



## 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

Ecole Doctorale : **Énergie Mécanique Matériaux**

Laboratoire : **Institut Jean Lamour**  
Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

### THÈSE

Soutenue publiquement le 1<sup>er</sup> décembre 2011

Pour l'obtention du grade de docteur de l'INPL  
Spécialité : science et ingénierie des matériaux et métallurgie

par

**Amer MELHEM**

Oxydation par plasma électrolytique : influence des paramètres du procédé sur le comportement des micro-décharges et conséquences sur les couches d'oxyde.

#### Composition du jury :

<b>Président :</b>	<b>SEGUI Yvan</b>	Directeur de recherche CNRS, LAPLACE, Toulouse.
<b>Rapporteurs :</b>	<b>GOEURIOT Dominique</b> <b>ROUSSEAU Antoine</b>	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne. Directeur de recherche CNRS, LPP, Ecole Polytechnique, Saclay.
<b>Examineur :</b>	<b>LEYS Christophe</b>	Professeur, Department of Applied Physics University of Gent-Belgique.
<b>Directeurs de thèse :</b>	<b>HENRION Gérard</b> <b>CZERWIEC Thierry</b>	Directeur de recherche CNRS, IJL, Nancy Professeur, EEIGM, IJL, Nancy.
<b>Invité :</b>	<b>VIOLA Alain</b>	Responsable Division Matériaux & Procédés, SAFRAN, Paris.



*A mes chers et adorables parents,  
à ma femme bien-aimée,  
à ma famille.*



*Avant toute chose, je tiens à remercier l'Etat Français qui m'a permis de continuer mes études sur son territoire et dans ses universités, en particulier par l'octroi d'une allocation de recherche sans laquelle je n'aurais pu réaliser cette thèse.*

*Ce travail a démarré au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces intégré depuis au sein de l'Institut Jean Lamour.*

*Je remercie Messieurs Jean-Philippe Bauer et Jean-Marie Dubois, directeurs respectifs du LSGS et de l'IJL pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein du laboratoire.*

*Je tiens à remercier du fond du cœur Messieurs Gérard Henrion, directeur de recherche CNRS et Thierry Czerwiec, professeur à l'EEIGM, tous deux chercheurs à l'Institut Jean Lamour, pour m'avoir confié ce travail de recherches, ainsi que pour leur aide et leurs précieux conseils au cours de ces années, pour leur sympathie, et leur disponibilité.*

*Madame Dominique Goeuriot, professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, et Monsieur Antoine Rousseau, directeur de recherche CNRS à l'Ecole Polytechnique, ont accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur analyse critique de ce travail.*

*Je remercie également Messieurs Yvan Segui, directeur de recherche CNRS président du jury, Christophe Leys, professeur à l'université de Gent (Belgique) et Alain Viola responsable de la division matériaux et procédés chez SAFRAN, d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*J'aimerais adresser un remerciement particulier à Monsieur Claude Le Gressus, pour son aide, pour son avis éclairé sur les mécanismes de claquage et pour sa gentillesse.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Que me pardonnent celles que j'oublierais ici, mais j'adresse une pensée particulière à Thierry Belmonte, directeur de recherche CNRS, pour son aide et son soutien. Merci à monsieur Abdelkrim Redjaimia, professeur à L'EEIGM, pour ses conseils précieux. Merci à Jean-Luc Briançon et Frédéric Brochard pour le développement du code d'analyse d'images et leur contribution*

*aux analyses en vidéo rapide, à Monsieur Cédric Noël pour son aide et nos discussions sur la spectroscopie d'émission optique, à Julien Martin pour son aide et son soutien. Je tiens à remercier Madame Teresa Duchanoy pour son aide et ses conseils en préparation et analyse métallographique.*

*J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres « des équipes du sous-sol ». Je pense particulièrement à mes collègues de bureau, Ahmad, Ayman, Tony, Grégory, Thomas, Irina, sans oublier toutefois ceux des autres bureaux. Merci à tous pour votre bonne humeur, pour toutes ces séances de rires et de sourires, et pour toutes aides.*

*Ces remerciements ne seraient pas complets sans une pensée pour les deux informaticiens Francis Kosior et Patricio Francisco et pour le costaud Régis Peignier. Merci de m'avoir aidé dans tous mes problèmes informatiques et techniques.*

*Patrice Poirot et Jacques Patiès ainsi que les personnels techniques de l'EEIGM et du CRIT Métal2T trouveront ici l'expression de ma reconnaissance sans faille pour leur patience et leur expertise technique dans la réalisation de pièces mécaniques.*

*Un immense merci enfin à Bilal Missayke et sa famille qui m'ont accueilli comme un membre de cette famille et qui m'ont soutenu dès le début et aidé dans les périodes difficiles.*

*Mes dernières pensées iront vers ma super famille, et surtout ma femme bien-aimée et mes adorables parents, Amira ma mère et mon père Khoder, qui m'ont constamment soutenu et qui m'ont permis de poursuivre mes études jusqu'aujourd'hui. Je leur dédie ce travail.*







# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : OXYDATION PAR PLASMA ELECTROLYTIQUE - ETAT DE L'ART</b>	<b>7</b>
<b>1- INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>2- L'ANODISATION</b>	<b>10</b>
<b>3- OXYDATION PAR PLASMA ELECTROLYTIQUE</b>	<b>10</b>
3.1- Historique	11
3.2- Principe du procédé d'oxydation par plasma électrolytique	13
3.3- Les outils du procédé	16
3.4- Caractérisation des décharges lors d'un procédé PEO	20
3.5- Caractéristiques des couches d'oxyde élaborées par PEO	26
<b>4- MECANISMES DE CLAQUAGE DES DIELECTRIQUES SOLIDES</b>	<b>32</b>
4.1- Claquage en milieu sec	34
4.2- Claquage en milieu électrolytique.	41
<b>5- CONCLUSION</b>	<b>48</b>
<b>CHAPITRE II : CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES</b>	<b>51</b>
<b>1- INTRODUCTION</b>	<b>53</b>
<b>2- L'INSTALLATION DE TRAITEMENT</b>	<b>53</b>
2.1- Le générateur de courant	55
2.2- La cuve de traitement et le bain électrolytique	60
2.3- Les électrodes de travail	60
2.4- Le système de régulation de la température du bain électrolytique	61
<b>3- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COUCHES ELABOREES</b>	<b>62</b>
3.1- Microscope optique	62
3.2- Microscopie électronique à balayage	62

3.3-	Mesure de rugosité	63
<b>4-</b>	<b>TECHNIQUES DE DIAGNOSTIC DU PROCEDE PENDANT LE TRAITEMENT</b>	<b>65</b>
4.1-	Spectroscopie d'émission optique (SEO)	65
4.2-	Imagerie par vidéo rapide	68
4.3-	Ombroscopie	72
<b>5-</b>	<b>TERMINOLOGIE PROPRE A LA CARACTERISATION DES MICRO-DECHARGES</b>	<b>74</b>
5.1-	Tension de montée du courant	74
5.2-	Tension d'apparition	75
5.3-	Densité des micro-décharges	76
 <b>CHAPITRE III : INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LES CARACTERISTIQUES DES COUCHES D'OXYDE</b>		 <b>77</b>
<b>1-</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>79</b>
<b>2-</b>	<b>EFFET DE LA DISTANCE INTERELECTRODES EN REGIME D'ARCS ET REGIME D'AUTOREGULATION</b>	<b>79</b>
2.1-	Régime conventionnel (régime d'arcs)	80
2.2-	Régime d'autorégulation (régime sans arc)	85
<b>3-</b>	<b>EFFET DE LA DENSITE DE COURANT ANODIQUE</b>	<b>90</b>
<b>4-</b>	<b>EFFET DE LA FREQUENCE DU COURANT</b>	<b>92</b>
<b>5-</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>102</b>
 <b>CHAPITRE IV : ETUDE DES MICRO-DECHARGES</b>		 <b>103</b>
<b>1-</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>105</b>
<b>2-</b>	<b>CARACTERISATION DES MICRO-DECHARGES PAR CAMERA VIDEO RAPIDE</b>	<b>106</b>
2.1-	Présence des micro-décharges au cours d'une période du courant	106
2.2-	Effet de la densité de courant	112
2.3-	Effet de la distance interélectrodes	118
2.4-	Effet de la fréquence	126
2.5-	Durée de vie des micro-décharges	131
2.6-	Analyse spectroscopique des micro-décharges	134
2.7-	Observation des décharges et des bulles de gaz par ombroscopie	139
<b>3-</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>146</b>
 <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>		 <b>149</b>
 <b>ANNEXE 1 : MECANISMES DE CLAQUAGE</b>		 <b>155</b>
<b>1-</b>	<b>CLAQUAGE THERMIQUE</b>	<b>157</b>

<b>2- MECANISMES DE PIEGEAGE ET DEPIEGEAGE DES CHARGES.</b>	<b>160</b>
2.1- Pièges à électrons	160
2.2- Piégeage d'électrons	161
2.3- Dépiégeage d'électrons	162
2.4- Claquage des isolants	163
<b>ANNEXE 2 : PARAMETRES DU CODE TRACE</b>	<b>165</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>169</b>



# **Introduction générale**



Depuis plus d'un siècle et demi, on sait qu'un film protecteur d'oxyde se forme sur une anode en l'aluminium dans une cellule d'électrolyse de l'eau ; c'est le principe de "l'oxydation anodique", communément appelée "anodisation". Dans ce procédé, l'échantillon à traiter est placé à l'anode d'une cellule d'électrolyse contenant un acide dilué dans de l'eau (électrolyte). Lorsqu'on impose une différence de potentiel entre les deux électrodes, les anions migrent vers l'anode (+) où ils perdent un ou plusieurs électrons tandis que les cations se dirigent vers la cathode (-). On observe ainsi un dégagement d'hydrogène à la cathode. En revanche, à l'anode, l'oxygène formé par la réaction d'électrolyse de l'eau est consommé sur cette électrode pour produire un film d'oxyde. Lors d'un procédé d'anodisation, il ne se forme généralement pas de décharges électriques ; celles-ci n'apparaissent que pour des densités de courant plus élevées que celles employées dans les procédés d'anodisation utilisés à l'échelle industrielle.

L'anodisation est une technique largement utilisée dans les industries aéronautiques et automobiles, dans le but de modifier les propriétés de surface des matériaux dits « valves » tels que l'aluminium, le magnésium, le zirconium, le titane et leurs alliages... . En dépit des bons résultats, en termes de dureté, de tenue à la corrosion, d'isolation électrique et thermique, que cette technique permet d'obtenir pour la plupart des applications visées, les industriels cherchent à la remplacer par une autre technique de traitement de surface qui ne nécessiterait pas d'étapes coûteuses de pré- et de post-traitements, et qui ne mettrait pas en œuvre de produits dangereux tels que le chrome hexavalent par exemple.

Depuis les années 70, une importante activité de recherche s'est développée autour d'un nouveau procédé connu sous la dénomination d'oxydation micro-arc ou encore oxydation par plasma électrolytique (PEO<sup>1</sup>), principalement dans l'ancienne URSS. La majorité des travaux est constituée de résultats expérimentaux concernant les couches d'oxyde élaborées (épaisseurs, propriétés mécaniques, résistance à la corrosion) en fonction de divers paramètres de traitement (densité de courant, signal alternatif ou continu, composition et concentration de l'électrolyte). Après l'éclatement de l'Union Soviétique, les travaux russes portant sur l'oxydation par plasma électrolytique ont diffusé dans le reste du monde, suscitant ainsi un

---

<sup>1</sup> La terminologie anglaise « plasma electrolytic oxidation (PEO) » étant communément admise, nous conserverons cette dénomination tout au long de ce mémoire.



intérêt grandissant, au cours des dernières années, pour l'application de ce procédé au traitement d'oxydation des alliages métalliques légers (alliages de Ti, Al, Mg).

En comparaison avec l'anodisation conventionnelle, les traitements PEO sont habituellement réalisés en appliquant une forte différence de potentiel alternative basse fréquence (le plus souvent 50 Hz AC) entre des substrats et une contre-électrode plongés dans un électrolyte alcalin dilué. Dans le cas de l'aluminium, les couches d'oxyde ainsi obtenues sont épaisses, dures et bien adhérentes au substrat, conférant à la surface des propriétés prometteuses pour des applications industrielles, en particulier dans le domaine de la mécanique. Outre les propriétés des couches obtenues, l'oxydation par plasma électrolytique présente l'avantage d'être un procédé propre. L'oxydation par plasma électrolytique apparaît ainsi comme un procédé prometteur capable de remplacer l'anodisation classique en palliant la plupart de ses désavantages connus. En PEO, il est possible de générer des couches d'oxyde épaisses avec des propriétés mécaniques supérieures à celles des couches d'oxyde formées par anodisation classique.

Une des caractéristiques du procédé d'oxydation par plasma électrolytique se manifeste à travers la présence de micro-décharges. Ces dernières apparaissent à la surface du matériau polarisé positivement, quelques secondes après l'application du courant. La présence de ces décharges est d'autant plus remarquable que le liquide dans lequel on opère est conducteur (électrolyte). Les micro-décharges sont considérées comme étant les responsables de l'oxydation et de la croissance de la couche d'oxyde qui se développe à la surface du matériau traité. En effet, c'est par le biais des micro-décharges que le courant peut circuler à travers la couche d'oxyde qui a un comportement diélectrique en dehors du bain (à sec). Ce passage du courant permet d'entretenir le processus d'oxydation. Les micro-décharges permettent également une introduction de l'électrolyte dans la couche d'oxyde en cours de formation, apportant ainsi l'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde. Les micro-décharges jouent aussi un rôle prépondérant pour produire du métal liquide par fusion partielle du métal à traiter.

En dépit de son potentiel de développement industriel, le procédé PEO reste mal connu, principalement en ce qui concerne le plasma. Un certain nombre de tentatives d'explications, que nous détaillerons dans le chapitre 1 de ce mémoire, a été avancé pour expliquer l'apparition des micro-décharges dans ce procédé. Cependant, aucune de ces explications ne

permet d'expliquer de manière convaincante les mécanismes physiques d'amorçage et d'entretien des micro-décharges.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des thèses de Flore Mécuson et Eric Tillous menées en collaboration entre l'ancien Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS aujourd'hui intégré à l'Institut Jean Lamour - IJL) et la société Messier-Bugatti. Au cours de sa thèse, Flore Mécuson a étudié un régime de fonctionnement très particulier du procédé PEO permettant de s'affranchir du développement des micro-décharges intenses inévitablement produites pour des temps de traitement longs. Dans ce régime de fonctionnement dit « régime d'autorégulation », on observe une modification complète des conditions de fonctionnement qui bascule vers un régime dans lequel pratiquement aucune décharge intense n'est observée. Les couches élaborées dans ces conditions particulières "d'autorégulation" présentent des épaisseurs plus homogènes et se révèlent prometteuses pour les applications à la protection contre la corrosion.

L'objectif principal de ce travail est de tenter d'obtenir une idée la plus claire possible sur les mécanismes de formation des micro-décharges. Pour cela, nous disposons d'un outil puissant d'observation des décharges : la vidéo ultra-rapide. Cet outil se révèle être d'autant plus indispensable que la durée de vie des micro-décharges varie sur une large gamme, et que la génération des micro-décharges et leur localisation à la surface sont aléatoires. Nous avons mis en œuvre cette technique afin d'étudier l'influence de paramètres du procédé comme la densité du courant, la fréquence et la distance interélectrodes sur le comportement des micro-décharges. Si le paramètre densité de courant a été largement étudié par le passé, il n'est pas de même du paramètre fréquence et encore moins du paramètre distance interélectrodes. Une des originalités de ce travail concerne l'étude de la phase d'autorégulation que nous avons entreprise pour les paramètres du procédé cités ci-dessus.

La compréhension des mécanismes de décharge ne peut pleinement être réalisée sans prendre en compte les modifications subies par les couches d'oxyde sous l'action des micro-décharges. C'est pourquoi nous avons également réalisé un certain nombre de caractérisations des propriétés des couches d'oxyde élaborées dans différentes conditions étudiées par caméra rapide. Nous tenons à signaler d'emblée que ces caractérisations assez sommaires ont pour objectif principal d'être corrélées au diagnostic des micro-décharges. A la suite de ce travail, il se révélera indispensable d'effectuer des caractérisations complémentaires et de réaliser des investigations spécifiques pour évaluer les couches d'oxyde en termes de résistance à l'usure et à la corrosion.

Il nous paraît particulièrement intéressant de dévoiler les mécanismes physiques mis en œuvre dans l'apparition des micro-décharges. En effet, la mise à jour du « code génétique » des micro-décharges devrait permettre de contrôler la formation des couches d'oxyde pour les rendre plus homogènes, plus denses et ainsi plus résistantes à la corrosion.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

Le premier chapitre dresse un état des connaissances en matière d'oxydation par plasma électrolytique. Cette revue bibliographique tente de synthétiser les principaux travaux réalisés jusqu'à présent dans le domaine de l'oxydation par plasma électrolytique. Nous porterons une attention particulière à l'influence des principaux paramètres (électrolyte, forme du signal électrique, densité de courant,...) sur les propriétés des couches d'oxyde formées par PEO. Une large partie de ce chapitre sera consacrée à faire le point sur les mécanismes de claquage des diélectriques dans les milieux sec et liquide.

Les traitements d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) ont été réalisés dans une cellule de traitement développée au sein de l'Institut Jean Lamour et installée dans les locaux de la halle des matériaux à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM). Ainsi, le deuxième chapitre est dédié à la description de cette installation et à diverses considérations expérimentales. Il regroupe toutes les conditions d'élaboration des couches d'oxyde pour les différentes études effectuées, les différentes techniques de caractérisation des couches d'oxyde ainsi que des moyens d'analyse des micro-décharges.

Le troisième chapitre collecte tous les résultats matériaux obtenus sur trois études concernant différents paramètres du procédé PEO : la fréquence, la densité du courant et la distance interélectrodes. Cette étude a été faite sur l'alliage d'aluminium 2214 sous le régime dit « d'autorégulation ». Une comparaison entre les régimes « d'arc » et « d'autorégulation » a été réalisée pour le paramètre distance interélectrode.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des micro-décharges par caméra rapide, par « ombroscopie », par spectroscopie d'émission optique et par l'analyse des signaux électriques dans les différentes conditions opératoires.

Finalement une conclusion mettant en avant les principaux résultats de ce travail et sa contribution au domaine de l'oxydation par plasma électrolytique précédera les perspectives à donner à cette étude.

**Chapitre I :**  
**Oxydation par plasma électrolytique -**  
**état de l'art**



# 1- Introduction

L’anodisation dite classique est une technique largement utilisée dans de nombreux domaines industriels (aéronautique, automobile, bâtiment, etc...) dans le but d’améliorer les propriétés de surface des métaux légers tels que les alliages d’aluminium, magnésium, zirconium, titane, etc. Malgré les bonnes propriétés des couches anodisées en termes de dureté, de tenue à la corrosion, d’isolation électrique et thermique, cette technique est actuellement confrontée à plusieurs difficultés, principalement liées à des considérations environnementales. En effet, la plupart des électrolytes d’anodisation, ainsi que les bains de traitements ultérieurs de colmatage souvent indispensables, mettent en œuvre des composés reconnus aujourd’hui comme faisant partie des produits CMR (cancérigène, mutagène, repro-toxique) tels que le chrome hexavalent par exemple. Aussi les industriels cherchent-ils à développer un procédé apte à remplacer les techniques d’anodisation qui permettrait éventuellement d’éviter les étapes de colmatage et s’affranchirait de l’utilisation de composés à risque.

L’oxydation par plasma électrolytique (PEO), connue également sous la dénomination d’oxydation micro-arcs (MAO), apparaît comme un procédé prometteur apte à remplacer l’anodisation classique et à palier ses désavantages connus.

Ce procédé est capable de générer des couches d’oxyde épaisses avec des propriétés mécaniques plus intéressantes que les couches d’oxyde formées par anodisation.

L’objet de ce travail étant de décrire les mécanismes sous-jacents au procédé d’oxydation par plasma électrique, nous présentons dans ce chapitre une revue bibliographique des principaux travaux réalisés jusqu’à présent dans ce domaine en portant une attention particulière sur l’influence des principaux paramètres (électrolyte, matériaux à traiter, source électrique,...). Nous nous intéresserons également aux mécanismes de claquage dans les diélectriques en milieu sec et en milieu liquide, et au rôle important des décharges qui se produisent à la surface des matériaux à traiter sur les mécanismes d’oxydation.

## **2- L’anodisation**

Les procédés d'anodisation sont très répandus dans l'industrie pour des applications très diverses allant du transport au bâtiment, en passant par les loisirs, la décoration, les pièces mécaniques, les articles culinaires, car ils permettent de conférer aux alliages légers des propriétés très spécifiques en fonction des applications visées [Saf] :

- renforcement important de la tenue à la corrosion,
- amélioration de la dureté et de la résistance à l'abrasion,
- diminution du coefficient de frottement,
- isolation thermique,
- isolation électrique,
- etc.

Cependant, malgré sa large utilisation industrielle, la technique d’anodisation atteint certaines limites, qu’il s’agisse de la vitesse de croissance de la couche qui est assez faible ou des étapes de pré-traitement (dégraissage, décapage, satinage...) et post-traitement (colmatage, imprégnation, coloration électrolytique ou chimique ...) qui sont indispensables à la formation des couches d’oxyde de bonne qualité et qui requièrent souvent des protocoles lourds et coûteux. De plus, la présence de composés toxiques dans les bains d’anodisation (notamment le chrome hexavalent) amène les procédés d’anodisation à leur limite en termes d’impact environnemental.

Par conséquent, l’oxydation par plasma électrolytique se présente comme une solution permettant de pallier les limites des procédés d’anodisation tout en offrant une nouvelle gamme de propriétés de couche d’oxyde et répondant favorablement aux exigences environnementales.

## **3- Oxydation par plasma électrolytique**

L’oxydation par plasma électrolytique est une technique de traitement électrochimique assisté par plasma qui peut être utilisée pour convertir la surface des métaux appropriés en une couche d’oxyde. Selon les auteurs, on rencontre plusieurs terminologies pour ce procédé :

anodic spark deposition [Bro, Gun], micro-arc oxidation [Kar, Mal2, Mar2, Ram, Sun, Wan1, Xue1, Yak], micro-arc discharge oxidation [Jin], plasma electrolytic oxidation [Cur, Lia, Yer1], microplasma oxidation [Tim], spark anodizing [Mat1]. Les appellations « micro-arc oxidation (MAO) » et « plasma electrolytic oxidation (PEO) » sont les plus utilisées dans la communauté internationale. Nous adopterons cette dernière terminologie tout au long de ce mémoire.

### 3.1- Historique

Cinquante ans après la découverte des phénomènes des décharges luminescentes lors d’une électrolyse par Sluginov [Slu], Günterschultze et Betz ont réalisé pour la première fois en 1930 une couche d’oxyde par plasma électrolytique ; ils nomment alors le procédé anodic spark deposition [Gün].

En 1960 apparaît la première application industrielle de l’oxydation par plasma électrolytique lorsque McNeill et Gruss utilisent une décharge d’étincelles pour déposer du niobate de cadmium sur une anode de cadmium plongée dans un électrolyte contenant un sel de niobium [Mcn1, Mcn2].

En 1967, Wood et Pearson [Woo] montrent que la tension de claquage dépend du type d’alliage du métal à traiter et de la concentration de l’électrolyte. A partir d’études portant sur neuf métaux valves<sup>2</sup> sous un régime galvanostatique en mode continu et dans un bain de tartrate d’ammonium, ils ont montré que la tension de claquage diminue lorsque la conductivité de l’électrolyte augmente.

En 1970, Yahalom et Hoar [Yah1] de l’Université de Cambridge en Angleterre montrent que la tension de claquage est presque indépendante de la densité de courant et qu’elle dépend principalement de la nature des anions présents dans l’électrolyte et non de son acidité. Cette étude, portant sur l’anodisation de l’aluminium en régime galvanostatique dans des solutions de borates, de sulfates et d’acide sulfurique, met également en évidence que la tension de formation de couches d’oxyde avant claquage est d’autant plus élevée que la densité de courant est élevée.

---

<sup>2</sup> Un métal valve est un métal qui se recouvre d’une fine couche d’oxyde protecteur lorsqu’il est oxydé et qui ne laisse passer le courant que sous un potentiel cathodique [Car].



En 1971, Vjih [Vij] confirme le résultat de Wood et Pearson sur la dépendance entre la tension de claquage et la nature du métal à traiter. A la même époque, Yahalom et Zahavi [Yah2] déduisent que le claquage est contrôlé par l’interface entre la couche d’oxyde et l’électrolyte plutôt que par le volume de la couche. Toujours en 1971, Brown et ses collaborateurs montrent que si la tension est maintenue constante pendant le traitement, le courant qui passe à travers la couche d’oxyde diminue jusqu’à l’extinction de la décharge à cause de l’augmentation de la résistivité de la couche [Bro].

Le dépôt d’oxyde sur une anode en aluminium en conditions de décharge d’arc a été développé et étudié par Markov *et al.* [Mar1] en 1976 qui ont proposé de maintenir une densité de courant suffisamment élevée pour éviter l’extinction de décharges.

En 1977, Ikonopisov [Iko1] vérifie les résultats sur la dépendance entre la tension de claquage et la nature du métal et de l’électrolyte. Il propose une théorie du claquage du diélectrique durant la formation d’une couche anodique barrière par le mécanisme de l’impact et de l’avalanche (voir la partie IV-2.1). Selon lui, l’avalanche est due à l’injection dans la bande de conduction de l’oxyde, au niveau de l’interface métal-électrolyte, d’un électron provenant d’une espèce en solution. Cet électron injecté est accéléré par le champ électrique appliqué. Il entre en collision avec plusieurs atomes de l’oxyde permettant ainsi à des électrons de ces atomes de passer dans la bande de conduction de l’oxyde tout en créant plusieurs électrons secondaires, conduisant ainsi à une avalanche électronique.

Dans les années 1980, la possibilité d’utiliser une décharge en surface dans un milieu électrolytique pour réaliser des dépôts de couches d’oxyde sur divers métaux a été étudiée en détails par les groupes russes de Snezhko [Sne1, Sne2, Sne3, Sne4, Sne4, Tch], Markov [Mar2, Mal1, Pet], Fyedorov [Fye] et de Gordienko [Gor, Rud1], ainsi que par l’équipe allemande de Kurze [Kur1, Kur2, Dit, Kry].

Depuis les années 1980, un grand nombre de travaux sur l’oxydation par plasma électrolytique a été publié. La plus grande partie de ces publications porte sur les mécanismes de croissance des couches d’oxyde formées et les caractéristiques de ces couches telles que l’épaisseur, les propriétés mécaniques (dureté, rugosité,...), et surtout leur capacité à résister à la corrosion. Toutes ces caractéristiques ont été étudiées en fonction des paramètres de procédé comme la densité de courant, le type de signal (alternatif, ou continu), la composition et la concentration de l’électrolyte, le temps de traitement ou encore le type d’alliage à traiter [But, Cur1, Cur2, Din, Gha, Gne1, Gne2, Gua, Hus, Kal1, Kar, Kha1, Mal2, Mat2, Mec2,

Nie1, Nie2, Nyk ,Oh, Pan, Ram, Rud2, Shu, Slo, Sni1, Sto, Sun, Tia, Voe, Wan1, Wan2, Wir, Xue1, Xue2, Xue3, Xue4, Yak, Yer2, Yer3, Yer5, Yer6, Yun, Zha].

### 3.2- Principe du procédé d’oxydation par plasma électrolytique

Contrairement à l’anodisation classique qui nécessite un électrolyte à action dissolvante pour obtenir des couches épaisses, le procédé d’oxydation par plasma électrolytique peut être réalisé dans un électrolyte alcalin faiblement concentré, non agressif et non polluant [Mec1].

L’application d’une différence de potentiel provoque des libérations électrochimiques de gaz sous forme de bulles qui balayent la surface des électrodes.

Initialement, l’oxydation de la surface du métal se produit de façon similaire à l’anodisation classique [Yer6]. La couche d’oxyde formée aux premiers instants du traitement résulte de la migration des ions  $O^{2-}/OH^-$  et  $Al^{3+}$  à travers l’oxyde sous l’action du fort champ électrique local. La couche d’oxyde formée est amorphe et elle possède une résistance électrique très grande. D’après la littérature, l’épaisseur de cette couche barrière est limitée à quelques centaines de nanomètres [Sto].

Lorsque la tension atteint une valeur critique, des micro-décharges à courte durée de vie, accompagnées par une évolution gazeuse intense, apparaissent et se déplacent de façon aléatoire et rapide sur la surface des pièces à traiter [Mec1, Mat3].

L’évolution des décharges au cours du temps de traitement se décompose en quatre étapes [Yer5, Hus, Mat3]. Selon Yerkohin *et al.* [Yer5], la première étape est similaire à une anodisation classique où les tensions anodique et cathodique augmentent et où se forme une couche d’oxyde accompagnée d’une libération de gaz. Les auteurs estiment la durée de cette étape à 45 secondes. Hussein *et al.* [Hus] ont montré que, durant cette étape, aucun signal n’est détecté par spectroscopie d’émission optique. Pour ces auteurs, la tension de claquage n’est pas encore atteinte lors de cette étape de traitement. A partir d’images enregistrées lors de cette étape, Matykina *et al.* [Mat3] ont mis en évidence une éjection localisée de gaz à la surface des échantillons (fig. I-1). Pour ces auteurs, la durée de cette étape est d’environ 110 secondes.

La deuxième étape est caractérisée par l’apparition de nombreuses étincelles (sparks) qui se déplacent rapidement sur la surface de l’échantillon [Hus]. Ces étincelles de couleur bleue

et/ou blanche (fig. I-2) [Mat3] ont une aire qui varie de 0,02 mm<sup>2</sup> à 0,09 mm<sup>2</sup>. La durée de cette étape est estimée entre 10 et 12 minutes [Yer5].

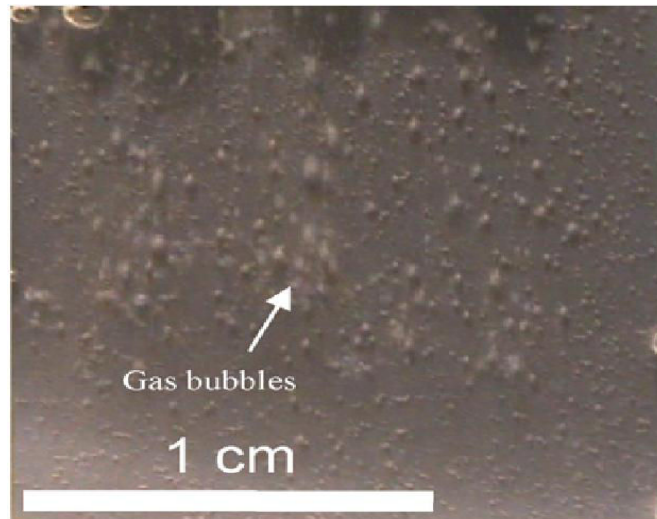


Figure I-1 : Formation des bulles de gaz à la surface de l'échantillon à traiter [Mat3].

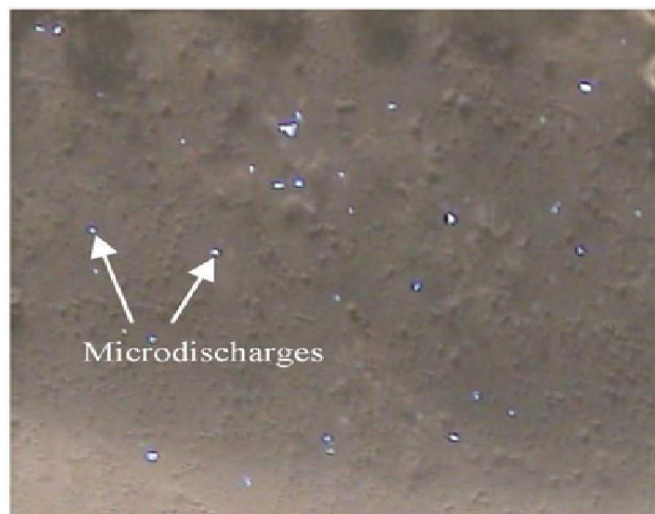


Figure I-2 : Apparition des micro-décharges bleu-blanc durant la seconde étape du traitement PEO [Mat3].

La transition entre les deuxième et troisième étapes est caractérisée par une faible variation de l'intensité du signal optique [Hus]. La troisième étape est caractérisée par un changement dans la nature du plasma dû à l'épaississement de la couche. Durant cette étape, les micro-décharges sont plus larges et plus intenses que lors de l'étape précédente [Yer5, Hus]. Yerokhin *et al.* [Yer5] ont estimé la durée de cette étape entre 25 et 30 minutes.

La quatrième étape est caractérisée par l’apparition de micro-décharges de forte intensité dont l’aire est supérieure à  $0,83 \text{ mm}^2$  (fig. I-3). La densité surfacique des micro-décharges diminue au cours du temps de traitement en conséquence de l’épaississement de la couche [Yer5].

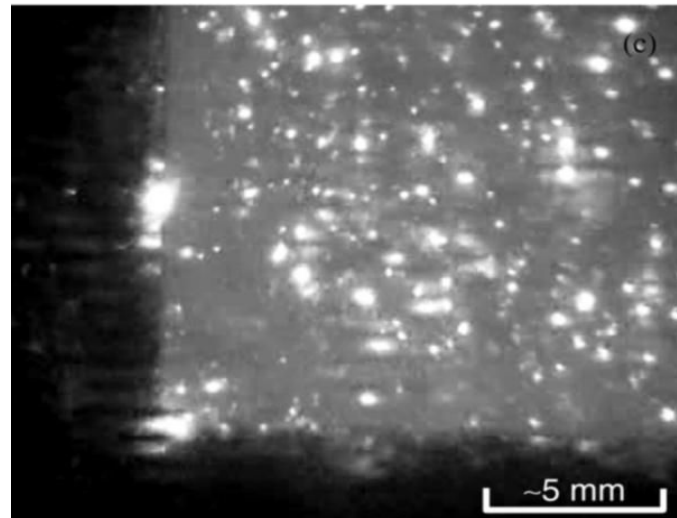


Figure I-3 : Apparition des micro-décharges plus intenses durant la quatrième étape [Yer5].

Selon ces même auteurs [Hus], la durée de chaque étape dépend de la densité de courant appliquée et diminue lorsque la densité de courant augmente (fig. I-4).

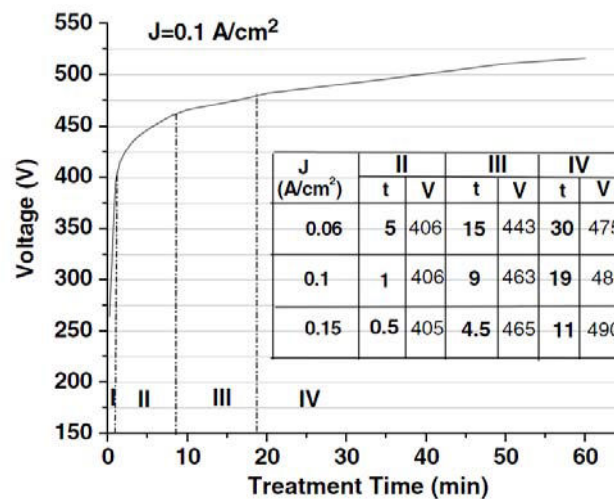


Figure I-4 : Variation de la durée de chaque étape du procédé en fonction de la densité de courant [Hus].

Il est important de noter que les quatre étapes décrites ci-dessus résultent de traitements réalisés sous un régime conventionnel appelé régime d’arc. Cependant, Flore Mecuson [Mec1] a étudié en détail durant sa thèse un régime de fonctionnement particulier appelé régime d’autorégulation pour lequel la quatrième étape est caractérisée par une forte

diminution de la densité et de l’intensité des micro-décharges. Nous reviendrons en détail dans la suite de mémoire sur ces deux régimes.

### 3.3- Les outils du procédé

#### 3.3.1-Les sources électriques

Une grande variété de sources d’alimentation électrique a été utilisée en oxydation par plasma électrolytique. Les générateurs continus (DC), régulés en courant (mode galvanostatique) ou en tension (mode potentiostatique) limitent les possibilités de contrôle du procédé car il est difficile de contrôler les caractéristiques des décharges à la surface de l’échantillon [Yer1]. Les couches d’oxyde formées sont de faible épaisseur et présentent des propriétés physiques limitées [Mec1].

L’utilisation d’un générateur DC pulsé permet de contrôler les décharges à la surface de l’échantillon à traiter. Les conditions thermiques dues à la présence des décharges peuvent être changées, modifiant ainsi la composition et la structure des couches d’oxyde formées [Mec1, Til1, Yer1].

Le travail en mode DC pulsé peut engendrer une polarisation additionnelle de la surface de l’échantillon due à la création d’une double couche chargée. Une augmentation de la tension est alors nécessaire pour maintenir la densité de courant désirée [Mec1, Yer1].

La polarisation additionnelle de la surface peut être évitée en utilisant une source alternative (AC) [Yer1]. Ceci permet un meilleur contrôle des caractéristiques des décharges tout en réduisant les effets néfastes des décharges violentes. Il en résulte une amélioration de la vitesse de croissance [Hus] et des propriétés des couches d’oxyde formées [Mec1].

D’autre part, selon Yerokhin *et al.* [Yer1], l’application d’un signal asymétrique avec des amplitudes positive et négative différentes permet d’étendre la gamme de contrôle de la formation des couches d’oxyde.

Que ce soit en mode AC ou DC, la plupart des auteurs [Slo, Nie1, Ram, Sun, Cur1, Mec2, Gua, Oh, Kas, Sni2 Moo] ont travaillé en régime galvanostatique pour lequel la tension s’adapte en permanence pour maintenir une densité de courant constante. Selon Brown *et al.* [Bro], en régime potentiostatique où la tension est maintenue constante, le courant décroît au fur et à mesure que l’épaisseur (résistance) de la couche d’oxyde augmente (fig. I-5). Le procédé PEO peut ainsi être interrompu rapidement.

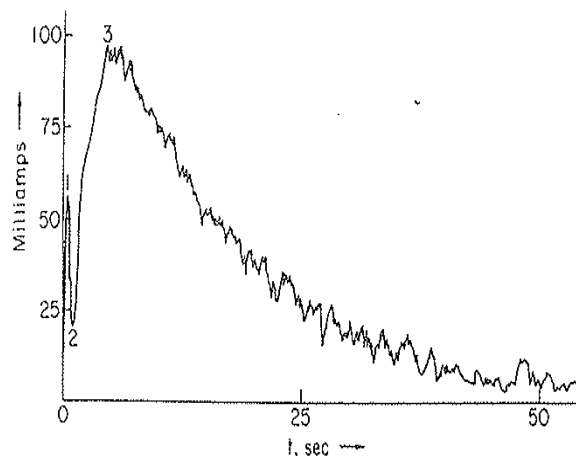


Figure I-5 : Variation du courant en fonction de temps à tension constante [Bro].

### 3.3.2-Les bains électrolytiques

Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique est réalisé le plus souvent dans des électrolytes alcalins faiblement concentrés, moins néfastes à l'environnement que les bains d'anodisation [Mec1,Wan1].

Selon Yerokhin *et al.* [Yer1], six groupes d'électrolyte utilisés dans la production des couches d'oxyde sur des alliages d'aluminium ont pu être distingués.

- Les solutions contenant des sels qui permettent une dissolution rapide de l'aluminium comme NaCl, NaClO<sub>3</sub>, NaOH, HCl, NaNO<sub>3</sub>.
- Les électrolytes qui permettent une dissolution lente du métal comme 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>.
- Les électrolytes permettant une passivation des métaux dans une gamme étroite de tension comme CH<sub>3</sub>COONa ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.
- Les électrolytes fluorés (KF, NaF) qui se caractérisent par des comportements complexes.
- Les électrolytes favorisant une légère passivation du métal.
- Les électrolytes favorisant la passivation forte du métal, par exemple l'acide borique et les sels des acides carbonique et phosphorique, des polymères inorganiques (par exemple silicates, aluminates, tungstates, molybdates) et des phosphates des métaux alcalins (qui peuvent former des anions de polymère).

Les trois dernières catégories d’électrolytes permettent d’atteindre facilement la tension de claquage ; ils sont les plus bénéfiques pour la formation des couches d’oxyde. Ces électrolytes sont classés en quatre groupes selon leurs contributions à la composition des couches d’oxyde formées. On distingue :

- Les électrolytes contenant des composants anioniques qui incorporent d’autres éléments dans la couche.
- Les électrolytes contenant des composantes cationiques qui incorporent d’autres éléments dans la couche.
- Les solutions qui permettent uniquement l’incorporation d’oxygène dans la couche.
- Les suspensions assurant le transport par cataphorèse de macro-particules qui contribuent à la composition des couches d’oxyde.

Les deux premiers sont considérés comme les plus prometteurs car conduisant à la formation de couches d’oxyde par oxydation du substrat. Ces couches contiennent des composants de l’électrolyte incorporés dans la couche, ce qui autorise une large gamme de composition et de propriétés des couches.

Plusieurs études ont été menées sur l’effet de la composition et de la concentration des électrolytes sur l’épaisseur ainsi que sur les propriétés (dureté, porosité, résistance à la corrosion) des couches d’oxyde formées [Wan2, Moo, Sho, Lia, Dua, Han].

Les bains électrolytiques contenant des silicates, aluminates, polyphosphates sont largement utilisés dans la production des couches d’oxyde sur des alliages d’aluminium [Sni1]. En particulier, de nombreuses études ont été réalisées avec des électrolytes composés de silicate de sodium et d’hydroxyde de potassium [Mec1, Oh].

Une augmentation de la concentration en silicate de sodium se traduit par une augmentation de la vitesse de croissance des couches [Yer1, Kal1]. Ceci est dû à l’incorporation de silicium dans la couche d’oxyde et à la formation de phases complexes Al-Si-O [Yer1]. Han *et al.* [Han] ont montré que lorsque la concentration en hydroxyde de potassium augmente, la tension de claquage diminue en conséquence de l’augmentation de la conductivité du bain.

### 3.3.3-Matériaux à traiter

L’amélioration des propriétés mécanique, thermique et de résistance à la corrosion par l’oxydation par plasma électrolytique de métaux valves (principalement le magnésium,

l’aluminium, et le titane) à ouvert une large gamme d’applications pour ces métaux surtout dans les domaines aéronautique, automobile, bâtiment et médical.

De même que les sources électriques (type, densité de courant) ou la nature des bains électrolytiques (composition et concentration), la composition chimique du matériau à traiter influe sur les propriétés des couches d’oxyde formées. Le tableau I-1 donne la composition massique en éléments d’alliage pour les principaux alliages d’aluminium traités en PEO.

Dans le cas des alliages d’aluminium, Kim *et al.* [Kim] ont montré que l’épaisseur de la couche d’oxyde décroît avec l’augmentation du pourcentage en cuivre. A titre d’exemple, l’épaisseur de la couche d’oxyde formée sur un substrat en Al 1100 (alliage très faiblement allié) est de 27  $\mu\text{m}$  contre 18  $\mu\text{m}$  pour l’alliage ACD-12 (riche en cuivre et en silicium) pour 20 minutes de traitement. De même, la teneur en magnésium produit une augmentation de l’épaisseur de la couche. Pour l’alliage ACD-7B, l’épaisseur du revêtement est de 18  $\mu\text{m}$  alors qu’elle est de 29  $\mu\text{m}$  dans le cas de l’alliage 5052 riche en magnésium.

*Tableau I.1 : Composition massique (%) de différents alliages d’aluminium traités en PEO.*

	Mg	Cu	Mn	Cr	Si	Zn	Al
A-1050		0,05	0,05		0,25	0,07	balance
A-1100							> 99,0
A-2024	1,2-1,8	3,8-4,9	0,3-0,9				balance
A-2214	0,2 – 0,8	3,9-5,0	0,4-1,2	0,1	0,5 – 1,2	0,25	balance
A-5052	2,2-2,8			0,15-0,35			balance
A-6061	0,8-1,2	0,15-0,4		0,04-0,35	0,4-0,8		balance
A-6063	0,45-0,9				0,2-0,6		balance
A-7075	2,1-2,9	1,2-2,0		0,18-0,35		5,1-6,1	balance
ACD-7B					4,5-6,0		balance
ACD-12		1,5-3,5			9,6-12,0		balance

Yong-Jun Oh *et al.* [Oh] ont mené une étude sur l’effet des éléments d’alliages pour trois types d’alliage d’aluminium : Al 2024, 6061 et 7075. Ils ont trouvé que la majeure partie des couches d’oxyde formées sur les trois types d’alliages est constituée d’alumine  $\alpha$  et  $\gamma$  sur une couche très fine d’alumine amorphe à l’interface substrat / couche d’oxyde. Les proportions d’alumine  $\alpha$  et  $\gamma$  sont inversement proportionnelles aux concentrations résiduelles en magnésium, cuivre, zinc.



En termes de dureté, une proportion plus élevée d’alumine  $\alpha$  dans les couches d’oxyde conduit à une dureté élevée. Ces auteurs ont également trouvé que les couches d’oxyde réalisées sur les alliages Al 6061 et 2024 possèdent une porosité plus élevée que celles formées sur l’alliage Al 7075.

### 3.4- Caractérisation des décharges lors d’un procédé PEO

#### 3.4.1-Distribution spatiale et durée de vie

Yerokhin *et al.* [Yer5, Yer6] ont étudié l’évolution de la densité spatiale des micro-décharges, à l’aide d’une caméra de fréquence d’acquisition de 24 Hz. Des échantillons d’alliage d’aluminium 6082 ont été traités avec une densité de courant de  $12,5 \text{ A/dm}^2$  en régime galvanostatique à courant alternatif asymétrique à 50Hz.

Ils ont trouvé que la densité des micro-décharges diminue progressivement avec le temps de traitement de  $3,2 \cdot 10^6$  à  $7,7 \cdot 10^5$  par  $\text{m}^2$  (fig. I-6a). Par contre, le pourcentage de recouvrement de la surface de l’échantillon par les micro-décharges augmente légèrement avec le temps de traitement (il passe de 3,5% à 6 % entre 10 et 60 minutes). Ainsi, la densité de courant par micro-décharge diminue de  $50 \text{ kA/m}^2$  à  $20 \text{ kA/m}^2$  pendant les 60 premières minutes de traitement (fig. I-6b). Ces auteurs ont également classé les micro-décharges selon leur aire. Les micro-décharges qui possèdent une aire inférieure à  $0,03 \text{ mm}^2$  (petites décharges) sont toujours majoritaires (>70%). Le nombre de micro-décharges dont l’aire varie entre  $0,03$  et  $0,15 \text{ mm}^2$  (décharges moyennes) augmente pour atteindre 23% du nombre total des micro-décharges après 25 minutes, puis il diminue de moitié après 65 minutes de traitement. Cependant, les décharges dont l’aire est comprise entre  $0,15$  et  $0,3 \text{ mm}^2$  (décharges larges) et supérieure à  $0,3 \text{ mm}^2$  (décharges extra larges) sont uniquement présentes après 25 minutes de traitement.

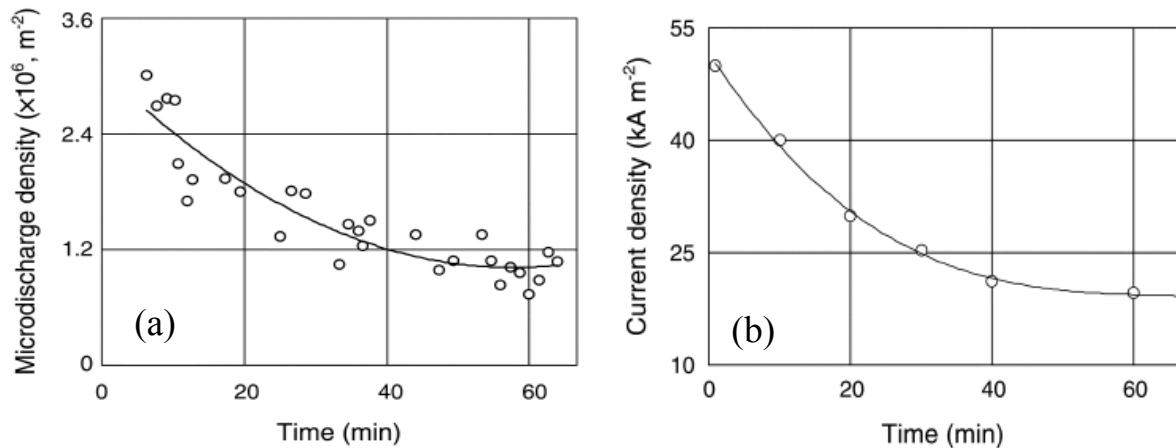


Figure I-6 : Evolution des caractéristiques des micro-décharges au cours du traitement. (a) variation de la densité des micro-décharges. (b) densité de courant moyenne par micro-décharges [Yer6].

Concernant la durée de vie des micro-décharges, Yerokhin et ses collaborateurs ont montré qu’elle doit être inférieure à la demi-période positive et ils l’évaluent entre 5 et 7 ms selon les analyses des signaux de tension et de courant. Cependant, il est important de noter que ces résultats sont issus de mesures réalisées à une fréquence d’acquisition de 24 Hz, soit une résolution temporelle de l’ordre de 40 ms, alors que la fréquence du courant alternatif utilisée est de 50 Hz. Ainsi, ce n’est à peu près qu’une image qui est collectée pour deux périodes du courant ; des chevauchements de plusieurs micro-décharges sont alors possibles conduisant ainsi à une sous-évaluation du nombre de micro-décharges tout en surévaluant leur taille et leur durée de vie.

F. Mécuson [Mec1] a suivi l’évolution des décharges au cours du traitement grâce une caméra rapide avec une vitesse d’acquisition de 500 images/seconde. Les mesures de taille (fig. I-7) et de densité (fig. I-8) des micro-décharges montrent que pour un temps de traitement  $t \leq 2$  min., les micro-décharges ont toutes une taille<sup>3</sup> inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Au fur et à mesure que  $t$  augmente, la couche devient de plus en plus épaisse et l’intensité des micro-décharges semble augmenter tandis que leur nombre (densité) diminue. Des micro-décharges de taille inférieure à 300  $\mu\text{m}$  apparaissent pour  $t \leq 9$  min. Après 9 minutes de traitement, des micro-décharges de grandes tailles apparaissent dans des proportions non négligeables.

<sup>3</sup> La notion de taille correspond ici à une valeur moyenne du diamètre de la micro-décharge considérée

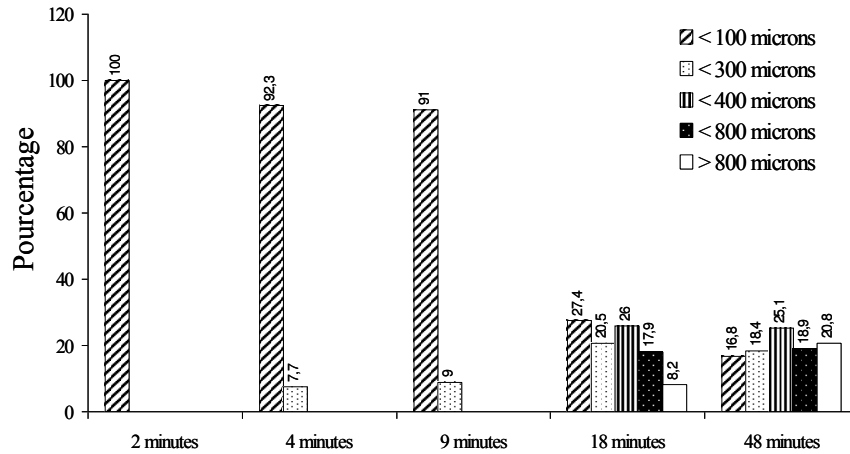


Figure I-7 : Distribution relative de la taille des micro-décharges en fonction du temps de traitement. ( $I = 60 \text{ A/dm}^2$ ,  $F = 100 \text{ Hz}$ , échantillon AL2214) [Mec1].

La durée de vie des micro-décharges évaluée par Mécuson et ses collaborateurs varie entre 2 et 4 ms et change avec la durée de la demi-période positive. Par exemple pour une demi-période positive de 3,3 ms, la durée de vie moyenne des micro-décharges égale à 3,4 ms alors que pour des demi-périodes positives de 6,6 ms et 9 ms la durée de vie moyenne des micro-décharges est respectivement égale à 7 ms et 8,7 ms. On remarque bien que ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées par Yerokhin *et al.* [Yer5, Yer6].

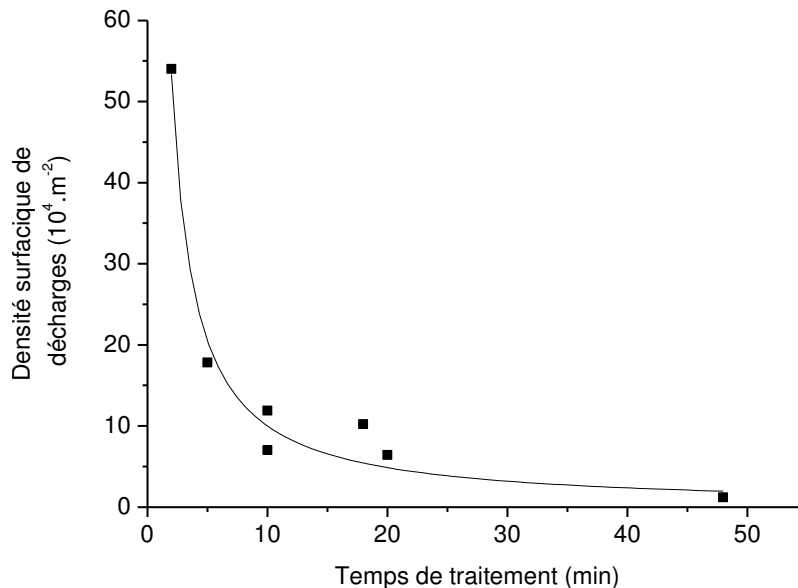


Figure I-8 : Variation de la densité surfacique des micro-décharges en fonction du temps de traitement ( $I = 60 \text{ A/dm}^2$ ,  $F = 100 \text{ Hz}$ , échantillon AL2214) [Mec1].

Matykina *et al.* [Mat2] ont étudié l'évolution des décharges au cours du temps de traitement sur une électrode de titane avec une densité de courant de  $20 \text{ mA/cm}^2$ , pour des valeurs différentes de tension. Ces auteurs ont trouvé que la densité des micro-décharges dont le diamètre varie entre 80 et 380  $\mu\text{m}$  augmente jusqu'à 700 s de traitement puis diminue. La durée de vie des micro-décharges varie entre un minimum de 10 ms (égal au temps d'acquisition d'une image) et un maximum de 800 ms. Ces grandes valeurs de durée de vie et cette augmentation de la densité des micro-décharges peuvent être dues au fait que Matykina et ses collaborateurs ont travaillé en régime continu.

Au cours d'un traitement PEO du magnésium en régime alternatif, et grâce à des prises de vues à une fréquence de 20 000 images/sec, Arrabal *et al.* [Arr] ont mesuré les mêmes ordres de grandeurs de durée de vie que ceux obtenus par Matykina *et al.* [Mat2] en régime continu. En mode alternatif, la densité de micro-décharges diminue au cours du traitement et leur durée de vie varie entre 0,05 et 0,185 ms. La durée de vie des micro-décharges peut atteindre parfois des valeurs comprises entre 0,5 et 4 ms sur la demi-période positive égale à 10 ms ( $T/2$ ). Ces auteurs ont également trouvé un délai de 2 à 4 ms entre le début de la période positive et l'initiation des décharges. La tension d'initiation des décharges diminue au cours du temps et sa valeur dépend de la nature de l'alliage utilisé.

Contrairement aux observations de Matykina *et al.* [Mat2] où la densité des micro-décharges augmente au cours du traitement d'oxydation par plasma électrolytique sur une anode en titane, Stojadinovic *et al.* [Sto] ont trouvé que la densité des micro-décharges diminue au cours du temps sur une anode d'aluminium en régime continu. L'aire des décharges varie entre  $0,03 \text{ mm}^2$  et  $0,35 \text{ mm}^2$ , valeurs sensiblement identiques à celles trouvées par Yerokhin *et al.* [Yer5, Yer6].

### 3.4.2-Composition et température du plasma (micro-décharges)

L'analyse par spectroscopie d'émission optique (SEO) permet d'identifier et de suivre l'évolution des éléments et de la température du plasma dans les micro-décharges. Que ce soit dans des bains acides ou alcalins, les espèces provenant de l'électrode à traiter sont présentes dans le plasma sous forme d'atomes ou dans des états faiblement ionisés ; les espèces électrolytiques (anions et cations) sont généralement décomposées en atomes individuels qui peuvent être ionisés. La différence entre les spectres d'émission optique obtenus au cours de traitements PEO en bain acide et en bain alcalin est principalement liée à la présence du radical OH (observé dans les solutions alcalines) [Hus].

F. Mécuson [Mec1] a suivi l’évolution de l’intensité d’émission des espèces présentes dans le plasma des micro-décharges au cours d’un traitement PEO sur l’alliage d’aluminium 2214 pour un bain électrolytique composée de silicate de sodium et d’hydroxyde de potassium. Ils ont identifié la présence de Cu,  $Mg^+$ , Mg, Zn, Al et  $Al^+$  dont l’origine est le substrat traité, mais aussi des espèces provenant de l’électrolyte comme K, Na, OH, O, H. L’évolution de la raie d’aluminium est très caractéristique et dépend du régime utilisé, que ce soit en régime d’auto-régulation ou en régime d’arc (les notions d’arc et d’auto-régulation seront détaillées au chapitre 3).

La figure I-9 montre l’évolution temporelle de la raie d’émission d’aluminium en régime d’auto-régulation. On remarque bien une forte augmentation de l’intensité qui atteint un maximum après 2 minutes de traitement puis une décroît progressivement jusqu’à l’extinction après 38 minutes, temps caractéristique de l’établissement de la phase d’auto-régulation. En effet, l’intensité extrêmement faible des micro-décharges pendant la phase d’auto-régulation rend très difficile leur observation.

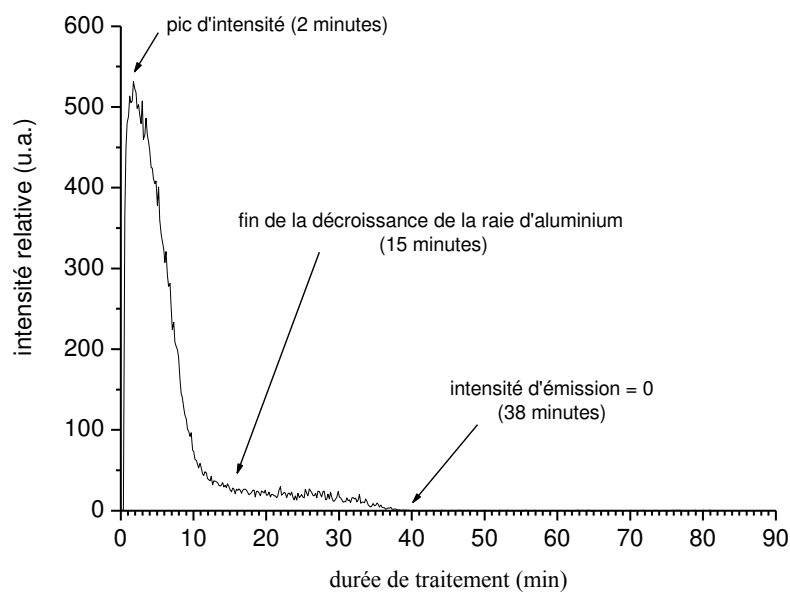


Figure I-9 : Evolution temporelle de la raie d'aluminium ( $\lambda=396.2$  nm) pendant un traitement en régime d'auto-régulation avec une densité de courant de  $38A/dm^2$  [Mec1].

Dans le cas du régime d’arc (fig. I-10), l’intensité croît rapidement et atteint le maximum en une minute puis décroît après 15 min. de traitement. On observe sur la figure I-10 une nouvelle augmentation de l’intensité d’émission de la raie d’aluminium entre 20 et 40 minutes. Pour des temps supérieurs, l’intensité d’émission diminue légèrement avec cependant quelques maxima sporadiques caractéristiques des décharges d’arcs destructrices.

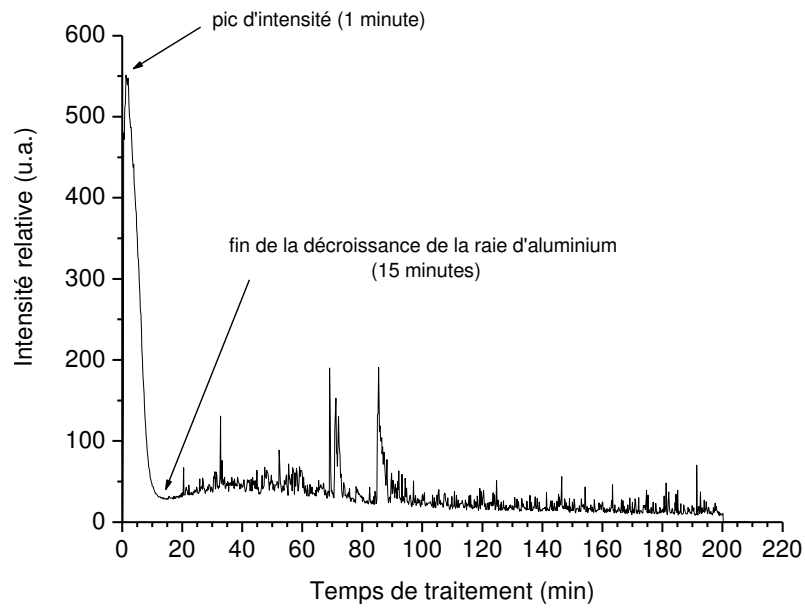


Figure I-10 : Evolution temporelle de la raie d'aluminium ( $\lambda=396.2$  nm) pendant un traitement en régime d'arcs avec une densité de courant de  $38\text{A/dm}^2$  [Mec1].

L'évolution de la raie d'émission de l'oxygène suivie par Mécuson et ses collaborateurs, montre que l'émission d'oxygène augmente au début du traitement puis subit une légère diminution et reste à peu près constante sur toute la durée du traitement.

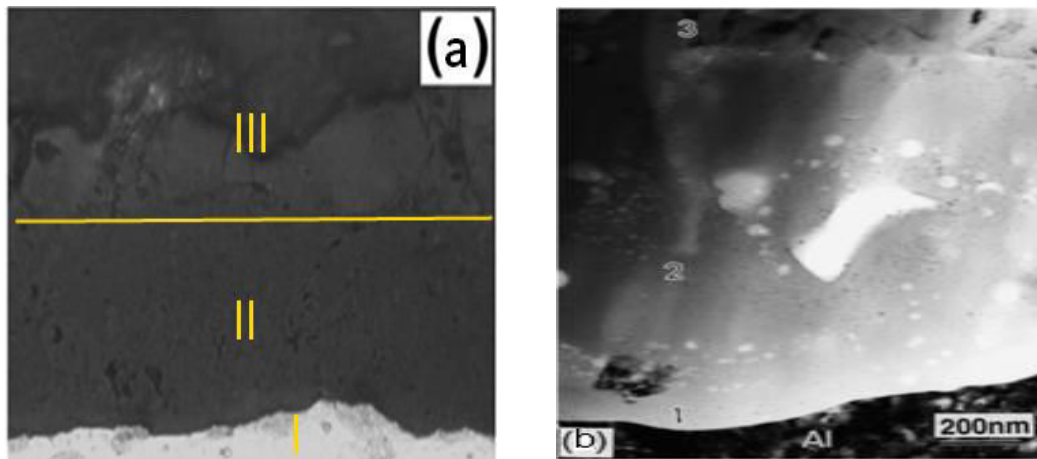


Figure I-11 : (a) Micrographie MEB d'une coupe transversale d'un traitement PEO sur un alliage d'aluminium 2024. On distingue le substrat (I), la couche dense (II) et la couche poreuse (III) [Gua]. (b) Micrographie MET montrant les subdivisions de la couche fine située entre la couche dense et le substrat après un traitement PEO sur un alliage d'aluminium AL6082 [Nie2].

Hussein *et al.* [Hus] ont traité l'alliage d'aluminium 1100 dans un bain électrolytique identique à celui utilisé par Mécuson [Mec1] mais sous un régime continu pulsé et pour

différentes densités de courant anodique (6, 10, 15 A/dm<sup>2</sup>). Ils ont identifié les mêmes espèces électrolytiques que celle mises en évidence par Mécuson ainsi que de l’aluminium à l’état neutre et ionisé et des éléments d’alliage. Ils ont déterminé la température électronique du plasma à partir du rapport d’intensité  $Al (\lambda=396.2 \text{ nm})$  sur  $Al (\lambda=309.1 \text{ nm})$ . La température ainsi déterminée dépend de la densité de courant appliquée et varie entre 4 500 et 10 000 K sur 60 minutes de traitement pour une densité de courant de 15 A/dm<sup>2</sup>.

Dunleavy *et al.* [Dun] sont allés plus loin en considérant qu’il existe deux régions formant le plasma des micro-décharges. Un noyau central à haute température de l’ordre de 16 000 K  $\pm$  3 500K avec une densité électronique de  $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et une deuxième région périphérique s’étendant probablement dans l’électrolyte et qui est beaucoup plus froide que celle du cœur (température comprise entre 3 000 et 4 000 K et densité électronique de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ).

Cette structure de plasma à deux régions, noyau chaud et région périphérique froide, a déjà été proposée par Kharitonov *et al.* [Kha2] lors d’un traitement d’aluminium dans un bain d’acide sulfurique. Ces auteurs ont distingué deux microrégions dans les décharges : un noyau chaud à une température comprise entre 8 000 et 10 000 K et une bulle relativement froide (2 000K) qui sépare le noyau de l’électrolyte. Un modèle similaire a été adopté par Klapkiv [Kla] pour décrire les processus se produisant en PEO sur de l’aluminium dans des bains alcalins. Ce dernier a trouvé que le noyau central contient des électrons, des ions et des espèces atomiques et que sa température est de l’ordre de 7 000K ; il est entouré par une région plus froide.

### 3.5- Caractéristiques des couches d’oxyde élaborées par PEO

#### 3.5.1-Constitution et composition

Les couches formées par oxydation par plasma électrolytique se subdivisent en deux (fig. I-11a) [Mec1, Xue1, Xue2, Ram, Gua, Mat4] ou trois sous-couches [Yer1, Voe, Mal2, Nie2]. On distingue :

- Une couche superficielle très poreuse riche en éléments électrolytiques, constituée principalement d’alumine  $\gamma$  avec de l’alumine amorphe. Sa structure poreuse est due selon Guan *et al.* [Gua] à des cycles de fusion et de solidification liés aux décharges électriques.
- Une couche interne dense caractérisée par une structure compacte. Elle est constituée d’un mélange d’alumine  $\alpha$  et d’alumine  $\gamma$ , des éléments provenant de l’alliage à traiter,

mais aussi des espèces de l’électrolyte. L’épaisseur de cette couche est 2 à 3 fois plus grande que l’épaisseur de la couche poreuse [Mec1]. Elle possède de bonnes propriétés mécaniques et une bonne adhérence avec le substrat. Selon Yerokhin *et al.* [Yer1], cette couche est formée dans des conditions de températures élevées. En effet, contrairement à la couche poreuse qui est proche de l’électrolyte, le refroidissement par contact électrolytique est moins efficace, ce qui explique la formation de la phase  $\alpha$  [Gua]. La figure I-12, montre bien la répartition de l’alumine  $\alpha$  dans les couches d’oxyde obtenues par PEO [Til1].

- Une troisième sous-couche, de quelques centaines de nanomètres d’épaisseur se situe entre la couche dense et le substrat. Selon Nie *et al.* [Nie2], cette couche est encore subdivisée en trois-sous couches (fig. I-11b) : une sous-couche (1) à structure amorphe non poreuse coté substrat dont l’épaisseur est constante sur tout l’échantillon, une seconde sous-couche (2) poreuse constituée de régions amorphes et nano-cristallisées avec une épaisseur variable et une troisième sous-couche (3) possédant une structure nanocristalline. Les deux premières sous-couches semblent jouer le rôle de barrière de diffusion pour améliorer la résistance à la corrosion.

Il est important de noter que l’épaisseur des couches (poreuse, dense, fine), leur structure et leur composition dépendent de la nature du substrat, du régime électrique, de la composition et de la concentration de l’électrolyte et finalement du temps du traitement [Yer1].

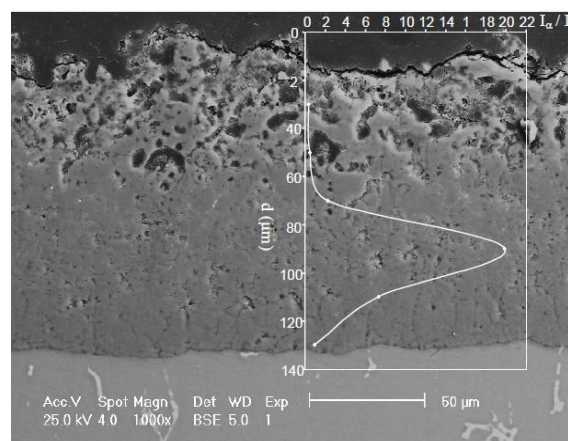


Figure I-12 : Micrographie MEB d'une coupe transversale d'un traitement PEO sur un alliage d'aluminium 2214T6 et variation du rapport d'intensité des raies  $\alpha(113)$  sur  $\gamma(400)$  obtenues par diffraction des rayons X en fonction de la profondeur [Til1].



### 3.5.2-Cinétique de croissance des couches d’oxyde

La figure I-13a montre la variation de la cinétique de croissance des couches pour deux densités de courant anodique. Il est clair que la cinétique de croissance des couches varie linéairement (vitesse de croissance constante) quelle que soit la densité de courant et qu’une augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation de la vitesse de croissance [Ram, Sun]. Rama Krishna *et al.* [Ram] ont étudié l’influence de la température de l’électrolyte sur la cinétique de croissance des couches d’oxyde avec une densité de courant de  $0,3 \text{ A/cm}^2$ . Tel qu’illustré par la figure I-13b, il apparaît que la cinétique de croissance de la couche d’oxyde augmente lorsque la température diminue.

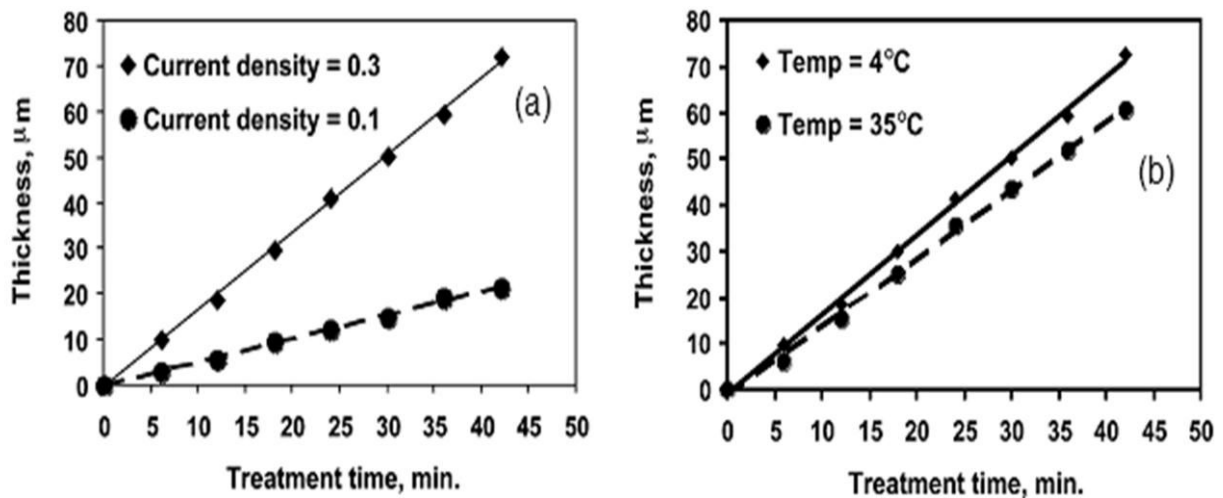


Figure I-13 : Influence de la densité de courant (a) et de la température de l’électrolyte (b) sur la cinétique de croissance des couches d’oxyde élaborées par PEO sur un alliage d’aluminium AL 7075 [Ram].

Xue *et al.* [Xue2] ont étudié la variation en fonction du temps de l’épaisseur de la couche d’oxyde élaborée par PEO sur un alliage d’aluminium 2024 sous une densité de courant de  $10 \text{ A/dm}^2$ . La figure I-14a montre que la cinétique de croissance de la couche totale (h) est quasiment linéaire (vitesse de croissance constante) pendant les 5 premières heures du traitement. Pour des durées supérieures, la cinétique change pour adopter un comportement parabolique, la vitesse de croissance diminue rapidement pour tendre vers 0 entre 15 et 18 heures de traitement. La variation de l’épaisseur de la couche poreuse (a) pendant les 2 premières heures du traitement montre que la couche d’oxyde croît principalement vers la surface pendant cette période. Cependant, après 2 heures de traitement, la vitesse de croissance de la couche poreuse (a) est quasiment constante, contrairement à celle de la couche dense (b) qui s’épaissit lorsque le temps de traitement augmente. Il est alors possible de conclure que la croissance de la couche d’oxyde se fait principalement vers l’intérieur du substrat. Xue *et al.* [Xue2] ont expliqué l’arrêt de croissance de la couche poreuse (a) par une

dissolution de la couche superficielle plus élevée que la croissance de la couche d’oxyde en surface.

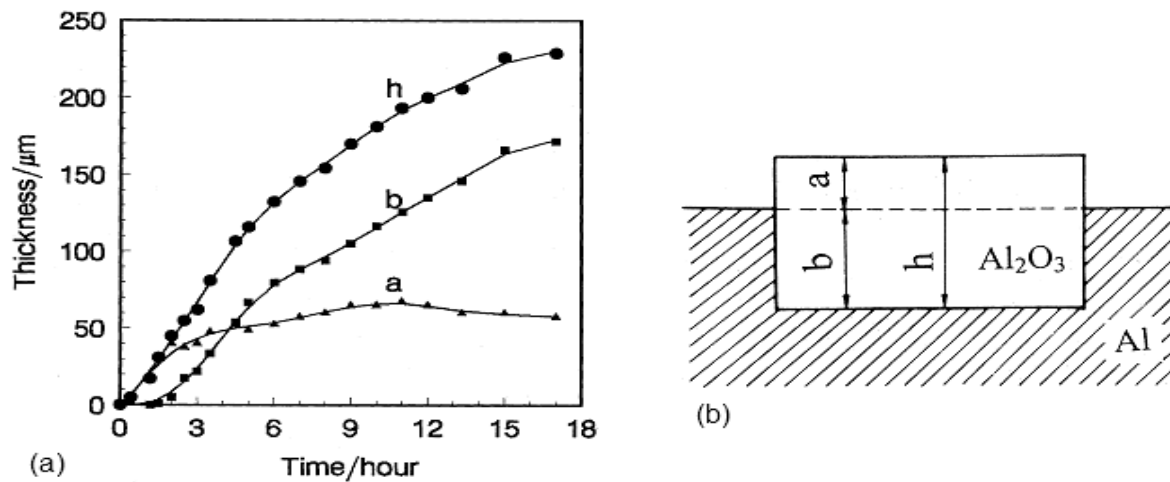


Figure I-14 : (a) Variation de l’épaisseur des couches totale ( $h$ ), dense ( $b$ ) et poreuse ( $a$ ) en fonction du temps de traitement sur un alliage d’aluminium 2024 avec une densité de courant de  $10 \text{ A/dm}^2$ . (b) Schéma représentatif de l’échantillon après traitement et répartition des couches  $a$ ,  $b$  et  $h$ . [Xue2].

Avec une densité de courant quatre fois supérieure à celle utilisée par Xue *et al.* [Xue2] et sur l’alliage d’aluminium 2214, Mécuson [Mec1] a trouvé que la cinétique de croissance de la couche totale est linéaire en régime d’arcs (fig. I-15a). Elle a pu distinguer deux régimes de croissance : le premier pour des temps inférieurs à 120 minutes et le second pour des durées de traitements supérieures. Dans le cas de traitements en régime d’auto-régulation, deux cinétiques de croissances ont été identifiées (fig. I-15b). La première cinétique semble linéaire pour des temps inférieurs à 60 minutes, alors que la seconde présente une allure parabolique pour des temps supérieurs à 60 minutes. Au-delà de 80 minutes, l’épaisseur de la couche surfacique (couche poreuse) n’évolue plus au cours du temps. En régime d’auto-régulation, le changement de cinétique survient après un temps moitié moindre que celui d’un traitement en régime d’arcs. Cela est probablement lié à l’établissement de la phase d’auto-régulation entre 40 et 50 minutes.

Les relevés d’épaisseurs à l’issue de 45 minutes de traitement PEO d’un alliage d’aluminium avec des densités de courant comprises entre  $5$  et  $30 \text{ A/dm}^2$  faites par Wei-Chao *et al.* [Cha] montrent que la cinétique de croissance passe par deux régimes différents. Le premier régime est linéaire alors que le second ne l’est pas (fig. I-16). Lors du second régime, la vitesse de croissance atteint zéro, ce qui correspond aux épaisseurs maximales, puis l’épaisseur commence à diminuer comme si la couche subissait des destructions probablement dues à l’apparition d’arcs très violents. Wei-Chao *et al.* [Cha] ont montré que la durée du régime

linéaire dépend de la densité de courant appliquée ; cette durée diminue lorsque la densité de courant augmente. L’épaisseur de la couche augmente avec une augmentation de la densité de courant, mais une augmentation excessive de la densité de courant provoque une détérioration plus rapide de la couche d’oxyde.

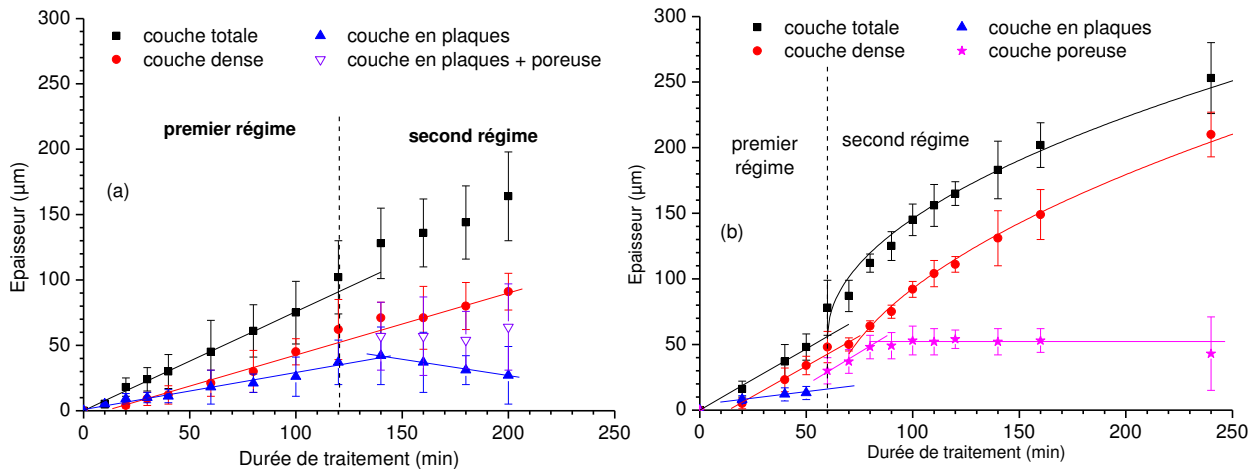


Figure I-15 : Cinétique de croissance de la couche totale sous une densité de courant de  $38 \text{ A/dm}^2$  et sur un alliage d’aluminium 2214. (a) traitement en régime d’arcs, (b) traitement en régime autorégulation [Mec1].

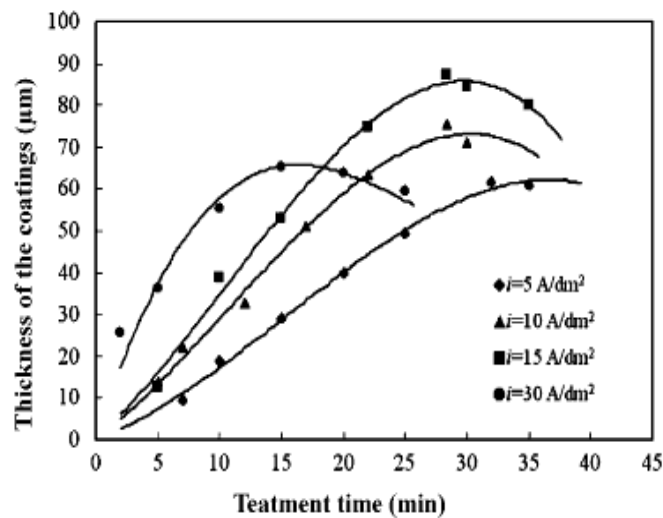


Figure I-16 : Variation de l’épaisseur de la couche totale en fonction du temps de traitement pour différentes densités de courant sur un alliage d’aluminium [Cha].

### 3.5.3-Morphologie des couches d’oxyde

Nous ne traiterons pas ici en détail cet aspect de la caractérisation des couches d’oxyde qui est extrêmement bien documenté dans la littérature. Nous nous bornerons à présenter quelques résultats qui nous semblent intéressants pour tenter d’interpréter les processus mis en jeu lors

du procédé PEO. Dans sa thèse, Eric Tillous [Til1] a mis en évidence 5 types de défauts dans les couches élaborées par PEO en observant des faciès de rupture de couches. Un des défauts les plus intéressants (fig. I-17) a été appelé « feuille de fougère » ou encore « défaut dentritique » dans les publications associées [Til3, Til4]. Il est important de remarquer que ce type de défaut ne se rencontre que dans la couche dense, dans la région proche de l’interface entre la couche et le métal. Des mesures de microtomographie aux rayons X (réalisées sur la ligne ID19 de l’European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)) ont confirmé ces observations (fig. I-17).

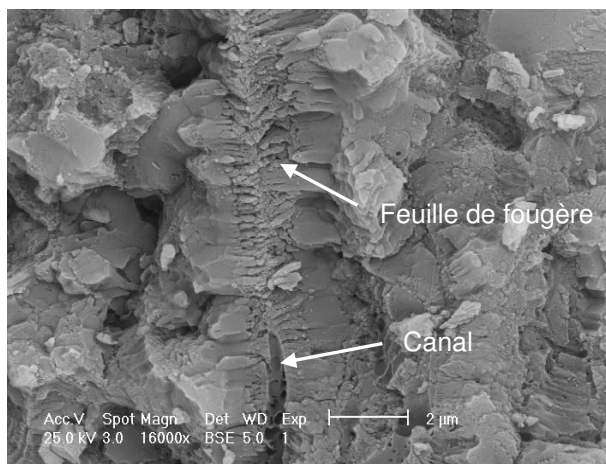
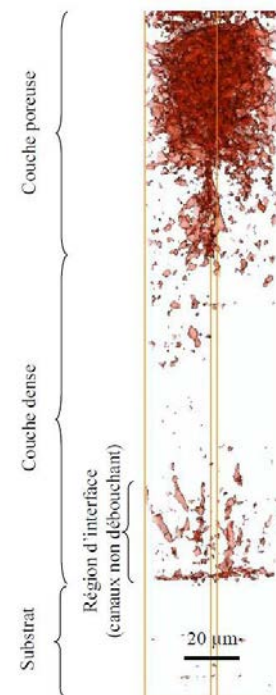


Figure I-17 : Fractographie de la couche formée sur l’alliage 2214-T6 illustrant un défaut de type « feuille de fougère » (ci-dessus) et résultats obtenus en microtomographie X (ci-contre) [d’après Till].



Ces mesures de microtomographie aux rayons X ont également révélé la présence de gros canaux au sein de la couche dense (fig. I-18). D’autre part, on observe clairement sur la figure I-18 la densité très importante de pores dans la couche poreuse. Une autre remarque peut être faite à partir de l’analyse de cette figure. Un nombre important de pores est présent à l’interface entre la couche d’oxyde et le substrat. Ceci est confirmé par les observations faites en microscopie électronique à transmission (fig. I-19). Des pores, probablement des bulles d’oxygène, sont clairement visibles dans la couche barrière.

Ces observations ont conduit l’auteur à proposer un mécanisme de décharge dans lequel les décharges sont initiées dans la région d’interface entre la couche d’oxyde et le substrat. Les décharges seraient amorcées dans les bulles d’oxygène présentes dans la couche barrière.

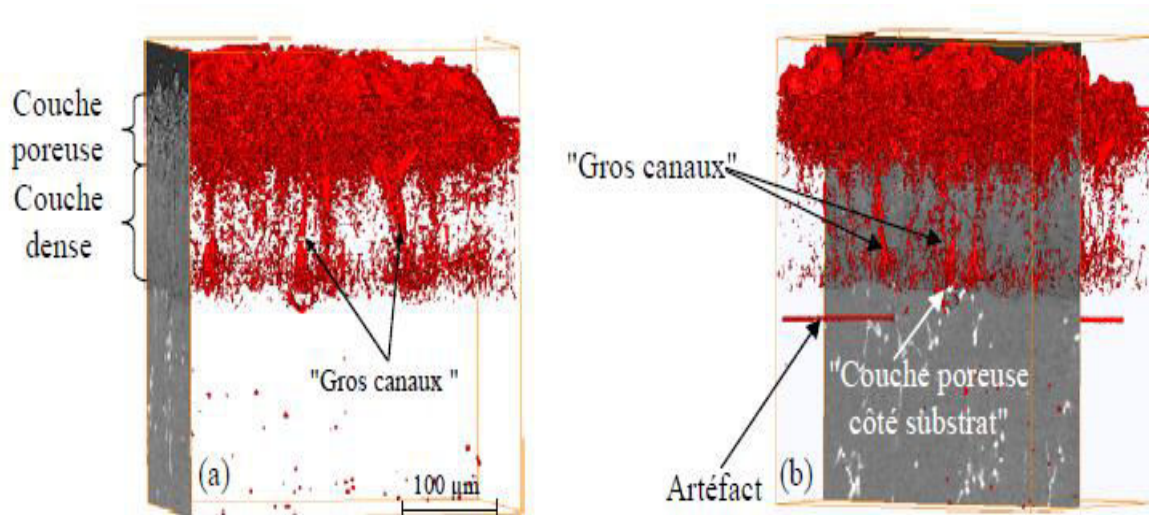


Figure I-18 : Résultats de microtomographie X obtenus sur des fractographies de la couche formée sur l’alliage 2214-T6 illustrant un défaut de type « gros canal » [Til1].

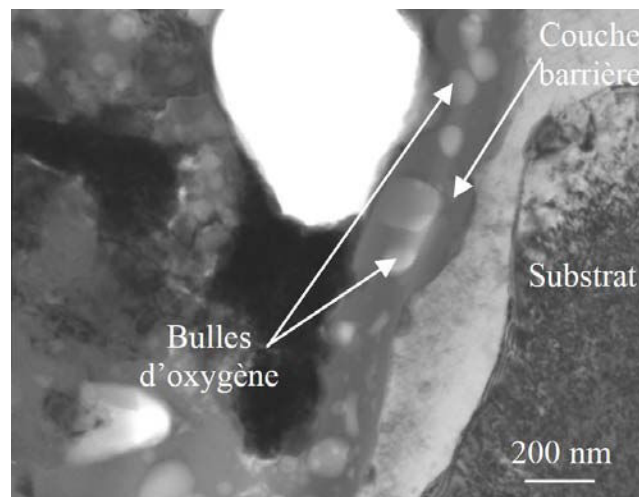


Figure I-19 : Couche mince située entre la couche dense et le substrat observée en microscopie électronique à transmission (MET) à l’issue d’un traitement PEO sur un alliage d’aluminium 2214T6 [Til1].

## 4- Mécanismes de claquage des diélectriques solides

Sous l’effet d’un champ électrique suffisamment élevé, un diélectrique solide peut perdre son caractère isolant. Le champ électrique responsable de la rupture diélectrique ou claquage peut être imposé de l’extérieur ou intrinsèque, résultant par exemple d’une accumulation ou d’un piégeage de charges. Le claquage qui en résulte est provoqué par la fusion, la perforation ou la brûlure du diélectrique. Les charges électriques injectées dans le diélectrique induisent une polarisation locale qui provoque une déformation du réseau permettant l’accumulation de

grandes quantités d’énergie dans le matériau. A partir d’une certaine valeur du champ électrique, les charges accumulées dans le diélectrique sont déstabilisées sous l’action du champ électrique, ou de perturbations mécanique ou thermique. La libération soudaine de l’énergie stockée provoque alors la dégradation du matériau diélectrique.

La rigidité diélectrique d’un matériau est la valeur maximale du champ électrique (champ électrique de claquage  $E_b$ ) que l’on peut lui appliquer sans que se produise une dégradation irréversible. Le claquage est précédé par une augmentation importante du courant circulant dans le matériau avec des conséquences thermiques destructives : fusion, évaporation, décomposition, carbonisation,... [Men].

La tension de claquage est définie comme la tension à partir de laquelle on observe une augmentation significative du courant circulant entre les deux électrodes.

En pratique, la rigidité diélectrique est le rapport entre la tension de claquage et la distance entre les électrodes auxquelles cette tension est appliquée dans des conditions d’essai spécifiées.

On distingue plusieurs mécanismes de claquage suivant la durée d’application de la tension (fig. I-20). Toutefois, l’objectif de ce travail n’étant pas de réaliser une étude approfondie des mécanismes et/ou théories du claquage des diélectriques solide en milieu sec, nous donnons ci-après les éléments essentiels de ces mécanismes qui pourront nous aider dans la description des mécanismes d’apparition des décharges dans le procédé PEO. Une description plus détaillée du claquage thermique et des phénomènes de piégeage-dépiégeage est donnée en annexe 1.

Nous porterons cependant une attention particulière au claquage en milieu électrolytique qui correspond à notre situation.

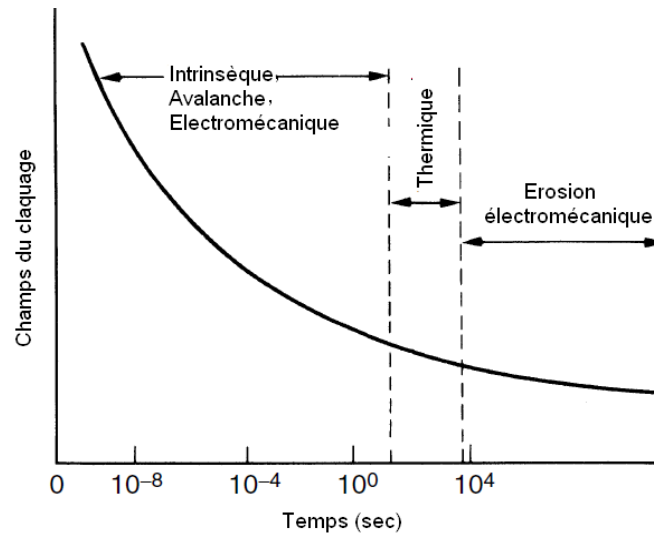


Figure I-20 : Différents mécanismes de claquage dans les isolants solides [Kuf].

## 4.1- Claquage en milieu sec

### 4.1.1-Claquage intrinsèque

Le claquage intrinsèque [Til2, Kao, Men] est un claquage de nature électronique dont le mécanisme est purement électrique. Il se produit généralement pendant de courtes durées, de l'ordre de 10<sup>-8</sup>-10<sup>-7</sup> secondes. Il ne dépend pas de la forme ou de la durée de la tension appliquée, et la valeur du champ électrique nécessaire pour provoquer un claquage intrinsèque dépasse 10<sup>6</sup> V/cm.

La théorie du claquage intrinsèque repose sur l'effet Zener qui peut être décrit simplement par la génération des électrons libres par effet tunnel entre la bande de valence et la bande de conduction du diélectrique isolant sous un fort champ électrique. Cependant, dans le cas des isolants à grand gap, l'effet Zener est souvent très faible et ce mécanisme est alors peu probable.

### 4.1.2-Claquage par avalanche électronique<sup>4</sup>

Les premières théories sur le claquage, basées sur le comportement des électrons libres, ont été développées par von Hippel et Fröhlich [Hip, Fro]. Les électrons libres, injectés soit par effet tunnel (mécanisme de Fowler-Nordheim), soit par excitation thermique (mécanisme de Schottky) sont supposés être accélérés par le champ électrique appliqué. Le claquage apparaît lorsque l'énergie fournie aux électrons par le champ électrique est supérieure à l'énergie

<sup>4</sup> Par analogie avec le claquage dans les gaz.

perdue par collisions avec les atomes. Les électrons accélérés produisent une avalanche électronique par ionisations successives donnant lieu à une fuite de courant et à une destruction thermique.

Expérimentalement, Forlani et Minnaja [For1, For2] ont trouvés que la tension de claquage est affectée par la nature des électrodes qui constituent, selon eux, la principale source d’électrons primaires qui provoquent l’avalanche électronique.

Généralement, le nombre d’électrons estimés nécessaires pour produire une avalanche suffisamment destructive est de l’ordre de  $10^{12}$  ce qui correspond à environ 40 générations de collisions ionisantes [Men]. Cependant, ce mécanisme de claquage est largement remis en cause à l’heure actuelle.

#### **4.1.3-Claquage thermique**

Le claquage électrique dans les matériaux, mais aussi dans les gaz et les liquides peut être dû à une instabilité thermique menant à la destruction de matériau. Le claquage thermique (cf annexe 1) est généralement dû à l’effet Joule généré continuellement dans l’isolant diélectrique [Kao] par les mouvements de charges. Les conditions de l’instabilité sont atteintes lorsque la quantité de chaleur absorbée par le diélectrique est supérieure à la quantité de chaleur perdue par le diélectrique (refroidissement par l’environnement) [Kuf]. Ce type de claquage est probablement l’un des mécanismes important en PEO. Nous le détaillons en annexe 1.

#### **4.1.4-Mécanisme de piégeage et dépiégeage des charges**

Dans les matériaux, les défauts constituent des pièges à électrons (cf annexe 1). Ces défauts peuvent être des défauts préexistants (défauts de structure, de composition), des défauts formés sous sollicitation (radiative, mécanique, thermique, etc.) ou bien encore des défauts dus à la polarisation du réseau autour d’une charge [Bon1]. Les pièges possèdent des états d’énergie discrets situés dans la bande interdite [Bon1]. Selon leur nature, ces pièges sont plus ou moins profonds. Ils sont classés en deux catégories : les pièges peu profonds ayant une énergie voisine de 0,1 eV dans lesquels les électrons ne sont que momentanément localisés, et les pièges profonds dont l’énergie est généralement supérieure à 1 eV dans lesquels les électrons sont durablement localisés (lacunes, impuretés...) [Tou1].



Ainsi, un électron injecté dans le réseau peut se trouver piégé, créant localement une polarisation. Selon la densité de pièges et la quantité d’électrons injectés, le champ électrique induit par le piégeage des électrons peut ainsi atteindre des valeurs élevées.

Le mécanisme inverse, le dépiégeage, se réalise au cours d’une transition entre l’état fondamental du piège et le fond de la bande de conduction. C’est un mécanisme exoénergétique. Lorsque la vitesse de dépiégeage est lente, la chaleur produite est évacuée dans le réseau et le système revient rapidement à l’équilibre thermique. Par contre, un dépiégeage très rapide peut s’auto-propager de site en site sous l’effet de la chaleur libérée. Les mouvements rapides d’atomes entraînent alors la rupture de toutes les liaisons chimiques dans les zones dépiégées et conduisent au claquage du diélectrique.

#### 4.1.5-Claquage de l’alumine

L’alumine est un matériau intéressant pour les applications à l’isolation électrique sous haute tension (bonne rigidité diélectrique et conductivité thermique élevée). Ainsi, un certain nombre d’études a été consacré au claquage diélectrique de l’alumine [Had, Lie, Mal3, Tou2, Tal, Li, Zho].

Il est assez délicat de comparer entre eux les différents résultats obtenus car l’alumine se présente sous différentes formes qui résultent des conditions d’élaboration (frittage, revêtement...), du degré de pureté (présence d’éléments d’alliages et d’additifs d’assistance au frittage), de la structure et de la microstructure (degré de cristallinité, taille des grains, défauts, nature et densité des interfaces...), etc...[Had, Lie, Tou2].

Pour mesurer le champ de claquage, on utilise généralement un dispositif composé d’une alimentation haute tension et d’une sonde de courant (fig. I-21). La tension est appliquée entre deux électrodes dont l’une supporte l’échantillon à analyser et l’autre est constituée d’une pointe semi-cylindrique. Les résultats obtenus sur de l’alumine alpha de différentes puretés sont représentés sur la figure I-21 [Mal3]. A noter que la valeur expérimentale obtenue est la tension de claquage ( $V_b$ ), relié au champ de claquage par :

$$E_b = \frac{V_b}{d} \quad 1-1$$

La relation 1-1 repose sur l’hypothèse d’un champ électrique uniforme dans le diélectrique.

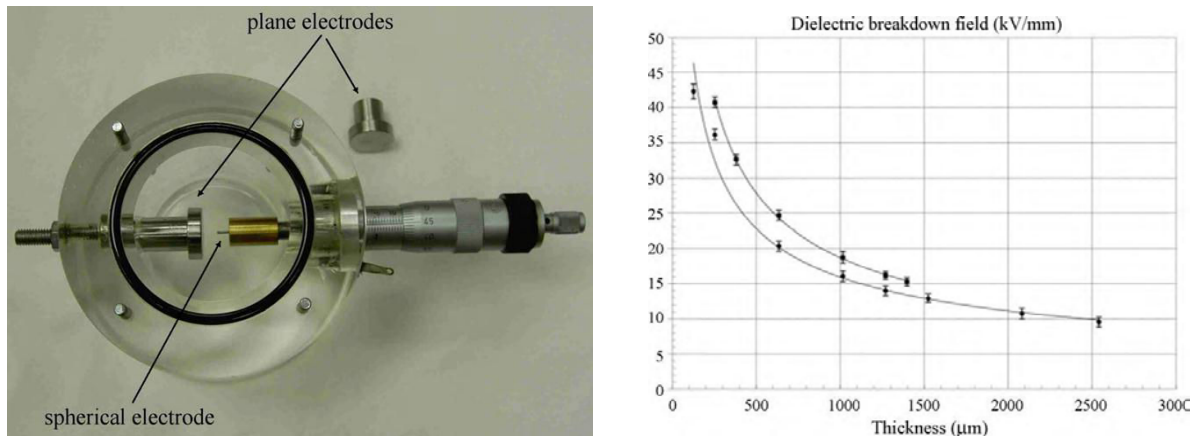


Figure I-21 : Représentation schématique d'un dispositif de mesure du champ de claquage (à gauche) et évolution du champ de claquage en fonction de l'épaisseur d'alumine (à droite) ; pureté de l'alumine : 99,5 % (courbe supérieure) et 96 % (courbe inférieure) [Mal3].

La courbe reportée sur la figure I-21 montre que le champ de claquage est relié à l'épaisseur du diélectrique par une relation du type :

$$E_b = Ad^{-n} \quad 1-2$$

Dans cette relation, les paramètres  $A$  et  $n$  sont fonction du type d'alumine. Les valeurs de  $A$  peuvent être très différentes d'un diélectrique à l'autre, alors que les valeurs de  $n$  sont proches de 0,5. Ce type de relation est également rencontré dans d'autres diélectriques solides [Zho]. Une telle dépendance du champ de claquage avec l'épaisseur est expliquée par le piégeage et le dépiégeage des charges électriques s'écoulant dans le diélectrique. Un chemin de conduction peut se former à travers le diélectrique par l'intermédiaire des charges piégées. La formation d'un tel chemin de conduction est possible si le taux de piégeage excède le taux de dépiégeage. Cette condition est plus facilement réalisable pour des films épais car le champ de dépiégeage y est plus faible.

A l'issue d'une expérience de claquage, on observe des cratères reliés entre eux par un canal (fig. I-22). De la matière fondue est observée dans ces expériences car les électrodes sont plongées dans un liquide isolant. Pour bon nombre d'auteurs, le mécanisme de rupture diélectrique serait d'origine mécanique [Had, Lie, Mal3, Tou2].

Touzin *et al.* ont passé en revue les facteurs permettant d'améliorer la résistance à la rupture diélectrique de l'alumine [Tou2]. Ils distinguent deux cas suivant la température. A température ambiante, il est préférable d'avoir de fortes densités de sites de piégeage (par de fortes densités d'interface). A haute température, il est préférable d'évacuer les charges de la zone d'injection (par le biais d'autres phases comme l'anorthite).

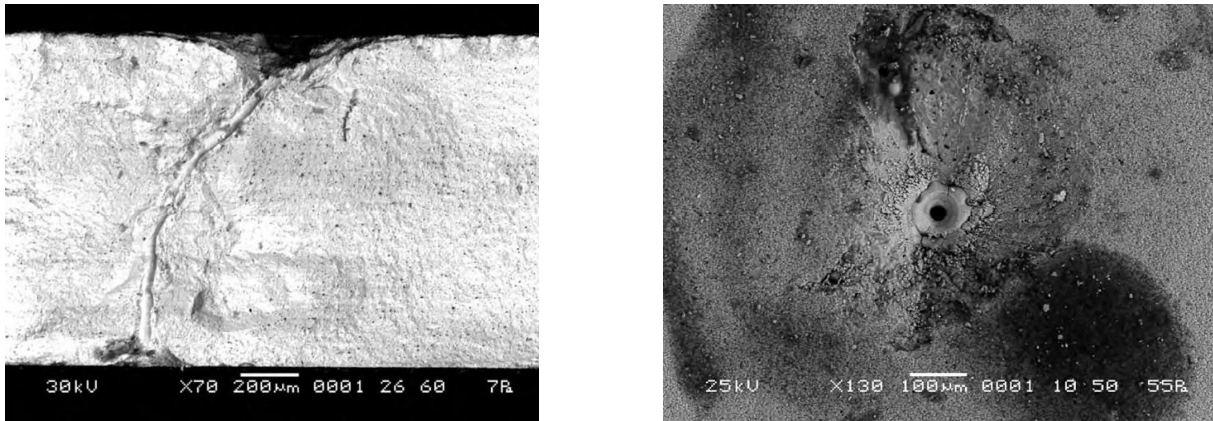


Figure I-22 : Micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage du canal de claquage : à gauche en coupe transversale et à droite vue de la surface [Mal3].

A l’issue de la thèse de F. Mecuson [Mec1] des tests de claquage diélectrique ont été réalisés sur des couches d’alumine élaborées par PEO sur des échantillons en aluminium (dans le cadre d’une collaboration avec Y. Magurova, Moscow Institute of Steel and Alloys (MISIS)). Les échantillons en Al 2214 (contenant principalement 4 à 5 pds% Cu) ont été traités avec une densité de courant de 38 A/dm<sup>2</sup> (courant crête), une fréquence de 100 Hz dans l’électrolyte de référence (1 g/L de KOH et 1,65 g/L de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> dilués dans de l’eau désionisée). Deux types de traitements ont été réalisés : des traitements avec arcs et des traitements sans arc [Mec1]. Pour les tests de claquage, une tension positive a été appliquée à partir d’un générateur de courant continu (rampe de 25 V/s). Une surface de contact sphérique (4 mm de diamètre) a été utilisée et le claquage diélectrique a été identifié par une réduction drastique de la tension. Deux types de mesures ont été réalisés : des mesures à l’air sur des échantillons secs et des mesures sur des échantillons imprégnés par l’électrolyte utilisé pour l’élaboration des couches. Les figures I.23, I-24 et I-25 présentent respectivement les résultats obtenus pour la tension de claquage ( $V_b$ ) en fonction du temps de traitement, la tension et le champ ( $E_b$ ) de claquage en fonction de l’épaisseur des couches élaborées.

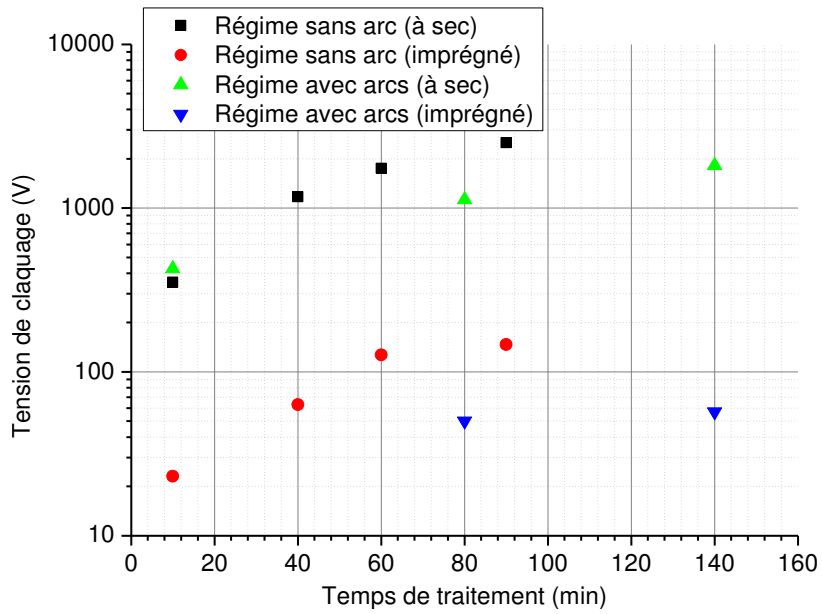


Figure I-23 : Evolution de la tension de claquage en fonction du temps de traitement pour différentes couches d'alumine élaborées par PEO.

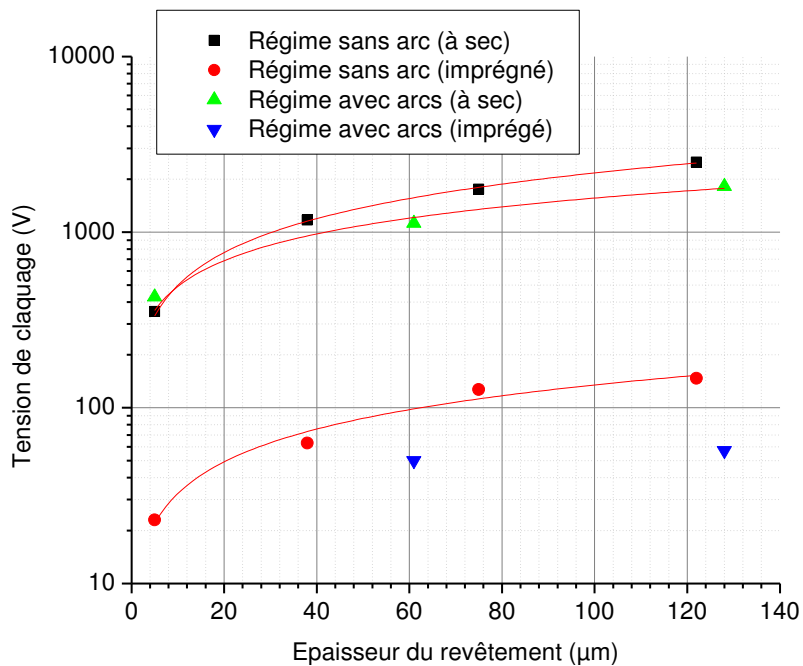


Figure I-24 : Evolution de la tension de claquage en fonction de l'épaisseur pour différentes couches d'alumine élaborées par PEO.

En ce qui concerne les essais réalisés à sec, on constate que les ordres de grandeur de  $V_b$  et  $E_b$  sont identiques pour les couches obtenues par des traitements avec et sans arc. Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 3-5, le traitement sans arc permet d'obtenir des

couches moins poreuses que celles réalisées par des traitements avec arcs. Il semble donc logique d’observer que pour une épaisseur de couche semblable, la rigidité diélectrique des couches obtenues par un procédé sans arc soient plus élevée que sur celle obtenues par un traitement avec arcs.

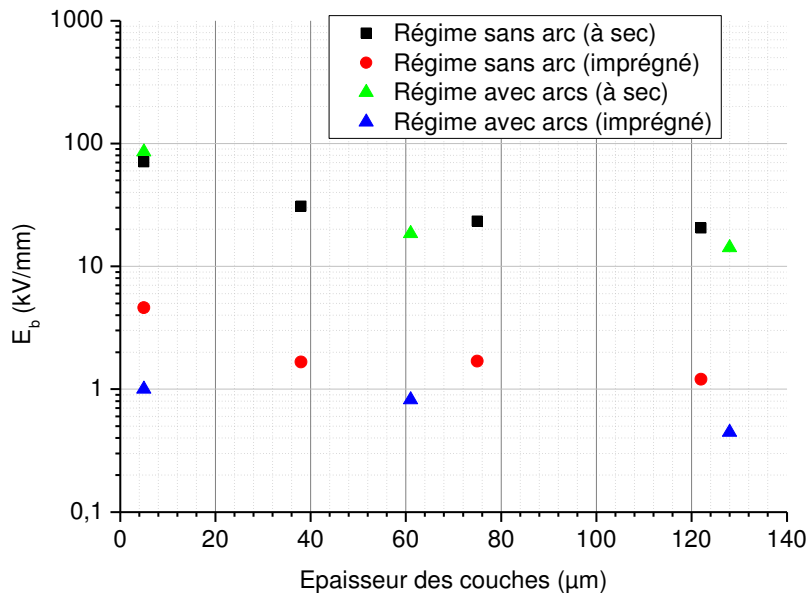


Figure I-25 : Evolution du champ de claquage en fonction de l'épaisseur pour différentes couches d'alumine élaborées par PEO.

Pour les essais à sec, nous obtenons une loi du type de celle donnée par la relation I-2 avec des valeurs du facteur  $n$  égales à 0,66 pour les traitements sans arc et à 0,5 pour les traitements avec arcs.

Pour les essais réalisés avec des couches imprégnées d'électrolyte, on constate une diminution des valeurs de  $V_b$  et  $E_b$  de plus d'un ordre de grandeur par rapport à celles de ces mêmes couches analysées à sec. Pour l'essai imprégné réalisé sur une couche obtenue par un traitement sans arc, nous obtenons une loi du type de celle donnée par la relation I-2 avec une valeur du facteur  $n$  égale à 0,64. Ceci nous laisse penser que le mécanisme physique du claquage doit être similaire à sec et sous immersion dans l'électrolyte d'élaboration. Par contre, cette loi n'est pas vérifiée sur les couches obtenues par un traitement avec arcs. Nous obtenons même des valeurs nulles de  $V_b$  pour une couche de 5 micromètres élaborée par un procédé avec arcs.

## 4.2- Claquage en milieu électrolytique.

Comme nous l’avons évoqué précédemment, le phénomène de claquage lors du procédé d’anodisation a été mis évidence depuis fort longtemps. Cependant, comme il est généralement nécessaire d’éviter le claquage pour un fonctionnement optimal des procédés d’anodisation, ce phénomène n’a que très peu été étudié en milieu électrolytique. Etant donné le contexte de l’anodisation, les études portent essentiellement sur le claquage anodique.

Les processus de claquage dans des isolants flanqués par des contacts métalliques (milieu sec) présentent des similitudes avec les processus de claquage durant l’oxydation électrolytique : apparition d’étincelles lumineuses, dommages provoqués par la décharge sous forme de pores et de microfissures etc... Cependant, le claquage en milieu électrolytique présente des caractéristiques et des particularités qui lui sont propres. Ainsi, on peut noter :

- La présence d’un contact électrolytique, qui va jouer le rôle de la deuxième électrode (contre-électrode), est associée à des réactions électrochimiques d’oxydoréduction se déroulant soit à l’interface avec la couche d’oxyde soit dans l’électrolyte.
- L’interface entre l’électrolyte et la couche d’oxyde n’est pas fixe et elle est en mouvement permanent (développement de la couche d’oxyde).
- Les ions constituant la couche d’oxyde sont en mouvement et des flux ioniques entrent (anion) et sortent (cations) de la couche d’oxyde en permanence.
- Des évolutions gazeuses liées à l’électrolyse de l’eau se produisent à l’interface oxyde-électrolyte.

Il convient de remarquer ici qu’historiquement les auteurs distinguent le « first spark voltage » de la tension de claquage [Iko1]. En conditions galvanostatiques, la tension de formation<sup>5</sup> augmente linéairement avec le temps. La valeur de tension obtenue lorsque la première étincelle apparaît est appelée « first spark voltage ». Suivant le couple électrolyte-métal utilisé, la tension de formation peut continuer ou non à augmenter (avec une pente différente ou non) avec le temps. Dans le cas où elle augmente, la valeur maximale de tension obtenue est appelée tension de claquage. La différence entre ces deux valeurs de tension peut atteindre une centaine de volts [Iko2]. Il faut donc être très prudent dans l’utilisation des

---

<sup>5</sup> En anodisation, la tension de formation est la somme de la tension appliquée et des chutes de potentiel aux interfaces électrolyte-couche d’oxyde et couche d’oxyde-métal. En ce qui nous concerne, il est possible de négliger ces chutes de potentiel étant données les valeurs de tension très élevées utilisées [Ove].

données de la littérature sur les films anodiques car la distinction entre ces deux tensions n’est pas toujours très claire.

Lors de l’analyse des différents modèles de claquage en milieu électrolytique, nous essaierons de voir dans quelle mesure il serait possible d’expliquer les mécanismes de claquage dans le procédé d’oxydation par plasma électrolytique.

#### 4.2.1-Théories de l’avalanche électronique

La première tentative de développement d’une théorie sur le claquage en milieu électrolytique a été faite par Wood et Pearson [Woo] en 1967. Ces auteurs ont étudié l’influence de la nature du métal à traiter et de la concentration de l’électrolyte sur la tension de claquage.

L’idée que le claquage apparaisse lorsqu’une épaisseur critique de la couche d’oxyde est atteinte par anodisation classique a amené certains auteurs [Woo, Vij] à postuler que l’avalanche électronique est le mécanisme responsable du claquage de la couche d’oxyde en milieu électrolytique. Des électrons sont injectés depuis l’électrolyte par le biais de réactions électrochimiques dans la couche d’oxyde. Ces électrons primaires sont à l’origine du phénomène d’avalanche qui provoque le claquage.

Plus tard, Yahalom [Yah3] a démontré la difficulté de l’électrolyte à fournir des électrons. Il postule qu’ils sont originaires des décharges électroniques sporadiques à certains endroits de la couche d’oxyde.

En 1976, Ikonopisov [Iko1] fut le premier à développer une théorie quantitative sur le claquage de diélectriques en milieu électrolytique. Son modèle est basé sur la théorie développée par Forlani et Minnaja [For1, For2] pour des isolants flanqués par des contacts métalliques en milieu sec. Selon Ikonopisov, la contribution principale à la densité de courant totale  $J$  durant la formation de couches barrières est ionique ( $J_i$ ). La densité de courant totale dépend du champ électrique appliqué ( $E$ ) et de la température  $T$ . Cette dépendance  $J_i(E, T)$  est décrite par l’équation de Young :

$$J_i = A_i \exp\left(-\frac{B_i}{kT}\right) \exp\left(\frac{\alpha_i E - \beta_i E^2}{kT}\right) \quad 1-3$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  sont des constantes qui dépendent de la nature de substrat. Ikonopisov considère que cette composante ionique du courant ne joue pas un rôle direct dans le claquage diélectrique, mais qu’elle assure toutefois la croissance de la couche jusqu’à ce que la tension de claquage ( $V_B$ ) soit atteinte. Le contact électrolytique ne

fournit pas seulement des ions pour l'oxydation mais il permet l'injection d'électrons dans la bande de conduction de l'oxyde, que ce soit par effet Schottky ou par effet Fowler-Nordheim. L'accélération des électrons par le champ électrique appliqué se traduit par une énergie  $U_m$  permettant de libérer des électrons secondaires par ionisation, et conduisant finalement à l'avalanche électronique. La production d'une avalanche a pour effet d'augmenter la densité de courant électronique ( $J_e$ ). L'équation qui donne l'évolution de la densité de courant électronique en fonction de l'épaisseur de couche d'oxyde formée ( $d$ ), est :

$$J_e(d) = J_e(0) \exp\left(\frac{r e E d}{U_m}\right) \quad 1-4$$

Où  $J_e(0)$  est la densité de courant électronique injectée à l'interface électrolyte-couche d'oxyde (elle dépend du champ appliquée  $E$ , de la température  $T$ , de la résistivité, de la conductivité de l'électrolyte et de la nature du substrat),  $r$  est une constante de recombinaison électron-trou  $< 1$  et  $e$  est la charge de l'électron. Lorsque la tension atteint la valeur de claquage  $V_B = E.d_B$  ( $d_B$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde au moment du claquage), la densité de courant électronique sera donnée par  $J_e(d_B) = J_B$  et l'équation générale de la tension de claquage sera alors :

$$V_B = \frac{U_m}{r e} [\ln J_B - \ln J_e(0)] \quad 1-5$$

Selon Ikonopisov, la tension de claquage  $V_B$ , dépend de plusieurs paramètres dont la concentration et la résistivité de l'électrolyte (équation I.17), la densité de courant et le champ électrique, ainsi que la température (équation I.18)

$$V_B = a_B + b_B \log \rho \quad 1-6$$

$$V_B = \alpha_B + \frac{\beta_B}{T} \quad 1-7$$

Dans ces relations,  $\rho$  est la résistivité de l'électrolyte,  $a_B$  et  $b_B$  sont des constantes qui dépendent de la concentration de l'électrolyte, de la densité de courant, de la nature de l'anode et de la température,  $\alpha_B$  et  $\beta_B$  sont des constantes positives qui dépendent de la conductivité et de la concentration de l'électrolyte, de la nature de l'anode et du champ électrique. La dépendance de la tension de claquage avec la résistivité de l'électrolyte pour différents matériaux est avérée d'un point de vue expérimental (fig. I-26). Par contre, la relation liant la tension de claquage à la température n'est pas très conforme à l'expérience qui ne prévoit pas de dépendance de  $V_B$  avec la température.



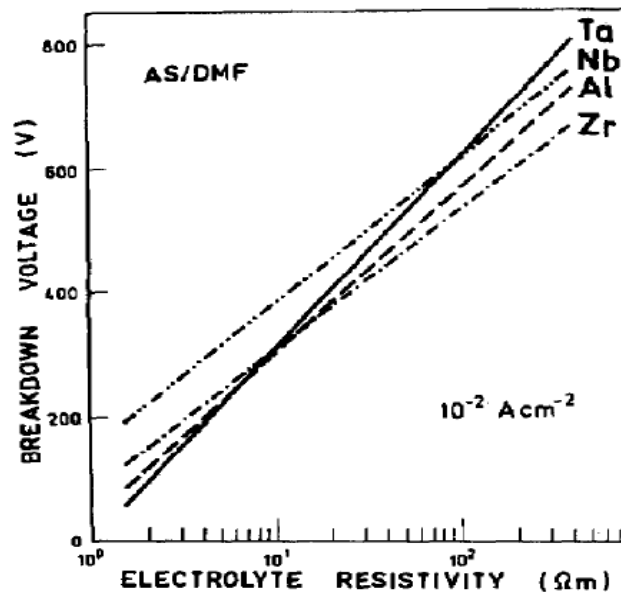


Figure I-26 : Evolution de la tension de claquage en fonction de la résistivité de l'électrolyte pour différents matériaux dans une solution de silicate d'ammonium et de diméthylformamide (AS/DMF) [Iko2].

Kalra *et al.* [Kal2] ont étudié l'effet de la concentration, de la composition et de la résistivité de l'électrolyte sur la tension de claquage suivant le modèle d'Ikonopisov. Ils ont trouvé que la densité de courant électronique  $J_0$  est le principal facteur contribuant à la diminution de la tension de claquage lorsque la concentration de l'électrolyte augmente. D'autre part, Inho Han *et al.* [Han] ont montré que la dépendance entre la tension de claquage et les caractéristiques de l'électrolyte (variation de la concentration de KOH sur une anode en titane) est en bon accord avec le modèle d'Ikonopisov.

Un modèle similaire, basée lui aussi sur la théorie de l'avalanche électronique a été développé par le groupe de Klein [Kad, Kle]. En mesurant le taux des événements de claquage sous la forme d'étincelles lumineuses et d'impulsions de courant pour différents champs électriques, ils ont calculé les paramètres déterminant la formation de l'avalanche électronique tels que le coefficient d'ionisation, le libre parcours moyen des collisions électron-phonon, la taille d'avalanche etc... Le modèle utilisé pour calculer ces paramètres est identique à celui de Klein pour le claquage dans les isolants en milieu sec.

Selon Albella *et al.* [Alb3] les modèles de Klein et Ikonopisov présentent un certain nombre de problèmes. En effet, ces modèles considèrent l'électrolyte comme étant une électrode métallique et que l'injection des électrons se fait par le mécanisme de Schottky ou Fowler-Nordheim. De plus, ces modèles ne donnent pas une explication adéquate en ce qui concerne l'influence de l'électrolyte sur les caractéristiques du claquage.

Albella *et al.* [Alb1, Alb2] ont développé un modèle alternatif qui suppose que les électrons primaires de l’avalanche sont générés à l’interface électrolyte-oxyde à partir des électrons libérés par des espèces électrolytiques incorporées dans l’oxyde. Ces espèces électrolytiques se comportent comme des centres d’impuretés à proximité de la bande de conduction de l’oxyde de sorte qu’elles jouent le rôle de sources d’électrons. Les électrons sont libérés de ces centres par le mécanisme de Poole-Frenkel. Ils sont ensuite accélérés par le champ électrique appliqué et ils se multiplient en avalanche jusqu’à ce qu’ils atteignent l’anode ; le claquage apparaît lorsque le courant d’avalanche atteint une valeur critique égale à une certaine fraction du courant imposée. La continuité du courant à travers l’oxyde est implicitement assurée soit par la recombinaison électron-trou avec les électrons injectés à l’interface électrolyte-oxyde, soit par la dérive des trous vers la cathode ou à travers des décharges à l’interface oxyde-électrolyte.

Yerokhin *et al.* [Yer5] ont regroupé tous les mécanismes connus, susceptibles d’expliquer le claquage lors du processus d’oxydation par plasma électrolytique. L’idée que le claquage est provoqué par un mécanisme d’avalanche électronique a été réfutée par Yerokhin pour deux raisons. La première raison est liée à la nécessité d’une variation proportionnelle de la tension de claquage avec l’épaisseur, ce qui n’est pas observé en PEO. Nous pensons que l’analyse de Yerokhin n’est pas correcte car d’une part, l’évolution de l’amplitude de la tension n’est analysée qu’en fonction du temps sans prendre en compte la variation de l’épaisseur des couches et d’autre part, c’est la tension de claquage et non pas l’amplitude de la tension appliquée qui doit varier proportionnellement avec l’épaisseur. La deuxième raison est liée à la durée de vie des micro-décharges qui est de l’ordre de quelques millisecondes ( $\leq 7,5\text{ms}$ ) d’après l’analyse de la littérature effectuée par Yerokhin *et al.* [Yer5]. Or cette durée de vie est deux fois supérieure à celle d’une avalanche électronique. Nous verrons dans notre travail que cet argument n’est pas correct car la durée de vie des micro-décharges peut être plus courte (de l’ordre de quelques microsecondes).

#### **4.2.2-Modèle d’une décharge en milieu gazeux dans les micropores de la couche d’oxyde**

Un deuxième modèle, développé dans les années 1980 et 1990 par des chercheurs russes [Zhu, Kry, Mag, Bak], a été discuté par Yerokhin *et al.* [Yer5]. Ce modèle considère que chaque micro-décharge correspond à une décharge gazeuse qui se produit dans les micropores de la couche d’oxyde. Magurova et Timoshenko [Mag] ont assimilé ces décharges à une

décharge couronne de type pointe-plan où l’interface bulle de gaz-électrolyte joue le rôle du plan et le fond du pore joue le rôle de la pointe. Yerokhin et ses collaborateurs réfutent ce modèle pour la raison suivante : la taille des pores et celle des décharges devraient être du même ordre de grandeur, ce qui n’est pas le cas selon les mesures effectuées (le diamètre des décharges mesurées est d’environ 100  $\mu\text{m}$ , alors que le diamètre des pores varie entre 5 et 25  $\mu\text{m}$ ). L’argument de ces auteurs nous paraît discutable, le diamètre des décharges mesuré par caméra pouvant ne pas correspondre à la taille réelle d’une décharge. En effet, la diffusion de la lumière de la décharge dans l’électrolyte peut contribuer à en augmenter le diamètre apparent. De plus, le diamètre des pores mesuré après traitement peut ne pas correspondre au diamètre d’une décharge car la croissance de la couche d’oxyde peut provoquer une diminution du diamètre des pores.

#### 4.2.3-Modèle d’électrolyse par décharge luminescente de contact

Hickling et Ingram [Hic] ont été à l’origine de l’étude de l’électrolyse par décharge luminescente de contact. Au cours d’une expérience d’électrolyse, ils ont observé une décharge luminescente et la formation d’une fine gaine de vapeur autour d’une anode en platine polarisée à une tension supérieure à 450 V. Yerokhin *et al.* [Yer5] proposent que les bulles des gaz dégagées lors du processus d’oxydation par plasma électrolytique sur une anode d’aluminium jouent le rôle de la fine gaine de vapeur du modèle de Hickling et Ingram. L’initiation de la décharge dans les deux cas (électrolyse et PEO) serait due à l’émission d’électrons de la surface de l’électrolyte (cathode partielle) dans la phase gazeuse plutôt que due au claquage du film diélectrique (couche d’oxyde). Sous l’effet du champ électrique élevé, certains électrons libres peuvent apparaître à l’interface oxyde-électrolyte par ionisation des anions et des molécules d’eau. Ces électrons participent à des séries de réactions avec l’eau pour former de l’oxygène et de l’hydrogène assurant ainsi les conditions nécessaires pour maintenir un environnement de décharges stable.

L. Wang *et al.* [Wan3] ont développé un modèle similaire à celui de la décharge luminescente de contact dont le principe est illustré sur la figure I-27. La première étape du traitement (fig. I-27a) est caractérisée par la formation d’une fine couche d’oxyde par anodisation classique et le dégagement d’une grande quantité de petites bulles de gaz. Selon Wang *et al.*, la fine couche d’oxyde présente des défauts et des éléments dopants provenant de l’incorporation des espèces électrolytiques. Durant la deuxième étape du traitement (fig. I-27b), une couche de bulles est créée suite à l’augmentation du nombre de bulles de gaz dans l’électrolyte. Les

anions électrolytiques se positionnent à la surface de cette couche de bulles et forment de nombreuses microrégions à fort champ électrique sur l’électrode de travail (anode). Les gaz dans la couche de bulles s’ionisent et la couche de bulles claque sous l’effet des microrégions à fort champ électrique. Après le claquage de la couche de bulles (fig. I-27c), les décharges se produisent tout d’abord là où les dopants et les défauts existent. Les décharges continuent à se produire dans les zones où l’épaisseur de la couche d’oxyde est faible (fig. I-27d). Durant cette étape, le gaz est principalement de l’oxygène qui peut être produit soit par des réactions électrochimiques, soit par la dissociation de l’eau dans le plasma.

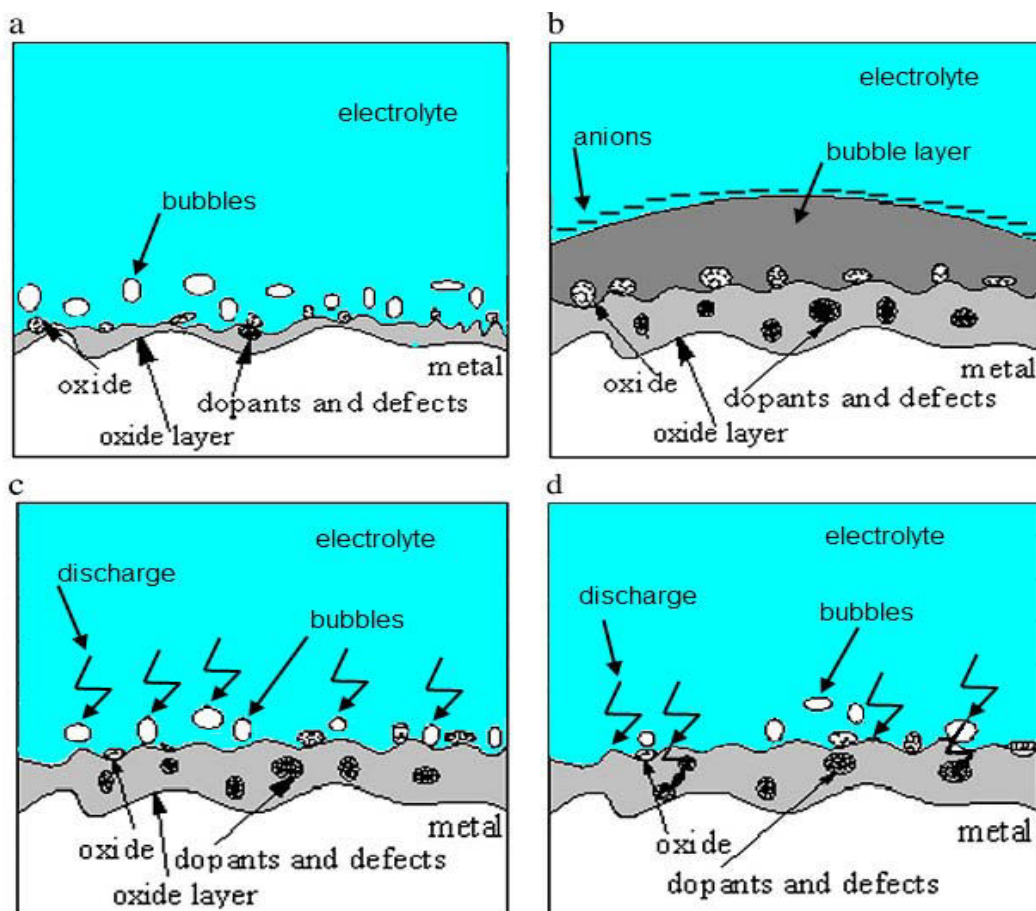


Figure I-27 : Schéma illustrant le modèle de décharge durant le procédé d'oxydation par plasma électrolytique proposé par L. Wang et al. [Wan3].

#### 4.2.4-Modèle hybrides

Selon Hussein *et al.* [Hus], un modèle ne peut à lui seul expliquer le mécanisme des décharges en PEO. A partir d'analyses effectuées par spectroscopie d'émission optique, ils proposent un modèle hybride qui distingue 3 types de décharges :

- Les décharges à l'interface métal-oxyde (micro-décharges de type B les plus intenses), dont le mécanisme est l'avalanche électronique, qui claquent la couche d'oxyde en

provoquant des canaux de fusion bien localisés (fig. I-28). L’aluminium est fondu sous l’effet de la température et du champ électrique appliqué et est éjecté depuis l’interface substrat-couche d’oxyde vers la surface de la couche où il est rapidement refroidi par l’électrolyte.

- Deux types de décharges à l’interface oxyde-électrolyte, dont l’origine est le claquage des gaz dans les micropores de la couche d’oxyde (fig. I-28). Le premier type de décharge (type A) se produit dans des petits trous au voisinage de la surface de la couche d’oxyde. Le deuxième type de décharges (type C) se développe sous la surface de la couche d’oxyde, dans des micropores relativement profonds.

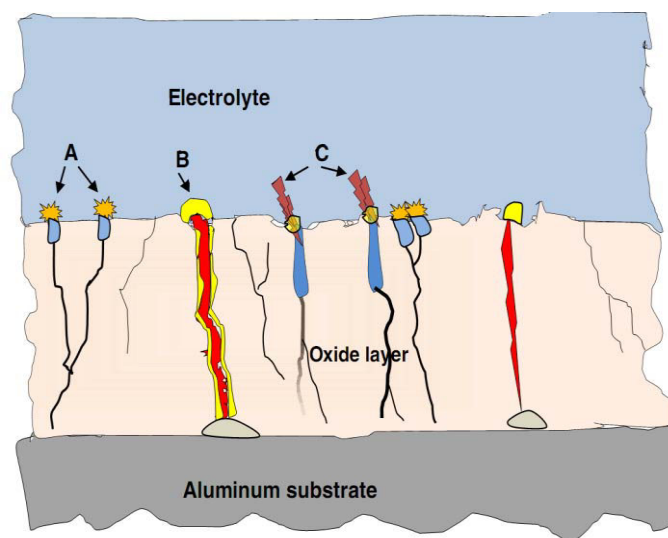


Figure I-28 : Schéma illustrant le modèle de décharge durant le procédé d’oxydation par plasma électrolytique proposé par R. O. Hussein et al. [Hus].

## 5- Conclusion

Après avoir rappelé le principe de l’oxydation par plasma électrolytique et présenté son intérêt d’un point de vue industriel, nous avons orienté notre étude bibliographique principalement sur trois aspects :

- L’influence de certains paramètres opératoires sur les propriétés des couches d’oxyde formées. Parmi ces paramètres influents, la nature de la source d’alimentation électrique apparaît comme essentielle. L’utilisation d’un générateur de courant alternatif ou bipolaire doit être privilégiée. La possibilité d’ajuster les paramètres de l’alimentation

(amplitude des courants anodique et cathodique, fréquence) offre une versatilité plus importante et permet un meilleur contrôle du procédé.

- La caractérisation des micro-décharges est probablement l’aspect le moins traité dans la littérature scientifique. Seuls quelques travaux à ce sujet ont été publiés et le champ d’investigation reste ouvert.
- En ce qui concerne les mécanismes à l’origine des micro-décharges. Nous avons tout d’abord traité des différents mécanismes de claquage des diélectriques en milieu sec. La bonne compréhension de ce claquage peut en effet permettre de mieux appréhender ce qui se passe en milieu électrolytique. Différents modèles de claquage ont été proposés, sans que les mécanismes associés à l’oxydation par plasma électrolytique puissent aisément être attribués à l’un ou l’autre de ces modèles.

Ainsi, à l’issue de cette étude bibliographique, il apparaît que si l’oxydation par plasma électrolytique peut suppléer avantageusement aux procédés d’anodisation, cette technique reste complexe dans ses mécanismes. De nombreux aspects et phénomènes restent encore peu ou mal compris voire inconnus. C’est en particulier le cas des mécanismes gouvernant les micro-décharges. De même, malgré un certain nombre de travaux rapportés dans la littérature scientifique, les processus conduisant à la formation des couches sont encore mal compris.

Dans la suite de ce mémoire, nous nous attacherons à approfondir la caractérisation des micro-décharges en liaison avec les résultats obtenus en termes de croissance des couches d’oxyde. A partir de ces études, nous tenterons de développer un modèle de formation des micro-décharges dans le procédé d’oxydation par plasma électrolytique.



# **Chapitre II :**

## **considérations expérimentales**





## 1- Introduction

Au cours de ce travail, les traitements d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) ont été réalisés dans une cellule de traitement développée au sein de l'Institut Jean Lamour et installée dans les locaux de la halle des matériaux à l'EEIGM.

L'objet de ce chapitre est de préciser succinctement les caractéristiques des différents éléments constitutifs de l'installation expérimentale. Nous présenterons tout d'abord la cellule de traitement et les éléments qui la composent. Nous décrirons ensuite les moyens d'investigation que nous avons mis en œuvre. Nous marquerons une distinction entre les techniques permettant le diagnostic des micro-décharges en temps réel (ombroscopie, imagerie rapide, spectroscopie d'émission optique) et celles permettant la caractérisation physico-chimique des couches d'oxyde obtenues après traitement (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et analyse chimique par EDX).

## 2- L'installation de traitement

La figure II-1 représente l'installation que nous avons utilisée pour réaliser les traitements d'oxydation micro-arc. Elle se compose de :

- 1 générateur de courant piloté par un ordinateur via une liaison RS232,
- 1 cuve remplie d'un électrolyte,
- 3 électrodes reliées au générateur ; une constitue l'échantillon à traiter, les deux autres servent de contre-électrodes,
- 1 circuit de refroidissement.

Dans la suite de ce paragraphe, nous détaillons point par point l'ensemble de ces éléments constituant la cellule de traitement.

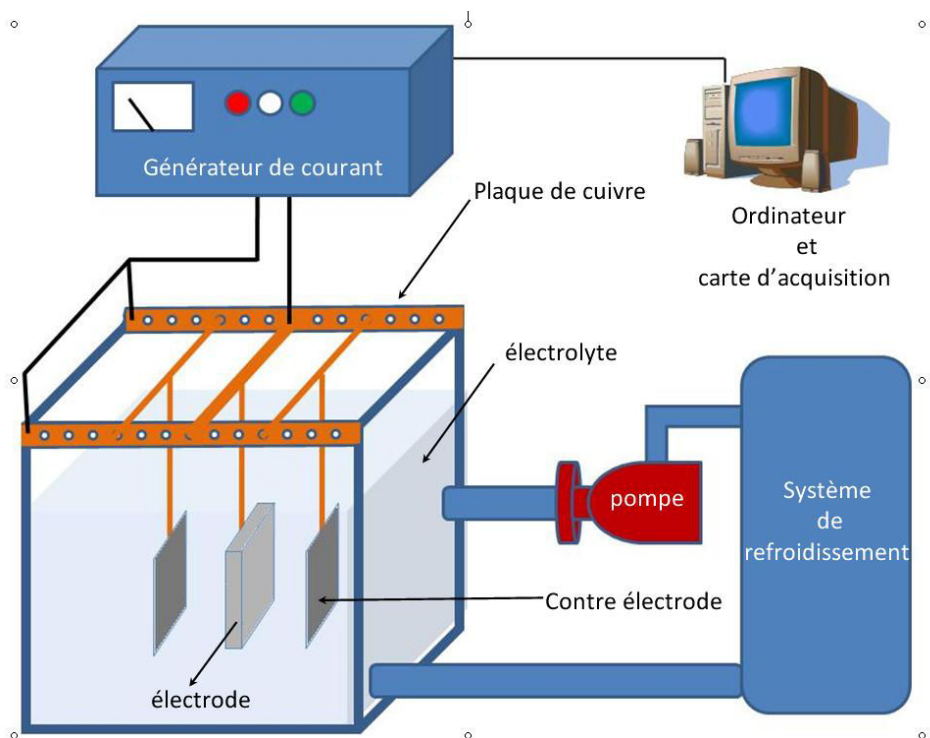
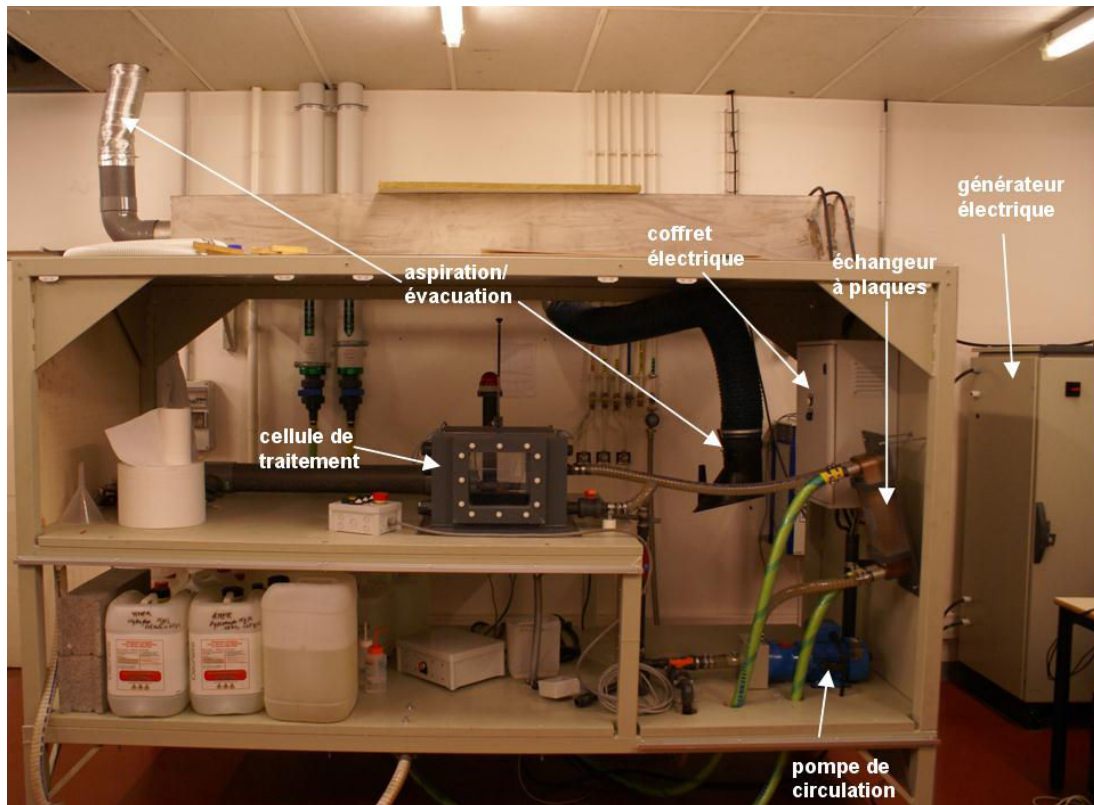


Figure II-1 : Photographie (haut) et représentation schématique (bas) de l'installation utilisée pour réaliser les traitements par oxydation par plasma électrolytique.

## 2.1- Le générateur de courant

Le générateur utilisé a été développé par la société Ceratronic. Il s'agit d'un générateur de courant bipolaire dont l'intérêt principal réside dans le choix de la forme temporelle du courant imposé. En effet, outre les paramètres d'amplitude du courant, l'expérimentateur peut ajuster tous les paramètres temporels tels qu'ils sont présentés schématiquement sur la figure II-2. Ces ajustements sont accessibles dans une certaine gamme de fonctionnement précisée dans le tableau II.1.

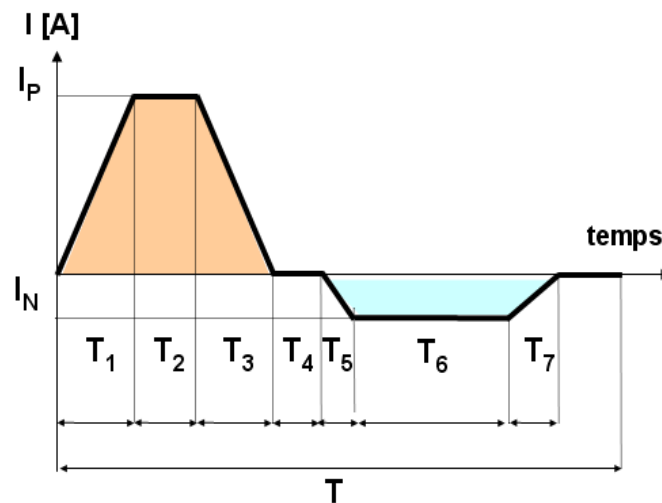


Figure II-2 : Représentation schématique de la forme du courant utilisé au cours de l'étude.

Paramètre	Définition	Min	Max
$I_P$ (A)	Amplitude du courant positif	1	35
$I_N$ (A)	Amplitude du courant négatif définie par R	1	35
R	$I_N/I_P$	0.01	2.5
F (Hz)	Fréquence	100	1000
$T_1$ ( $\mu$ s)	Durée du front montant du courant positif	300	$T = \sum T_i$
$T_2$ ( $\mu$ s)	Durée du palier de courant positif	100	$T = \sum T_i$
$T_3$ ( $\mu$ s)	Durée du front descendant du courant positif	100	$T = \sum T_i$
$T_4$ ( $\mu$ s)	Durée du palier à courant nul	100	$T = \sum T_i$
$T_5$ ( $\mu$ s)	Durée du front descendant du courant négatif	100	$T = \sum T_i$
$T_6$ ( $\mu$ s)	Durée du palier de courant négatif	100	$T = \sum T_i$
$T_7$ ( $\mu$ s)	Durée du front montant du courant négatif	100	$T = \sum T_i$

Tous les traitements ont été réalisés en régime électrique galvanostatique (régime d’asservissement à courant constant). Dans ce régime, et comme le montre la figure II-3, la tension s’adapte en permanence afin de maintenir une amplitude de courant constante au cours du traitement. Contrairement à un régime potentiostatique (régime d’asservissement à tension constante) où l’augmentation progressive de la couche d’oxyde électriquement isolante conduirait inévitablement à une diminution, voire une extinction du courant, le régime galvanostatique assure la présence des micro-décharges pendant toute la durée du traitement, condition nécessaire au traitement PEO [Bro].

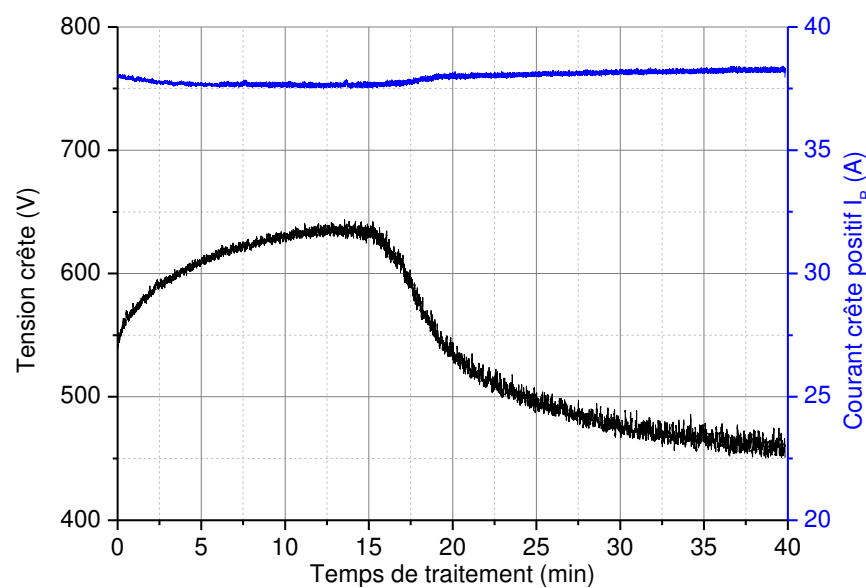


Figure II-3 : Exemple d’évolution de la tension crête positive et du courant crête positif ( $I_p$ ) en fonction du temps de traitement en régime galvanostatique.

Comme nous l’avons précisé au chapitre précédent, le choix des paramètres électriques que nous venons de définir a une forte influence sur le procédé et les propriétés des couches élaborées [Mec1]. En particulier Mécuson [Mec1] a clairement identifié le paramètre  $r = q_p/q_n$ , (quotient des quantités de charges positive et négative), comme un paramètre de grande influence sur le traitement PEO.

$$r = \frac{q_p}{q_n} \quad q_p = \int_0^{T_1+T_2+T_3} i \cdot dt \quad q_n = \int_{T_1+T_2+T_3}^r i \cdot dt$$

Par une étude systématique, le même auteur a montré qu’il est possible d’obtenir deux régimes de traitement différents selon la valeur de  $r$ . Le premier, dénommé régime d’arcs à cause de l’apparition d’arcs violents et destructeurs après un certain temps du traitement, est le

régime de fonctionnement "conventionnel" habituellement rencontré dans le domaine de l'oxydation par plasma électrolytique. Selon Mécuson [Mec1], il est généralement obtenu pour des valeurs de  $r$  supérieures à 1. Le second régime, dénommé régime d'autorégulation, est caractérisé par une phase où la densité surfacique, l'intensité et la taille des micro-décharges diminuent fortement, celles-ci ne pouvant alors être observées que dans l'obscurité. Si les causes de ce régime de fonctionnement obtenu pour des valeurs de  $r$  inférieures à l'unité restent encore inconnues, l'incidence de ce régime sur les caractéristiques des couches d'oxyde élaborées est assez remarquable par comparaison avec le régime d'arcs. En effet, les couches formées en régime d'autorégulation sont plus homogènes, plus denses et présentent moins de défauts que celles obtenues en régime d'arc (fig. II-4). L'interface avec le substrat est également plus régulière.

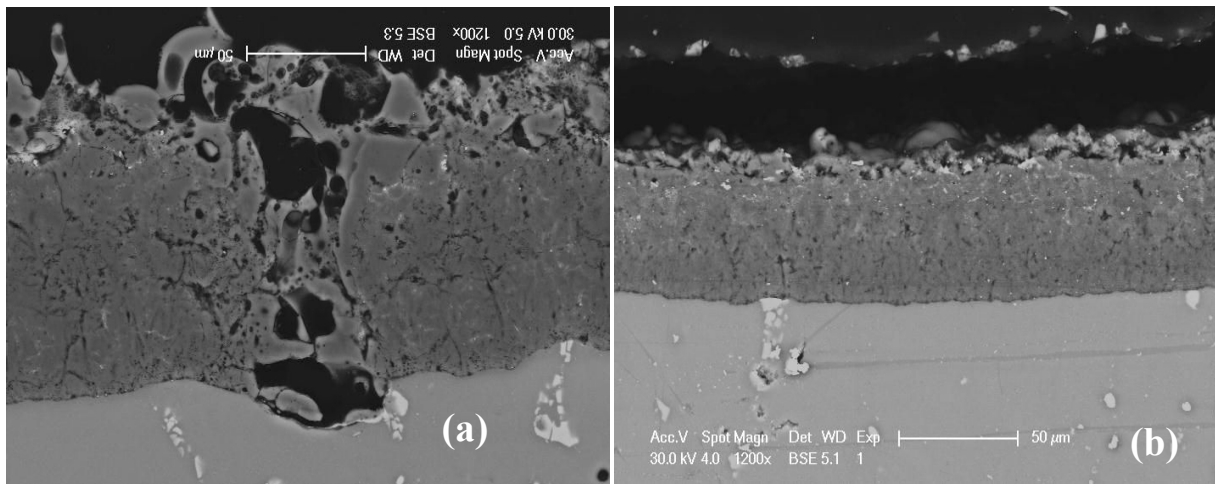


Figure II-4 : Micrographies MEB de coupes transverses sur des couches d'oxyde obtenues par PEO sur un alliage Al 2214 avec un courant anodique de 35 A. (a) régime d'arcs ; (b) régime d'autorégulation.

Les valeurs de tension et de courant peuvent être visualisées et enregistrées à tout instant du traitement grâce à une carte d'acquisition (Keithley KPCI 3102) pilotée par ordinateur. La résolution de la carte d'acquisition est de 20  $\mu$ s ce qui offre la possibilité d'observer les variations de tension et de courant sur une période T avec une grande précision comme le montre les oscillogrammes de la figure II-5.

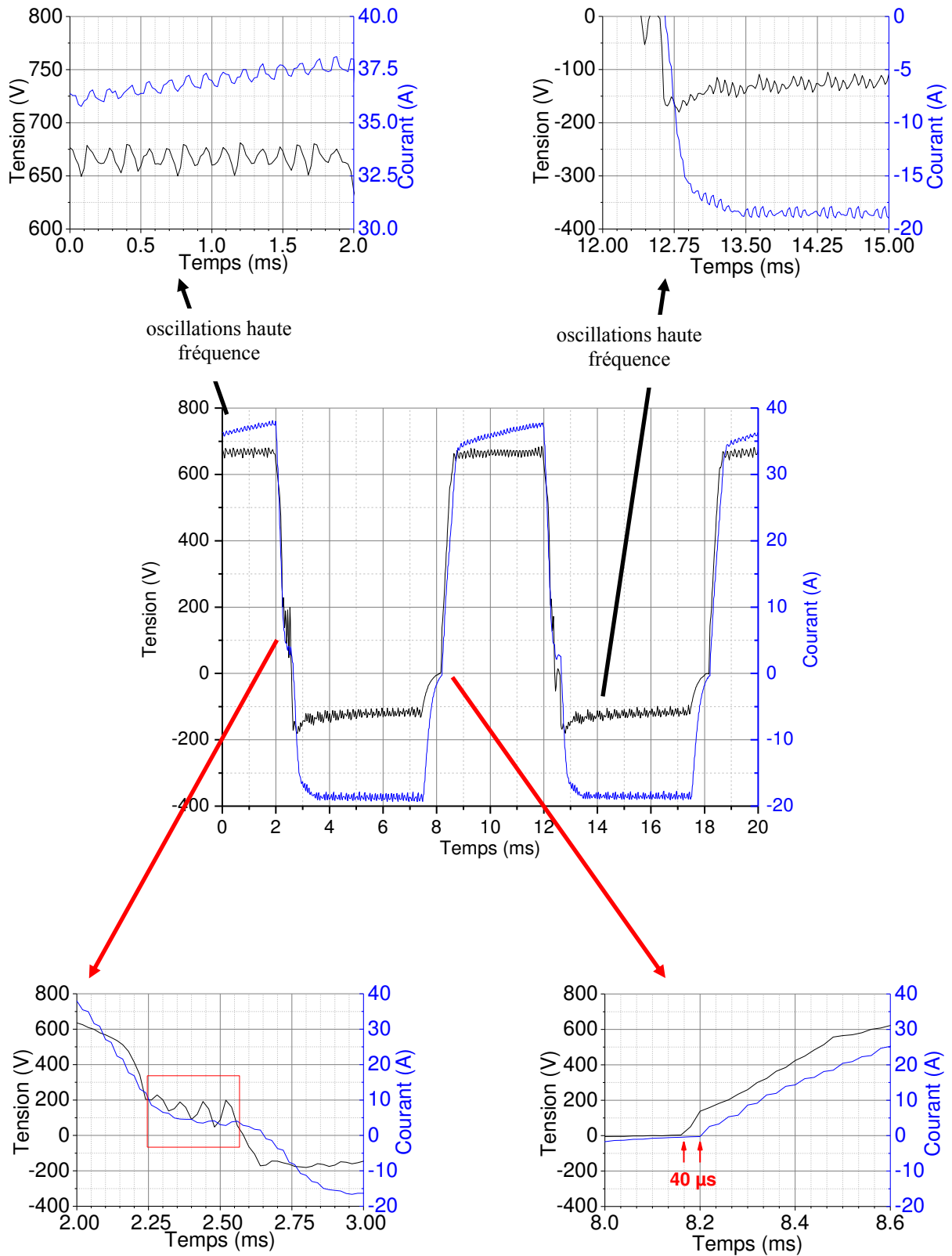


Figure II-5 : Oscillogrammes montrant l'évolution des signaux de tension et de courant sur 2 périodes.

Quelques observations peuvent d'ores et déjà être faites sur ces signaux :

- La tension et le courant sont quasiment en phase, ce qui laisse penser que, d'un point de vue électrique, le système serait plutôt résistif.
- Un pic de tension est observé durant le temps de descente du courant positif ( $T_3$ ). Ceci est vraisemblablement dû à une réponse du système qui tendrait à maintenir la valeur du courant lorsque celui-ci chute brutalement [Mec1].
- Pendant les paliers de courant positif ( $T_2$ ) et négatif ( $T_6$ ), le courant et la tension présentent des oscillations à haute fréquence et de faible amplitude. La fréquence de ces oscillations est plus faible pendant le palier positif (6 à 8,4 kHz) que pendant le palier de courant négatif (12 kHz). Des essais de connexion du générateur sur une charge purement résistive ont également révélé ce comportement oscillant. Ceci indique que ces oscillations sont intrinsèques au générateur et ne résultent pas d'un phénomène lié au procédé. Ces oscillations pourraient être dues à la régulation en courant, le système d'asservissement cherchant en permanence à maintenir le courant à la valeur de consigne.
- Le courant est en légère avance de phase d'environ  $40 \mu\text{s}$  par rapport à la tension. Afin de vérifier si ce léger déphasage est dû à la source de courant ou s'il traduit une caractéristique de l'ensemble électrolyte/oxyde/métal, nous avons réalisé des mesures de courant et de tension en connectant la sortie du générateur sur une charge purement résistive. Cette mesure (fig. II-6) met clairement en évidence le même déphasage qui est donc une caractéristique propre au générateur de courant.

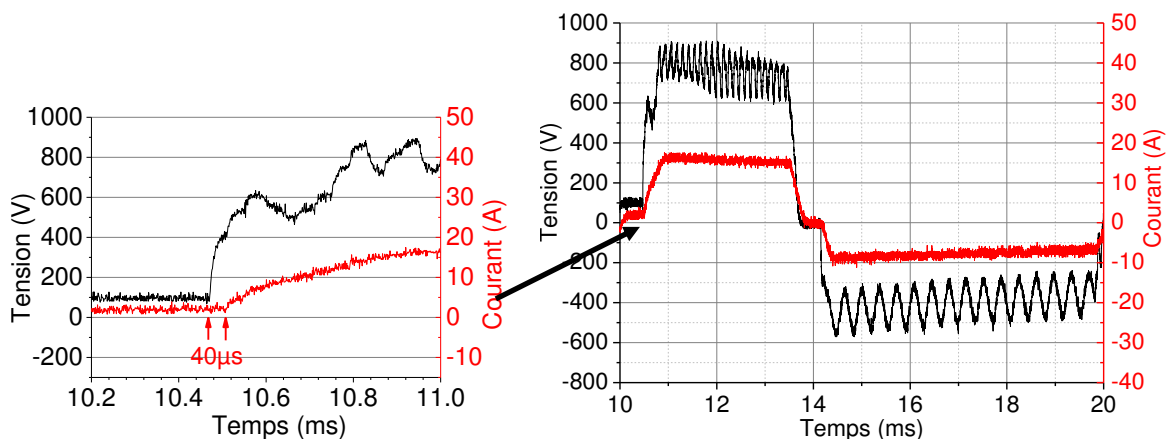


Figure II-6 : Chronogrammes de courant et de tension mesurés sur une charge résistive de  $50 \Omega$ .



## 2.2- La cuve de traitement et le bain électrolytique

La cuve de traitement est de forme parallélépipédique de dimensions 30 x 40 x 30 cm<sup>3</sup>. Elle est fabriquée en PVC (poly-chlorure de vinyle), matériau connu pour résister à l'agression chimique du bain alcalin. Deux faces latérales opposées de la cuve sont munies de fenêtres en verre permettant l'observation de l'échantillon en cours de traitement ainsi que les mesures optiques et spectroscopiques (fig. II-1).

Lors d'un traitement, la cuve est remplie avec un bain électrolytique composé d'eau distillée dans laquelle est dissous de l'hydroxyde de potassium, KOH, (1 g.l<sup>-1</sup>) et du silicate de sodium, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (1.65 g.l<sup>-1</sup>). Notre but n'étant pas d'étudier l'influence de la chimie du bain sur le procédé, la formulation choisie correspond à celle citée dans les travaux antérieurs pour les alliages d'aluminium [Mec1, Kes, Hus, Wan3, But]. Le pH et la conductivité électrique du bain sont mesurés avant chaque traitement et, dans un souci de reproductibilité, un nouveau bain électrolytique est réalisé avant chaque campagne d'expériences, évitant ainsi l'influence de son vieillissement sur la croissance des couches d'oxyde. Le nombre d'échantillons ne dépasse pas 6 par campagne d'expériences.

Enfin, l'homogénéisation en température et en concentration du bain électrolytique est assurée par le circuit de refroidissement du bain que nous détaillerons dans la suite de ce paragraphe.

## 2.3- Les électrodes de travail

### 2.3.1-L'électrode échantillon

Les matériaux traités sont des alliages d'aluminium de type 2214 et 1050 dont la composition élémentaire est fournie dans les tableaux II.2 et II.3. Ils se présentent sous la forme de plaquettes de dimensions 50 x 30 x 6 mm<sup>3</sup>.

Dans l'attente de leur utilisation, les échantillons sont conservés dans un film d'huile protecteur. Avant le traitement, ils sont systématiquement nettoyés à l'acétone puis séchés.

<i>Tableau II.2 : Composition de l'alliage d'aluminium, Al 2214.</i>									
Elément	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr
(wt%)	base	3,9-5	0,2-0,8	0,4-1,2	0,3	0,5-1,2	0,25	0,15	0,1

<i>Tableau II.3 : Composition de l'alliage d'aluminium, Al 1050.</i>								
Elément	Al	Cu(%)	Mg(%)	Mn(%)	Fe(%)	Si(%)	Zn(%)	Ti(%)
(wt%)	base	0,05	0,05	0,05	0,4	0,25	0,07	0,05

### 2.3.2-Les contre-électrodes

La plupart des auteurs s'accordent sur le fait que des contre-électrodes ne sont pas nécessaires au procédé PEO. Toutefois, certaines études [Mec1, Kar] rapportent que la forme des contre-électrodes a une influence directe sur les propriétés des couches formées. D'après ces travaux, il est préconisé d'utiliser des contre-électrodes qui épousent la forme de l'échantillon à traiter dans le but de limiter les fuites de courant tout en permettant un traitement identique des deux faces de l'échantillon. Nous avons travaillé avec deux contre-électrodes planes de dimensions 200 x 200 x 1 mm<sup>3</sup>. Ces contre-électrodes sont disposées symétriquement de part et d'autre de l'échantillon. L'acier inoxydable (304L) utilisé initialement pour la réalisation des contre-électrodes a rapidement été remplacé par du titane afin d'éviter l'oxydation trop rapide de ces électrodes.

## 2.4- Le système de régulation de la température du bain électrolytique

Lors d'un traitement PEO, une importante quantité d'énergie due au passage de courant est libérée sous forme de chaleur à travers le bain électrolytique (quelques dizaines A/dm<sup>2</sup>). Il en résulte un échauffement progressif du bain ayant pour conséquence la modification des processus de croissance des couches d'oxyde. Nous avons exclu d'étudier ce paramètre opératoire au cours de ce travail. Afin de maintenir la température du bain électrolytique à une valeur constante pendant toute la durée du traitement, l'électrolyte circule, grâce à une pompe, dans un échangeur thermique à plaques permettant de réguler la température du bain électrolytique à une valeur de 12 °C. Notons que la circulation de l'électrolyte assure en outre une agitation permanente du bain et donc l'homogénéisation de sa composition et de sa température.

### 3- Techniques de caractérisation des couches élaborées

#### 3.1- Microscope optique

L'observation par microscopie optique a pour but d'identifier les différentes couches élaborées ainsi que les zones qui sont potentiellement endommagées (fig. II-7) et d'établir des corrélations entre l'aspect (couleur, porosité) et la morphologie des couches d'oxyde formées. Le microscope est couplé d'un logiciel d'analyse d'image (AnalySIS Five) qui permet d'effectuer des mesures d'épaisseur de la couche.

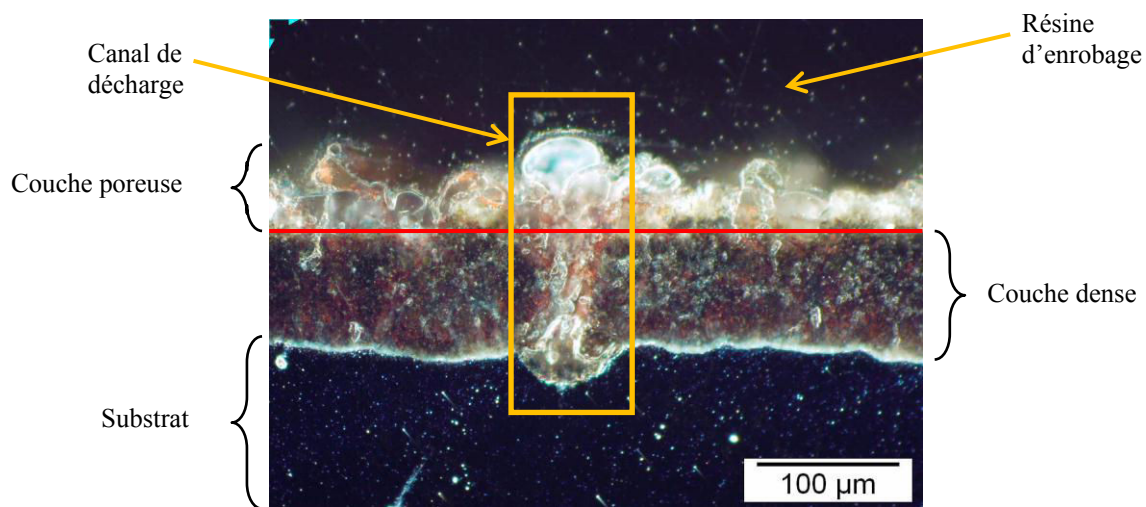


Figure II-7 : Micrographie optique d'un revêtement formé sur un substrat Al 2214 en régime d'arc.  $I_p = 35 A$  et pour 40 minutes de traitement.

#### 3.2- Microscopie électronique à balayage

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un microscope Phillips XLS 30 FEG. Préalablement aux observations par MEB, les échantillons sont enrobés à froid sous vide afin d'éviter un éventuel arrachage de la couche lors du polissage. Ce dernier est effectué en plusieurs étapes successives jusqu'à un polissage fin (1 µm). L'observation en coupe transversale nous permet de distinguer les différentes sous-couches formées et les défauts présents dans les couches (fig. II-8). Ces observations donnent également accès à la mesure de l'épaisseur de ces couches. La détermination de l'épaisseur moyenne de la couche a été faite de la façon suivante : sur une longueur de 25 mm d'une coupe en sens travers de l'échantillon, nous avons déterminé l'épaisseur moyenne de la

couche, à partir de 5 micrographies MEB prises en 5 positions équiréparties sur la longueur analysée. Pour chaque micrographie, l'épaisseur moyenne est déterminée à partir de 5 mesures d'épaisseurs. L'épaisseur moyenne de la couche correspond à la moyenne arithmétique de ces 5 valeurs moyennes.

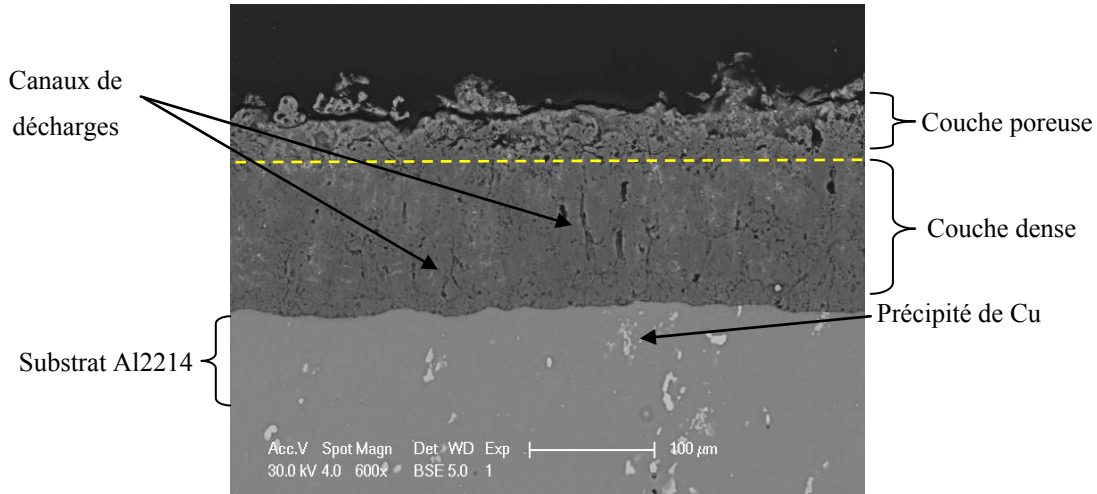


Figure II-8 : Micrographie électronique à balayage (mode BSE<sup>6</sup>) d'une coupe transverse d'une couche élaborée sur un alliage Al 2214.  $I_p = 35 A$ , et pour 40 min de traitement.

Le microscope électronique à balayage utilisé est également équipé d'un système d'analyse élémentaire à dispersion en énergie des rayons X (EDX) qui permet une analyse de la composition chimique des couches.

### 3.3- Mesure de rugosité

Les mesures de rugosité ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre SURFASCAN 3S utilisant un palpeur mécanique avec une pointe en diamant de rayon de courbure égal à  $2\mu\text{m}$ . La précision en altitude est de 100 nm. Les profils linéaires sont effectués sur une longueur de 4,9 mm avec un pas de  $8\mu\text{m}$ . Des mesures surfométriques ont également été réalisées sur des surfaces  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  avec des pas de  $4\mu\text{m}$  (en X) et  $16\mu\text{m}$  (en Y). Un logiciel de traitement de données « Mountains Map » permet de calculer tous les paramètres de rugosité obtenus sur un profil linéaire ainsi que sur une surface. Les paramètres de rugosité qui nous intéressent ( $R_a$  et  $S_a$ ) sont déterminés à partir des profils 1D (fig. II-9) ou 2D.

<sup>6</sup> BSE (Back Scattered Electrons) : Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Un tel mode donne le contraste chimique de l'échantillon.

$R_a$  est la moyenne arithmétique des écarts à la moyenne :

$$R_a = \frac{1}{l_b} \int_0^{l_b} |Z(x) - Z_m| dx \quad 2-1$$

où  $l_b$  est la longueur de base du profil  $Z(x)$  et  $Z_m$  est l'altitude moyenne du profil :

$$Z_m = \frac{1}{l_b} \int_0^{l_b} Z(x) dx \quad 2-2$$

$S_a$  est la moyenne arithmétique des écarts d'amplitude par rapport au plan moyen<sup>7</sup> défini par  $(V_1 + V_2)/A$ .

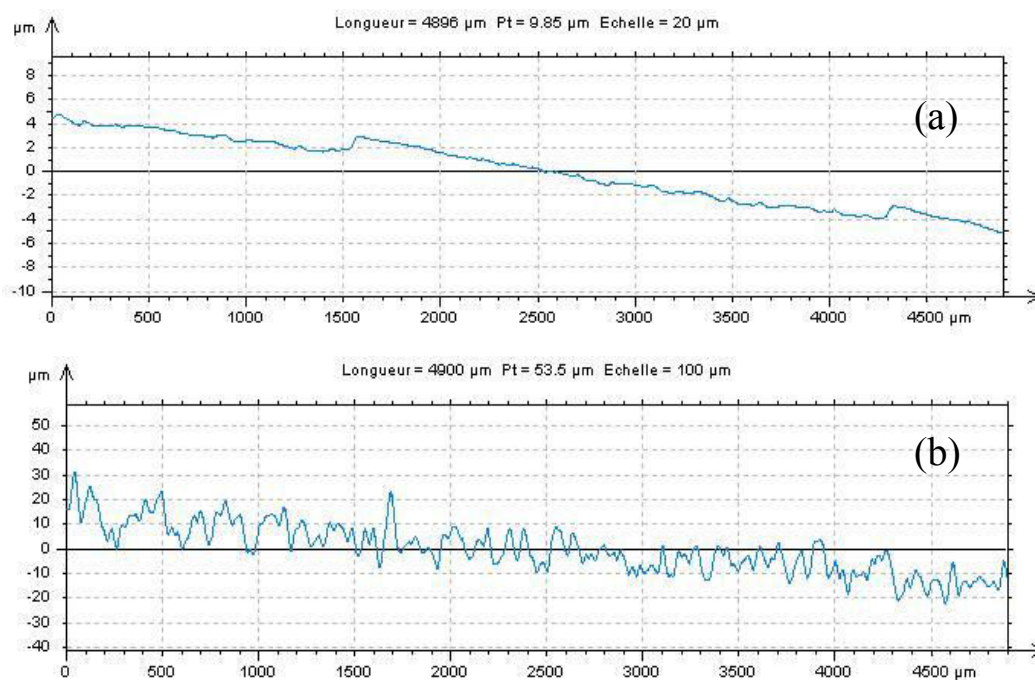


Figure II-9 : Exemples de profil 1D de rugosité obtenus avec une longueur balayée de 4,9mm et un pas de 8µm (a) échantillon Al 2214 non traité. (b) échantillon Al 2214 traité en régime d'autorégulation.  $I_p = 35 A$  ; 30 minutes de traitement.

<sup>7</sup> Plan moyen : plan de référence tel que le volume « plein des pics »  $V_1$  au-dessus de ce plan est égal au volume « vide des creux »  $V_2$  en dessous de celui-ci.  $A$  est l'aire du profil 2D.

## 4- Techniques de diagnostic du procédé pendant le traitement

### 4.1- Spectroscopie d'émission optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique est couramment utilisée pour le diagnostic des plasmas. Elle consiste en l'analyse spectrale de l'émission radiative issue d'un plasma. Elle permet d'identifier, de quantifier et de suivre l'évolution des espèces atomiques, moléculaires et radicalaires présentes dans le plasma. La SEO est appropriée aux besoins de notre étude à savoir la caractérisation des espèces actives dans les micro-décharges ainsi que leur évolution au cours du traitement.

Rappelons brièvement le principe physique sur lequel repose la SEO. Lorsqu'un atome (ou une molécule) se trouve dans un état excité d'énergie  $E_j$ , il peut, si toutes les règles de sélection quantiques sont respectées, relaxer son énergie par transition vers un niveau d'énergie  $E_i < E_j$  (fig. II-10). L'excédent d'énergie ainsi libéré donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie

$$h\nu_{ji} = E_j - E_i = \frac{hc}{\lambda_{ji}} \quad 2-3$$

où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $c$  la célérité de la lumière ( $c = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> dans le vide),  $\nu_{ji}$  la fréquence de la transition  $j \rightarrow i$  (s<sup>-1</sup>) et  $\lambda_{ji}$  la longueur d'onde du photon émis.

La longueur d'onde  $\lambda_{ji}$ , étant caractéristique de l'espèce excitée, l'analyse spectrale du rayonnement émis par le plasma permet ainsi d'identifier la nature de chaque espèce radiative présente dans le plasma.

L'énergie de chaque transition radiative étant quantifiée, la mesure du rayonnement conduit à un spectre discret composé de raies d'émission. L'intensité d'une de ces raies est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce responsable de l'émission à cette longueur d'onde c'est-à-dire de l'espèce considérée se trouvant dans l'état d'énergie  $E_j$ .

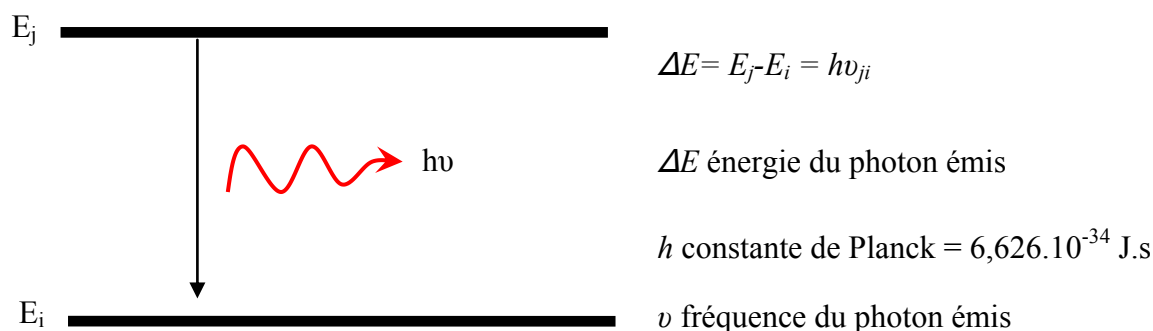


Figure II-10 : Principe de l'émission spontanée.

Pour réaliser nos mesures par SEO, nous avons utilisé un monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 550 équipé de trois réseaux de diffraction dont un réseau 100 traits/mm permettant l'acquisition instantanée de tout le spectre visible avec une résolution spectrale de 1 nm et un réseau 1200 traits/mm blasé à 500 nm conférant à l'instrument une résolution spectrale de 0,1 nm. La lumière émise par le plasma est collectée par une fibre optique multibrin et transportée jusqu'à l'entrée du monochromateur. La lumière diffractée par le réseau est collectée par un détecteur ICCD (Intensified Charge Coupled Device) permettant l'analyse de signaux lumineux de faible intensité.

L'ensemble des raies identifiées lors d'un traitement PEO est regroupé dans le tableau III.1 dans lequel figurent, pour chaque raie, la transition, les niveaux d'énergie correspondants et la longueur d'onde d'émission théorique.

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

Longueur d'onde théorique (nm)	Espèce	$E_i$ (eV)	$E_j$ (eV)	transition
279,5	Mg <sup>+</sup>	0	4,43	$^2S - ^2P^0$
280,3		0	4,42	
279,8	Mg <sup>+</sup>	4,43	8,86	$^2P^0 - ^2D$
285,2	Mg	0	4,35	$^1S - ^1P^0$
308,2	Al	0	4,02	$^2P^0 - ^2D$
309,3		0,01	4,02	
306,4 – 308,9	OH	~ 0,2	~ 3,7	$A^2\Sigma^+ (v=0) - X^2\Pi (v=0)$
324,8	Cu	0	3,82	$^2S - ^2P^0$
327,4		0	3,79	
334,5	Zn	4,08	7,79	$^3P^0 - ^3D$

358,7	Al <sup>+</sup>	11,85	15,3	<sup>3</sup> D – <sup>3</sup> F <sup>0</sup>
382,9	Mg	2,71	5,95	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> – <sup>3</sup> D
383,2				
383,8				
394,4	Al	0	3,14	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> – <sup>2</sup> S
396,2		0,01	3,14	
434	H <sub>γ</sub>	10,20	13,06	n = 2 – n = 5
448,1	Mg <sup>+</sup>	8,86	11,63	<sup>2</sup> D – <sup>2</sup> F <sup>0</sup>
466,3	Al <sup>+</sup>	10,60	13,26	<sup>1</sup> D – <sup>1</sup> P <sup>0</sup>
466,7	Al <sup>+</sup>	15,60	18,26	<sup>1</sup> P <sup>0</sup> – <sup>1</sup> S
472,2	Zn	4,03	6,66	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> – <sup>3</sup> S
481,1		4,08	6,66	
486,1	H <sub>β</sub>	10,20	12,77	n = 2 – n = 4
516,7	Mg	2,71	5,11	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> – <sup>3</sup> S
517,3				
518,4				
559,3	Al <sup>+</sup>	13,26	15,47	<sup>1</sup> P <sup>0</sup> – <sup>1</sup> D
589	Na	0	2,10	<sup>2</sup> S – <sup>2</sup> P <sup>0</sup>
589,6				
624,3	Al <sup>+</sup>	13,07	15,06	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> – <sup>3</sup> D
636,2	Zn	5,8	7,75	<sup>1</sup> D – <sup>1</sup> P <sup>0</sup>
656,3	H <sub>α</sub>	10,20	12,09	n = 2 – n = 3
766,5	K	0	1,62	<sup>2</sup> S – <sup>2</sup> P <sup>0</sup>
769,9		0	1,61	
777,2	O	9,14	10,74	<sup>5</sup> S <sup>0</sup> – <sup>5</sup> P
777,4				
777,5				
844,62	O	9,52	10,99	<sup>3</sup> S <sup>0</sup> – <sup>3</sup> P
844,64				
844,68				



## 4.2- Imagerie par vidéo rapide

Contrairement à la spectroscopie d'émission optique, l'utilisation de l'imagerie rapide est moins courante pour le diagnostic des plasmas. Néanmoins, pour étudier les micro-décharges générées dans le procédé PEO qui sont des phénomènes lumineux aléatoires et de courte durée, cette technique offre de nombreuses possibilités. En effet, de par sa rapidité d'acquisition, la caméra a le pouvoir d'isoler temporellement les micro-décharges. Cela permet à la fois de les comptabiliser, d'estimer leur durée de vie moyenne, de les localiser sur l'échantillon et d'étudier leur géométrie en fonction du temps de traitement et des paramètres opératoires du procédé. Parmi ces paramètres opératoires, nous nous concentrerons plus particulièrement sur les paramètres électriques tels que la forme du courant et la densité de courant.

La caméra utilisée (Photron Fastcam SA1.1) possède une fréquence d'acquisition qui s'échelonne entre 5 400 images/s pour une résolution de 1024 x 1024 pixels jusqu'à 675 000 images/s pour une résolution de 64 x 16 pixels. Le capteur de la caméra est de type CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) et permet de coder les images sur 12 bits. La caméra est également équipée d'un objectif photographique de distance focale égale à 50 mm et d'une ouverture numérique de 1,2 pour capter le plus de lumière possible.

Afin de limiter au maximum les perturbations des mesures par l'agitation du bain électrolytique ou encore la libération des bulles de gaz, nous avons légèrement modifié le dispositif expérimental afin de rapprocher l'échantillon de la fenêtre latérale de la cuve. De même, l'acquisition des images s'est faite dans l'obscurité de manière à minimiser le bruit optique ambiant.

Enfin, la fréquence d'acquisition des images a été fixée pour la plupart des mesures à 125 000 images/s, soit une résolution temporelle de 8  $\mu$ s. Les dimensions maximales de l'objet filmé sont ainsi de 64 x 272 pixels correspondant à toute la surface de notre échantillon (6 x 50 mm<sup>2</sup>). Quelques mesures ont été réalisées à une fréquence d'acquisition de 500 000 images/s, en particulier pour l'étude de la durée de vie des micro-décharges. De même, la caractérisation de la phase d'autorégulation a été réalisée avec une fréquence d'acquisition plus faible compte tenu de la faible luminosité des micro-décharges pendant cette phase.

Travaillant avec un générateur de courant pulsé, il est nécessaire de synchroniser nos enregistrements vidéo avec le courant imposé. Pour cela, nous utilisons un oscilloscope 1 GHz dont la base de temps est déclenchée par un front montant du courant. Un signal TTL

est alors généré par l'oscilloscope, avec un retard de 40 ns. Ce signal sert de déclencheur à la caméra rapide qui démarre alors l'enregistrement. Dans le même temps, le signal de courant est enregistré par l'oscilloscope.

Une des principales difficultés de ces mesures réside dans le volume considérable de données et d'images à analyser. Un outil d'analyse automatisée d'images a donc été développé dans l'environnement Matlab.

#### 4.2.1-Code de traitement d'image

Outre l'imposant volume de données (de l'ordre de plusieurs giga-octets), l'acquisition vidéo à très haute fréquence ( $> 100\,000$  im./s.) génère une quantité d'images telle qu'il n'est pas envisageable de les analyser individuellement (de l'ordre de 1 000 images par période du courant). De même, l'analyse « manuelle » d'une seule de ces images est une tâche fastidieuse et délicate, en particulier lorsqu'il s'agit de déterminer les dimensions des objets présent sur l'image (fig. II-11). Enfin, le suivi de l'évolution d'une micro-décharge particulière nécessite de pouvoir la repérer avec précision dans l'espace 2D de la surface de l'échantillon et de déterminer pour plusieurs images successives s'il s'agit d'une seule et même micro-décharge ou de plusieurs décharges différentes se produisant au même endroit. Pour s'affranchir de ces difficultés, nous avons utilisé un outil d'analyse d'image automatisée, développé initialement au sein de l'équipe pour analyser des enregistrements vidéo de suivi des poussières dans les tokamaks [Bar1, Bar2, Zay]. Le détail des principaux paramètres d'entrée de l'algorithme TRACE (Tracking and Classifying Events) est donné en annexe 2. Nous nous limiterons ici à discuter du seuillage, élément essentiel de l'analyse d'image automatisée.

L'algorithme TRACE est basé sur la recherche des pixels dont l'intensité lumineuse excède une certaine valeur seuil. Tous les pixels ayant une intensité inférieure sont considérés comme faisant partie du bruit de fond et de l'environnement.

On comprend aisément que la détermination de la valeur seuil nécessite une attention particulière. En effet, le choix de cette valeur conditionne l'exactitude du comptage des micro-décharges ; une valeur trop élevée aura pour conséquence une sous-évaluation des événements alors qu'une valeur trop faible conduira à comptabiliser du bruit de fond comme une micro-décharge et donc à surévaluer le nombre des événements. De plus, le signal lumineux émis par l'environnement ainsi que le bruit de fond peuvent varier d'une expérience à l'autre du fait du vieillissement de l'électrolyte, de modifications des conditions

expérimentales, imposant des modifications de l'ouverture optique de la caméra. De telles variations du bruit de fond peuvent également se produire au cours d'un même traitement (plusieurs enregistrements successifs), voire au cours d'un même enregistrement. Pour s'affranchir de ces variations et s'assurer d'une valeur de seuil la plus pertinente, nous avons choisi de définir la valeur seuil pour chaque image analysée.

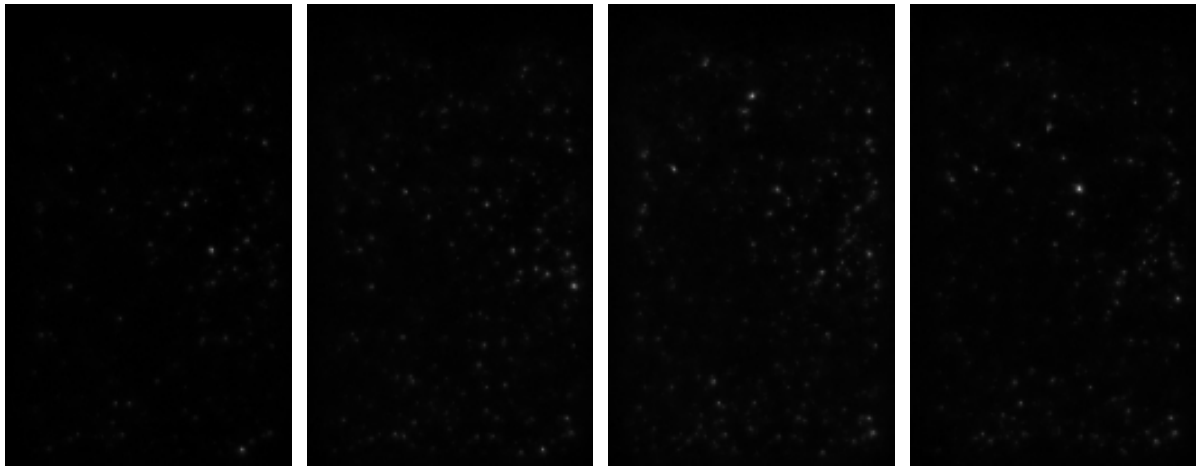


Figure II-11 : Images successives d'un film acquis à une minute de traitement.  $I_p = 25 A$ ,  $D = 28.5 mm$ ,  $F = 100 Hz$ , fréquence d'acquisition = 100 000 im/s.

Chaque image est tout d'abord convertie en une matrice de pixels, chacun d'entre eux ayant une intensité lumineuse comprise entre 0 et 255 (8 bits). Pour chaque image, la valeur seuil est ensuite calculée automatiquement et correspond à la moyenne arithmétique des intensités des pixels dont l'intensité est supérieure à 10 dans le cas où l'objectif est complètement ouvert. Cette valeur d'intensité fixée à 10 correspond à la limite haute du bruit de fond déterminée dans ces conditions de mesure. Dans le cas où l'ouverture a été réduite, cette limite est alors fixée à 2. La figure II-12 montre les valeurs de seuil calculées automatiquement sur chaque image d'un film enregistré avec une fréquence d'acquisition de 125 000 images/s, pendant 9 périodes du courant (90 ms). La localisation temporelle de ces valeurs de seuil est en parfaite concordance avec les impulsions de courant (fig. II-17). On notera également qu'aucune micro-décharge n'est observée durant l'alternance de courant négative.

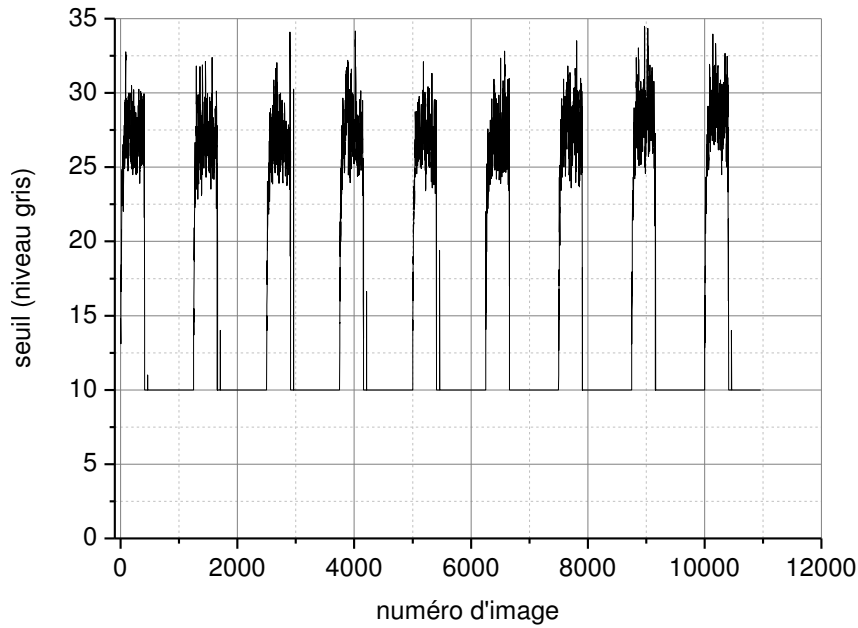


Figure II-12 : Exemple de variation du seuil de détection automatique des micro-décharges selon l'intensité lumineuse de chaque image d'un film enregistré à une minute de traitement. Régime d'autorégulation,  $I_p = 35 A$ ,  $D = 88.5 mm$ ,  $F = 100 Hz$ , fréquence d'acquisition = 125 000 im/s.

L'algorithme TRACE effectue ainsi une analyse image par image de l'ensemble d'un film enregistré et restitue sous forme de tableaux, pour chaque image, les grandeurs suivantes :

- le nombre de micro-décharges,
- l'intensité lumineuse de chaque micro-décharge,
- la taille de chaque micro-décharge,
- la position des micro-décharges,
- la durée de vie des micro-décharges (exprimée en nombre d'images),
- la distance de déplacement d'une micro-décharge entre deux images consécutives.

Les résultats sont ensuite exploités à l'aide du logiciel « Originlab » afin de déterminer les données statistiques des micro-décharges.

### 4.3- Ombroscopie

L'ombroscopie est une technique optique qui visualise les gradients localisés d'indice de réfraction d'un milieu transparent. Ces gradients peuvent être statiques (défauts dans un verre par exemple), ou dynamiques comme ceux qui sont induits par des variations de pression, de densité, de composition, ou de température dans un fluide.

Nous avons utilisé cette technique pour suivre l'évolution des bulles de gaz qui se forment près de l'échantillon, de leur naissance jusqu'à leur disparition.

Le principe de cette technique (fig. II-13) consiste à éclairer l'objet à étudier par une source lumineuse S. Un condenseur (C), un diaphragme (D) et une lentille convergente ( $L_1$ ) sont utilisés pour contrôler l'éclairement de l'objet et éclairer celui-ci avec un faisceau parallèle. Les variations d'indice de réfraction induisent des déformations des plans d'onde qui sont observées dans le plan image (P) qui peut être projeté par un système optique ( $L_2 + O$ ) sur un écran E ou un enregistreur d'images (caméra vidéo par exemple).

Considérons deux rayons lumineux parallèles (fig. II-14) distants de  $\delta y$  avant leur passage par l'objet et de  $\delta y_E$  sur l'écran tels que.

- le rayon inférieur est défléchi d'un angle  $\alpha$
- le rayon supérieur est défléchi d'un angle  $\alpha + d\alpha$ .

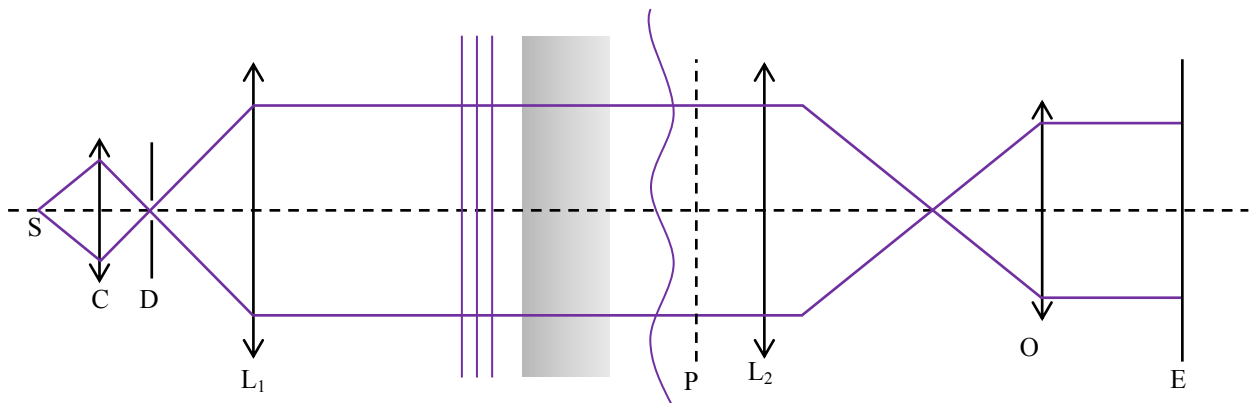


Figure II-13 : Montage optique typique de mesures par ombroscopie.

Soit  $I_S$  l'intensité lumineuse de la source et  $I_E$  l'intensité lumineuse projetée sur l'écran qui est situé à une distance  $Z_E$  de l'objet à étudier. L'intensité lumineuse projetée sur l'écran est donnée par :

$$I_E = \frac{\delta y}{\delta y_E} I_S \quad 2-4$$

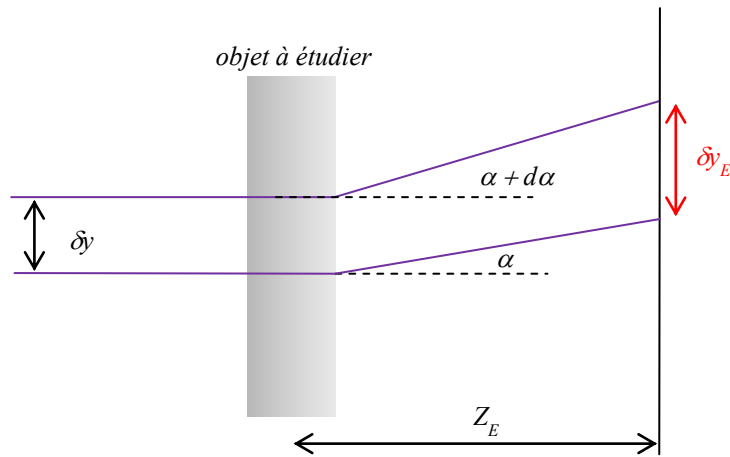


Figure II-14 : Principe de l'ombroscopie.

Le déplacement sur l'écran des rayons déviés est

$$\delta y_E = \delta y + z_E d\alpha \quad 2-5$$

On en déduit l'expression du contraste lumineux à l'écran :

$$\frac{\delta I}{I_S} = \frac{I_E - I_S}{I_S} = \frac{\delta y}{\delta y_E} - 1 = \frac{1}{1 + z_E \frac{d\alpha}{\delta y}} - 1 \approx -z_E \frac{\partial \alpha}{\partial y} \quad 2-6$$

Comme:

$$\alpha = \frac{1}{n} \int_D \frac{\partial n}{\partial y} dz \quad 2-7$$

il vient :

$$\frac{\delta I}{I_S} = -\frac{z_E}{n} \int_D \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} dz \quad 2-8$$

Ainsi l'ombroscopie permet de mesurer la dérivée seconde de l'indice de réfraction du milieu par rapport à la position [Set].

Le montage que nous avons utilisé pour réaliser nos mesures d'ombroscopie est illustré sur la figure II-15. Il comporte une lampe halogène 500 W, et la caméra rapide Photron Fastcam SA1.1

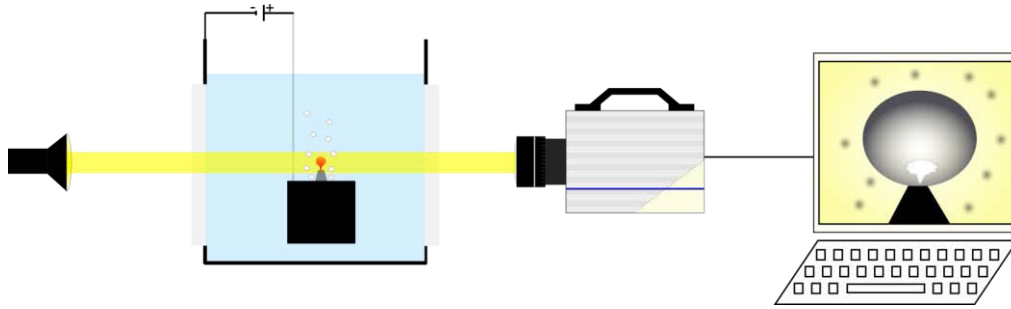


Figure II-15 : représentation schématique du montage utilisé pour réaliser l'ombroscopie.

## 5- Terminologie propre à la caractérisation des micro-décharges

Pour identifier les grandeurs associées à la caractérisation des micro-décharges, nous avons utilisé une terminologie qu'il nous a semblé utile de définir dans ce chapitre afin d'éviter toute confusion.

### 5.1- Tension de montée du courant

Une couche d'oxyde d'aluminium formée par oxydation en plasma électrolytique est diélectrique et est sujette au phénomène de claquage diélectrique dès lors que la tension appliquée à ses bornes excède une certaine valeur. Il en résulte le passage du courant à travers la couche isolante qui, le plus souvent, subit localement des dommages plus ou moins importants. La tension de claquage doit donc être réalisée entre le moment où le courant commence à prendre une valeur significative et le moment où les décharges apparaissent. L'électrode de travail étant alimentée par un générateur de courant, nous avons défini la **tension de montée du courant** ( $V_c$ ) comme étant la valeur de la tension entre les électrodes lorsque le courant dans le circuit commence à augmenter significativement. Les micro-décharges n'apparaissant que pendant les alternances positives du courant, nous ne considérerons par la suite que la tension de montée du courant positive (anodique). La figure II-16 illustre cette définition de  $V_c$  ainsi que sa détermination expérimentale à partir des oscillogrammes de tension et de courant. On détermine le temps ( $t_c$ ) qui correspond à

l'augmentation du courant ( $I$ ) à partir de  $I = 0$  ( $dI/dt > 0$ ). La tension mesurée au temps  $t_c$  est la tension de montée du courant  $V_C$ .

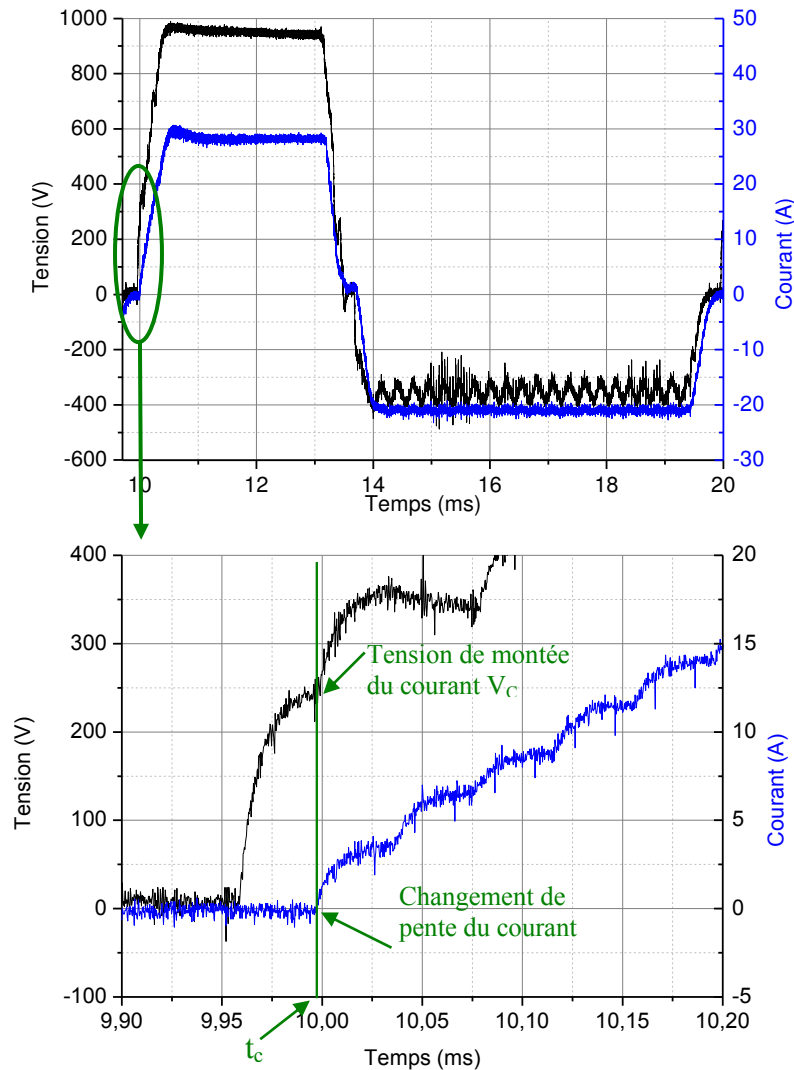


Figure II-16 : Détermination de la tension de montée du courant ( $V_C$ ) à partir des oscillogrammes de tension et de courant.

## 5.2- Tension d'apparition

La tension d'apparition ( $V_{ap}$ ) est la tension mesurée à l'instant auquel apparaissent les micro-décharges au cours d'une période du courant. La détermination de  $V_{ap}$  nécessite de synchroniser la mesure du courant et de la tension (synchronisation du déclenchement de la base de temps de l'oscilloscope) avec les enregistrements vidéo ultra-rapide (cf § 4.2). Connaissant la fréquence d'acquisition, il est possible de positionner chaque image sur l'échelle de temps des oscillogrammes de courant et de tension. Le temps d'apparition ( $t_{ap}$ )



correspond au passage d'une valeur nulle à une valeur non nulle de l'intensité lumineuse. La tension d'apparition ( $V_{ap}$ ) est la tension mesurée à  $t_{ap}$  (fig. II-17).

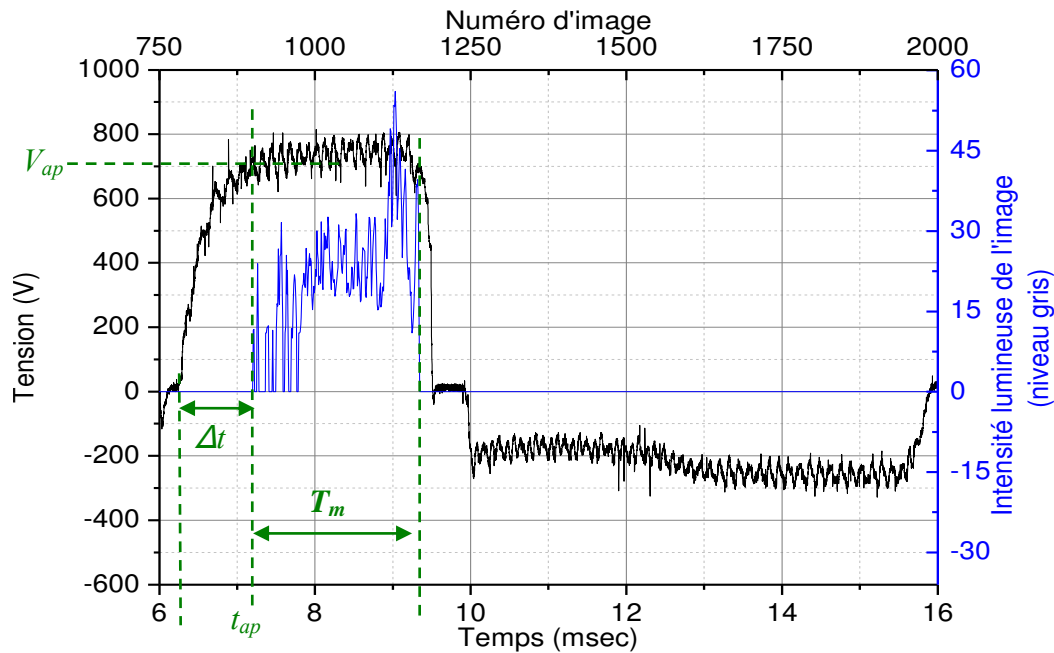


Figure II-17 Détermination de la tension d'apparition de micro-décharges.

### 5.3- Densité des micro-décharges

La densité surfacique des micro-décharges est définie par :

$$D_{md} = \frac{N}{T_m * S} \quad 2-9$$

- $N$  : est le nombre de micro-décharges comptées à la surface de l'échantillon.
- $S$  est la surface de l'échantillon filmé égale à  $3 \text{ cm}^2$
- $T_m$  est la durée d'apparition des micro-décharges au cours d'une alternance positive du courant (cf fig. II.17). Elle est égale au rapport du nombre d'images sur lesquelles apparaissent des micro-décharges par la fréquence d'acquisition.

Nous avons choisi de rapporter cette densité surfacique à l'unité de temps afin de tenir compte de changements de fréquence d'acquisition au cours du traitement. En effet, les micro-décharges pendant le régime d'autorégulation sont très peu lumineuses, et il a été nécessaire d'augmenter le temps d'ouverture. Ainsi, la fréquence d'acquisition est diminuée de 125 000 images/sec avant autorégulation à 25 000, voire 5 000 images/sec après autorégulation.  $D_{md}$  s'exprime donc en nombre de micro-décharges par centimètre carré et par seconde ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

**Chapitre III :**  
**influence des paramètres du procédé**  
**sur les caractéristiques des couches**  
**d'oxyde**



## 1- Introduction

Comme nous l'avons dit dans l'introduction générale, l'amélioration des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion des alliages légers (aluminium, magnésium, zirconium, etc.) constitue un enjeu scientifique et industriel de premier plan. L'oxydation par plasma électrolytique a ainsi été mise en œuvre dans ce sens avec une grande majorité d'études se focalisant sur les effets de la densité de courant, de la composition du bain électrolytique et des éléments d'alliage du substrat dans l'obtention des couches d'oxyde ayant de bonnes propriétés mécaniques et de résistances à la corrosion.

Dans ce chapitre, nous avons étudié d'autres paramètres pouvant agir sur les propriétés des couches d'oxyde formées tels que la distance interélectrodes et la fréquence du courant. Nous avons également inclus une étude de l'effet de la densité de courant. L'alliage d'aluminium utilisé est le 2214 ; quelques résultats concernant l'alliage 1050 seront présentés dans la partie traitant de l'influence de la fréquence du courant.

Ce chapitre est décomposé en trois parties. La première partie porte sur l'effet de la distance entre l'électrode de travail et les contre-électrodes pour les deux régimes identifiés (autorégulation et arcs). Une deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la densité de courant sur les couches d'oxyde formées en régime d'autorégulation. La troisième et dernière partie traitera de l'effet de la fréquence du courant en régime d'autorégulation.

## 2- Effet de la distance interélectrodes en régime d'arcs et régime d'autorégulation

Le paramètre distance interélectrodes ( $D_{E-CE}$ ) n'a pas beaucoup été étudié dans la littérature consacrée à l'oxydation par plasma électrolytique. Rama Krishna *et al.* [Ram] ont étudié l'effet de ce paramètre sur le traitement de l'alliage d'aluminium 7075 sous une densité de courant de  $20 \text{ A/dm}^2$  et pour des valeurs de  $D_{E-CE}$  comprises entre 60 mm et 120 mm avec un électrolyte de même composition que le nôtre. Ils concluent de leur étude que la distance interélectrodes n'affecte pas la vitesse de croissance des couches d'oxyde. Wei *et al.* [Wei]

ont présenté des résultats montrant qu'une variation de  $D_{E-CE}$  affectait le courant anodique et l'efficacité de l'oxydation.

Nous avons réalisé cette étude dans deux régimes différents (régime d'arcs et régime d'autorégulation) sur l'alliage d'aluminium 2214 pour un même bain électrolytique composé de KOH (1 g/l) et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (1,65 g/l) pour une gamme de distances entre les électrodes variant de 8,5 mm à 158,5 mm. Les paramètres électriques appliqués dans les deux régimes sont regroupés dans les tableaux III.1 et III.2.

*Tableau III.1 : Paramètres électriques pour l'étude des traitements avec arcs.*

I (A)	R= $I_n/I_p$ (%)	F (Hz)	T1 (ms)	T2 (ms)	T3 (ms)	T4 (ms)	T5 (ms)	T6 (ms)	T7 (ms)	T8 (ms)	Durée (min)
35	48	100	0,6	3,3	0,3	0,3	0,3	4,7	0,3	0,1	40

*Tableau III.2 : Paramètres électriques pour l'étude des traitements avec autorégulation.*

I (A)	R= $I_n/I_p$ (%)	F (Hz)	T1 (ms)	T2 (ms)	T3 (ms)	T4 (ms)	T5 (ms)	T6 (ms)	T7 (ms)	T8 (ms)	Durée (min)
35	59	100	0,6	2,6	0,3	0,3	0,3	5,5	0,3	0,1	40

## 2.1- Régime conventionnel (régime d'arcs)

Les épaisseurs moyennes des couches d'oxyde formées (couche totale et couche dense) pour chacune des distances interélectrodes étudiées sont présentées sur la figure III-1<sup>8</sup>. On remarque que l'épaisseur totale de la couche d'oxyde et l'épaisseur de la couche dense ne varient pas avec la distance interélectrodes dans le cas du régime d'arcs. Nos résultats sont en accord avec ceux de Rama Krishna *et al.* [Ram]. Lors de la mesure des épaisseurs, nous avons remarqué un gradient d'épaisseur entre le bord de l'échantillon et son centre. La figure III-2 présente l'évolution de l'épaisseur de la couche totale le long d'échantillons traités pour deux valeurs de  $D_{E-CE}$  (8,5 et 118,5 mm). La couche dense suit une évolution similaire à celle de la couche totale. De manière identique au comportement de l'épaisseur moyenne de la couche, le gradient d'épaisseur entre le bord et le centre ne varie pas lorsque la distance interélectrodes

<sup>8</sup> Comme nous le verrons par la suite, les échantillons présentent des hétérogénéités d'épaisseur. Nous avons donc défini une épaisseur moyenne à partir de mesures d'épaisseur réalisées en différents endroits de l'échantillon.

augmente (fig. III-2). Ce gradient d'épaisseur pourrait être une conséquence de l'effet de bord dû au champ électrique plus élevé au bord de l'échantillon qu'au centre.

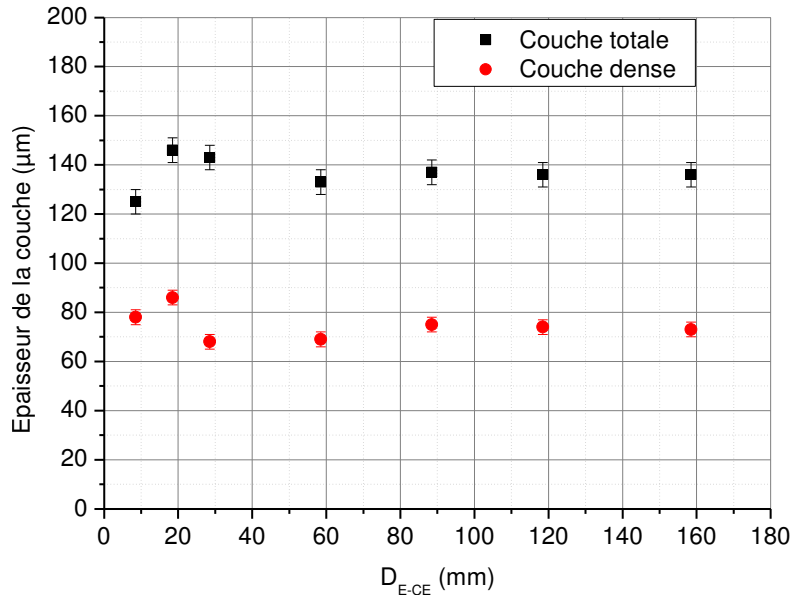


Figure III-1 : Evolution de l'épaisseur moyenne de la couche totale et de la couche dense en fonction de la distance interélectrodes sous le régime d'arc.  $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,48$  ;  $r = 1,56$  ;  $F = 100\text{Hz}$ .

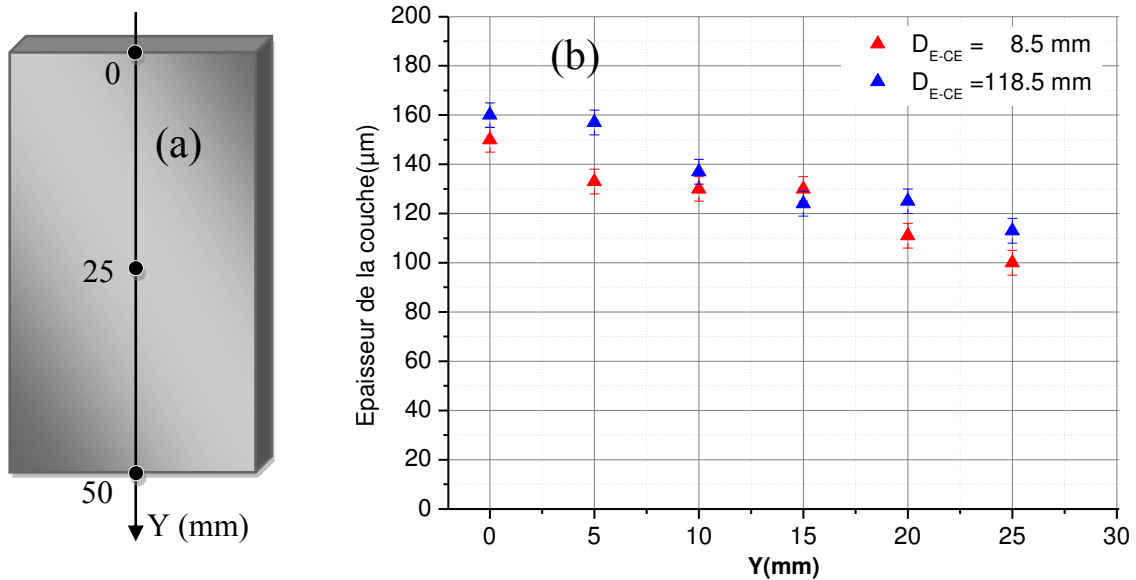


Figure III-2 : (a) Représentation schématique de l'échelle de mesure des épaisseurs sur l'échantillon (b) Variations de l'épaisseur de la couche totale depuis le bord jusqu'au centre de l'échantillon pour deux distances interélectrodes sous le régime d'arcs.  $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,48$  ;  $r = 1,56$  ;  $F = 100\text{Hz}$ .

Contrairement à l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde qui ne varie pas avec la distance interélectrodes, la rugosité semble être sensible à ce paramètre (fig. III-3).

Excepté pour la plus faible valeur de  $D_{E-CE}$ , on observe que la couche devient moins rugueuse lorsque la distance interélectrodes augmente. Cette diminution de la rugosité pourrait être expliquée par une diminution de la densité des micro-décharges. Comme on peut le voir sur la figure III-4, les zones superficielles voisines des canaux de décharge présentent des renflements dont l'origine est probablement due à la solidification de la matière fondue ayant transité par le canal lors d'une « décharge de type arc ». Toutes proportions gardées, on peut faire une analogie avec les structures observées au voisinage de volcans sous-marin. Nous avons également observé qu'une augmentation de la distance interélectrodes conduit à des couches présentant une densité de canaux moins importante. Ceci serait susceptible d'expliquer les variations de rugosité avec la distance.

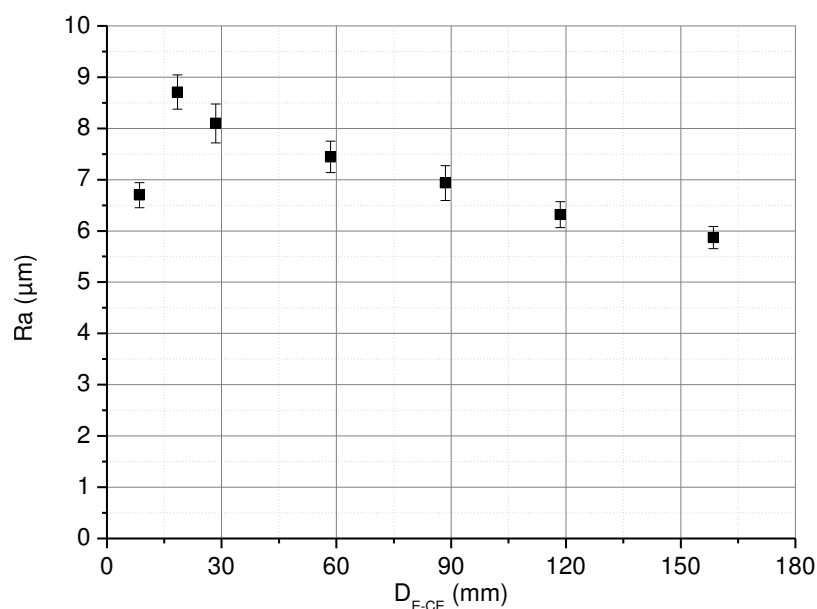


Figure III-3 : Variation de la rugosité de couche d'oxyde en fonction de la distance interélectrodes sous le régime d'arcs.  $J_p = 88.4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,48$  ;  $r = 1,56$  ;  $F=100\text{Hz}$ .

Par ailleurs, nous avons remarqué que la valeur maximale ( $U_{max}$ ) atteinte par la tension anodique augmente avec la distance interélectrodes comme le montre la figure III-5. Comme l'amplitude du courant anodique est maintenue constante à 35 A, l'impédance  $Z = U/I$  suit la même évolution que la tension U.

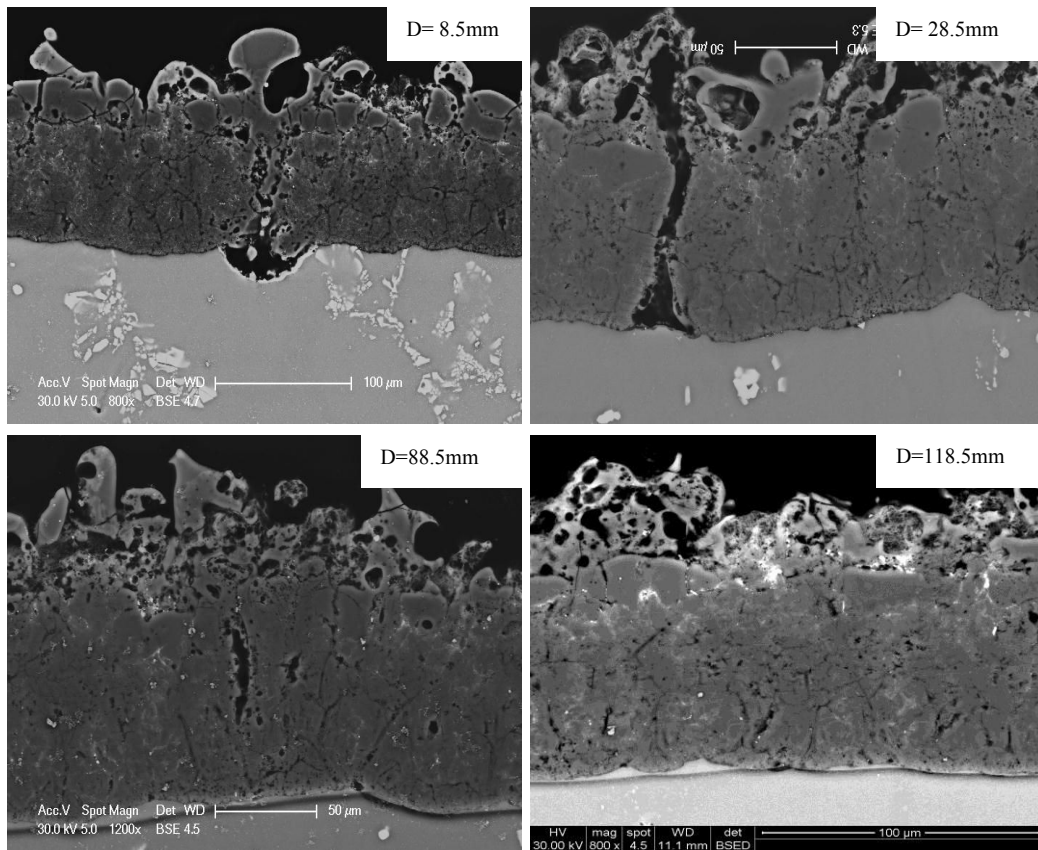


Figure III-4 Micrographies MEB de coupes en sens travers sur des échantillons traités pour différentes distances interélectrodes sous le régime d'arcs.  $J_p = 88.4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,48$  ;  $r = 1,56$  ;  $F=100\text{Hz}$ .

On constate ainsi que l'impédance ne varie pas linéairement avec la distance interélectrodes. Ceci n'est pas en accord avec un système couche + électrolyte dont l'impédance serait contrôlé uniquement par l'électrolyte. En effet, une valeur minimale de la résistance de l'électrolyte peut être estimée à l'aide de la relation suivante :

$$R = \frac{d}{\sigma \cdot S} \quad 3-1$$

où  $d$  (cm) est la distance interélectrodes,  $\sigma$  ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) est la conductivité de l'électrolyte et  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) est la surface de la plus grande des deux électrodes.

L'évolution de la valeur de la résistance calculée est représentée sur la figure III-6. La couche d'oxyde, qui subit de perpétuels changements (épaisseur, canaux de décharge, porosité...) voit son impédance modifiée. Il semblerait donc que l'impédance des couches élaborées avec de grandes distances interélectrodes soient plus élevées que celles des couches élaborées à faibles valeurs de  $D_{C-CE}$ .



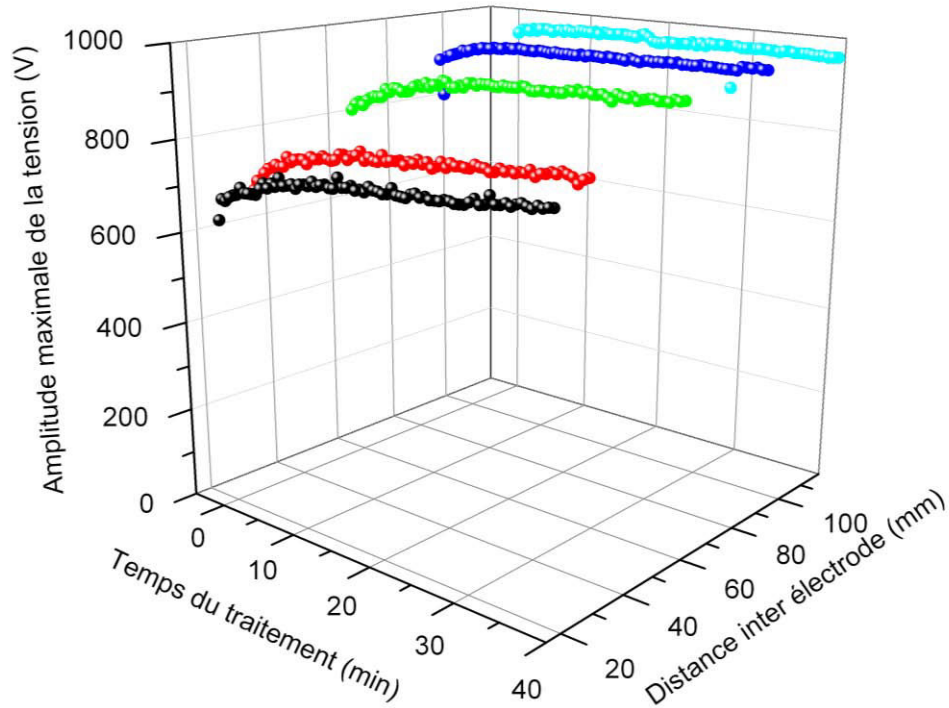


Figure III-5 : Variation de l'amplitude maximale atteinte par la tension anodique en fonction de la distance interélectrodes sous le régime d'arcs.  $J_p = 88.4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,48$  ;  $r = 1,56$  ;  $F=100\text{Hz}$ .

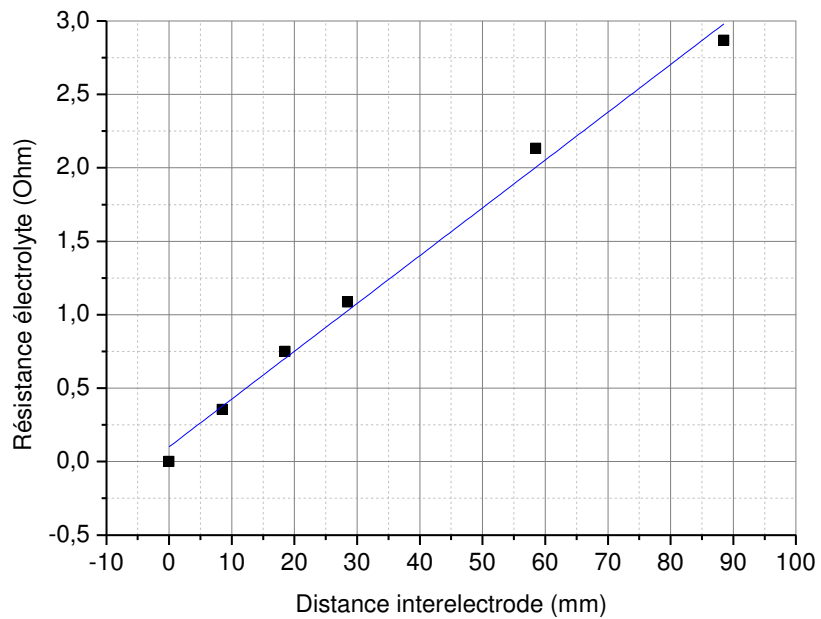


Figure III-6 : Evolution de la résistance de l'électrolyte calculée en fonction de la distance interélectrodes.

## 2.2- Régime d'autorégulation (régime sans arc)

Le temps à l'issue duquel le procédé PEO bascule en régime d'autorégulation ( $t_{auto}$ ) augmente avec la distance interélectrodes (fig. III-7) mais ses variations sont assez faibles sur la plage de distances étudiée. Dans le cas du régime d'autorégulation, l'augmentation de la distance interélectrodes induit une augmentation de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde ainsi que de celle de la couche dense comme le montre la figure III-8. On peut cependant remarquer que ces épaisseurs sont plus faibles que celles obtenues en régime d'arc dans des conditions similaires (excepté pour la plus grande valeur de  $D_{E-CE}$ ).

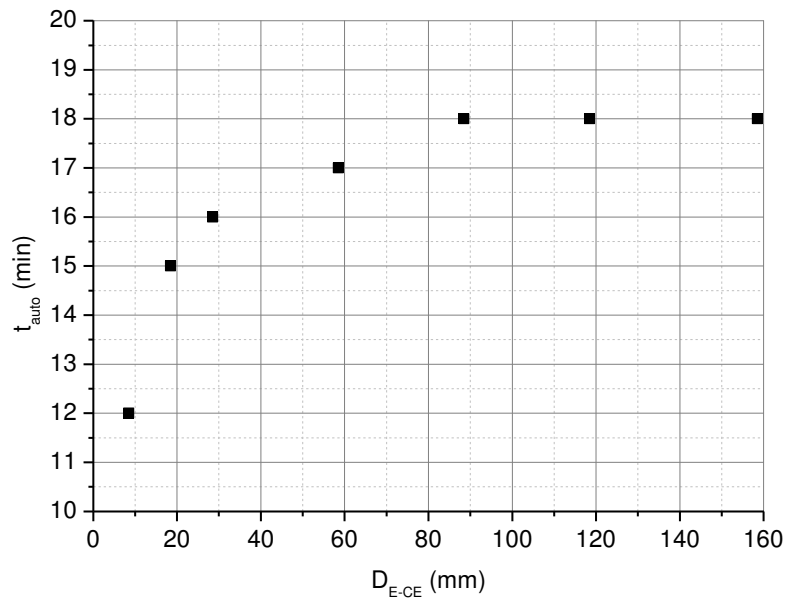


Figure III-7: Evolution du temps d'obtention du régime d'autorégulation en fonction de la distance interélectrodes  $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$ .

Les observations faites au microscope électronique à balayage (fig. III-9) confirment ces différences d'épaisseur. Elles révèlent aussi une qualité des couches supérieure pour les traitements réalisés en régime d'autorégulation par rapport à celle des couches obtenues en régime d'arcs. En termes de qualité de couche, nous entendons ici des couches plus denses, contenant moins de défauts liés aux décharges intenses.

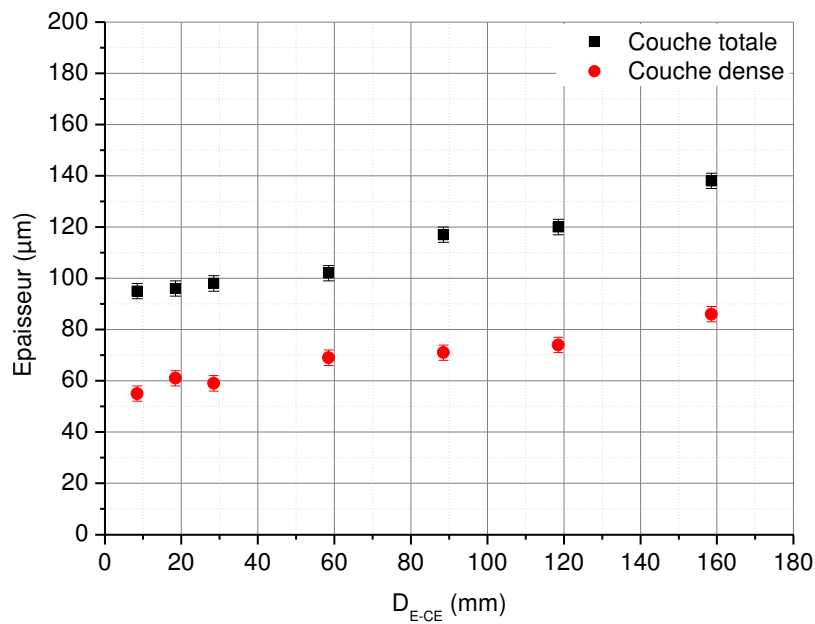


Figure III-8 : Evolution de l'épaisseur moyenne de la couche totale et de la couche dense pour différentes distances interélectrodes sous le régime d'autorégulation.  $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F=100 \text{ Hz}$ .

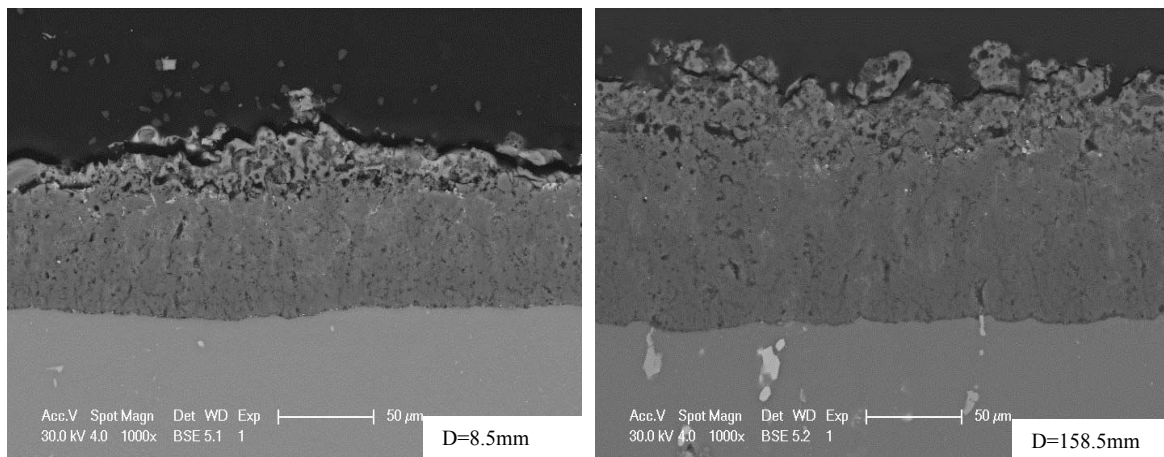


Figure III-9 : Micrographies MEB de coupes transversales d'échantillons traités pour différentes distances interélectrodes sous le régime d'autorégulation.  $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F=100\text{Hz}$ .

La figure III-10, qui représente le pourcentage de couche dense par rapport à l'épaisseur totale de la couche en fonction de la distance pour les traitements réalisés en régime d'arc et en régime sans arc, illustre très clairement le gain en termes de qualité de couche.

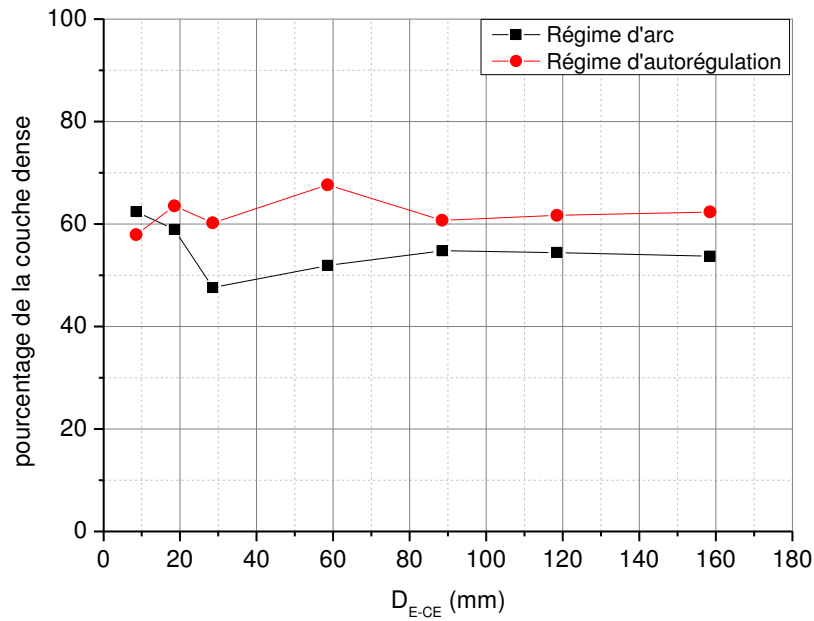


Figure III-10 : Evolution du pourcentage de couche dense en fonction de la distance interélectrodes pour des traitements réalisés en régime d'arcs ( $J_p = 88.4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,48$  ;  $r = 1,56$  ;  $F=100 \text{ Hz.}$ ) et en régime d'autorégulation ( $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F=100 \text{ Hz.}$ ).

Comme dans le cas des traitements effectués en régime d'arcs, nous avons remarqué une hétérogénéité d'épaisseur de la couche à la surface de l'échantillon. En effet, l'épaisseur de la couche au bord de l'échantillon est plus grande que celle au centre de l'échantillon. Contrairement aux traitements en régime d'arcs pour lesquels le gradient d'épaisseur entre le bord et le centre ne dépend pratiquement pas de la distance interélectrodes (fig. III-2), il est beaucoup plus important pour les traitements réalisés en régime sans arc (fig. III-11). Dans ce régime, le gradient d'épaisseur entre le bord et le centre de l'échantillon augmente avec la distance interélectrodes.

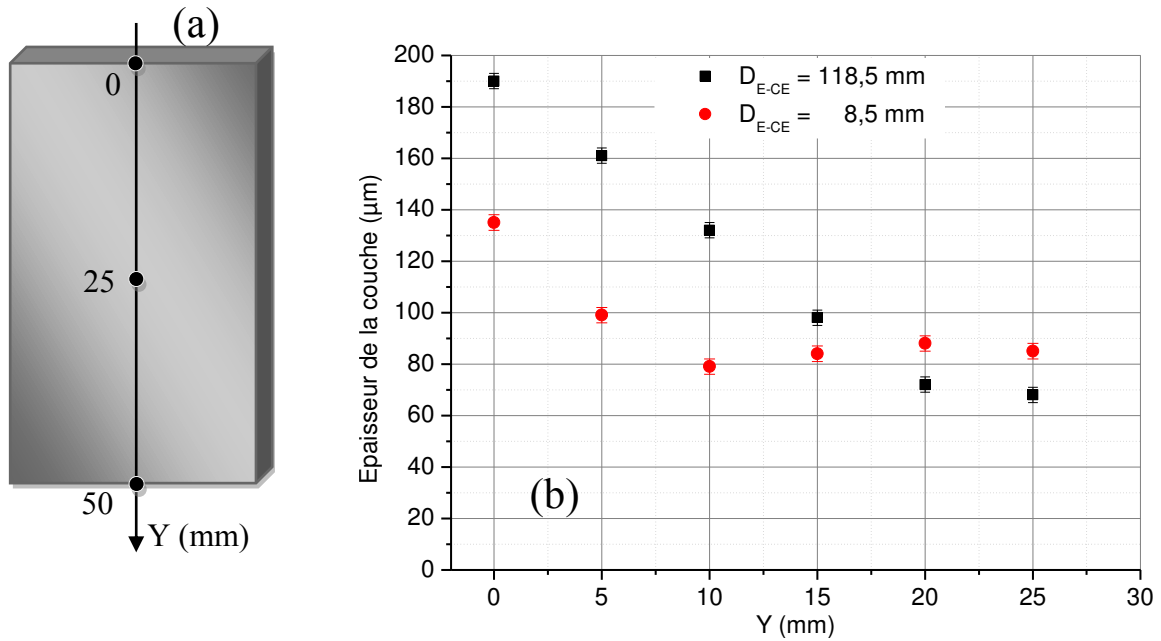


Figure III-11 : (a) Représentation de l'échelle de mesure des épaisseurs sur l'échantillon. (b) Variations de l'épaisseur de la couche totale depuis le bord jusqu'au centre de l'échantillon pour deux distances interélectrodes sous le régime d'auto-régulation.  $J_P = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F=100 \text{ Hz}$ .

De manière similaire au cas des traitements en régime d'arcs, on observe une diminution de la rugosité de la couche lorsque la distance interélectrodes augmente (fig. III-12). Toutefois, la rugosité est globalement plus faible pour les traitements réalisés en régime sans arc.

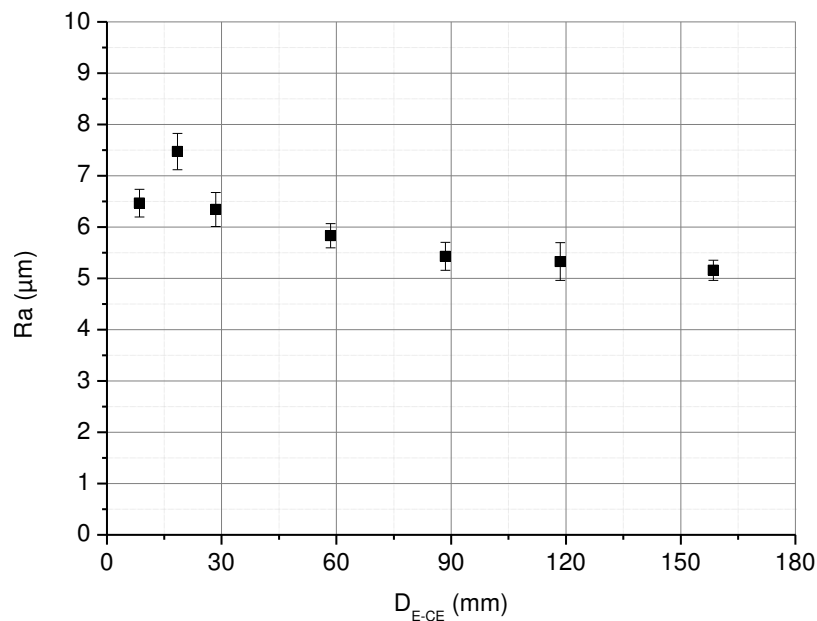


Figure III-12 : Evolution de la rugosité des couches d'oxyde en fonction de la distance interélectrodes sous le régime d'auto-régulation.  $J_P = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F=100 \text{ Hz}$ .

Le procédé PEO est un procédé gourmand en énergie électrique, c'est pourquoi il s'avérerait intéressant de réduire cette consommation électrique tout en préservant les propriétés des couches élaborées. La figure III-13 représente l'évolution de l'énergie électrique consommée ( $E = U.I.t$ ) en fonction de la distance interélectrodes pour les deux régimes avec et sans arc. On constate que l'énergie consommée augmente avec la distance interélectrodes. En régime d'autorégulation, on remarque que la consommation d'énergie est presque doublée entre la plus grande et la plus petite distance. En régime d'arcs, l'énergie consommée augmente avec la distance interélectrodes pour atteindre une valeur seuil de 24 kW.h pour une valeur de  $D_{E-CE}$  égale à 60 mm. On remarque que le procédé d'oxydation requiert une consommation en énergie plus élevée en régime d'arcs qu'en régime d'autorégulation. Outre une meilleure homogénéité du traitement, ceci constitue un avantage supplémentaire du régime d'autorégulation sur le régime d'arcs.

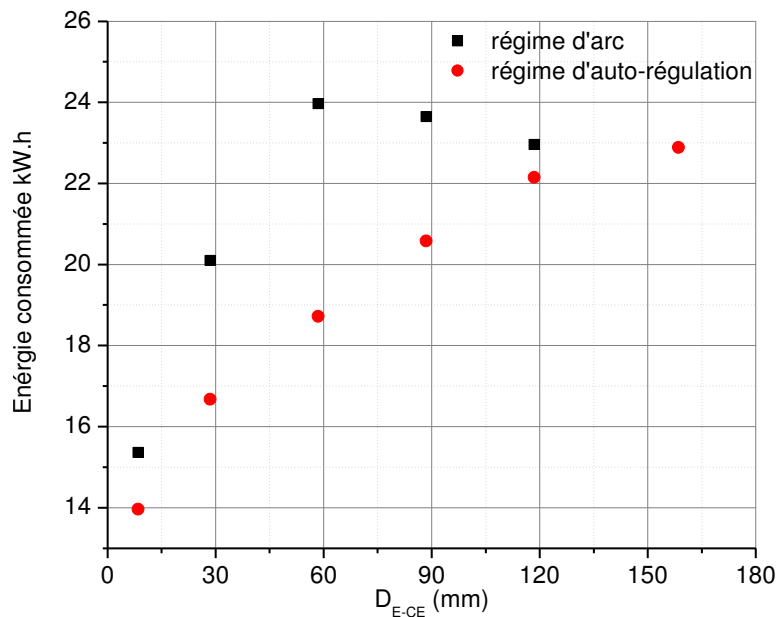


Figure III-13 : Evolution de l'énergie consommée pendant un traitement PEO de 40 minutes en fonction de la distance interélectrodes pour les régimes arc ( $J_p = 88.4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,48$  ;  $r = 1.56$  ;  $F=100 \text{ Hz.}$ ) et autorégulation ( $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F=100 \text{ Hz.}$ ).

### 3- Effet de la densité de courant anodique

Nous avons effectué une petite étude sur l'effet de la densité de courant sur le procédé PEO en régime d'autorégulation. La distance interélectrodes a été fixée à 28,5 mm, la conductivité du bain mesurée avant de réaliser les différents traitements est de 3,90 mS/cm et elle diminue à l'issue des traitements à 3,42 mS/cm. Les valeurs du courant anodique appliqués retenues sont les suivantes : 5, 10, 15, 25 et 35 A, soit respectivement des densités de courant de 12,6, 25,3, 37,9, 63,1 et 88,4 A/dm<sup>2</sup>. Comme le temps d'obtention du régime d'autorégulation dépend fortement de la densité de courant [Mec1], nous avons utilisés différents temps de traitement : 40 minutes pour les densités de courant de 63,1 et 88,4 A/dm<sup>2</sup>, 60 minutes pour 37,9 A/dm<sup>2</sup>, 70 minutes pour 25,3 A/dm<sup>2</sup> et 100 minutes pour 12,6 A/dm<sup>2</sup>. Pour une densité de courant de 12,6 A/dm<sup>2</sup> nous n'avons pas pu obtenir le régime d'autorégulation après 100 minutes de traitement. La figure III-14 montre l'évolution du temps nécessaire pour basculer en régime d'autorégulation ( $t_{auto}$ ) en fonction de la densité de courant. On observe une diminution linéaire du temps d'obtention de l'autorégulation à mesure que la densité de courant augmente.

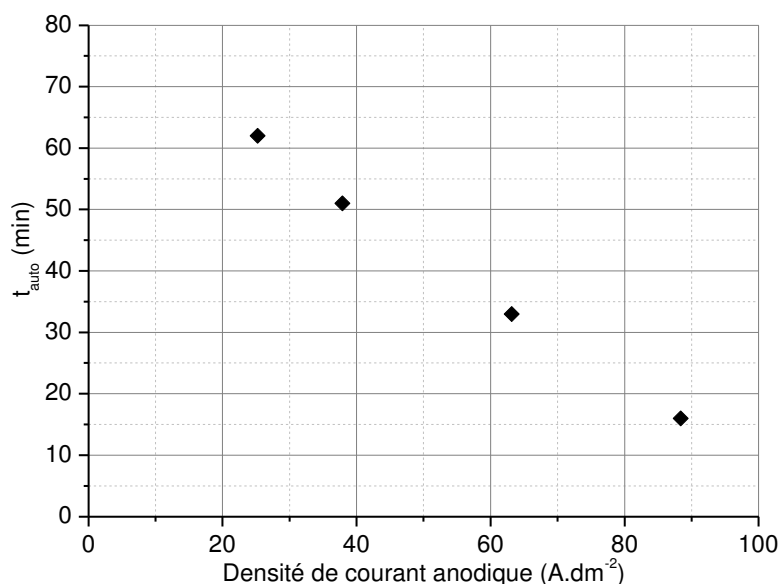


Figure III-14 : Temps d'obtention de l'autorégulation en fonction de la densité de courant anodique.  
 $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$ ,  $R=0.59$ ,  $r=0.89$  ;  $F=100 \text{ Hz}$ .

La figure III-15 présente l'évolution de la vitesse de croissance moyenne de la couche d'oxyde en fonction de la densité de courant. Nous avons choisi de représenter la vitesse de croissance plutôt que l'épaisseur de la couche d'oxyde en raison des temps d'oxydation

différents utilisés. On remarque que la vitesse de croissance de la couche d'oxyde augmente linéairement avec la densité du courant, ce qui est tout à fait cohérent avec les résultats de Khan *et al.* [Kha1] et de Rama *et al.* [Ram] qui ont traité respectivement des alliages Al 6082 en régime DC et Al 7075 en régime AC.

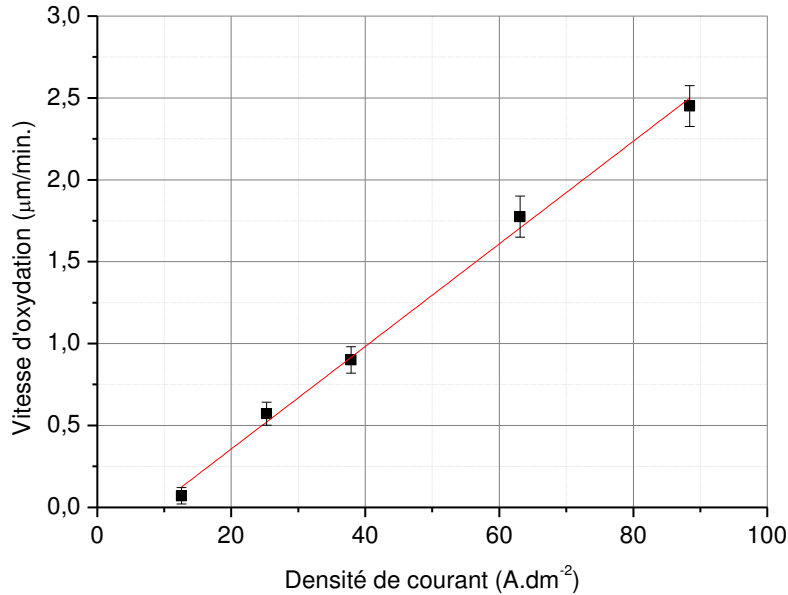


Figure III-15 : Evolution de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde en fonction de la densité du courant anodique en régime d'autorégulation.  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ m}$  ;  $R=0.59$  ;  $r=0.89$  ;  $F=100 \text{ Hz}$ .

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec l'augmentation de la densité de courant est due au flux de particules chargées. Lorsqu'on augmente la densité de courant, on augmente en parallèle le flux des ions entrant dans la couche d'oxyde qui sont indispensables à l'oxydation et à la croissance de la couche. D'autre part, nous avons remarqué que l'augmentation de la densité de courant induit la formation de micro-décharges puissantes qui peuvent contribuer à fondre le substrat. Ceci renforce l'oxydation car l'aluminium du substrat constitue la matière première dans la formation de la couche d'alumine. De plus, l'apparition de micro-décharges puissantes provoque la formation de canaux de décharges plus larges qui permettent une meilleure pénétration de l'électrolyte dans la couche et favorise le processus d'oxydation.

Microscopiquement, nous n'avons pas observé de différence remarquable en termes d'homogénéité, de porosités et de défauts sur les images MEB des coupes en sens travers des couches d'oxyde lorsque la densité de courant varie (fig. III-16). Par contre, ces images montrent l'importance d'obtenir la phase d'autorégulation. Pour la densité de courant 12,6



$A/dm^2$ , nous n'avons pas obtenu le régime d'autorégulation ; la couche comporte de nombreux défauts et est inhomogène. Par contre, dans le cas du traitement réalisé à  $88,4 A/dm^2$ , la couche d'oxyde est plus homogène et présente moins de défauts.

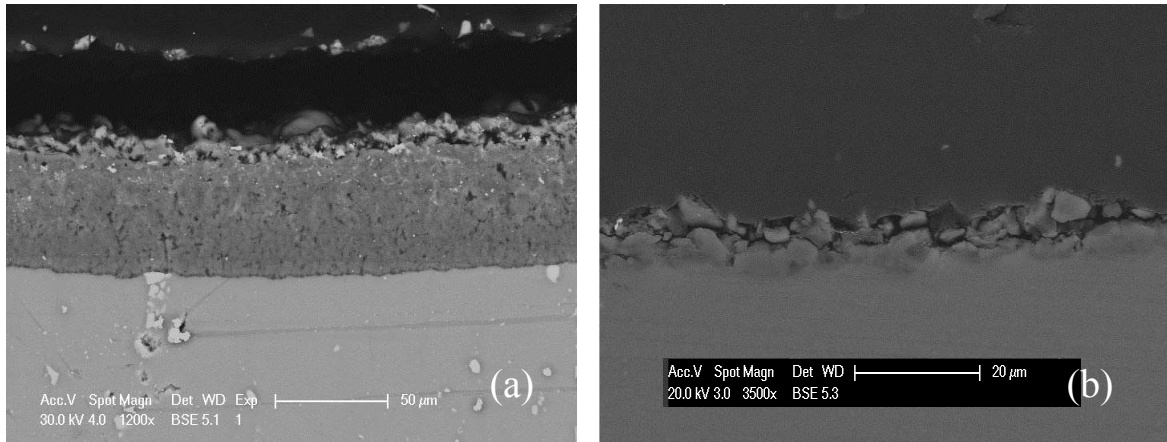


Figure III-16 : Images MEB de coupes transversales des couches d'oxyde obtenues à  $88,4 A/dm^2$  (a) et  $12,6 A/dm^2$  (b) sous le régime d'autorégulation.  $D_{E-CE} = 28,5 m$  ;  $R=0.59$  ;  $r=0.89$  ;  $F=100 Hz$ .

## 4- Effet de la fréquence du courant

Nous avons réalisé l'étude de l'influence de la fréquence du courant imposé sur deux alliages d'aluminium 2214 et 1050 pour un même bain électrolytique (1g/l de KOH et 1,65 g/l de  $Na_2SiO_3$ , avec un pH de 12,3, et une conductivité 3,9 mS/cm) en régime d'autorégulation pour une distance interélectrodes  $D_{E-CE} = 28,5mm$  pendant 40 min. Sauf cas particulier, nous avons choisi de ne présenter ici que les résultats obtenus sur l'alliage 2214. Les paramètres électriques appliqués sont consignés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres électriques pour l'étude de l'effet de la fréquence du courant.

I (A)	$R=I_n/I_p$ (%)	F (Hz)	T1 (%)	T2 (%)	T3 (%)	T4 (%)	T5 (%)	T6 (%)	T7 (%)	T8 (%)	Durée (min)
30	59	variable	23	9	9	1	9	39	9	1	40

La figure III-17 représente la variation du temps nécessaire pour obtenir le régime d'autorégulation en fonction de la fréquence pour une densité de courant constante ( $75,75 A/dm^2$ ) et une distance entre l'électrode et la contre-électrode  $D_{E-CE} = 28,5 mm$ . On remarque que le temps de l'obtention du régime d'autorégulation ( $t_{auto}$ ) est d'autant plus court

que la fréquence du courant est élevée. Les différents échantillons ont donc été traités pendant des temps différents dans la phase d'autorégulation (11 min. à 100 Hz, 17 min à 250 Hz, 23 min à 500 Hz, 24 min à 750 Hz et 26 min à 900 Hz).

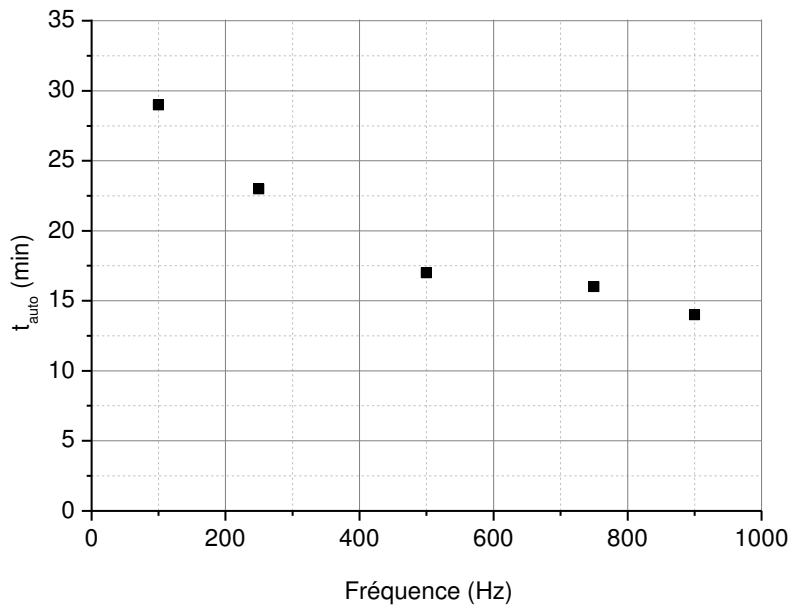


Figure III-17 : Temps d'obtention de l'autorégulation en fonction de la fréquence du courant sous le régime d'autorégulation.  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$ ,  $J_p = 75,75 \text{ A/dm}^2$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

La figure III-18 montre l'aspect des échantillons traités (Al2214) à différentes fréquences du courant. On observe que ces échantillons ont une apparence plus hétérogène et présentent une zone centrale garnie de « mouchetures ». Les régions périphériques des échantillons ont une couleur plus homogène. Cette moucheture a tendance à disparaître pour les échantillons traités à haute fréquence. A titre de comparaison, les résultats obtenus sur l'alliage 1050 sont présentés sur la figure III-19. Ceux-ci confirment les observations réalisées sur l'alliage 2214. On notera la différence de couleur entre les couches d'oxyde des deux alliages : cette couleur est plutôt blanche pour l'alumine de l'alliage 1050 très peu allié et plutôt cuivrée pour l'alumine de l'alliage 2214 qui contient entre 3,9 et 5 % de cuivre.

Des observations réalisées à une échelle plus fine, par microscopie électronique à balayage, ont été effectuées sur le bord et au centre des échantillons en alliage Al 2214 traités à différentes fréquences du courant. Au bord des échantillons (fig. III-20), on trouve un état de surface homogène avec des nodules en forme d'éponges dont la taille est comprise entre 10 et 40 nm.

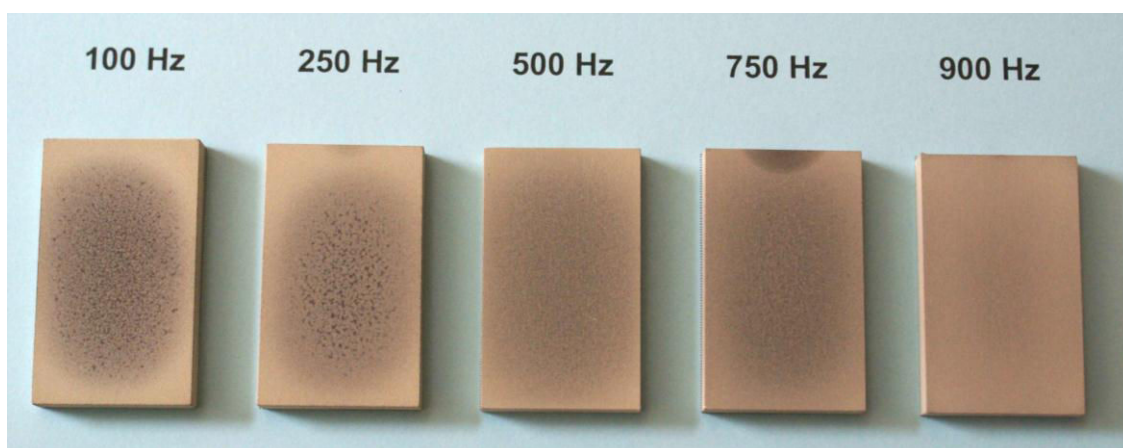


Figure III-18 : Photographies des échantillons en alliage Al 2214 traités 40 min à différentes fréquences du courant sous le régime d'autorégulation.  $D_{C-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

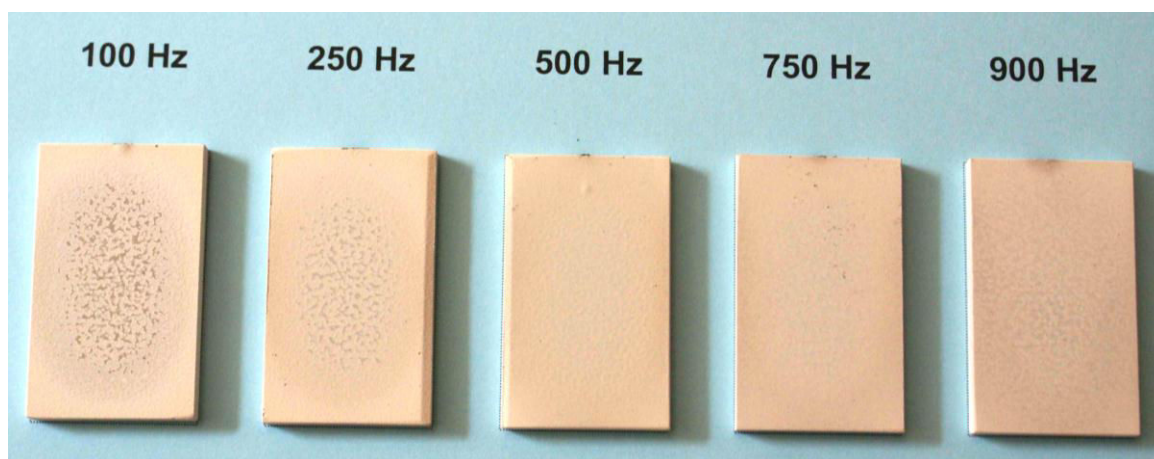


Figure III-19 : Photographies des échantillons en alliage Al 1050 traités 40 min. à différentes fréquences du courant sous le régime d'autorégulation.  $D_{C-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

Ces nodules sont caractéristiques de l'état de surface obtenu à l'issue d'un traitement PEO en autorégulation [Mec1, Til1]. Un affinement de ces nodules est perceptible à mesure que la fréquence du courant augmente. La situation est différente au centre des échantillons (fig. III-21) : aux fréquences les plus faibles, l'état de surface est inhomogène et on observe deux types de structures. Une structure (en sombre sur les parties a, b, d et e de la figure III-21) qui n'est pas sans rappeler les « pancakes » traditionnellement reporté dans la littérature traitant des couches obtenues en PEO [Mec1] est observée associée à une structure semblable au nodules spongieux observés au bord de l'échantillon. A mesure que la fréquence du courant augmente, la structure de type « pancakes » disparaît pour laisser place à une structure de type nodules spongieux homogènes.

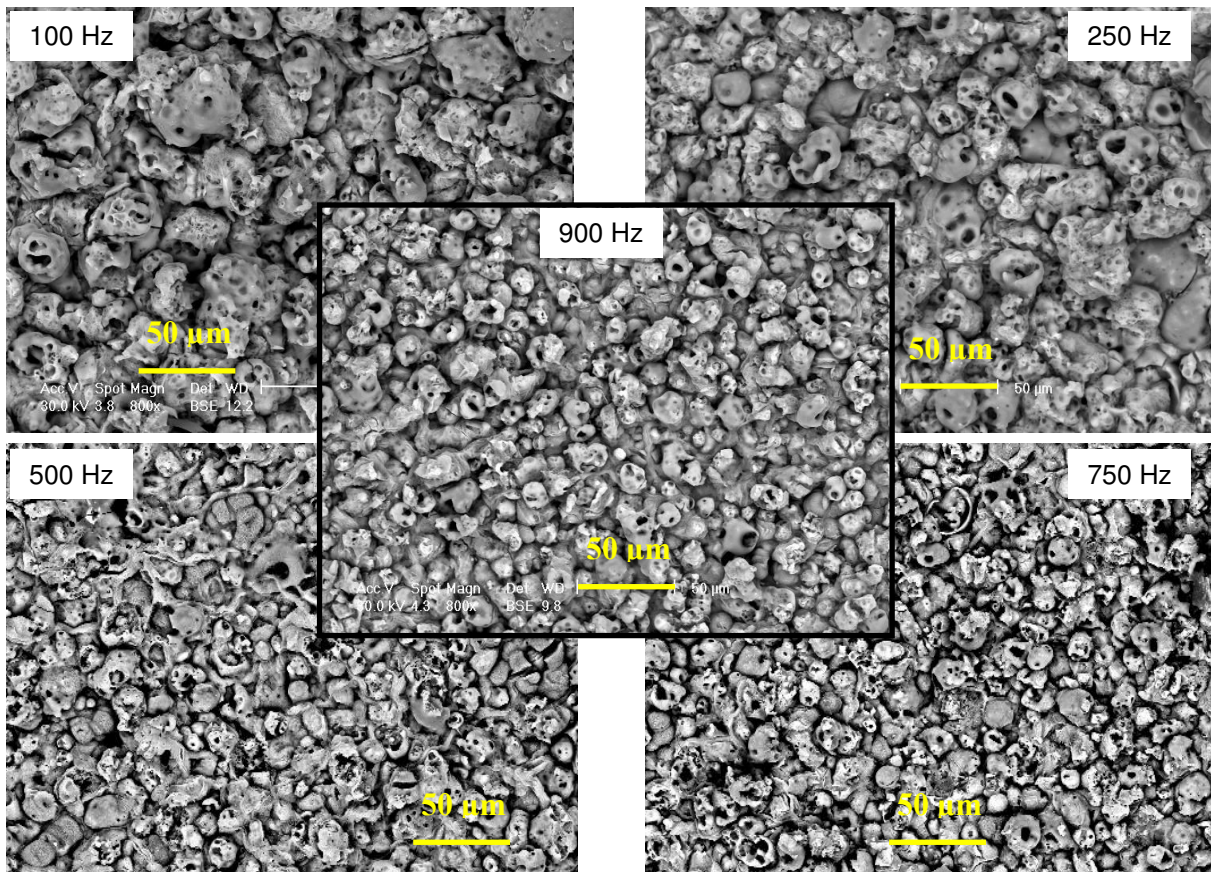


Figure III-20 : Micrographies MEB de la surface dans la zone située au bord des échantillons en alliage Al 2214 traité 40 min à différentes fréquences de courant sous le régime d'autorégulation.

$$D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm} ; J_p = 75,75 \text{ A/dm}^2 ; R = 0,59 ; r = 0,89.$$

Des analyses qualitatives de composition ont été réalisées par EDX<sup>9</sup> sur ces différents types de structure (fig. III-22, III.23 et III.24). Celles-ci montrent clairement que la structure de type nodules spongieux contient beaucoup plus d'éléments provenant de l'électrolyte (potassium, sodium, silicium) que la structure de type « pancakes » qui n'en contient pratiquement pas. Ceci est observable partout sur l'échantillon, au bord comme au centre. Ces observations sont confirmées par les mesures de rugosité réalisées (fig. III-25). Si la rugosité n'évolue pratiquement pas au centre de l'échantillon, il n'en est pas de même au bord des échantillons. Dans cette zone, la rugosité est plus élevée qu'au bord et elle diminue à mesure que la fréquence du courant augmente. On peut donc conclure qu'une augmentation de la fréquence du courant améliore l'homogénéité des traitements réalisés en régime d'autorégulation.

<sup>9</sup> Energy Dispersive X-ray spectroscopy

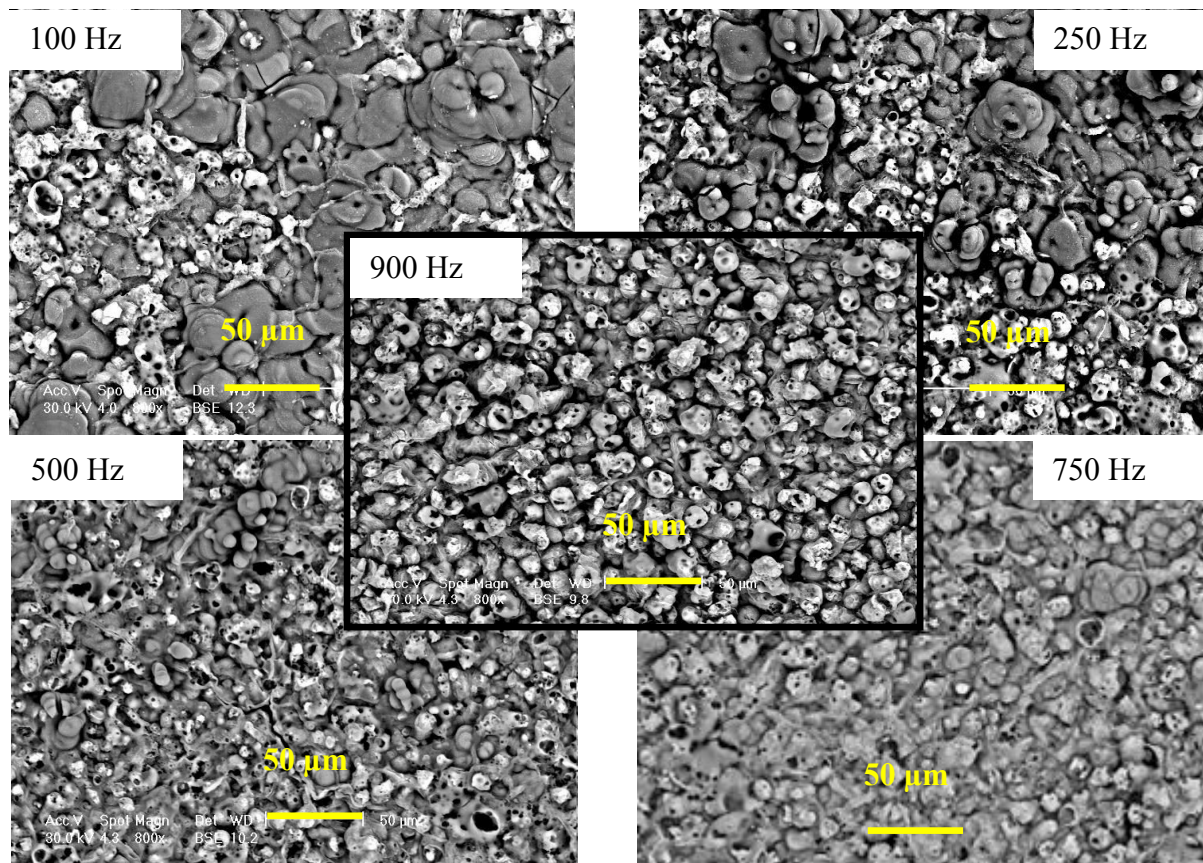


Figure III-21 : Micrographies MEB de la surface dans la zone située au centre des échantillons en alliage Al 2214 traité 40 min.

$D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$ .

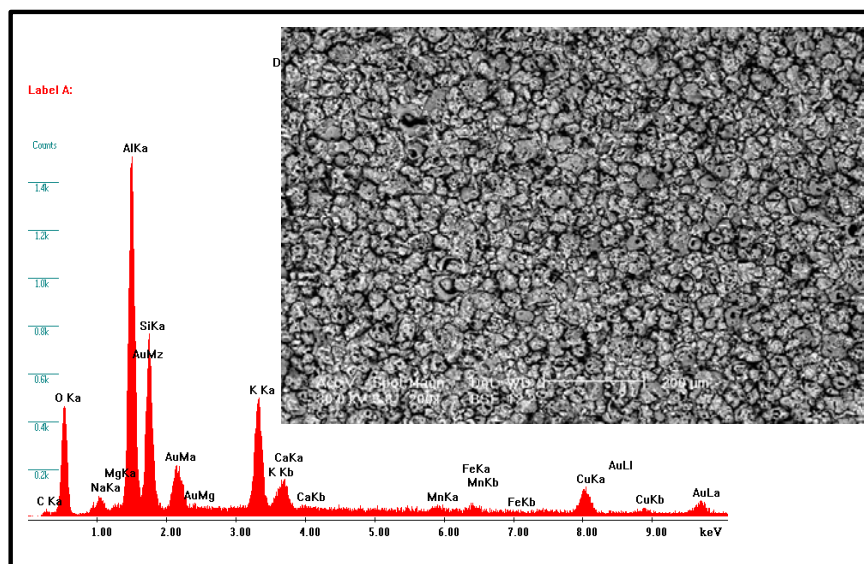


Figure III-22 : Micrographie MEB et analyse EDX associée de la surface dans la zone située au bord de l'échantillon en alliage Al 2214 traité 40 min.

$D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$ .



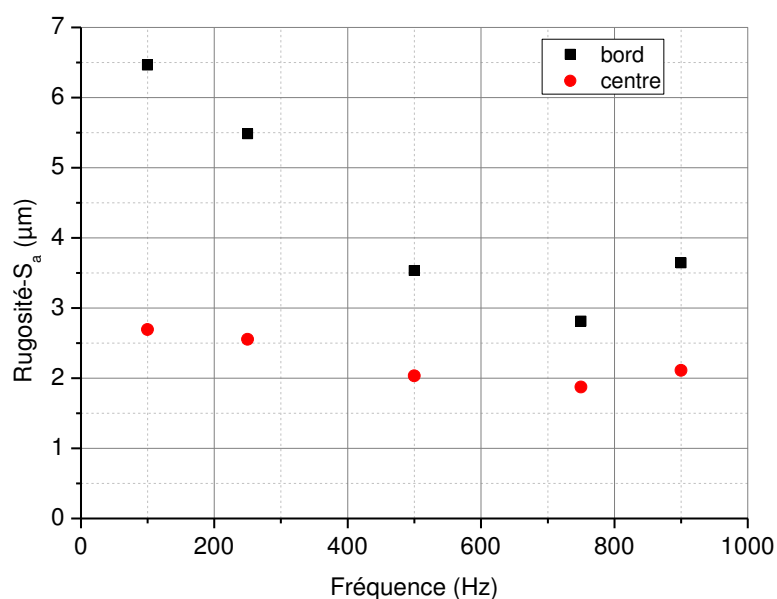


Figure III-25 : Evolution de la rugosité (paramètre Sa) en fonction de la fréquence du courant pour les zones situées au centre et au bord des échantillons en alliage 2214 traité 40 min.  
 $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

Différentes observations, réalisées par MEB sur des coupes transversales des échantillons traités à différentes fréquences, sont présentées sur les figures III.26 et III.27. Encore une fois, on constate de très nettes différences entre le bord et le centre des échantillons. Au bord des échantillons, l'épaisseur des revêtements est relativement homogène, ce qui n'est pas le cas au centre où on observe de très grandes différences d'épaisseurs.

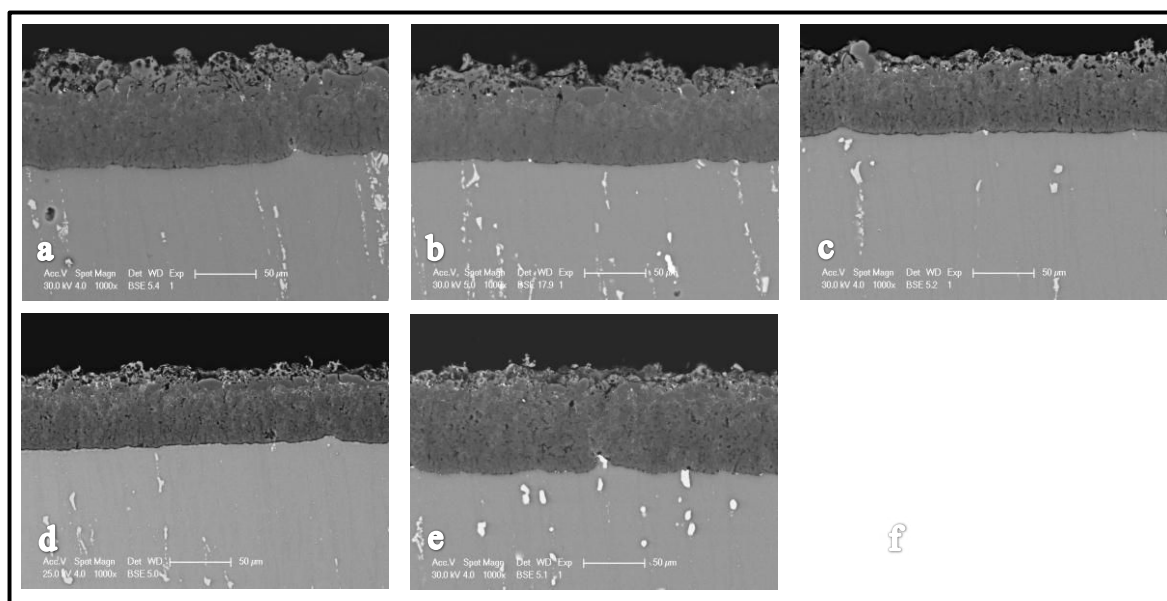


Figure III-26 : Micrographies MEB de coupes transversales réalisées dans la zone située au bord des échantillons en alliage 2214 traité 40 min.  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$   
 (a) 100 Hz, (b) 250 Hz, (c) 500 Hz, (d) 750 Hz et (e) 900 Hz.

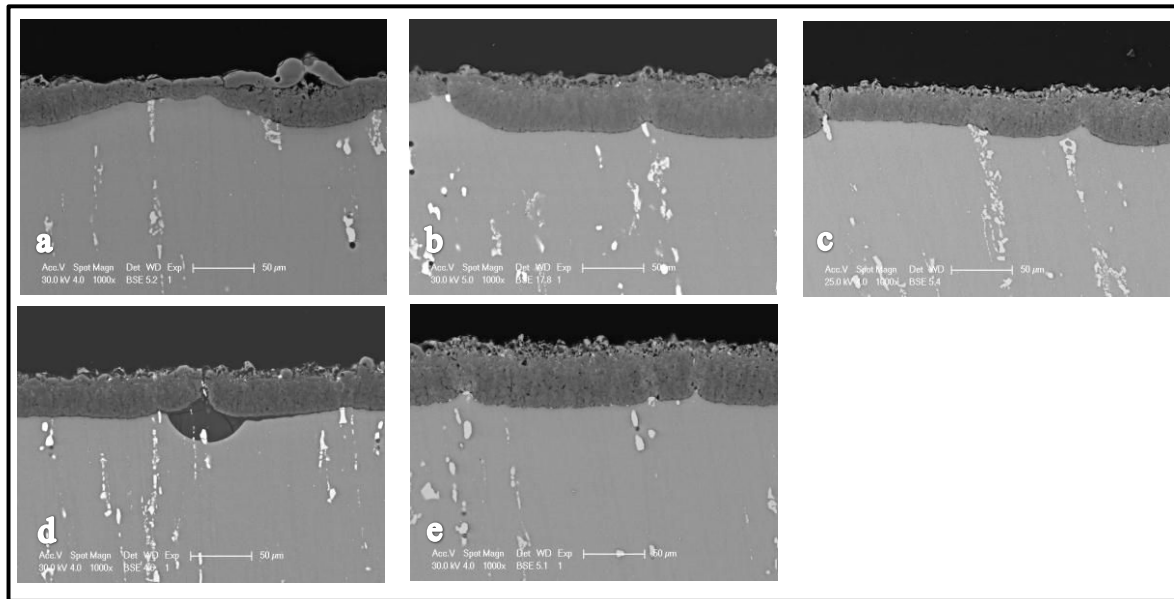


Figure III-27 : Micrographies MEB de coupes transversales réalisées dans la zone située au centre des échantillons en alliage Al 2214 traité 40 min.  $D_{E-CE} = 28,5$  mm ;  $J_P = 75,75$  A/dm<sup>2</sup> ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .  
(a) 100 Hz, (b) 250 Hz, (c) 500 Hz, (d) 750 Hz et (e) 900 Hz.

On observe même sur la figure III-27d, une zone particulière à l'interface métal / couche d'oxyde. De telles zones ont déjà été mises en évidence lors de la thèse d'E. Tillous [Til1]. L'évolution des épaisseurs totales minimales et maximales des couches élaborées est présentée sur la figure III-28 en fonction de la distance mesurée à partir du bord des échantillons. Les variations de l'épaisseur de la couche dense en fonction de ces mêmes paramètres sont représentées sur la figure III-29. L'examen de la figure III-28 confirme l'hétérogénéité d'épaisseur<sup>10</sup> des échantillons traités à 100 et 250 Hz. L'homogénéité d'épaisseur est améliorée à haute fréquence, particulièrement à 750 Hz. Pour un même temps de traitement, on constate une diminution de l'épaisseur totale à mesure que la fréquence augmente. On notera le comportement singulier du traitement à 900 Hz pour lequel on obtient des épaisseurs similaires à celles mesurées pour le traitement à 100 Hz. Ce résultat est partiellement confirmé par les mesures réalisées sur l'alliage 1050.

<sup>10</sup> Dans ce cas particulier, les mesures d'épaisseurs ne correspondent pas à une valeur moyenne. Seules sont considérées les valeurs maximales et minimales de l'épaisseur de la couche déterminées à partir d'une coupe transversale sur une longueur d'échantillon de 15 mm (moitié de l'échantillon)



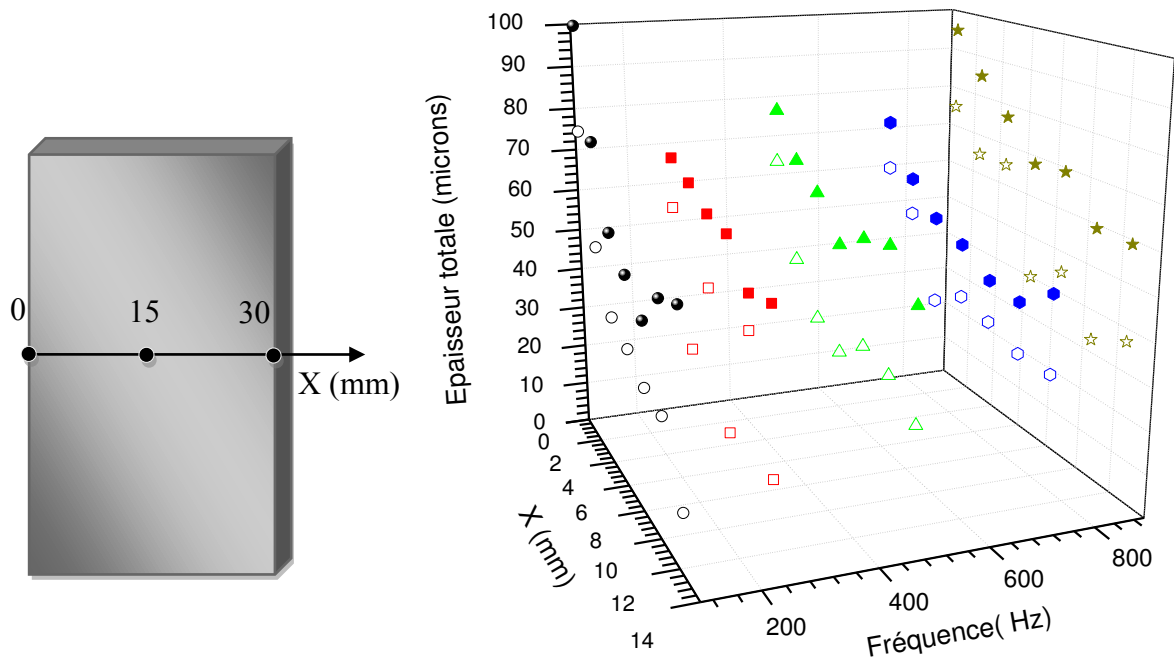


Figure III-28 : Evolution des épaisseurs totales minimales et maximales des couches obtenues sur des échantillons en alliage Al 2214 traité 40 min en fonction de la position sur l'échantillon et de la fréquence du courant sous le régime d'auto-régulation.  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

Quoiqu'il en soit, une augmentation de la fréquence du courant se traduit pratiquement toujours par une augmentation de l'épaisseur de la couche dense (fig. III-29). Ce phénomène est remarquable dans la mesure où l'épaisseur totale a plutôt tendance à diminuer avec une augmentation de la fréquence. Le pourcentage de couche dense par rapport à l'épaisseur totale de la couche est représenté sur la figure III-30 en fonction de la distance pour différentes fréquences du courant. Si le pourcentage de couche dense varie entre 45 et 60 % sur la surface de l'échantillon traité à 100 Hz, elle varie de 60 à 75 % pour les échantillons traités à 750 et 900 Hz.

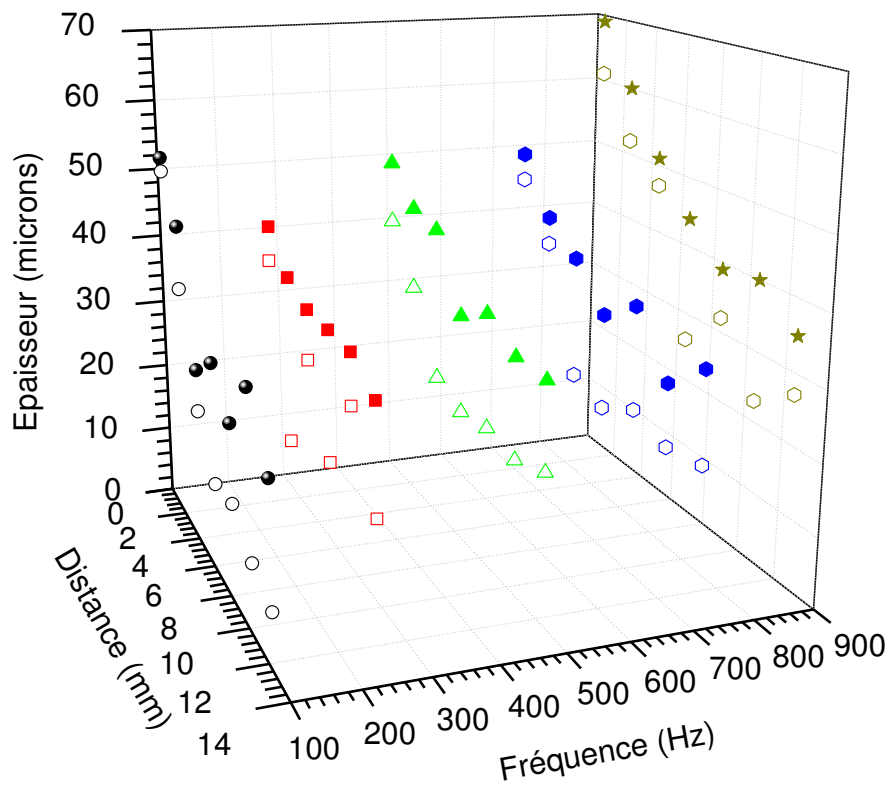


Figure III-29 : Evolution des valeurs minimales et maximales de l'épaisseur de la couche dense obtenue sur des échantillons en alliage Al 2214 traité 40 min en fonction de la position sur l'échantillon et de la fréquence du courant sous le régime d'autorégulation.  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

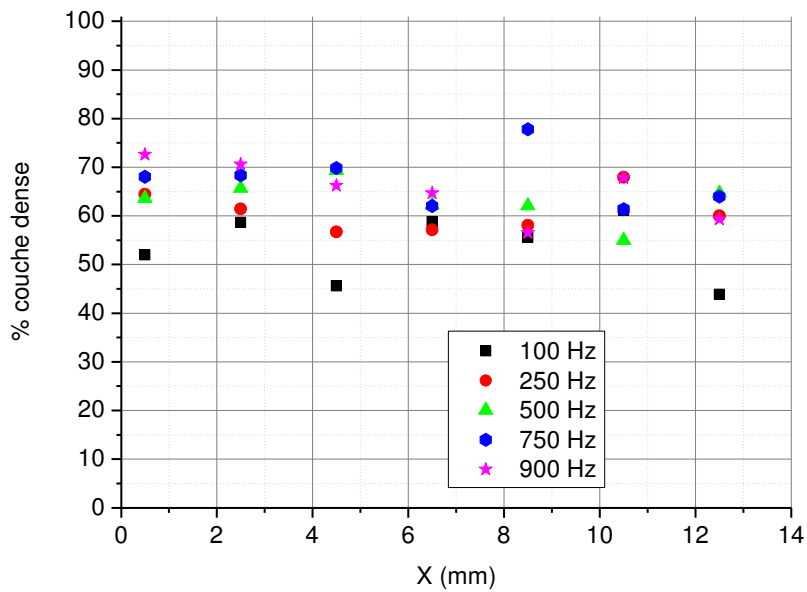


Figure III-30 : Evolution du pourcentage de couche dense en fonction de la position sur l'échantillon pour différentes fréquences du courant sous le régime d'autorégulation.

$D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $J_P = 75,75 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

## 5- Conclusion

Un des résultats majeurs de ce chapitre est la mise en évidence d'hétérogénéités d'épaisseur à la surface des échantillons traités par PEO. Cette hétérogénéité est plus marquée sur des échantillons traités en régime « d'autorégulation » que sur ceux traités en régime « d'arcs ». Nous avons ainsi démontré l'importance de la présence de contre-électrodes en regard de l'électrode de travail. Conformément aux quelques résultats reportés dans la littérature, la distance entre l'échantillon à traiter et la contre-électrode n'a qu'une influence marginale sur l'épaisseur des couches en régime d'arc. La rugosité diminue quant à elle à mesure que la distance interélectrodes augmente. En régime « d'autorégulation », une augmentation de l'écart entre les électrodes entraîne non seulement un accroissement du temps d'obtention du régime d'autorégulation, mais également une augmentation de l'épaisseur des couches d'oxyde. De même, nous avons montré qu'une plus grande distance interélectrodes améliore notablement l'homogénéité en épaisseur des couches d'oxyde élaborées. Par contre, une telle augmentation entraîne une consommation électrique plus élevée. Si on compare entre eux les deux régimes, on remarque que les couches obtenues en régime d'autorégulation sont plus fines que celles obtenues en régime d'arcs dans des conditions similaires. Toutefois, la qualité des couches obtenues en régime d'autorégulation est supérieure à celle des couches obtenues en régime d'arcs. En termes de qualité de couche, nous entendons ici des couches plus denses, contenant moins de défauts liés aux décharges intenses.

L'étude sur l'influence de la densité de courant montre une augmentation de la vitesse de croissance associée à une transition au régime d'autorégulation plus rapide pour les fortes densités de courant. A temps de traitement identique, une densité de courant élevée favorise donc l'obtention d'une couche plus épaisse et plus homogène.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence le rôle important de la fréquence du courant sur les caractéristiques du procédé d'oxydation et la qualité des couches. Ainsi, le temps de l'obtention du régime d'autorégulation est d'autant plus court que la fréquence du courant est élevée. Les couches élaborées avec une fréquence de courant plus élevée, de l'ordre du kHz, sont plus homogènes en épaisseur. Par contre, on constate une diminution de l'épaisseur totale à mesure que la fréquence augmente. Cependant, une augmentation de la fréquence du courant se traduit pratiquement toujours par une augmentation de l'épaisseur de la couche dense. Ainsi, le pourcentage de couche dense par rapport à l'épaisseur totale est considérablement augmenté aux fréquences élevées.

**Chapitre IV :**  
**étude des micro-décharges**



# 1- Introduction

L'élaboration de couches d'oxyde homogènes et possédant les propriétés requises (dureté, protection contre la corrosion, porosité contrôlée, etc.) nécessite le contrôle et la maîtrise des micro-décharges à l'origine de l'oxydation du matériau. Outre l'étude du comportement et de l'évolution des micro-décharges vis-à-vis des paramètres macroscopiques du procédé, cela passe également par la connaissance des mécanismes d'amorçage des décharges et de claquage de la couche d'oxyde.

L'objet de ce chapitre est d'aborder la caractérisation des micro-décharges se produisant à la surface de l'échantillon par des moyens optiques (spectroscopie d'émission optique, ombroscopie et vidéo rapide) et de proposer des mécanismes de claquage de la couche en cours de croissance, en liaison avec les caractéristiques des micro-décharges.

Ainsi, dans une première partie, des mécanismes de claquage sont proposés, étayés par des observations des micro-décharges par vidéo rapide dans différentes conditions de procédé. Nous présentons ensuite des résultats concernant la caractérisation spectroscopique des micro-décharges avant de terminer ce chapitre par l'étude de l'évolution des micro-décharges menée par ombroscopie.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus en paramétrant la forme du courant afin d'obtenir une transition au régime d'autorégulation, c'est-à-dire avec un rapport  $R = I_n/I_p = 0,59$  et un rapport  $r = q_p/q_n = 0,89$ .

Comme détaillé au chapitre 2, la plupart des enregistrements en vidéo rapide avant la transition au régime d'autorégulation ont été réalisés avec une fréquence d'acquisition de 125 000 Hz, soit une résolution temporelle de 8  $\mu$ s. Pour les conditions à plus faible luminosité (autorégulation), cette fréquence d'acquisition a été ajustée dans la gamme 5 000 – 20 000 Hz

## 2- Caractérisation des micro-décharges par caméra vidéo rapide

### 2.1- Présence des micro-décharges au cours d'une période du courant

La figure IV-1 montre un oscillogramme de courant enregistré au cours de la première minute du traitement et l'intensité lumineuse émise par les micro-décharges pendant la même période. La durée d'apparition ( $T_m$ ) de celles-ci est également repérée. Il est important de noter ici que les micro-décharges apparaissent uniquement pendant l'alternance positive du courant.

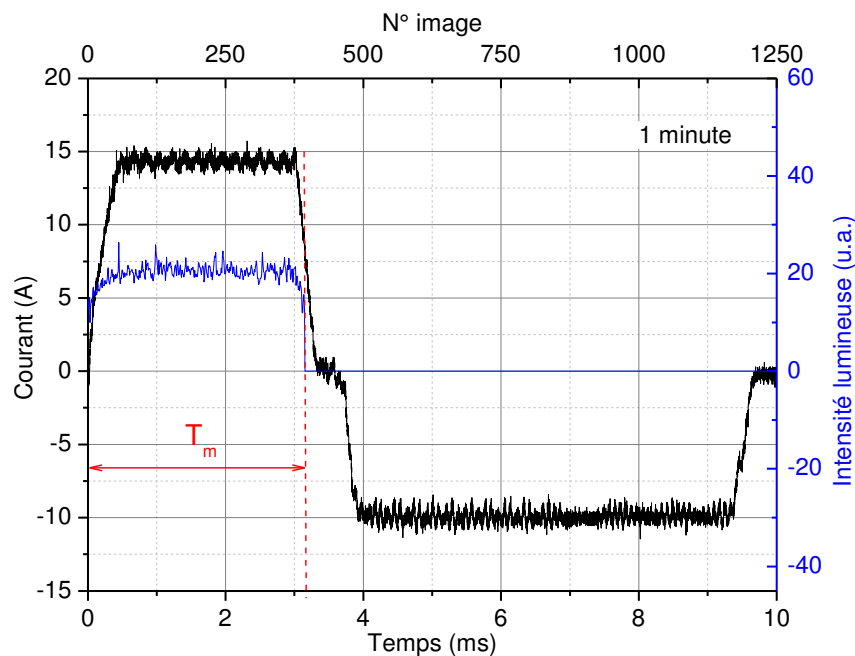


Figure IV-1 : Chronogrammes du courant et de l'émission lumineuse des micro-décharges observée au cours d'une alternance du courant. Mesures effectuées à 1 minute de traitement.

$$D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm} ; F=100 \text{ Hz} ; I_p = 35 \text{ A} ; R = 0,59 ; r = 0,89.$$

Cette particularité d'apparition limitée à l'alternance anodique est indépendante du temps de traitement et des paramètres du procédé (fréquence et amplitude du courant, distance interélectrodes). La couche d'oxyde formée a ainsi un comportement similaire à celui d'une diode, conductrice durant l'alternance négative (pas de claquage), et s'opposant au passage du courant durant l'alternance positive. Au cours de l'alternance positive, lorsque la tension atteint la valeur de claquage, la couche diélectrique claque et les décharges apparaissent.

Généralement, lors d'un claquage de diélectrique, l'apparition des décharges est simultanée au passage du courant. Dans notre cas cependant, selon les conditions et le temps de traitement, on observe un retard à l'apparition des micro-décharges par rapport au passage du courant (fig. IV-2) ; ce retard ( $\Delta t = t_c - t_{ap}$ ) est fortement dépendant du temps de traitement, c'est-à-dire de l'épaisseur et des caractéristiques de la couche (fig. IV-3).

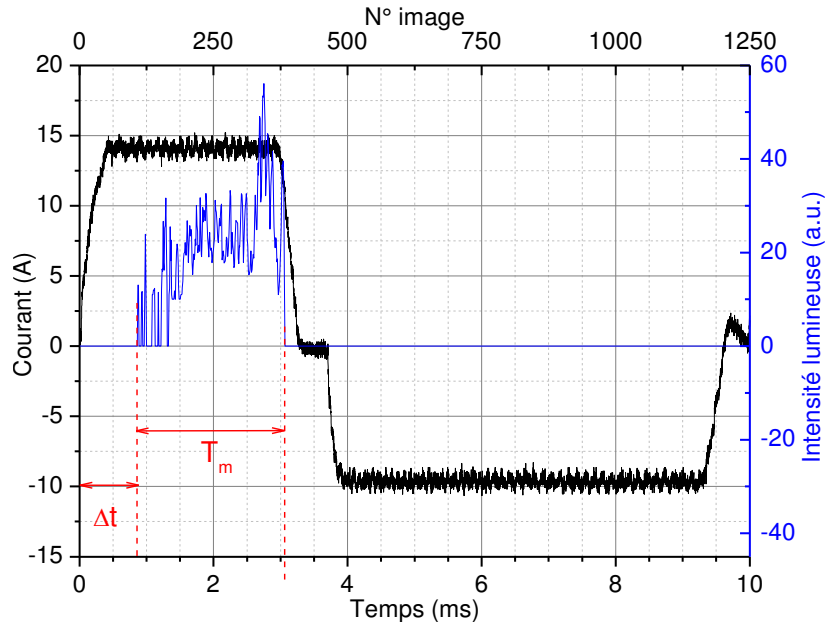


Figure IV-2 : Chronogrammes du courant et de l'émission lumineuse des micro-décharges observée au cours d'une période du courant. Mesures effectuées à 20 min. de traitement.

$D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$  ;  $I_p = 35 \text{ A}$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

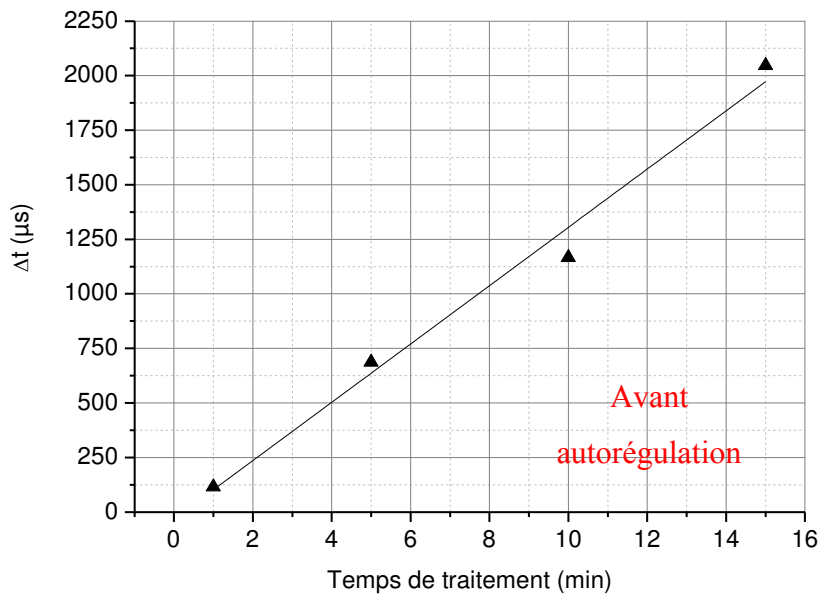


Figure IV-3 : Variation du retard  $\Delta t$  au cours du traitement, avant la transition à l'autorégulation.

$D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$  ;  $I_p = 35 \text{ A}$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .



Il apparaît clairement que  $\Delta t$  augmente avec le temps de traitement et que ce retard à l'apparition des micro-décharges peut atteindre plus de la moitié de la durée de l'alternance positive. Nous allons tenter d'expliquer ce comportement, que nous sommes les premiers à observer, à partir de deux scénarios de claquage de la couche d'oxyde <sup>11</sup> :

Le premier scénario de claquage est basé sur un événement précoce. L'application du courant pendant l'alternance positive crée un fort champ électrique dans la couche d'oxyde. Sous l'action de ce dernier, des charges négatives (électrons) sont injectées et piégées dans la couche d'oxyde (fig. IV-4a). Les charges piégées dans la couche d'oxyde forment un canal chargé entre l'électrolyte et le métal (fig. IV-4b), le claquage se développe dans la couche d'oxyde à partir de l'interface métal oxyde (fig. IV-4c) provoquant une forte élévation de la température du matériau par fusion locale de la couche d'oxyde au niveau de cette interface. Une décharge électrique est ainsi créée à l'intérieur du canal chargé. Cependant l'émission lumineuse de cette décharge n'apparaît pas immédiatement en surface en raison du temps nécessaire à la fusion de l'ensemble du canal chargé. Après un intervalle de temps  $\Delta t$ , le canal chargé est fondu et la décharge débouche à l'interface oxyde/électrolyte où elle devient visible (fig. IV-4c). Les figures IV.4e à IV.4g reprennent ce scénario dans le cas d'une injection de charge depuis un pore rempli d'électrolyte.

Ainsi, aux premiers instants du traitement (quelques secondes), la couche d'oxyde a une épaisseur de quelques centaines de nanomètres (formée par anodisation) et possède de bonnes propriétés diélectriques. La succession des étapes du claquage est extrêmement brève, et la formation des micro-décharges est simultanée au passage du courant. Au fur et à mesure que le traitement se poursuit, la couche s'épaissit entraînant un retard à l'apparition des micro-décharges. Le retard  $\Delta t$  correspond au temps de propagation de la décharge à l'intérieur du matériau. On comprend qu'il augmente avec l'épaisseur de la couche et donc avec le temps de traitement. Dans ce scénario, c'est la tension de montée du courant  $V_c$  qui est la tension de claquage d'où l'appellation de claquage précoce.

Le second scénario de claquage est basé sur un événement tardif. Si l'on considère maintenant uniquement la propriété diélectrique de la couche d'oxyde, c'est-à-dire sa capacité à conduire (plus ou moins bien) le courant avant de claquer, l'application du courant entraîne une accumulation de charges (négatives à l'interface oxyde/électrolyte, positives à l'interface métal/oxyde) qui a pour conséquence d'augmenter le champ électrique dans la couche.

---

<sup>11</sup> L'éventualité du claquage dans des bulles de gaz sera discutée au paragraphe 2-7 de ce chapitre.

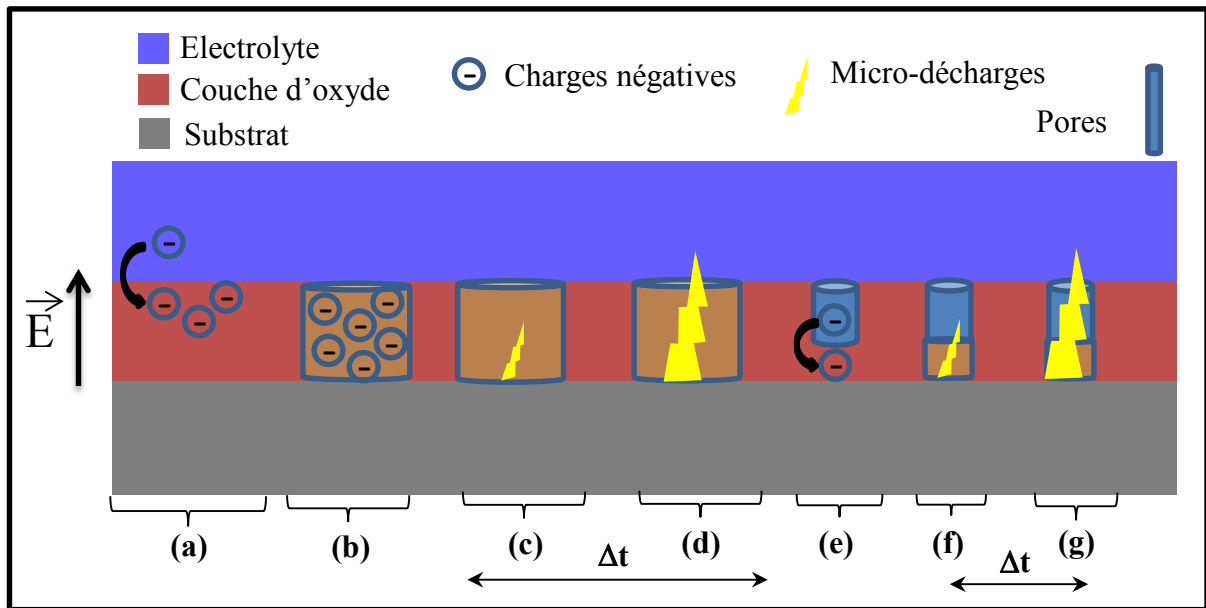


Figure IV-4 : Représentation schématique du mécanisme de claquage précoce : (a) injection de charges depuis l'électrolyte et piégeage des charges dans la couche d'oxyde, (b) création d'un canal chargé dans la couche d'oxyde, (c) initiation de la décharge à l'interface métal oxyde, (d) apparition de la décharge à l'interface oxyde électrolyte, (e) (f) et (g) répétition du scénario à partir d'un pore rempli d'électrolyte.

Comme précédemment, aux premiers instants du traitement, le claquage de la fine couche d'oxyde formée par anodisation de produit du fait de l'accumulation de charges aux interfaces, conduisant à l'apparition quasi-simultanée des micro-décharges initiées à l'interface oxyde/substrat.

Ces micro-décharges provoquent des défauts dans la couche d'oxyde tels que des porosités ou des canaux de décharges qui modifient *de facto* les propriétés diélectriques de la couche en formation. De plus, l'électrolyte peut également combler en partie ces espaces vides. Il en résulte un composite oxyde-électrolyte dont la résistivité est plus faible que celle de l'oxyde pur.

Lorsque le procédé se poursuit, la couche d'oxyde devient plus épaisse mais également plus poreuse du fait des nombreuses micro-décharges qui se sont produites. Une partie du courant peut alors passer à travers la couche. Toutefois, la conduction de celle-ci est insuffisante pour écouler toutes les charges électriques dues au courant imposé. Il y a donc toujours accumulation des charges aux interfaces oxyde/électrolyte et substrat/oxyde qui vont conduire au claquage de la couche, dans des zones à faible conductivité et proches de l'interface oxyde/électrolyte. Dans ce cas, le retard  $\Delta t$  correspondrait au temps nécessaire à l'accumulation de charges conduisant au claquage. La résistivité de la couche diminuant au cours du temps, l'accumulation des charges nécessaires pour atteindre le champ disruptif est

plus lente, entraînant l'augmentation de  $\Delta t$ . Il est également possible, selon ce mécanisme que le claquage de la couche ne se produise pas sur toute l'épaisseur de la couche, mais sur une partie seulement, entre l'interface couche/électrolyte et un défaut à l'intérieur de la couche (fig. IV-5). Dans ce scénario, c'est la tension d'apparition des décharges qui est la tension de claquage d'où l'appellation de claquage tardif.

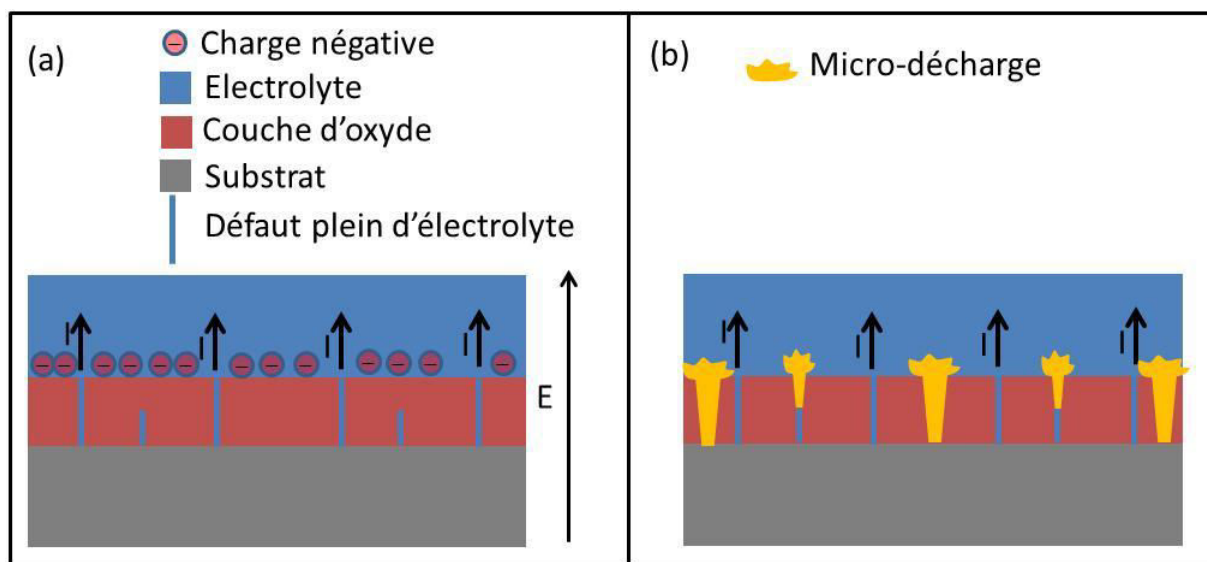


Figure IV-5 : Représentation schématique du mécanisme de claquage par accumulation de charges. (a) Passage du courant et accumulation des charges pendant le temps  $\Delta t$ . (b) Claquage de la couche (décharges partielles et totales) après le temps  $\Delta t$ .

Les deux mécanismes explicités ci-dessus sont en réalité concomitants et ont tous deux pour origine l'application du champ électrique.

Ainsi, la présence des micro-décharges provoque des porosités et des canaux de décharges qui permettent à l'électrolyte de s'insérer dans la couche, facilitant ainsi l'incorporation d'éléments du bain électrolytique dans celle-ci. Ces éléments peuvent être considérés comme des impuretés influentes sur les propriétés de l'oxyde. De même, du fait des forts gradients de température et de la fusion locale du matériau, des éléments d'alliage du substrat peuvent également s'incorporer dans la couche modifiant (augmentant) ainsi sa conductivité. Selon le scénario du claquage tardif, cette modification des propriétés de conduction devrait se traduire par une diminution de la tension d'apparition du courant ( $V_c$ ). Le scénario du claquage précoce prévoit quant à lui une augmentation de la valeur de  $V_c$  (tension de claquage dans ce scénario) avec le temps de traitement en raison de l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde<sup>12</sup>. La figure IV-6 représente l'évolution typique de  $V_c$  en fonction du temps de

<sup>12</sup> Voir la discussion sur les mécanismes de claquage dans le chapitre 1 et en annexe 1.

traitement.  $V_c$  diminue rapidement pendant les premiers instants de traitement pour se stabiliser ensuite. Après la transition au régime d'autorégulation,  $V_c$  reste sensiblement constante et conserve sa valeur atteinte juste avant le changement de régime (fig. IV-6). On peut alors en conclure qu'à partir de ce changement de régime, les propriétés diélectriques de la couche d'oxyde ne subissent plus de modification majeure. La diminution de  $V_c$  pendant les premiers instants de traitement semblent accréditer le scénario du claquage tardif. Pour des temps de traitement plus longs, une valeur de  $V_c$  constante, considérée alors comme une tension de claquage (scénario du claquage précoce) pourrait être interprétée comme étant due à un claquage thermique de film épais. La relation A.10 (cf. annexe 1) prévoit en effet une tension de claquage indépendante de l'épaisseur dans ce cas.

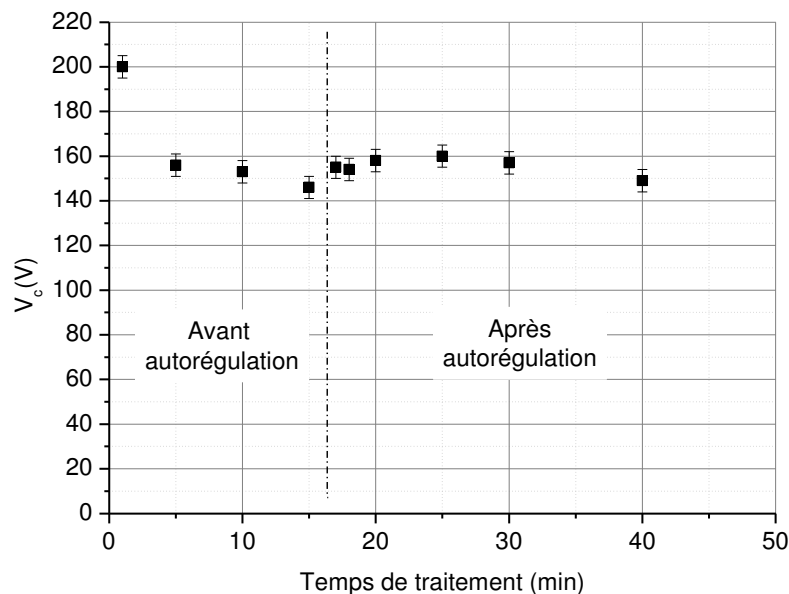


Figure IV-6 : Variation de la tension  $V_c$  au cours du temps de traitement.  
 $D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$  ;  $I_p = 35\text{ A}$  ;  $F = 100\text{ Hz}$ .

La figure IV-7 montre l'évolution typique de la tension d'apparition des décharges en fonction du temps de traitement. Il convient de faire remarquer ici que cette tension ne présente aucune signification particulière pour le scénario du claquage précoce (dans ce cas, seul l'intervalle de temps  $\Delta t$  a une signification physique). Pour le cas du claquage tardif, cette tension représente la tension de claquage. Son augmentation dans les premiers instants de traitement peut parfaitement s'interpréter à l'aide de la relation I-13 impliquant un mécanisme de claquage thermique de film mince. Pour des temps plus longs, une valeur constante de la tension d'apparition des décharges (tension de claquage) serait alors imputable à un claquage thermique de film épais (relation A-10 – annexe 1).

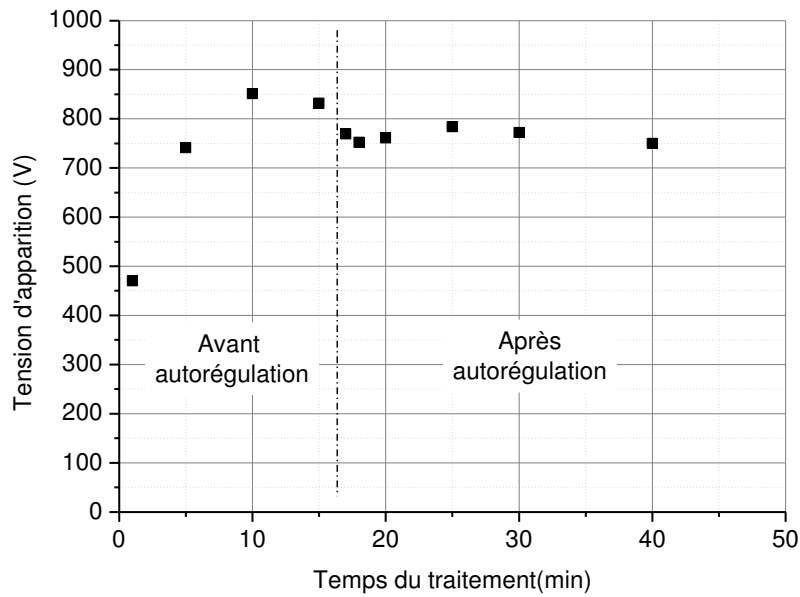


Figure IV-7 : Variation de la tension d'apparition des décharges au cours du temps de traitement.  
 $D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$  ;  $I_P = 35\text{ A}$  ;  $F = 100\text{ Hz}$ .

Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, ces mécanismes de claquage et de circulation du courant seront soutenus par d'autres comportements du procédé en fonction des divers paramètres que nous avons étudiés.

## 2.2- Effet de la densité de courant

Paramètre essentiel du procédé PEO et de la croissance des couches, la densité de courant est également un paramètre clé dans la génération et le développement des micro-décharges à la surface de l'échantillon. Les résultats ci-après traitent de l'influence de la densité de courant imposée sur les différents paramètres des micro-décharges.

Tous les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus avec les conditions opératoires suivantes :

- nature de l'échantillon traité : Al 2214,
- distance interélectrodes :  $D = 28,5\text{ mm}$ ,
- fréquence du courant = 100 Hz,
- durée de traitement :  $T_{trait} = 40\text{ min}$ ,
- amplitude du courant anodique : 5 – 35 A

- densité de courant anodique : 12,63 – 88,4 A/dm<sup>2</sup>
- Fréquence d'acquisition des images : 125 000 Hz avant autorégulation ; 5 000 Hz après le changement de régime

### 2.2.1-Variation du retard à l'apparition des micro-décharges ( $\Delta t$ )

Le retard à l'apparition des micro-décharges par rapport au claquage de la couche ( $\Delta t$ ) est d'autant plus important que le courant imposé est élevé (fig. IV-8).

De même, avant la transition à l'autorégulation (fig. IV-8a), le retard  $\Delta t$  varie linéairement avec le temps de traitement, quelle que soit la valeur du courant imposé, alors que  $\Delta t$  reste sensiblement constant après obtention de l'autorégulation. Ce comportement est à rapprocher de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde dont nous avons montré qu'elle augmente linéairement avec la densité de courant imposée.

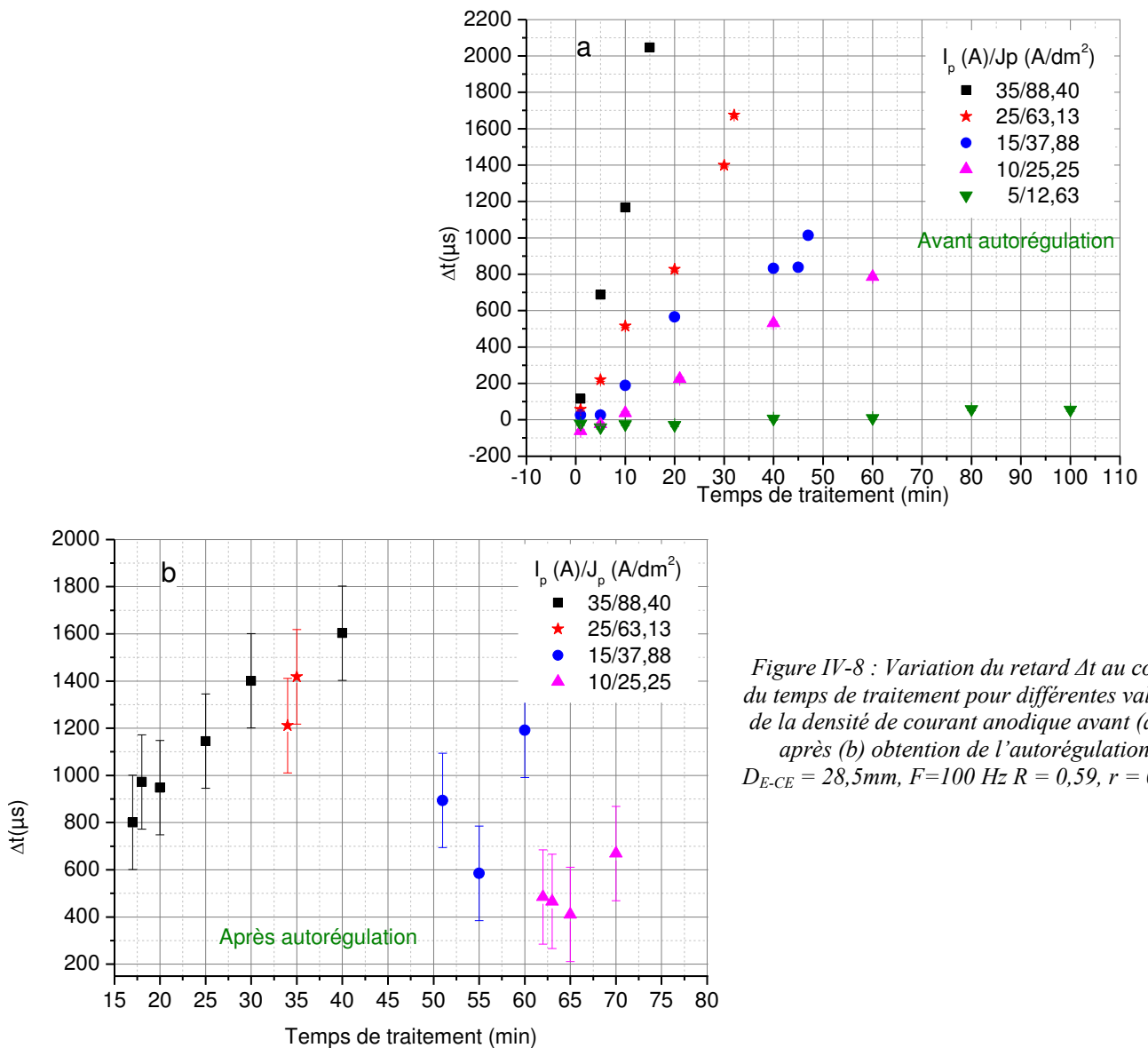


Figure IV-8 : Variation du retard  $\Delta t$  au cours du temps de traitement pour différentes valeurs de la densité de courant anodique avant (a) et après (b) obtention de l'autorégulation.

$D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$ ,  $F=100\text{ Hz}$   $R = 0,59$ ,  $r = 0,89$ .

Ce comportement semble donc accréditer l'hypothèse du claquage précoce selon laquelle le retard à l'apparition des micro-décharges serait lié au temps nécessaire pour que la décharge se propage à travers la couche. En effet, il semble logique de considérer une vitesse de propagation de la décharge constante si ce phénomène est lié à la fusion de la couche d'oxyde. Les variations de la tension d'apparition du courant ( $V_c$ ) au cours du temps pour différentes valeurs du courant imposé (fig. IV-9) confirment, quant à elles, une diminution des propriétés diélectriques de la couche avec l'augmentation de son épaisseur. Ainsi, la résistivité de la couche et donc sa capacité à accumuler des charges diminuent avec l'augmentation du courant (densité de courant), entraînant un retard à l'apparition des micro-décharges plus important, en accord avec le mécanisme de claquage précoce.

Lors de la transition au régime d'autorégulation, on observe une forte diminution du retard à l'apparition des micro-décharges (fig. IV.8b). Ce phénomène pourrait être attribué à une diminution de la résistivité de la couche du fait des impuretés (porosités, défauts, etc) incorporée dans la couche pendant cette phase du procédé.

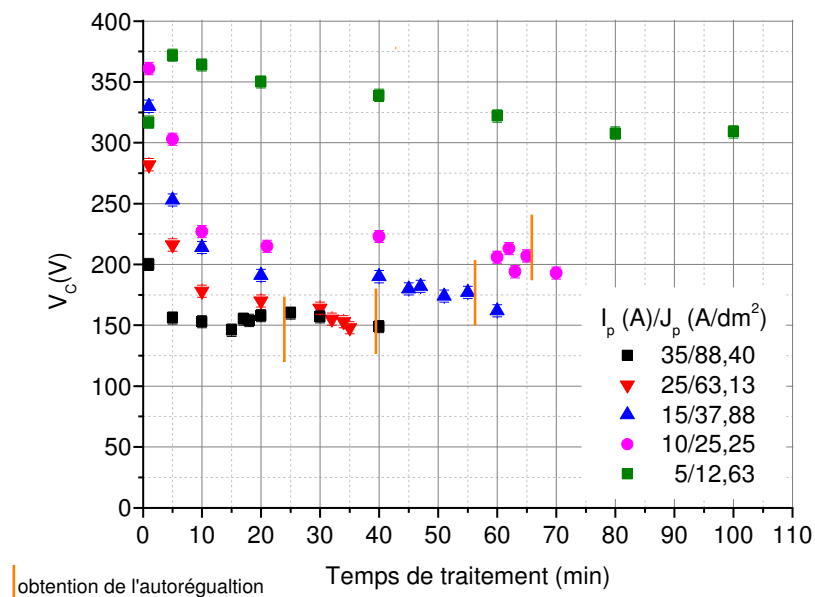


Figure IV-9 : Variation de la tension d'apparition du courant au cours du temps de traitement sous un régime d'autorégulation pour différentes valeurs du courant imposé.  $D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$ ,  $F=100\text{ Hz}$ ,  $R = 0,59$ ,  $r = 0,89$ .

La figure IV-10 montre l'évolution de la tension d'apparition des décharges en fonction du temps de traitement pour différentes densités de courant. Bien que le comportement de ces tensions en fonction du temps de traitement soit identique pour les différentes densités de courant utilisées, les valeurs mesurées sont clairement très différentes.

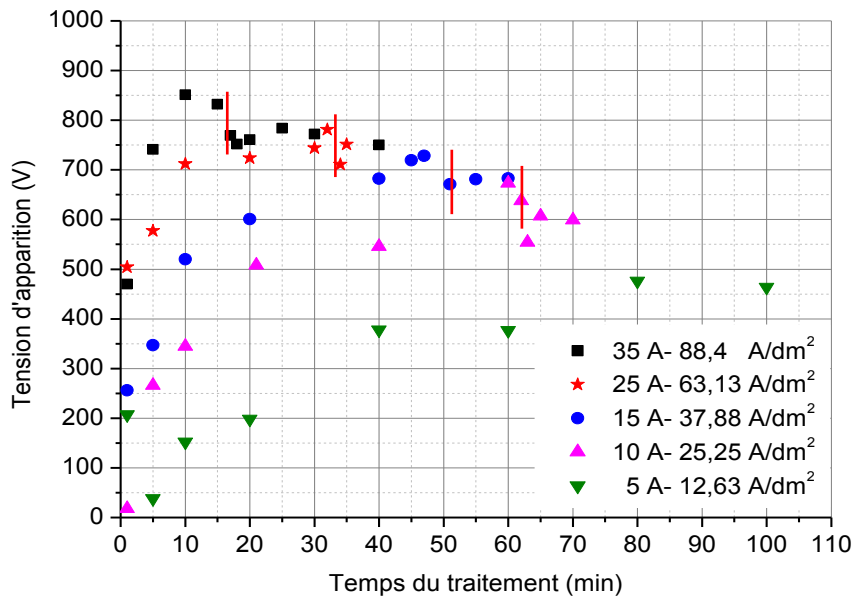


Figure IV-10 : Variation de la tension d'apparition des décharges au cours du temps de traitement sous un régime d'autorégulation pour différentes valeurs du courant imposé.  
 $D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$ ,  $F=100\text{ Hz}$ ,  $R = 0,59$ ,  $r = 0,89$ .

En considérant les fortes dépendances de  $V_c$  (tension de claquage dans le modèle du claquage précoce) et de la tension d'apparition des décharges (tension de claquage dans le modèle du claquage tardif) avec la densité de courant, il semble possible de dire que le mécanisme de claquage ne se produit pas dans des bulles de gaz. En effet, la tension de claquage ne devrait pas autant dépendre de la densité de courant mais uniquement de la nature du gaz.

### 2.2.2-Densité surfacique des micro-décharges.

Considérant l'effet de la densité de courant sur la vitesse de croissance et sur le retard à l'apparition des micro-décharges, on peut s'attendre à ce que la densité surfacique des micro-décharges soit également impactée par le courant anodique imposé. Comme le montre la figure IV-11, l'augmentation de la densité de courant induit une chute drastique de la densité des micro-décharges à la surface de l'échantillon, conséquence probable de la vitesse de croissance plus importante. En effet, avant la transition au régime d'autorégulation (cas de la figure IV-11), le nombre de micro-décharges à la surface au cours d'une période du courant diminue fortement à mesure de l'épaississement de la couche. Les décharges deviennent alors plus intenses, et la densité de courant par micro-décharges peut ainsi atteindre des valeurs de plusieurs centaines d'ampères par centimètre carré [Mec1].



Par ailleurs, l'approximation de l'évolution de la densité surfacique des micro-décharges par une double décroissance exponentielle (fig. IV11) met clairement en évidence la présence de deux phénomènes liés à la diminution du nombre de micro-décharges au cours du temps de traitement. Il est probable que ces deux phénomènes soient liés aux mécanismes de claquages évoqués ci-dessus, et donc indirectement à l'épaisseur de la couche d'une part et à ses propriétés diélectriques d'autre part. Nous n'avons toutefois pas de certitude quant à l'explication de ces phénomènes pour l'instant.

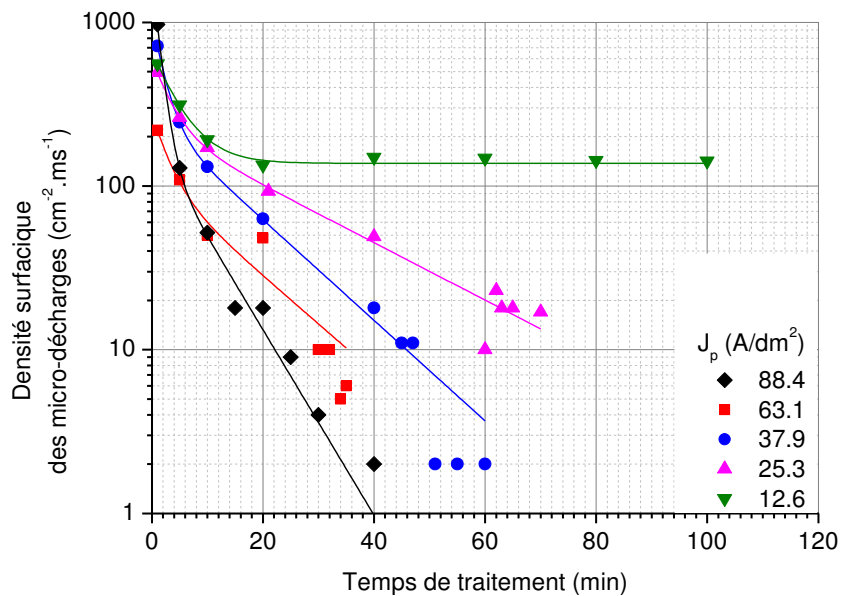


Figure IV-11 : Variation de la densité des micro-décharges au cours du temps de traitement pour différentes valeurs de la densité de courant.  $D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$ ,  $F=100\text{ Hz}$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

### 2.2.3-Localisation spatiale des micro-décharges

Parmi les fonctions développées dans l'algorithme TRACE de traitement automatisé des images, il en est une qui permet de faire une représentation cartographique des micro-décharges. Cette représentation peut être directement reliée à l'homogénéité de la couche (en termes d'épaisseur). La cartographie de la figure IV-12 montre la distribution spatiale des micro-décharges sur la surface de l'échantillon pour différentes valeurs de la densité de courant. Cette cartographie correspond à la somme des micro-décharges comptabilisées à différents instants répartis sur la durée du traitement et représentant 142 000 prises de vue. Quelle que soit la densité de courant, la répartition des micro-décharges à la surface de l'échantillon semble assez homogène malgré un effet de bord d'autant plus marqué que la densité de courant est élevée. On note également à forte densité de courant une dissymétrie de position des micro-décharges par rapport à la connexion d'arrivée du courant. Ces

hétérogénéités dans la distribution spatiale des micro-décharges sont la cause de l'hétérogénéité en épaisseur des couches déjà observée au chapitre III.

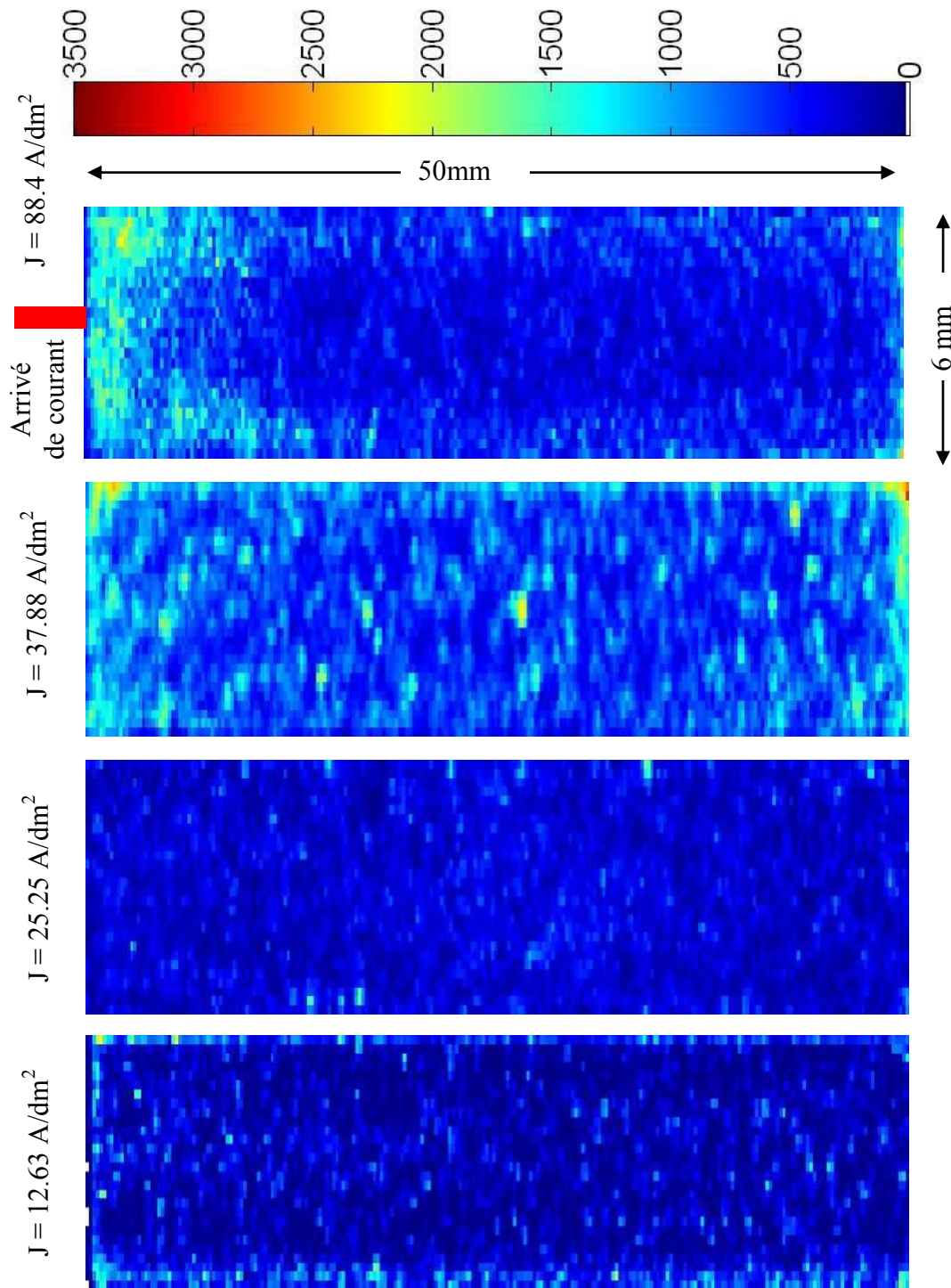


Figure II-12 : Cartographies de la distribution des micro-décharges accumulées pour différentes densités de courants.

## 2.3- Effet de la distance interélectrodes

Nous avons vu au chapitre III que la distance interélectrodes influe sur les propriétés des couches d'oxyde formées, surtout en régime d'autorégulation. Les variations de ce paramètre doivent donc également entraîner des modifications dans les caractéristiques et l'évolution des micro-décharges qui sont responsables du processus d'oxydation et de la croissance de la couche d'oxyde. Nous présentons ci-après les résultats d'investigations des micro-décharges par caméra rapide dans des conditions expérimentales identiques à celles présentées au chapitre précédent, à savoir :

- nature de l'alliage traité (substrat) : Al 2214,
- densité de courant anodique =  $88,38 \text{ A/dm}^2$  ( $I_p = 35 \text{ Ampère}$ ),
- fréquence du courant = 100 Hz,
- durée de traitement  $T_{\text{trait}} = 40 \text{ min}$ ,
- distance interélectrodes  $D_{E-CE} = 8,5 \text{ à } 88,5 \text{ mm}$ .

Les enregistrements vidéo ont été réalisés avec deux fréquences d'acquisition selon les conditions expérimentales et le régime opératoire : 125 000 images par seconde avant l'obtention de l'autorégulation et 5 000 images par seconde après l'autorégulation, du fait de la faible luminosité des micro-décharges dans ce régime.

### 2.3.1-Variation du retard à l'apparition des micro-décharges ( $\Delta t$ )

La figure IV-13 illustre la variation du retard  $\Delta t$  pour les différentes distances interélectrodes étudiées.

Avant autorégulation,  $\Delta t$  diminue lorsque la distance interélectrodes augmente et la variation de  $\Delta t$  par rapport à la distance interélectrodes ( $d(\Delta t)/dD$ ) augmente au cours du traitement.

Nous avons vu au chapitre III que l'épaisseur de la couche augmente avec la distance interélectrodes, ce qui, selon le mécanisme du claquage précoce, devrait résulter en une augmentation de  $\Delta t$ . On note cependant une augmentation de la tension  $V_c$  avec la distance interélectrodes (fig. IV-14), significative de modifications dans les propriétés diélectriques de la couche d'oxyde dont l'impédance augmenterait avec la distance interélectrodes. La capacité de la couche à accumuler des charges à l'interface oxyde/électrolyte est donc accrue,

entraînant une diminution du retard à l'apparition, conformément au mécanisme de claquage tardif.

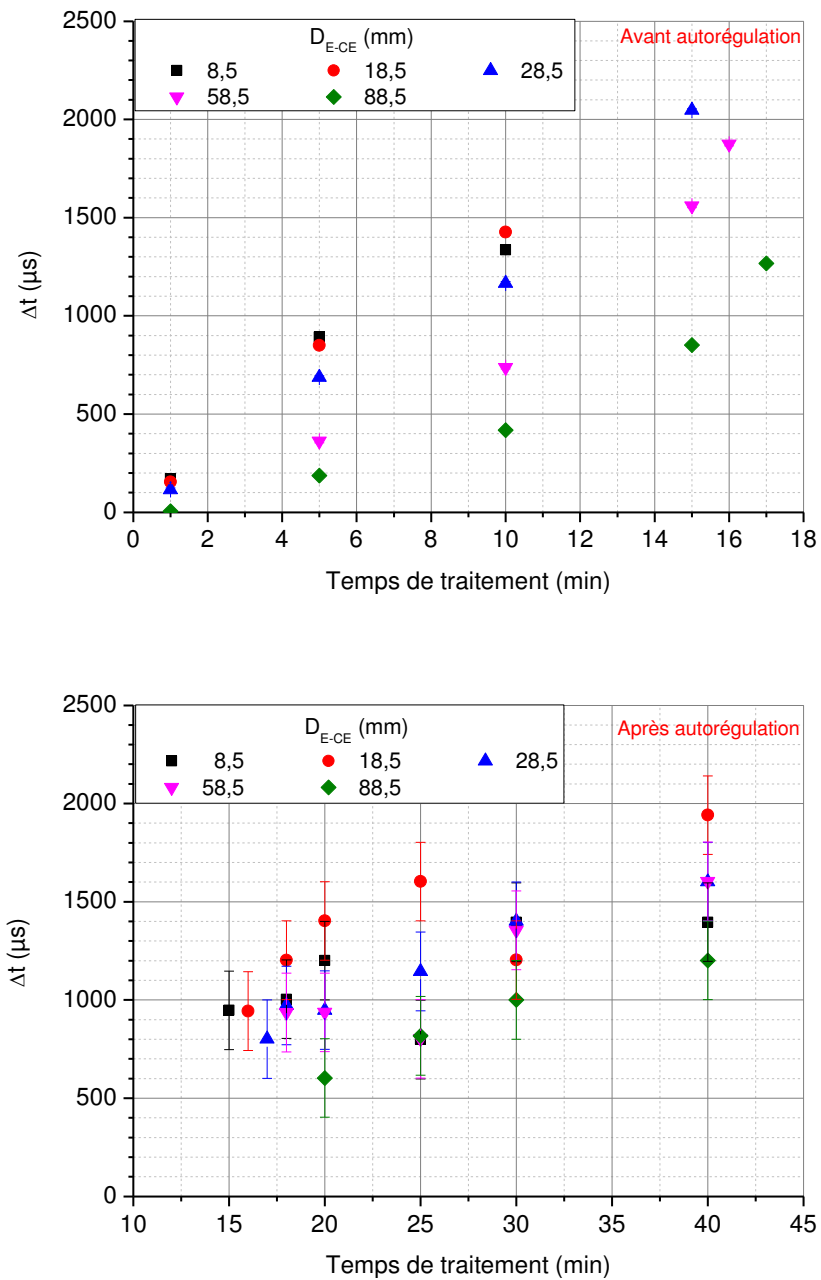


Figure IV-13 : Variation de  $\Delta t$  au cours du traitement pour différentes distance interélectrodes sous un régime d'autorégulation.  $I_p = 35 \text{ A}$ ,  $F = 100 \text{ Hz}$ ,  $T_{\text{trait}} = 40 \text{ min}$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

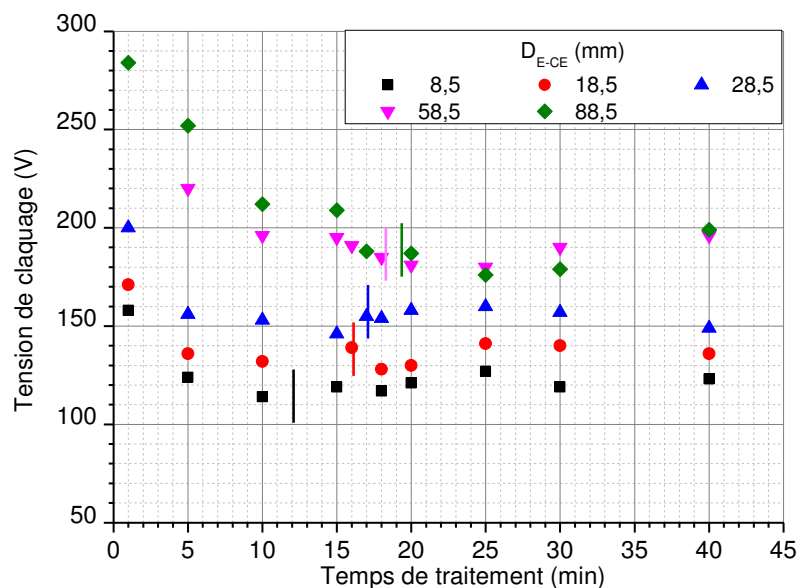


Figure IV-14 : Variation de la tension d'apparition du courant au cours du traitement pour différentes distances interélectrodes sous un régime d'auto-régulation.  $I_p = 35 \text{ A}$ ,  $F = 100 \text{ Hz}$ ,  $T_{\text{trait}} = 40 \text{ min}$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ . Les repères verticaux indiquent la transition au régime d'auto-régulation.

La tension d'apparition des micro-décharges évolue de manière similaire en fonction du temps de traitement lorsque l'écart entre les électrodes est modifié (fig. IV-15). Sa valeur est toutefois toujours plus grande pour les distances interélectrodes les plus grandes. Ceci est à rapprocher de l'augmentation de l'impédance totale du système électrique (substrat + couche d'oxyde + électrolyte + contre-électrodes) tel que cela apparaît sur les oscillogrammes de la figure IV-16. En effet, la tension<sup>13</sup> aux bornes des électrodes ainsi que son taux de variation en début de période augmentent avec la distance interélectrodes. Cette augmentation d'impédance de la couche pour les grandes distances interélectrodes est parfaitement compatible avec une augmentation de la tension d'apparition des décharges (tension de claquage dans le modèle du claquage tardif).

A ce point, il est légitime de s'interroger sur cette variation d'impédance avec l'écart entre les électrodes, en particulier quelle est la part de l'impédance due à l'électrolyte et quelle est la part due à l'ensemble couche + substrat ? En d'autres termes, l'augmentation d'impédance est-elle due à la simple augmentation de l'impédance de l'électrolyte, à des modifications de l'impédance de la couche elle-même ou à ces deux phénomènes et, dans ce cas, dans quelles proportions respectives ?

<sup>13</sup> La valeur de courant étant constante, les évolutions de la tension et de l'impédance sont similaires.

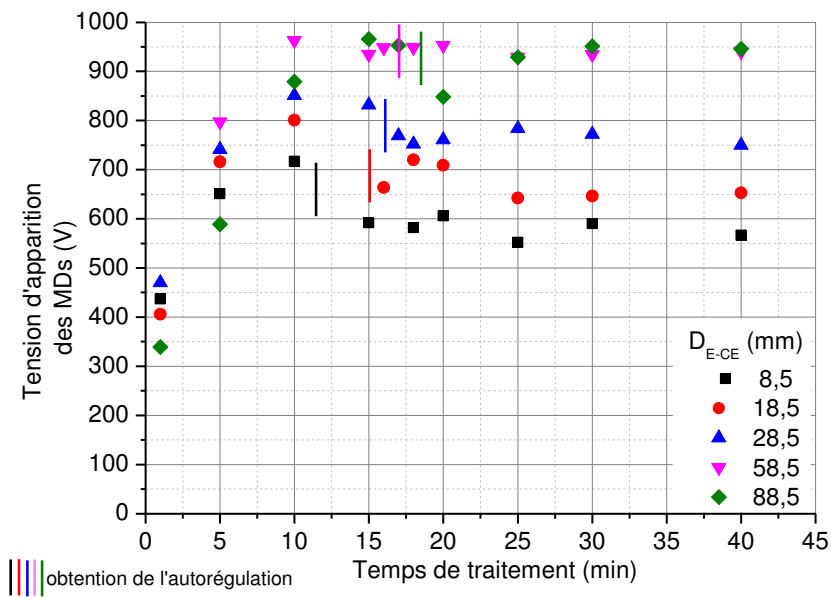


Figure IV-15 : Variation de la tension d'apparition des micro-décharges au cours du traitement pour différentes distances interélectrodes sous un régime d'autorégulation.  
 $I_p = 35 \text{ A}$ ,  $F = 100 \text{ Hz}$ ,  $T_{\text{trait}} = 40 \text{ min}$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

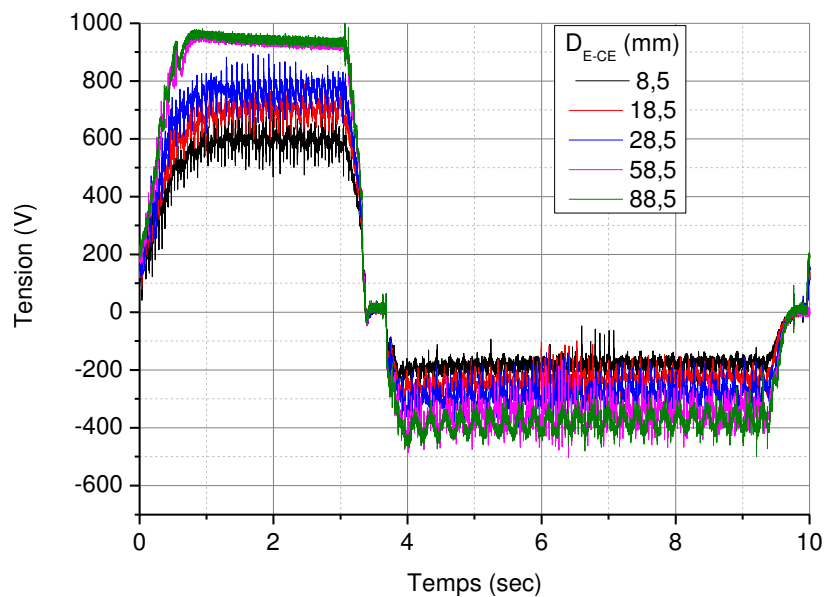


Figure IV-16 : Oscillogramme de la tension enregistré à 20 minutes de traitement pour différentes distances interélectrodes.  $I_p = 35 \text{ A}$ ,  $F = 100 \text{ Hz}$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

Pour répondre à cette question nous avons déterminé, à partir des oscillogrammes de courant et de tension enregistrés pour les cinq distances interélectrodes à 10 minutes de traitement, l'impédance du système en utilisant la loi d'Ohm  $U=Z.I$ . Par ailleurs, nous avons estimé la

valeur de la résistance de l'électrolyte à partir de sa conductivité mesurée systématiquement avant chaque traitement :

$$R_{el} = \frac{D_{E-CE}}{\sigma.S} \quad 4-1$$

Avec

- $D_{E-CE}$  (cm) : distance interélectrodes.
- $\sigma$  (S/cm) : conductivité de l'électrolyte.
- $S$  (cm<sup>2</sup>) : surface de l'échantillon en regard de la contre-électrode (la plus grande des deux surfaces d'électrode en regard l'une de l'autre).

Il apparaît clairement (fig. IV-17) que la variation d'impédance du système est essentiellement pilotée par l'évolution de la couche d'oxyde en cours de croissance. En effet, la part due à la variation de résistance de l'électrolyte représente moins de 10% de la variation totale d'impédance, quelle que soit la distance interélectrodes.

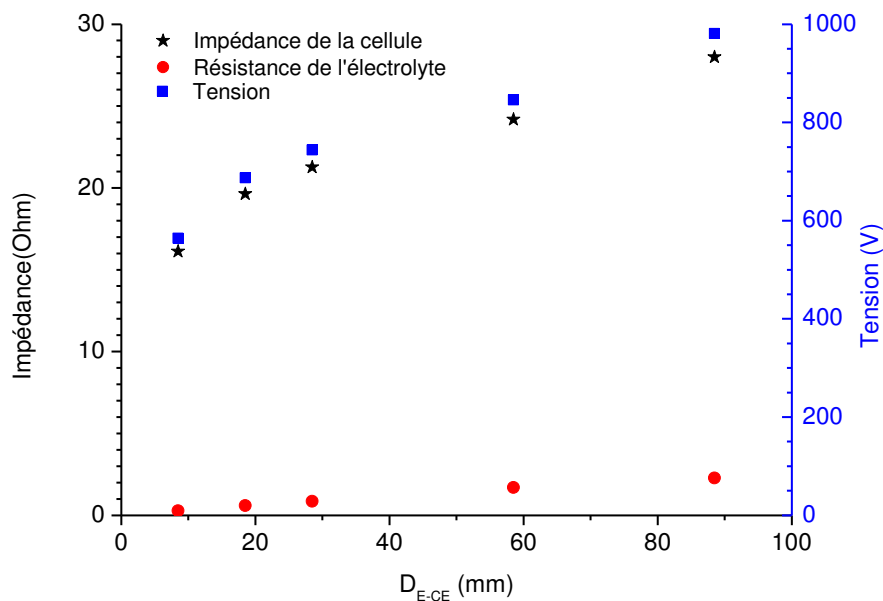


Figure IV-17 : Variation de l'impédance du système, de la résistance de l'électrolyte et de la tension en fonction de la distance interélectrodes, à 10 minutes de traitement.  $I_p = 35$  A,  $F = 100$  Hz,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

## 2.3.2-Densité des micro-décharges

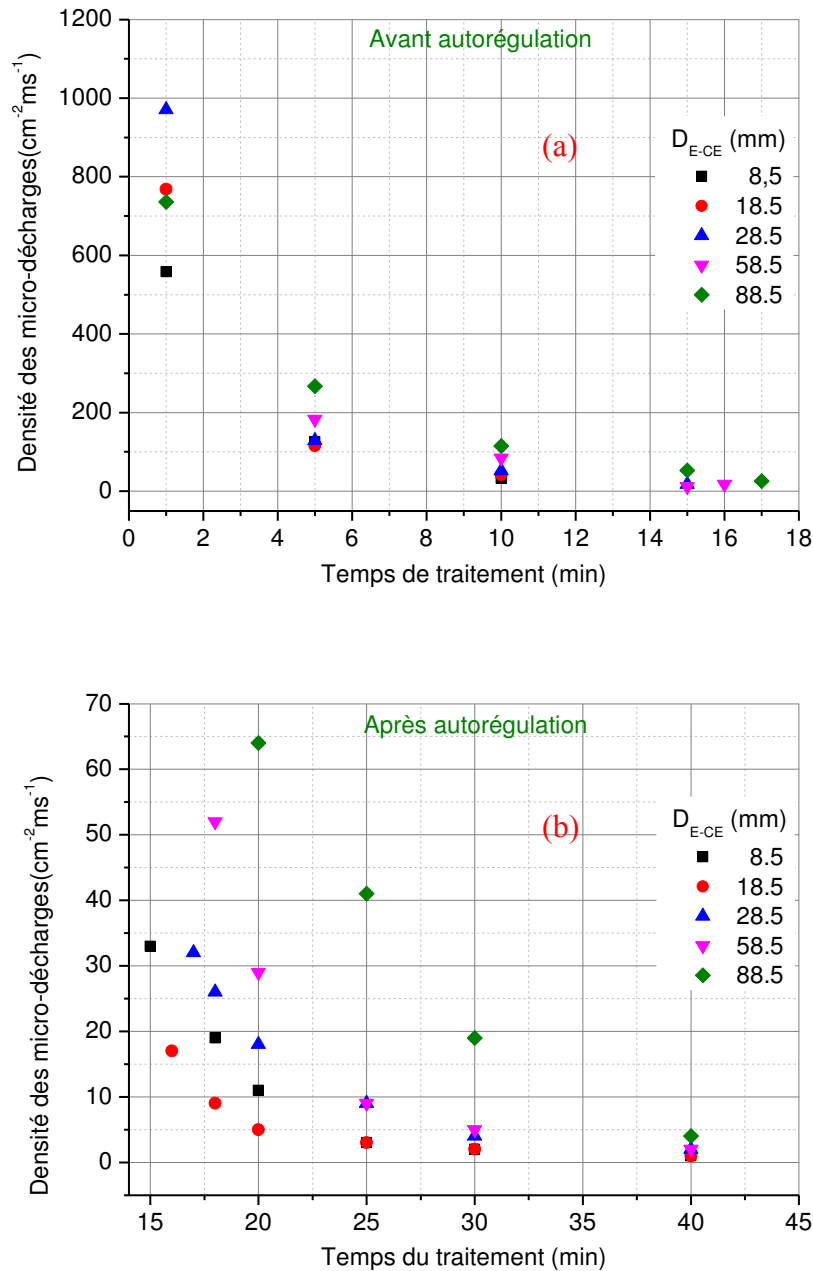


Figure IV-18 : Variation de la densité surfacique des micro-décharges au cours de temps de traitement pour différentes distance interélectrodes.  $I_p = 35 \text{ A}$ ,  $F = 100 \text{ Hz}$ ,  $T_{\text{trait}} = 40 \text{ min}$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

La diminution de la densité des micro-décharges en fonction de temps de traitement est illustrée sur les figures IV.18. Que ce soit avant ou après la transition au régime d'autorégulation, cette évolution est une conséquence directe de la diminution du nombre de micro-décharges. En outre la diminution de densité est atténuée par la diminution de la durée d'apparition ( $T_m$ ) due à un retard à l'apparition ( $\Delta t$ ) de plus en plus grand. Cette diminution du nombre des micro-décharges est cohérente avec l'hypothèse du claquage tardif pour laquelle



les micro-décharges apparaissent de plus en plus tard pendant l'alternance positive du courant du fait d'un temps d'accumulation des charges plus long. Par ailleurs, la distance interélectrodes ne semble pas avoir un effet significatif sur la densité surfacique de micro-décharges, même si on peut noter une densité légèrement plus faible pour les plus courtes distances interélectrodes.

### **2.3.3-Localisation spatiale des micro-décharges**

La cartographie de la figure IV-19 montre que les micro-décharges ne sont pas réparties de manière uniforme sur la surface de l'échantillon, et que les effets de bord sont importants, surtout aux faibles distances interélectrodes. De même, ainsi que nous l'avons déjà observé, le coté de la connexion électrique (arrivée de courant) est une zone privilégiée de développement des micro-décharges.

Il semble cependant, que la répartition des micro-décharges à la surface soit plus homogène pour les distances intermédiaires (28,5 et 58,5 mm) et que pour ces configurations géométriques, les micro-décharges soient globalement moins nombreuses. Pour l'instant, nous n'avons pas d'interprétation claire de ce comportement

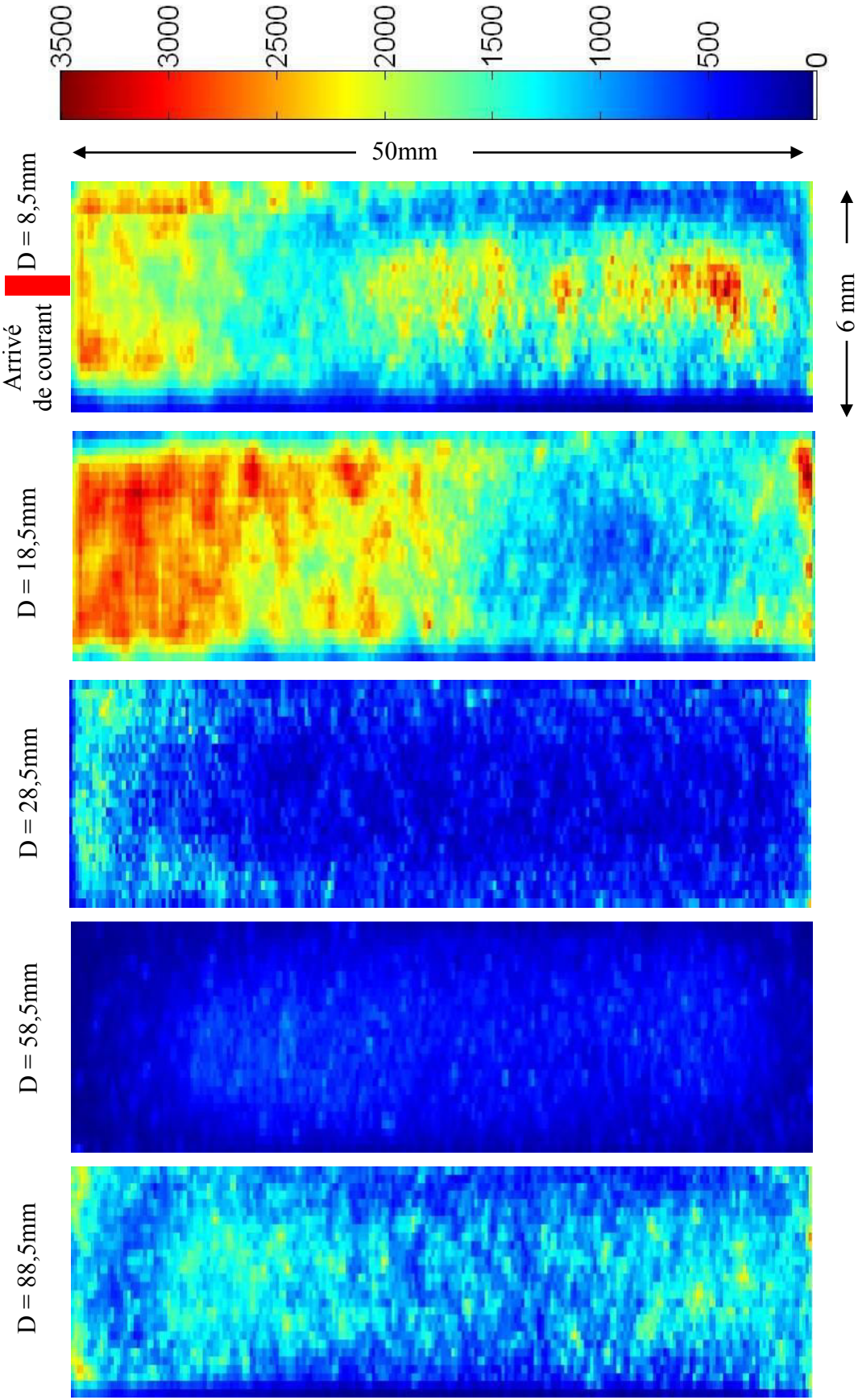


Figure IV-19 : Cartographies de la distribution des micro-décharges accumulées sur différents instants du traitement pour différentes distances inter-électrodes.

## 2.4- Effet de la fréquence

En parallèle avec les études des caractéristiques des couches d'oxyde (chap. III), nous abordons ici l'effet de la fréquence du courant bipolaire sur les caractéristiques des micro-décharges. Pour l'observation des micro-décharges par caméra rapide avant la transition à l'autorégulation, nous avons conservé les mêmes paramètres d'acquisition que précédemment (125 000 images/s). En revanche, dès l'établissement du régime d'autorégulation, la faible luminosité des micro-décharges ainsi que la variation de la période du courant nous ont amené à choisir une fréquence d'acquisition variable selon la fréquence du courant. En effet, afin de conserver un aspect statistique aux mesures, nous avons cherché à maintenir le nombre d'image par période du courant suffisamment grand, tout en s'assurant d'une sensibilité suffisante.

### 2.4.1-Variation du retard à l'apparition des micro-décharges ( $\Delta t$ )

Avant la transition au régime d'autorégulation (fig. IV-20<sup>14</sup>) l'évolution du retard à l'apparition des micro-décharges en fonction de la fréquence du courant appliqué est surtout marquée pour les plus basses fréquences et ce retard semble se stabiliser pour les fréquences les plus hautes. On constate en effet que la tension  $V_c$  (fig. IV-21) augmente avec la fréquence du courant pour se stabiliser aux fréquences les plus élevées ( $> 500$  Hz). Dans le modèle du claquage tardif, ceci peut s'interpréter par une diminution de la capacité de la couche à accumuler des charges à basse fréquence, ce qui entraîne une augmentation du retard à l'apparition des micro-décharges.

L'évolution de la tension d'apparition des micro-décharges en fonction du temps de traitement est représentée sur la figure IV-22 pour différentes fréquences. Bien que l'évolution globale de cette tension d'apparition des décharges en fonction du temps de traitement soit conforme à celle reportée antérieurement, il semble difficile d'en extraire une tendance en ce qui concerne la fréquence.

---

<sup>14</sup> Les valeurs négatives de  $\Delta t$  observées pour les faibles temps de traitement sont probablement dues au circuit de mesure de la tension et du courant.

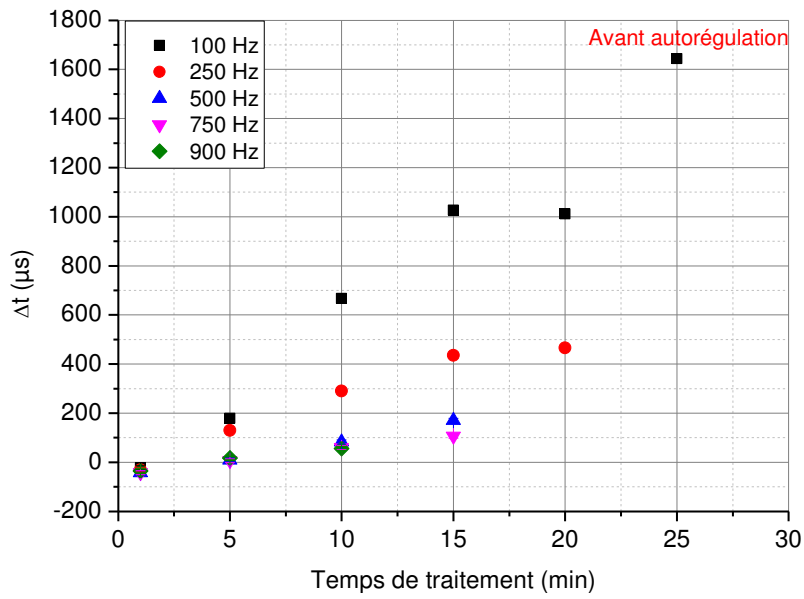


Figure IV-20 : Variation du retard  $\Delta t$  au cours du temps de traitement pour différentes fréquences avant la transition à l'autorégulation.  $D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$ ,  $I_p = 30\text{ A}$ ,  $F=100\text{ Hz}$ ,  $T_{\text{trait}} = 40\text{ min}$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

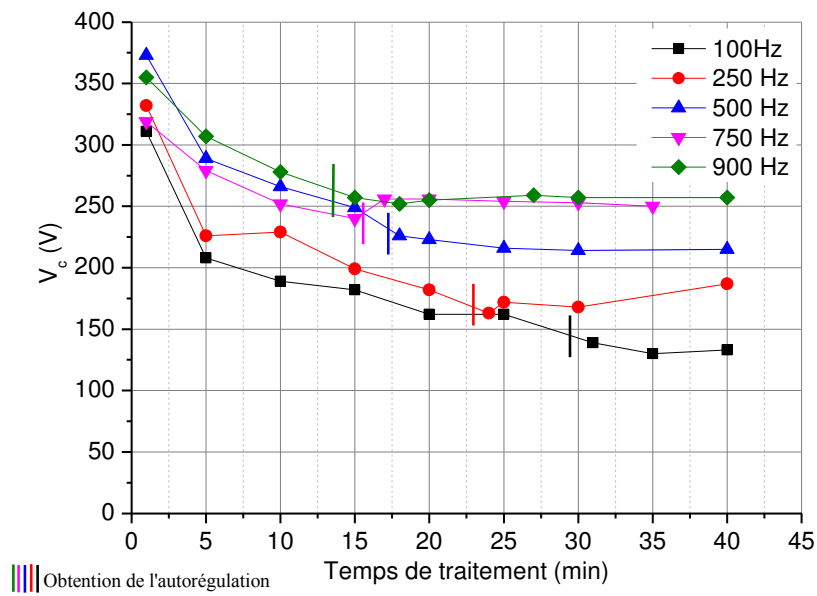


Figure IV-21 : Variation de la tension  $V_c$  au cours du temps de traitement pour différentes fréquences sur un alliage d'aluminium 2214.  $D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$  ;  $I_p = 30\text{ A}$  ;  $T_{\text{trait}} = 40\text{ min}$ ,  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

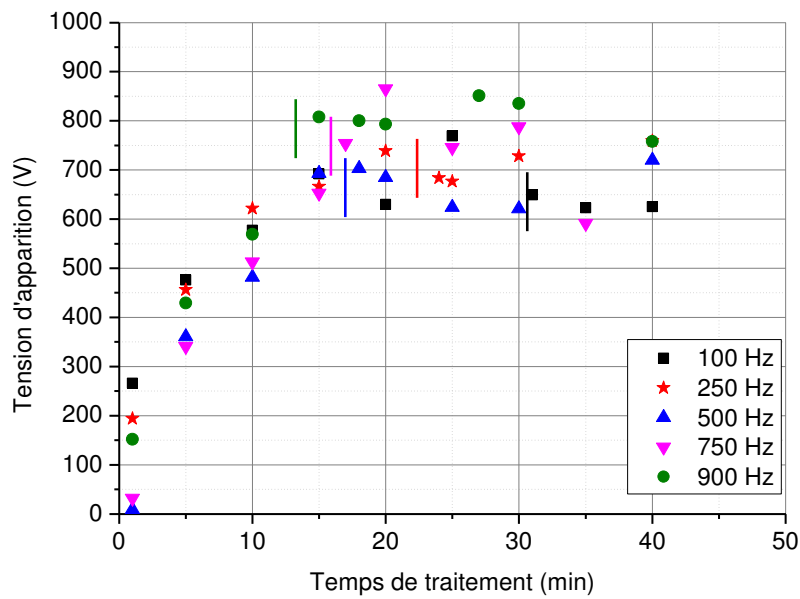


Figure IV-22 : Variation de la tension d'apparition des micro-décharges au cours du temps de traitement pour différentes fréquences sur un alliage d'aluminium 2214.

$D_{E-CE} = 28,5\text{mm}$  ;  $I_P = 30\text{A}$  ;  $T_{trait} = 40\text{ min}$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

#### 2.4.2-Densité des micro-décharges

D'après les mesures reportées sur la figure IV-23, la densité surfacique de micro-décharges est quasiment insensible à la variation de la fréquence du courant dans la gamme étudiée. En effet, les valeurs des caractéristiques temporelles des micro-décharges, en particulier leur durée de vie (qq $\mu$ s) et le retard à leur apparition (fig.; IV-20), sont nettement inférieures aux durées d'application du courant anodique. Ainsi, les micro-décharges ont le temps de se développer de manière similaire avant l'inversion de polarité, quelle que soit la fréquence du courant.

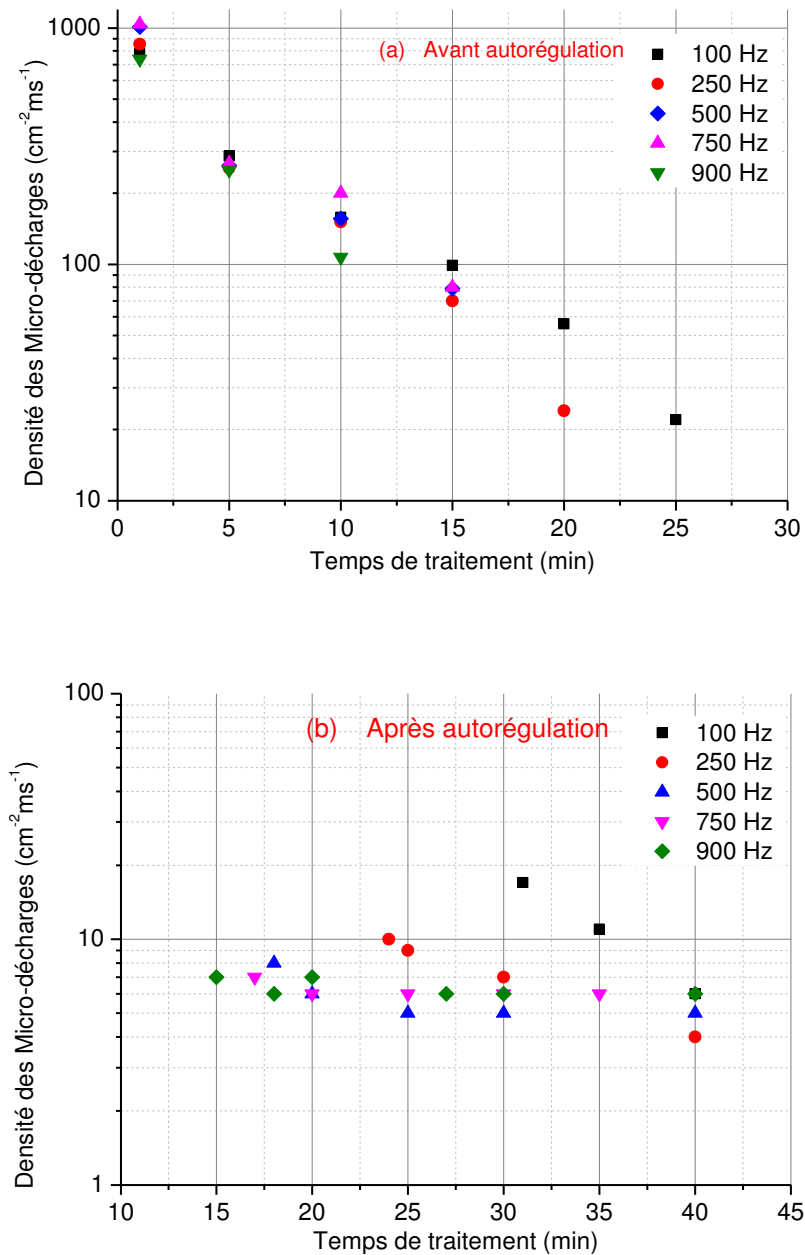


Figure IV-23 : Variation de la densité surfacique des micro-décharges au cours de temps de traitement avant (a) et après (b) la transition au régime d'autorégulation, pour différentes fréquences du courant bipolaire.  
 $I_P = 30 A$  ;  $T_{\text{trait}} = 40 \text{ min}$  ;  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

### 2.4.3-Localisation spatiale des micro-décharges

La figure IV-24 montre la cartographie des micro-décharges accumulées sur la face filmée en fonction de la fréquence à différents instants avant et après l'autorégulation. Bien que plus marqué aux basses fréquences, l'effet de bord apparaît sur toutes les cartographies. Si on se rapporte à l'homogénéité des couches (cf chap III, §III-4), la diminution de l'effet de bord avec la fréquence peut être directement reliée à l'homogénéité des couches.

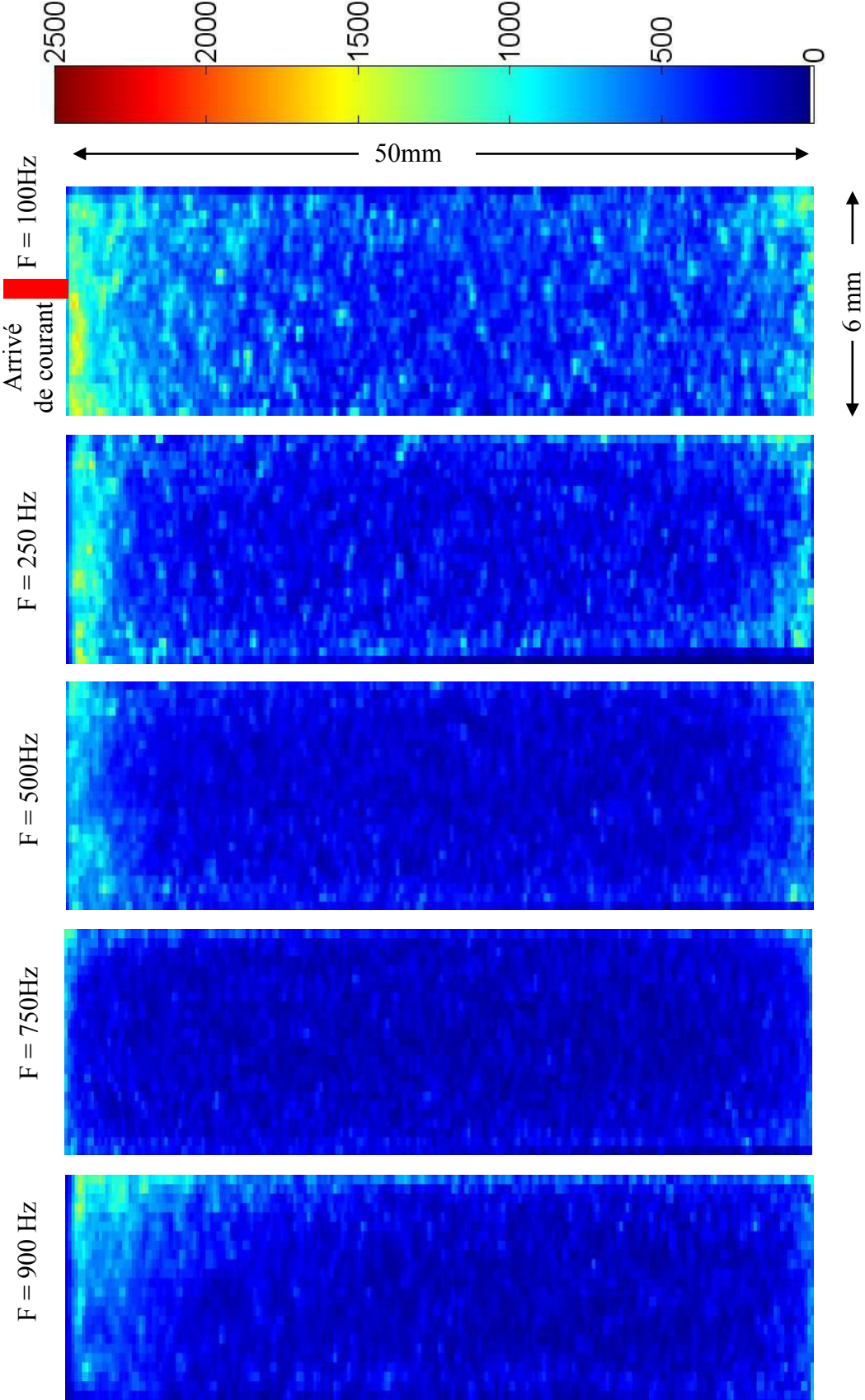


Figure IV-24 : Cartographies de la distribution des micro-décharges accumulées sur différents instants du traitement pour différentes fréquences.

## 2.5- Durée de vie des micro-décharges

Nous avons vu (§ IV.2.1) que les micro-décharges n'apparaissent que pendant l'alternance positive du courant. De même, selon le moment du traitement, et donc probablement selon l'épaisseur et les propriétés diélectriques de la couche d'oxyde, les micro-décharges apparaissent avec un retard plus ou moins important par rapport au front positif montant de l'impulsion de courant. Dès lors, nous avons cherché à savoir si la durée de vie des micro-décharges était également sensible aux conditions expérimentales et à étudier les variations de la durée de vie des micro-décharges selon les paramètres imposés au système.

La figure IV-25 représente la distribution en durée de vie des micro-décharges, échantillonnées sur 10921 images (10 périodes du courant en régime normal ; 220 périodes du courant après la transition au régime d'autorégulation), pour un traitement effectué dans des conditions habituelles, après une minute de traitement. On remarque que cette distribution obéit à une loi de décroissance exponentielle simple, à l'exception des longues durées de vie pour lesquelles l'écart par rapport à la loi exponentielle est principalement dû au trop faible nombre de micro-décharges à longue durée de vie. Dans ce cas, la statistique n'est pas suffisante pour que ces données soient réellement significatives.

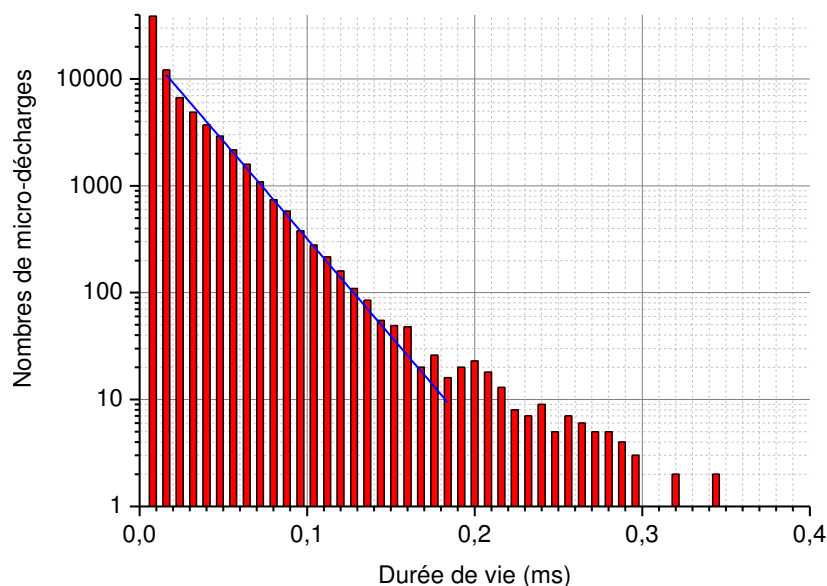


Figure IV-25 : Distribution en durée de vie des micro-décharges mesurée à  $t = 1$  minute de traitement.

$I_P = 35$  A ;  $F = 100$  Hz ;  $D_{E-CE} = 28,5$  mm ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$ .

La droite bleue représente l'approximation exponentielle entre les valeurs de durées de vie 0.016 et 0.184 ms.



Notons que pour l'approximation exponentielle, le premier point de donnée ne doit pas être pris en compte puisqu'il correspond en réalité à l'ensemble des micro-décharges ayant une durée de vie inférieure ou égale à  $8 \mu\text{s}$ . Ceci explique que le nombre correspondant soit nettement supérieur à la valeur attendue selon la loi exponentielle.

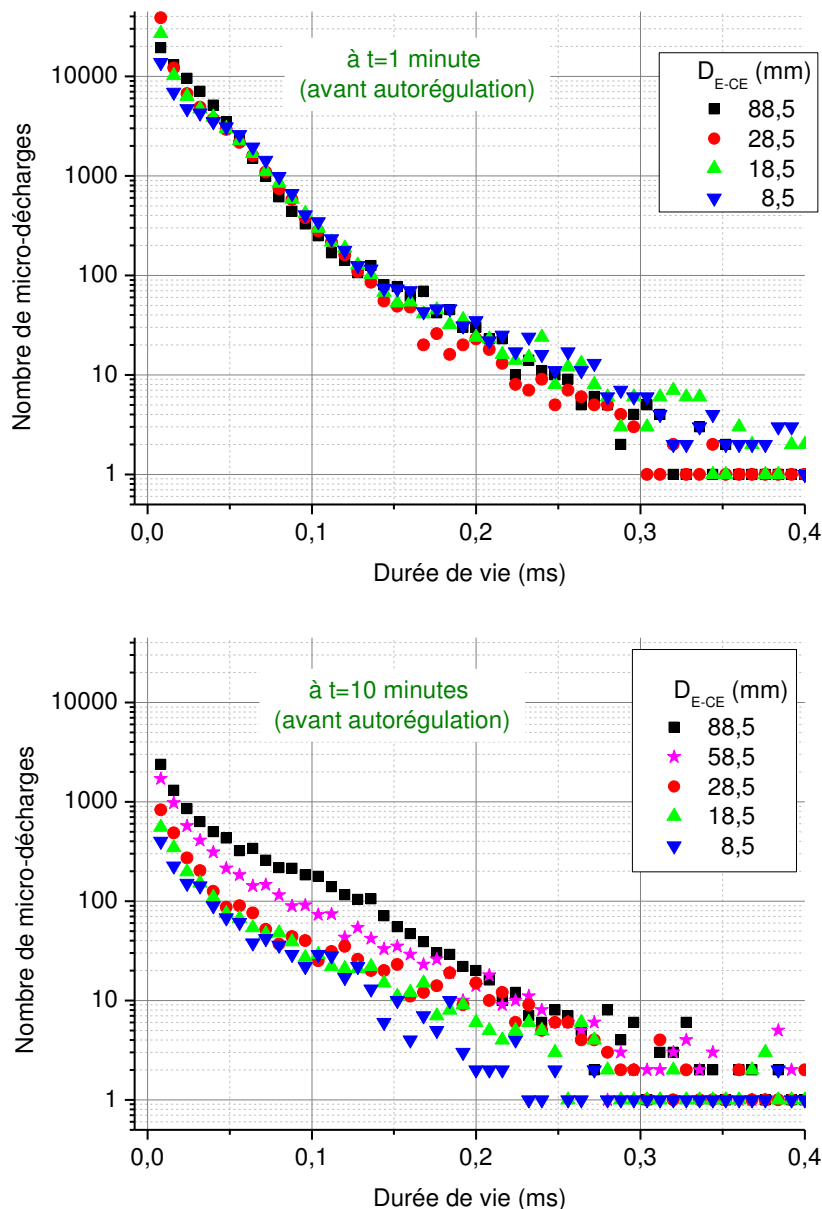


Figure IV-26 : Distribution en durée de vie des micro-décharges mesurée avant la transition au régime d'autorégulation à  $t = 1 \text{ min}$  et  $t = 10 \text{ min}$  pour différentes distances interélectrodes  
 $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ( $I_p = 35 \text{ A}$ ) ;  $R = 0,59$ ,  $r = 0,89$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$ .

L'effet de la distance interélectrodes et de la densité de courant sur la durée de vie des micro-décharges, avant la transition au régime d'autorégulation est représenté sur les figures IV-26 et IV-27 respectivement. Ainsi que nous l'avons vu, les premiers instants du traitement présentent des caractéristiques identiques quelle que soit la distance interélectrodes et

conséquemment, la distribution en durée de vie des micro-décharges est peu sensible à ce paramètre (fig. IV-26). En revanche, lorsque la couche d'oxyde croît, la tension d'apparition des micro-décharges augmente avec la distance entre les électrodes (fig. IV-15), conduisant à des décharges de plus forte intensité et de plus longue durée de vie ; la distribution en durée de vie tend alors à s'élargir vers les longues durées (fig. IV-26).

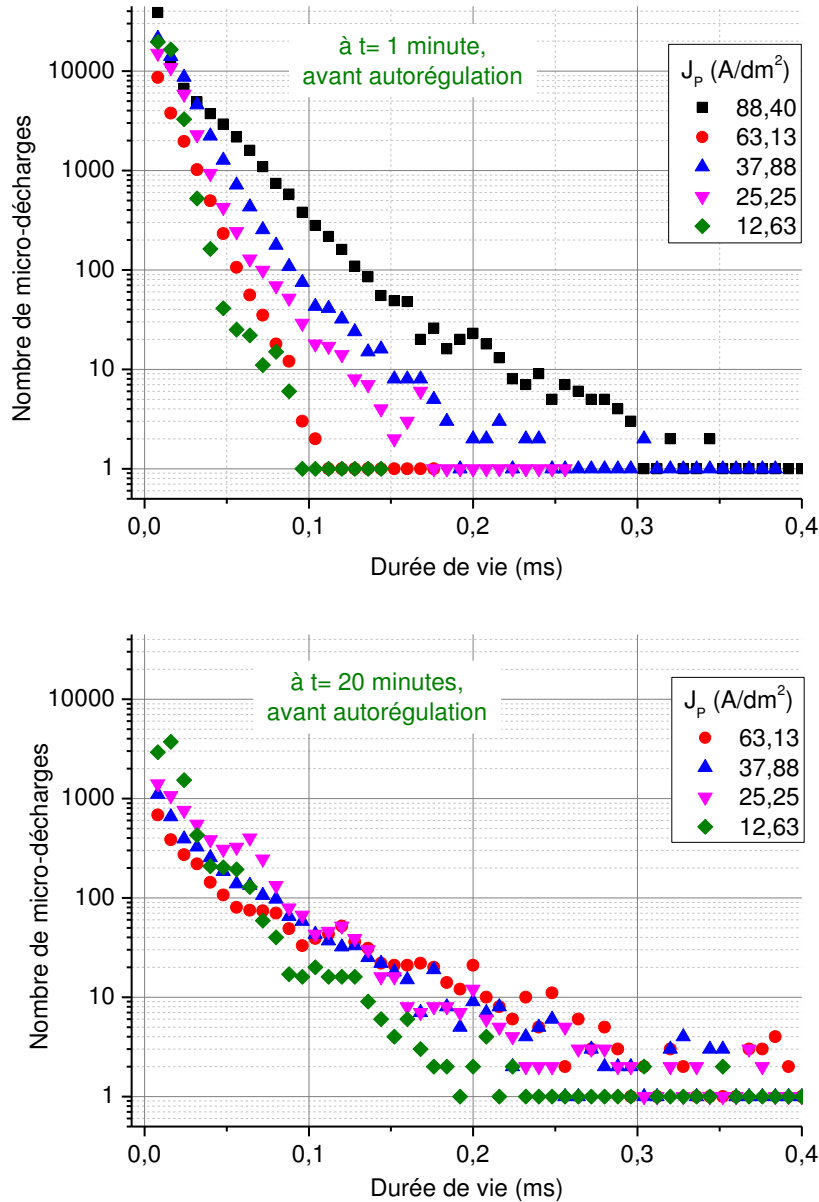


Figure IV-27 : Distribution en durée de vie des micro-décharges mesurée avant la transition au régime d'autorégulation à  $t = 1$  min et  $t = 20$  min pour différentes densités de courant anodique.

$D_{E-CE} = 28,5$  mm ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $F = 100$  Hz.

L'effet de la densité de courant anodique sur la durée de vie des micro-décharges est quant à lui conforme à ce que l'on pouvait prévoir. En effet, dans les premiers instants du traitement, une forte densité de courant anodique a pour conséquence des décharges plus intenses, et une

quantité de charge à écouler plus importante. Il en résulte une augmentation moyenne de la durée de vie des micro-décharges, et donc un étalement de la distribution vers les longues durées de vie à mesure que la densité de courant augmente (fig. IV-27). Avec la croissance de la couche d'oxyde, les caractéristiques des micro-décharges sont gouvernées, non seulement par les paramètres électriques imposés, mais également par l'épaisseur et les propriétés diélectriques de la couche. Ces caractéristiques de la couche sont prédominantes sur la distribution en durée de vie des micro-décharges qui dès lors reste sensiblement constante (fig. IV-27).

## 2.6- Analyse spectroscopique des micro-décharges

La figure IV-28 représente un spectre d'émission typique des micro-décharges au cours d'un traitement PEO. On y trouve la signature des principales espèces atomiques et moléculaires issues tant du matériau (Al, Cu, Mg, Al<sup>+</sup>) que de l'électrolyte (H, O, Na, K)

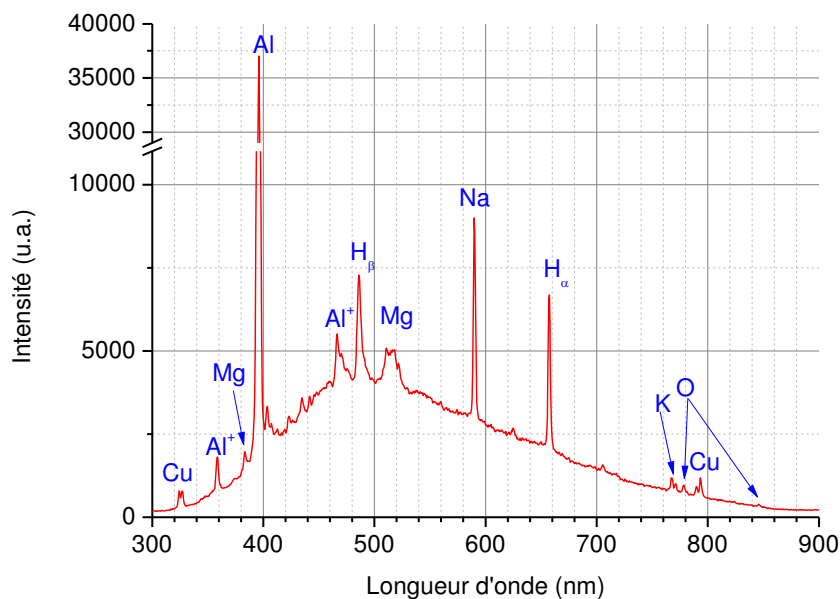


Figure IV-28 : Spectre d'émission des micro-décharges à 1 minute de traitement.  
 $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$ .

### 2.6.1-Evolution des intensités des raies spectrales au cours d'un traitement PEO.

L'évolution des micro-décharges, telle que nous l'avons présentée au début de ce chapitre se traduit également par des variations d'intensité des différentes raies spectrales émises par les micro-décharges. Parmi ces raies spectrales, celles émises par le matériau de base de

l'échantillon (Al en l'occurrence) est particulièrement intéressante puisque son intensité est reliée à la quantité d'aluminium éjectée depuis le substrat. De même, les raies des éléments constitutifs de l'électrolyte peuvent fournir des indications quant à la présence de ces éléments dans les décharges.

L'évolution de l'intensité de la raie d'aluminium en fonction du temps est représentée sur la figure IV-29. Comme cela a déjà été rapporté [Mec1, Mec2] l'émission d'aluminium n'est pas instantanée ; en fait, les premières micro-décharges n'apparaissent qu'à partir du moment où la couche d'oxyde barrière créée par anodisation devient suffisamment épaisse et isolante pour que le courant imposé entraîne son claquage (de quelques dizaines de secondes à quelques minutes selon les conditions de traitement). Après une rapide augmentation, l'émission d'aluminium suit une décroissance exponentielle, au fur et à mesure de la croissance de la couche d'oxyde et de l'évolution des micro-décharges, tel que cela a été décrit par ailleurs [Mec3].

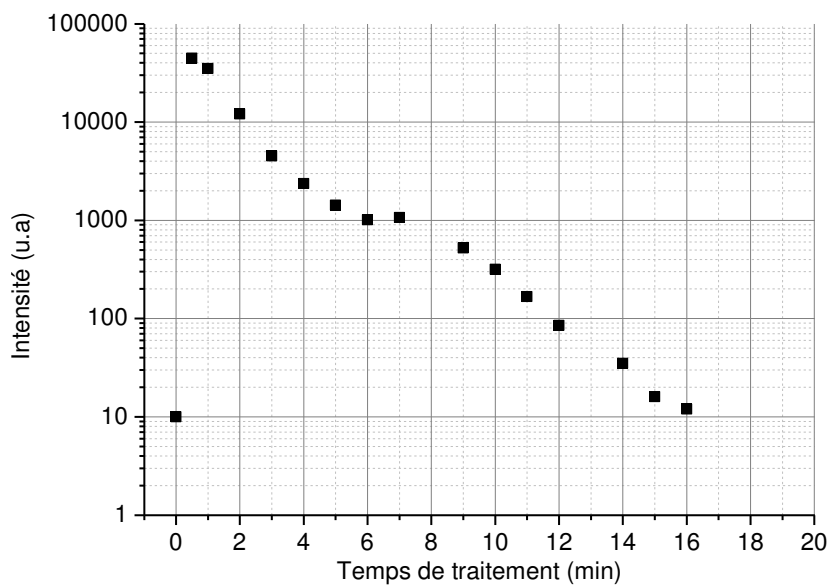


Figure IV-29 : Variation de l'intensité de la raie d'aluminium (396 nm) en fonction du temps de traitement en régime d'autorégulation.  $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$

L'intensité des raies émises par les éléments de l'électrolyte suit quant à elle une évolution différente avec le temps de traitement. En effet, l'intensité de ces raies reste sensiblement constante pendant les dix premières minutes environ (cette durée dépend en fait des conditions expérimentales) avant d'amorcer une décroissance exponentielle (fig. IV-30). Les premières minutes correspondent à la partie du traitement pendant laquelle la densité de micro-décharges à la surface de l'échantillon est relativement importante. Elle correspond également au mécanisme rapide gouvernant la décroissance de la densité des micro-décharges

(décroissance exponentielle pour les temps courts de la figure IV-11). Lorsque la densité surfacique de micro-décharges devient plus faible, les mécanismes de création des espèces radiatives (vaporisation, dissociation, excitation) deviennent moins efficaces entraînant une diminution de l'intensité des raies spectrales correspondantes.

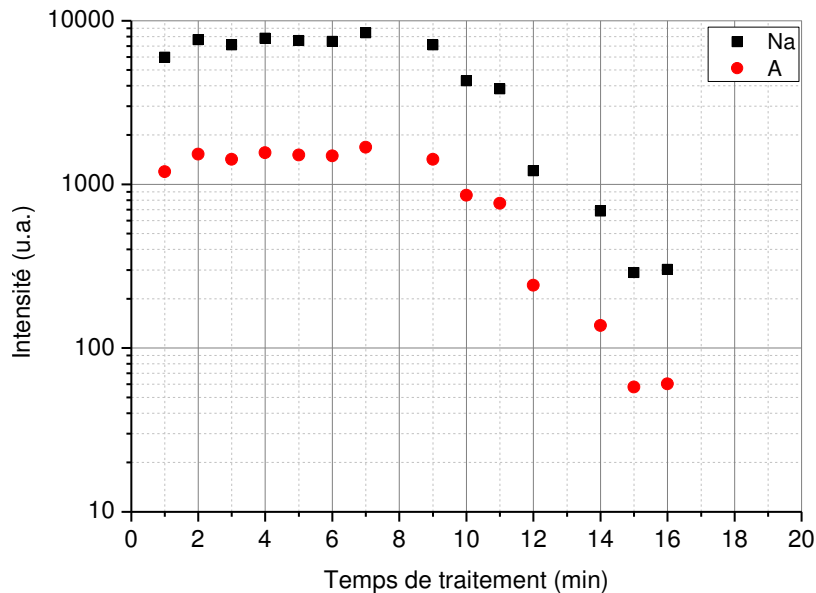


Figure IV-30 : Variation de l'intensité des raies spectrales (K : 770 nm ; Na : 589 nm) en fonction du temps de traitement en régime d'auto-régulation.  $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$ .

### 2.6.2-Température et densité électronique des micro-décharges

L'analyse et l'exploitation des raies d'hydrogène ( $H_\alpha$  et  $H_\beta$ ) montrent que celles-ci ont une largeur de plusieurs nanomètres. La déconvolution du profil de raie selon une fonction de Voigt (convolution d'une fonction Gaussienne avec une fonction Lorentzienne) montre que les composantes Gaussiennes dues à l'appareillage (fonction d'appareil) et à la vitesse des atomes d'hydrogène (élargissement Doppler) sont négligeables. Ainsi, seule la composante Lorentzienne, due à l'effet des collisions des atomes d'hydrogène avec soit les électrons (effet Stark), soit les particules neutres (élargissement de pression ou Van der Waals) peut être prise en compte. Selon Dunleavy *et al.* [Dun], l'élargissement Van der Waals peut être négligé. Dans des conditions de traitement PEO, ces auteurs estiment en effet que l'élargissement dû aux collisions avec les particules neutres est de l'ordre de 0,01 à 0,001 nm, bien inférieur à la largeur de raie mesurée. Ainsi, à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie (FWHM : Full Width at Half Maximum) il est alors possible de déterminer la densité électronique [Gri1, Gri2]. Toutefois, selon Gigosos *et al.* [Gig], l'utilisation de la largeur à mi-surface (FWHA : Full Width at Half Area – figure IV-31) est préférable. En fait, pour un profil Lorentzien,

FWHM et FWHA sont identiques. Toutefois, l'intensité au maximum de la raie étant sensible à l'effet dynamique des ions [Gig], la détermination de la densité électronique à partir de FWHA donne des résultats plus précis.

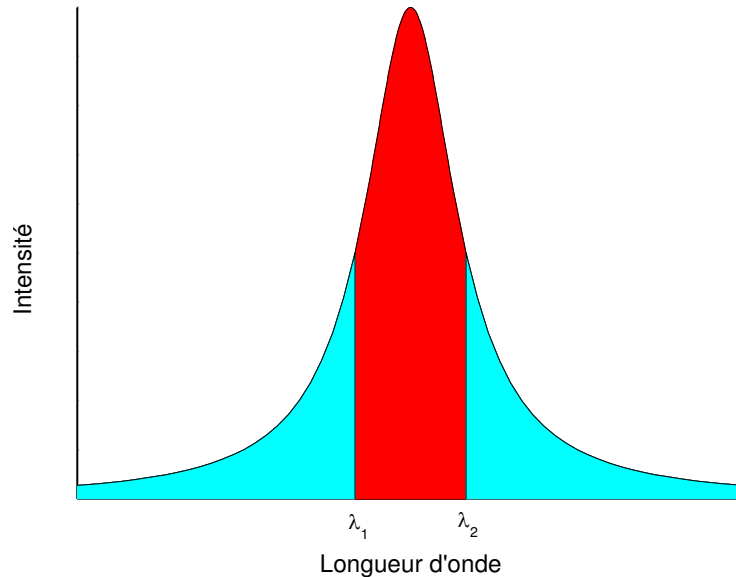


Figure IV-31 : Représentation schématique de la largeur à mi surface  $FWHA = \lambda_2 - \lambda_1$ . Les aires colorées en rouge et en bleu sont identiques.

Ainsi, la largeur à mi-surface de la raie  $H_\alpha$  et la densité électronique sont liées par la relation [Gig] :

$$FWHA = 0,549 \left( \frac{N_e}{10^{17}} \right)^{0,68} \quad 4-2$$

où  $FWHA$  est exprimée en nm et  $N_e$  en  $\text{cm}^{-3}$ .

Quelles que soient les conditions expérimentales, les valeurs de densité électroniques obtenues varient de 3 à  $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Ces valeurs élevées sont typiques des valeurs de densité électronique habituellement rencontrées dans les plasmas d'arc [Gao] ; des valeurs similaires ont également été rapportées dans le cas de l'oxydation par plasma électrolytique [Kla1, Hus, Dun].

En supposant que les micro-décharges sont en équilibre thermodynamique local, l'utilisation des intensités des raies  $H_\alpha$  et  $H_\beta$  peut permettre la détermination de la température

électronique à partir des rapports d'intensités (tracé de Boltzmann) [Gri1, Gri2, Hen, Lec1, Lec2].

$$\frac{I_1 \lambda_1 g_2 A_2}{I_2 \lambda_2 g_1 A_1} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T_e}\right) \quad 4-3$$

$$k_B T_e = (E_2 - E_1) \text{Ln}\left(\frac{I_1 \lambda_1 g_2 A_2}{I_2 \lambda_2 g_1 A_1}\right)^{-1} \quad 4-4$$

avec

$k_B$  : la constante de Boltzmann,

$I_i$  : l'intensité mesurée de la raie,

$\lambda_i$  : la longueur d'onde d'émission de la raie,

$E_i$  : l'énergie du niveau supérieur de la transition,

$g_i$  : le poids statistique du niveau supérieur de la transition,

$A_i$  : la probabilité de transition,

$T_e$  : la température électronique

Les variations de la température électronique au cours d'un traitement PEO sont reportées sur la figure IV-32. Les valeurs mesurées sont typiques de la température électronique en périphérie d'une décharge d'arc. Relativement élevée au début du traitement, la température électronique tend à se stabiliser rapidement autour de 0,3 eV. Notons que selon certains auteurs [Dun], les micro-décharges sont constituées de deux populations électroniques de températures différentes ; l'une au cœur de la micro-décharge possède une température électronique de l'ordre de 1,5 eV, et l'autre en périphérie avec une température électronique de l'ordre de 0,3 à 0,4 eV, ces dernières valeurs étant en accord avec nos mesures.

Il reste toutefois à vérifier la validité de l'hypothèse selon laquelle les plasmas de micro-décharges sont en ETL. Pour pouvoir être considéré en ETL, une décharge doit satisfaire à la condition [Hut, McW, Dun]:

$$N_e > 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T_e} (\Delta E)^3 \quad 4-5$$

avec

$N_e$  : la densité électronique en  $\text{cm}^{-3}$

$T_e$  : la température électronique en K

$\Delta E$  : l'énergie de la transition.

Pour les raies d'hydrogène on a :  $\Delta E = 1,88$  eV ( $H_\alpha$ ) et  $2,55$  eV ( $H_\beta$ )

La relation ci-dessus devient alors :

$$N_e(H_\alpha) > 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad 4-6$$

$$N_e(H_\beta) > 2,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad 4-7$$

Les valeurs de densité électronique que nous avons déterminées étant plus d'un ordre de grandeur supérieure à cette limite, l'hypothèse de l'ETL est donc justifiée.

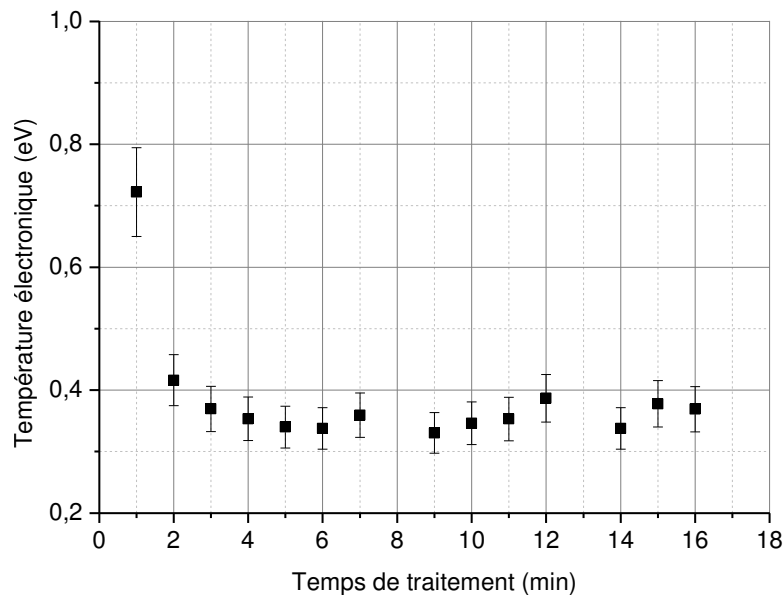


Figure IV-32 : Variation de la température électronique en fonction du temps de traitement en régime d'autorégulation.  $J_p = 88,4 \text{ A/dm}^2$  ;  $R = 0,59$  ;  $r = 0,89$  ;  $D_{E-CE} = 28,5 \text{ mm}$  ;  $F = 100 \text{ Hz}$ .

## 2.7- Observation des décharges et des bulles de gaz par ombroscopie

Au cours du traitement, le développement des micro-décharges à la surface de l'échantillon s'accompagne de la formation de bulles de gaz sans que la chronologie de ces phénomènes soit clairement établie. En effet, certains travaux [Wan3, Epe, Kry, Mag] laissent à penser que le claquage s'amorcerait dans une bulle de gaz et que donc celle-ci serait antérieure à la formation de la micro-décharge.



A l'inverse, selon les résultats exposés ci-avant, le claquage de la couche isolante serait à l'origine des micro-décharges, celles-ci conduisant à la formation des bulles de gaz.

Afin d'éclaircir cette chronologie, nous avons effectué des observations de la zone proche de la surface de l'échantillon par ombroscopie. De manière à s'assurer de l'amorçage d'une micro-décharge dans le champ d'observation, nous avons réduit la taille de l'échantillon (Al 2214) à un parallélépipède rectangle de dimensions  $1 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ . Ces dimensions permettent alors de le positionner entièrement dans le champ d'observation de la caméra.

Cependant, ces faibles dimensions entraînent que la densité de courant imposée est très élevée dans ce cas. En effet, le générateur de courant utilisé ne peut fonctionner de manière stable que pour des valeurs de courant crête supérieures à 2 A correspondant alors à une densité de courant de  $588 \text{ A/dm}^2$ . Il est alors difficile de comparer les observations faites par ombroscopie avec les résultats présentés précédemment. En particulier, la forte densité de courant provoque des décharges dont la durée de vie est sans comparaisons avec les micro-décharges associées au procédé PEO. Ces enregistrements peuvent cependant permettre de suivre la chronologie d'apparition des micro-décharges et des bulles de gaz et d'obtenir des informations sur leurs interactions mutuelles.

### 2.7.1-Claquage en mode gazeux

Avant de présenter les résultats obtenus, revenons sur des travaux récents de Bruggeman *et al.* [Bru] qui ont étudié l'influence de la conductivité de l'électrolyte sur le type de décharge obtenu dans l'eau distillée et dans des solutions contenant du chlorure de potassium. L'électrode utilisée est constituée d'un fil de tungstène de diamètre  $100 \text{ }\mu\text{m}$  inséré dans un capillaire en quartz de diamètre intérieur  $160 \text{ }\mu\text{m}$ . Ils ont ainsi pu distinguer deux différents modes de décharges selon la conductivité du liquide utilisé. Un mode pour lequel la décharge s'amorce directement dans le liquide à très faible conductivité, tel que l'eau par exemple (fig. IV-33a). Ils ont appelé ce mode « mode liquide ». Par contre lorsque la conductivité du liquide augmente, la décharge est générée dans une bulle de gaz comme on peut le voir sur la figure IV-33b,c. Ce mode est appelé « mode bulle ». Selon ces auteurs, la transition entre les deux modes se produit pour une conductivité comprise entre 35 et  $46 \text{ }\mu\text{S/cm}$ .

Dans le cas de l'oxydation par plasma électrolytique, compte tenu de la conductivité de l'électrolyte ( $> 1 \text{ mS/cm}$ ) les micro-décharges devraient être du type « mode bulle ».

Cependant, la présence d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon modifie les propriétés électriques de l'électrode et donc probablement aussi les mécanismes sous-jacents.

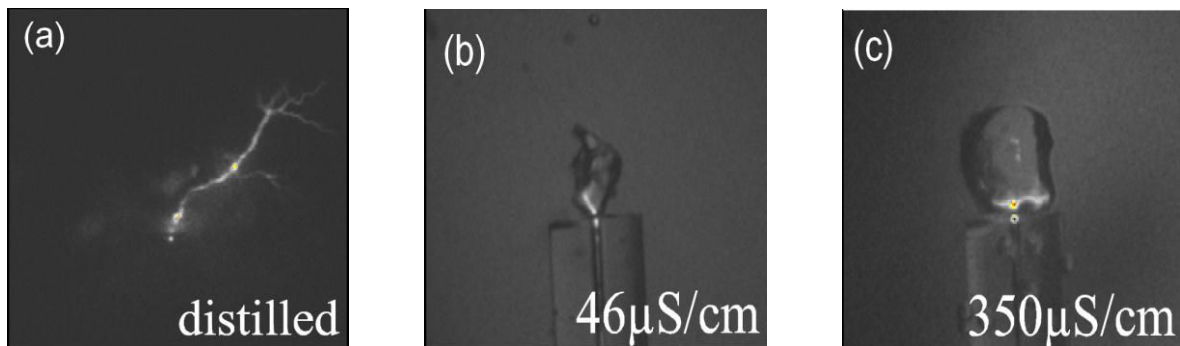


Figure IV-33 : Images montrant l'émission de la décharge pour des différentes conductivités [Bru].

De même, les expériences de Bruggeman *et al.* ont été réalisées à l'aide d'un générateur haute tension (configuration habituelle d'une décharge pointe-plan) alors que dans notre cas, il s'agit d'un générateur de courant ; le « courant de décharge » n'est alors pas une conséquence de l'amorçage de la décharge, mais plutôt une cause. Il en résulte qu'il est délicat d'identifier les décharges PEO selon ces critères. En effet, les images d'ombroscopie (fig. IV-34) montrent que la décharge apparaît à la surface de l'échantillon quasi-simultanément avec l'apparition d'une bulle qui entoure l'échantillon. La résolution temporelle utilisée pour ces observations ne permet toutefois pas de déterminer la chronologie d'apparition de la décharge et de la bulle de gaz. La décharge se développe ensuite à la surface de l'échantillon en même temps que la bulle de gaz augmente de volume sous l'effet de la forte augmentation de pression à l'intérieur de la bulle, consécutive à l'échauffement rapide de la décharge. Lorsque la décharge s'éteint, le refroidissement du gaz entraîne une forte diminution de pression ; la bulle implose sur elle-même et se décompose en bulles de plus petite taille.

Notons que l'intervalle de temps entre les instants 5236  $\mu\text{s}$  et 10948  $\mu\text{s}$  de la série d'image de la figure IV-34, correspond à l'alternance négative du courant pendant laquelle aucune décharge n'est observée. Les trois dernières images de la série correspondant à l'alternance positive suivante montrent la répétition, d'une période à la suivante, des phénomènes observés.

Afin de préciser ces aspects temporels, nous avons augmenté la fréquence d'acquisition au maximum compatible avec la taille de la zone d'observation, soit 13 200 images par seconde (résolution temporelle = 76  $\mu\text{s}$ ).

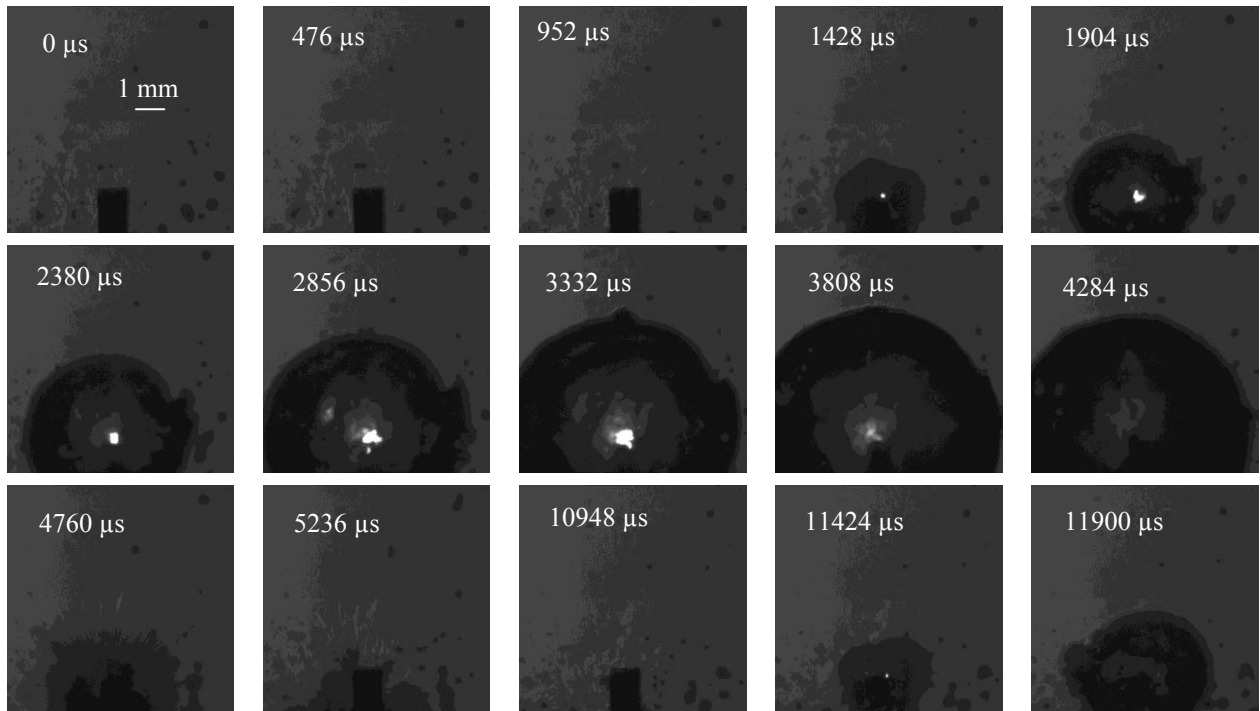


Figure IV-34 : Séquence d'images successives réalisées par ombroscopie.  $J_p = 882 \text{ A/dm}^2$ , conductivité de l'électrolyte =  $4 \text{ mS/cm}$  ; fréquence d'échantillonnage des images =  $2100 \text{ Hz}$  (résolution temporelle =  $476 \mu\text{s}$ ).

Des mesures à plus faible densité de courant ( $588 \text{ A/dm}^2$ , soit un courant anodique de  $2 \text{ A}$ ) ont révélé deux comportements particuliers (fig. IV-35).

Tout d'abord, aucune micro-décharge n'a été observée malgré une densité de courant imposée bien supérieure à celle habituellement utilisée pour réaliser les traitements d'oxydation micro-arc. Il est fort probable que cette absence de claquage soit une conséquence de l'instabilité du générateur à faible courant.

Ensuite, les images révèlent l'apparition d'une variation d'indice de réfraction traduite par une sorte de halo de courte durée autour de la surface de l'échantillon (voir images à  $t = 76 \mu\text{s}$  et à  $t = 10108 \mu\text{s}$ ). Ces variations d'indice se retrouvent également autour des petites bulles présentes au voisinage de la surface. Il est probable que ce phénomène traduise une modification de champ électrique due au passage du courant et qui pourrait préfigurer l'amorçage de la décharge.

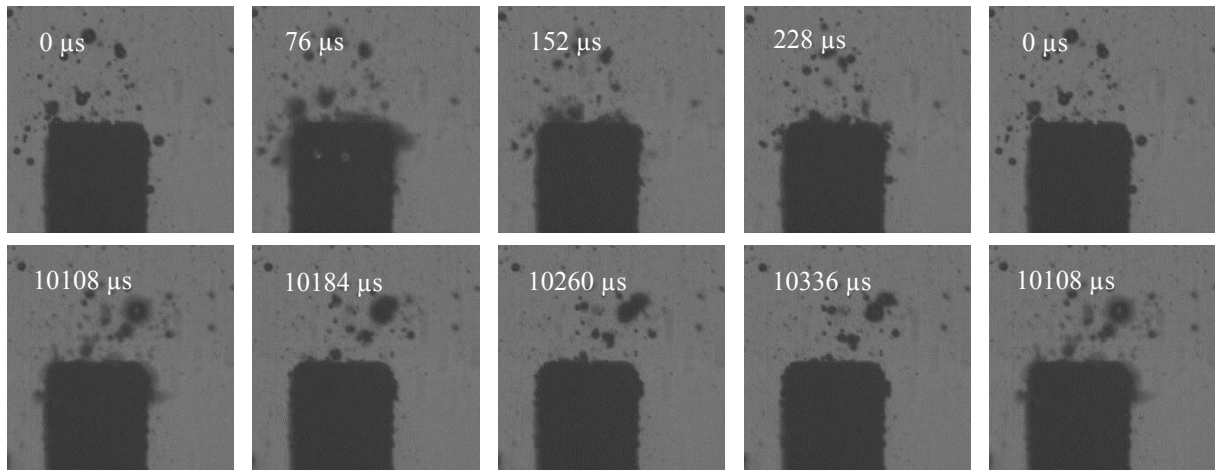


Figure IV-35 : Séquence d'images successives réalisées par ombroscopie.  $J_p = 588 \text{ A/dm}^2$ , conductivité de l'électrolyte =  $4 \text{ ms/cm}$  ; fréquence d'échantillonnage des images =  $13200 \text{ Hz}$  (résolution temporelle =  $76 \text{ μs}$ ).

On retrouve ce phénomène à plus forte densité de courant (fig. IV-36) à des instants similaires ( $76 \text{ μs}$ ). Dans ce cas ( $I_p = 3 \text{ A}$  ;  $J_p = 882 \text{ A/dm}^2$ ), une décharge s'amorce après un délai d'environ  $700 \text{ μs}$  par rapport à ce phénomène ( $t = 76 \text{ μs}$ ) ; cette séquence se reproduit à chaque période du courant.

Ce délai entre le phénomène de variation d'indice et l'apparition de la décharge est à rapprocher du délai  $\Delta t$  observé lors des traitements PEO entre le front montant du courant anodique et l'apparition des premières micro-décharges. En effet, les valeurs du délai observé précédemment sont de l'ordre de quelques centaines de microsecondes (cf figure. IV-3) selon les conditions, valeurs cohérentes avec celles observées par ombroscopie. Ce rapprochement semble se confirmer avec les enregistrements effectués après 16 minutes de traitement (fig. IV-37) où le délai est alors augmenté (de l'ordre de la milliseconde), conformément avec l'augmentation de  $\Delta t$  avec le temps de traitement.

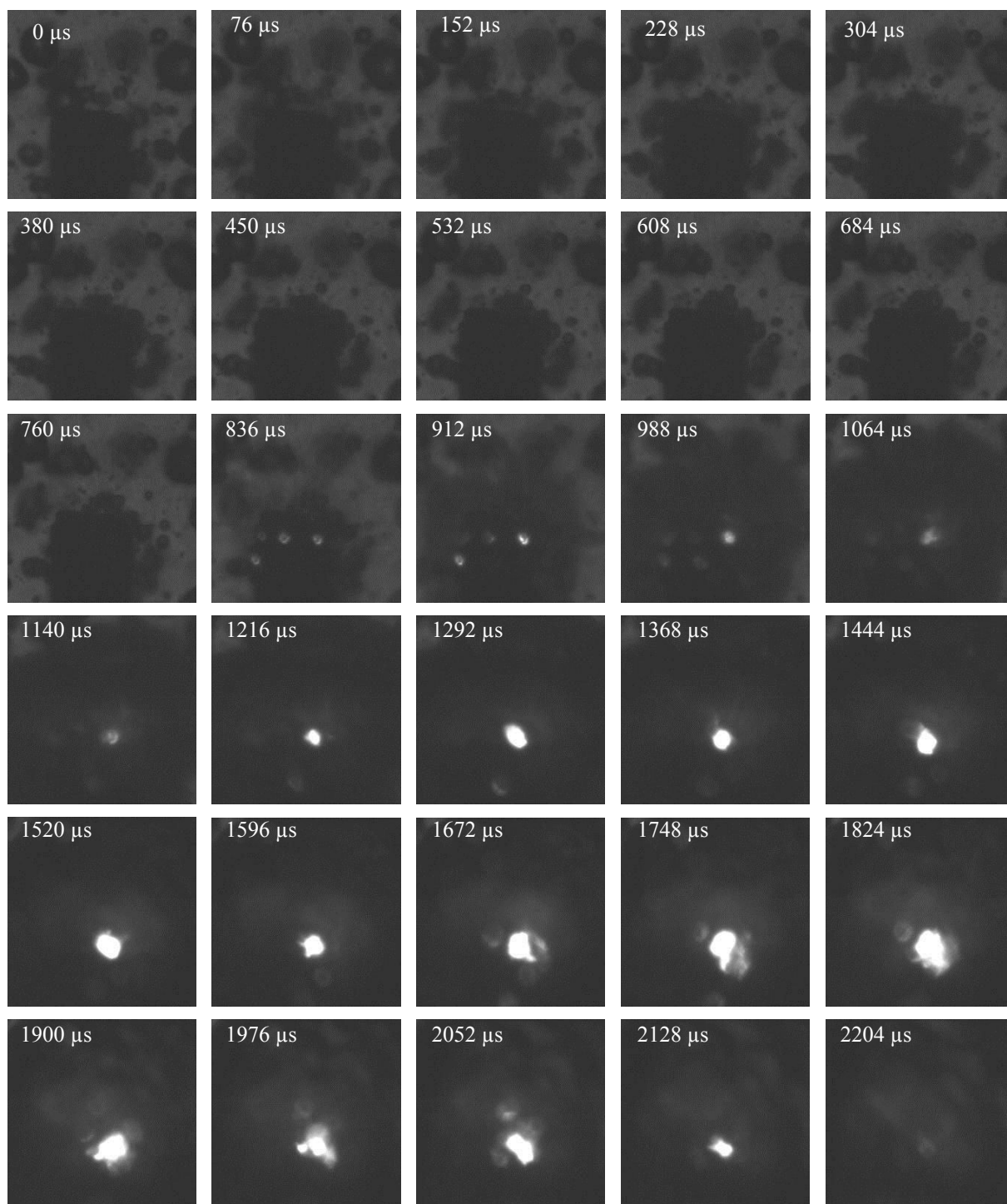


Figure IV-36 : Séquence d'images successives réalisées par ombroscopie.  $J_p = 882 \text{ A/dm}^2$ , conductivité de l'électrolyte =  $4 \text{ ms/cm}$  ; fréquence d'échantillonnage des images =  $13200 \text{ Hz}$  (résolution temporelle =  $76 \mu\text{s}$ ), Temps traitement =  $5 \text{ min}$ .

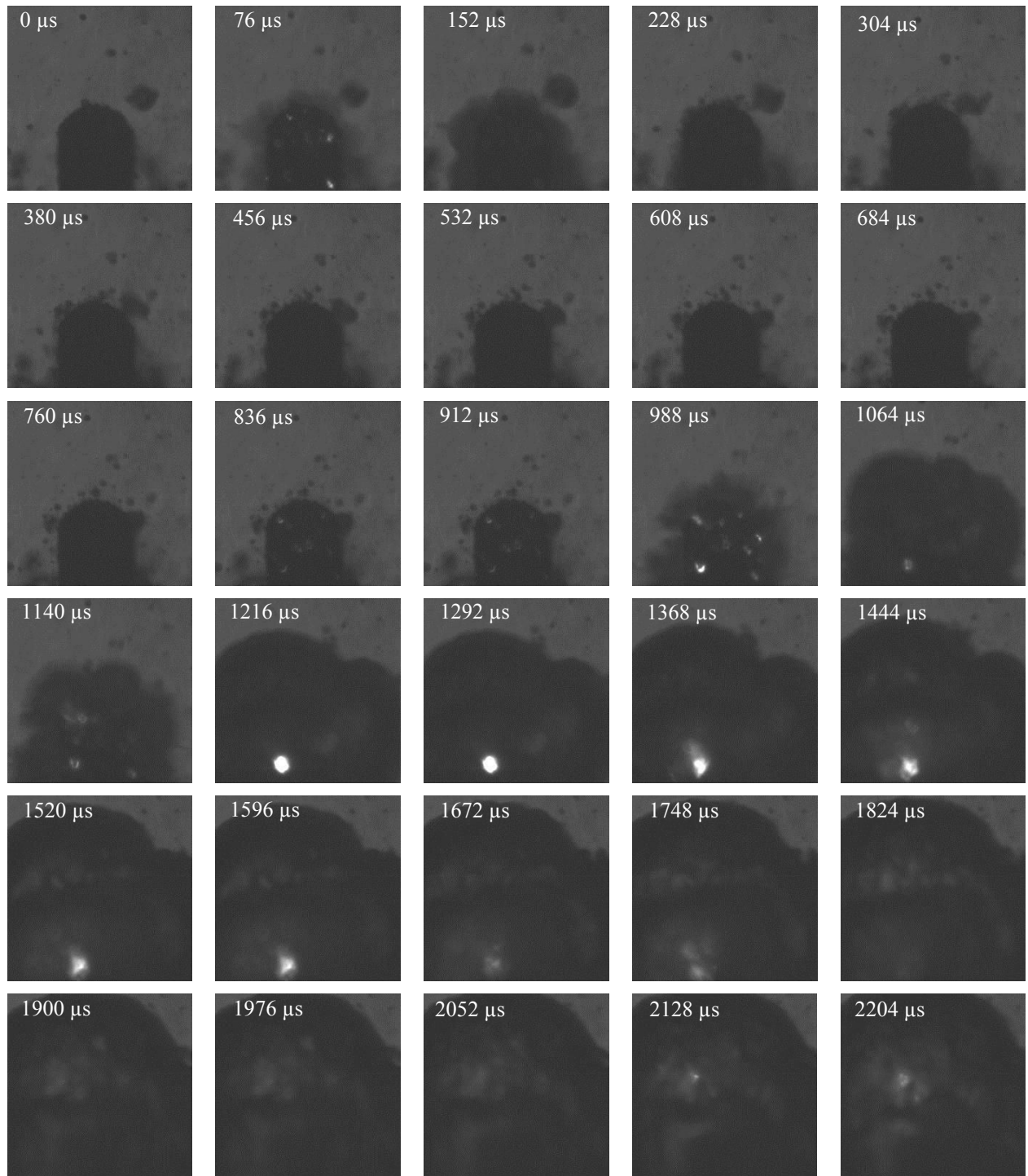


Figure IV-37 : Séquence d'images successives réalisées par ombroscopie.  $J_p = 882 \text{ A/dm}^2$ , conductivité de l'électrolyte =  $4 \text{ ms/cm}$  ; fréquence d'échantillonnage des images =  $13200 \text{ Hz}$  (résolution temporelle =  $76 \mu\text{s}$ ), Temps traitement =  $16 \text{ min}$ .

### 3- Conclusion

Cette étude des micro-décharges inhérentes au procédé d'oxydation par plasma électrolytique a mis en évidence plusieurs aspects concernant tant le comportement des micro-décharges que leur sensibilité aux différents paramètres macroscopiques du procédé, en particulier les paramètres du courant bipolaire pulsé.

Le point le plus remarquable est sans aucun doute le retard à l'apparition des micro-décharges par rapport au front montant du courant anodique. Ce retard, que nous sommes les seuls à avoir observé, est fortement dépendant des paramètres du système tels que la distance entre les électrodes ou encore l'intensité du courant anodique. Il est probable que cette dépendance aux paramètres est liée à l'épaisseur de la couche qui est également fortement dépendante de ces paramètres.

Ce retard à l'apparition des micro-décharges nous a conduit à proposer deux mécanismes de claquage de la couche isolante et d'apparition des micro-décharges, en cohérence avec nos observations et les autres résultats de caractérisation des micro-décharges. Ainsi, le claquage précoce pourrait résulter de l'injection puis du piégeage d'électrons dans la couche d'oxyde, créant un canal chargé dans lequel se produirait la décharge. Le retard à l'apparition des décharges serait alors dû au temps nécessaire à la création de ce canal et à la fusion du matériau. La présence de défauts et/ou d'impuretés dans la couche conduirait, quant à elle, à une augmentation de la conductivité de la couche d'oxyde. Dès lors le claquage serait dû à une accumulation de charges d'autant plus longue que la conductivité de la couche serait faible. Selon ce second mécanisme, dit de claquage tardif, le retard à l'apparition des micro-décharges correspondrait au temps nécessaire à l'accumulation des charges nécessaires à atteindre la valeur du champ disruptif. Les résultats subséquents que nous avons obtenus laissent à penser que ce dernier scénario est probablement le mécanisme de claquage prédominant.

Grâce à l'utilisation d'un système vidéo à haute fréquence d'acquisition associé à un algorithme d'analyse automatisé des images enregistrées, la position des micro-décharges sur la surface des échantillons a pu être corrélée avec l'homogénéité en épaisseur des couches élaborées. La distribution en durée de vie des micro-décharges a été précisée en fonction des différents paramètres. La durée de vie des micro-décharges est généralement de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes, bien que certaines puissent durer au-delà d'une

milliseconde, de telles durées de vie étant toutefois rares. La synchronisation des enregistrements vidéo avec le courant imposé nous a également permis de confirmer que les décharges ne se produisent que lors de l'alternance anodique du courant. Cet aspect communément admis dans la communauté « oxydation micro-arc » reste cependant à confirmer, certains travaux sur magnésium laissant penser que des micro-décharges pourraient se développer pendant l'alternance négative [Rak].

Les observations par ombroscopie ont mis en évidence l'évolution des bulles de gaz sous l'effet des micro-décharges, sans pour autant permettre de déterminer avec précision si les décharges s'amorcent dans les bulles ou si les bulles sont une conséquence des décharges

Finalement, des mesures des micro-décharges par spectroscopie d'émission ont montré que ces plasmas restent relativement froids ( $T_e < 1$  eV) avec cependant une densité électronique très élevée ( $> 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>) principalement due à la haute pression du milieu et aux fortes densités de courant imposées.





# **Conclusions et perspectives**



Les objectifs de ce travail visaient à étudier les mécanismes de création et d'entretien des micro-décharges dans le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO), en portant une attention particulière à l'effet du comportement des micro-décharges sur les caractéristiques des couches d'oxyde élaborées. Bien que le procédé PEO puisse s'appliquer à tous les métaux valves (Al, Mg, Ti, Zr, Nb, etc.), seule la nuance 2214 de l'alliage d'aluminium a été considérée.

L'originalité de la démarche adoptée réside dans une approche associant étroitement l'étude des micro-décharges, la caractérisation des couches élaborées, et les mécanismes de claquage de la couche d'oxyde en cours de croissance.

Basées sur des travaux antérieurs réalisés au laboratoire, nos recherches ont été focalisées sur le diagnostic des micro-décharges par des moyens originaux, en particulier des enregistrements vidéo à haute fréquence d'acquisition ( $> 125\,000$  images/seconde) ou encore une technique d'ombroscopie couplée à de la vidéo rapide pour observer et suivre simultanément les décharges et les bulles de gaz inhérentes au procédé.

Une revue bibliographique de l'état de l'art en matière d'oxydation par plasma électrolytique a permis, dans un premier temps, de rappeler les principes de base du procédé PEO et mettre en exergue l'intérêt de ce procédé pour remplacer avantageusement les techniques d'anodisation. En effet, bien que très largement utilisées, ces dernières mettant en œuvre des composés CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) sont aujourd'hui confrontées aux normes environnementales de plus en plus sévères. Au-delà des principes de base, cette étude de la littérature scientifique nous a également permis de souligner le peu de travaux portant sur la caractérisation des décharges, associés ou non à la caractérisation du matériau. Nous avons choisi de terminer cette revue bibliographique par une description des différents modèles de claquage des matériaux diélectriques en milieu sec afin de mieux appréhender ce qu'il se passe en milieu électrolytique. Différents modèles de claquage ont été proposés, sans que les mécanismes associés à l'oxydation par plasma électrolytique puissent aisément être attribués à l'un ou l'autre de ces modèles.

Le fort caractère expérimental de nos recherches nous a incités à décrire l'installation PEO avec tous ses composants, ainsi que les divers moyens mis en œuvre pour caractériser les

matériaux et diagnostiquer les micro-décharges. Élément essentiel de l'installation de traitement, le générateur de courant bipolaire utilisé a fait l'objet d'une description détaillée, en particulier pour ce qui concerne le paramétrage de la forme des impulsions de courant. La versatilité offerte par ce paramétrage est une caractéristique spécifique de notre système permettant une investigation de l'influence des différents paramètres sur le procédé et les couches élaborées. De même, parce qu'encore peu utilisée dans le domaine du diagnostic des plasmas, la technique d'ombroscopie que nous avons mise en œuvre a fait l'objet d'une description attentive.

Bien que menées de concert, les études portant sur l'analyse des décharges d'une part, et celles plutôt consacrées à l'influence des paramètres du procédé sur les caractéristiques des couches d'oxyde d'autre part ont été exposées séparément. Compte tenu du grand nombre de paramètres ajustables, il nous a semblé judicieux de limiter nos investigations à l'influence des paramètres non encore (ou peu) étudiés par ailleurs.

Nous avons ainsi démontré l'importance de la présence de contre-électrodes en regard de l'électrode de travail. Communément considérées comme sans effet, voire inutiles, les contre-électrodes sont particulièrement importantes dans le cas d'un traitement dit d'autorégulation mis en évidence au laboratoire antérieurement et pour lequel les caractéristiques des micro-décharges sont fortement modifiées. De même, nous avons montré qu'une plus grande distance interélectrodes améliore notablement l'homogénéité en épaisseur des couches d'oxyde élaborées. A l'inverse, l'augmentation de la distance interélectrodes entraîne une augmentation de la consommation énergétique.

L'influence d'autres paramètres tels que la densité de courant anodique ou encore la fréquence des impulsions de courant ont permis de définir des conditions opératoires propres à améliorer la qualité des couches élaborées en termes de vitesse de croissance, d'homogénéité en épaisseur, ou de rugosité. Ainsi, une forte densité de courant augmente la vitesse de croissance tout en diminuant le temps de transition au régime d'autorégulation. A temps de traitement identique, une densité de courant élevée favorise donc une couche plus épaisse et plus homogène. De même, les couches élaborées avec une fréquence de courant plus élevée, de l'ordre du kHz, semblent de meilleure qualité. En particulier, la couche externe habituellement très poreuse apparaît très réduite à haute fréquence du courant.

La caractérisation des micro-décharges a mis en exergue, l'aspect probablement le plus remarquable de cette étude, à savoir le retard à l'apparition des micro-décharges par rapport au front montant du courant anodique. Très sensible aux paramètres macroscopiques du procédé, ce retard pourrait être directement lié aux mécanismes de claquage de la couche d'oxyde isolante. Deux scénarii concernant ces mécanismes ont ainsi été proposés. D'une part, l'injection puis le piégeage d'électrons dans la couche créerait un canal chargé dans lequel s'amorcerait la décharge. Celle-ci provoquerait alors un échauffement local du matériau conduisant à sa fusion. Ainsi, le retard à l'apparition des micro-décharges correspondrait au temps nécessaire à la fusion du matériau le long du canal de décharge. D'autre part, l'oxyde d'aluminium élaboré n'est pas un isolant parfait du fait de la présence de porosités et de défauts dans la couche. Ainsi, le claquage de la couche se ferait selon un mécanisme d'accumulation de charge plus ou moins rapide selon la conductivité du matériau. Au regard de nos résultats, il semblerait que le premier mécanisme soit prédominant aux premiers instants du traitement, c'est-à-dire lorsque la couche d'oxyde est essentiellement une couche barrière dense présentant peu de défauts. A mesure que la couche croît, le second mécanisme devient prépondérant du fait de l'augmentation des porosités et des défauts dans la couche.

Grâce à l'utilisation d'un système vidéo à haute fréquence d'acquisition associé à un algorithme d'analyse automatisé des images enregistrées, la position des micro-décharges sur la surface des échantillons a pu être corrélée avec l'homogénéité en épaisseur des couches élaborées. Ce même système mis en œuvre pour réaliser des mesures d'ombroscopie a mis en évidence l'évolution des bulles de gaz sous l'effet des micro-décharges, sans pour autant permettre de déterminer avec précision si les décharges s'amorcent dans les bulles ou si les bulles sont une conséquence des décharges

Au terme de cette étude, de nombreux aspects méritent encore d'être éclaircis. C'est en particulier le cas des mécanismes de claquage de la couche isolante associés à la physique des micro-décharges. Une des principales difficultés rencontrées réside dans la multiplicité des décharges se produisant simultanément à différents endroits de la surface de l'échantillon. Pour pallier cette difficulté, une installation de taille réduite est en cours de développement. Outre la possibilité de générer une décharge à une position bien déterminée, ce nouveau dispositif instrumenté devrait permettre également d'étudier plus finement la physique d'une décharge isolée plutôt qu'une intégration sur plusieurs décharges tel que c'est le cas actuellement. De même, le générateur de courant actuel est instable à faible densité de

courant. Pour cette raison, les études par ombroscopie n'ont pu être réalisées dans des conditions habituelles de densité de courant compte tenu de la taille des échantillons, volontairement réduite pour s'assurer que les micro-décharges apparaissent dans le champ d'observation. Le nouveau système sera équipé d'un générateur moins puissant permettant de créer des micro-décharges à faible densité de courant sur des surfaces de petites dimensions.

Nous envisageons également de poursuivre les investigations des micro-décharges par spectroscopie d'émission afin d'approfondir l'influence des paramètres du procédé sur les caractéristiques des décharges, particulièrement pour ce qui concerne les populations électroniques.

Enfin, si le procédé PEO est bien adapté à l'élaboration de couches épaisses, la réalisation de couches d'oxyde minces ( $< 5\mu\text{m}$ ) homogène et présentant de bonnes propriétés mécaniques et de protection contre la corrosion est un challenge que nous avons déjà commencé à aborder au travers d'un autre programme de recherche. De même, cette étude et les précédentes au sein du groupe ont principalement porté sur le traitement d'alliages d'aluminium. Il serait intéressant désormais d'envisager le traitement d'autres métaux valves pour d'autres applications. Le cas du magnésium est particulièrement intéressant du fait de son utilisation croissante dans les industries aéronautiques ou automobiles. De même le traitement PEO d'alliages de titane pourrait avoir des applications dans le domaine biomédical.

L'aspect énergétique ne doit pas être négligé. Nous avons pu voir que le procédé PEO est particulièrement énergivore ; l'optimisation des paramètres et/ou des configurations visant à réduire la consommation énergétique est également un enjeu de prime importance.

**Annexe 1 :**  
**mécanismes de claquage**





## 1- Claquage thermique

Le claquage électrique dans les matériaux, mais aussi dans les gaz et les liquides peut être dû à une instabilité thermique menant à la destruction de matériau. Le claquage thermique est généralement dû à l'effet Joule généré continuellement dans l'isolant diélectrique [Kao] par les mouvements de charges. Les conditions de l'instabilité sont atteintes lorsque la quantité de chaleur absorbée par le diélectrique est supérieure à la quantité de chaleur perdue par le diélectrique (refroidissement par l'environnement) [Kuf].

Cette situation est illustrée sur la figure A-1, la droite en pointillée représente le taux de chaleur perdue par refroidissement du matériau diélectrique. Celui-ci varie linéairement avec la température du diélectrique selon la loi de Newton. Le taux de chaleur absorbée par le diélectrique varie exponentiellement avec la température du diélectrique. Sur la figure A-1, les trois courbes sont associées à différentes intensités du champ électrique appliqué [Kuf]. Le champ (1) est en équilibre à la température  $T_1$ , le champ (2) est dans un état d'équilibre instable à  $T_2$  par contre le champ (3) n'a pas atteint un état d'équilibre.

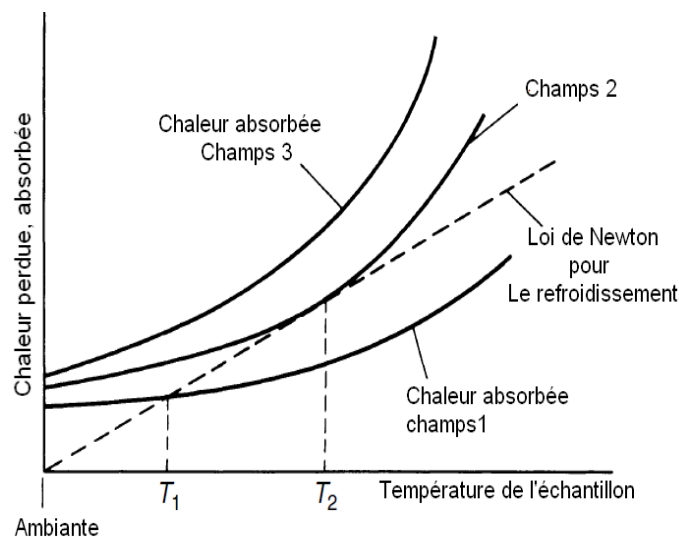


Figure A-1 : Stabilité et instabilité thermique sous différents champs électriques appliqués. [Kuf].

La conservation de l'énergie exige que la chaleur fournie au diélectrique soit égale à la somme de la chaleur absorbée (gagnée) et de la chaleur dissipée (perdue) par le diélectrique ainsi :

$$\sigma E^2 = \underbrace{C_V \frac{dT}{dt}}_{\text{absorbé}} - \underbrace{\text{div}(K \text{grad} T)}_{\text{perdue}} \quad (\text{A-1})$$

où  $C_V$  est la capacité thermique du diélectrique,  $K$  sa conductivité thermique,  $\sigma$  sa conductivité électrique,  $E$  est le champ électrique et  $T$  la température.

L'équation A-1 ne peut pas être résolue analytiquement dans le cas général car  $C_V$ ,  $K$  et  $\sigma$  dépendent de la température ;  $\sigma$  dépend également du champ électrique appliqué. Pour résoudre cette équation, il faut considérer deux cas extrêmes.

**Premier cas :** on considère qu'il y a une accumulation rapide de la chaleur, de sorte que la chaleur perdue à l'environnement est négligeable et toute la chaleur fournie au diélectrique est utilisée pour élever sa température. D'où :

$$\sigma E^2 = \underbrace{C_V \frac{dT}{dt}}_{\text{absorbé}} \quad (\text{A-2})$$

Supposons que le champ électrique appliqué est une fonction linéaire du temps :  $E = \frac{Ec}{t_c} t$  où

$Ec$  est la valeur du champ électrique pour laquelle le matériau perd ses propriétés d'isolation à l'instant  $t_c$  et à la température  $T_c$ .

L'équation I.2 peut être écrite de la façon suivante :

$$\sigma E^2 = C_V \frac{dT}{dE} \frac{dE}{dt} \quad (\text{A-3})$$

La conductivité  $\sigma$  est définie par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-u}{kT}\right) \quad (\text{A-4})$$

Où  $\sigma_0$  est la conductivité électrique à la température ambiante  $T_0$ ,  $u$  est l'énergie des électrons ou des trous et  $k$  est la constante de Boltzmann.

En remplaçant  $\sigma$  dans I.3 et pour le cas où  $u \gg kT$  avec  $T_0 < T_c$ , l'intégration de l'équation I.4 nous donne la valeur du champ critique  $E_C$  :

$$E_C = \left[ \frac{3C_V k T_0^2}{\sigma_0 u t_c} \right]^{0.5} \exp\left(\frac{u}{2kT_0}\right) \quad (\text{A-5})$$

Il est clair que l'obtention de la condition critique nécessite une combinaison entre le temps critique et le champ critique [Kuf].

**Deuxième cas :** on suppose que l'on a un diélectrique épais entre deux électrodes grandes, supposées maintenues à la température ambiante  $T_0$ , et que toute la chaleur fournie au diélectrique est dissipée à l'environnement à travers ces électrodes. L'équation I.2 devient :

$$\sigma E^2 = \underbrace{\text{div}(K \text{grad} T)}_{\text{perdue}} \quad (\text{A-6})$$

Lorsque l'on applique une tension  $V$  entre les deux électrodes, la distribution de température dans le diélectrique s'établit avec une température maximale ( $T_m$ ) au centre du diélectrique ; la température des électrodes étant  $T_0$ .

Pour calculer la tension minimale pour laquelle un claquage thermique se produit, on va considérer un point dans le diélectrique à une distance  $x$  du centre de diélectrique, on désigne par  $V_x$  et  $T_x$  la tension et la température en ce point (fig. A-2).

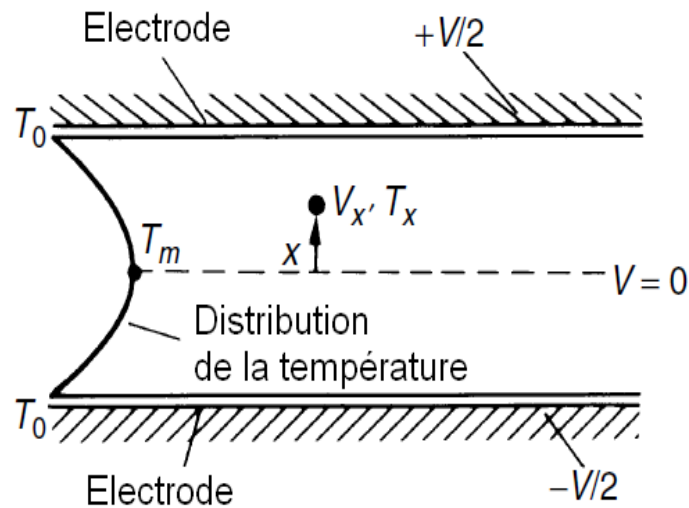


Figure A-2 : Présentation schématique d'un diélectrique test pour obtenir la tension minimale de claquage thermique [Kuff].

A une dimension, l'équation I.7 devient :

$$\sigma E^2 = \frac{d}{dx} \left( K \frac{dT}{dx} \right) \quad (\text{A-7})$$

Remplaçant  $\sigma E = j$  et  $E = -dV/dx$  dans l'équation I.8 on obtient :

$$-j \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{d}{dx} \left( K \frac{dT}{dx} \right) \quad (\text{A-8})$$

Intégrant entre le centre de diélectrique et le point  $x$  on trouve :

$$V_x \sigma \frac{dV}{dx} = K \frac{dT}{dx} \quad (\text{A-9})$$

En substituant l'expression de  $\sigma$  donnée par la relation I.5 et en intégrant entre le centre du diélectrique et une des électrodes, on trouve :

$$\int_0^{V_c/2} V_x dV = \frac{K}{\sigma_0} \int_{T_0}^{T_c} \exp\left(\frac{u}{kT}\right) dT \Rightarrow V_C^2 = 8 \frac{K}{\sigma_0} \int_{T_0}^{T_c} \exp\left(\frac{u}{kT}\right) dT \quad (\text{A-10})$$

L'équation A-10 donne donc la tension critique de claquage thermique où  $T_c$  est la température critique à laquelle le matériau diélectrique se décompose. La tension critique est indépendante de l'épaisseur du diélectrique mais pour des diélectriques fins la tension de claquage thermique dépend de l'épaisseur de diélectrique et elle est proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur qui tend asymptotiquement vers une valeur constante pour des diélectriques épais [Kuf].

## 2- Mécanismes de piégeage et dépiégeage des charges.

### 2.1- Pièges à électrons

Les pièges sont soit des défauts préexistants dans les matériaux (défauts ponctuels, dislocations, impuretés), soit des défauts formés sous sollicitation (radiative, thermique, mécanique, électrique). Tout piège crée une perturbation locale du champ cristallin et de ce fait modifie la polarisation des atomes environnants.

A un piège sont associés des niveaux discrets d'énergie situés dans la bande interdite et comportant un état fondamental (situé à plusieurs eV) et un ou plusieurs états excités d'énergies comprises entre  $kT$  et quelques dixièmes d'eV (l'origine des énergies est prise au fond de la bande de conduction) (fig. A-3).

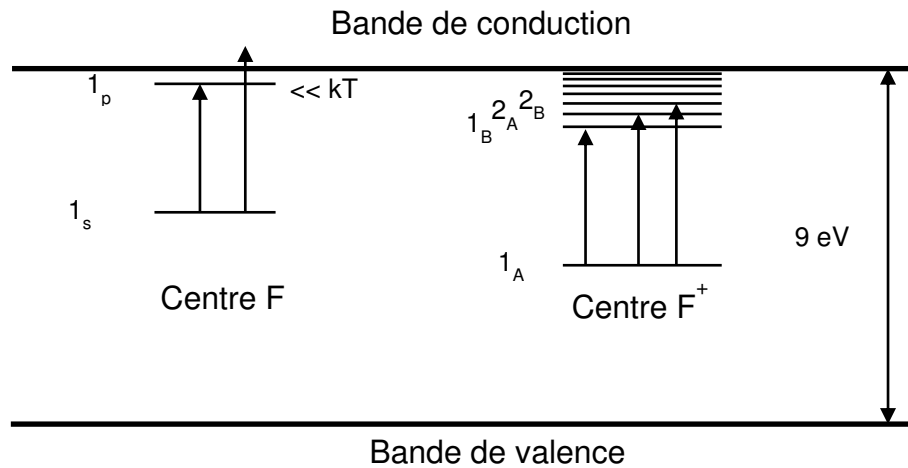


Figure A-3 : Diagramme d'énergie des lacunes d'oxygène dans le saphir [Sai].

## 2.2- Piégeage d'électrons

Un électron injecté dans le réseau, se déplace en restant libre ou se localise sur un défaut ; il est alors dit « piégé ».

Les mécanismes du piégeage d'électrons ont été très approfondis dans le domaine des semi-conducteurs mais beaucoup moins dans celui des isolants à large bande interdite. Les points-clés à prendre en compte concernent [Bon2] :

- la probabilité d'interaction d'un électron libre avec un état de défaut. Elle est plus importante avec un état excité qu'avec l'état fondamental (pour lequel le recouvrement des fonctions d'onde est très faible) et, par conséquent, le piégeage se fera en deux étapes comprenant le piégeage sur le niveau excité puis le transfert vers le niveau fondamental ;
- le type de transition conduisant au piégeage. La transition est soit radiative avec émission d'un photon, soit non radiative et, dans ce cas, l'énergie de la transition est communiquée aux atomes qui vibrent, se déplacent et se polarisent sous l'effet du champ de l'électron piégé (polarisation dipolaire des couples impuretés-lacunes dans les oxydes, polarisation ionique dans des temps caractéristiques de l'ordre de  $10^{-12}$  s, et polarisation électronique dans des temps caractéristiques de l'ordre de  $10^{-15}$  s) ;
- l'énergie de polarisation stockée. Elle croît jusqu'à ce qu'une densité critique d'électrons piégés soit atteinte et au-delà de laquelle le dépiégeage d'électrons se produit.

Diverses études expérimentales de mesure d'abaissement de la capacité calorifique après piégeage d'électrons [Moy] ou encore de l'extension du volume chargé en cours d'accumulation et de mesure du champ critique de charge d'espace lorsque la densité critique d'électrons piégés est atteinte [Bon1] tendent à confirmer cette théorie.

### 2.3- Dépiégeage d'électrons

Le dépiégeage se réalise au cours d'une transition entre l'état fondamental et le fond de la bande de conduction. C'est un phénomène activé par un processus multi-excitations (processus multi-phonons) [Bon1] car l'énergie du piège est trop élevée pour que l'énergie thermique  $kT$  à la température de l'expérience, ou que l'abaissement de barrière par un champ électrique (effet Schottky ou Poole-Frenkel) (fig. A-4) suffisent au dépiégeage de l'électron. Les aspects importants du dépiégeage sont relatifs à :

- la relaxation de l'énergie de polarisation. L'émission de chaleur qui accompagne le dépiégeage est pratiquement égale à celle qui est absorbée au cours du piégeage ;
- la cinétique de dépiégeage. Lorsque la vitesse de dépiégeage est lente, la chaleur est évacuée et le système revient rapidement à l'équilibre thermique. Par contre, un dépiégeage très rapide peut s'auto-propager de site en site sous l'effet de la chaleur libérée. Les mouvements rapides d'atomes entraînent alors la rupture de toutes les liaisons chimiques dans les zones dépiégées (transitions non verticales) et conduisent à la formation d'un plasma.

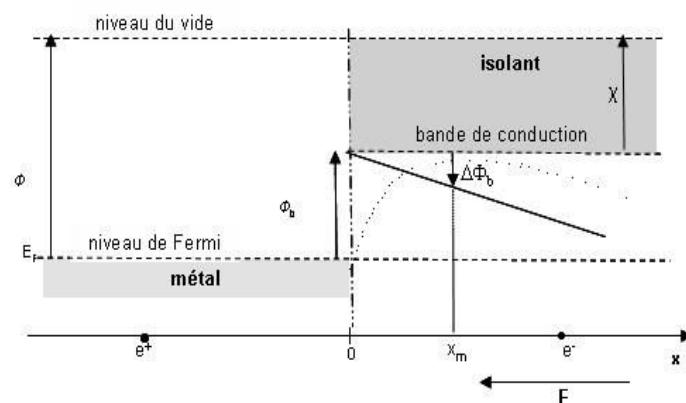


Figure A-4 : Diagramme illustrant l'abaissement de la barrière de contact et l'injection d'électrons à l'interface métal-isolant.  $e^-$  est la charge injectée,  $e^+$  est la charge image.  $E_F$  est le niveau de Fermi commun aux deux matériaux.  $\phi$  est le travail d'extraction du métal et  $\chi$  l'affinité électronique de l'isolant.  $BC$  est le bas de la bande de conduction de l'isolant.  $\phi_b = \phi - \chi$  est la barrière métal/isolant en l'absence de champ appliqué.  $F$  est le champ appliqué pour injecter les électrons et  $\Delta\phi_b$  est l'abaissement de la barrière au point  $x_m$ .

## 2.4- Claquage des isolants

Ces processus de piégeage et de dépiégeage d'électrons permettent d'aborder le phénomène de claquage électrique des isolants.

Jusque récemment, les modèles partaient du principe que le champ appliqué était le paramètre pertinent du claquage [Nel]. Ces modèles donnaient parfois des résultats acceptables mais ils n'expliquaient pas des points expérimentaux majeurs : l'effet de l'anisotropie du réseau, l'effet de l'injection d'électrons par la cathode, l'effet de la température, l'effet de l'épaisseur de l'isolant et enfin la variation de la probabilité de claquage en fonction du champ appliqué.

Ces divers effets ont cependant des liens directs avec les phénomènes de piégeage et de dépiégeage d'électrons. Ainsi, le piégeage est d'autant plus élevé que la polarisation du milieu est élevée et la distribution des charges piégées dépend donc de l'anisotropie de la permittivité [Dam]. La dose de charges piégées dépend des mécanismes d'injection par la cathode, c'est-à-dire de sa fonction travail et de sa température [Nel]. La probabilité de dépiégeage augmente lorsque l'entropie du système augmente [Bon2]. Le claquage est un phénomène stochastique dont la probabilité dépend de la nature et de la distribution des défauts.

Le mécanisme de claquage dépend donc du matériau, selon qu'il contient ou non des défauts, et du champ total (somme du champ appliqué et de champ produit par les électrons piégés). En l'absence de piégeage le plasma ne peut être créé que sous des champs très élevés ( $10^9$  V/m) mais la densité de courant injecté est telle qu'il est difficile d'être certain que le claquage thermique ne l'emporte pas sur le claquage par collisions ionisantes. Quoi qu'il en soit, le plasma constitue un milieu conducteur qui écoule l'énergie électrique fournie (dans notre cas par le générateur de courant). Par contre, en présence de piégeages et de dépiégeages, le plasma est amorcé par des dépiégeages.

Le deuxième processus se distingue du premier par un « retard » entre l'instant d'application du champ et celui du claquage. Ce retard dépend de la densité de courant injecté, de la nature et de la distribution des pièges. A titre d'exemple ce retard est de l'ordre de la microseconde lorsque le champ appliqué est de quelques  $10^8$  V/m Il est probablement beaucoup plus long pour des champs plus faibles. L'évaluation du retard est en outre compliquée par l'effet de l'épaisseur de l'isolant sur le champ de claquage [Nel, Mal3].

Le processus de claquage par dépiégeages d'électrons est caractérisé par la variation de la probabilité de claquage (statistique de Weibull) en fonction du champ appliqué. Cette variation est caractéristique de la superposition de deux phénomènes différents (claquage



dominé par la présence de défauts et claquage par avalanche électronique) ou de l'existence de défauts concurrents (défauts du matériau cristallisé et défauts du matériau amorphe).

**Annexe 2 :**  
**paramètres du code TRACE**



L'analyse des images obtenues par vidéo rapide est effectuée à l'aide de l'algorithme TRACE développé initialement au sein de l'équipe pour l'étude et le suivi des poussières générées dans les plasmas de fusion thermonucléaire à confinement magnétique (tokamaks) [Bar1, Bar2, Zay]. Outre les aspects concernant le seuillage abordés au chapitre 2, nous donnons ci-après les principaux paramètres d'entrée de l'algorithme nécessaires à l'analyse des images et à l'établissement des données statistiques concernant les micro-décharges. Les détails complets du code TRACE sont donnés en référence [Bar2]

« mintrack » est le nombre minimum d'images successives prises en compte pour considérer une micro-décharge comme en étant réellement une, et non un artefact de mesure ; il est fixé à un.

« max\_dist » est le déplacement maximum d'une micro-décharge entre deux images successives pour pouvoir la considérer comme étant la même, et non deux micro-décharges différentes à deux positions différentes ; il est fixé à 2pixel.

« param.trec » est le nombre d'images entre la disparition d'une micro-décharge sur une image et sa réapparition sur une autre à la même position pour la considérer comme étant la même ; il est fixé à 0.

« param.diameter » est le diamètre maximum qu'une micro-décharge peut atteindre pour qu'elle soit considérée comme une seule et même micro-décharge ; il est fixé à 7 pixels.

« threshold » est la valeur minimale de l'intensité lumineuse d'un pixel pour le considérer comme étant une micro-décharge (cf chap. 2, § 4.2.1).



# **Références bibliographiques**



- [Alb1] J.M. Abella, I. Montero, J.M. Martinez-Duarte, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1101.
- [Alb2] J.M. Abella, I. Montero, J.M. Martinez-Duarte, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 255.
- [Alb3] J.M. Abella, I. Montero, J.M. Martinez-Duarte, *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 3422.
- [Arr] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2207.
- [Bak] V.V. Bakovets, O.V. Polyakov, I.P. Dolgovesova, (1991) *Plasma Electrolytic Anode Treatment of Metals*, Novosibirsk: Nauka, ISBN 5-02-029248-6 (en russe).
- [Bar1] S. Bardin, J-L. Briançon, F. Brochard, V. Martin, Y. Zayachuk, R. Hugon, J. Bougdira, *Contrib. Plasma Phys.* 51 (2011) 246.
- [Bar2] S. Bardin, *Thèse Université de Lorraine* (2012)
- [Boi] M.Boinet, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*, (2004).
- [Bon1] C. Bonnelle, C. Le Gressus, G. Blaise, D. Treheux, *Les isolants. Principe de la localisation des porteurs de charge. Applications aux phénomènes d'endommagement*, Editions TEC & DOC, Lavoisier, Paris (2010).
- [Bon2] C. Bonnelle, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 54307.
- [Bro] S.D. Brown, K.J. Kuna Tran Bao Van, *J. Am. Cer. Soc.* 54 (1971) 384.
- [Bru] P. Bruggeman, D. Schram, M.A Gonzalez, R. Rego, M.G. Kong, C. Leys, *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009) 025017.
- [But] P.I. Butyagin, Y.V. Khokhryakov, A.I. Mamaev, *Mat. Lett.* 57 (2003) 1748.
- [Car] F. Cardarelli, C. Comminellis, O. Leclerc, A. Savall, P. Taxil, *Brevet FR 2735386-A1* (1995).
- [Cha] W-C Gu, G-H Lv, H Chen, G-L Chen, W-R Feng, S-Z Yang, *Mat. Sci. Eng. A* 447 (2007) 158.
- [Cur1] J.A. Curran, T.W. Clyne, *Surf. Coat. Tech.* 199 (2005) 168.
- [Cur2] J.A. Curran, T.W. Clyne, *Acta Mater.* 54 (2006) 1985.
- [Dam] G. Damamme, C. Guerret-Piécourt, T. Temga, D. Juvé, D. Tréheux. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 065208.
- [Din] H.Y. Ding, Z.D. Dai, S.C. Skuiry, D. Hui, *Tribology Intern.* 43 (2010) 868.
- [Dit] K.H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H.G. Schneider, *Cryst. Res. Technol.* 19 (1984) 93.
- [Dua] H. Duan, C. Yan, F. Wang, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3785.
- [Dun] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3410.
- [Epe] A.V. Epelfeld, V.B. Lyudin, O.N. Dunkin, O.S. Nevskaya, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 64 (2000) 610.
- [For1] F. Forlani, N. Minnaja, *Phys. Stat. Sol.* 4 (1964) 311.
- [For2] F. Forlani, N. Minnaja, *J. Vac. Sci. Technol.* 6 (1967) 518.
- [Fro] H. Frohlich, *Proc. Roy. Soc. London A: Math. Phys. Sci.* 160 (1937) 230.
- [Fye] V.A. Fyedorov, V.V. Belozherov, N.D. Velikosel'skaya, S.I. Bulychev, *Fiz. Khim. Obrab. Materialov* 4 (1988) 92 (en russe).



- [Gao] H.M. Gao, S.L. Ma, C.M. Xu, L. Wu, *Eur. Phys. J. D* 47 (2008) 191.
- [Gha] A. Ghasemi, V.S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1469.
- [Gig] M.A. Gigosos, M.A. Gonzalez, V. Cardenoso, *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 1489.
- [Gne1] S.V. Gnedenkov, O.A. Khrisanfova, A.G. Zavidnaya, S.L. Sinebrukhov, A.N. Kovryanov, T.M. Scorobogatova, P.S. Gordienko, *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000) 24.
- [Gne2] S.V. Gnedenkov, O.A. Khrisanfova, A.G. Zavidnaya, S.L. Sinebrukhov, P.S. Gordienko, S.I. Watsubo, A. Matsui, *Surf. Coat. Technol.* 145 (2001) 146.
- [Gor] P.S. Gordienko, P.M. Nedozorov, L.M. Volkova, T.P. Yarovaya, O.A. Khrisanfova, *Zashch. Met.* 25 (1989) 125 (en russe).
- [Gri1] H. R. Griem *Plasma spectroscopy*, McGraw-Hill, New-York (1964)
- [Gri2] H.R. Griem *Spectral line broadening by plasmas*, Academic Press, New-York, (1974).
- [Gua] Y.J. Guan, Y. Xia, G. Lia, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4602.
- [Gün] A. Güntherschulze, H. Betz, *Z. Physik*, 78 (1932) 196.
- [Had] L. Haddour, N. Mesrati, D. Goeuriot, D. Tréheux, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2747.
- [Han] I. Han, J.H. Choi, B.H. Zhao, H.K. Baik, I.S. Lee, *Cur. Appl. Phys.* 7S1 (2007) e23.
- [Hen] G. Henrion, *Thèse de l'Université de Nancy I*, (1985).
- [Hic] A. Hickling, M.D. Ingram, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 783.
- [Hip] A. von Hippel, *Ergebn. Exakt. Naturw.* 14 (1935) 79.
- [Hus] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 105203.
- [Hut] I.H. Hutchinson, *Principles of plasma diagnostics, 2nd edition*, Cambridge University Press, Cambridge, (2002).
- [Iko1] S. Ikonopisov, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 1077.
- [Iko2] S. Ikonopisov, A. Girginov, M. Machkova, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 451.
- [Kad] V. Kadary, N. Klein, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 139.
- [Kal1] H. Kalkan, S.C. Kurnaz, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 15.
- [Kal2] K.C. Kalra, K.C. Singha, M. Singha, *J. Electroanalyt. Chem.* 371 (1994) 73.
- [Kao] K-C Kao *Dielectric phenomena in solids*, Academic Press, Amsterdam (2004).
- [Kar] E.S. Karakozov, A.V. Chavdarov, N.V. Barkin, *Welding International* 8 (1994) 218.
- [Kas] B. Kasalica, M. Petkovic, I. Belca, S. Stojadinovic, L. Zekovic, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3000.
- [Kec] B.e Kechaou, *Thèse Ecole Centrale de Lyon (France) et Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie)* (2003)
- [Kha1] R.H.U Khan, A. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1679.
- [Kha2] Y.D. Kharitonov, Y.I. Gutceveich, G.I. Novikov, A.A. Fridman, (1988) Moscow TcNII Atom Inform 16pp.
- [Kim] B.Y. Kim, D.Y. Lee, Y.N. Kim, M.S. Jeon, J.K. Song, S.Y. Kim, K.Y. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* 47 (2010) 256.
- [Kit] C. Kittel *Théorie quantique du solide*, Dunod, Paris (1967).

- [Kla1] M.D. Klapkiv, H.M. Nykyforchyn, V.M. Posuvailo, *Mater. Sci.* 30 (1994) 333.
- [Kla2] M.D. Klapkiv, *Mater. Sci.* 35 (1999) 279.
- [Kle] N. Klein, V. Moskovici, V. Kadary, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 152.
- [Kry] W. Krysmann, P. Kurze, K.H. Dittrich, H.G. Schneider, *Cryst. Res. Technol.* 19 (1984) 973.
- [Kuf] E. Kuffel, W.S. Zaengl, J. Kuffel *High Voltage Engineering : Fundamentals - 2<sup>nd</sup> edition*, Newnes, Oxford (2000).
- [Kur1] P. Kurze, W. Krysmann, G. Marx, Z. Wiss, *Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt* 24 (1982) 139.
- [Kur2] P. Kurze, J. Schreckenbach, T. Schwarz, W. Krysmann, *Metallobinerflaeche* 40 (1986) 539.
- [Lan] L. Landau, E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus* Editions Mir, (1969).
- [Lec1] S. Leconte, P. Paillard, P. Chapelle, G. Henrion, J. Saindrenan, *Sci. Technol. Weld. Joining* 11 (2006) 389.
- [Lec2] S. Leconte, P. Paillard, P. Chapelle, G. Henrion, J. Saindrenan, *Sci. Technol. Weld. Joining* 12 (2007) 120.
- [Li] W-T. Li, D.R. McKenzie, W.D. McFall, Q-C. Zhang, W. Wiszniewski, *Solid-State Electronics* 44 (2000) 1557.
- [Lia] J. Liang, L. Hu, J. Hao, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4490.
- [Lie] J. Liebault, J. Vallayer, D. Goeriot, D. Treheux, F. Thevenot, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 389.
- [Mag] Y.V. Magurova, A.V. Timoshenko, *Prot. Met.* 31 (1995) 474.
- [Mal1] V.N. Malyshev, S.I. Bulychev, G.A. Markov, V.A. Fyedorov, A.A. Petrosyants, V.V. Kudinov, M.H. Shorshorov, *Fiz. Khim. Obrab. Mater.* 1 (1985) 82, (en russe).
- [Mal2] V.N. Malyshev, *J. Adv. Mat.* 4 (1997) 18.
- [Mal3] D. Malec, V. Bley, F. Talbi, F. Lalam, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3117.
- [Mar1] G.A. Markov, G.B. Markova, *USSR Patent 526961, Bul.Inv.32* (1976) (en russe).
- [Mar2] G.A. Markov, M.K. Mironova, O.G. Potapova, *Izvest. AN SSSR Ser. Neorgan. Mater.* 19 (1983) 1110 (en russe).
- [Mat1] E. Matykina, R. Arrabal, D.J. Scurr, A. Baron, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Corr. Sci.* 52 (2010) 1070.
- [Mat2] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1987.
- [Mat3] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6767.
- [McN1] W. McNeill, L.F. Nordbloom, *US Patent 2854390*, (1958).
- [McN2] W. McNeill, L.L. Gruss, *US Patent 3293158*, (1966).
- [McW] R.W.P. McWhirter, in: R.H. Huddleston, S.L. Leonard (Eds.), *Plasma Diagnostic Techniques, Spectral Intensities*, Academic Press, New York, (1965).
- [Mec1] F. Mécuson-Jaspard, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (2005).
- [Mec2] F. Jaspard-Mécuson, T. Czewiec, G. Henrion T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, J. Beauvir, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8677.
- [Men] C. Menguy *Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides*, Techniques de l'Ingénieur (1997) D2310.

- [Moo] S. Moon, Y. Jeong, *Corr. Sci.* 51 (2008) 1506.
- [Moy] Moya, G. Blaise, *Charge trapping-detrapping induced thermodynamic relaxation, processes*, In *Space Charge in Solid Dielectrics*, Dielectrics Society Meeting, J.C. Fothergill, L.A. Dissado (eds), The Dielectric Society, (1998).
- [Nel] J.K. Nelson, *Breakdown Strength in Solids*, in *Engineering Dielectrics, Vol. II A, Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior*, Bartnikas/Eichhorn (eds.), (1983) ASTM STP 783, p. 445.
- [Nie1] X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 1055.
- [Nie2] X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 149 (2002) 245.
- [Nyk] H.M. Nykyforchyn, M.D. Klapkiv, V.M. Posuvailo, *Surf. Coat. Technol.* 100-101 (1998) 219.
- [Oh] Y.J. Oh, J.I. Mun, J.H. Kim, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 141.
- [Ove] Q. van Overmeere, *Thèse de l'Université de Louvain* (2011).
- [Pan] M.Q. Pan, G.X. Chi, D.B. Wei, S.C. Di, *Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) s392.
- [Pea] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The identification of molecular spectra, 4<sup>th</sup> edition*, Chapman & Hall, London (1976)
- [Pet] A.A. Petrosyants, V.N. Malyshev, V.A. Fyedorov, G.A. Markov, *Trenie Iznos* 5 (1984) 350, (en russe).
- [Phy] <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [Rak] A.G. Rakoch, *communication privée*.
- [Ram] L. Rama Krishna, K.R.C. Somaraju, G. Sundararajan, *Surf. Coat. Technol.* 163-164 (2003) 484.
- [Rud1] V.S. Rudnev, P.S. Gordienko, *preprint no. 3384-B87, Inst. Khimii DVO AN SSSR, Vladivostok, 1987, (en russe)*.
- [Rud2] V.S. Rudnev, P.S. Gordienko, A.G. Kurnosova, A.A. Ovsyannikova, *Zashchita Metallov* 27 (1991) 106.
- [Saf] J.S. Safrany *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur (2008) M1630.
- [Sai] Y Saito, *Le Vide, les Couches Minces, supplément n°260* (1992) 385
- [Set] G.S. Settles, *Schlieren and shadowgraph techniques* Springer-Verlag, Berlin (2001).
- [Sho] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, A. Baradaran *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2617.
- [Shu] E.K. Shulepko, G.A. Markov, A.I. Slonova, *Russian Electrochemistry* 29 (1993) 821.
- [Slo] A.I. Slonova, O.P. Terleeva, E.K. Shulepko, G.A. Markov, *Russ. J. Electrochem.* 28 (1992) 1045.
- [Slu] N.P. Sluginov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 12 1-2 Phys. (1880) 193 (en russe).
- [Sne1] L.A. Snezhko, L.A. Beskrovnyj, Y.M. Nevkrytyj, V.I. Tchernenko, *Zashch. Met.* 16 (1980) 365 (en russe).
- [Sne2] L.A. Snezhko, G.V. Rozenboym, V.I. Tchernenko, *Zashch. Met.* 17 (1981) 618 (en russe).
- [Sne3] L.A. Snezhko, V.I. Tchernenko, *Elektron. Obrab. Mater.* 2 (1983) 25 (en russe).
- [Sne4] L.A. Snezhko, V.I. Tchernenko, *Elektron. Obrab. Mater.* 4 (1983) 38 (en russe).
- [Sne5] L.A. Snezhko, S.G. Pavlus, V.I. Tchernenko, *Zashch. Met.* 20 (1984) 292 (en russe).

- [Sni1] L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, A. Pilkington, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2085.
- [Sni2] L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, N.L. Gurevina, V.A. Patalakha, A. Matthews, *Thin Solid Films* 516 (2007) 460.
- [Sno] F. Snogan, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (2002).
- [Sta] K.H. Stark, C.G. Garton, *Nature* 176 (1955) 1225.
- [Sto1] S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, M. Petkovic, B. Kasalica, Z. Nedic, L. Zekovic, *Corr. Sci.* 52 (2010) 3258.
- [Str] A.R. Striganov, N.S. Sventitskii, *Tables of spectral lines of neutral and ionised atoms*, IFI/Plenum, New-York (1968)
- [Sun] G. Sundararajan, L. Rama Krishna, *Surf. Coat. Technol* 167 (2003) 269.
- [Tal] F. Talbi, F. Lalam, D. Malec, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 3803.
- [Tch] V.I. Tchernenko, L.A. Snezhko, C.B. Tchernova, *Zashch. Met.* 20 (1984) 454 (en russe).
- [Tia] J. Tian, Z. Luo, S. Qi, X. Sun, *Surf. Coat. Technol.* 154 (2002) 1.
- [Til1] E. K. Tillous, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (2006).
- [Til2] A. Tilmatine, *Technique de la haute tension*, cours, Université de Djillali Liabes (Algérie).
- [Til3] E. K. Tillou, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1850.
- [Til4] E. K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, L. Hericher, G. Geandier, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2969.
- [Tou1] M. Touzin, *Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet* (2005).
- [Tou2] M. Touzin, D. Goeuriot, C. Guerret-Piécourt, D. Juvé, H-J. Fitting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 805.
- [Vij] A.K. Vijh, *Corr. Sci.* 11 (1971) 411.
- [Voe] A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, M.S. Donley, J.S. Zabinski, *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 516.
- [Wan1] K. Wang, B.H. Koo, C.G. Lee, Y.J. Kim, S.H. Lee, E. Byon, *Chin. J. Aeronautics* 22 (2009) 564.
- [Wan2] K. Wang, B.H. Koo, C.G. Lee, Y.J. Kim, S.H. Lee, E. Byon, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 866.
- [Wan3] L. Wang, L. Chen, Z. Yan, W. Fu, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1651.
- [Wei] C.B. Wei, X.B. Tian, S.Q. Yang, X.B. Wang, R. K.Y. Fu, P.K. Chu, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5021.
- [Wir] G.P. Wirtz, S.D. Brown, W.M. Kriven, *Mater. Manufact. Process.* 6 (1991) 87
- [Woo] G.C. Wood, C. Pearson, *Corro. Sci.* 7 (1967) 119.
- [Xue1] W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1365.
- [Xue2] W. Xue, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang, *Thin Solid Films* 372 (2000) 114.
- [Xue3] W. Xue, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang, *Surf. Eng.* 16 (2000) 344.
- [Xue4] W. Xue, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang, H. Ma, *J. Mat. Sci.* 36 (2001) 2615.
- [Yah1] J. Yahalom, T. P. Hoar, *Electrochem. Acta*, 15 (1970) 877.

- [Yah2] J. Yahalom, J. Zahavi, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 603.
- [Yah3] J. Yahalom, *Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Princeton, N.J., 1973*, p. 288.
- [Yak] N. Yakovleva, A.N. Yakovlev, E.A. Chupakhina, A.I. Denisov, *U.P.B. Sci. Bull. Series B* 63 (2001) 99.
- [Yer1] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 73.
- [Yer2] A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, R.V. Ashitkov, *Ceram. Internat.* 24 (1998) 1
- [Yer3] A.L. Yerokhin, A.A. Voevodin, V.V. Lyubimov, J. Zabinski, M. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 110 (1998) 140.
- [Yer5] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 2110.
- [Yer6] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 779.
- [Yun] Y. Wang, Z. Jinag, Z. Yao, H. Tang, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1685.
- [Zay] Y. Zayachuk, F. Brochard, S. Bardin, J-L. Briançon, R. Hugon, J. Bougdira, *submitted to Rev. Sci. Instrum. (arXiv:1010.3432v1 (2010))*.
- [Zha] R.F. Zhang, D.Y. Shan, R.S. Chen, E.H. Han, *Mat. Chem. Phys.* 107 (2008) 356.
- [Zho] H. Zhou, F.G. Shi, B. Zhao, *Microelectronics J.*, 34 (2003) 259.
- [Zhu] M.F. Zhukov, G.N.B. Dandaron, Z.Z. Zambalaev, V.A. Fedotov, *Izvest. SO AN SSSR. Ser. Techn. Nauk* 4 (1984) 100 (en russe).

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Dominique GOEURIOT, Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne**

**Monsieur Antoine ROUSSEAU, Directeur de Recherche, Ecole Polytechnique, Palaiseau**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur MELHEM Amer**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Oxydation par plasma électrolytique : influence des paramètres du procédé sur le  
comportement des micro-décharges et conséquences sur les couches d'oxydes . "**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : « **Sciences des Matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 21 novembre 2011

Le Président de l'INPL,

F. LAURENT



## **Oxydation par plasma électrolytique : influence des paramètres du procédé sur le comportement des micro-décharges et conséquences sur les couches d'oxydes.**

L'oxydation par plasma électrolytique (ou oxydation micro-arc) est un procédé de traitement des alliages légers (Al, Mg, V, Ti, etc.) apte à pallier les limites de l'anodisation, en particulier au regard des contraintes environnementales. Bien que connu depuis de nombreuses années, les mécanismes sous-jacents à ce procédé assisté par des micro-décharges restent peu ou mal compris. L'objectif de ce travail est de cerner les mécanismes de formation et de développement des micro-décharges et d'associer leurs caractéristiques aux propriétés des couches d'oxyde élaborées sur l'alliage d'aluminium Al2214.

La démarche adoptée consiste à associer étroitement l'étude des micro-décharges, la caractérisation des couches élaborées, et les mécanismes de claquage de la couche d'oxyde en cours de croissance. A l'aide de moyens originaux de vidéo rapide (> 125 000 images/s) et d'ombroscopie, la dépendance de l'évolution des micro-décharges aux paramètres macroscopiques du procédé a clairement été établie. L'importance de la présence et de la position de contre-électrodes a été mise en évidence et étudiée. Il est également montré que le choix judicieux de la fréquence et de la densité de courant anodique améliore la qualité des couches obtenues. Une fréquence de l'ordre du kHz semble la mieux appropriée.

Enfin, à partir de mesures synchrones, un retard à l'apparition des micro-décharges par rapport au front montant des impulsions de courant a été mis en exergue. Très sensible aux paramètres du procédé, ce retard est probablement lié aux mécanismes de claquage de la couche d'oxyde isolante. Des scénarios concernant ces mécanismes ont ainsi été proposés.

**Mots-clés :** Oxydation micro-arc, plasma électrolytique, aluminium, diagnostic plasma, ombroscopie, vidéo rapide

## **Plasma electrolytic oxidation: influence of the process parameters on the behaviour of the micro-discharges and resulting effects on the oxide layer characteristics.**

Plasma electrolytic oxidation is a surface treatment process applied to light weight alloys (Al, Mg, V, Ti, etc.) which may advantageously replace conventional anodizing, especially regarding environmental issues. Though this process has been known for many years, the underlying mechanisms that govern this micro-discharge assisted process remain poorly understood. This work aims at better identifying the breakdown and development mechanisms of the micro-discharges and at correlating the micro-discharge characteristics to the properties of the layers grown onto Al2214 aluminium alloy samples. The approach consists in coupling the study of the micro-discharges, the characterization of the grown layers and the breakdown mechanisms. By means of high rate video recording (> 125 000 frames/s) and shadowgraph techniques, the dependence of the evolution of the micro-discharges with the macroscopic process parameters has been clearly established. The important role of counter-electrodes and their respective position with respect to the sample have been identified and studied. It is also shown that the suitable choice of current frequency and anodic current density may greatly improve the quality of the resulting oxide layers. Current frequency in the kHz range seems most appropriate to grow thick and defect-free homogeneous layers.

Finally, from synchronous measurements, it has been pointed out a delay in the onset of micro-discharges with respect to the rising edge of the current pulses. Besides this delay is strongly sensitive to the process parameters, it is probably related to the breakdown mechanisms of the insulating layer. Scenarios for these mechanisms have been proposed.

**Keywords:** Micro-arc oxidation, plasma electrolytic oxidation, aluminium, plasma diagnostic, shadowgraph, fast video imaging



