II" côté interface couche dense / substrat. Cas du revêtement formé à 950 Hz-4 séquences sur l'alliage 2214-T6*



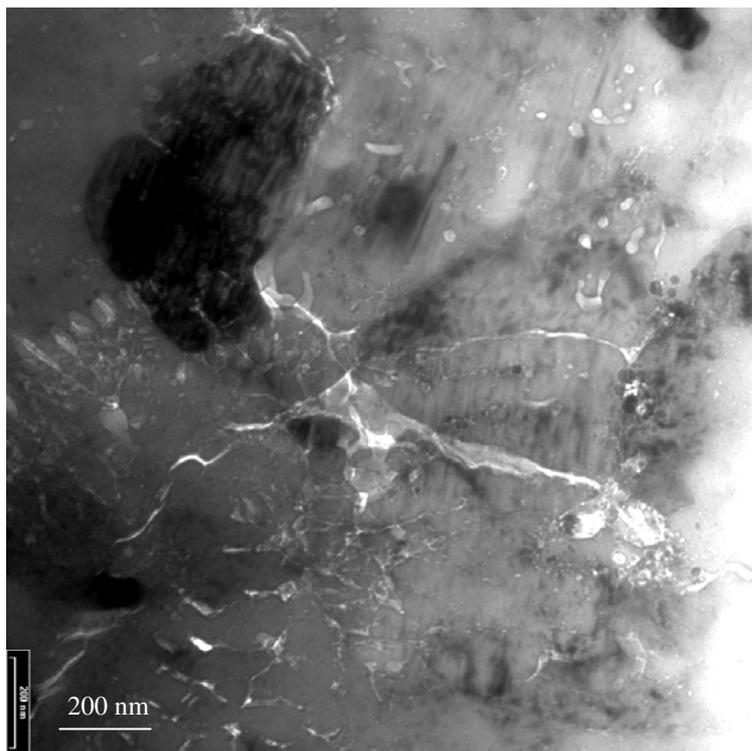
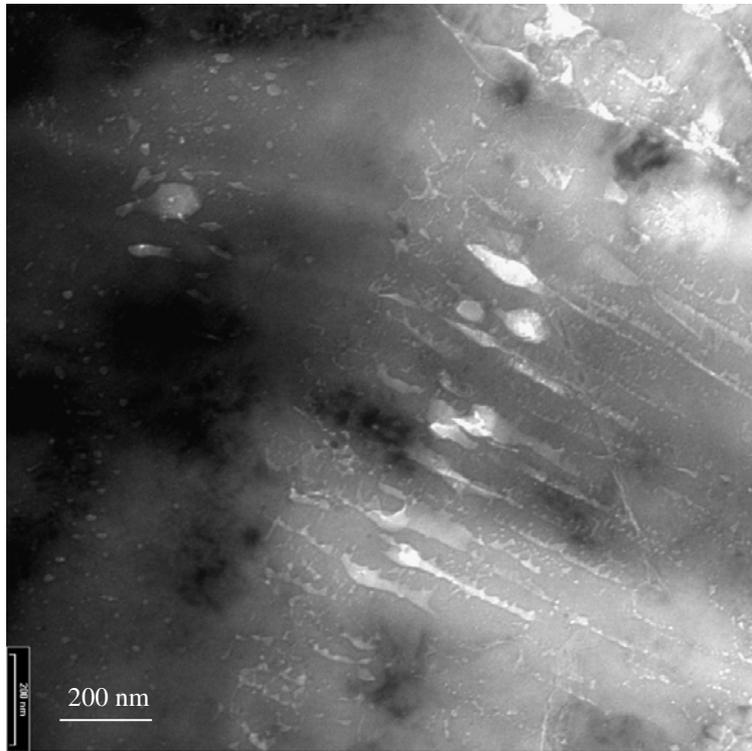
*Fig. III.6.12 : Micrographies MET et cliché de diffraction relatifs à la couche dense du revêtement formé à 950 Hz-4 séquences sur l'alliage 2214-T6*



*Fig. III.6.13 : Micrographies MET correspondant à la région d'interface couche dense / substrat. Cas du revêtement formé à 950 Hz-4 séquences sur l'alliage 2214-T6*



*Fig. III.6.14 : Micrographies MET réalisées au centre de la couche dense du revêtement formé à 950 Hz-4 séquences sur l'alliage 2214-T6*



*Fig. III.6.15 : Micrographies MET, agrandissement des zones 3 et 4 de la Fig. III6.13*

### III.6.4. Conclusion

Les observations et les analyses MET sont en parfait accord avec les résultats obtenus par microtomographie X, MEB et microdiffraction X concernant la porosité, la nature des alumines (amorphe,  $\alpha$  et  $\gamma$ ) et la distribution des alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  à l'intérieur de la couche dense. Cette technique nous a apporté des précisions supplémentaires sur l'extrême surface de la couche poreuse et sur l'interface revêtement / substrat.

L'extrême surface de la couche poreuse est constituée d'alumine amorphe qui devient (dans l'épaisseur) très rapidement cristallisée. L'état amorphe de la zone superficielle s'explique par le refroidissement très rapide de l'alumine fondue au contact de l'électrolyte. Sa cristallisation rapide en profondeur est sans doute consécutive au dégagement de chaleur induit par les décharges.

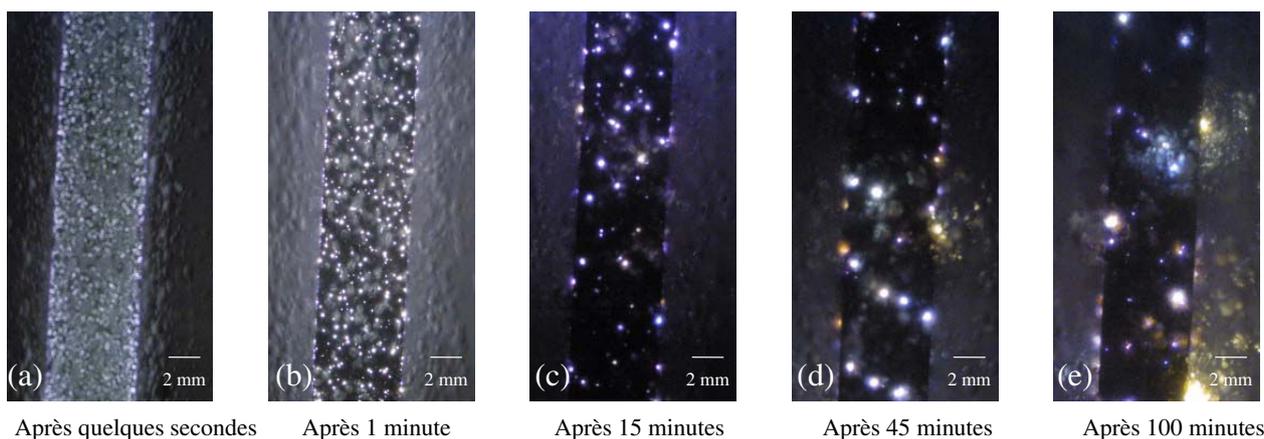
En ce qui concerne l'interface revêtement/substrat, constitué d'un film nanocristallisé d'alumine  $\gamma$  d'une épaisseur de quelque centaines de nm, sa compacité plus ou moins élevée dépend de la nature du substrat et plus exactement de la présence de précipités et de leur taille. C'est dans le cas de l'alliage 2214-T6 qu'elle est la plus poreuse et riche en précipités. Ceci signifie que son rôle barrière pour la corrosion ne peut pas être d'une grande efficacité.

**MODÈLE DE FORMATION DES  
DÉCHARGES ET DE  
CROISSANCE DU REVÊTEMENT**

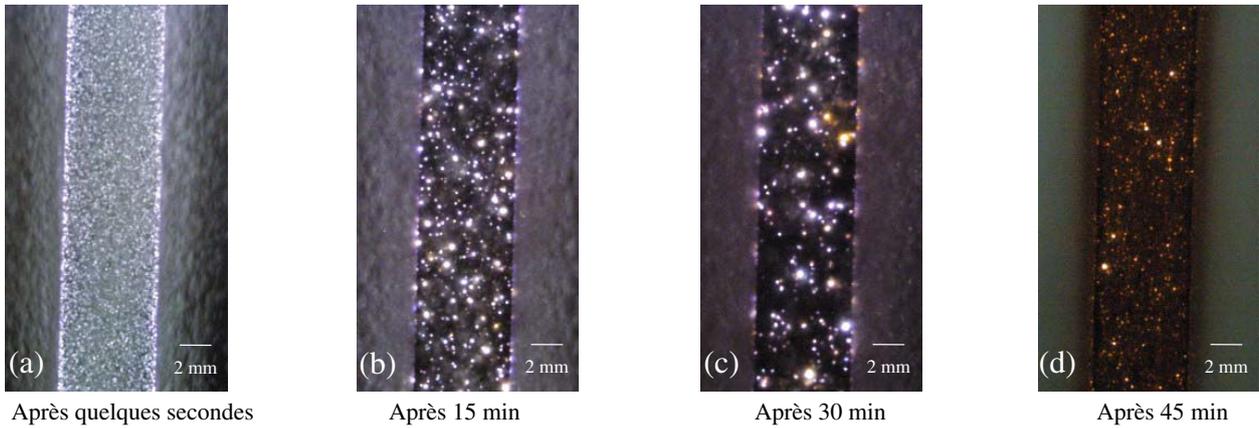
### III.7. MODÈLE DE FORMATION DES DÉCHARGES ET DE CROISSANCE DU REVÊTEMENT : cas d'un alliage d'aluminium

Plusieurs modèles de formation de décharges et de croissance du revêtement OMA sont proposés dans la littérature (cf paragraphe I.4.5). Ils considèrent que les décharges s'amorcent à l'interface électrolyte / couche d'oxyde pour se propager ensuite dans la couche d'oxyde. Ces modèles ne permettent pas d'expliquer les résultats de nos analyses en particulier le rôle majeur apporté par rapport des quantités de charges  $q_n / q_p$  sur la qualité du revêtement. Ils ne prennent également pas en compte l'influence des précipités du substrat sur la qualité du revêtement.

A partir de nos résultats, nous proposons un modèle qui met l'accent sur le lieu de formation des décharges et l'influence du rapport  $q_n / q_p$  sur la croissance du revêtement. Nous verrons également comment les précipités du substrat peuvent influencer la qualité du revêtement. Pour illustrer notre modèle, nous considérons le cas d'un alliage d'aluminium (alliage 2214-T6) traité en une seule séquence dans le bain silicate soit avec  $q_n / q_p < 1$  (0,640) et  $q_n / q_p > 1$  (1,122) (**Tableau III.1.7**). Pour des raisons de commodité, l'évolution des décharges au cours du traitement a été enregistrée sur la tranche de la pièce avec une caméra ultrarapide. Les photographies **Fig.III.7.1 (a - e)** et **Fig.III.7.2 (a - d)** montrent l'influence du rapport  $q_n / q_p$  sur l'évolution temporelle des décharges. La Fig. III.7.1 (a - e) décrit le cas  $q_n / q_p < 1$  (**sans autorégulation**) et la Fig. III.7.2 (a - d) le cas  $q_n / q_p > 1$  (**avec autorégulation** après 45 min, Fig.III.7.2 (d)). La comparaison de ces figures permet de constater que le nombre et la taille des décharges évoluent plus rapidement avec le rapport  $q_n / q_p < 1$ . En effet, la photographie de la Fig. III.7.1 (b) (1 min de traitement avec  $q_n / q_p < 1$ ) s'apparente à celle de la Fig. III.7.2 (b) (15 min de traitement avec  $q_n / q_p > 1$ ).



*Fig. III.7.1 : Évolution du nombre et de l'intensité des décharges au cours du traitement OMA avec  $q_n / q_p < 1$  (temps de pause compris entre 8 et 10 ms) [24]*



*Fig. III.7.2 : Évolution du nombre et de l'intensité des décharges au cours du traitement OMA avec  $q_n / q_p > 1$ . Le temps de pause des photographies (a-c) est compris entre 8 et 10 ms, tandis que pour la photographie (d) il est de 2 s (200 fois supérieur à celui utilisé pour les autres photographies) [24]*

Le modèle de croissance du revêtement par oxydation micro-arcs que nous proposons comporte quatre phases dont les trois premières sont indépendantes du rapport  $q_n / q_p$  et présentent des similitudes avec celles rencontrées dans la littérature [12, 25] :

- (1) phase d'anodisation classique,
- (2) phase d'étincelage (Fig. III.7.1. (a) et Fig. III.7.2. (a)),
- (3) phase d'oxydation micro-arcs (Fig. III.7.1. (b, c) et Fig. III.7.2. (b, c)).

La quatrième phase dépend du rapport  $q_n / q_p$  :

$q_n / q_p < 1$  : phase d'oxydation arcs (Fig. III.7.1. (d, e)),

$q_n / q_p > 1$  : phase d'autorégulation avec ultra micro-décharges (Fig. III.7.2. (d)).

Une représentation schématique du modèle argumentée par des micrographies optiques, MEB et MET est donnée sur la **Fig. III.7.3**.

Phase d'anodisation classique : dans les premières secondes du procédé OMA, il se forme à la surface du métal une couche d'oxyde à caractère barrière (couche anodique), qui s'épaissit sous sa tension d'élaboration et tend à s'opposer au passage du courant (**Fig. III.7.3 (a)**) [12, 25]. Au cours de sa croissance, des micro bulles d'oxygène se forment au voisinage de l'interface avec le substrat selon la réaction :  $O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$  [26, 27]. La formation d' $O_2$  est favorisée par la présence des impuretés ou des éléments d'alliage (Cu, Ni, Fe et Cr) qui permettent au potentiel électrochimique proche de l'interface substrat / couche barrière d'augmenter suffisamment pour oxyder l'ion  $O^{2-}$ . Les micro bulles d' $O_2$  se forment dans le demi cycle anodique. Cette formation entraîne l'apparition de micro porosités dans la couche barrière.

Phase d'étincelage : lorsque la tension d'élaboration dépasse une valeur critique dite tension de claquage diélectrique (ou « dielectric breakdown »), de nombreuses petites étincelles apparaissent à la surface du métal (Fig. III.7.1 (a) et Fig. III.7.2 (a)) [12, 24, 25]. Ces étincelles de faible intensité peuvent probablement se former dans la région d'interface couche barrière/substrat et débouchent à la surface en raison de la faible épaisseur de la couche barrière. Elles peuvent également se former dans l'interface électrolyte/couche d'oxyde pour se propager dans la couche d'oxyde. Les effets de bord engendrent un champ électrique plus important à la périphérie de la pièce où nous observons une plus forte concentration des étincelles (Fig. III.7.1 (a) et Fig. III.7.2 (a)) [12, 24, 25]. Les étincelles provoquent la formation de "germes" d'alumine en surface. Ces derniers grossissent puis coalescent sous l'effet de la température et tendent à former une couche qui vient renforcer le caractère barrière de la surface (Fig. III.7.3 (b)). L'évolution de l'aspect de la surface pour des temps de 1, 2 et 5 minutes après l'apparition des étincelles est donnée Fig. III.7.4. Au cours de cette étape de processus on observe en surface, une diminution progressive du nombre d'étincelles et une augmentation de celui des micro-décharges (Fig. III.7.1 (b)), qui conduisent à la formation de gros nodules. En raison de la forte température engendrée par les micro-décharges, l'aluminium (et probablement les éléments d'addition), en fusion, s'oxyde dans les canaux de décharge puis s'écoule en surface comme de la lave, autour de ces canaux, ce qui augmente l'épaisseur de la couche sous forme de plaques compactes [8] (Fig. III.7.3 (c, d)). Les analyses réalisées par spectroscopie d'émission optique (SEO) ont montré un très fort pourcentage d'aluminium dans les décharges au cours de cette phase d'élaboration [24].

Phase d'oxydation micro-arcs : c'est dans cette phase que se forme progressivement la couche dense côté substrat. Le régime de micro-arcs évolue progressivement vers le régime d'arcs (Fig. III.7.1 (c) et Fig. III.7.2 (b, c)). Au cours de la croissance du revêtement, les micro-arcs qui se forment côté substrat deviennent de moins en moins visibles en surface en raison de l'épaisseur croissante du revêtement.

Les arcs entraînent le renouvellement de la couche sous forme de plaques tandis que les micro-arcs qui se forment dans la région d'interface couche d'oxyde / substrat contribuent à la formation de la couche dense côté substrat.

Au cours du temps, la phase d'oxydation micro-arcs se prolonge, soit par la phase d'oxydation arcs dans le cas du rapport  $q_n / q_p < 1$ , soit par la phase d'autorégulation pour  $q_n / q_p > 1$ .

Phase d'oxydation arcs ( $q_n / q_p < 1$ ): lorsque la quantité de charges positives est supérieure à la quantité de charges négatives, nous n'avons pas observé la phase d'autorégulation même après 100 minutes (Fig. III.7.1 (e)). En effet, après 45 minutes de traitement, le système entre dans un régime de gros arcs (Fig. III.7.1 (d, e)). Ces derniers endommagent le revêtement et font apparaître de grosses cavités ("cratères") à la surface (Fig. III.7.3 (e)). Ainsi, le revêtement obtenu après 100 minutes possède une épaisseur hétérogène et se compose d'une couche dense superposée d'une couche sous forme de plaques en surface (Fig. III.7.3 (f)).

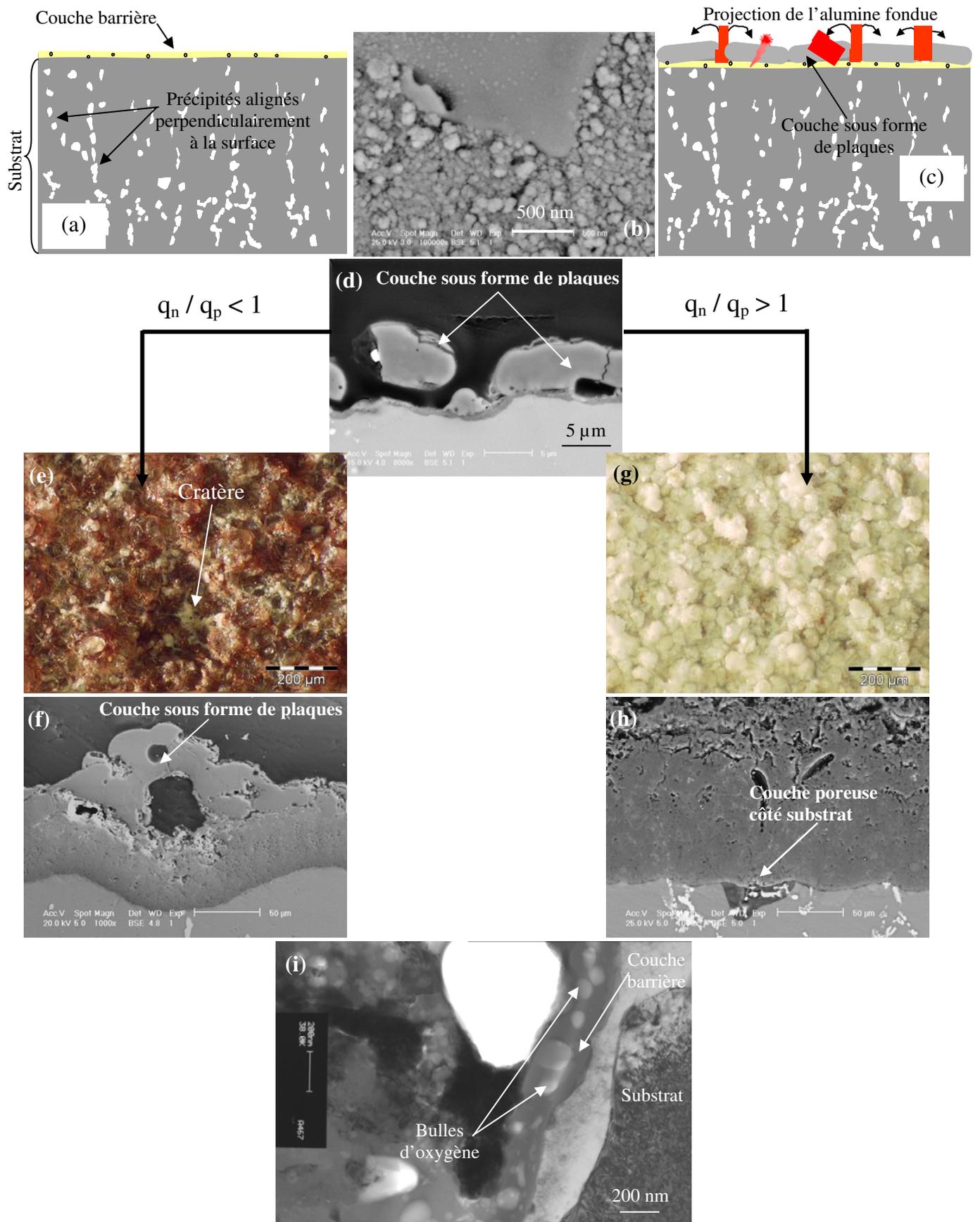
Phase d'autorégulation ( $q_n / q_p > 1$ ) : en revanche, lorsque la quantité de charges négatives est supérieure à la quantité de charges positives, la phase d'autorégulation apparaît progressivement et finit par s'installer après environ 45 minutes. Au cours de cette phase, nous observons à la surface des micro-étincelles qui sont mieux visibles dans une obscurité totale (Fig.III.7.2 (d)). Les micro-étincelles étant moins puissantes, elles ne participent pas à la formation des plaques mais entraînent l'épaississement de la couche dense. Ce régime permet d'une part, d'homogénéiser et d'augmenter l'épaisseur du revêtement et d'autre part, la formation de la phase spongieuse (riche en espèces électrolytiques) à la surface du revêtement (**Fig. III.7.3 (g, h)**).

Au cours de la croissance du revêtement, les précipités se transforment partiellement ou totalement. Toutefois, lorsque les précipités hors solution sont alignés perpendiculairement à la surface, leur transformation engendre la formation de chemin de plus forte conductivité électrique. Lorsque ces chemins se prolongent dans le substrat par le biais de précipités localisés à l'interface revêtement / substrat, des fortes décharges (qui s'initient probablement depuis l'interface électrolyte / couche d'oxyde) se forment en ces endroits créant des défauts types "gros canaux" (**Fig. III.7.5**) et entraînent l'infiltration des espèces jusqu'au substrat. Ainsi se forme la "couche poreuse côté substrat" (**Fig. III.7.3 (h)**).

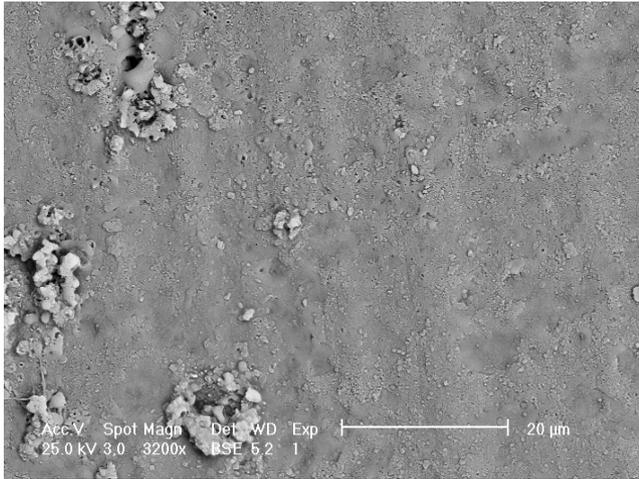
Au cours de la croissance du revêtement OMA, la diffusion des ions  $O^{2-}$  vers le substrat permet la régénération de la couche barrière à l'interface revêtement / substrat [26, 27].

Skeldon et Habazaki ont émis l'hypothèse que la présence de bulles d' $O_2$  [28] ou de phase cristalline d'alumine [29] peuvent entraîner le claquage diélectrique de la couche barrière. Nos observations MET des revêtements formés par OMA mettent en évidence la présence de porosité sphérique et d'alumine  $\gamma$  dans la couche barrière côté substrat (**Fig. III.7.3 (i)**). Cette dernière est présente quels que soient le substrat, l'épaisseur du revêtement et les conditions électriques.

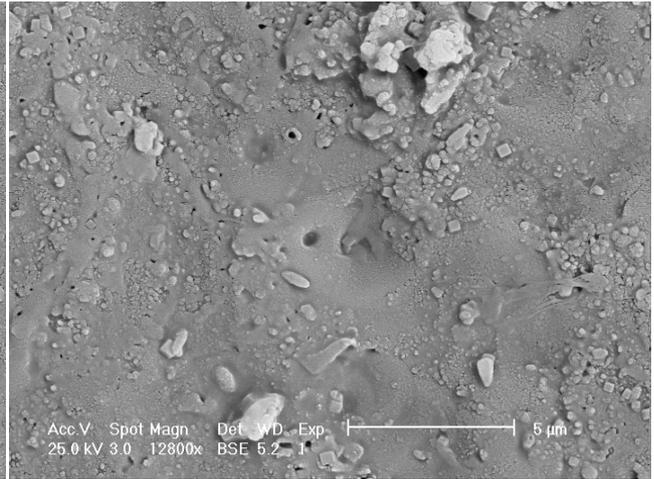
Des décharges peuvent s'initier dans la région d'interface revêtement / substrat. En effet, la **Fig. III.7.6 (a et b)** montre des défauts types "canaux non débouchants" et "feuille de fougère" résultant des décharges, qui s'initialisent dans la région d'interface. Le revêtement est en reconstruction permanente grâce aux micro-décharges qui entraînent localement sa fusion laissant apparaître, après solidification, des défauts qui traduisent la signature de ces décharges.



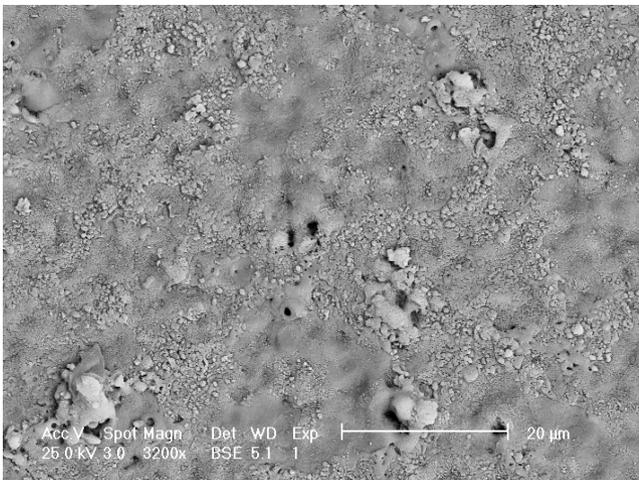
*Fig. III.7.3: Mécanisme de croissance du revêtement OMA ( a - g ), influence du rapport  $q_n / q_p$  ( d - g ). Micrographie MET correspondante à l'interface couche dense / substrat ( h )*



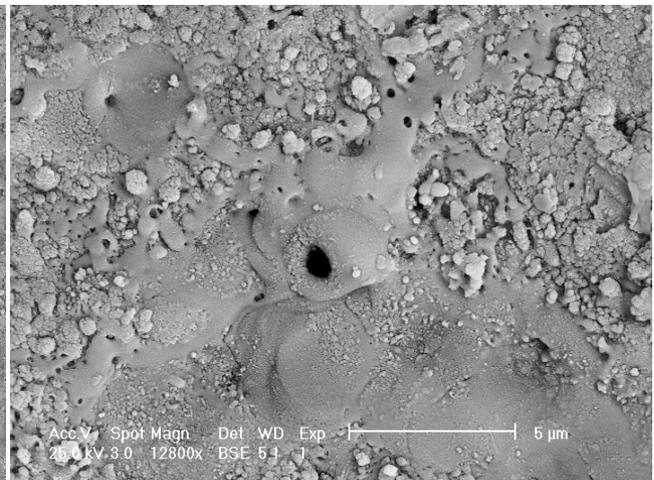
(a)



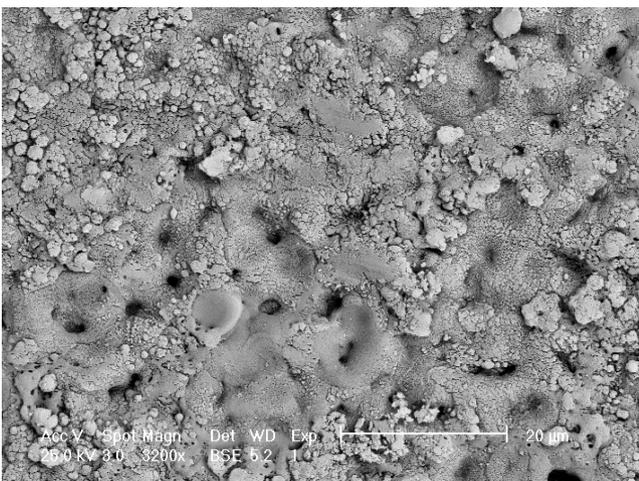
(b)



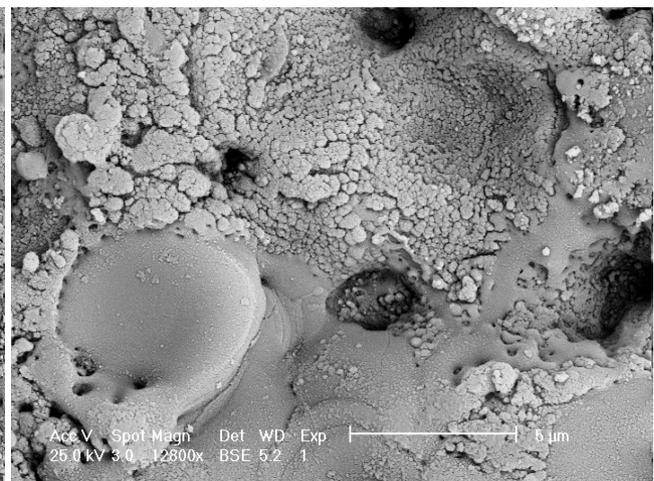
(c)



(d)

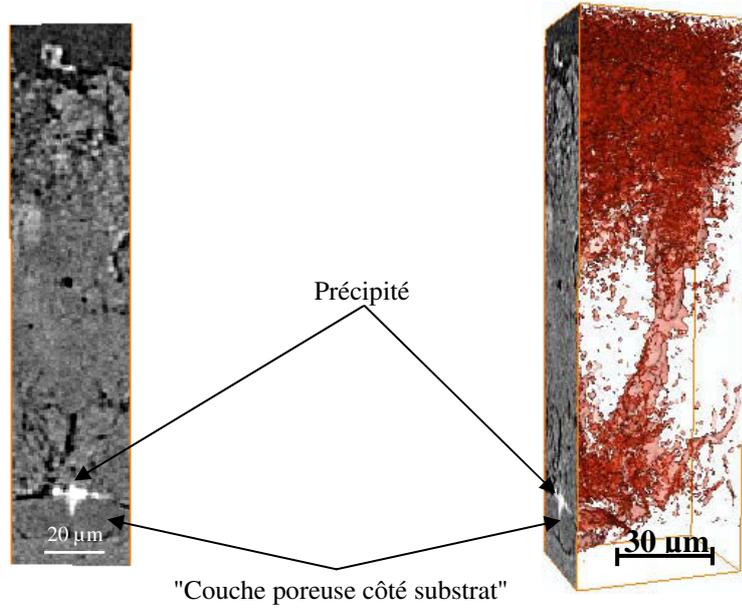


(e)

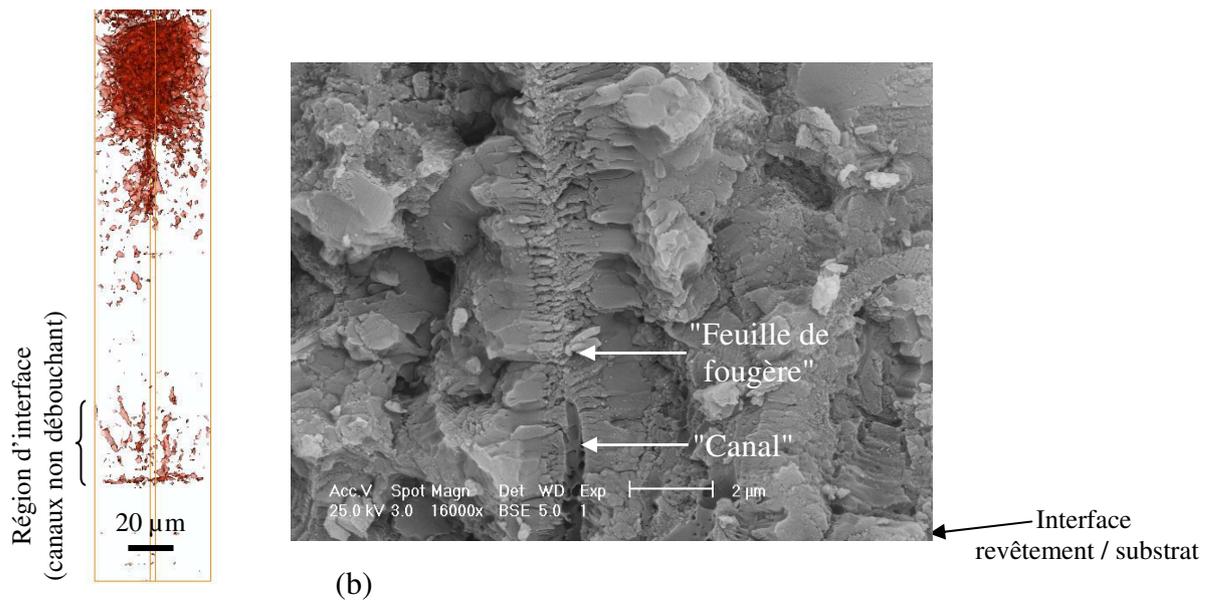


(f)

*Fig. III.7.4: Évolution de l'aspect de la surface du revêtement pour des durées de 1 min (a, b), 2 min (c, d) et 5 min (e, f) après l'apparition des étincelles*



*Fig. III.7.5: Défaut type "gros canal" avec la "couche poreuse côté substrat" dans son prolongement*



*Fig. III.7.6: Défaut type "canal" se prolongeant par les défauts type "feuille de fougère" résultant de la formation des micro-arcs côté interface revêtement / substrat*

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de nos travaux durant cette thèse a été d'une part, d'approfondir la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu lors de la formation des revêtements OMA sur des alliages d'aluminium tels que 2214-T6 et 7050-T74 et d'autre part, d'essayer d'optimiser les paramètres de traitement en vue d'obtenir des revêtements de bonne qualité. Cette étude a requis l'association de plusieurs techniques de caractérisation. Les revêtements OMA ont été formés au sein de la Société Messier-Bugatti à Molsheim puis caractérisés au laboratoire LSGS de l'École des Mines de Nancy.

Le procédé OMA est avant tout un procédé électrolytique dont le principe est basé sur celui de l'anodisation dite classique. De ce fait, le procédé consiste à imposer une différence de potentiel entre la pièce à transformer et une contre - électrode immergées dans un bain électrolytique. La valeur du courant est choisie de façon à obtenir des claquages diélectriques de la couche d'oxyde en formation. Le claquage diélectrique se manifeste par l'apparition de nombreuses décharges (ou micro-arcs) à la surface de la pièce ainsi que par un dégagement gazeux important.

Au cours de nos traitements OMA, en mode alternatif, il apparaît une phase dite "d'autorégulation" lorsque le rapport des quantités de charges négatives sur les quantités de charges positives est supérieur à 1 ( $q_n / q_p > 1$ ). Cette phase, qui permet d'homogénéiser l'épaisseur du revêtement, se caractérise par une diminution importante de la taille des décharges et de leur intensité lumineuse et sonore. De discrètes micro-décharges apparaissent à la surface de la pièce ; ces dernières se perçoivent mieux dans l'obscurité.

Dans un premier temps, des revêtements ont été formés sur l'aluminium et ses alliages 2214-T6 et 7050-T74 en milieu silicate et aluminate avec des conditions électriques fournies par CERATRONIC. Ces conditions consistaient à effectuer des traitements en quatre séquences avec une fréquence de courant de 950 Hz. Chaque séquence est décrite par une durée et un certain nombre de paramètres électriques qui définissent la forme d'onde du courant délivré par le générateur. Dans ces conditions, nous avons étudié l'influence de la nature du bain électrolytique, de la densité et de la fréquence de courant sur les transformations OMA.

Les résultats d'analyses ont montré que l'aspect et la couleur de la surface libre ainsi que l'épaisseur du revêtement sous-jacent évoluent au cours du traitement et dépendent, en fin de traitement, de la nature du substrat, de la composition du bain électrolytiques et des paramètres électriques.

Pour les traitements à 950 Hz en milieu aluminate, l'aspect de la surface libre et l'épaisseur du revêtement sous-jacent sont homogènes. Le revêtement se compose d'une couche superficielle constituée de plaques compactes (ou disques vue de surface) et d'une couche dense interne dans laquelle les précipités du substrat ont été transformés.

En ce qui concerne les traitements à 950 Hz en milieu silicate, la surface du revêtement est constituée d'un mélange de gros "nodules" (composés exclusivement d'Al, et O) et de petit "nodules" de tailles variables constituant une phase spongieuse de couleur claire et enrichie en espèces électrolytiques (Si, K, Na). Pour ces traitements, une corrélation directe s'établit entre la surface du revêtement et la morphologie du revêtement sous-jacent pour les deux alliages d'aluminium. En effet, en dessous de la phase spongieuse, le revêtement est plus épais et plus homogène. En revanche, sous les zones recouvertes de gros "nodules" de couleur rouille, le revêtement est très hétérogène. Les traitements en quatre séquences à 100 Hz conduisent à la formation de revêtements homogènes dont la surface est recouverte de la phase spongieuse.

A partir de ces premiers résultats, nous avons opté pour des traitements en milieu silicate avec une seule séquence permettant d'obtenir un revêtement d'épaisseur homogène dont la surface est recouverte de la phase spongieuse enrichie en espèces électrolytiques. Pour ces traitements, nous avons étudié l'influence de la fréquence du courant, de la durée du traitement, du rapport  $q_n/q_p$  (phase d'autorégulation) et de la nature du substrat.

Les analyses microstructurales ont montré que :

- pour des paramètres de traitement identiques, le revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 est plus épais que ceux obtenus sur l'alliage 2214-T6 et l'aluminium,
- les traitements à 100 Hz conduisent à la formation de revêtements plus épais mais également plus poreux,
- pour des paramètres de traitement identiques, le revêtement de l'aluminium présente une porosité plus faible par rapport aux revêtements des alliages,
- les revêtements formés sur l'aluminium et ses alliages se composent d'alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  dont les proportions varient dans l'épaisseur du revêtement en fonction de la fréquence du courant et de la nature du substrat.

Les revêtements OMA se composent de trois couches.

- Une couche superficielle très poreuse (couche poreuse) pouvant être constituée de plaques compactes (formant de gros nodules vus de surface), d'un mélange de plaques et de petits "nodules" constituant une phase poreuse d'aspect spongieux ou de la phase spongieuse renfermant quelques morceaux de plaques dans le cas d'un revêtement d'épaisseur homogène. Quel que soit l'alliage traité, la présence d'aluminosilicate de type mullite (Al-Si-O) a été identifiée dans la couche superficielle. Par ailleurs, le contact direct de la surface du revêtement avec le bain électrolytique provoque une vitesse de refroidissement élevée qui engendre la formation d'alumine  $\gamma$  et un matériau amorphe à l'extrême surface,

- Une couche interne plus dense (couche dense) constituée d'une zone granulaire et d'une zone colonnaire côté interface revêtement / substrat. Les épaisseurs respectives des zones granulaire et colonnaire varient avec la fréquence du courant et la nature du substrat. Pour des paramètres de traitement identiques, le revêtement formé sur l'alliage 7050-T74 présente une zone colonnaire plus grande que celles formées sur l'alliage 2214-T6 et l'aluminium. La proportion de l'alumine  $\alpha$  varie en fonction de la nature du substrat et de la fréquence du courant. Le passage de la fréquence de 950 Hz à 100 Hz augmente la proportion d'alumine  $\alpha$ . Cette alumine est la phase prédominante des revêtements d'aluminium et d'alliage 2214-T6. Son pourcentage est très faible dans le cas du revêtement d'alliage 7050-T74 ; sa fraction augmente légèrement avec la diminution de la fréquence du courant. L'élément principal d'addition Zn de cet alliage empêche la formation de l'alumine  $\alpha$ .

La couche dense présente un taux de porosité plus élevé dans la région d'interface revêtement/substrat. Cette région, dont l'épaisseur diminue avec l'augmentation de la fréquence du courant, renferme de nombreux pores sphériques (diamètre inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$ ) et est constituée essentiellement d'alumine  $\gamma$ ,

- Un film nanostructuré de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur situé à l'interface revêtement/substrat. Ce film renferme des pores de diamètres inférieurs à 0,5  $\mu\text{m}$  engendrés par la formation des bulles d' $\text{O}_2$ . Dans le cas des alliages et plus particulièrement de l'alliage 2214-T6 ce film contient plus de pores et de précipités.

Ces analyses microstructurales ont également révélé la présence de différents types de défauts dans le revêtement OMA : "cratère", "gros canal", "feuille de fougère", "petit canal", porosité sphérique et "couche poreuse côté substrat". La proportion de ces défauts varie avec les paramètres électriques (fréquence et densité du courant, rapport  $q_n / q_p$ ...) et la nature du substrat.

Les "cratères", qui indiquent les endroits où l'épaisseur du revêtement est la plus faible, résultent de la destruction locale du revêtement sous l'effet de fortes décharges (arcs) favorisées par un rapport de quantité de charges  $q_n/q_p$  inférieur à 1.

Les "gros canaux" sont provoqués par l'alignement des précipités perpendiculairement à la surface. En effet, au cours processus OMA, les précipités sont transformés dans le revêtement et créent des chemins de plus fortes conductivités électriques propices à la formation de fortes décharges (gros arcs). Ces dernières provoquent des destructions localisées en créant de "gros canaux" qui engendrent parfois la formation de la "couche poreuse côté substrat" par infiltration du bain jusqu'au substrat.

Les "feuilles de fougère" résultent de la transformation locale de la couche d'oxyde sous l'effet des décharges. Ces défauts peuvent avoir des formes sinueuses dans le revêtement ou s'orienter perpendiculairement à la surface. Une forte proportion de ce type de défaut indique la présence d'alumine  $\alpha$  dans le revêtement.

Les "petits canaux" résultent de la formation de micro-décharges qui se forment dans la région d'interface revêtement substrat. Ces défauts définissent l'aspect colonnaire de la couche dense.

L'augmentation de la fréquence du courant (de 100 Hz à 950 Hz) diminue la proportion des défauts types "feuilles de fougère" et augmente celle des défauts types "petits canaux".

Enfin, les variations microstructurales et morphologiques en fonction de la profondeur du revêtement affectent sa dureté : la couche superficielle, très poreuse, riche en aluminosilicate et en alumine  $\gamma$  présente une dureté relativement faible alors que la couche dense (peu poreuse) contenant un mélange d'alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  dans le cas de l'aluminium et l'alliage 2214-T6 présente des duretés plus élevées (dureté maximale pouvant atteindre 1800 HV<sub>0.01</sub>).

A partir des résultats de nos études, nous avons proposé un modèle de croissance du revêtement en fonction du rapport des quantités de charges  $q_n / q_p$ . Ce modèle met également l'accent sur la formation des décharges et tient compte de l'influence des précipités du substrat sur la qualité du revêtement.

Au cours de la croissance du revêtement, des bulles de gaz d'O<sub>2</sub> se forment dans la fine couche d'oxyde nanocristallisée située à l'interface revêtement/substrat. Des décharges s'amorcent dans ces bulles de gaz et entraînent la projection de l'aluminium (et des éléments d'alliage) oxydé vers la surface du revêtement.

Dans le cas d'un traitement avec un rapport  $q_n / q_p < 1$ , il n'y a pas de phase d'autorégulation car les décharges produites sont de forte énergie et entraînent continuellement la projection de l'aluminium oxydé vers la surface du revêtement où il vient s'écouler, comme de la lave, pour former une couche sous forme de plaques compactes. De telles décharges ne permettent pas d'obtenir un revêtement homogène avec une interface revêtement/substrat assez régulière.

Pour un rapport  $q_n / q_p > 1$ , la phase d'autorégulation s'installe après une certaine durée de traitement, et permet d'homogénéiser l'épaisseur du revêtement. Les micro-décharges qui se forment ne permettent pas la projection de l'aluminium à la surface du revêtement mais contribuent à la formation de la couche dense. Par conséquent, le renouvellement de la couche sous forme de plaques n'est plus assuré et, en fin de traitement, on obtient un revêtement homogène dont la surface est recouverte d'une phase spongieuse de couleur claire riche en espèces électrolytiques.

Toutefois, lorsque les précipités du substrat sont alignés perpendiculairement à la surface, ils créent des chemins de forte conductivité électrique dans le revêtement. Ces chemins engendrent la formation de fortes décharges qui provoquent des destructions locales du revêtement par formation de "gros canaux" et conduisent parfois à la formation d'une "couche poreuse côté substrat" par infiltration de l'électrolyte.

Pour les traitements en une séquence en milieu silicate, afin obtenir un revêtement d'épaisseur homogène et éviter la formation de la "couche poreuse côté substrat", il convient de faire croître le revêtement dans le sens parallèle à l'alignement des précipités du substrat.

### ❖ Perspectives d'étude

Bien que ces travaux aient permis de cerner certains paramètres clés du traitement OMA (densité du courant, fréquence du courant, rapport  $q_n / q_p$  et durée du traitement) pouvant conduire à la formation de revêtements de bonne qualité, un certain nombre d'aspects reste à élucider.

Des études de modélisations sur l'influence des paramètres de traitement (nature du bain et sa concentration, densité du courant, fréquence du courant, durée du traitement et nombre de séquence) semblent être nécessaires afin de déterminer des paramètres optimaux à l'obtention de revêtements de bonne qualité sur chaque type d'alliage et avec un coût énergétique acceptable.

Cette étude nous a permis d'identifier un critère nécessaire à l'établissement de la phase dite d'autorégulation. Cependant, les phénomènes physico-chimiques propices à l'établissement de cette phase sont peu connus. Il serait donc nécessaire d'établir des corrélations entre la microstructure et les propriétés conductrices du revêtement avec la phase d'autorégulation.

D'autre part, lors de l'élaboration des alliages d'aluminium, il serait souhaitable d'envisager la réduction de la taille des précipités et si possible leur nombre ainsi qu'une meilleure homogénéisation de leur répartition dans la matière, afin d'éviter la formation de gros canaux, principale cause d'une mauvaise tenue en corrosion. Cette remarque concerne surtout l'alliage 2214-T6.

## **Références bibliographiques**

**[1] : A. Perez.**

« Analyse et optimisation du procédé d'oxydation électrolytique micro-arc pour la traitement de surface de l'aluminium et de ses alliages. », Thèse de l'institut national Polytechnique de Grenoble (2002).

**[2] : E.S. Karakozov, A.V. Chavdarov, N.V. Barykin,**

« Microarc oxidation - a promising method of producing ceramic coatings. », *Welding International*, 8 (3), (1994), p 218.

**[3] : G. Sundararajan, L. Rama Krishna.**

« Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. » *Surface and Coating Technology*, 167 (2-3), (2003), p 269.

**[4] : R.H.U. Khan, A.L. Yerokhin, T. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews.**

« Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coating on Al alloy produced by pulsed unipolar current ». *Surface and Coating Technology*, 200 (5-6) (2005) 1580.

**[5] : A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews.**

« Oxide ceramic coating on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. », *Surface and Coating Technology*, 199 (2-3), (2005), p150.

**[6] : R.C. Barik, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, K.R. Stokes, R.L. Jones.**

« Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating. », *Surface and Coating Technology*, 199 (2-3), (2005), p 158.

**[7] : J.A. Curran, T.W. Clyne.**

« Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. », *Surface and Coating Technology*, 199 (2-3), (2005), p 168.

**[8] : X. Shi-Gang, S. Li-Xin, Z. Rong-gen, H. X-Fang.**

« Properties of aluminium oxide coating on aluminium alloy produced by micro-arc oxidation. », *Surface and Coating Technology*, 199 (2-3), (2005), p 184.

**[9] : S.V. Gnedenkov, O.A. Khrisanfova, A.G. Zavidnaya, S.L. Sinebrukhov, P.S. Gordienko, S. Iwatsubo, A. Matsui.**

« composition and adhesion of protective coating on aluminium. », *Surface and Coating Technology*, 145 (1-3), (2001), p 146.

**[10] : A.V. Apelfeld, O.V. Bespalova, A.M. Borisov, O.N. Dunkin, N.G. Goryaga, V.S. Kulikauska, E.N. Romanovsky, S.V. Semenov, I.N. Souminov.**

« Application of the particle backscattering methods for the study of new oxide protective coating at the surface of Al and Mg alloys. », *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research*, B 161, (2000), p 553.

- [11] : **A.L. Yerokhin, A.A. Voevodine, V.V. Lyubimov, J.S. Zabinski, M.D. Donley.**  
« Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys. », *Surface and Coating Technology*, 199 (2-3), (2005), p 150.
- [12] : **A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Plikington, A. Matthews.**  
« Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. », *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 36, (2003), p 2110.
- [13] : **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 (1-2) (2000) 114.
- [14] : **W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen.**  
« Analysis of phase distribution for ceramic coating formed by microarc oxidation on aluminium alloy ». *Journal of American Ceramic Society.*, 81 (5) (1998) 1365.
- [15] : **A.T. Khun.**  
« Plasma anodised aluminium-A 2000/2000 ceramic coating. », *Metal Finishing*, (2002), p 44.
- [16] : **I. Levin, D. Brandon,**  
« Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. », *Journal of American Ceramic Society*, 81 (8), (1998), p1995.
- [17] : **H.M. Nykyforchyn, M.D. Klapkiv, V.M. Posuvailo,**  
« Properties of synthesised oxide-ceramic coating in electrolyte plasma on aluminium alloys. », *Surface and Coating Technology*, 100-101, (1998), p219.
- [18] : **A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, M.S. Donley, J.S. Zabinski,**  
« Characterisation of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment. », *Surface and Coating Technology*, 86 (2), (1996), p516.
- [19] : **A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey,**  
« Plasma electrolysis for surface engineering. », *Surface and Coating Technology*, 122 (2-3), (1999), p73.
- [20] : **P.A. Dearnley, J. Gummersbach, H. Weiss, A.A. Ogwu, T.J. Davies.**  
« The sliding wear resistance and frictional characteristics of surface modified aluminium alloys under extreme pressure. », *Wear*, 225, (1999), p127.
- [21] : **X. Nie, A.L. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey, A. Matthews.**  
« Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coating on aluminium alloy. » *Surface and Coating Technology*, 116, (1999), p1055.
- [22] : **X. Nie, E.I. Meletis, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews,**  
« Abrasive wear / corrosion properties and TEM analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings fabricated using plasma electrolysis. », *Surface and Coating Technology*, 149 (2002), p245.

**[23] : 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 (2004).

**[24] : F. Mecuson,**

« Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches. », Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - Nancy (2005).

**[25] : V.N. Malyshev.**

« Self-organising processes in producing coating by microarc oxidation. », *Journal of Advanced Materials.*, 4 (1) (1997) 18.

**[26] : A.C. Crossland, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou, C.J.E. Smith.**

« Residual flaws due to formation of oxygen bubbles in anodic alumina. », *Corrosion Science* 41 (1999) 1945.

**[27] : H. Habazaki, H. Konno, K. Shimizu, S. Nagata, P. Skeldon, G.E. Thompson.**

« Incorporation of transition metals ions and oxygen generation during anodizing of aluminium alloys.», *Corrosion Science* 46 (2004) 2041.

**[28] : P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou, H. Habazaki, K. Shimizu.**

*Phil. Mag., A* 76 (1997) p729.

**[29] : H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou.**

*Journal of Physics. D: Applied Physics.*, 30 (1997) p1833

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Alain GALERIE, Professeur, LCTS, ENSEEG, Saint Martin d'Hères**

**Monsieur Yann LE PETITCORPS, Professeur, LCTS, Université de Bordeaux 1, Pessac**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur TILLOUS Kessein**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Contribution à l'étude de l'aluminium et de ses alliages 2214-T6 et 7050-T74  
transformés par oxydation micro-arcs"**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

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 06 juin 2006

Le Président de l'IN.P.L.

L. SCHUFFENECKER



TEL. 33/03.83.59.59.59  
FAX. 33/03.83.59.59.55