



HAL
open science

Micro-décharges en milieu électrolytique aqueux et leur interaction avec les matériaux : le cas du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO)

Alexandre Nominé

► **To cite this version:**

Alexandre Nominé. Micro-décharges en milieu électrolytique aqueux et leur interaction avec les matériaux : le cas du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO). Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0154 . tel-01751049

HAL Id: tel-01751049

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751049v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole Doctorale : **Énergie Mécanique Matériaux**

Institut Jean Lamour

Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

THESE

soutenue le 25 septembre 2014

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité : Physique - Physique des plasmas et applications

par

Alexandre NOMINE

Micro-décharges en milieu électrolytique aqueux et leur
interaction avec les matériaux : le cas du procédé d'oxydation par
plasma électrolytique (PEO)

Jury

Président	J-F. PIERSON	Professeur, IJL, CNRS, Université de Lorraine
Rapporteurs:	P. ANDRE J-J. GONZALEZ	Professeur, LAEPT, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand Directeur de recherche, LAPLACE, CNRS, Université P. Sabatier, Toulouse
Examineurs:	T.W. CLYNE A. DENOIRJEAN	Professeur, Gordon Laboratory, University of Cambridge Directeur de recherche, SPCTS, CNRS, Université de Limoges
Directeur de thèse : Co-directeur :	G. HENRION J. MARTIN	Directeur de recherche, IJL, CNRS, Université de Lorraine. Maître de conférences, IJL, CNRS, Université de Lorraine
Invité :	T. BELMONTE	Directeur de recherche, IJL, CNRS, Université de Lorraine

A ma chère épouse Anna

Je vous soupçonne mon cher,
de préférer dans l'action, la joie du mouvement
à l'accomplissement du but

(L'Un de nous deux, Blum et Mandel de Jean-Noël Jeanneney)

Remerciements

Je souhaite remercier Jean-Marie Dubois et son successeur à la direction de l'Institut Jean Lamour de m'avoir permis de conduire mes travaux de thèse dans d'excellentes conditions.

Je tiens à adresser mon infinie reconnaissance à mon directeur de thèse, Gérard Henrion, pour tout ce qu'il m'a appris des sciences et de la vie en général. J'espère pouvoir me montrer digne de la confiance que vous m'avez adressée dès le premier jour de ma thèse. Enfin je n'oublierai jamais votre soutien dans les épreuves personnelles que j'ai passées pendant ces trois ans de thèse. Je mesure la chance qui m'a été donnée de travailler sous votre direction.

J'adresse tous mes chaleureux remerciements à mon co-directeur de thèse, Julien Martin, pour ses conseils avisés et son accompagnement lors des rudes et parfois très longues journées de manips, ainsi que pour la rigueur exigée dans l'interprétation des résultats. Je n'oublie pas les moments cocasses de cette thèse et comme nous le disions souvent : faisons comme ça !

Ces trois ans de thèse n'auraient sans doute pas été les mêmes sans la bienveillance de Thierry Belmonte. Ce n'est pas qu'à la grande qualité de tes avis scientifiques, mais aussi à cette passion communicative des sciences que je voudrais rendre hommage. On ne sort jamais le même d'une discussion avec toi, et j'ai la faiblesse de croire que c'est toujours pour aller, non pas dans la tendance, mais toujours dans la bonne direction.

J'ai pris un grand plaisir à travailler avec Jean-François Pierson qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Je te suis reconnaissant de m'avoir appuyé dans certaines de mes idées de manips « peu habituelles », là où peu de gens y croyaient. Tes conseils avisés me seront précieux à l'avenir. Les heures passées, dans la bonne humeur, à caractériser nos échantillons m'ont énormément appris et je n'ai aucun doute qu'elles me seront utiles dans le futur.

Il serait injuste de ne pas consacrer quelques lignes à Cédric Noël, dont l'expertise et la disponibilité furent une aide précieuse. Je n'ose imaginer où j'en serais dans l'interprétation des spectres sans tes conseils avisés ! Sincèrement merci !

Les choses ne se seraient certainement pas aussi bien passées sans le concours de notre chef d'équipe Thierry Czerwiec. Je ne suis pas prêt d'oublier l'insistance de tes questions qui nous pousse à donner le meilleur de nous-même dans l'exactitude de nos réponses sans oublier ton humour décapant !

Il me faudrait des pages entières pour remercier comme il se doit Jaafar, Sylvie, Christine, Olivier, Grégory, Jean-Luc, Frédéric, Thomas, Valérie, Patrice, Jacques, Régis, Teresa, Fabien, David, Francis, Jacky, Elodie, Pascal, Abdelkrim, Dragi... pour leur aide tout au long de ces trois ans.

Je remercie tous mes collègues de ce bureau 60A, carrefour du monde, des civilisations et des religions, pour tous ces bons moments passés ensemble, cette solidarité à toute épreuve et les nuits à travailler sur nos articles, thèses ou préparations de conférences. Magamou (alias Magmessi), Duclair, Ahmad, Ayman, Abdallah, Walter, Alexis, nos chemins se recroiseront !

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à mes parents, Brigitte et Jean-François pour m'avoir toujours poussé à donner le meilleur de moi-même, même si les débuts furent peut être un peu difficile. Vous m'avez inculqué la rigueur dans le travail et m'avez toujours poussé à être curieux et à toujours approfondir mes connaissances.

Un grand merci à mes sœurs, Claire et Léa, pour leurs encouragements permanents et leur bonne humeur. Votre soutien n'a pas de prix et j'espère être toujours en mesure de vous rendre la pareille.

A mes grand mères, oncle, tante, beaux-parents, belle-sœur, beaux-frères, cousin, cousine, neveux et nièces : Claude, Christiane, Patrick, Catherine, Tamara, Vladimir, Liudmila, Olivier, Sergueï, Rémi, Anne, Grisha et Diana, j'adresse tous mes remerciements pour tous les bon moments passés ensemble en France et en Russie. Les repas de famille, concerts mémorables, aussi bien que les traversées (héroïques) de la taïga resteront des souvenirs exceptionnels qui m'ont toujours donné un regain d'énergie pour ce travail de thèse.

A ce cher Jacques Martin Lorberg, alias Tonton Jacques, artiste, sculpteur, auteur, compositeur, interprète, je souhaite rendre hommage, pour son soutien dans les moments difficiles, mais surtout pour son énergie débordante et communicative ainsi que pour son inébranlable optimisme. Je te souhaite d'obtenir le plus grand succès dans ta quête visant à réunir Arts, Science et Technologie.

Je remercie notre cher ami Simon, pour nos interminables discussions et les chevauchés (fantastiques) à travers notre si belle campagne lorraine. Sans oublier ce cher Maxime, indispensable pilier de ce triumvirat pour son verbe aiguisé, son humour stratosphérique, ses conseils capillaires et sa grande connaissance des civilisations orientales.

Enfin je n'écrirais pas ces mots sans ma chère épouse Anna, pour son indéfectible soutien, sa patience et pour des milliers de choses encore. Je remercie le destin d'avoir fait nos chemins se rencontrer.

Contenu

Chapitre I : Introduction	1
Chapitre II : Etat de l'art	7
I. Introduction	7
II. Propriétés des couches obtenues	8
1. Aspect des couches	8
2. Epaisseur et cinétique de croissance	11
3. Composition des couches	12
4. Propriétés mécaniques des couches	16
III. Caractérisation des décharges	19
1. Caractéristiques spatio-temporelles.....	20
2. Caractéristiques électriques des décharges.....	25
3. Propriétés des décharges PEO.....	28
4. Mécanismes de claquage.....	33
IV. Régime d'autorégulation	35
V. Conclusion et cadre de l'étude	41
Chapitre III : Considérations expérimentales.....	43
I. Introduction	43
II. Installation de traitement PEO.....	43
1. Alimentation électrique	45
2. Cuve de traitement et électrolyte	49
III. Caractérisation optique des micro-décharges.....	52
1. Photomultiplicateur.....	52
2. Spectroscopie d'émission optique	53
3. Imagerie par vidéo rapide.....	55

IV. Caractérisation des couches d'oxydes.....	57
1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
2. Microscopie électronique à transmission (MET)	58
3. Diffraction des rayons X (DRX)	59
Chapitre IV : Caractérisation du passage en régime d'autorégulation	61
I. Introduction	61
II. Propriétés des couches d'oxydes	61
1. Conditions expérimentales	61
2. Morphologie des couches	65
3. Composition des couches	71
4. Conclusion	85
III. Influence de la demi-période cathodique sur les micro-décharges	86
1. Retard d'apparition des micro-décharges	88
2. Composition et propriétés physiques des micro-décharges	91
3. Caractéristiques macroscopiques des micro-décharges	103
IV. Conclusion du chapitre	110
Chapitre V : Micro-décharges cathodiques	111
I. Claquage cathodique	111
1. Conditions expérimentales	111
2. Mise en évidence des décharges cathodiques	112
3. Composition des micro-décharges cathodiques.....	118
4. Propriétés physiques des micro-décharges	120
5. Caractérisation des couches formées	122
II. Décharges, croissance de couches, corrosion : les phénomènes interfaciaux.....	129
1. Interface métal-électrolyte	129
2. Interface revêtement – électrolyte	134
III. Influence des régimes électriques	162

1.	Courant unipolaire	162
2.	Signaux alternés	165
3.	Conclusion	169
IV.	Conclusion du chapitre - Mécanismes.....	169
Chapitre VI : Interaction arc-matériau.....		173
I.	Influence des arcs sur la composition cristallographique.....	174
1.	Contexte.....	174
2.	Dispositif expérimental	174
3.	Influence du rapport Q_P/Q_N	176
4.	Influence de la température du substrat.....	177
5.	Conclusion	179
II.	Traitements combinés : Pulvérisation magnétron + PEO	180
1.	Contexte.....	180
2.	Préparation des échantillons	180
3.	Caractérisation des couches	180
4.	Conclusion	191
Chapitre VII : Conclusion et perspectives		193
Annexe 1 : Détermination de la densité électronique.....		197
Annexe 2 : Détermination de la température électronique		201
Références bibliographiques		203

Chapitre I : Introduction

Une des problématiques majeures de nombreuses industries, notamment dans le domaine des transports, est l'allègement des structures. Cet aspect est en effet particulièrement crucial dans l'aéronautique où la nécessité de réduire la consommation de carburant, et donc l'impact environnemental, impose de recourir à des matériaux légers pour la construction des avions. On peut également citer les domaines de l'automobile, de la menuiserie métallique ou encore du mobilier urbain, grands utilisateurs de ces matériaux légers. Ainsi, les alliages d'aluminium et de magnésium sont-ils de plus en plus utilisés en remplacement des matériaux à base fer. Toutefois, ces matériaux légers possèdent de médiocres propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion et nécessitent d'être traités préalablement à leur utilisation pour pallier ces faiblesses. Le traitement de surface devient ainsi une filière en pleine expansion, quasi-incontournable dans de nombreux secteurs. A titre d'exemple, 95%¹ des alliages d'aluminium utilisés aujourd'hui dans le domaine aéronautique subissent un traitement de surface préalable à leur utilisation.

Aujourd'hui, les industries concernées utilisent principalement des techniques d'anodisation (sulfurique, chromique, phosphorique, etc...) afin de renforcer les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium et de magnésium, tout en leur conférant une résistance à la corrosion accrue. Cependant, cette technique met en oeuvre des électrolytes acides concentrés dont certains contiennent du chrome hexavalent, produit CMR, et nécessitent plusieurs étapes de pré- et post-traitement, en particulier une étape de colmatage également utilisatrice de Cr⁶⁺. Aussi les industriels cherchent-ils à remplacer l'anodisation par une technique alternative qui limiterait, voire supprimerait, les étapes préalables et ultérieures au traitement tout en s'affranchissant des contraintes liées à la dangerosité des électrolytes et leur coûteuses étapes de recyclage.

¹ Chiffre 2010.

Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO²) représente cette alternative. Il est d'ailleurs souvent associé au procédé d'anodisation pour des raisons aussi bien historiques qu'en raison de la proximité des installations de traitement et des applications visées. Les deux procédés partagent en effet l'objectif de former une couche d'oxydes protectrice à la surface de métaux légers tels que l'aluminium, le magnésium, le titane ou le zirconium. Ils sont tous deux menés en milieu électrolytique aqueux et les réactions d'oxydation sont rendues possibles en raison de la circulation d'un courant électrique entre deux électrodes, dont une constitue la pièce à traiter. Toutefois, les similitudes entre anodisation et PEO se limitent à ces quelques aspects. En effet, contrairement à l'anodisation, le procédé PEO est mené dans des milieux alcalins faiblement concentrés, ce qui, outre une plus grande souplesse de mise en œuvre due à l'absence de composés CMR, réduit significativement les coûts de traitements des effluents. De plus le procédé PEO ne nécessite aucune étape de pré- ni de post-traitement, réduisant ainsi à la fois la taille des installations et les coûts de production. Les conditions électriques appliquées aux pièces à traiter sont également très différentes puisque les valeurs de l'intensité du courant et de la tension utilisées en PEO conduisent au claquage de la couche diélectrique, contrairement à l'anodisation pour laquelle la densité de courant dépasse rarement 1 A.dm^{-2} sous une tension de l'ordre de quelques dizaines de volts. Les micro-décharges résultant du claquage diélectrique sont considérées comme responsables de la réaction d'oxydation et de la croissance de la couche protectrice à la surface du matériau. En effet, les micro-décharges permettent la circulation du courant électrique à travers la couche d'oxydes qui, hors décharge, présente un caractère isolant (à sec) et joue également un rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène.

On citera aussi le fait que l'anodisation est un processus d'oxydo-réduction conforme aux lois de Faraday de l'électrochimie, alors que le procédé PEO fait intervenir des plasmas, l'oxydation se produit donc en milieu hors d'équilibre.

Enfin, le procédé PEO permet d'obtenir des couches dont les propriétés mécaniques et anticorrosion sont comparables, voire dépassent celles des couches

² Bien que d'autres appellations existent, nous conserverons l'acronyme anglais PEO (plasma electrolytic oxidation), celui-ci étant désormais le plus utilisé et reconnu dans la communauté scientifique internationale.

d'anodisation, avec des cinétiques de croissance nettement plus élevées (de l'ordre du $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ en PEO contre quelques $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ pour l'anodisation).

En revanche, si le procédé d'anodisation est connu et utilisé dans plusieurs branches de l'industrie depuis un siècle et demi, le procédé PEO a connu un développement beaucoup plus confidentiel. Pourtant les premières observations d'étincelage lors d'un procédé d'anodisation ont été rapportées dès 1932 par Günterschultze et Betz [*Z. Physik*, 78 (1932) 196]. Cependant, à cette époque, la présence de décharges a été interprétée comme génératrice de défauts et il avait alors été suggéré de les éviter.

Ce n'est qu'à la fin des années 1960 que le procédé PEO commença alors à se développer plus sérieusement, principalement en Union Soviétique avant de connaître un fort regain d'intérêt à partir des années 1990 en raison d'une part de la diffusion d'un grand nombre de travaux menés par les équipes soviétiques, et d'autre part du fait d'exigences de plus en plus importantes quant aux performances des revêtements et d'un contexte de plus en plus contraignant quant aux effluents générés par le procédé d'anodisation.

Toutefois, malgré un potentiel de développement industriel important, et en dépit des nombreuses études et travaux de recherche sur le procédé PEO depuis une vingtaine d'années, celui-ci reste assez mal connu, notamment pour ce qui concerne la physique de ces décharges particulières créées dans un milieu multiphasique et dans des conditions inhabituelles de plasmas froids de traitement de surface.

Des avancées notables ont néanmoins été réalisées, et des propositions de description des mécanismes de claquage ont été formulées par différentes équipes. Le groupe nancéien, au sein duquel les travaux rapportés ici ont été réalisés, a en particulier mis en évidence l'existence d'un régime de fonctionnement particulier dit « régime d'autorégulation » dans lequel pratiquement aucune décharge intense n'est observée et conduisant cependant à l'élaboration de couches épaisses avec des cinétiques de croissance élevées.

Dans la poursuite des travaux précédents, qui seront résumés au chapitre suivant, il nous a paru nécessaire d'approfondir la connaissance du comportement des micro-décharges, en liaison avec les analyses des couches d'oxydes élaborés, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de claquage pour lesquels des zones

d'ombre subsistent. De même, nous avons cherché à décrire et à comprendre les phénomènes se produisant à l'interface couche-substrat et de pouvoir ainsi remonter jusqu'aux mécanismes de croissance.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons adopté une démarche expérimentale couplant études des plasmas par des moyens optiques et caractérisation des matériaux. En effet, la compréhension des mécanismes de décharge ne peut être dissociée des modifications subies par le matériau. De même, l'étude des mécanismes de croissance doit prendre en compte le comportement et les caractéristiques des micro-décharges. Les décharges se produisant aléatoirement, dans les dimensions de temps et d'espace (de surface), nous avons couplé des études spectroscopiques moyennées sur un grand nombre de décharges avec des observations par caméra vidéo à haute fréquence d'acquisition donnant accès à des grandeurs macroscopiques des micro-décharges telles que densité surfacique, taille ou encore durée de vie.

Afin de situer notre travail dans le contexte international et préciser nos objectifs et motivations, le chapitre II résumera l'essentiel des travaux réalisés jusqu'à présent pour ce qui concerne le procédé PEO. De nombreuses études bibliographiques portant sur la comparaison anodisation/PEO ou sur l'aspect matériaux, nous avons choisi de focaliser cette revue bibliographique sur la physique des micro-décharges inhérentes au procédé PEO. Le volet matériaux n'est cependant pas totalement absent de ce chapitre afin de procurer au lecteur une vision claire du procédé avant d'aborder les chapitres suivants.

Les outils et techniques instrumentales utilisées pour la réalisation de nos recherches seront décrits et présentés au chapitre III. Considérées comme bien connues, certaines méthodes seront mentionnées rapidement. A l'inverse, les éléments propres au procédé PEO ainsi que des techniques et outils d'investigation moins usuels feront l'objet d'une description détaillée.

Une attention particulière sera donnée au régime d'autorégulation au chapitre IV. Nous y étudierons en particulier les caractéristiques microstructurales des couches d'oxydes au moment de la transition entre le régime d'arc et le régime d'autorégulation. Dans une seconde partie, nous porterons notre attention aux micro-décharges afin d'établir s'il existe des caractéristiques de celles-ci propres à la transition d'un régime à l'autre.

Une des particularités communément admise du procédé PEO fonctionnant en régime bipolaire est que le claquage de la couche diélectrique, et donc l'apparition de micro-décharges, ne se produisent que lors des alternances de courant positif, c'est-à-dire lorsque la pièce en cours de traitement joue le rôle d'anode. Nous avons montré que, dans certaines conditions, cette particularité pouvait être inversée ; les micro-décharges apparaissent alors durant l'alternance négative du courant, l'électrode de travail devenant cathode. Le chapitre V sera consacrée à l'étude de ces décharges cathodiques et à leur évolution au cours du traitement dans différentes conditions opératoires. De l'influence des micro-décharges cathodiques sur les couches PEO, nous proposerons des mécanismes d'amorçage de ces décharges et préciserons les rôles respectifs des alternances positives et négatives du courant sur le procédé PEO.

Le chapitre VI enfin s'intéressera à l'influence des micro-décharges sur les transformations de phase cristallographiques au sein de la couche d'oxydes en cours de croissance avant de donner quelques éléments sur les mécanismes de croissance et les phénomènes à l'interface couche substrat. Pour ce dernier point, les traitements PEO seront réalisés sur des couches de zirconium préalablement déposées par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats d'aluminium de même nature que ceux utilisés pour les études présentées au cours des chapitres précédents. Il nous sera ainsi possible d'aborder l'effet du substrat sur les mécanismes de croissance, beaucoup plus aisément que lorsque substrat et couche d'oxydes ont le même métal de base.

Une conclusion reprenant les principaux résultats de ce travail et des perspectives et pistes de recherche afin d'améliorer encore notre connaissance du procédé PEO termineront ce mémoire.

Chapitre II : Etat de l'art

I. Introduction

Comme évoqué précédemment, le procédé PEO est souvent associé au procédé d'anodisation en raison de la similitude des deux procédés au niveau de leurs installations. En effet le procédé PEO, comme l'anodisation, consiste à appliquer une différence de potentiel entre un échantillon et une ou plusieurs contre-électrodes. Cependant les deux procédés diffèrent au niveau des ordres de grandeurs de courant et de tension. Les tensions appliquées en anodisation sont typiquement de l'ordre de quelques dizaines de volts pour une densité de courant de quelques centaines de milliampères par décimètre carré. Lors d'un traitement PEO en revanche, la densité de courant atteint quelques dizaines d'ampères par décimètre carré sous une tension de quelques centaines de volts. Ces valeurs élevées de densité de courant et tension provoquent le claquage de la couche diélectrique en surface de la pièce et l'apparition de micro-décharges, aussi appelées micro-plasmas ou micro-arcs. Ces micro-arcs contribuent à la croissance de la couche d'oxydes jusqu'à des épaisseurs de plusieurs centaines de micromètres alors que les couches d'anodisation dépassent rarement quelques dizaines de micromètres en raison essentiellement d'une compétition entre les mécanismes d'oxydation et ceux de dissolution de la couche par l'électrolyte.

L'objectif de la revue bibliographique présentée dans ce chapitre et de résumer les principaux résultats publiés ayant trait aux propriétés des couches PEO ainsi que l'influence des paramètres du procédé sur ces propriétés. Les micro-décharges inhérentes au procédé PEO ayant une influence cruciale sur les propriétés des couches obtenues, une grande partie de cette revue concernera la caractérisation de ces micro-plasmas particuliers. Enfin nous présenterons succinctement les différents mécanismes de claquage proposés dans la littérature.

II. Propriétés des couches obtenues

1. Aspect des couches

La présence de décharge au cours du traitement influence très significativement l'aspect des couches d'oxydes formées. En effet les couches d'anodisation sont très fines et permettent de garder l'aspect métallique du substrat et permettent même une coloration du substrat [1] (fig. II-1).

En revanche les échantillons traités par PEO ont un aspect beaucoup plus opaque à la fois en raison d'une épaisseur de couche beaucoup plus importante mais aussi en raison d'une rugosité élevée (fig. II-2).

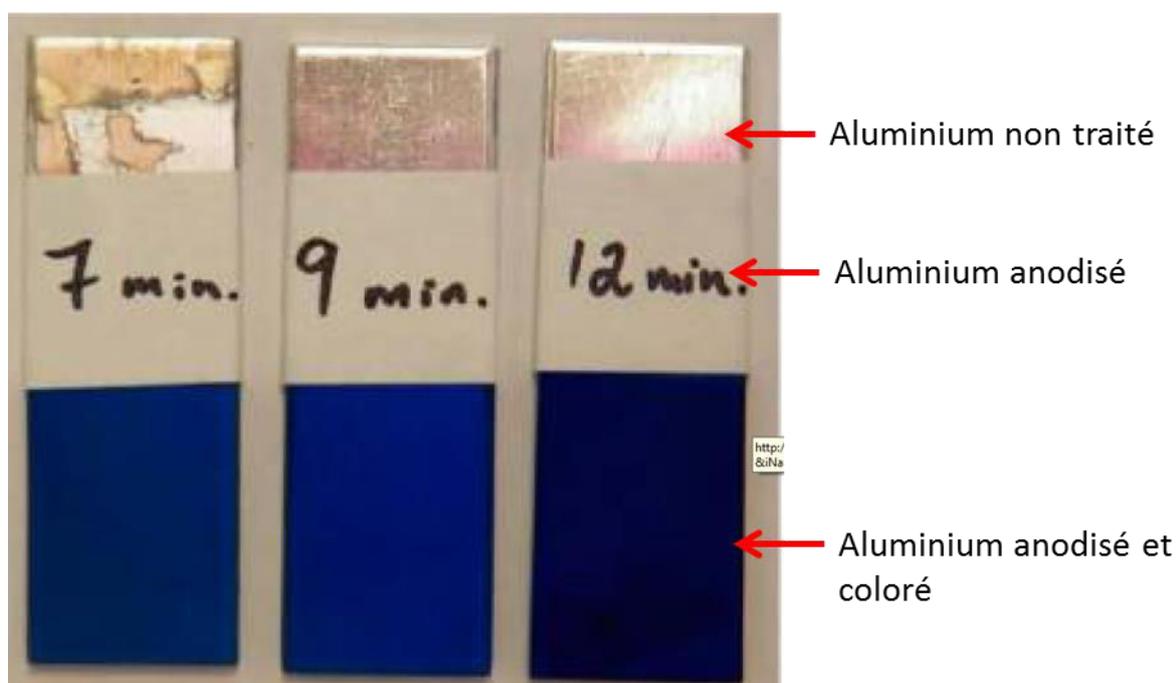


Figure II-1 : Échantillons d'aluminium anodisés et colorés à l'aide d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO})_3$ puis de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. En haut, les parties non traitées, au milieu les parties ayant subi une anodisation simple et en bas les parties ayant subi une étape de coloration de différentes durées indiquées sur les échantillons [1].

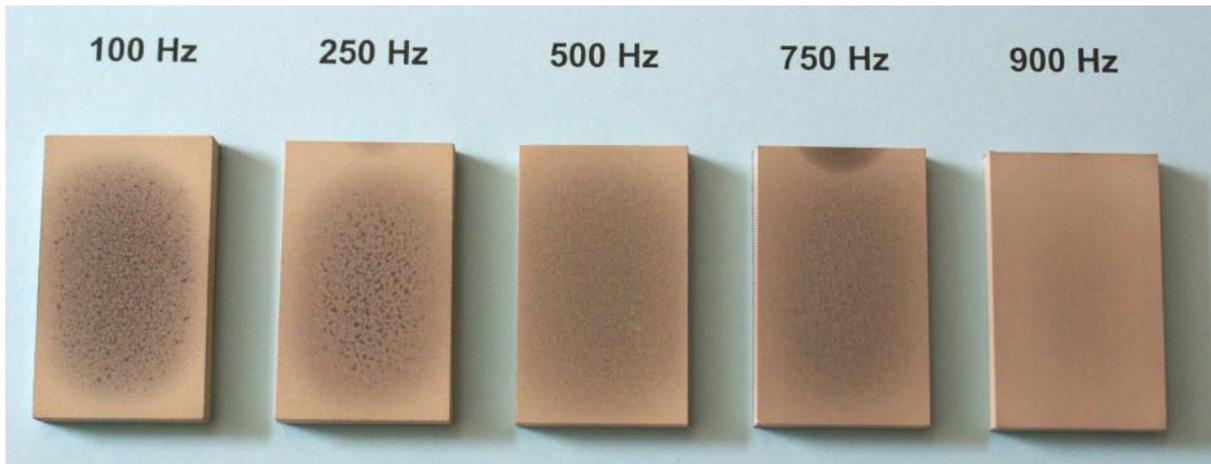


Figure II-2 : Photographie d'échantillons Al2214 traités par PEO en courant bipolaire pulsé à différentes fréquences [2].

Les couches d'anodisation présentent une morphologie caractéristique en alvéole de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et très fortement anisotropes. En effet ces alvéoles possèdent une porosité centrale perpendiculaire à la surface de l'échantillon (fig. II-3).

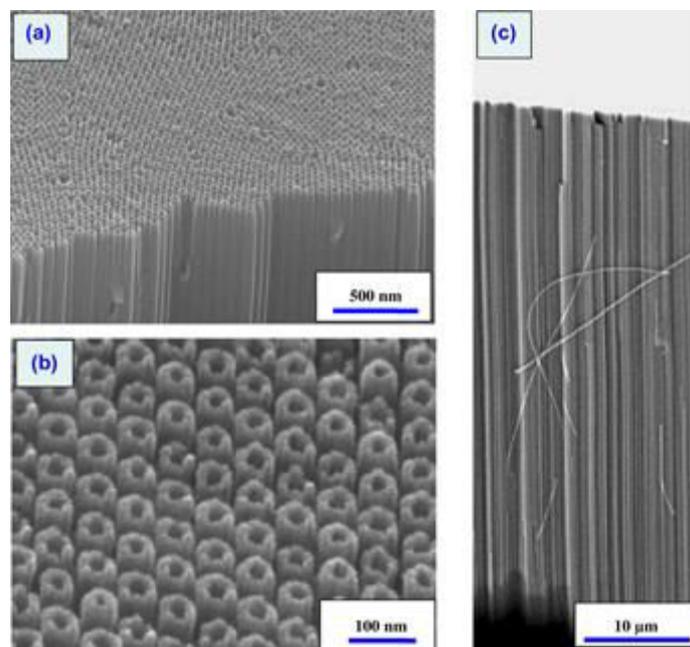


Figure II-3 : Micrographies d'une couche d'alumine obtenue par anodisation d'un échantillon d'aluminium [3].

Les arcs apparaissant au cours du traitement PEO engendrent une morphologie particulière dite en « pancakes » (fig. II-4) [4]. Cette morphologie est attribuée à une fusion du substrat par l'arc qui est ensuite projeté dans l'électrolyte puis oxydé et solidifié rapidement à l'interface oxyde-électrolyte.

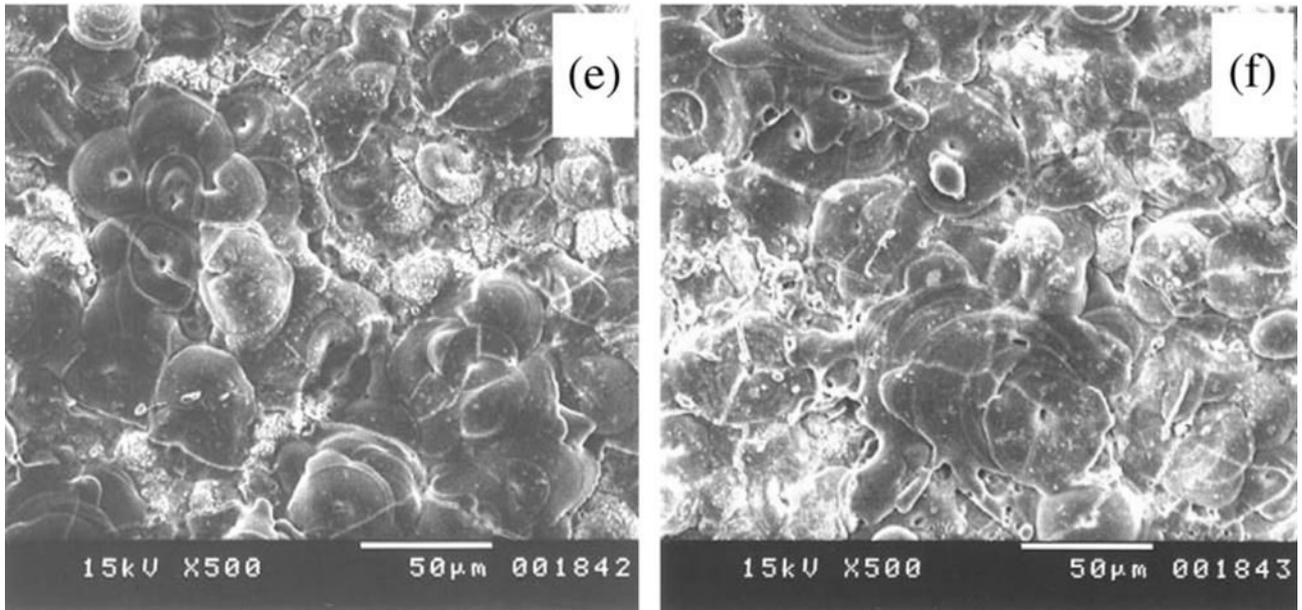


Figure II-4 : Micrographies de surface de couches PEO [4].

On observe aussi sur la figure II-4 des fissures au niveau des pancakes. Cela peut s'expliquer par la présence d'importantes contraintes internes en raison de la solidification rapide de l'oxyde. Les mesures par diffraction des rayons X réalisées par d'Asquith *et al.* [5] ont confirmé la présence de contraintes internes au sein de la couche d'oxydes (fig. II-5). Une contrainte de traction est observée sur les premiers microns de la couche d'oxydes ce qui justifie la présence de fissures au niveau des pancakes. En revanche, le cœur de la couche semble être soumis à une contrainte de compression ce qui explique la bonne résistance à la fatigue des couches PEO [5]. La question de la contrainte à l'interface oxyde-substrat est moins claire en raison d'une large dispersion des valeurs de contraintes.

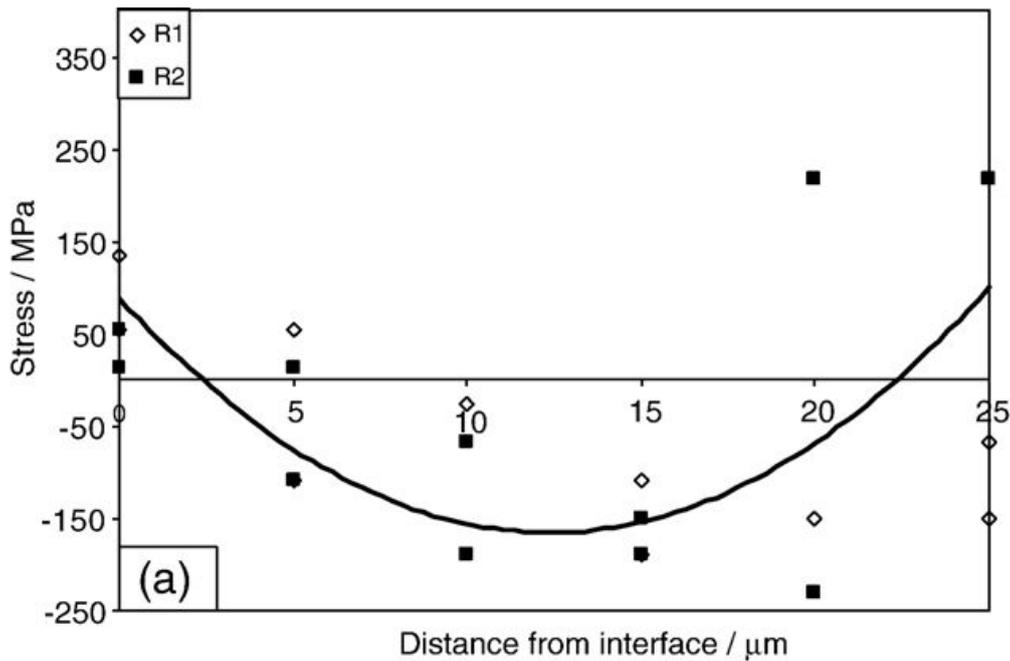


Figure II-5 : Evolution de la contrainte interne au sein d'une couche PEO mesurée sur deux échantillons identiques (R1 et R2). Le point zéro représente la surface extérieure de l'échantillon [5].

2. Epaisseur et cinétique de croissance

La cinétique de croissance des couches d'oxydes par le procédé PEO est souvent présentée comme un sérieux avantage économique par rapport aux autres procédés d'oxydation. En effet Duan *et al.* [6] ont montré que la cinétique de croissance de la couche augmente rapidement dès l'apparition des arcs, c'est-à-dire au passage d'un régime d'anodisation vers un régime PEO. Les vitesses de croissances rapportées dans la littérature sont généralement de l'ordre du micron par minute à 15 A.dm⁻² [7, 8]. Cependant cette valeur est influencée par la densité de courant ou la tension [9], la fréquence du courant [9] la nature du substrat [10], les éléments d'alliages [11] et surtout par la composition de l'électrolyte [4, 6, 12-15]. La majorité des publications rapportent une évolution linéaire de l'épaisseur en fonction du temps, c'est-à-dire une vitesse de croissance constante [4, 7-10]. Certains auteurs, toutefois, ont observé un comportement asymptotique pour des couches épaisses [8] ou encore une évolution parabolique de l'épaisseur des couches PEO pour des conditions particulières de courant [17].

3. Composition des couches

i. Composition élémentaire

Les couches d'oxydes réalisées par PEO sont généralement constituées de plusieurs sous-couches, notamment une couche externe peu compacte et présentant une porosité importante avec une taille de pore de l'ordre de quelques microns, et une couche interne plus dense de porosité réduite [17-19]. La couche externe poreuse contient habituellement une proportion significative d'éléments issus de l'électrolyte alors que la couche interne dense consiste essentiellement en un oxyde de l'élément de base du substrat. Les travaux de Matykina *et al.* illustrent cette répartition des éléments dans la couche dans le cas d'un traitement PEO d'un échantillon en aluminium pur dans un électrolyte à base KOH contenant des silicates de sodium [20]. Les cartographies EDX réalisées sur une coupe transverse montrent clairement que la couche externe est riche en silicium, potassium et sodium, au détriment de l'aluminium, ces éléments étant probablement également oxydés (fig. II-6). Cette répartition est confirmée par une analyse élémentaire quantitative réalisée dans les deux sous-couches (point A et B figure II-6a) qui montre que la composition de la couche interne est composée d'aluminium (27,3 at%) et d'oxygène (72,6 at%) alors que la couche externe contient du silicium (9,9 at%), du potassium (6,1 at%) et du sodium (5,7 at%) en plus de l'aluminium (12,4 at%) et de l'oxygène (65,9 at%) [20].

Dans le cas d'un substrat de magnésium, on observe une répartition similaire du silicium [21]. Cependant on observe que le silicium semble mieux pénétrer dans les couches et est présent sur plus de la moitié de l'épaisseur de la couche (fig. II-7).

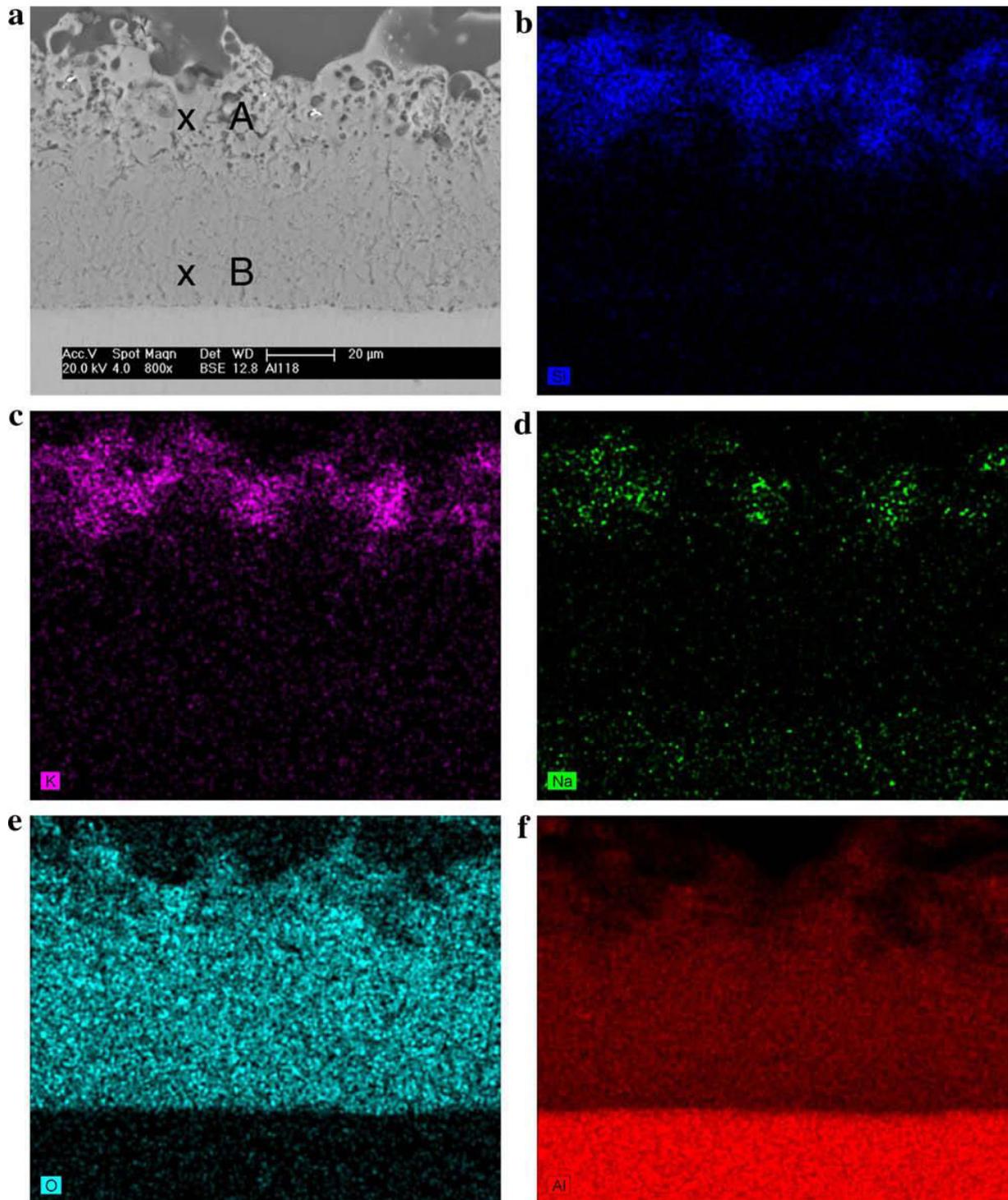


Figure II-6 : Micrographie (a) en mode électrons rétrodiffusés et cartographies EDX des éléments (b) silicium, (c) potassium, (d) sodium, (e) oxygène et (f) aluminium sur une coupe transverse d'un échantillon d'aluminium traité pendant 30 minutes sous une densité de courant de 55 A.dm^{-2} [20].

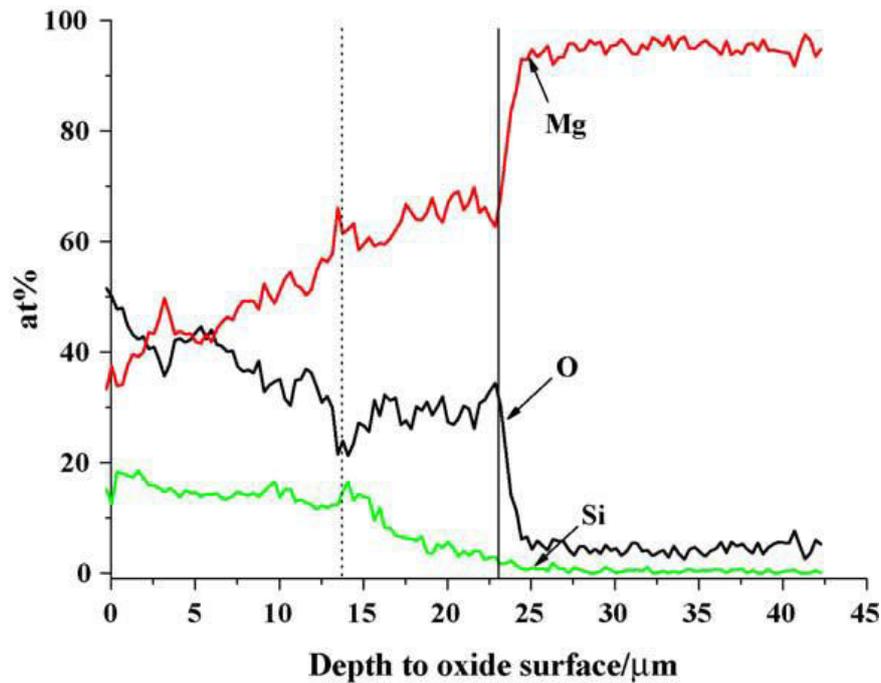


Figure II-7 : Profils élémentaires du magnésium, silicium et oxygène dans une couche obtenue sur un substrat de magnésium dans un électrolyte contenant des silicates de sodium. Le trait plein représente l'interface entre le substrat et la couche d'oxydes [21].

Il est intéressant d'observer que dans le cas d'électrolytes contenant des ions F^- un comportement antagoniste à celui du silicium est observé [22]. En effet, dans ce cas, on observe que le fluor a tendance à être présent préférentiellement à l'interface avec le substrat (fig. II-8). Les auteurs estiment que cette présence de fluor à l'interface entre la couche et le substrat augmente la résistance à la corrosion des échantillons [22].

i. Composition cristallographique

Le procédé PEO permet d'obtenir une couche majoritairement composée des oxydes stœchiométriques associés à l'élément principal du substrat à savoir Al_2O_3 pour l'aluminium [16, 23-25], MgO pour le magnésium [6, 15, 22, 26, 27], TiO_2 pour le titane [28-30] et ZrO_2 pour le zirconium [31, 32].

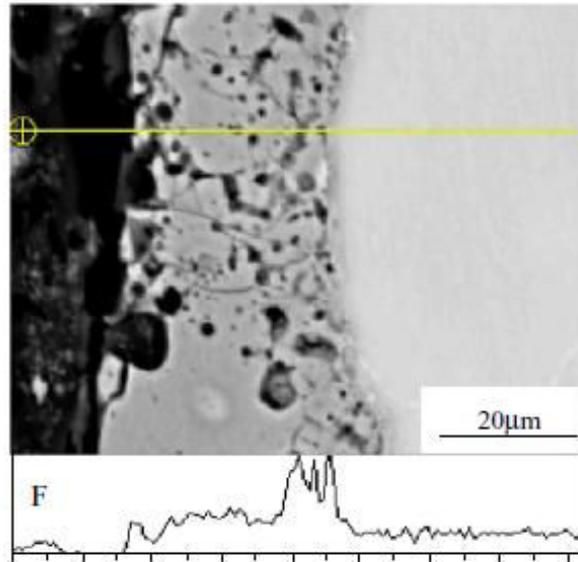


Figure II-8 : Profil élémentaire de fluor dans une couche formée sur un substrat de magnésium traité dans un électrolyte contenant des fluorures [22].

A l'exception de l'oxyde de magnésium qui ne cristallise que sous la forme de périclase [6, 15, 22, 26, 27] les oxydes sont cristallisés dans différentes formes allotropiques. Dans le cas de l'aluminium, on observe la coexistence d'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16, 20, 24, 25, 33] et de phases haute température $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16, 20, 24, 25, 33] et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [23]. De la même manière, pour un substrat de zirconium, les couches sont composées de zircone monoclinique $\alpha\text{-ZrO}_2$ et quadratique $\beta\text{-ZrO}_2$ [31, 32]. Dans le cas d'une couche de TiO_2 , il a été montré que celle-ci était composée préférentiellement d'anatase lors de traitement à basse tension, la phase rutile apparaissant pour des traitements à plus haute tension, typiquement au-dessus de 350V [29, 30].

La présence d'éléments tels que le silicium, le phosphore, le fluor ou l'aluminium dans l'électrolyte peut conduire à l'apparition d'oxydes complexes composés d'atomes du substrat et de l'électrolyte. On observe par exemple la présence de mullite $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ [33], [34] ou d'enstatite MgSiO_3 [35-38] et de forsterite Mg_2SiO_4 [15, 21, 22, 26, 27, 36, 38-42] respectivement lors de traitement de substrats d'aluminium et de magnésium en milieu silicaté. De la même manière on observe la présence de MgAl_2O_4 [15, 22, 26, 27, 40] et $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ [15, 26, 27, 35, 38, 43] respectivement en présence d'aluminates et de phosphates dans l'électrolyte. Dans le cas de la présence de fluorures, plusieurs études ont rapporté la présence de fluorure de magnésium MgF_2 [22, 26, 36, 39], ou de KMgF_3

[39] alors qu'aucune étude n'a rapporté la présence d' AlF_3 dans le cas d'un substrat d'aluminium.

En présence de permanganate, chromate ou tungstate on observe la formation d'oxydes cristallisés Mn_2O_3 [42], CrO_3 [41], WO_3 [24]. En revanche, en présence de silicates, la phase de silice SiO_2 est amorphe [33].

4. Propriétés mécaniques des couches

i. Dureté des couches

Un des principaux atouts du procédé PEO est la dureté des couches d'oxydes qu'il permet d'obtenir, largement supérieure à la dureté des substrats mais aussi environ trois fois supérieure à la dureté des couches d'anodisation [44]. La littérature rapporte un large spectre de valeurs de dureté variant de 900 à 2400 HV [12, 34, 44-50] pour des couches formées sur un substrat d'aluminium et de 150 à 400 HV pour des couches formées sur du magnésium [51, 52]. Yerokhin *et al.* [12] ont montré que cette valeur de dureté varie au sein de la couche en fonction des phases présentes. Ces auteurs ont estimé que la dureté atteignait 1700 à 2200 HV dans les zones riches en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1000 à 1500 HV dans les zones riches en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et seulement 400 à 900 HV dans les zones composées de mullite. Plusieurs études ont aussi montré que le profil de dureté au sein de la couche suivait une évolution parabolique avec un maximum au milieu de la couche (fig. II-9).

Le profil de composition réalisé sur une coupe transverse par diffraction des rayons X avec un rayon incident de type synchrotron [53, 54] a permis d'observer que le rapport d'intensité des pics d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suit une évolution parabolique (fig. II-10) similaire à l'évolution de la dureté. Ces résultats viennent confirmer les résultats précédents et montrent bien que l'augmentation de la proportion de phase haute température favorise la formation de couches plus dures.

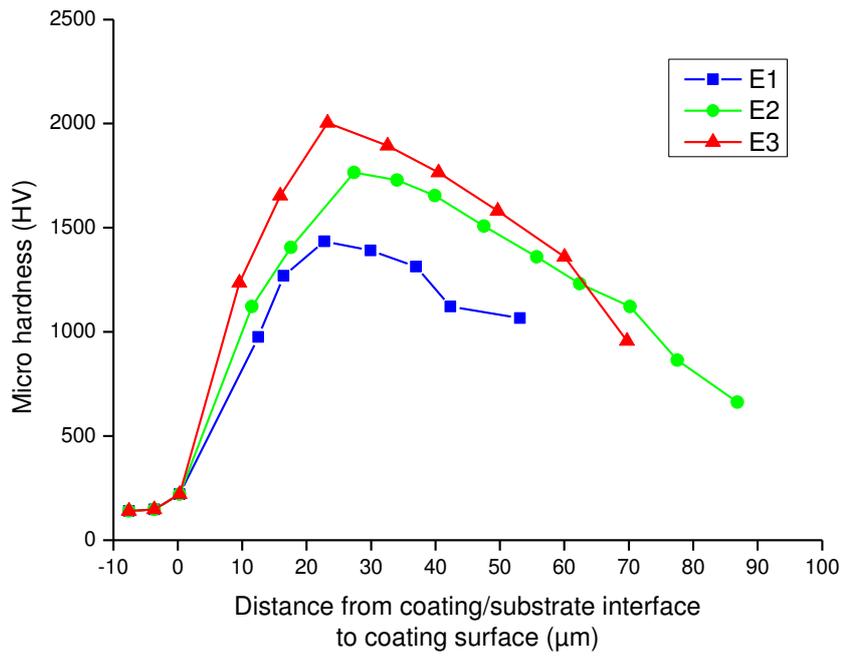


Figure II-9 : Profil de dureté selon l'épaisseur de la couche pour différentes concentrations en silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) : (E1) 0 g.L^{-1} , (E2) 4 g.L^{-1} , (E3) 8 g.L^{-1} [46].

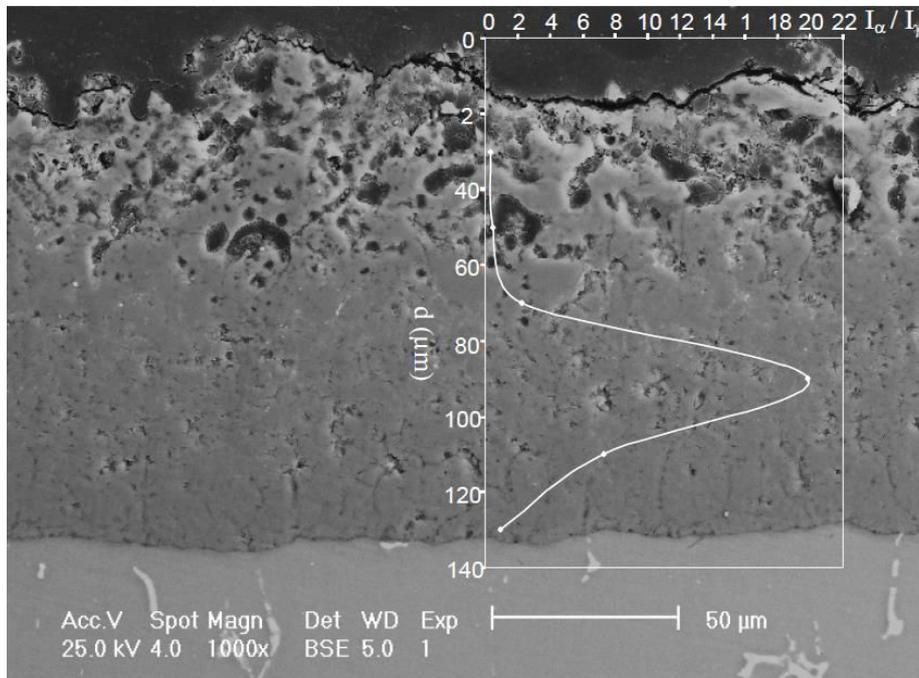


Figure II-10 : Evolution du rapport d'intensité des pics de diffraction I_α / I_γ en fonction de la profondeur de la couche [53].

ii. Porosité

Les couches PEO ont souvent été considérées comme denses avec une porosité de l'ordre de 3 à 5% [49, 55]. Cependant, une étude plus complète menée par Curran *et al.* [56] a montré la présence importante de porosités fines, de taille de l'ordre de 10 à 100 nm et dont le volume est estimé à environ 20% de la couche. Ces auteurs suggèrent que ce niveau de porosité contribue à diminuer la conductivité thermique des couches d'environ un ordre de grandeur par rapport à celle de l'alumine dense. Ils ont confirmé cette hypothèse par des mesures de conductivité thermique de la couche dont la valeur vaut environ $1,6 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ soit environ 20 fois moins que celle de l'alumine dense [55]. Cette faible conductivité thermique représente un avantage sérieux en vue d'une application de barrière thermique. On notera aussi que la porosité des couches est un atout pour les applications biomédicales car elle permet une meilleure acceptation des implants par les tissus osseux [57].

iii. Rugosité et adhérence des couches

La rugosité des couches augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche [34, 58], soit avec le temps de traitement [50]. De la même manière que pour la dureté, on observe un large spectre de valeurs de rugosité. La valeur de R_a est typiquement de 1 à $1,5 \mu\text{m}$ pour des couches de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur et atteint 6 à $8 \mu\text{m}$ pour des couches de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur [34, 58]. La rugosité est aussi fortement influencée par la concentration en silicates dans l'électrolyte ; la valeur de R_a des échantillons traités sans silicates est de $4 \mu\text{m}$ alors qu'elle atteint $7 \mu\text{m}$ pour un échantillon traité dans une solution à 8 g.L^{-1} de silicate de sodium [46]. Certains auteurs ont aussi rapporté une influence des éléments d'alliages du substrat sur la rugosité, et montrent qu'une augmentation du pourcentage de magnésium comme élément d'alliage s'accompagne d'une augmentation de la rugosité de 9 à $13 \mu\text{m}$ [48].

III. Caractérisation des décharges

L'apparition de micro-décharges au cours du traitement PEO joue un rôle clé dans la formation rapide de couches d'oxydes épaisses et cristallines. Cependant les décharges PEO ne sont pas un phénomène constant au cours du temps. Une simple observation de l'apparence des micro-décharges au cours du traitement PEO permet de voir des évolutions significatives de leurs densité surfacique, taille et couleur (fig. II-11) [59].

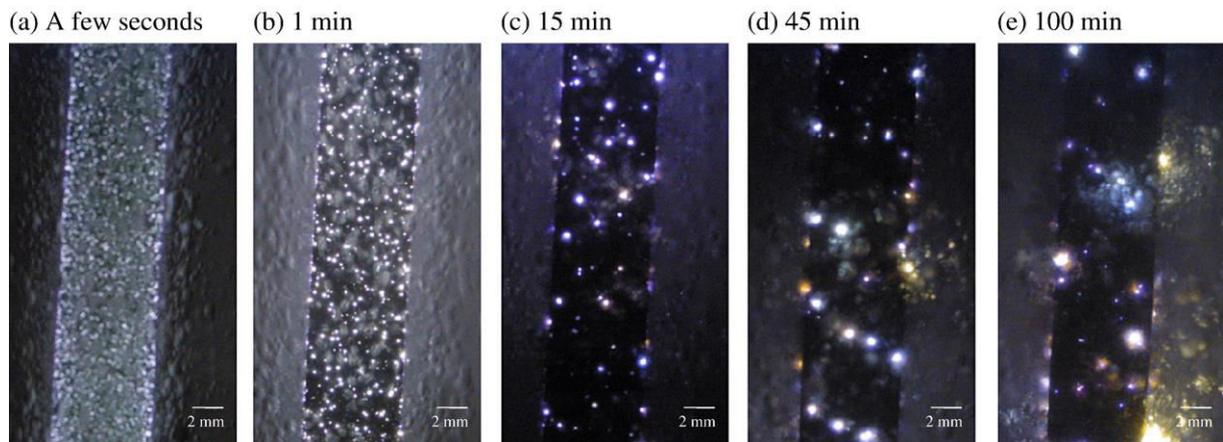


Figure II-11 : Evolution des micro-décharges au cours du traitement PEO de l'aluminium dans une solution alcalino-silicate [59].

Afin de progresser dans la compréhension des mécanismes de croissance de couches, plusieurs équipes ont entrepris d'étudier les décharges par leurs caractéristiques macroscopiques (densité surfacique, taille, durée de vie), leur composition ou leurs propriétés physiques (températures et densités électroniques). Ces résultats ont cependant été interprétés différemment selon les auteurs et nous présenterons finalement les deux principaux mécanismes retenus dans la littérature.

1. Caractéristiques spatio-temporelles

i. Apparition des décharges

Si historiquement le procédé PEO a été d'abord mené en imposant un courant continu positif (DC) à l'échantillon, il est désormais admis que l'utilisation d'un courant ou d'une tension alternative permet d'obtenir des couches de bien meilleure qualité en termes notamment de compacité et de vitesse de croissance.

Si une observation à l'œil nu du procédé PEO en mode AC donne l'impression que les décharges apparaissent de manière continue à la surface de l'échantillon, des investigations résolues en temps ont permis de voir que les décharges n'apparaissent que lors de la demi-période anodique, c'est-à-dire lorsque que l'échantillon est polarisé positivement [11, 60, 61].

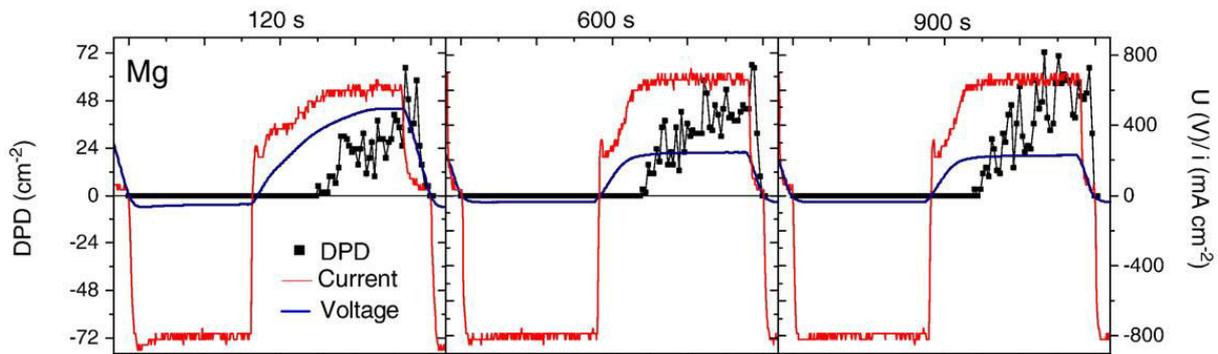


Figure II-12 : Evolution temporelle du courant, de la tension et de la densité surfacique de décharges à différents temps de traitement d'un échantillon de magnésium en courant bipolaire pulsé à une fréquence de 50 Hz [11].

On peut néanmoins citer Sah *et al.* [62] qui ont mis en évidence des décharges cathodiques, mais à des niveaux de densité de courant de plus de deux ordres de grandeur supérieurs à ceux habituellement utilisés en PEO (10 kA.dm⁻² contre 1-100 A.dm⁻² en PEO). Cependant, il faut noter que les conclusions de ces auteurs quant à la présence de décharges cathodiques reposent uniquement sur des mesures électriques, et non sur des observations optiques. Dans leurs conditions, le courant cathodique circulant à travers l'électrode pointe ($\varnothing = 200 \mu\text{m}$) durant la polarisation cathodique (-50 V pendant 1 s) est de l'ordre de quelques milliampères. Ce faible courant ne constitue pas en soi une certitude de la présence de décharge. En effet, lors de

traitement PEO, un courant cathodique est observé (typ. 1-100 A, soit une densité de courant de l'ordre de quelques 10 A.dm⁻²) alors qu'aucune décharge n'est détectée par des moyens optiques.

ii. Durée de vie des décharges

Des analyses résolues en temps montrent que la durée des décharges est bien inférieure à la seconde, avec une dispersion des valeurs importante entre les auteurs (Tableau II-1), celles-ci couvrant plusieurs ordres de grandeur (typ. 1 μ s – 100 ms). En mode DC, la durée de vie des décharges peut atteindre 800 ms [63]. Il faut toutefois garder à l'esprit que les plus courtes durées de vie mentionnées sont en réalité la limite de résolution temporelle des capteurs qui ont servi à les mesurer. A l'inverse, les valeurs maximales obtenues en régime AC sont généralement limitées par la fréquence du courant, l'inversion de polarité ayant pour effet d'interrompre les mécanismes de claquage.

Substrat	Fréquence (Hz)	Durée de vie (ms)	Auteur	Référence
Alliage d'aluminium	50	0,25 - 3,5	Yerokhin <i>et al.</i>	[49]
Alliage d'aluminium	100	0,008 - 0,35	Melhem	[2]
Alliage d'aluminium	900	0,008 - 0,18	Martin	[64]
Aluminium	50	0,01 - 0,4	Dunleavy <i>et al.</i>	[65]
Magnesium pur	50	0,5 - 4	Arrabal <i>et al.</i>	[11]
Alliage de titane	DC	35 - 800	Matykina <i>et al.</i>	[63]
Titane	50	0,01 - 5	Habazaki <i>et al.</i>	[61]

Tableau II-1 : Durées de vie rapportées dans la littérature dans différentes conditions expérimentales.

iii. Taille des décharges

La taille des décharges est aussi un paramètre largement étudié dans la littérature. Dans ce cas, les résultats relevés dans la littérature sont assez proches et vont de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres de diamètre (Tableau II-2). Yerokhin *et al.* [66] rapportent des décharges dont le diamètre peut dépasser le

millimètre. Cependant, il est probable que cette valeur soit surestimée en raison de l'important temps d'ouverture du dispositif d'acquisition. En effet il est possible que plusieurs décharges se superposent sur les images et de ce fait augmentent artificiellement leur taille.

Substrat	Fréquence (Hz)	Diamètre des décharges (μm)	Auteur	Référence
Alliage d'aluminium	100	100-800	Jaspard	[67]
Alliage d'aluminium	50	100-650	Yerokhin <i>et al.</i>	[66]
Zircaloy - 2	50	35 - 500	Cheng <i>et al.</i>	[68]
Alliage de titane	DC	70 - 380	Matykina <i>et al.</i>	[63]
Titane	DC	90 - 440	Stojadinovic <i>et al.</i>	[69]
Tantale	DC	90-300	Stojadinovic <i>et al.</i>	[70]

Tableau II-2 : Diamètre des décharges rapporté dans la littérature dans différentes conditions expérimentales.

iv. Densité de micro-décharges

La figure II-11 montre une diminution sensible au cours du traitement du nombre de décharges apparaissant à la surface de l'échantillon. Ces résultats ont été confirmés par les analyses par imagerie rapide de Melhem [2] qui montrent que le nombre de décharges par unité de surface t par unité de temps décroît rapidement et linéairement au cours du traitement, c'est-à-dire à mesure de l'augmentation de l'épaisseur de la couche (fig. II-13). Indépendamment de la fréquence du courant, la densité surfacique de décharges chute de 1000 à 20 $\text{mm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Ces résultats sont en bonne adéquation avec les résultats rapportés dans la littérature [11, 65, 69, 70].

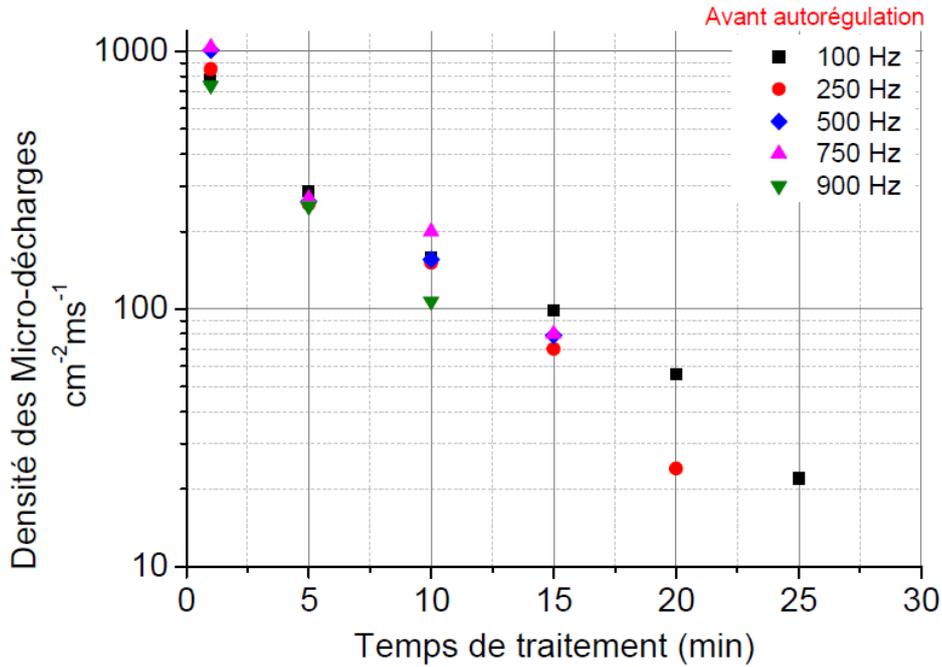


Figure II-13 : Evolution temporelle de la densité de micro-décharges selon la fréquence du courant [2].

v. Retard de claquage

Les résultats d'Arrabal *et al.* [11] montrent un retard entre le début du passage du courant et l'apparition de micro-décharges (fig. II-11). Melhem [2] a mené une étude systématique de l'évolution temporelle de ce retard selon différents paramètres du procédé (fig. II-14 & II-15).

On observe que ce retard évolue de manière linéaire au cours du temps de traitement quelles que soient les conditions de traitement (fig. II-14 & II-15). La figure II-14 montre que le retard augmente d'autant plus vite que la fréquence du signal de courant est faible. A basse fréquence, le retard évolue à une vitesse de $65 \mu\text{s.s}^{-1}$ alors qu'à plus haute fréquence (750 Hz) il n'augmente que de $6 \mu\text{s.s}^{-1}$.

Des évolutions similaires sont observées selon la densité de courant. La figure II-15 montre que le retard augmente d'autant plus rapidement que la densité de courant est importante. A $88,4 \text{ A.dm}^{-2}$, le retard d'apparition des décharges augmente à une vitesse de $130 \mu\text{s.s}^{-1}$ alors qu'à 25 A.dm^{-2} il n'augmente que de $13 \mu\text{s.s}^{-1}$.

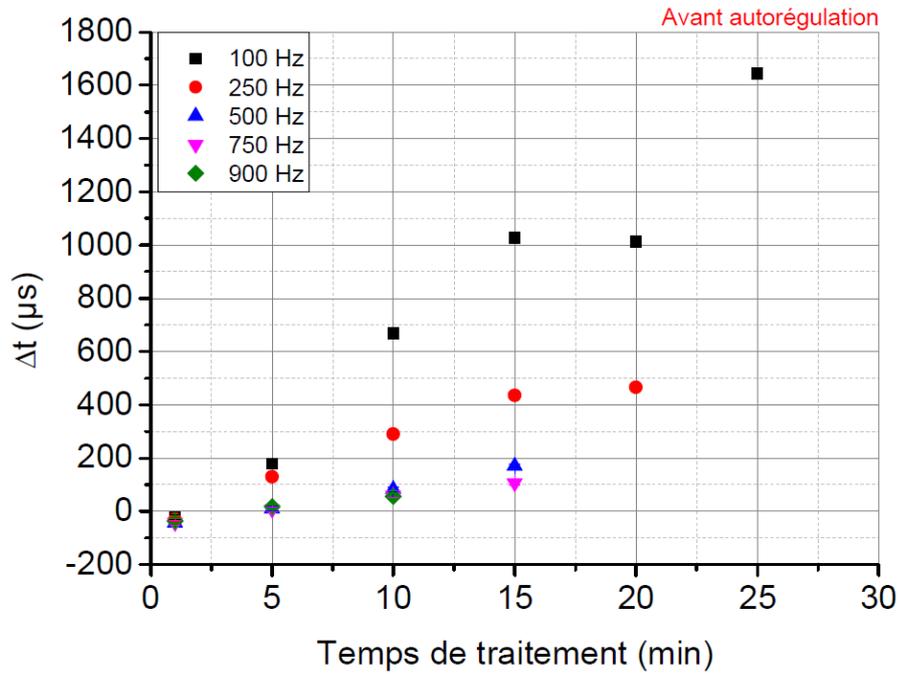


Figure II-14 : Evolution du retard d'apparition des micro-décharges selon la fréquence du courant [2].

Cette évolution du retard à l'apparition des micro-décharges par rapport au front montant du courant anodique est corrélée à la cinétique de croissance des couches qui suit une évolution similaire avec la densité de courant ou la fréquence de celui-ci [2].

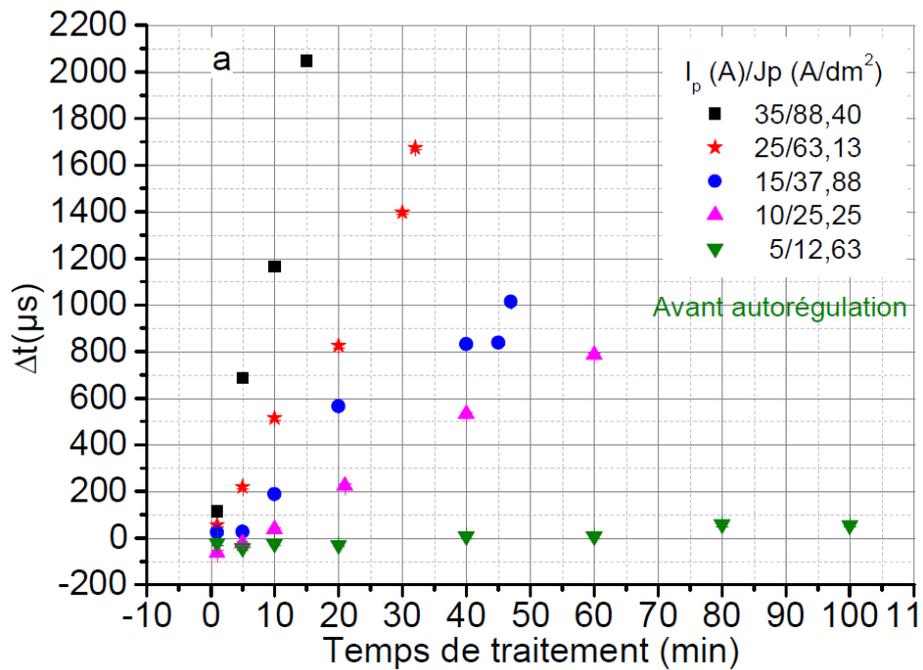


Figure II-15 : Evolution du retard d'apparition des micro-décharges selon la densité de courant [2].

2. Caractéristiques électriques des décharges

Comme le montre la figure II-11, plusieurs décharges apparaissent simultanément à la surface de l'échantillon au cours d'un traitement PEO, et les résultats des caractérisations sont alors des valeurs intégrées sur un grand nombre de micro-décharges. Pour pallier cette difficulté, Dunleavy *et al.* [60, 65, 71] ont imaginé des dispositifs expérimentaux permettant de générer une décharge unique. Le premier dispositif [60] consiste à placer un très faible volume d'électrolyte (280 mm³) sur une faible surface de l'échantillon (28mm²). Une tension continue (DC) est appliquée entre une contre électrode fil et la surface immergée de l'échantillon (fig. II-16). Des mesures électriques ont permis de mesurer la tension d'apparition des arcs ainsi que leur durée et l'évolution du courant passant dans ces décharges.

On observe sur la figure II-17a que l'intervalle des tensions d'apparitions va de 465 à 567 V et que les décharges sont d'autant plus longues que le courant maximal est élevé. La même figure montre aussi un lien très clair entre la tension d'apparition des décharges et leurs pics d'intensité ainsi que leur durée. Il est intéressant également de noter que l'évolution temporelle du courant d'une décharge est inchangée quelle que soit la tension d'amorçage.

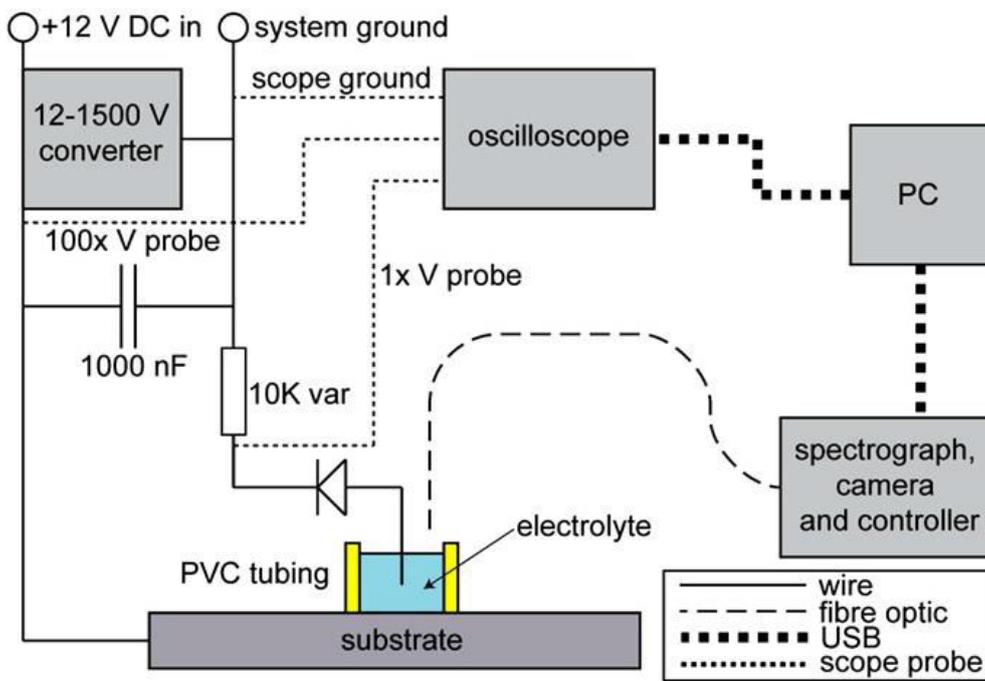


Figure II-16 : Dispositif expérimental permettant d'isoler une décharge en mode DC [60].

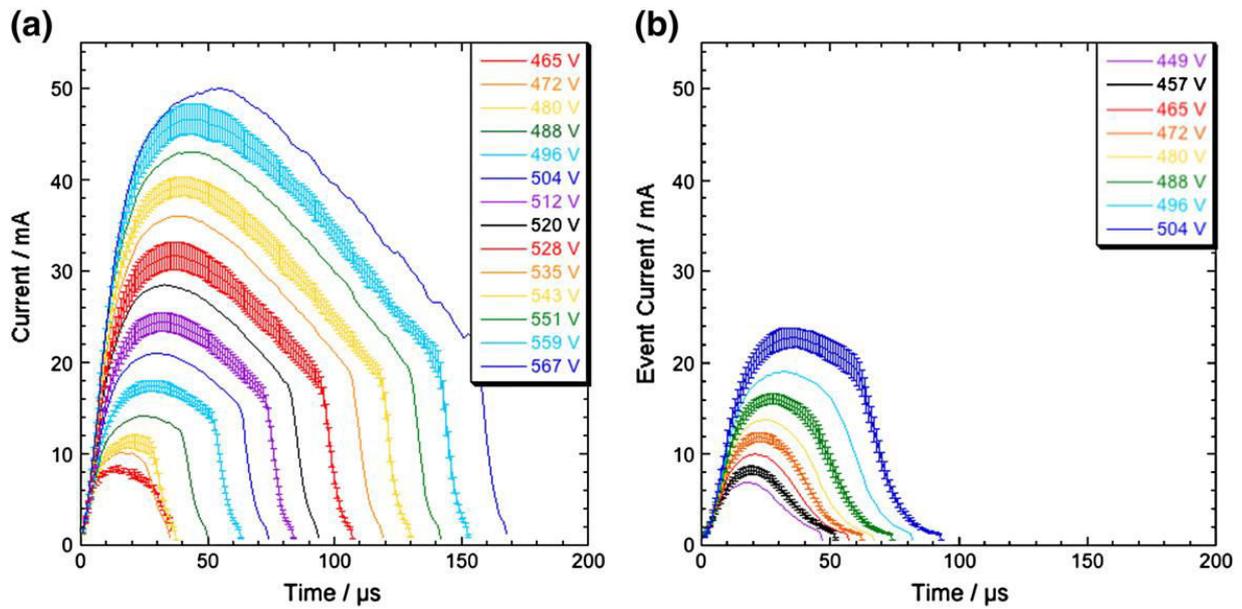


Figure II-17 : Evolution temporelle du courant moyen $I(t)$ dans les décharges classées selon leur tension d'apparition. Profils obtenus à (a) 42 minutes et (b) 6 minutes de traitement [71].

La figure II-17 montre aussi une évolution des paramètres électriques des décharges avec l'épaisseur de la couche. On observe qu'en début de traitement (fig. II-17b), la tension d'apparition des décharges est plus faible (449 – 504 V) tout comme le courant maximal (6 – 24 mA) et la durée des décharges (45 – 95 μ s).

Afin de se rapprocher encore plus des conditions habituelles de traitement PEO, les mêmes auteurs ont mis en place un second dispositif expérimental permettant de travailler en mode AC et d'isoler une décharge (supposée unique) parmi l'ensemble des micro-décharges se produisant à la surface de l'échantillon. Ce dispositif consiste à utiliser à la fois un échantillon de grande taille (*bulk specimen area*) et un échantillon de petite taille (*small specimen area*) reliés à la même polarité (fig. II-18). Sur le grand échantillon (78 mm²), plusieurs décharges vont apparaître simultanément, comme lors d'un traitement PEO classique. En revanche, sur l'échantillon de petite taille, les auteurs font l'hypothèse qu'une seule décharge apparaîtra à la fois en raison de la faible surface (0,2 mm²), proche de la taille caractéristique des micro-décharges (tableau II-2).

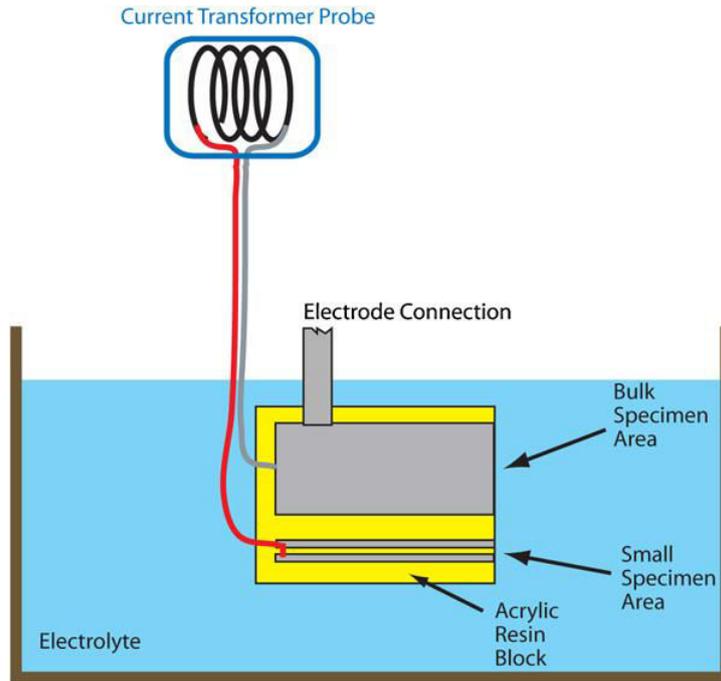


Figure II-18 : Dispositif expérimental permettant l'isolation d'une décharge en mode AC [65].

Les profils de courant ont été effectués pour des décharges dont les tensions d'apparition sont de 559 V (fig. II-19). Les décharges ont été classées selon leur durée (la population de chaque classe est supérieure ou égale à 100 événements) et chaque courbe représente le profil de courant moyen de chaque classe. On observe une nouvelle fois une corrélation entre le courant maximal s'écoulant dans une décharge et sa durée. Les allures des profils sont, en première approximation, similaires à ceux observés précédemment. On notera néanmoins une rupture de pente dans la phase initiale d'augmentation rapide du courant ainsi qu'une chute plus rapide du courant en fin de décharge pour les décharges de plus faible durée. Les auteurs interprètent ce changement par la présence d'autres décharges sur le grand échantillon ; il en résulte une chute de potentiel ce qui inhibe le développement de la décharge sur le petit échantillon [65].

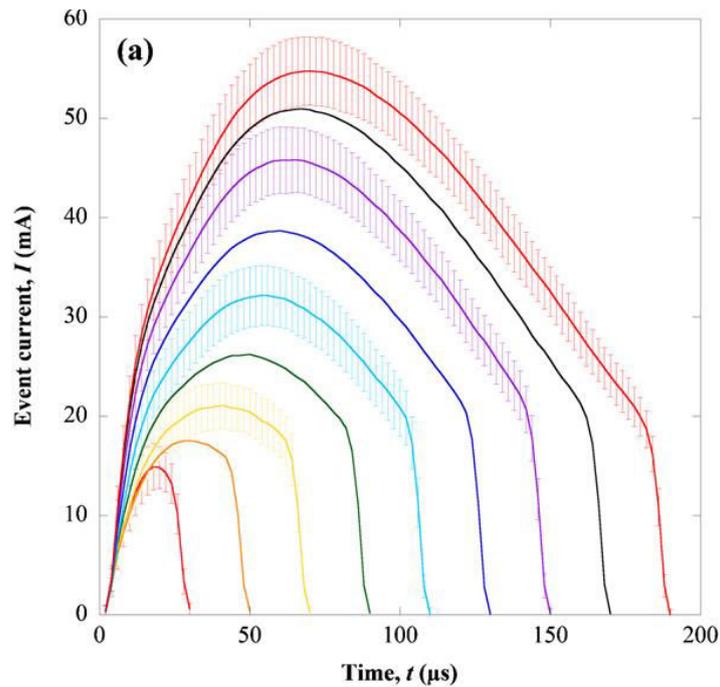


Figure II-19 : Distributions de profils de courant $I(t)$ de décharges obtenues en mode AC dont les tensions d'apparition sont de 559V [65].

3. Propriétés des décharges PEO

i. Composition

Les décharges étant le vecteur principal de l'oxydation, plusieurs travaux se sont concentrés sur l'étude de leur composition. La présence d'hydrogène (H), d'oxygène (O, O⁺) et d'éléments issus du substrat est rapportée dans toutes les études sur le sujet [11, 24, 60, 70, 72-77].

La présence des éléments de l'alliage de base montre qu'un transfert de matière a lieu au sein des décharges. On notera cependant l'exception du traitement de tantale au cours duquel les raies du substrat n'apparaissent pas [70]. Les auteurs de cette étude ont expliqué cette absence par la température de fusion élevée du tantale (~ 3300 K).

Plusieurs auteurs ont aussi détecté des bandes moléculaires d'AlO [77-79] ou de MgO [80] laissant ainsi penser que l'oxydation démarre à l'intérieur de la décharge.

ii. Propriétés physiques

Bien que la connaissance des propriétés physiques des décharges puisse être un atout pour la compréhension des mécanismes de croissance des couches PEO, la quantité d'études sur le sujet est beaucoup moins importante que celles concernant les propriétés des couches d'oxydes. Certaines équipes se sont néanmoins intéressées, par des méthodes spectroscopiques, à la détermination des paramètres électroniques (température, densité) des micro-décharges, ainsi qu'à d'autres grandeurs (températures rotationnelles, vibrationnelles) permettant de caractériser le micro-plasma. Les principaux résultats publiés sont résumés dans le Tableau II-3.

On constate que les valeurs de températures électroniques, déterminées à partir de tracés de Boltzmann, varient significativement (jusqu'à un ordre de grandeur) selon les raies spectrales (l'élément) utilisées pour leur détermination. Ce constat appelle plusieurs remarques :

- Même si chaque tracé de Boltzmann est satisfaisant, les différentes valeurs traduisent un écart à l'équilibre thermodynamique local ; les résultats traduisent au mieux un ETL partiel limité à chaque espèce et aux états excités de celles-ci.
- Il se peut également que la répartition des différents éléments au sein d'une même décharge ne soit pas homogène et que ces écarts traduisent de forts gradients de température électronique.

Les valeurs de densité électronique sont, quant à elles, déterminées à partir de l'élargissement Stark des raies d'émission. Cette détermination nécessite d'abord d'extraire du profil expérimental la seule composante due à l'effet Stark. Cette opération de déconvolution peut être réalisée par interpolation du profil expérimental avec une fonction mathématique (Gauss, Lorentz ou Voigt). La fonction de Voigt est la plus universelle utilisée puisqu'elle tient compte de toutes les causes d'élargissement des raies spectrales. Toutefois, dans les plasmas à forte densité électronique et/ou à haute pression, deux caractéristiques des micro-décharges rencontrées en PEO, la composante gaussienne du profil peut être négligée et l'interpolation se fait alors avec une fonction de Lorentz.

Plusieurs travaux ont montré que, dans le cas des raies d'hydrogène et de certaines raies ioniques, il n'était pas possible de réaliser une interpolation satisfaisante avec une seule fonction lorentzienne ou de Voigt [70, 72, 76]. Ces mêmes auteurs ont alors obtenu un ajustement satisfaisant avec deux fonctions lorentzienne de largeurs à mi-hauteur différentes ce qui conduit à déterminer deux valeurs de densité électronique différentes (fig. II-20). Ils en concluent à l'existence de deux plasmas différents au sein des micro-décharges, un plasma de cœur à forte densité électronique et un plasma périphérique à plus faible densité d'électrons. Il ne faut cependant pas exclure qu'il puisse s'agir de décharges distinctes ayant des densités électroniques différentes. De même, l'élargissement de pression des raies spectrales est rarement considéré, ce qui peut conduire à surestimer la valeur de la densité électronique.

On notera que les valeurs de densité électronique des décharges PEO sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Bruggeman *et al.* [81] dans le cas de décharge dans des liquides conducteurs, ce qui laisse présager que le mécanisme de claquage amenant aux décharges PEO est plutôt similaire à un claquage de liquide.

Substrat	Élément analysé	Température électronique (K)	Température vibrationnelle (K)	Densité électronique (cm^{-3})	Auteur	Référence
Alliage d'aluminium (Mg comme principal élément d'alliage)	Al II	-	-	$2,8 \times 10^{16}$ $1,2 \times 10^{17}$	Jovovic <i>et al.</i>	[72]
	O II	33000	-	-		
	Mg I	4000	-	-		
Alliage d'aluminium (Mg comme principal élément d'alliage)	H $_{\alpha}$ /H $_{\beta}$	3500	-	-	Dunleavy <i>et al.</i>	[60]
	H $_{\beta}$	-	-	1×10^{15}		
	Mg II ; Si II	16000	-	5×10^{17}		
Alliage de magnésium (Al comme principal élément d'alliage)	Mg II	-	-	$2,2 \times 10^{16}$ $1,6 \times 10^{17}$	Jovovic <i>et al.</i>	[72]
	H $_{\beta}$	-	-	$1,2 \times 10^{15}$ $2,3 \times 10^{16}$		
Alliage d'aluminium	Al II	4500 - 10000	-	-	Hussein <i>et al.</i>	[73]
	H $_{\beta}$	-	-	$1,5 - 2,4 \times 10^{16}$		
Titane	H $_{\beta}$	-	-	$3,8 \times 10^{15}$ $4,5 \times 10^{16}$	Stojadinovic <i>et al.</i>	[76]
	Ti I	3700	-	-		
Zirconium	Zr I	7500	-	-	Stojadinovic <i>et al.</i>	[82]
	OH	2700	-	-		
Tantale	H $_{\beta}$	-	-	$0,9 \times 10^{15}$ $2,2 \times 10^{16}$	Stojadinovic <i>et al.</i>	[70]
Magnésium	OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$)	-	3500	-	Stojadinovic <i>et al.</i>	[80]
	MgO ($B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$)	-	11000	-		
Aluminium	AlO ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$)	-	8000	-	Stojadinovic <i>et al.</i>	[78]
Alliage d'aluminium	H $_{\alpha}$ /H $_{\beta}$	3500 - 8400	-	$3 - 6 \times 10^{16}$	Melhem	[2]

Tableau II-3 : Revue bibliographique des températures électronique et vibrationnelle ainsi que des densités électroniques rapportées dans la littérature.

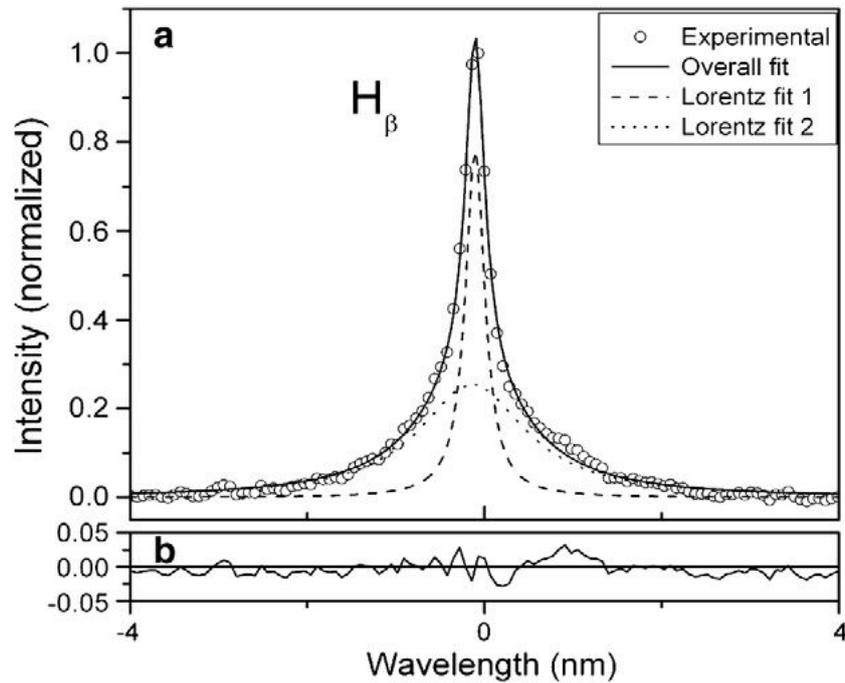


Figure II-20 : Interpolation mathématique par deux fonctions lorentziennes de la raie H β lors d'un traitement PEO d'un substrat de tantale [70].

La connaissance de la température du gaz est indispensable pour discuter des transferts de chaleurs entre la décharge et le matériau, pouvant par exemple induire des changements de phase. La mesure directe de cette grandeur n'est, à notre connaissance, techniquement pas possible dans le cas des décharges PEO. Une alternative, souvent utilisée pour estimer la température des neutres dans les plasmas froids, consiste à mesurer la température rotationnelle de certaines bandes moléculaire. En supposant que l'équilibre rotationnel est essentiellement dû aux collisions avec les espèces neutres (en fait avec les espèces prépondérantes dans le plasma), la température rotationnelle est alors une bonne image de la température des neutres.

Dans le cas d'une décharge dans un liquide conducteur, Bruggeman *et al.* [81, 83] ont ainsi estimé la température des espèces neutres entre 1600 K et 1900 K à partir de la mesure de la température rotationnelle de N $_2$ (C-B). Des mesures similaires à partir de la bande rotationnelle de OH(A-X) ont conduit à deux valeurs de température rotationnelle (typ. 3000 K et 9000 K) traduisant la présence de deux populations de radicaux OH issus de mécanismes de création différents. Il apparaît ainsi qu'un soin

particulier doit être apporté à l'interprétation des mesures de la température rotationnelle avant de les assimiler à la température des neutres.

Notons enfin que l'analyse cristallographique des couches d'oxydes élaborées peut fournir des indications quant aux échanges énergétiques entre les micro-décharges et le matériau, a minima sur la température atteinte localement par le matériau. En effet, la présence de certaines phases cristallographiques permet de déterminer des limites inférieures à la température locale du matériau. Ainsi, la présence de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), permet d'estimer que la température a atteint au moins la température de transformation de phase allotropique ($\sim 1300\text{K}$). Dans le cas du magnésium, on observe la présence forsterite Mg_2SiO_4 dont la température de transformation de phase est de 2183 K [36] ce qui suggère une température des neutres plus élevée. A l'inverse, aucune émission spectrale du tantale n'a été observée lors du traitement PEO de ce métal, ce qui laisse penser que la température dans ce cas est restée inférieure à 3300 K qui correspond au point de fusion du tantale.

4. Mécanismes de claquage

Le problème de l'initiation de décharges d'arc dans les liquides dépasse le simple cadre du procédé PEO. Les mécanismes physiques menant à l'initiation d'arcs dans les liquides sont complexes et toujours en cours d'investigation [84-88]. Il n'existe encore pas de modèle de croissance complet faisant consensus au sein de la communauté scientifique.

Cependant plusieurs équipes travaillant dans le domaine du procédé PEO ont proposé des mécanismes de croissance de couche en se focalisant non pas sur l'initiation des arcs, mais sur l'interaction entre les arcs et le matériau. Deux modèles principaux sont généralement retenus dans la littérature.

Un premier modèle, à un seul type de décharge, proposé par Klappiv [89, 90] considère l'existence d'une zone de cœur de décharge de température (T_e) et densité (N_e) électroniques élevées et une zone externe plus froide et moins dense. La composition de la décharge varie en fonction de la zone en raison d'une modification des domaines de stabilité des espèces selon T_e et N_e (fig. II-21).

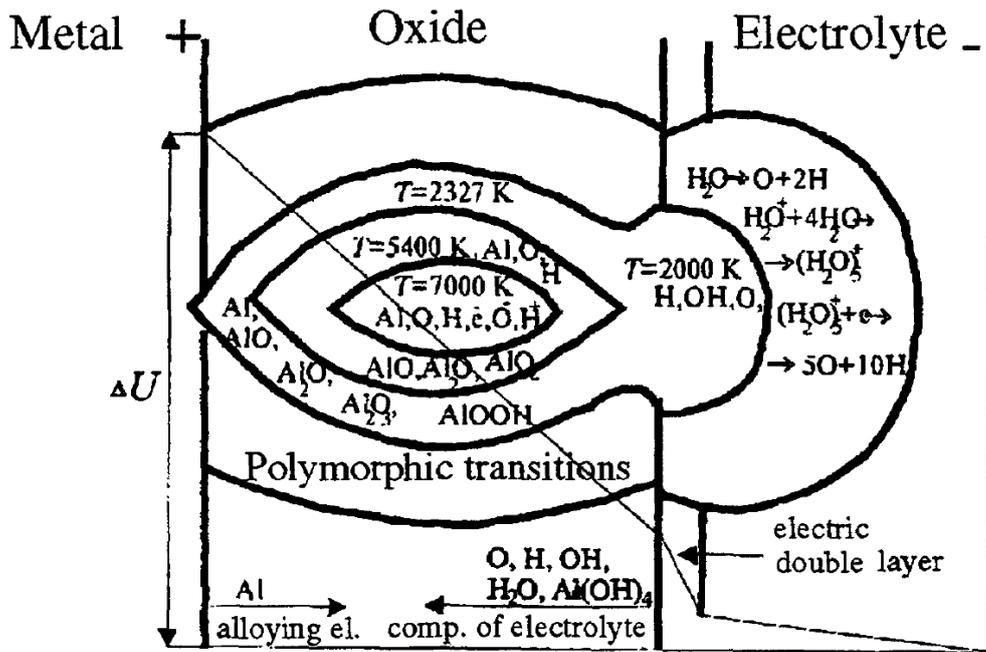


Figure II-21 : Représentation schématique de l'évolution de la température et de la composition d'une décharge selon le modèle de Klappkiv [89].

Le second modèle, proposé initialement par Hussein *et al.* [73] et récemment repris et modifié par Cheng *et al.* [91] considère la présence de plusieurs types de décharge de localisation, composition, température et densité électroniques différentes (fig. II-22).

- Les décharges traversant l'intégralité de la couche (décharge *type B*) responsables de l'apparition d'un oxyde du substrat
- Les décharges de surface (*types B et C*) permettant la formation de composés plus complexes avec des éléments provenant à la fois du substrat et de l'électrolyte (mullite, forsenite etc...).
- Les décharges de *type D* qui apparaissent dans les porosités de grande taille (plusieurs μm) remplies d'électrolyte et situées au milieu de la couche afin de justifier de l'incorporation d'éléments provenant de l'électrolyte au cœur de celle-ci.
- Les décharges de *type E* assez similaires à celles de *type A* mais non traversantes pour justifier de la présence de pancakes de plus petites tailles.

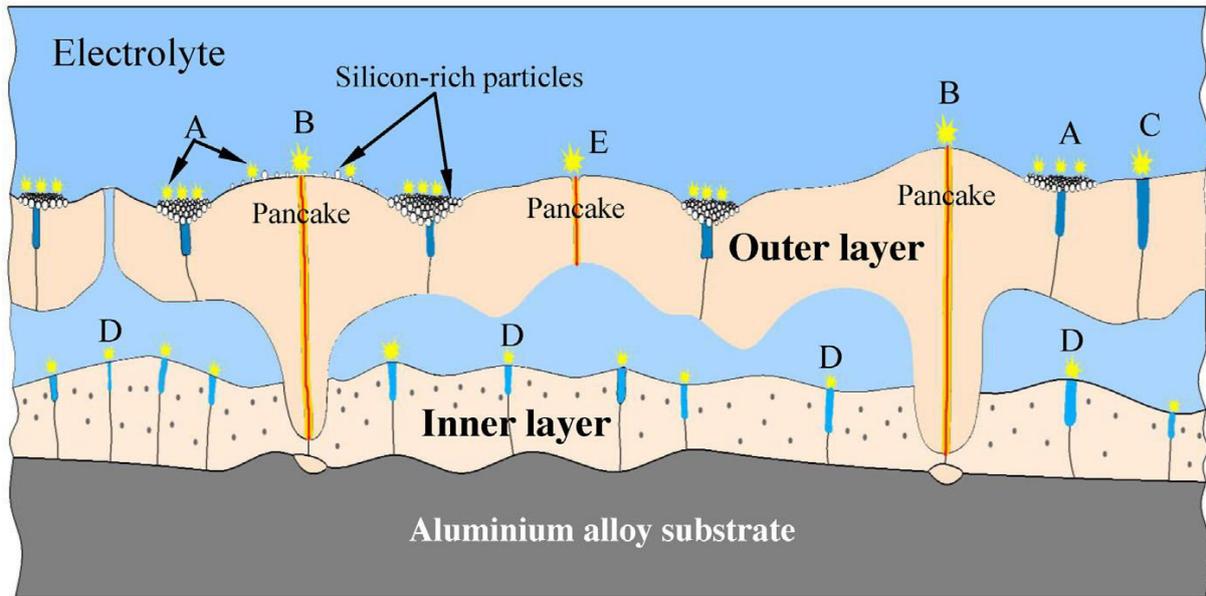


Figure II-22 : Représentation schématique du modèle à plusieurs décharges [91].

On notera que ces deux modèles ne sont pas incompatibles avec le fait que plusieurs valeurs de températures et densités électroniques aient été mesurées. Cependant les mesures électriques menées par Dunleavy *et al.* [65, 71] (fig. II-17 & II-19), montrent qu'il existe, certes, une dispersion des profils de courant mais que ces profils semblent répartis uniformément et non pas selon plusieurs distributions, ce qui semble plutôt aller dans le sens du modèle de Klaviv. En revanche, le modèle de Hussein permet de mieux expliquer la formation des différentes phases de la couche d'oxydes et le modèle de Cheng permet d'expliquer l'apparition d'un régime d'autorégulation.

IV. Régime d'autorégulation

Jusque récemment, il était généralement admis que le déroulement du procédé PEO s'accompagnait d'une réduction du nombre de décharges et d'une augmentation de leur taille qui avait pour conséquence l'augmentation continue de la tension de polarisation ainsi que du niveau d'émission acoustique. Cependant Jaspard-Mécuson *et al.* [17] ont observé, dans certaines conditions électriques, une chute brutale de la

tension, à un certain moment du traitement, associée à une quasi disparition des décharges et une baisse sensible du niveau d'émission acoustique.

Ce régime a été appelé régime d'autorégulation (ou soft regime ou soft sparking regime), par opposition au régime d'arc jusque-là habituellement observé. Il a été initialement mis en évidence sur les alliages d'aluminium [17, 88-91] et a ensuite été aussi observé sur des substrats de magnésium [94]. Les travaux de Jaspard [67] ont permis de montrer que le régime d'autorégulation n'était possible que pour des rapports de quantités de charges positives sur négatives (Q_P/Q_N) inférieurs à 1.

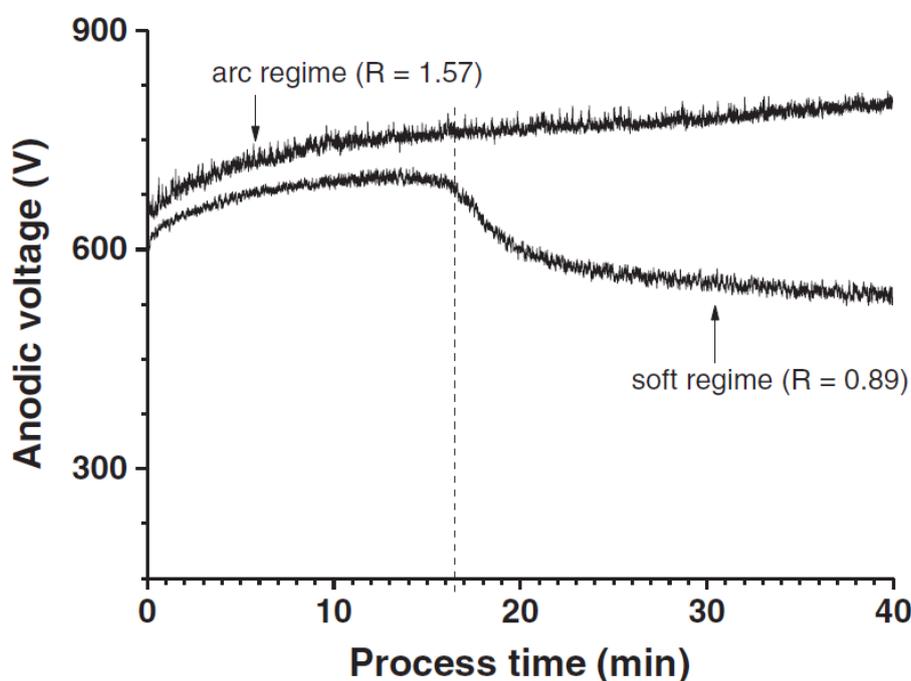


Figure II-23 : Evolution de la réponse en tension lors de traitement PEO menés en régime d'arc et d'autorégulation [95].

Un moyen de déterminer le passage en autorégulation est l'analyse de l'évolution de la tension de polarisation du système au cours du temps de traitement. En effet, comme évoqué précédemment le passage en régime d'autorégulation s'accompagne d'une chute importante de la tension, de l'ordre de 100 à 200V [67, 92, 95] (fig. II-23). Melhem [2] a montré l'influence de paramètres électriques tels que la densité de courant, la fréquence du courant ou la distance inter-électrodes sur l'instant de transition du régime d'arc au régime d'autorégulation. Ainsi la transition au régime

d'autorégulation apparaît d'autant plus rapidement que la densité de courant et la fréquence sont élevées et que la distance inter-électrodes est faible.

L'analyse de l'émission lumineuse des décharges est un autre moyen de détecter cette transition de régime. La (fig. II-24) montre l'évolution de l'intensité de différentes raies d'émission lors de traitements en régime d'arc (fig. II-24a) et en régime d'autorégulation (fig. II-24b). Pour les deux régimes on observe une émission intense en début de traitement qui décroît ensuite en raison de l'extinction de l'émission de la raie d'aluminium. Il est intéressant de noter que les profils d'évolution d'intensité de la raie de l'élément principal du substrat (en l'occurrence Al) sont similaires selon que l'on travaille en régime d'arc ou d'autorégulation et que cette variation temporelle traduit l'évolution de la couche d'oxydes ; production intense d'atomes par évaporation/pulvérisation du substrat au tout début du traitement alors que la couche d'oxydes se limite à l'oxyde natif puis décroissance rapide de cette émission dès que la couche anodisée recouvre le substrat, limitant la production d'atomes issus du métal constitutif de l'échantillon. On remarque qu'à partir de 500 secondes, dans le cas d'un régime d'arc, l'intensité de toutes les raies, à l'exception de celle de l'aluminium, restent constantes. En revanche dans le cas d'un régime d'autorégulation l'intensité des raies d'émission décroît rapidement à partir de 200 secondes et atteint zéro à partir de 1200 secondes (fig. II-24b). Cette disparition des décharges est concomitante à la chute de tension observée précédemment.

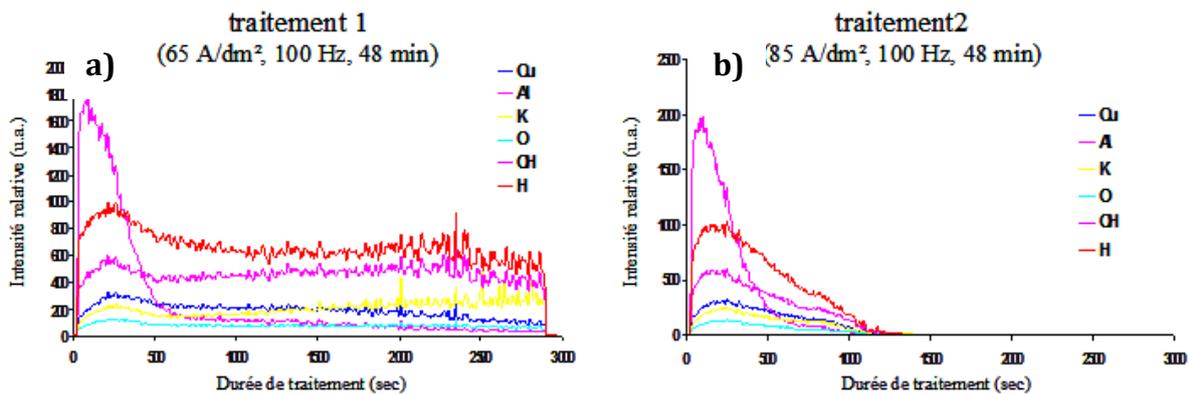


Figure II-24 : Evolution des raies d'émission de Cu, Al, K, O, OH, H au cours d'un traitement (a) en régime d'arc et (b) en régime d'autorégulation [67].

Intuitivement on pourrait penser que l'extinction des décharges est associée à un arrêt de la croissance de la couche d'oxydes. Cependant Mécuson *et al.* [17] ont montré qu'avant le passage en régime d'auto-régulation les cinétiques sont identiques alors que la cinétique de croissance est plus rapide après le passage en régime d'auto-régulation. On notera aussi que la cinétique de croissance une fois entrée en auto-régulation n'est plus linéaire mais plutôt de type parabolique.

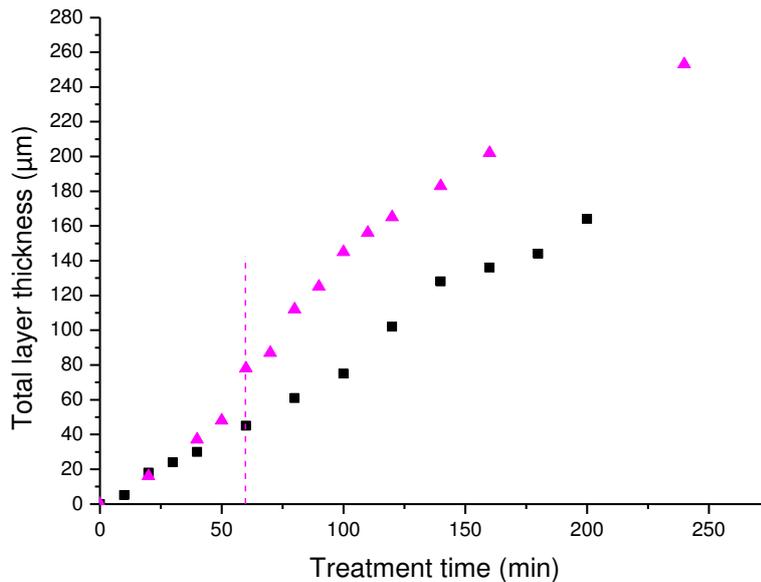


Figure II-25 : Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction du temps de traitement en régime d'arc (carrés) et d'auto-régulation (triangles). La ligne pointillée indique la transition au régime d'auto-régulation [17].

Les micrographies de surface des couches obtenues en régime d'arc montrent la présence de morphologies dites pancakes avec de nombreux pores assimilés à des canaux de décharge (fig. II-26). Cette assertion est soutenue par les micrographies en coupe transverse qui montrent bien la présence de porosités de diamètre de plusieurs microns perpendiculaires au substrat (fig. II-27).

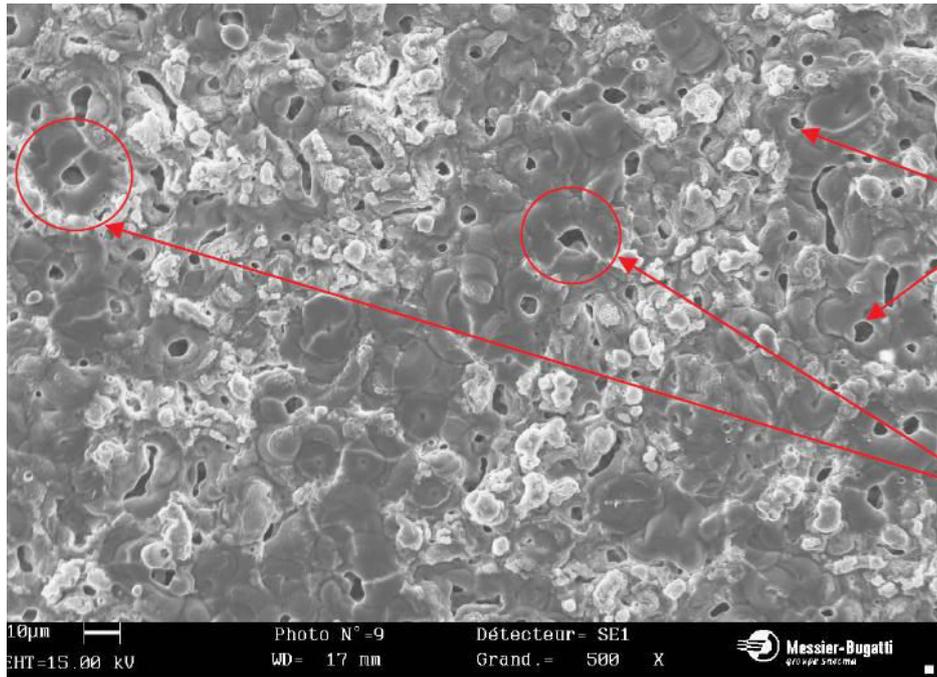


Figure II-26 : Micrographie de surface d'une couche PEO obtenue en régime d'arc sur un substrat d'aluminium [67].

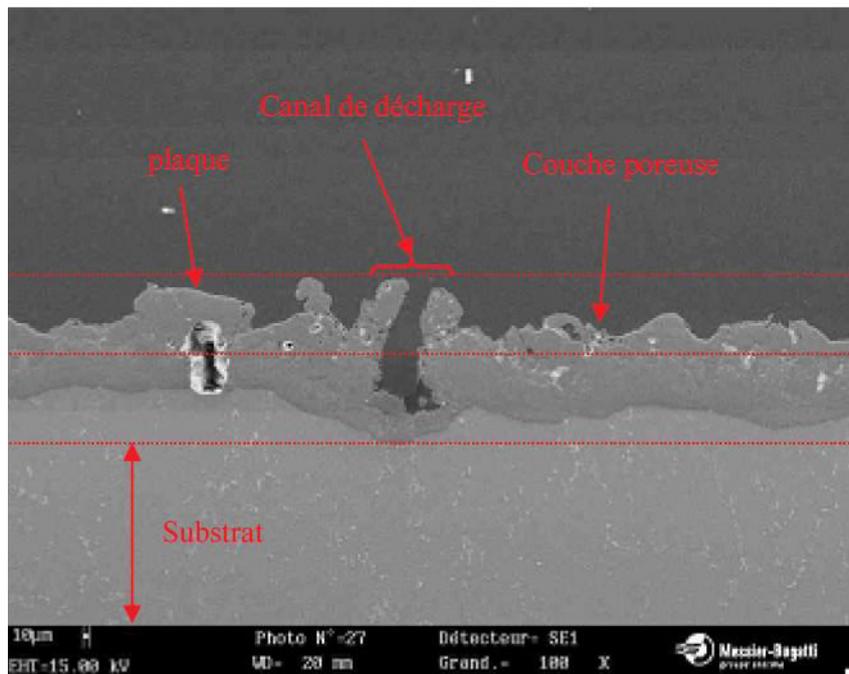


Figure II-27 : Micrographie en coupe transverse d'une couche PEO obtenue en régime d'arc sur un substrat d'aluminium [67].

Les couches obtenues en régime d'autorégulation ne présentent plus de canaux de décharge aussi bien en surface qu'en coupe transverse. En effet la surface de l'échantillon est recouverte d'une phase spongieuse, poreuse mais dont les diamètres de pores sont bien inférieurs à ceux des canaux de décharge (fig. II-28). La figure II-29 montre que le régime d'autorégulation permet d'obtenir une couche particulièrement dense sur plusieurs dizaines de microns à l'interface avec le substrat. Une couche plus poreuse correspondant à la phase spongieuse occupe, quant à elle, quelques dizaines de microns en extrême surface. Tillous *et al.* [54] ont montré que cette phase spongieuse était principalement composée d'éléments de l'électrolyte (Na, Si, K, O). La densité des couches d'autorégulation est un atout particulier pour les applications tribologiques et anticorrosion.

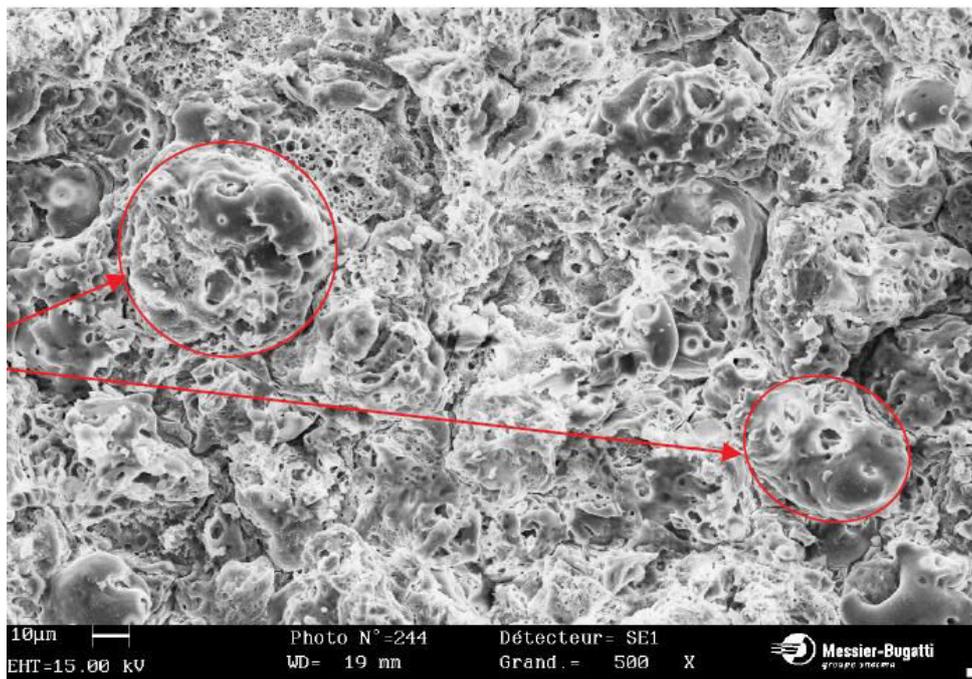


Figure II-28 : Micrographie de surface d'une couche PEO obtenue en régime d'autorégulation sur un substrat d'aluminium [67].

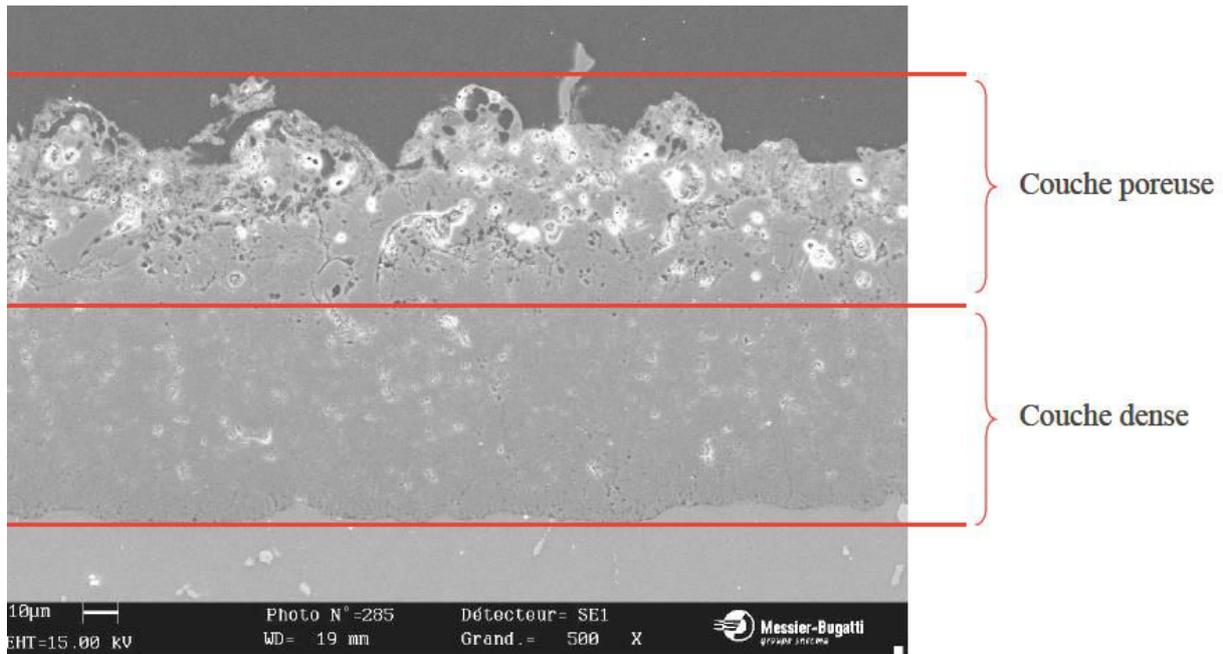


Figure II-29 : Micrographie en coupe transverse d'une couche PEO obtenue en régime d'autorégulation sur un substrat d'aluminium [67].

V. Conclusion et cadre de l'étude

Ce chapitre a permis de voir que beaucoup d'études se sont concentrées sur les propriétés des couches PEO. En revanche un nombre moins conséquent de publications concernent la caractérisation des micro-décharges.

Le régime d'autorégulation est un régime de décharge spécifique permettant d'obtenir des propriétés de couches particulièrement intéressantes. Toutefois, les phénomènes qui sous-tendent ce régime restent inconnus, de même que les mécanismes de conduction du courant pendant ce régime.

Nous avons vu également que les micro-décharges qui contribuent à la croissance des couches PEO sont toujours des décharges anodiques et que très rares sont les observations de décharges PEO en alternance cathodique du courant. Cependant, la demi-période cathodique du courant est souvent présentée comme essentielle à la croissance de couches homogènes et denses et elle permet aussi une accélération de la cinétique de croissance.

Aussi les chapitres qui suivent s'intéresseront-ils successivement à :

- présenter et décrire les outils et installations expérimentaux qui ont servi au cours de cette étude,
- caractériser la transition au régime d'autorégulation,
- établir des conditions de génération de micro-décharges cathodiques et étudier le comportement de celles-ci et en déduire des mécanismes de claquage,
- étudier l'interaction plasma matériau pour d'une part identifier l'influence des micro-décharges sur la structure cristallographique des couches, et d'autre part améliorer notre connaissance des mécanismes de croissance. Pour ce dernier point, l'accent sera mis sur le traitement PEO de substrats aluminium revêtu d'une couche métallique de nature différente afin d'identifier le rôle de la nature du substrat.

Chapitre III : Considérations expérimentales

I. Introduction

Les traitements d'oxydation par plasma électrolytique ainsi que leurs caractérisations ont été effectués à l'Institut Jean Lamour. Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps l'installation de traitement PEO, puis nous décrirons les caractéristiques des différents outils de caractérisation des micro-décharges d'une part et des couches d'oxydes d'autre part.

II. Installation de traitement PEO

L'installation de traitement PEO est composée d'un système d'alimentation électrique relié à l'électrode de travail et aux contre-électrodes et d'une cuve de traitement dans laquelle sont placées les électrodes et qui est remplie d'électrolyte. Afin de maintenir la température de l'électrolyte constante, un système de refroidissement a été installé. Enfin, les procédés électrolytiques sont souvent accompagnés d'émissions gazeuses pouvant provoquer un risque d'explosion, d'inflammabilité (H_2 , O_2) ou être nocives (NH_3). C'est pourquoi un système d'évacuation des gaz a été placé au-dessus de la cuve de traitement.

Les différents éléments précédemment cités peuvent être visualisés dans l'environnement de travail (fig. III-1) et de manière schématique (fig. III-2).

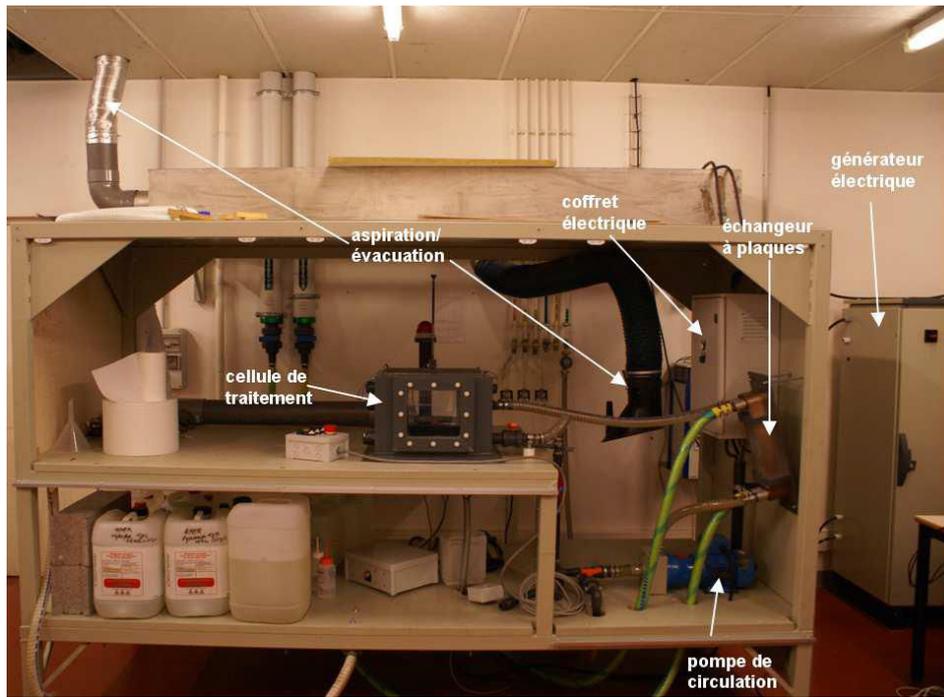


Figure III-1 : Photographie de l'installation de traitement PEO.

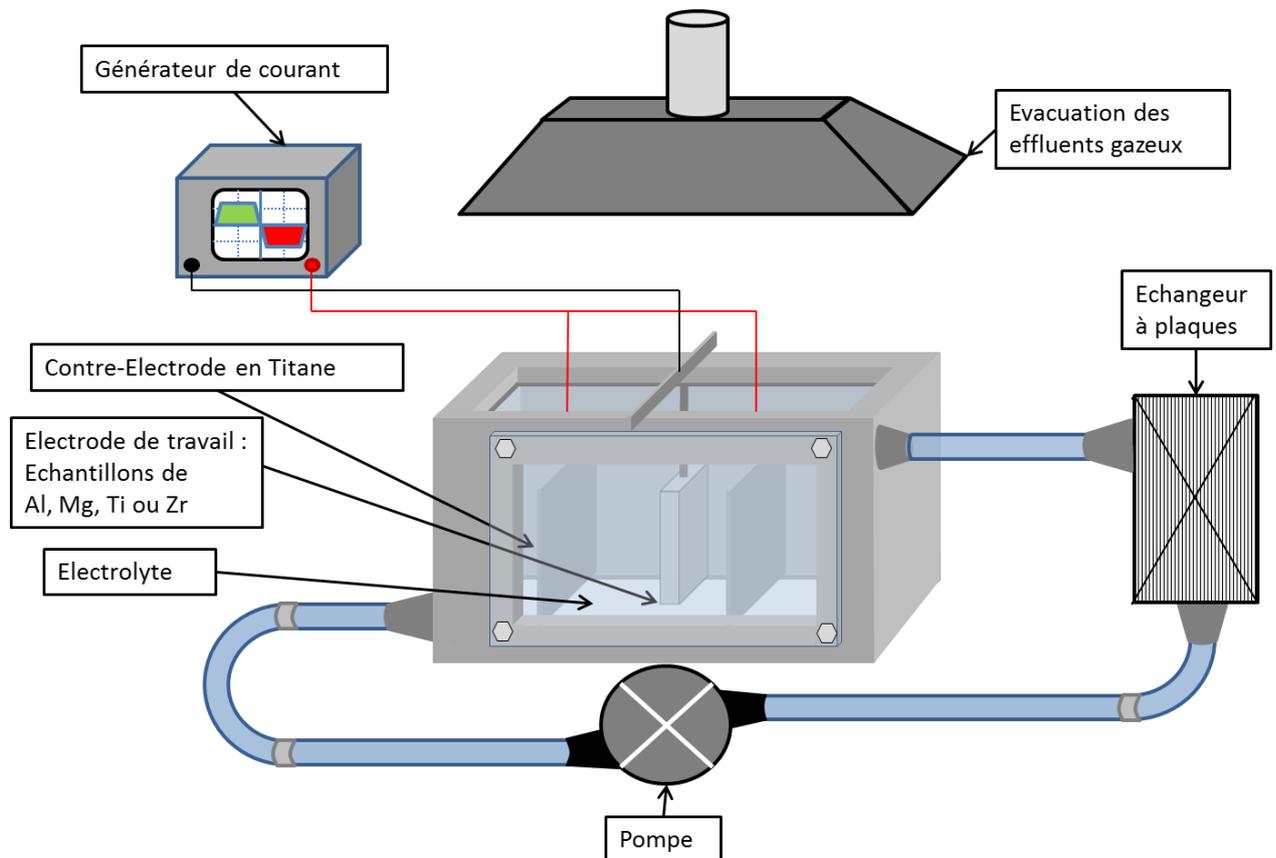


Figure III-2 : Représentation schématique de l'installation PEO.

1. Alimentation électrique

Les électrodes sont polarisées via un générateur de courant (CERATRONIC®) dont la forme du courant bipolaire pulsé est pilotée par ordinateur. Le courant et la tension aux bornes des électrodes peuvent être enregistrés par un oscilloscope (mesures instantanées) et une carte d'acquisition permettant également une mesure moyenne des amplitudes de courant et de tension sur de longues durées.

La forme d'onde du courant délivré par ce générateur est représentée schématiquement sur la figure III-3. L'opérateur peut ajuster la fréquence, les temps de montée (T_1 , T_7), de maintien (T_2 , T_6), de pause (T_4 , T_8), et de descente (T_3 , T_5) du courant, son amplitude positive (I_p) comme négative (I_n) et, par conséquent, le rapport des quantités de charges positives (Q_p) sur négatives (Q_n). Les spécifications du générateur fournies par le constructeur sont présentées dans le Tableau III-1.

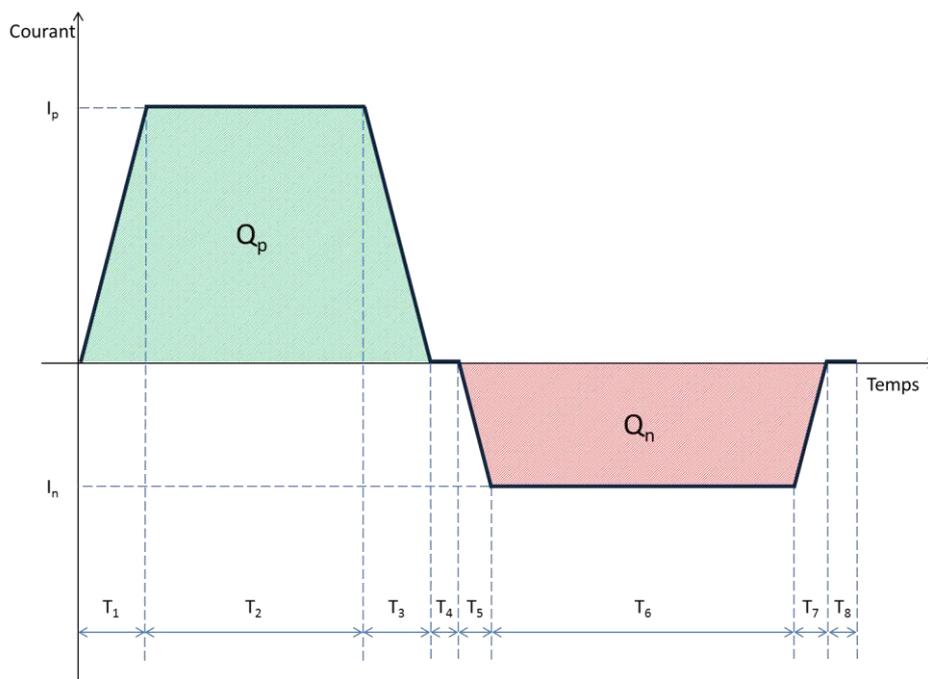


Figure III-3 : Représentation schématique de la forme du courant utilisée.

Paramètre	Définition	Unité	Valeur min	Valeur max
I_p	Amplitude de courant positif	A	5	35
I_n	Amplitude de courant négatif (programmé avec R)	A	5	35
R	Rapport des amplitudes I_n/I_p	%	1	250
F	Fréquence	Hz	100	1000
T_1	Durée du front montant positif	μs	300	$T=\sum t_i$
T_2	Temps de maintien positif	μs	100	$T=\sum t_i$
T_3	Durée du front descendant positif	μs	100	$T=\sum t_i$
T_4	Durée du palier à courant nul	μs	100	$T=\sum t_i$
T_5	Durée du front descendant négatif	μs	100	$T=\sum t_i$
T_6	Temps de maintien négatif	μs	100	$T=\sum t_i$
T_7	Durée du front montant négatif	μs	100	$T=\sum t_i$
T_8	Durée du palier à courant nul	μs	100	$T=\sum t_i$

Tableau III-1 : Spécifications du courant délivré par le générateur CERATRONIC®.

Le choix d'utiliser un générateur de courant a été dicté par la volonté de contrôler le courant, et donc la quantité de charge délivrée au système dont l'impédance varie au cours du temps. Dans les faits, le générateur adapte la tension délivrée pour pouvoir atteindre et maintenir le courant de consigne.

Il est aussi intéressant de noter que le générateur offre un certain nombre de degrés de liberté en termes de programmation des amplitudes, des temps de montée ainsi que des quantités de charges positives et négatives. Le contrôle du front montant positif est important dans l'étude du retard d'apparition des micro-décharges ; il est d'autant plus important lorsque l'on fait varier la fréquence du signal. Le rapport des quantités de charges positives sur négatives joue un rôle très important sur le régime de claquage. Flore Jaspard [67] a montré qu'une valeur du rapport des quantités de charges positives sur négatives supérieure à 1 entraînait un régime dit « d'arc » conduisant à l'apparition de défauts dans la couche. En revanche, un rapport inférieur à 1 entraîne le passage en régime dit « d'autorégulation » qui se manifeste par une chute de la tension et une quasi-extinction des micro-décharges. Ce régime est bénéfique pour la croissance

de couche en termes de cinétique de croissance et en termes de densité, compacité et homogénéité des couches.

Afin de contrôler le signal de sortie du générateur, nous disposons d'un oscilloscope 4 voies (Agilent 54832B) avec une bande passante de 1 GHz ainsi que d'une carte d'acquisition (Keithley KPCI 3102) enregistrant, sur chaque alternance positive et négative, la moyenne de l'amplitude de la tension et du courant. Ces instruments permettent aussi de synchroniser les instruments de caractérisation optique (caméra, photomultiplicateur et monochromateur) avec le courant pulsé imposé. Ce point sera détaillé ultérieurement dans le paragraphe concernant la caractérisation optique des micro-décharges.

Les chronogrammes obtenus à l'aide de l'oscilloscope (fig. III-4) montrent que le courant et la tension présentent un léger déphasage l'ordre de $40 \mu\text{s}$. On observe aussi des oscillations de courant et de tension à une fréquence de l'ordre d'une dizaine de kHz lors des temps de maintien. Melhem [2] a montré à l'aide d'une charge purement résistive que ces phénomènes sont uniquement inhérents au générateur et à son système d'asservissement du courant, et non au procédé PEO en lui-même.

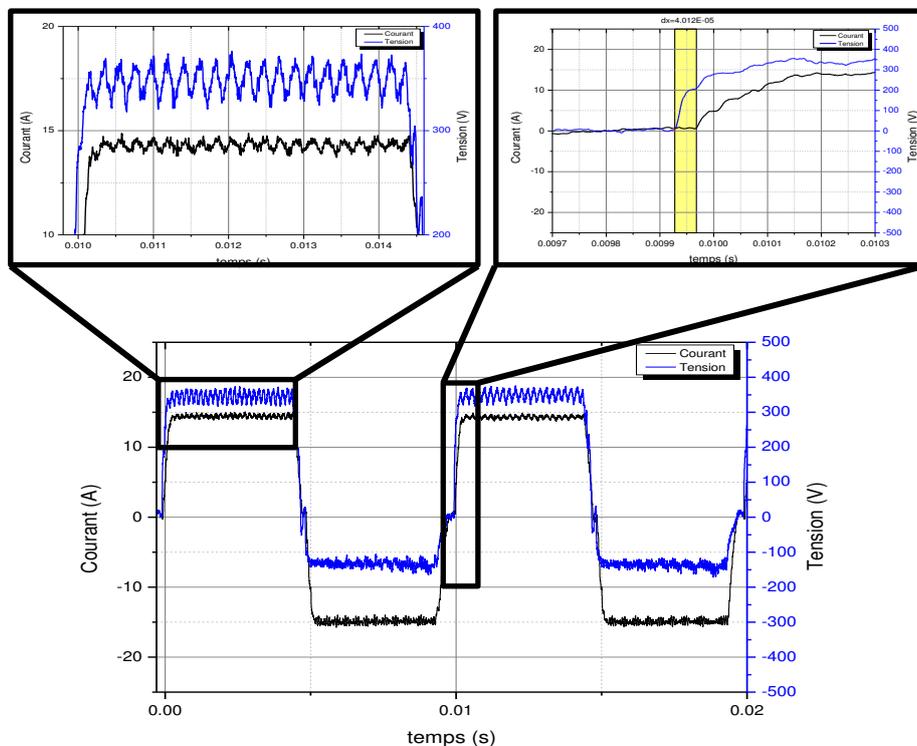


Figure III-4 : Exemples de chronogrammes enregistrés durant le traitement PEO.

Nous avons vu que les amplitudes du courant positif et négatif doivent être comprises entre 5 et 35 A. Si la consigne d'amplitude de courant positif est inférieure à 5 A, la demi-période³ positive n'est pas générée et le courant reste à une valeur nulle pendant cette demi-période. De la même manière, dans le cas de la demi-période négative, nous avons effectivement remarqué que pour une valeur de consigne sensiblement inférieure en valeur absolue à 5 A (fig. III- 5), le signal n'est pas généré. En revanche pour une valeur comprise entre -5 A et -4,5 A, la forme d'onde du courant est tronquée d'une alternance négative sur deux (fig. III-5 ; tableau III-2).

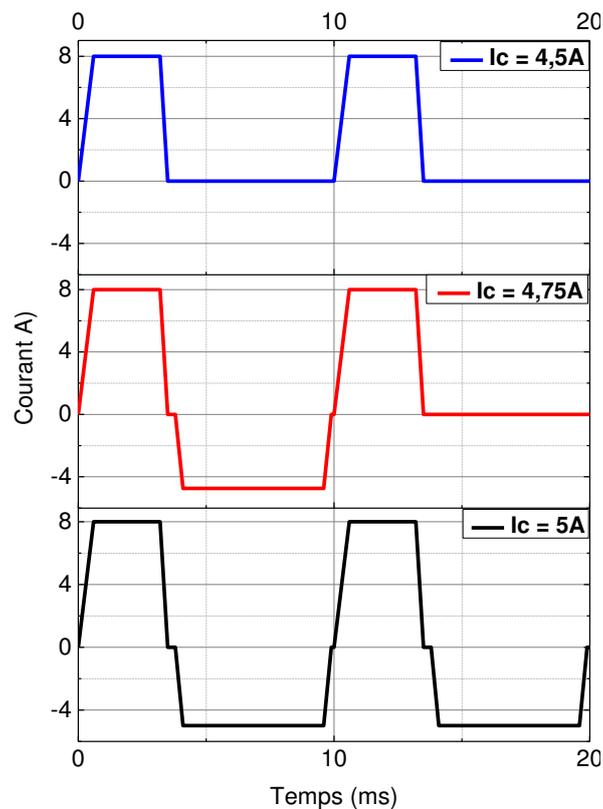


Figure III-5 : Evolution du signal de courant selon le courant cathodique consigne.

³ Bien que les durées des alternances positive et négative du courant soient rarement identiques, nous utiliserons néanmoins cette terminologie en synonyme du terme alternance par analogie au courant AC.

T ₁ (ms)	T ₂ (ms)	T ₃ (ms)	T ₄ (ms)	T ₅ (ms)	T ₆ (ms)	T ₇ (ms)	T ₈ (ms)	I _p (A)	F (Hz)	R (%)	I _n (A)
0,6	2,6	0,3	0,3	0,3	5,5	0,3	0,1	8	100	56	4,5
										59	4,72
										63	5,04

Tableau III-2 : Paramètres de consigne des signaux représentés sur la figure III-5.

2. Cuve de traitement et électrolyte

i. Cuve

Le traitement PEO est mené dans une cuve parallélépipédique de dimensions 300 x 400 x 300 mm³ en PVC (poly-chlorure de vinyle). L'utilisation du PVC se justifie par le fait que ce matériau est résistant aux électrolytes alcalins. Pour pouvoir contrôler visuellement l'évolution du traitement, mais surtout pour effectuer des caractérisations optiques et spectroscopiques, deux fenêtres ont été installées sur les parois diamétralement opposées de la cuve.

ii. Système d'agitation et de refroidissement

Le traitement PEO nécessite une densité de courant importante et le courant passant par un conducteur électrolytique va induire un échauffement par effet Joule. De plus les micro-décharges formées sont des événements très exothermiques. Ces deux points nous montrent la nécessité d'un système de refroidissement de l'électrolyte. Un système de tuyauterie en PE renforcé de fibre métallique relié à une pompe et un échangeur à plaque a été installé. Le circuit secondaire de l'échangeur à plaques est connecté à un circuit d'eau refroidie interne au laboratoire.

La circulation de l'électrolyte à travers le système de refroidissement introduit une agitation dans le bain qui permet d'homogénéiser l'électrolyte d'un point de vue chimique mais aussi d'éviter un échauffement localisé au niveau de l'échantillon.

iii. Electrode de travail

Au cours de ce travail, plusieurs natures de matériaux ont été utilisées pour réaliser l'électrode de travail (Tableau III-3) :

- aluminium 2024 – T6
- magnésium EV31
- zirconium M5
- titane pur (Grade 1)

Composition de l'alliage d'aluminium Al 2024				
Element	Al	Cu	Mg	Mn
(wt%)	Base	3,8 - 4,9	1,2 – 1,8	0,3 – 0,9

Composition de l'alliage de Zirconium M5			
Element	Zr	Nb	O
(wt%)	Base	1	0,146

Composition de l'alliage de magnésium EV31					
Element	Mg	Nd	Gd	Zn	Zr
(wt%)	Base	2,6	1,38	0,25	0,66

Tableau III-3 : Composition des alliages utilisés pour les échantillons.

Les dimensions des échantillons sont choisies de manière à avoir une surface constante de 0,4 dm². Préalablement à chaque traitement les échantillons sont polis, rincés à l'éthanol puis à l'eau désionisée.

iv. Contre-électrodes

Pour fermer le circuit électrique et appliquer une différence de potentiel avec l'échantillon, une surface métallique reliée à la borne opposée du générateur est nécessaire. Beaucoup d'installations se servent des parois d'une cuve métallique. Dans

notre cas deux contre-électrodes planes de dimension $200 \times 200 \times 1 \text{ mm}^3$ sont placées symétriquement de part et d'autre de l'échantillon. Les contre-électrodes sont placées perpendiculairement aux fenêtres ne gênant pas ainsi la caractérisation optique. Afin d'éviter une oxydation trop rapide des contre-électrodes, celles-ci ont été réalisées en titane.

v. *Electrolytes*

Pour mener le traitement PEO, la cuve est remplie d'eau déminéralisée à laquelle, selon les cas, sont ajoutés les composés chimiques suivants en différentes concentrations⁴ :

- L'hydroxyde de potassium KOH ($M = 56,106 \text{ g.L}^{-1}$)
- Le silicate de sodium Na_2SiO_3 ($M = 122,063 \text{ g.L}^{-1}$)
- Le fluorure d'ammonium NH_4F ($M = 37,04 \text{ g.L}^{-1}$)
- L'hexamétaphosphate de sodium $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ($M = 611,77 \text{ g.L}^{-1}$)

Les électrolytes sont élaborés par dissolution des composés chimiques dans un bécher de 4 litres placé sur un agitateur magnétique. Une fois la dissolution totale obtenue, le contenu du bécher est versé dans la cuve dans laquelle de l'eau déminéralisée est ajoutée jusqu'à obtenir un volume de 20 litres avec les concentrations requises.

La conductivité et le pH de l'électrolyte sont mesurés avant chaque traitement. Afin d'éviter les phénomènes qui pourraient être dus au vieillissement du bain, celui-ci est préparé pour chaque campagne d'expérience et le temps d'utilisation effectif (temps de traitement cumulé) ne dépasse pas 2 heures pour les bains alcalino-silicates ($\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) et 40 minutes pour les bains à base de NH_4F .

⁴ Dans ce document, toutes les concentrations des électrolytes sont données en g.L^{-1} avec les correspondances molaires suivantes pour 1 g.L^{-1} en mmol.L^{-1} : KOH, 18 ; Na_2SiO_3 , 8 ; NH_4F , 27 ; $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 1,6.

III. Caractérisation optique des micro-décharges

Les micro-décharges jouent un rôle primordial dans le procédé PEO et leur analyse peut permettre de mieux comprendre les mécanismes de claquage, de formation des couches d'oxydes ou de contrôler l'évolution du procédé. Pour caractériser optiquement les micro-décharges nous avons utilisé un photomultiplicateur, un spectromètre d'émission optique et une caméra vidéo à haute fréquence d'acquisition dite caméra ultra rapide.

1. Photomultiplicateur

Disposant d'un temps de réponse très court et d'une très bonne sensibilité, le photomultiplicateur (PM) est un outil très intéressant pour pouvoir détecter des évènements lumineux très courts.

Le photomultiplicateur utilisé est un Hamamatsu R928 dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau III-4. Le signal de sortie du PM est amplifié par un amplificateur large bande (300 MHz, Standford Research Systems SR445) puis enregistré par un oscilloscope Agilent 54832B possédant une bande passante d'1 GHz.

Gamme spectrale (nm)	185 - 900
Pic de sensibilité (nm)	400
Gain	10^8
Temps de montée (ns)	2,2

Tableau III-4 : Principales caractéristiques du photomultiplicateur Hamamatsu R928.

Le photomultiplicateur est utilisé soit directement pour mesurer l'émission lumineuse intégrée sur toute la gamme spectrale, soit en sortie du monochromateur pour les mesures de spectroscopie d'émission.

2. Spectroscopie d'émission optique

i. Principe de la méthode

Contrairement au photomultiplicateur la spectroscopie d'émission optique permet d'avoir une information sur les espèces présentes dans les micro-plasmas formés durant le procédé PEO. En effet les espèces présentes (atomes ou molécules) dans les plasmas qui sont dans un état excité E_j peuvent se désexciter vers un état d'énergie inférieur E_i libérant un photon. L'énergie des photons libérés au cours de la transition $j \rightarrow i$ est quantifiée par la loi Planck :

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

où h est la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), ν_{ji} la fréquence de transition, c la célérité de la lumière dans le vide ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), λ_{ji} la longueur d'onde du photon émis.

Les niveaux d'énergies de chaque espèce, atomes ou molécules étant quantifiés et propres à l'espèce, la longueur d'onde du photon émis est caractéristique d'une transition pour une espèce. L'analyse des longueurs d'ondes émises par le plasma donnera donc une information sur la composition chimique de celui-ci.

ii. Matériel utilisé

Pour effectuer des mesures de spectroscopie d'émission optique, nous avons utilisé un monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 550 de distance focale 550 mm, équipé de 3 réseaux de diffraction :

- un réseau 100 traits/mm qui permet l'acquisition instantanée de tout le spectre avec une résolution spectrale de 1 nm.
- Un réseau 1200 traits/mm donnant une résolution spectrale de 0,1 nm.
- un réseau 1800 traits/mm donnant une résolution spectrale de 0,07 nm

Une fibre optique multibrin a été utilisée pour collecter la lumière émise par le plasma et l'amener jusqu'à l'entrée du monochromateur. La lumière diffractée par le réseau est collectée par un détecteur ICCD.

Pour avoir une information sur l'évolution temporelle de l'émission lumineuse, même de faible intensité, au cours d'une période du courant, le détecteur ICCD est utilisé en mode *boxcar* dont le fonctionnement est représenté schématiquement sur la figure III-6. Le déclenchement de l'acquisition est commandé par l'oscilloscope à partir de consignes sur le niveau de courant et de tension.

Cependant l'utilisation du capteur ICCD et l'acquisition de spectres déphasée par rapport au déclenchement ne donne des résultats exploitables que si l'on suppose que les paramètres des micro-décharges sont constants d'une période du courant à la suivante, et ceci durant une acquisition complète (de tous les spectres) du signal. Cependant la faible intensité lumineuse dans certaines conditions limite la réduction du temps d'acquisition des spectres, et donc la résolution temporelle.

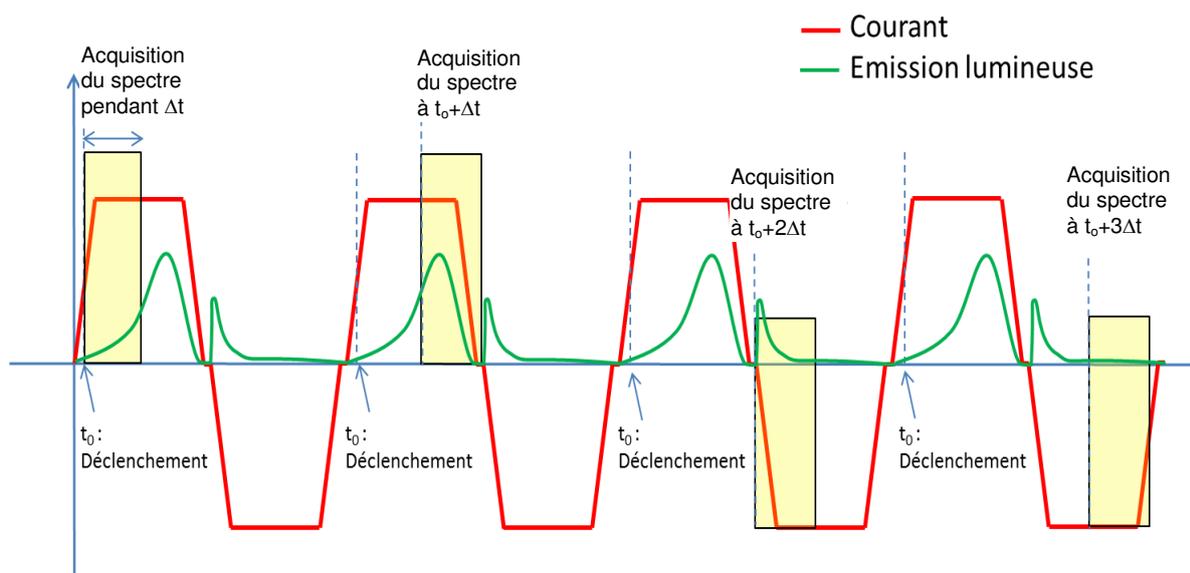


Figure III-6 : Représentation schématique du déclenchement avec décalage.

On peut alors fonctionner en mode monocanal en utilisant un photomultiplicateur à la place du détecteur ICCD. Dans ce cas la résolution temporelle est limitée par les caractéristiques du PM. En revanche seule une étroite bande de longueur d'onde, de l'ordre de la résolution spectrale, peut être étudiée.

Le système spectroscopique utilisé n'a pas une réponse constante sur toute la gamme spectrale étudiée. Afin de pouvoir comparer l'intensité des raies à différentes

longueurs d'onde, l'intensité mesurée a été corrigée *a posteriori* de la réponse spectrale du système optique déterminée à l'aide d'une lampe à filament de tungstène dont l'émissivité est parfaitement connue.

3. Imagerie par vidéo rapide

i. Intérêt de la technique

Les micro-décharges apparaissant au cours du procédé PEO, sont des événements nombreux et de courte durée (de quelques μs à 1 ms). Le photomultiplicateur et la spectroscopie d'émission optique analysant la lumière émise par l'ensemble des micro-décharges donnent des informations globales sur les micro-décharges.

La vidéo à haute fréquence d'acquisition est une technique intéressante pour pouvoir isoler temporellement les micro-décharges et obtenir, à un temps donné, des informations complémentaires concernant :

- le nombre de micro-décharges,
- leur durée de vie,
- leur localisation à la surface de l'échantillon,
- leur taille.

ii. Matériel utilisé

La caméra utilisée (Photron Fastcam SA 1.1) possède une fréquence d'acquisition variable de 5 400 à 675 000 images/s. Sa résolution spatiale varie de 1024 x 1024 pixels, à la fréquence d'acquisition minimale, à 64 x 16 à fréquence d'acquisition maximale. Le capteur de la caméra est de type CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) qui code les images sur 12 bits. L'objectif de la caméra possède une distance focale de 55 mm et une ouverture numérique de 1,2.

Lors des traitements PEO nous avons choisi de travailler à une fréquence d'acquisition de 125 kHz, soit une résolution temporelle de 8 μs . Cette fréquence a été

choisie afin de conserver une résolution spatiale de $0,033 \text{ mm}^2/\text{px}$ permettant de couvrir la moitié inférieure de notre échantillon soit une surface $25 \times 30 \text{ mm}^2$

Afin de pouvoir effectuer des mesures synchronisées avec le courant et la tension, le déclenchement de la caméra est effectué via la sortie TRIGGER de l'oscilloscope qui délivre un signal TTL avec un léger retard de 40 ns par rapport au déclenchement de l'oscilloscope. Des enregistrements du courant et de la tension sont effectués simultanément.

iii. Analyse des résultats

Avec nos conditions d'acquisition, la technique de vidéo rapide génère un nombre très important d'images (environ 1200 par période de courant) dont l'analyse « manuelle » serait longue et fastidieuse et entraînerait un risque important d'erreur.

L'analyse automatisée des images a été réalisée en utilisant l'algorithme TRACE (tracking and classifying pin-point events) développé sous environnement MATLAB dans notre équipe. Initialement cet algorithme fut mis au point pour analyser des films enregistrés pour suivre les trajectoires des poussières générées dans les plasmas de fusion thermonucléaire à confinement magnétique [96, 97]. Quelques adaptations ont été apportées pour le rendre compatible et l'utiliser pour l'analyse des micro-décharges PEO [2].

Bien que très économe en temps, la solution numérique présente toutefois un risque de mauvaise interprétation des données. En effet, bien que nous ayons travaillé dans l'obscurité, il existe un risque de détection de lumière parasite qui pourrait être interprété, à tort, par le logiciel comme une ou plusieurs micro-décharges.

Pour remédier à ce problème des paramètres d'entrée de l'algorithme permettent de discriminer le bruit des micro-décharges. Parmi les nombreux paramètres de TRACE, les principaux sont :

- « mintrack » : le nombre minimum d'images consécutives sur lesquelles doit apparaître une micro-décharge pour être considérée comme telle. Ce nombre est fixé à 1,

- « max dist » : est le déplacement maximum acceptable d'une micro-décharge entre deux images consécutives pour pouvoir être considérée comme une seule et même micro-décharge. Cette limite a été fixée à 2 pixels,
- « param trec » : le nombre maximum d'images sur lesquelles une micro-décharge peut disparaître avant de réapparaître à la même position sans être considérée comme un nouvel évènement. Ce seuil est fixé à 0,
- « param diameter » : le diamètre maximum d'une micro-décharge pour qu'elle soit considérée comme une seule et même micro-décharge. Ce diamètre est fixé à 7 pixels, suite à de précédentes campagnes de mesures ayant montré que la taille des micro-décharges n'excède jamais 7 x 7 pixels.

Les résultats finaux sont donnés sous la forme de matrices qui sont ensuite exploitées à l'aide du logiciel OriginPro 8.1. Il est ainsi possible d'obtenir des données statistiques sur les micro-décharges et corréliser leur comportement à des paramètres du procédé tels que le courant, la tension, le temps de traitement ou la composition de l'électrolyte ainsi que son pH et sa conductivité.

IV. Caractérisation des couches d'oxydes

Afin de comprendre l'interaction entre les micro-décharges et les propriétés des couches d'oxydes formées, une caractérisation des couches est nécessaire. Les caractéristiques investiguées concernent principalement l'épaisseur et la morphologie des couches, mais aussi la composition aussi bien chimique que cristallographique. Les techniques utilisées pour accéder à ces grandeurs sont la microscopie électronique à balayage et en transmission, l'analyse chimique (EDX), la diffraction des rayons X et la rugosimétrie.

1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante pour obtenir des informations concernant à la fois l'état de surface, l'épaisseur, la morphologie et même la composition chimique des couches. Le microscope utilisé est un Philips XL 30 équipé d'un canon à effet de champ (FEG) permettant une accélération des électrons de 0,5 à 30 kV. L'analyse dispersive en énergie des électrons est effectuée à l'aide d'un détecteur EDAX. Les cartographies en éléments ont été effectuées à l'aide d'un microscope FEI Quanta 600 équipé d'un détecteur EDX.

Deux types d'observation ont été effectués :

- Surface
- Coupe transverse

Les échantillons pour les micrographies de surface ainsi que ceux pour les coupes transverses ont été préalablement coupés à la micro-tronçonneuse. Les échantillons pour les coupes transverses ont été enrobés sous vide et à froid afin de limiter le risque d'arrachage de la couche au cours du polissage.

Les couches d'oxydes formées étant isolantes, l'acquisition d'images est perturbée en raison de l'effet de charge. C'est pourquoi un dépôt d'une fine couche d'or de quelques nanomètres d'épaisseur est réalisé sur les échantillons polis préalablement à leur observation au MEB.

2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Quelques observations ont été réalisées en microscopie électronique à transmission. Pour ces observations, nous disposons :

- d'un MET Philips CM200 opérant à 200 kV (résolution de 0,27 nm point par point ; 0,14 nm en ligne) équipé de deux caméras CCD (rapide et HR) et d'un spectromètre de dispersion en énergie des photons-X (EDX).
- d'un MET Jeol ARM 200F cold FEG (TEM/STEM) corrigé en sonde. Ce MET permet de réaliser des images haute résolution dans les 2 modes TEM et STEM. La résolution en TEM est de 0,19 nm (point par point) ou 0,1 nm (en ligne). La résolution en STEM est de 0,08 nm à 200 kV. Le module STEM est

équipé d'un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) sensible au contraste chimique et d'un détecteur ABF (Annular Bright Field), sensible aux éléments légers. Il est aussi équipé de deux spectromètres de type EDX et EELS (pertes d'énergie des électrons transmis) et d'un filtre en énergie permettant de réaliser de l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM)⁵.

3. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance dont la source est un cristal de cuivre émettant un rayonnement X de longueur d'onde ($\text{Cu K}\alpha 1$) $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes sont interprétés à l'aide de la base de données EVA.

⁵ Seul l'EDX a été utilisé pour réaliser des cartographies d'éléments chimiques.

Chapitre IV : Caractérisation du passage en régime d'autorégulation

I. Introduction

Parmi les paramètres ayant une influence importante sur le précédé PEO, la forme du courant imposé revêt une importance particulière en raison à la fois des modifications des propriétés des micro-décharges et de celles des couches d'oxydes formées. Les travaux de Flore Jaspard-Mécuson *et al.* [17, 59, 67] ont permis d'identifier un « régime d'arc » qui se manifeste par l'apparition de décharges puissantes et un régime « d'autorégulation » (soft regime). Il a été montré que le régime d'autorégulation n'apparaît que si le rapport des quantités de charges anodiques (Q_P) et cathodiques (Q_N) reste inférieur à 1 ($Q_P/Q_N < 1$). Sous cette condition électrique particulière, le passage du régime d'arcs au régime d'autorégulation se manifeste au cours du traitement par une baisse significative de la tension anodique, associée à une quasi extinction des micro-décharges. Ces travaux précédents ne se sont toutefois pas intéressés réellement à la transition-même entre les deux régimes, en particulier pour ce qui concerne le matériau.

Ce chapitre a pour but, dans un premier temps, de caractériser la couche d'oxydes au moment du passage en régime d'autorégulation. Dans un second temps nous caractériserons les décharges apparaissant préalablement au régime d'autorégulation dans différentes conditions de demi-période cathodique.

II. Propriétés des couches d'oxydes

1. Conditions expérimentales

Afin de caractériser le passage du régime d'arcs au régime d'autorégulation pour ce qui concerne les couches d'oxydes élaborées, plusieurs traitements ont été menés sous des conditions électriques très différentes mais respectant tous la condition

d'apparition du régime d'autorégulation à savoir $Q_P/Q_N < 1$. Tous les traitements ont été interrompus volontairement au moment du passage en régime autorégulation.

Tous les résultats présentés ici ont été obtenus sur des échantillons Al2024 traités dans un électrolyte composé de 1 g.L^{-1} KOH et $1,65 \text{ g.L}^{-1}$ Na_2SiO_3 .

Les conditions électriques des différents traitements mis en œuvre sont résumées sur la figure IV-1. Nous avons fait varier la fréquence du courant de 100 à 900 Hz ainsi que l'amplitude du courant cathodique de 10 à 35 A (fig. IV-1). Le traitement dit « *intermédiaire* » correspond aux conditions électriques médianes à celles utilisées pour les autres traitements à savoir une fréquence du courant de 500 Hz et une amplitude du courant anodique de 22 A. Afin de pouvoir observer le passage en autorégulation, nous avons maintenu la valeur du rapport des charges positives sur négatives (Q_P/Q_N) égale à 0,89. Les formes d'onde du courant imposé sont représentées schématiquement sur les figures IV-2 & IV-3.

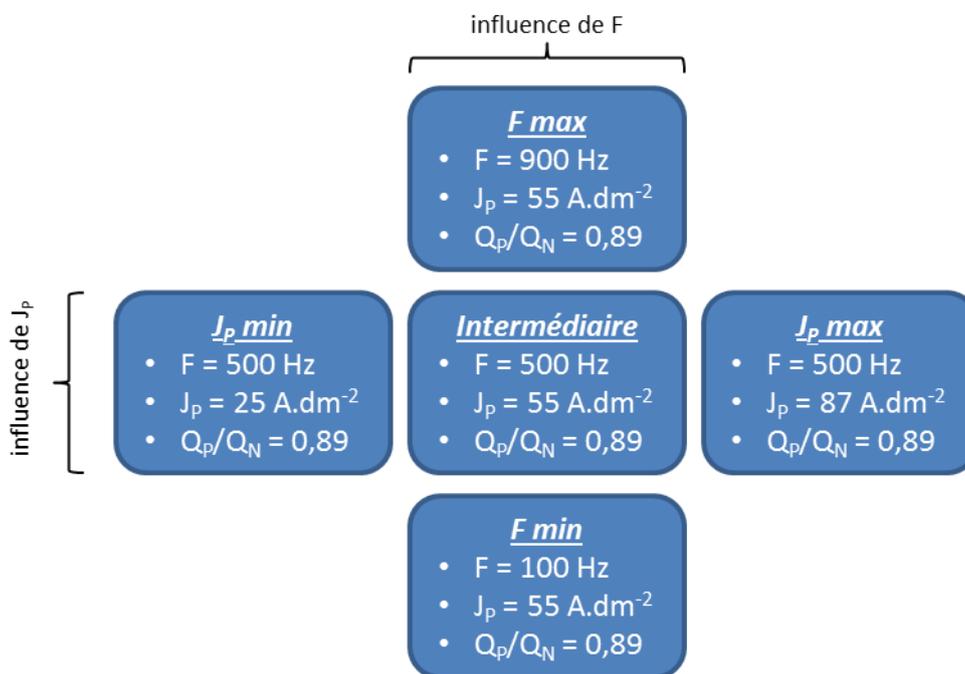


Figure IV-1 : Conditions électriques des traitements menés jusqu'à l'apparition du régime d'autorégulation.

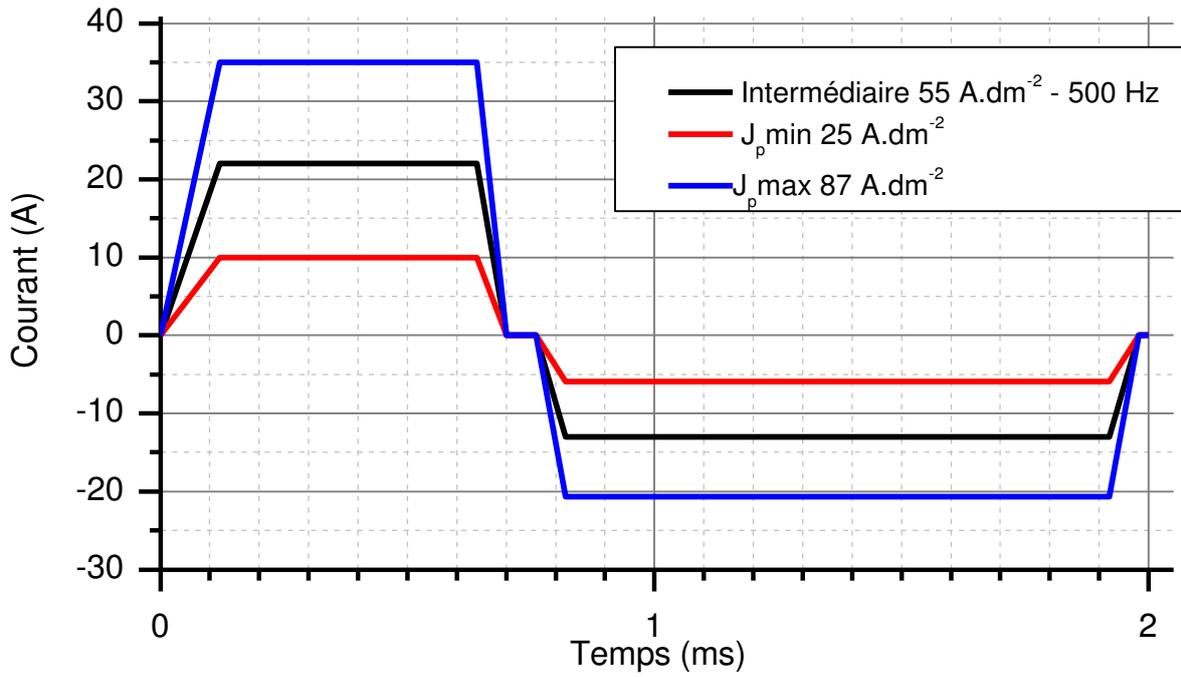


Figure IV-2 : Schéma des formes de courant *intermédiaire*, J_p min et J_p max ; les amplitudes de courant anodique et cathodique varient.

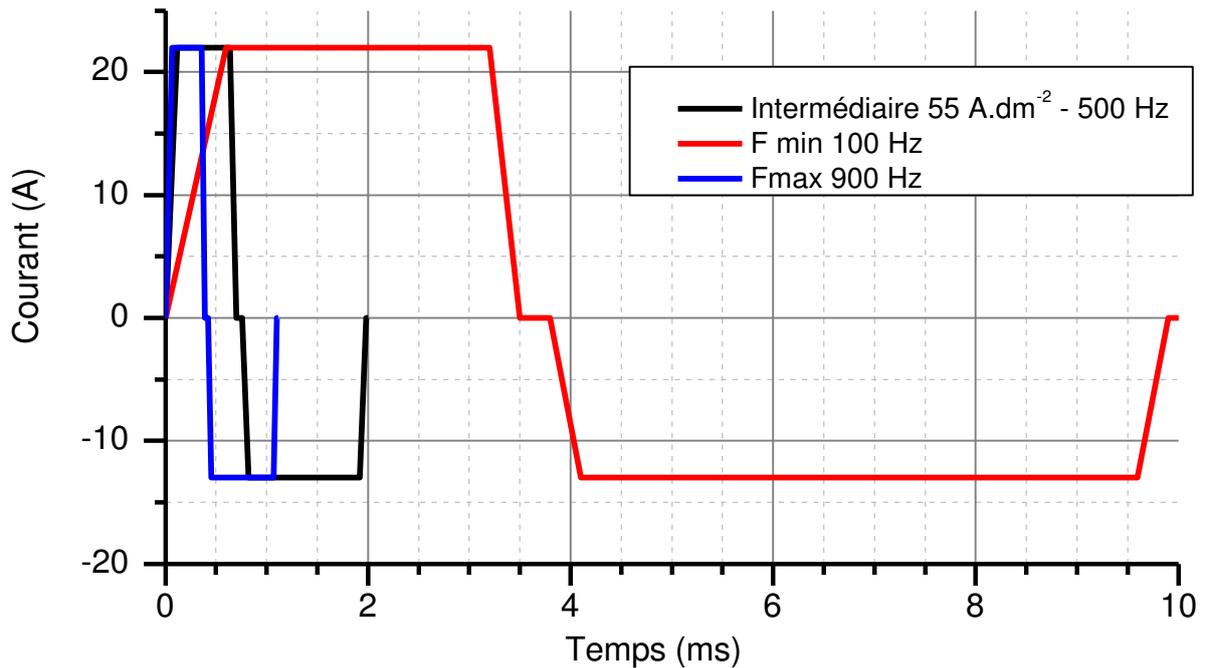


Figure IV-3 : Schéma des formes de courant *intermédiaire*, F_{min} et F_{max} ; la fréquence du courant varie.

Nous avons vu au chapitre II que le passage en autorégulation s'accompagnait d'une chute de tension (fig. II-23). L'évolution de l'amplitude de la tension anodique avec le temps de traitement met en évidence un passage progressif du régime d'arcs au régime d'autorégulation car la chute de tension s'étale sur une durée de plusieurs secondes.

L'observation visuelle de l'échantillon rectangulaire en cours du traitement montre également un passage spatialement différé dans le régime d'autorégulation. En effet, la quasi-extinction des micro-décharges, qui est une caractéristique visible du régime d'autorégulation, s'initie d'abord aux coins et aux bords de l'échantillon puis progresse vers le centre de celui-ci. Autrement dit, lorsque la zone 2 (fig. IV-4) du centre de l'échantillon bascule dans le régime d'autorégulation (nous l'appellerons la zone d'autorégulation), la zone 3 du bord de l'échantillon est déjà dans ce régime depuis quelques secondes (zone post-autorégulation) alors que la zone 1 subit toujours le régime d'arcs (zone pré-autorégulation). Prenant en compte toutes ces observations, il a été décidé d'interrompre le traitement lorsque la chute de la tension atteint son point d'inflexion c'est-à-dire au moment où la zone 2 du matériau bascule dans le régime d'autorégulation.



Figure IV-4 : Echantillon après traitement. Les zones 1, 2 et 3 correspondent respectivement à des zones pré-autorégulation, en cours de passage en autorégulation et post-autorégulation.

La figure IV-5 présente la variation du temps de passage du régime d'autorégulation (correspondant également au temps d'interruption du traitement) en fonction de la fréquence du courant et de l'amplitude du courant anodique. Conformément aux travaux de Melhem *et al.* [64] on voit que le passage en régime d'autorégulation arrive d'autant plus tôt que la fréquence et l'amplitude de courant sont élevées. Selon les conditions de traitements mises en œuvre dans cette étude, le temps de passage en autorégulation peut varier de 20 minutes pour l'amplitude de courant la plus élevée ($I_P = 35 A$) à 60 minutes pour l'amplitude la plus faible ($I_P = 10 A$).

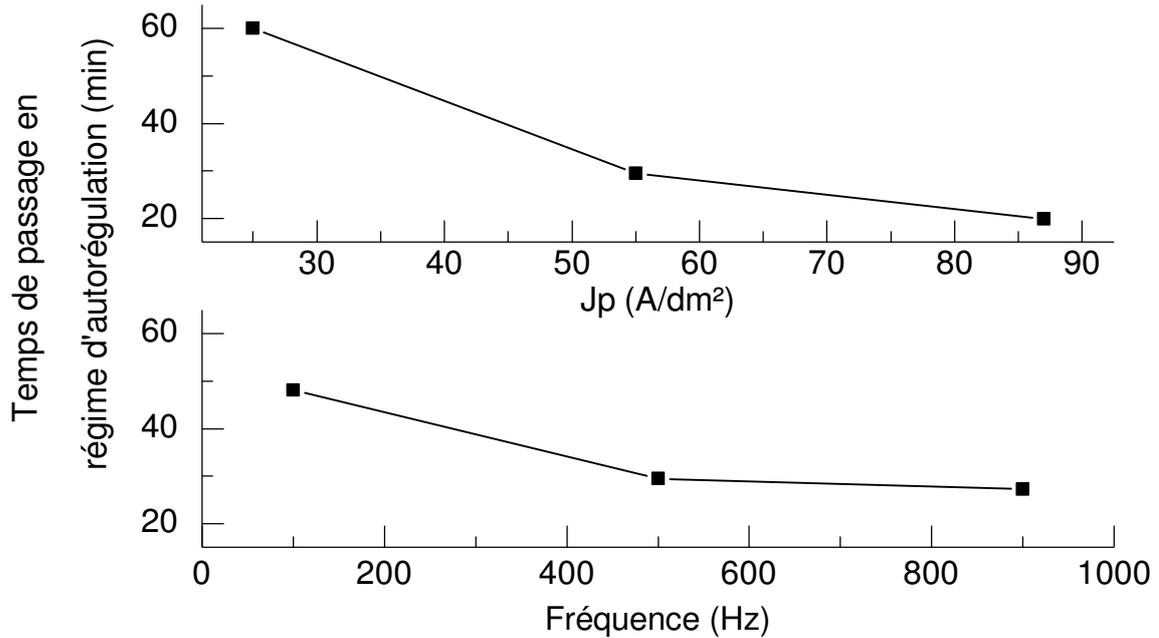


Figure IV-5 : Temps de passage en régime d'autorégulation selon la fréquence et l'amplitude de courant.

2. Morphologie des couches

i. Surface

L'observation en microscopie électronique à balayage de l'échantillon « *intermédiaire* » permet de voir l'apparition de pancakes à la surface de la couche (fig. IV-6a,b). Ces pancakes ont été identifiés comme étant le résultat de la présence d'arcs intenses qui entraînent la fusion locale du matériau qui se solidifie au contact de l'électrolyte. La présence de ces arcs laisse néanmoins des canaux de décharge qui vont induire une porosité importante.

Au moment du passage en autorégulation, on observe la croissance d'une phase spongieuse en surface des pancakes (fig. IV-6c). Des micrographies à plus fort grossissement montrent que cette phase spongieuse apparaît très légèrement sur la zone 2 (fig. IV-7a) et croît ensuite à mesure du passage en autorégulation (fig. IV-7b). La phase spongieuse croît préférentiellement autour des pancakes mais aussi sur les fissures présentes en surface de ceux-ci (fig. IV-7b,d). La figure IV-7d suggère que la phase spongieuse croît d'abord sous le pancake puis se développe ensuite à la surface de celui-ci. A un état d'autorégulation plus avancé, on voit que la phase spongieuse couvre

quasiment l'ensemble de la surface et que seuls quelques pancakes restent visibles (fig. IV-6d).

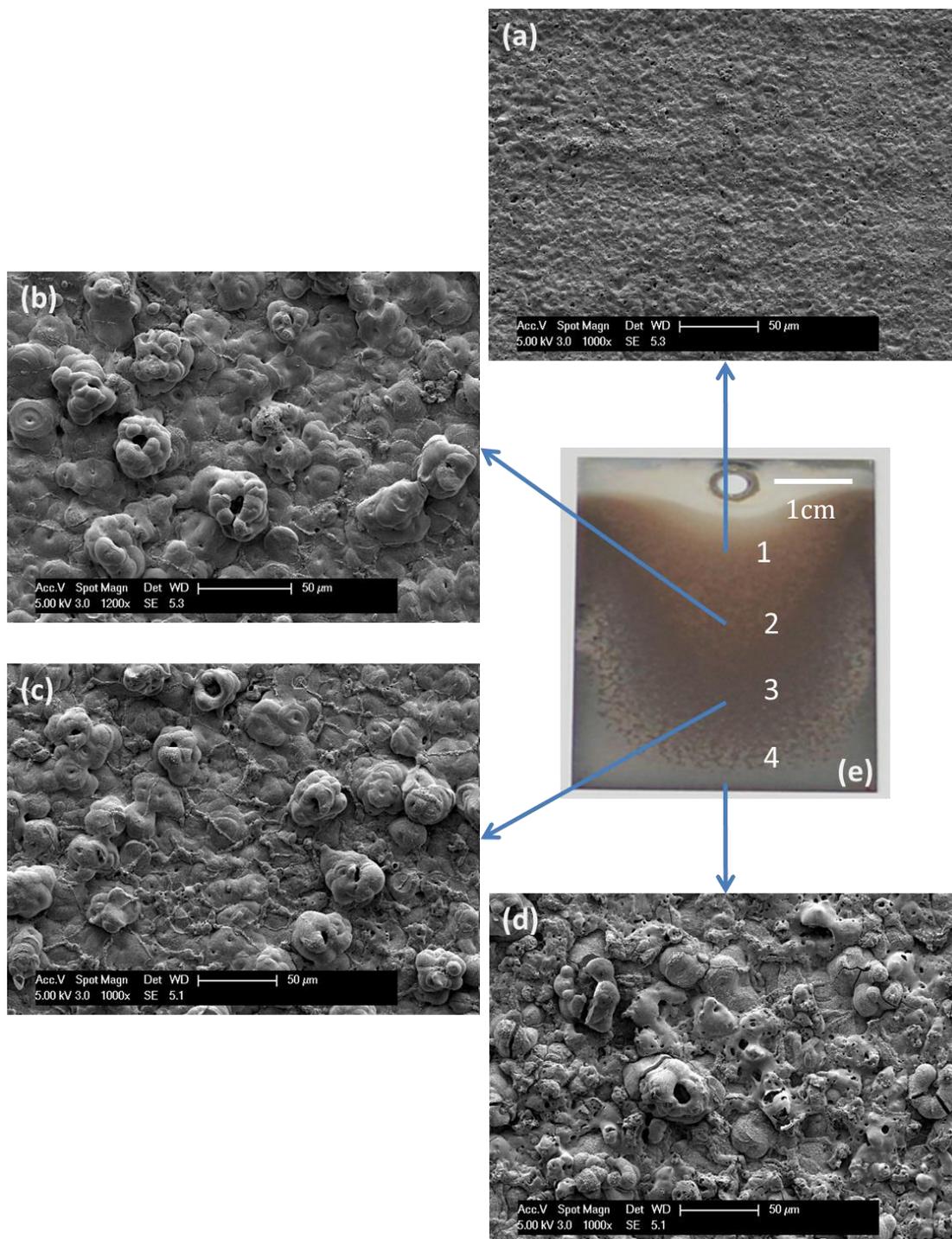


Figure IV-6 : Micrographies MEB de la surface de l'échantillon « intermédiaire » prises en différentes zones de l'échantillon repérées sur la photographie de l'échantillon.

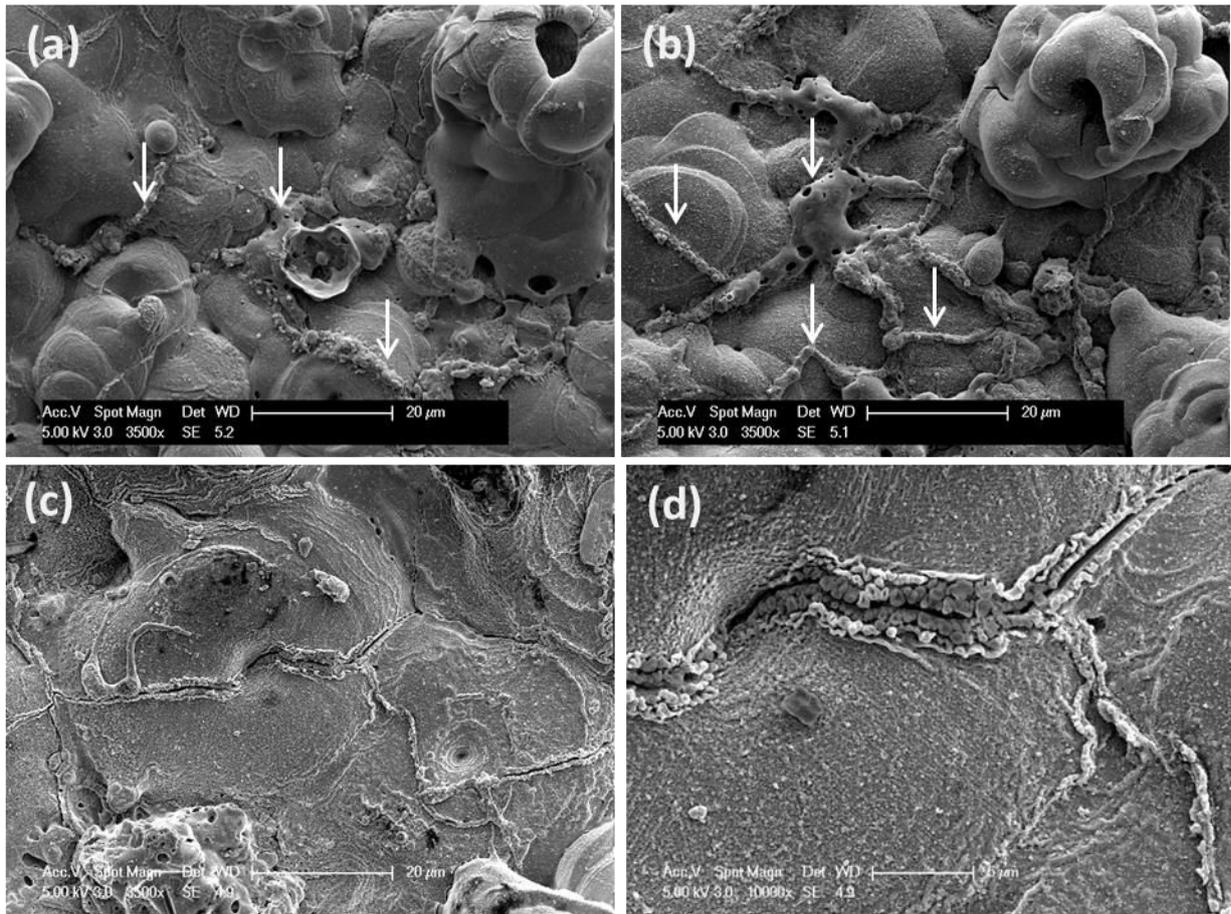


Figure IV-7 : Micrographies de surface des zones en cours de passage à l'autorégulation (zones b et c sur la fig. IV-6) sur l'échantillon « intermédiaire ». Les flèches indiquent les zones où apparaît la couche spongieuse.

Les observations de la zone de passage en autorégulation dans différentes conditions permettent de voir que cette phase spongieuse apparaît quelle que soit la forme du courant imposé (fig. IV-8). De plus on observe, quel que soit le traitement, la présence de pancakes de diamètre allant de 10 à 30 μm et celle de phase spongieuse à la périphérie des pancakes et au niveau des fissures. Il apparaît que ces colonies de phase spongieuse sont d'autant plus volumineuses (fig. IV-b,d) que le passage en régime d'autorégulation apparaît tôt (F_{max} et J_p_{max}). Cette différence peut s'expliquer par le fait que ces conditions sont connues pour permettre une cinétique de croissance de couche plus rapide.

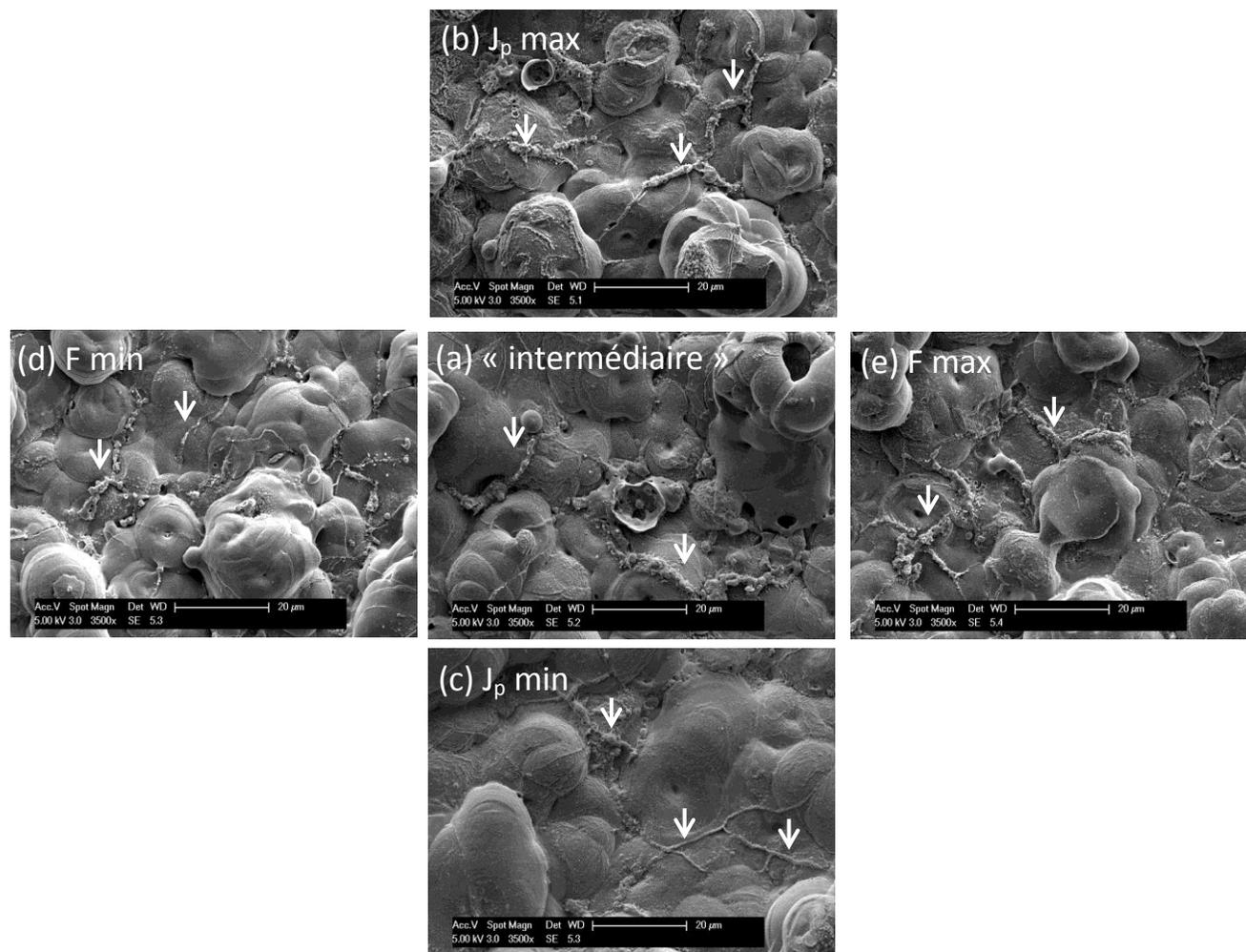


Figure IV-8 : Micrographies MEB de surface sur les zones (2) de passage en autorégulation pour différentes conditions de traitement.

ii. Coupe

Les micrographies en coupe (fig. IV-9) montrent que, préalablement au passage en régime d'autorégulation, les couches contiennent des porosités de taille importante (fig. IV-9, $x=0$ mm, $x=5$ mm). En comparant les micrographies en coupe à celles de surface (fig. IV-6b) on peut supposer que ces porosités sont dues à la présence d'arcs de forte puissance et de grande dimension.

Lors du passage en régime d'autorégulation (fig. IV-9, $x = 10$ mm) les porosités sont progressivement rebouchées. Ensuite (fig. IV-9, $x = 15$ mm, $x = 25$ mm) la phase spongieuse semble croître aussi autour des pancakes et rend la couche plus homogène. Il semble aussi que le passage en régime d'autorégulation permette la formation de couches plus épaisses.

Le fait que la phase d'autorégulation croisse d'abord à l'intérieur des porosités présentes sous les pancakes laisse penser que cette phase spongieuse va créer des fissures autour et à travers des pancakes. Une fois les porosités remplies de phase spongieuse, celle-ci va continuer à se développer à travers les fissures des pancakes. Cette assertion est soutenue par la figure IV-10 qui représente la topographie de surface d'un pancake dans une zone passée en régime d'autorégulation. On voit en effet que la phase spongieuse se répartit le long de la fissure traversante et au niveau du canal de décharge. Des mécanismes de croissance de couche lors du régime d'autorégulation seront proposés au paragraphe suivant.

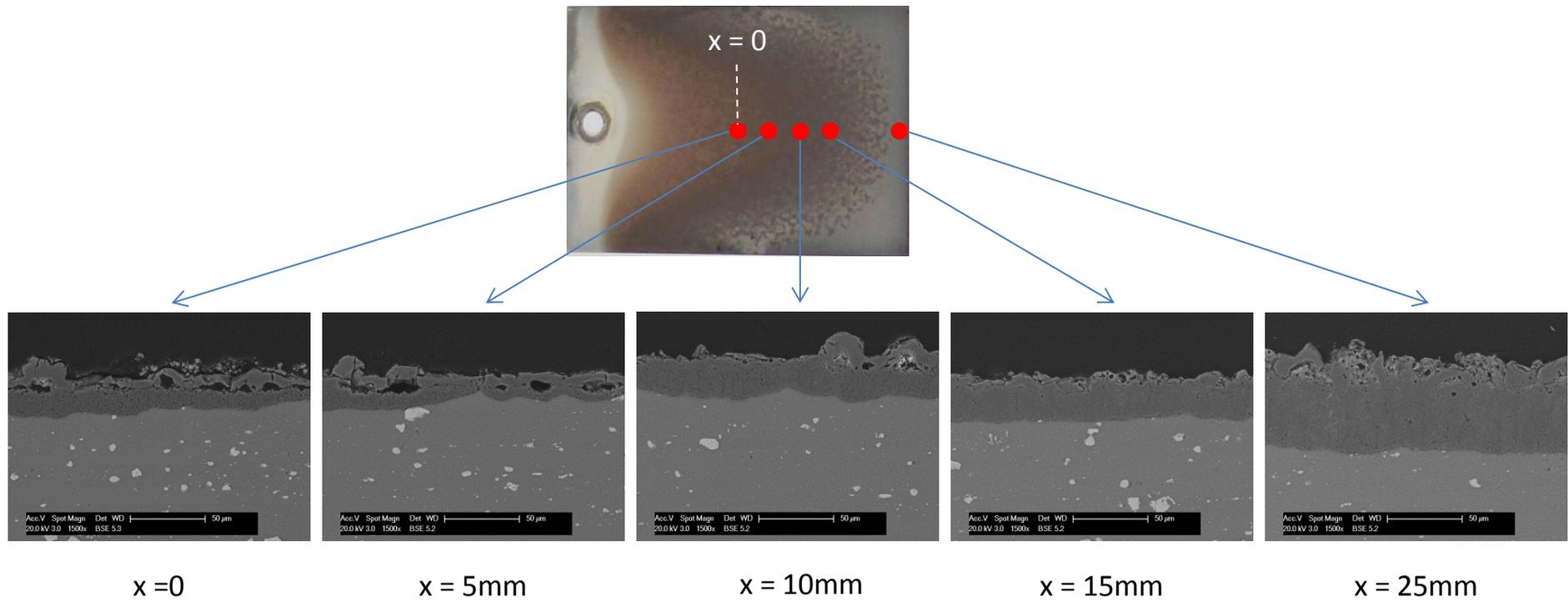


Figure IV-9 : Micrographies MEB de coupes transverses à différentes positions de l'échantillon « *intermédiaire* ».

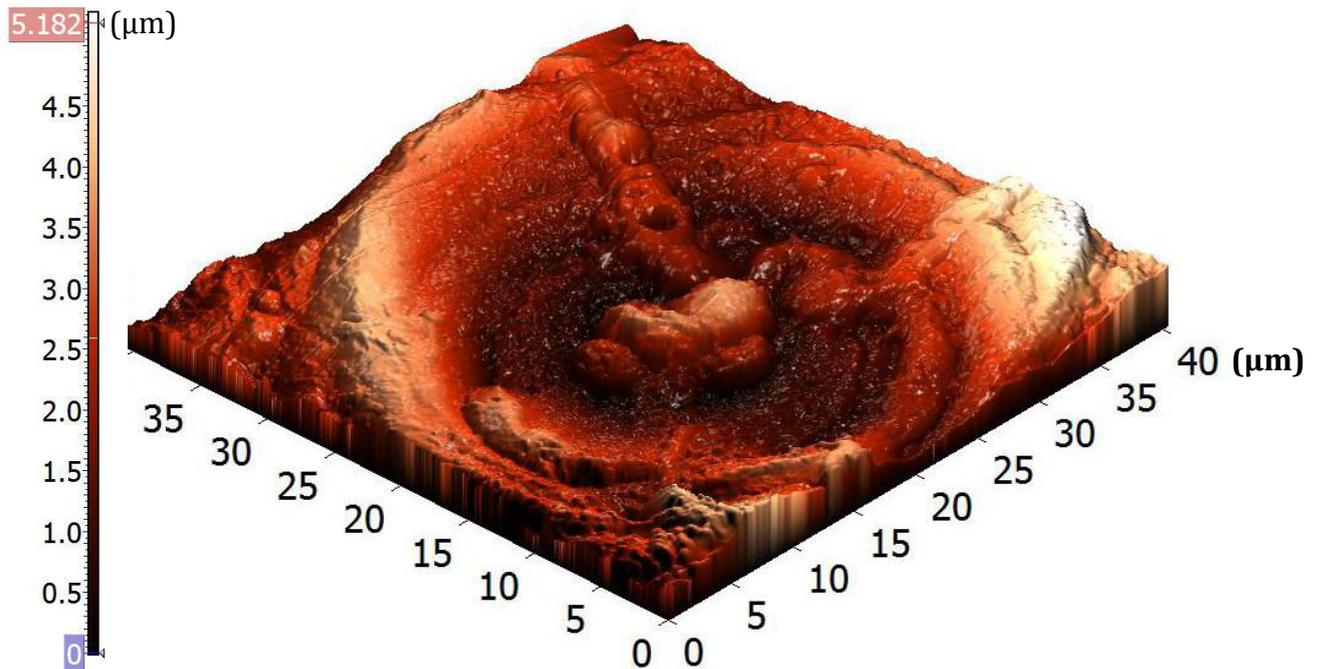


Figure IV-10 : Topographie mesurée en microscopie à force atomique.

3. Composition des couches

i. Composition élémentaire

L'analyse des éléments par dispersion en énergie des photons X (EDX) nous donne une information qualitative sur la composition chimique des couches d'oxydes formées. Conformément aux résultats de la littérature [98] la morphologie en pancakes est principalement composée d'aluminium et d'oxygène (fig. IV-11a). La phase spongieuse est, quant à elle, riche en éléments provenant de l'électrolyte, tels que le sodium, le silicium, le potassium et l'oxygène (fig. IV-11b,c). On remarque aussi la présence de cuivre, celui-ci étant l'élément d'alliage principal de nos échantillons (Al2024). La présence d'or est due à la métallisation des échantillons préalable à l'observation en microscopie électronique. Bien que l'électrolyte soit préparé à base d'eau désionisée, une présence de calcium résiduel est néanmoins possible. Ce calcium se retrouve en faible quantité à la surface des couches, préférentiellement dans la phase spongieuse.

La figure IV-11b montre que la morphologie spongieuse, dont nous suggérons la croissance depuis les cavités des pancakes vers la surface, est une structure riche en éléments du bain. La figure IV-11c confirme la présence de phase spongieuse au niveau de la fissure du pancake.

La répartition des éléments chimiques dans l'épaisseur de la couche est donnée sur les cartographies EDX de la figure IV-12. Ces cartographies ont été réalisées dans la zone 3 de post-autorégulation de l'échantillon « *intermédiaire* ». Elles permettent de voir que l'aluminium et l'oxygène sont présents dans toute l'épaisseur de la couche d'oxydes, aussi bien dans la couche poreuse externe que dans la couche interne plus compacte. Les trente premiers microns de la couche (en partant de l'interface substrat-couche) sont même exclusivement constitués de ces deux éléments. A partir de 30 μm on commence à observer la présence de cuivre de façon assez hétérogène.

La présence des autres éléments de l'électrolyte, sodium, silicium et potassium se limite aux quelques microns de l'interface extérieure. Les travaux de Melhem [2] ont montré que pour des temps de traitements supérieurs au temps de passage en autorégulation, la surface de l'échantillon est principalement composée de phase spongieuse riche en éléments du bain. La figure IV-11 permet de voir que la présence de cette phase d'autorégulation se limite aux quelques premiers microns de la surface.

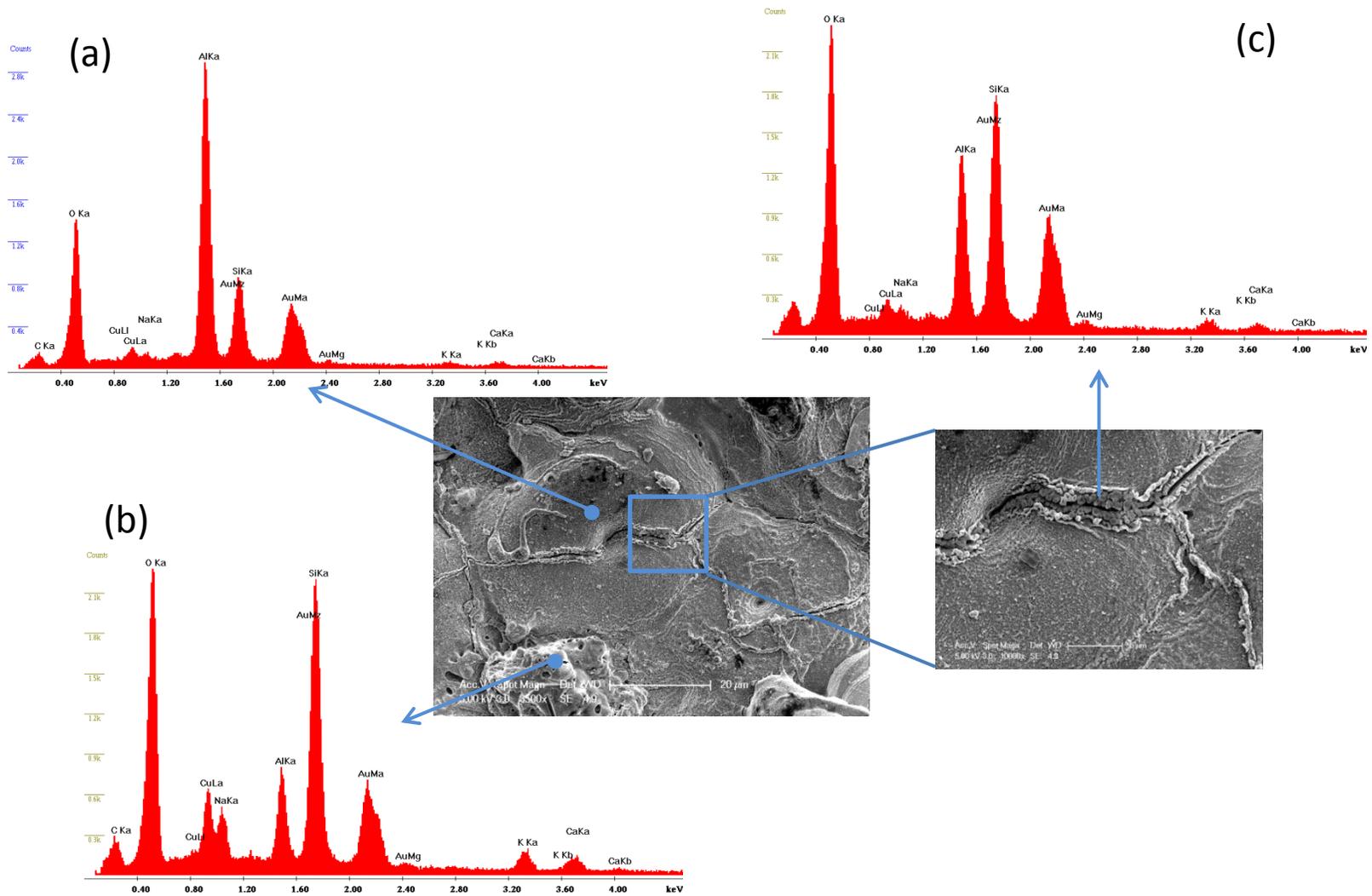


Figure IV-11 : Spectres EDX effectués (a) sur un pancake, (b) sur la zone spongieuse autour d'un pancake et (c) sur la phase spongieuse à l'intérieur d'une fissure.

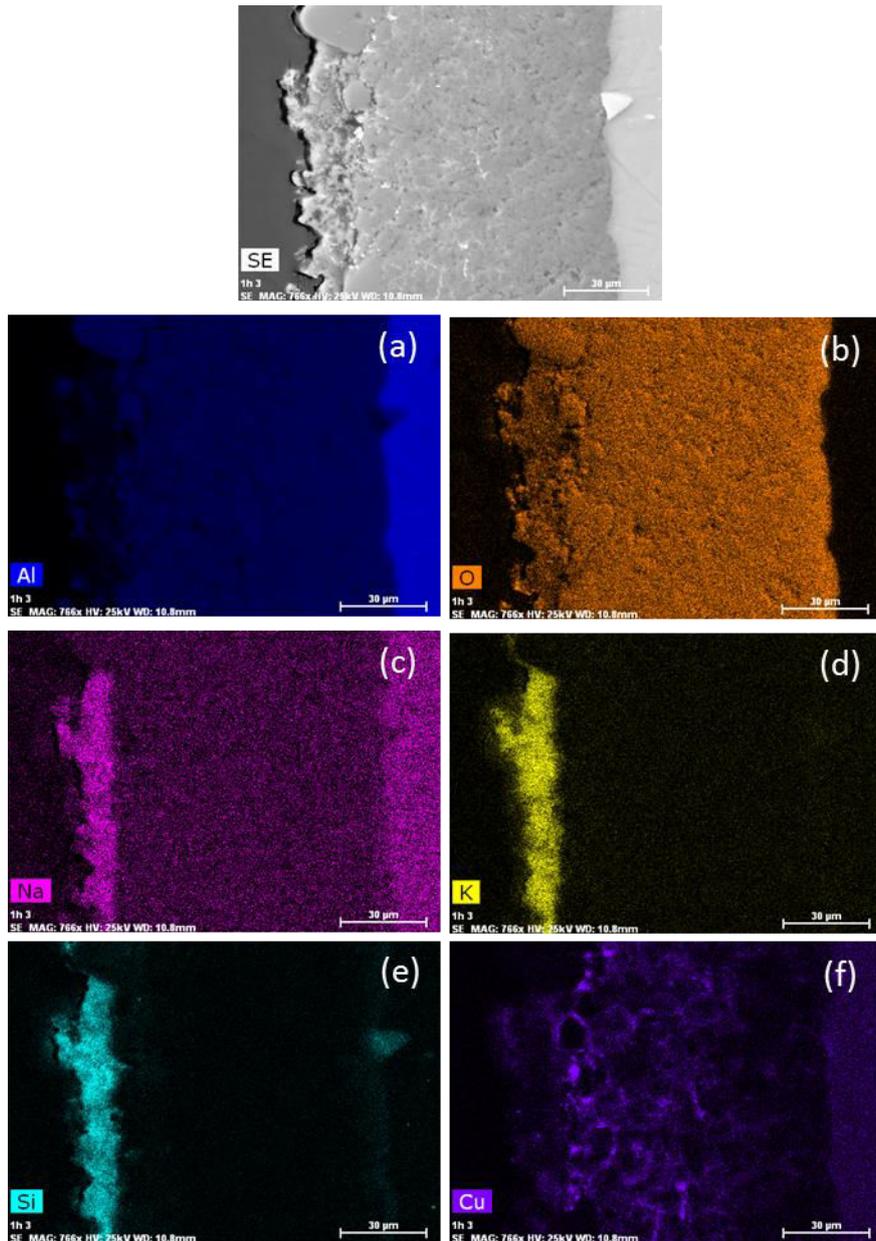


Figure IV-12 : Cartographies EDX effectuées en coupe d'une couche réalisée en régime d'autorégulation.

ii. Composition cristallographique

L'analyse cristallographique des couches permet d'affirmer que les couches d'oxydes d'aluminium sont majoritairement cristallisées dans les formes α et η de l'alumine Al_2O_3 . Cu_2O est également présent dans la couche externe.

La présence sur tous les diffractogrammes (fig. IV-13) du pic de diffraction de l'aluminium montre que nous avons analysé toute l'épaisseur de la couche. La baisse

d'intensité de ce pic au fur et à mesure que l'on s'approche du bord de l'échantillon montre que l'épaisseur de la couche augmente. Dans les zones 1 et 2, qui ne sont pas passées en régime d'autorégulation, la couche semble être exclusivement composée de phase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Au moment du passage en régime d'autorégulation (zone 3) un pic d'alumine α apparaît légèrement puis augmente à mesure que l'on analyse des zones plus avancées dans le régime d'autorégulation (zones 4 et 5).

Selon Yerokhin *et al.* [66] il est possible d'estimer les proportions respectives de phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ à l'aide du rapport d'intensité des pics de diffraction (113) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et (400) de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fig. IV-14). Il apparaît alors que la proportion volumique de phase alpha est faible et de l'ordre de 7% avant le passage en régime d'autorégulation. Cette proportion de phase alpha augmente à partir du passage en régime d'autorégulation (9% en zone 3) puis après l'autorégulation pour atteindre une valeur proche de 20%. L'augmentation du pourcentage de phase alpha semble donc être un indicateur du passage en régime d'autorégulation. Nous avons vu précédemment que l'apparition d'une phase spongieuse, riche en éléments du bain (Na, K, Si), en surface de l'échantillon est aussi un marqueur du passage en autorégulation.

Cependant l'analyse par diffraction des rayons X n'a pas permis d'identifier la présence d'une phase pouvant correspondre à cette composition. Dans ce cas, deux hypothèses sont possibles ; soit la phase spongieuse ne représente qu'une faible proportion de la couche, soit cette phase n'est pas cristallisée et donc ne diffracte pas. La figure IV-12 a permis de voir que la phase spongieuse, n'est certes pas majoritaire dans les couches, mais sa présence est suffisamment importante pour que celle-ci diffracte si elle était cristallisée. Il apparaît donc plus probable que la phase spongieuse soit une phase amorphe.

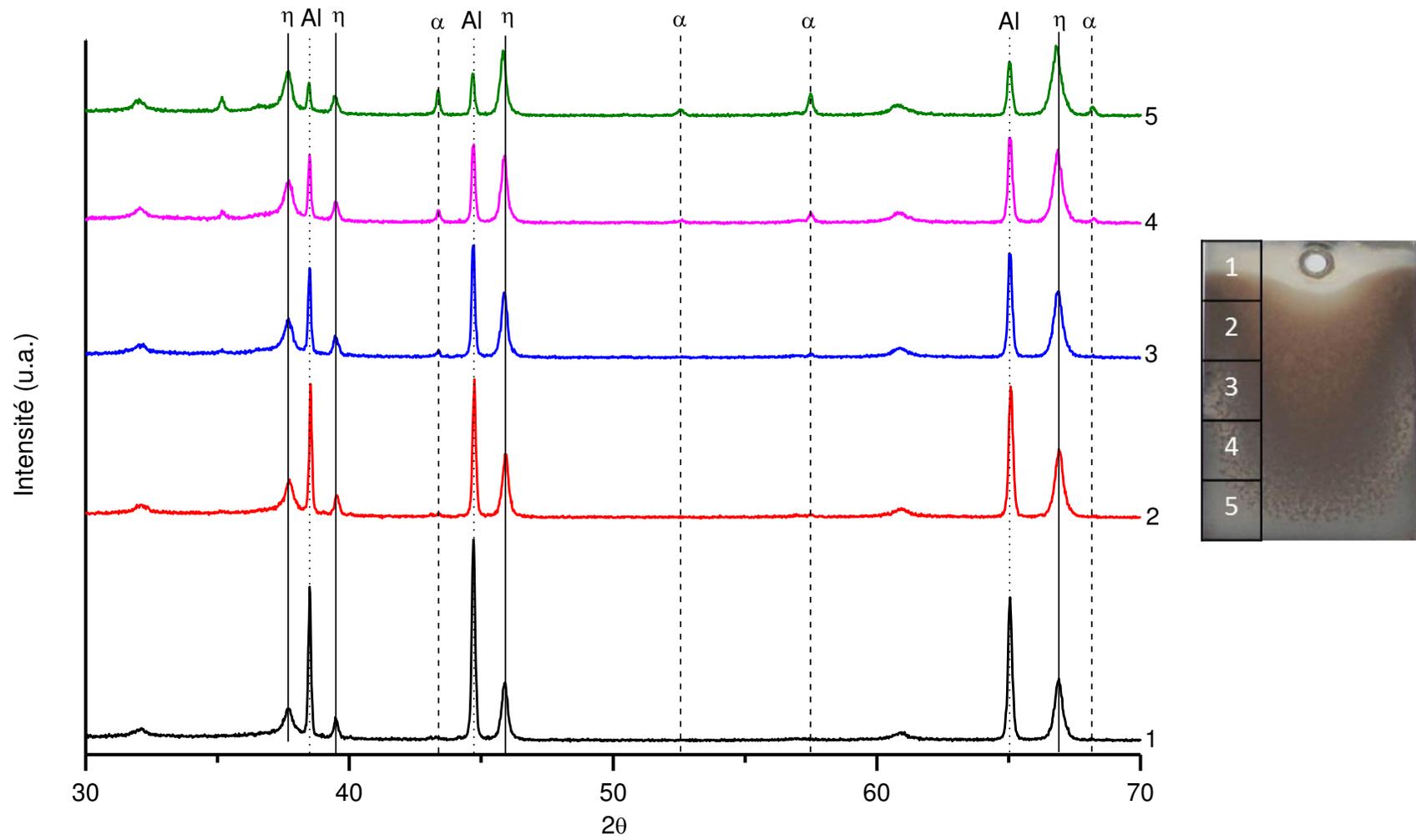


Figure IV-13 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur différentes zones de l'échantillon « *intermédiaire* ».

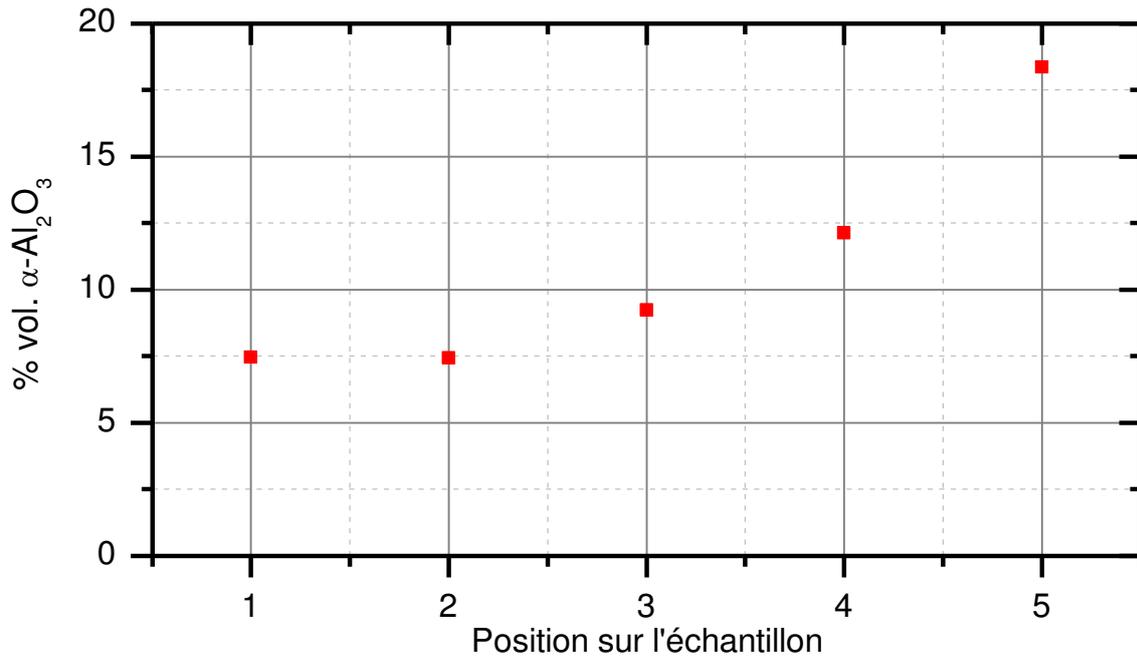


Figure IV-14 : Rapport volumique de la phase α -Al₂O₃ par rapport à la phase η -Al₂O₃. Les positions (axe des abscisses) sont précisées sur la figure IV-13.

iii. Caractérisation en microscopie électronique en transmission

Des analyses par microscopie électronique en transmission ont été récemment réalisées sur un échantillon « *intermédiaire* ». Afin d'effectuer de telles analyses une lame mince (~ 100 nm d'épaisseur) a été préparée par faisceau d'ions focalisés (FIB). La lame a été extraite perpendiculairement à la surface de l'échantillon, à la verticale du centre d'un pancake. La ligne de coupe est représentée sur la figure IV-15a. On notera sur la figure IV-15b que la partie gauche de la lame mince est proche d'un canal de décharge alors que la partie droite est à la limite extérieure du pancake. Les analyses en diffraction n'ont permis d'identifier que la phase η -Al₂O₃. La présence majoritaire d'alumine η est cohérente avec les diffractogrammes de rayons X obtenus après analyse de la couche entière, et l'absence d'alumine α peut se justifier par le fait que la lame ne représente que la première dizaine de microns de la profondeur de la couche. Ainsi cette partie est refroidie plus fortement par l'électrolyte, ce qui l'empêche d'atteindre la température de transition allotropique vers la phase α -Al₂O₃. Nous verrons ce point plus en détail dans le chapitre VI.

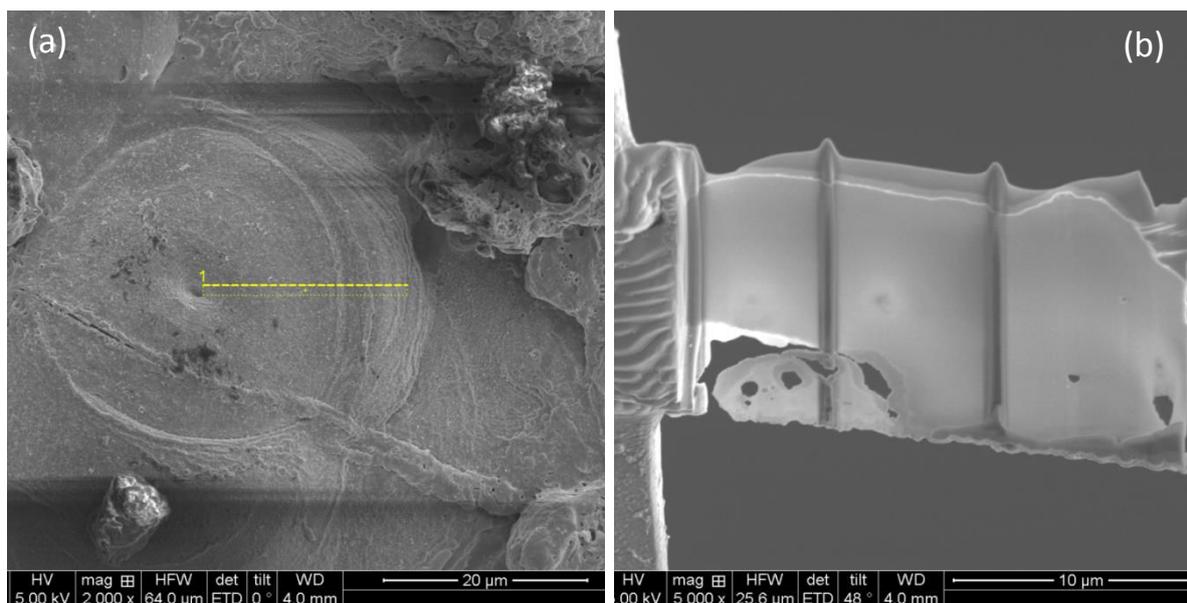


Figure IV-15 : Micrographie de surface d'un échantillon traité (a) sur laquelle apparaît la ligne de coupe sélectionnée pour la réalisation d'une lame mince (b) par faisceau d'ions focalisés.

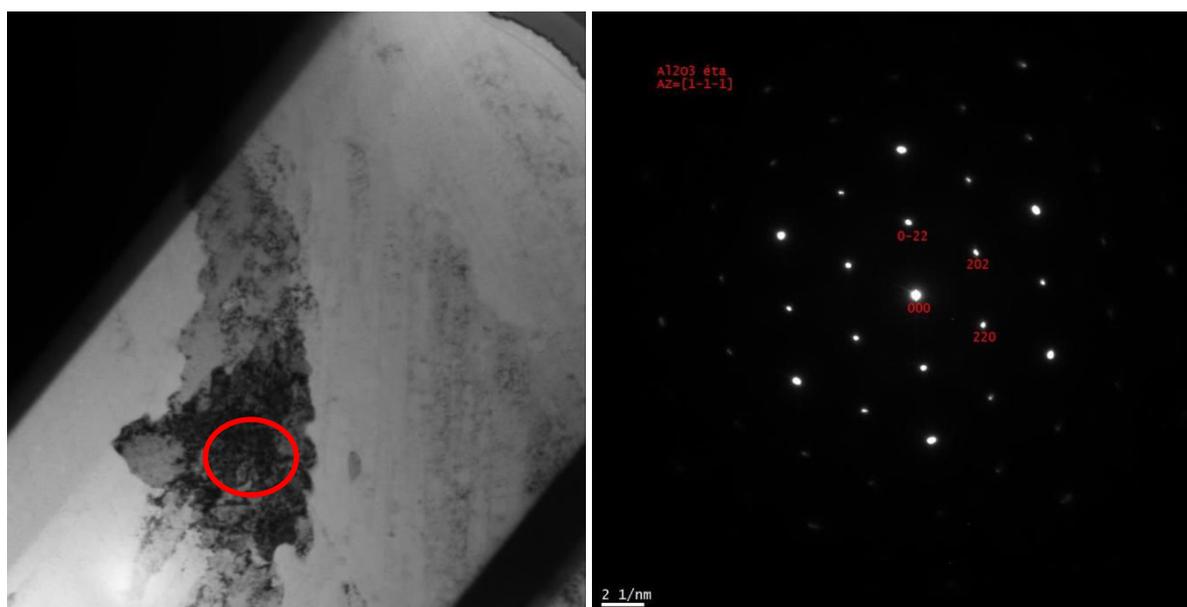


Figure IV-16 : Micrographie électronique en transmission (a) et cliché de diffraction des électrons associé (b) effectués sur un échantillon « intermédiaire ».

Les images en haute résolution (fig. IV-17b) montrent qu'à gauche de l'image (dans le pancake) les atomes sont ordonnés (*i.e* matière cristallisée) alors qu'à droite les atomes sont désordonnés et montrent un aspect dit de « peau d'orange » typique d'une phase amorphe (fig. IV-17b).

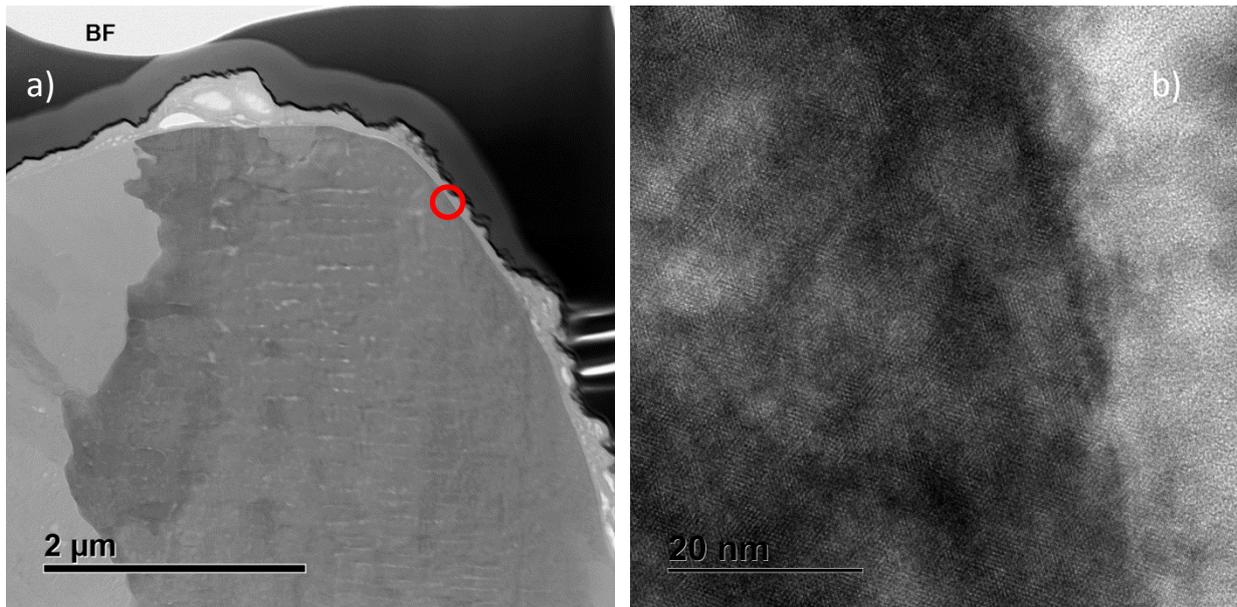


Figure IV-17 : Micrographie électronique en transmission en bordure extérieure de pancake (a) et micrographie en ultra haute résolution de l'interface entre le pancake et la phase spongieuse(b).

A l'intérieur de la phase pancake on observe la présence de lignes régulières ayant toutes la même orientation au sein d'un même grain (fig. IV-17a). En revanche les orientations varient d'un grain à l'autre. Ces lignes font environ 10 nm d'épaisseur et sont distantes d'une centaine de nanomètres. Ces dimensions pourraient laisser penser qu'il s'agit de porosité au sein de la couche étant donné que l'ordre de grandeur de ces objets est comparable à celui des porosités dans les couches PEO selon Clyne *et al.* [56]. Cependant l'imagerie à elle seule ne permet pas de statuer sur le fait qu'il s'agisse de porosité ou d'une autre phase.

Les cartographies EDX ont tout d'abord permis de voir que la couche spongieuse, caractéristique du passage en autorégulation, est principalement composée de Si et O avec la présence plus faible de Mg, Na et Ca (fig. IV-18). Les spectres EDX ont permis d'établir que le rapport atomique Si sur O est de l'ordre de 1 pour 2 ce qui incite à penser que la phase en question est de stœchiométrie SiO_2 .

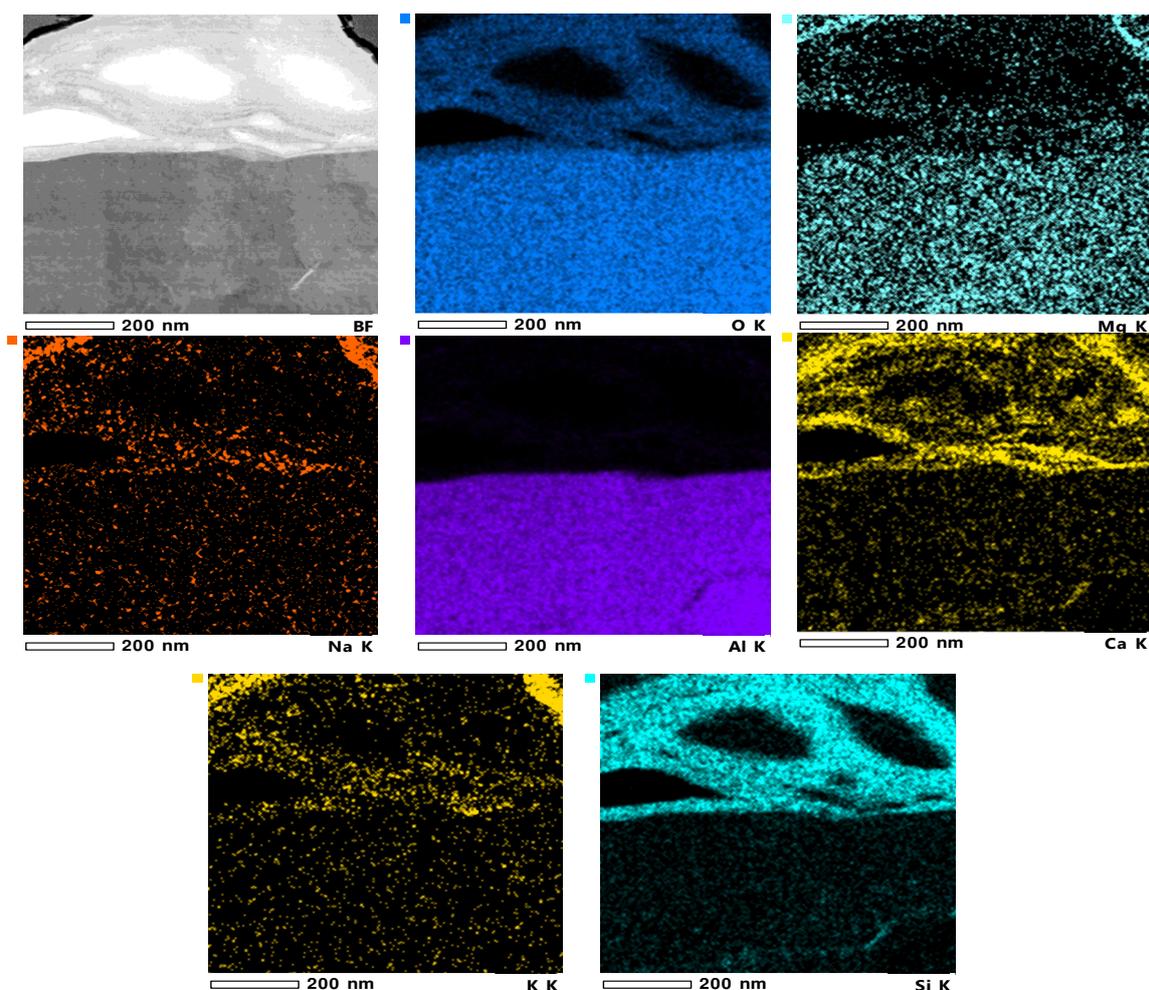


Figure IV-18 : Micrographie et cartographie en éléments chimiques de la zone spongieuse sur une phase pancake.

La cartographie menée sur la zone pancake (fig. IV-19) montre qu'il existe un signal au niveau des lignes et donc qu'il ne s'agit pas de porosités. Cependant pour des faibles niveaux d'intensités d'un élément, proche de celle du bruit, l'échelle de couleur peut parfois laisser penser qu'un élément est présent alors que son niveau d'intensité ne dépasse pas ou peu le bruit. Ce point peut fortement fausser les interprétations. Pour pallier ce problème, nous avons décidé de cartographier une zone où la zone spongieuse de surface était présente. Ainsi les échelles des éléments Si, Na et K seront suffisamment larges pour que l'interprétation de la présence ou non de ces éléments soit certaine. De plus chaque pixel de l'image représente un spectre EDX, qu'il est ensuite possible d'extraire. Grâce à la cartographie de la figure IV-19 nous avons pu établir que les lignes parallèles sont des zones de composition quasiment identique à celle de la phase spongieuse en surface. On notera simplement l'absence de sodium dans les lignes à l'intérieur du pancake.

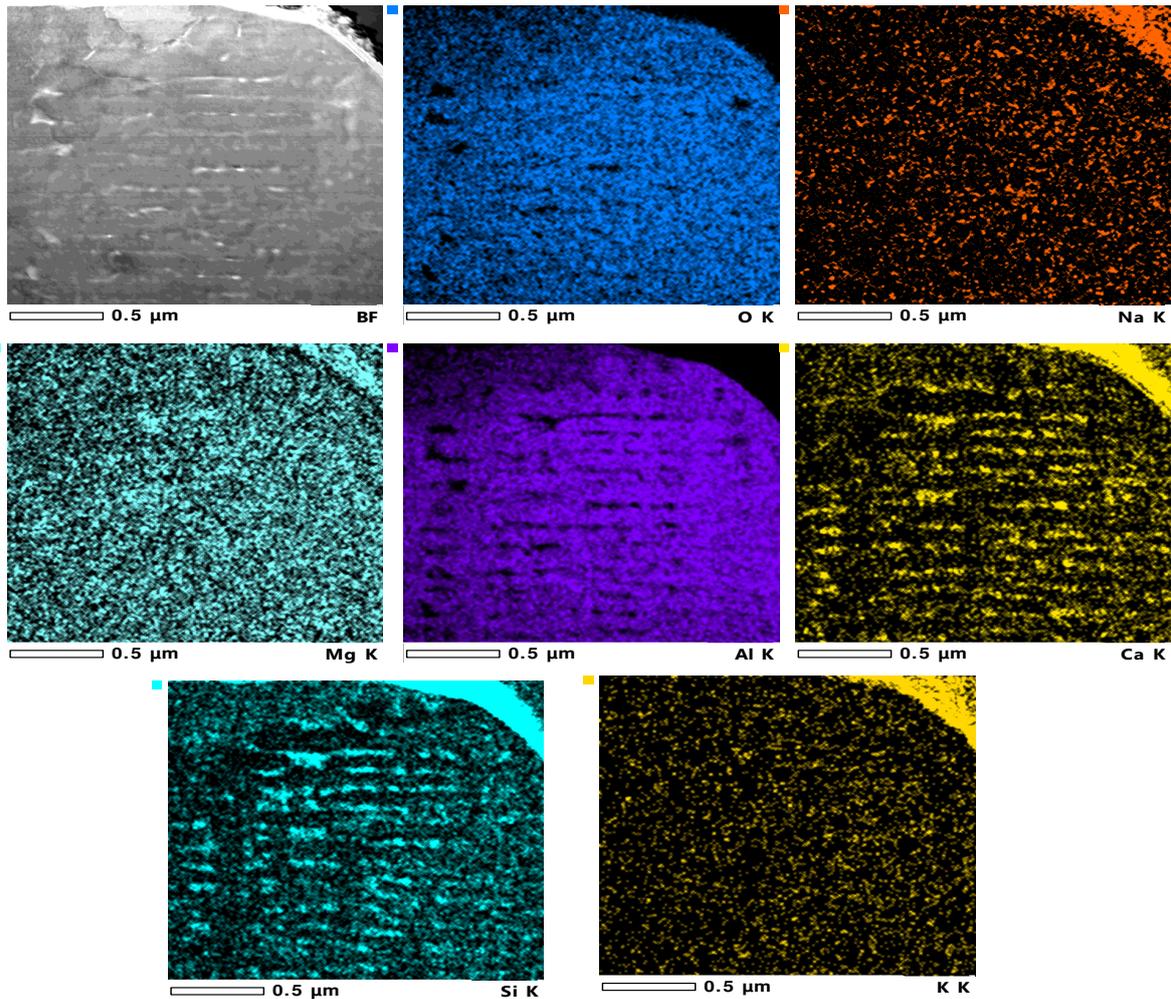


Figure IV-19 : Micrographie et cartographie en élément de la phase pancake avec une phase spongieuse déposée en haut à droite des images.

A notre connaissance aucune étude n'avait montré une telle structure pour des revêtements PEO. Bien qu'il reste une quantité importante d'études à mener sur le sujet, ce résultat permet de proposer un mécanisme de croissance des couches au moment du passage en autorégulation (fig. IV-20).

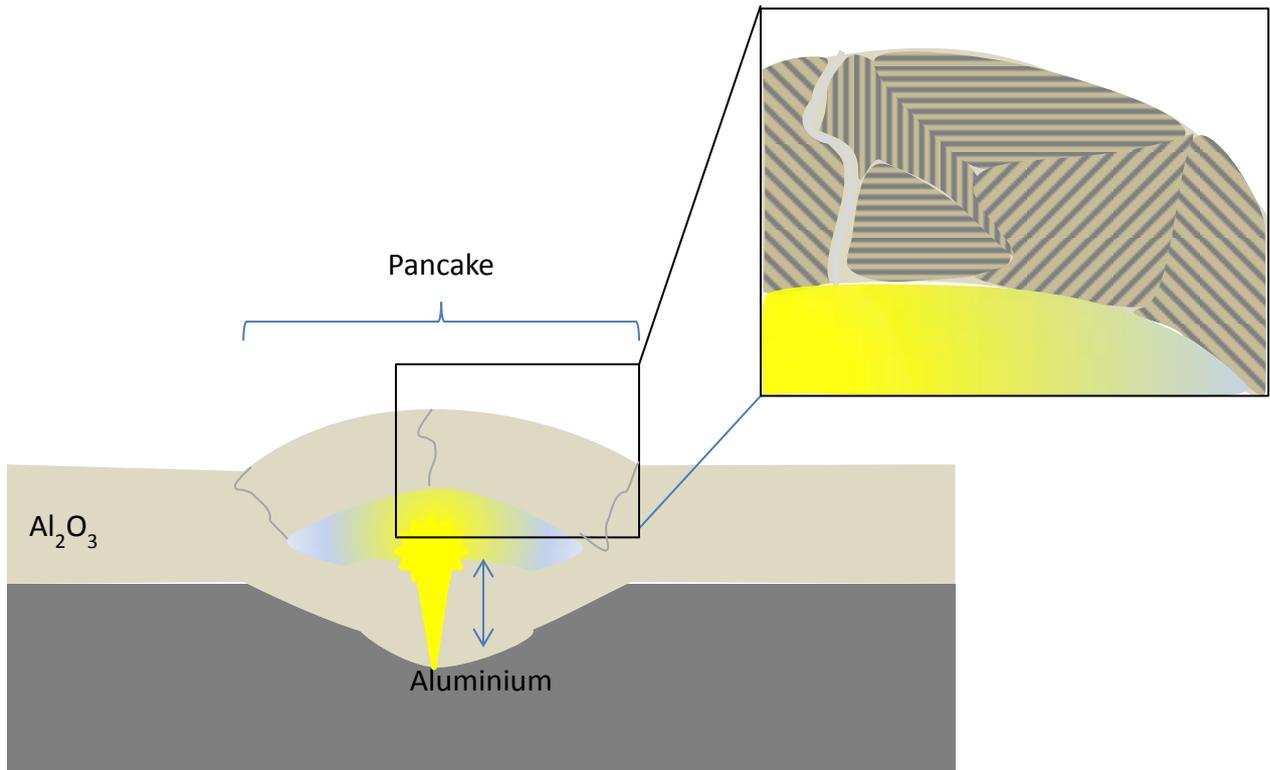
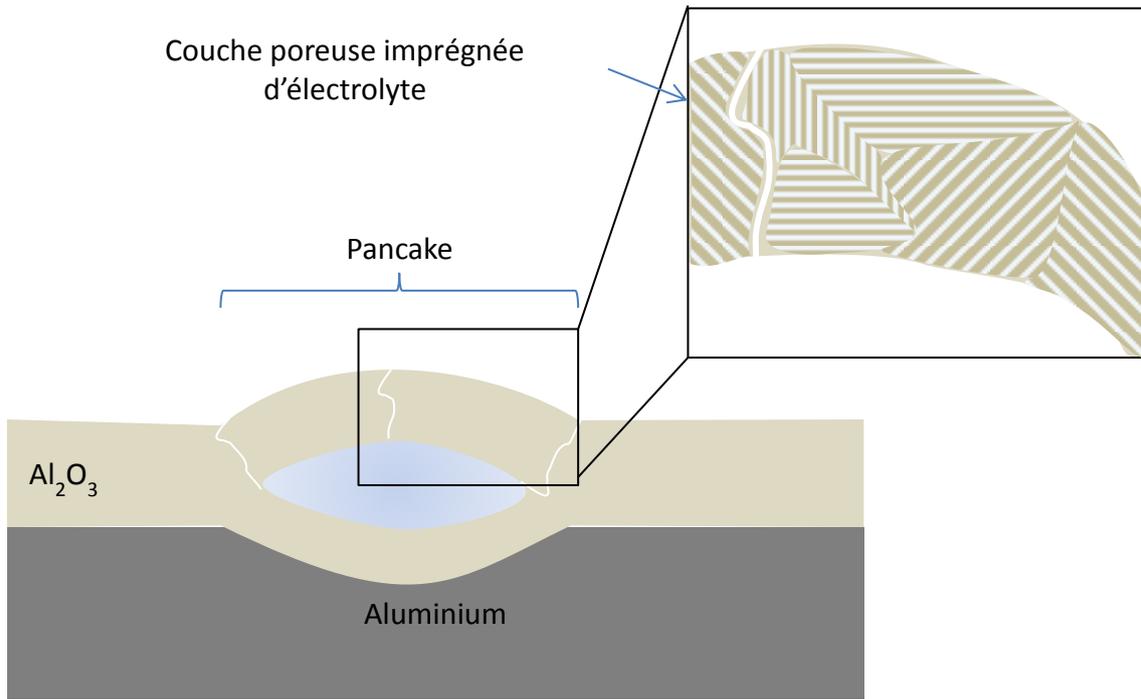
Dans un premier temps du traitement les micro-décharges mènent à la formation de pancakes et ont pour effet de faire croître la couche à la fois vers le substrat et vers l'extérieur laissant une cavité de plusieurs microns de large en milieu de couche (fig. IV-20a). Le modèle de Hussein [73] suggère que ces cavités se trouvent entre les pancakes. Cependant la lame FIB montre bien qu'une cavité existe sous le pancake (fig. IV-15b). Les travaux de Clyne *et al.* [56] ont montré qu'il existe un réseau de porosités nanométriques au sein des couches PEO. On peut supposer qu'une solidification rapide

de l'alumine induise des contraintes importantes dans la couche. Ces contraintes peuvent entraîner la formation de porosités orientées dans la même direction et avec une distance entre elles similaires (fig. IV-20a).

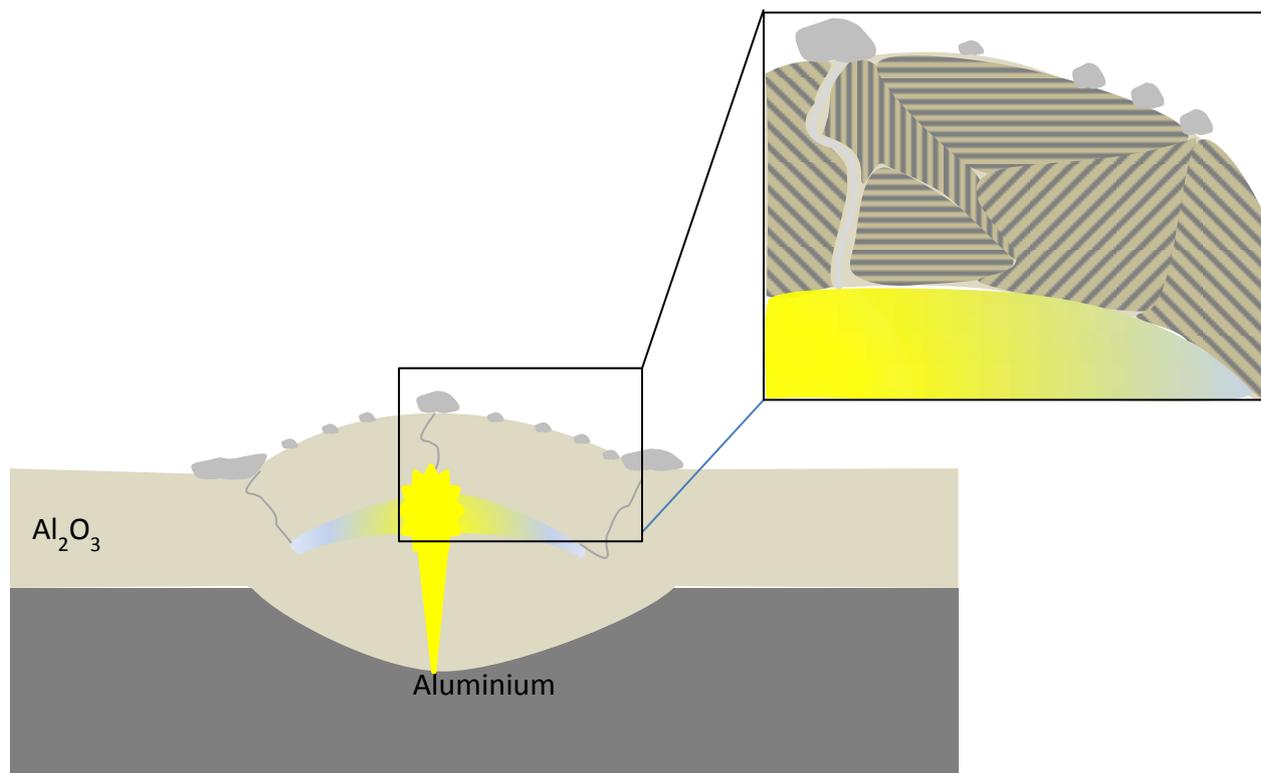
Une fois que le régime d'autorégulation est établi, le claquage se produit entre la partie basse de la couche et le substrat, c'est-à-dire dans la cavité (fig. IV-20). Cela a pour conséquence de colmater progressivement la cavité tout en permettant simultanément la poursuite de l'oxydation vers le substrat. Aussi, en raison de l'augmentation locale de température et de pression due à la décharge, les éléments du bain piégés dans le réseau de porosités nanométrique vont précipiter dans les pores (fig. IV-20b) sous la forme de silice SiO_2 contenant un niveau important d'impureté tel que sodium, potassium calcium provenant du bain. On observe ainsi que les pancakes sont en fait un empilement d'une couche d' Al_2O_3 d'environ 100 nm d'épaisseur et d'une couche d'une dizaine de nanomètres de SiO_2 (fig. IV-18).

A mesure que le traitement progresse, la phase de silice va commencer à émerger à la surface du pancake, d'abord par les fissures et aussi par les porosités (fig. IV-20c). Dans le même temps la cavité est de plus en plus étroite et la couche croît de plus en plus vers le substrat (fig. IV-20c).

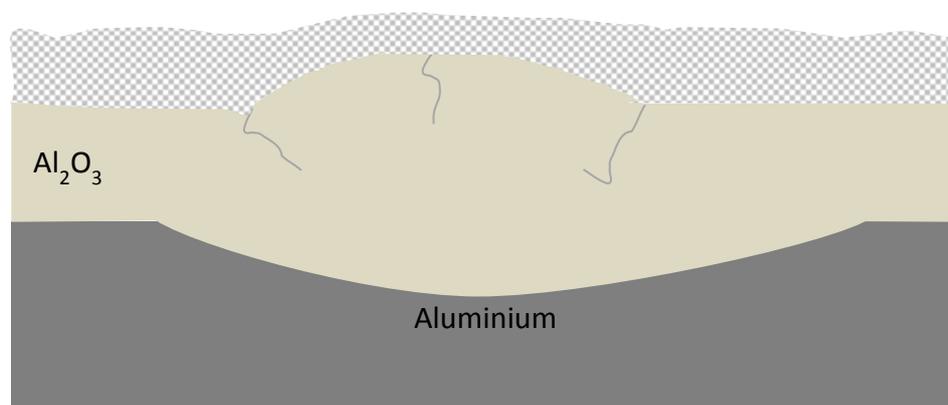
Enfin les colonies de silice coalescent et forment une couche spongieuse couvrant l'intégralité du revêtement (fig. IV-20d). Cette couche de silice, rend les revêtements plus denses et plus résistants à la corrosion. De plus le régime d'autorégulation a permis de combler les cavités (fig. IV-20d) qui étaient des défauts importants des revêtements.



1. Décharge interne (cf modèle de Hussein [73])
2. Croissance d'une couche sous forme d' Al_2O_3
3. Echauffement de l'électrolyte par la décharge
4. Précipitation des composés de l'électrolyte sous effet thermique. Formation de SiO_2 amorphe dans les pores.



1. Poursuite de la croissance de couche d'alumine vers l'intérieur de la porosité et vers le substrat
2. Croissance de colonies de silice en extrême surface des pancakes et surtout au niveau des fissures



1. Les colonies de silice coalescent et forment une couche spongieuse couvrant la couche et les pancakes
2. Dans le même temps la porosité horizontale a été complètement rebouchée et la couche a aussi crû significativement vers le substrat sous forme d' Al_2O_3

Figure IV-20 : Proposition de mécanisme de croissance de couche lors du passage en régime d'autorégulation.

4. Conclusion

La caractérisation des couches au moment de leur passage en régime d'autorégulation a permis d'établir que ce changement de régime est simultané avec l'apparition d'une phase spongieuse, vraisemblablement amorphe, au-dessus de cratères (pancakes) formés suite au claquage de la couche diélectrique. Contrairement aux pancakes composés quasi-exclusivement d'oxydes d'aluminium, la phase spongieuse est majoritairement composée d'éléments contenus dans l'électrolyte (sodium, silicium potassium). Les rapports d'intensité du silicium et de l'oxygène semblent montrer qu'il s'agit de silice (SiO_2). La croissance de la couche spongieuse se fait préférentiellement autour des pancakes mais aussi au niveau de certaines fissures les traversant et à travers un réseau de porosité nanométrique. La présence de cette phase spongieuse semble avoir un effet bénéfique sur la qualité des couches car on observe la disparition des porosités de tailles importantes présentes avant le passage en régime d'autorégulation. De plus le passage en régime d'autorégulation est associé à une augmentation de la proportion de phase haute température ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dont les propriétés mécaniques (dureté) sont bien supérieures à celles des autres phases de l'alumine. La compacité des couches en est donc fortement augmentée, ce qui explique l'augmentation de la dureté des couches ainsi que de la résistance à la corrosion précédemment observée [67].

III. Influence de la demi-période cathodique sur les micro-décharges

Si les travaux de Flore Jaspard [67] ont clairement mis en évidence l'influence de la demi-période cathodique aussi bien sur le comportement des décharges que sur les propriétés du matériau, nous avons également vu précédemment que la durée de traitement nécessaire au passage en régime d'autorégulation est sensible à plusieurs paramètres du procédé (densité de courant, fréquence). Enfin, nous savons que les modifications apportées au matériau sont corrélées aux caractéristiques des micro-décharges.

Ainsi, l'objet de ce paragraphe est de mener une étude comparative, dès le début du traitement, des caractéristiques des décharges obtenues dans des conditions spécifiques des deux régimes d'arcs et d'autorégulation. Le but est de déterminer s'il existe des différences de caractéristiques spatio-temporelles (taille, durée de vie, densité surfacique), de composition ou de propriétés physiques des micro-décharges selon les conditions expérimentales, pendant une durée de traitement équivalente à celle de la transition au régime d'autorégulation.

Nous avons tout d'abord défini une condition de courant dite de référence, ci-après dénommée *Ref* dont la fréquence est de 100 Hz et les amplitudes de courant positif et négatif sont respectivement 20 A et 11,8 A (fig. IV-21 & IV-22). Dans ces conditions, le rapport des charges positives sur négatives (Q_P/Q_N) est égal à 0,89 ce qui correspond à des conditions favorables à l'apparition d'un régime d'autorégulation [2, 67].

A partir cette condition *Ref* nous avons choisi deux conditions de courant cathodique définies par la valeur de l'amplitude du courant négatif : $J_{n \min} = 7$ A et $J_{n \max} = 21$ A. Dans ces conditions, le rapport des quantités de charges Q_P/Q_N varie de 1,5 pour la condition $J_{n \min}$ à 0,5 pour la condition $J_{n \max}$ (fig. IV-21). Ces conditions sont respectivement favorables au régime d'arcs et au régime d'autorégulation [17, 67].

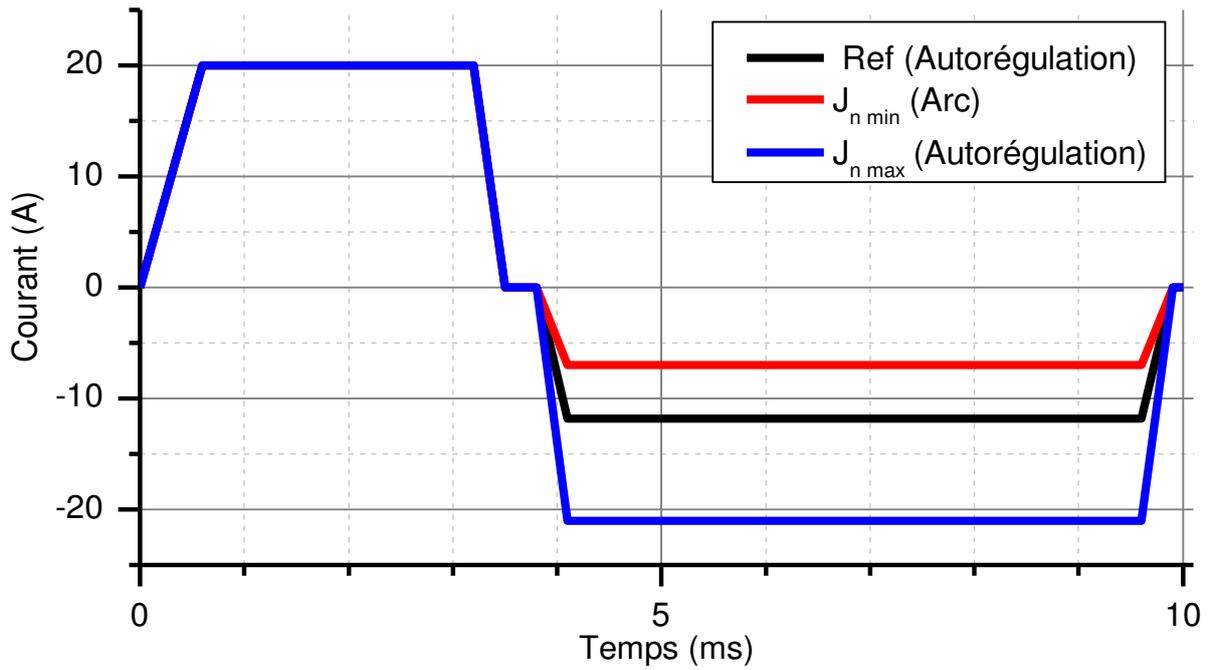


Figure IV-21 : Représentation schématique des formes de courant imposé pour différentes amplitudes de courant cathodique.

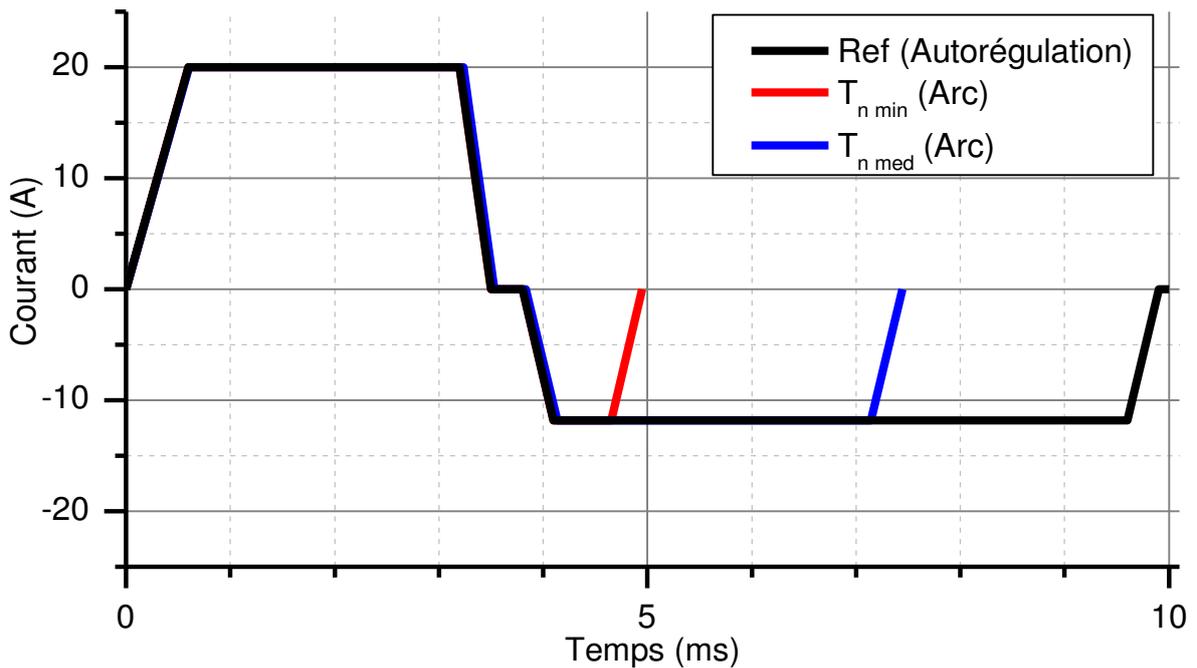


Figure IV-22 : Représentation schématique des signaux imposés pour des temps négatifs différents.

Dans un second temps nous avons fait varier la durée de la demi-période cathodique tout en maintenant constante la valeur de l'amplitude de courant cathodique ainsi que la durée de la demi-période anodique (fig. IV-22). Pour y parvenir il a donc fallu ajuster la fréquence du courant à 133 Hz pour une durée cathodique égale à 3ms

($T_{n\ med}$) et à 200 Hz pour une durée cathodique égale à 0,55 ms ($T_{n\ min}$). De la même manière que précédemment, ces modifications de la forme du courant entraînent des différences au niveau du rapport Q_P/Q_N qui vaut 1,57 pour la condition $T_{n\ med}$ et 6,07 pour la condition $T_{n\ min}$. Notons que le générateur de courant ne peut fonctionner à une fréquence inférieure à 100 Hz ; il nous est donc impossible d'explorer des conditions d'autorégulation à $Q_P/Q_N < 0.89$ tout en maintenant les amplitudes de courant anodique et cathodique aux valeurs fixées.

1. Retard d'apparition des micro-décharges

La mesure des retards de claquage s'est faite à l'aide de l'analyse comparée des chronogrammes de courant et de tension mesurés par l'oscilloscope, avec le signal d'émission lumineuse mesuré à l'aide du photomultiplicateur (fig. IV-23).

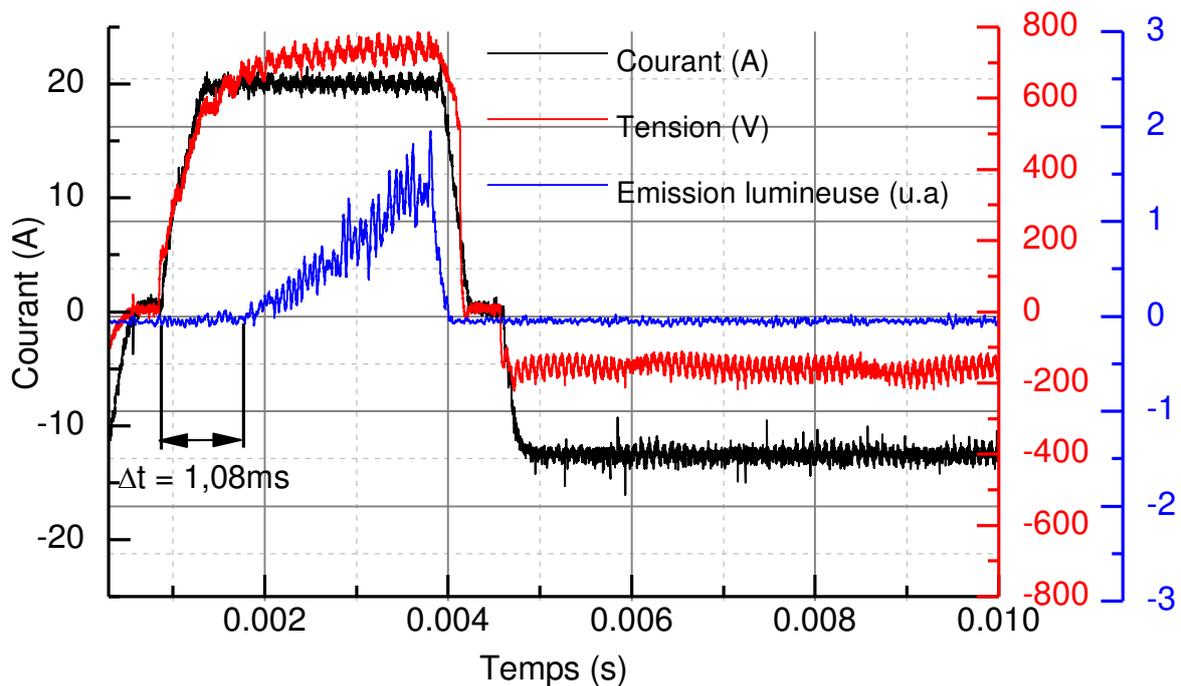


Figure IV-23 : Emission lumineuse et réponse en tension au cours d'une période de courant mesurées après 20 minutes du traitement de référence (*Ref*).

L'évolution du retard de claquage selon l'amplitude de courant négatif montre que pour des conditions très favorables à l'autorégulation ($J_{n\ max}$) le retard de claquage augmente beaucoup plus rapidement que pour des valeurs de Q_P/Q_N plus importantes

(fig. IV-24). La comparaison des traitements *Ref* (passage en autorégulation après 30 minutes) et $J_{n\ min}$ (ne passant pas en régime d'autorégulation) permet d'observer que les retards de claquage suivent une évolution semblable pendant les 13 premières minutes de traitement (fig. IV-24). Le retard de claquage est alors de l'ordre de 650–700 μs . Passé ce temps de traitement, le retard de claquage poursuit son évolution pratiquement linéaire pour le traitement en conditions d'autorégulation (*Ref*) alors que l'augmentation du retard tend vers une valeur asymptotique en conditions de régime d'arc ($J_{n\ min}$).

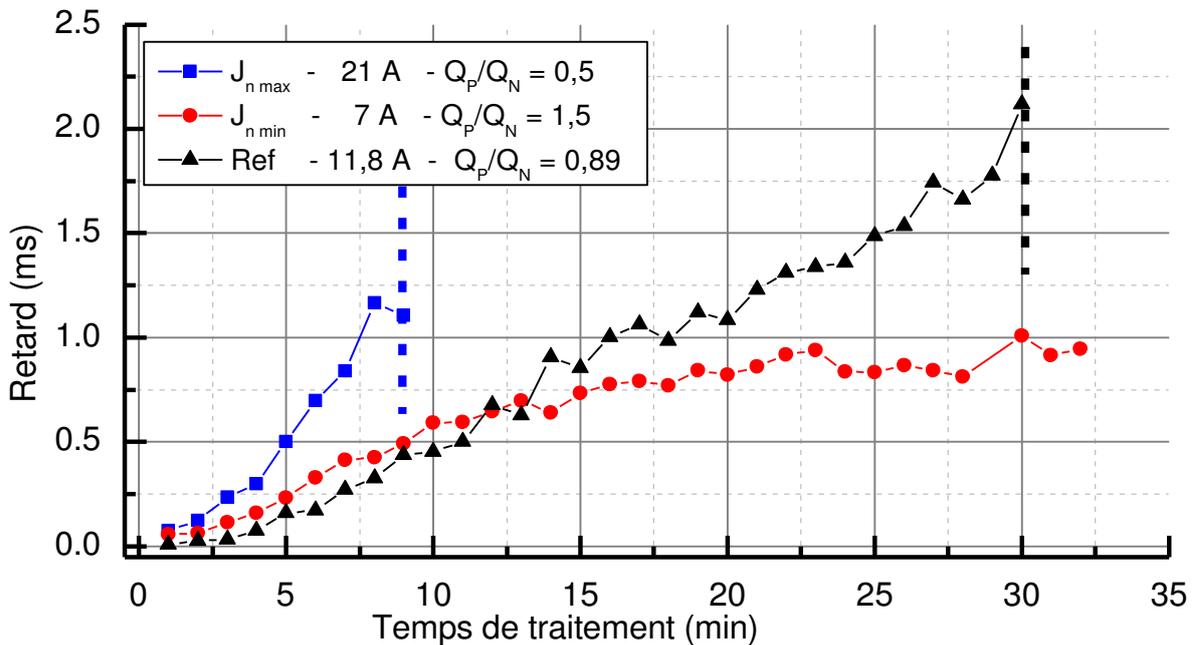


Figure IV-24 : Evolution du retard de claquage avec le temps de traitement selon l'amplitude de courant négatif à courant positif constant. Les traits pointillés indiquent le passage en régime d'autorégulation.

De la même manière, l'évolution des retards de claquage, mesurée pour des formes de courant dont la durée cathodique varie, montre que, dans le cas d'un traitement très favorable au régime d'arc ($T_{n\ min}$), le retard de claquage existe mais n'augmente que légèrement au cours du temps pour n'atteindre qu'une valeur de 250 μs après 30 minutes de traitement (fig. IV-25). L'évolution comparée des signaux *Ref* et $T_{n\ med}$ suit une tendance comparable à celle observée en comparant les signaux *Ref* et $J_{n\ min}$, à savoir une augmentation identique du retard jusque 13 minutes de traitement puis une augmentation moins marquée pour l'échantillon en régime d'arc (fig. IV-25).

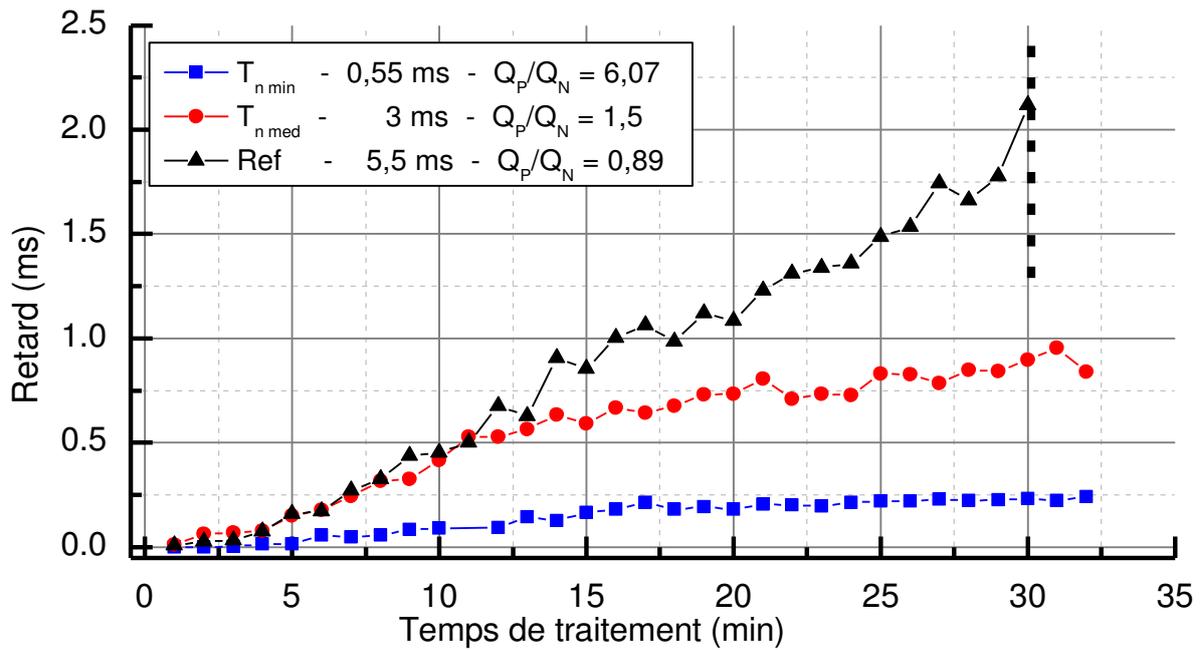


Figure IV-25 : Evolution du retard de claquage selon la durée de la demi-période cathodique. Les traits pointillés indiquent le passage en régime d'autorégulation.

Le fait que les échantillons $T_{n\ med}$ et $J_{n\ min}$ présentent des évolutions similaires laisse à penser que le paramètre Q_P/Q_N est le principal facteur influençant le retard de claquage. Cette hypothèse est confirmée par la figure (fig. IV-26) sur laquelle on voit que le retard de claquage pour les échantillons $T_{n\ med}$ et $J_{n\ min}$ suit une évolution quasiment identique. On notera aussi que le retard de claquage juste avant le passage en autorégulation des échantillons $J_{n\ max}$ et Ref est différent et égal à 1,2 ms et 2,1 ms respectivement.

En conclusion, on retiendra que le phénomène de retard de claquage est présent quelle que soit la forme du courant imposé. Cependant le retard de claquage augmente d'autant plus que le rapport Q_P/Q_N est faible. En revanche il ne semble pas y avoir de valeur de retard caractéristique du passage en régime d'autorégulation.

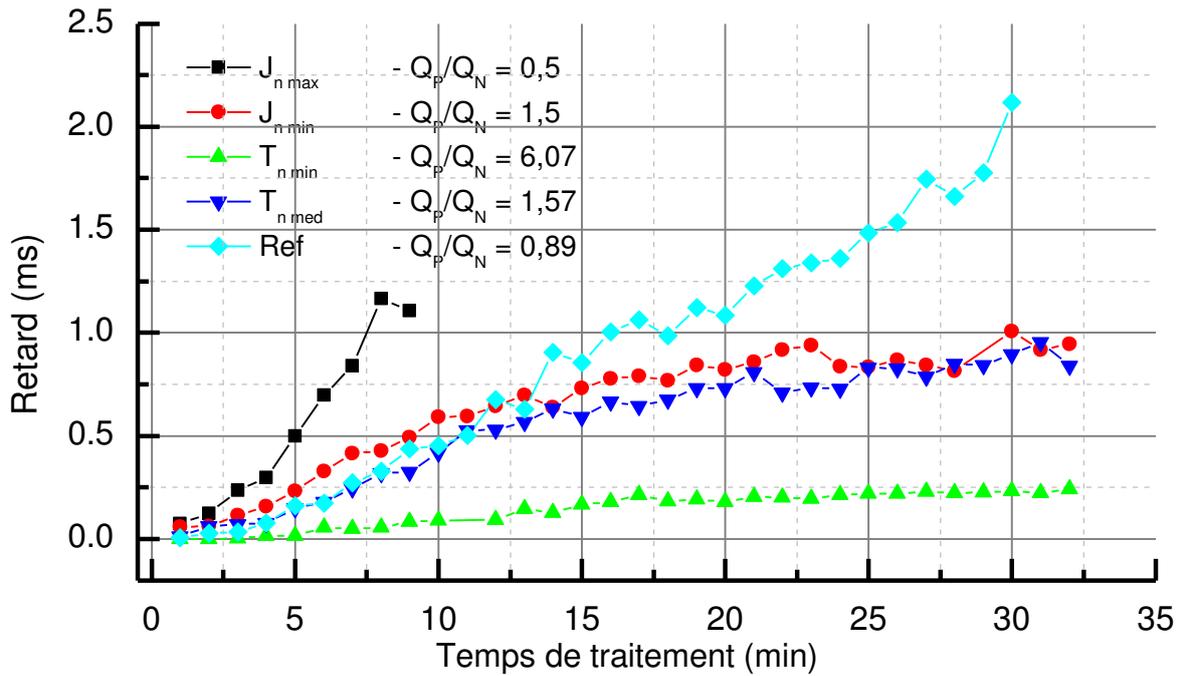


Figure IV-26 : Evolution du retard de claquage selon le rapport Q_p/Q_N .

2. Composition et propriétés physiques des micro-décharges

Une simple observation à l'œil nu de l'évolution des décharges en cours de traitement permet d'observer une modification du nombre de décharges, de leur taille et de leur couleur (fig. IV-27). Afin de compléter ces premières observations, une analyse des éléments présents dans les décharges a été effectuée à l'aide de la spectroscopie d'émission optique. En plus d'une information sur la composition, ces mesures permettent d'avoir accès à des grandeurs telles que la température et la densité électronique des plasmas en présence. Enfin l'imagerie rapide permet d'obtenir une information concernant l'évolution du nombre, de la taille et de la durée de vie moyennes des décharges au cours du traitement.

i. Evolution de la composition des micro-décharges

Les spectres d'émission optiques enregistrés à différents temps de traitement (fig. IV-28) montrent que les micro-décharges sont composées d'éléments du substrat (Al, Cu, Mg), de l'électrolyte (Na, K) ainsi que de l'hydrogène et de l'oxygène, sous forme neutre et ionisée.

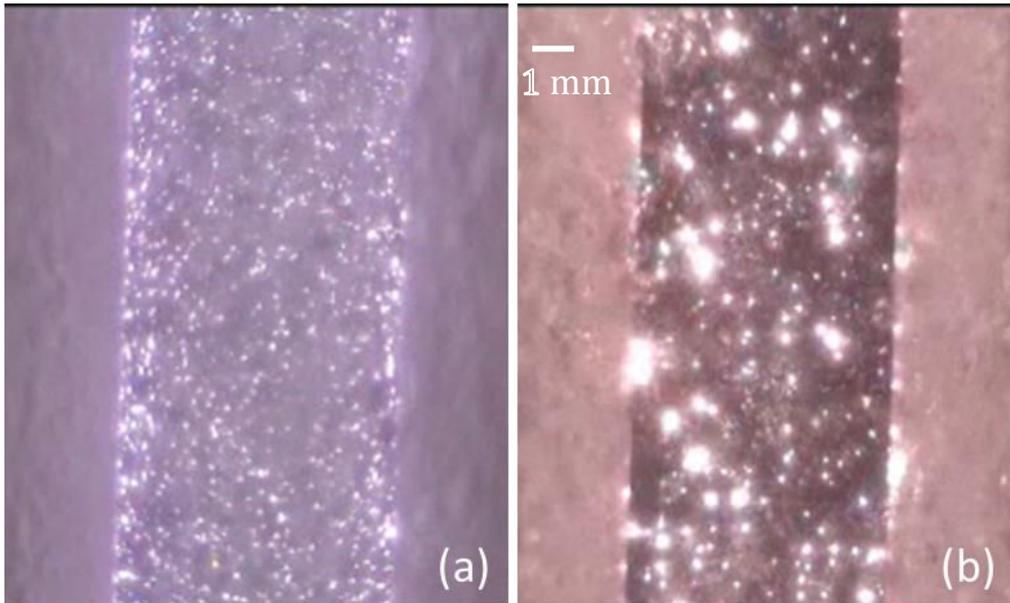


Figure IV-27 : Photographies des micro-décharges après (a) 1 minute et (b) 15 minutes de traitement.

Au cours d'un traitement dans des conditions d'autorégulation (traitement *Ref* sur la figure IV-28 on remarque que l'intensité des raies d'émissions correspondant aux éléments du substrat diminue progressivement alors que l'intensité des raies correspondant aux éléments de l'électrolyte augmente dans un premier temps puis diminue à partir de 12 minutes de traitement. Ce comportement est à rapprocher de l'évolution des caractéristiques des micro-décharges dont le nombre croissant dans les premières minutes de traitement diminue progressivement à partir d'une dizaine de minutes de traitement (dans des conditions similaires). Ce point sera abordé dans les paragraphes suivants.

En revanche, dans le cas des échantillons en condition de régime d'arc ($J_{n\ min}$ et $T_n\ med$), l'évolution des raies d'émission de H_α (656 nm) ; Al (396 nm) et O^+ (441 nm) montre que l'intensité des raies provenant de l'électrolyte (H_α et O^+) reste constante au cours du temps de traitement (fig. IV-29). Dans ces mêmes conditions l'intensité de la raie d'aluminium (provenant du substrat) diminue d'abord fortement pendant les 7 premières minutes de traitement avant d'atteindre une valeur quasiment constante pour le reste du traitement.

Les traitements en condition d'autorégulation (*Ref* et $J_{n\ max}$) montrent une évolution des raies d'émission similaire durant les premières minutes de traitement

(jusque 5 minutes pour $J_{n\ max}$ et jusque 12 à 15 minutes pour *Ref*). En revanche, passé ce temps, on observe une décroissance rapide de l'intensité des raies d'émission.

Ces résultats suggèrent que, préalablement au passage en régime d'autorégulation, il existe deux étapes. Durant la première étape, la composition des décharges est identique pour des conditions électriques de régime d'autorégulation et de régime d'arc. Durant la seconde étape on observe une baisse importante de l'intensité des raies d'émission, donc de la production des espèces correspondantes puisque, comme nous le verrons, les paramètres électroniques restent sensiblement constants au cours du traitement. On notera que la transition de la première étape à la deuxième se produit bien avant le passage en régime d'autorégulation. Le passage d'une étape à l'autre se fait à environ la moitié du temps nécessaire au passage en régime d'autorégulation (9 minutes pour $J_{n\ max}$ et 30minutes pour *Ref*).

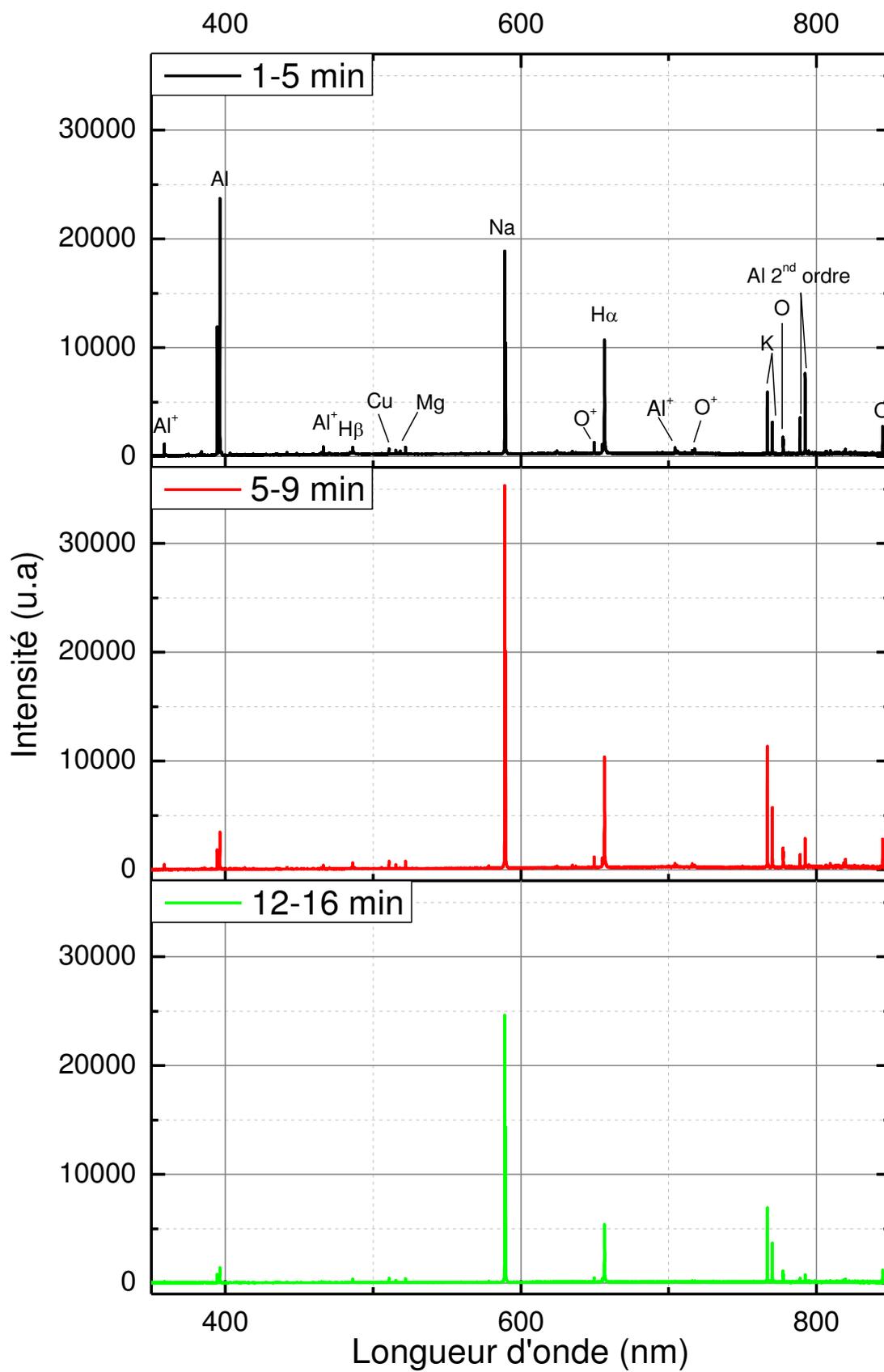


Figure IV-28 : Evolution des spectres d'émission optique au cours du traitement *Ref.*

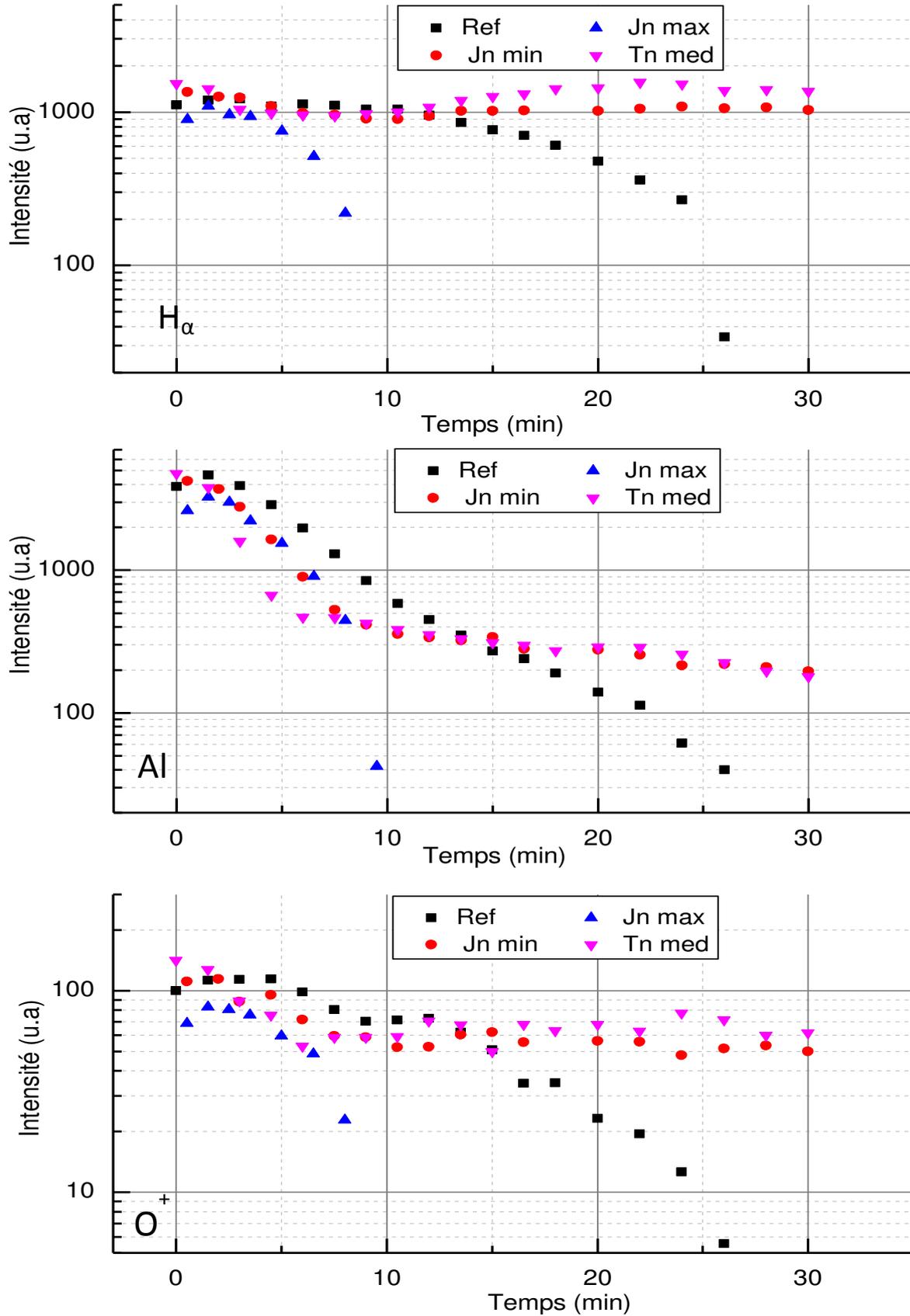


Figure IV-29 : Variation de l'intensité des raies d'émission avec le temps de traitement pour différentes conditions de traitement.

ii. Evolution des propriétés physiques des micro-décharges au cours du traitement

La densité électronique est déterminée à partir de l'élargissement Stark des raies d'émission. En effet, l'élargissement Stark est dû à l'interaction des espèces radiatives avec les particules chargées, principalement les électrons. Selon les travaux de Descoedres *et al.* [99] la densité électronique (N_e) peut être déduite de l'élargissement Stark ($\Delta\lambda_s$) de la raie H_α par la relation [99] :

$$N_e (cm^{-3}) = 8.8308.10^{16}.(\Delta\lambda_s (nm))^{1.6005} \quad (IV-1)$$

Pour l'élargissement Stark des raies d'aluminium neutre et ionisé, nous avons utilisés la théorie et les constantes d'élargissement données par Griem [100, 101].

Toutefois, une première difficulté réside dans la déconvolution des raies d'émissions dont le profil résulte de différentes causes, chacune conduisant à un profil gaussien ou à un profil lorentzien. Le profil résultant est alors une fonction de Voigt dont il faut extraire la composante Stark (Lorentzienne). La procédure permettant de déterminer la densité électronique à partir de l'élargissement des raies d'émission est décrite dans l'annexe I.

Par ailleurs, si l'interpolation des profils de raie expérimentaux par une fonction de Voigt décrit bien le centre de la raie H_α , l'ajustement est nettement moins satisfaisant pour les ailes du profil (fig. IV-30)).

Ce désaccord avait déjà été relevé par Jovovic *et al.* [72, 103] qui ont alors proposé d'interpoler le profil de raie avec deux fonctions de Voigt. L'utilisation de cette méthode permet d'obtenir un ajustement mathématique des résultats expérimentaux très satisfaisant (fig. IV-31).

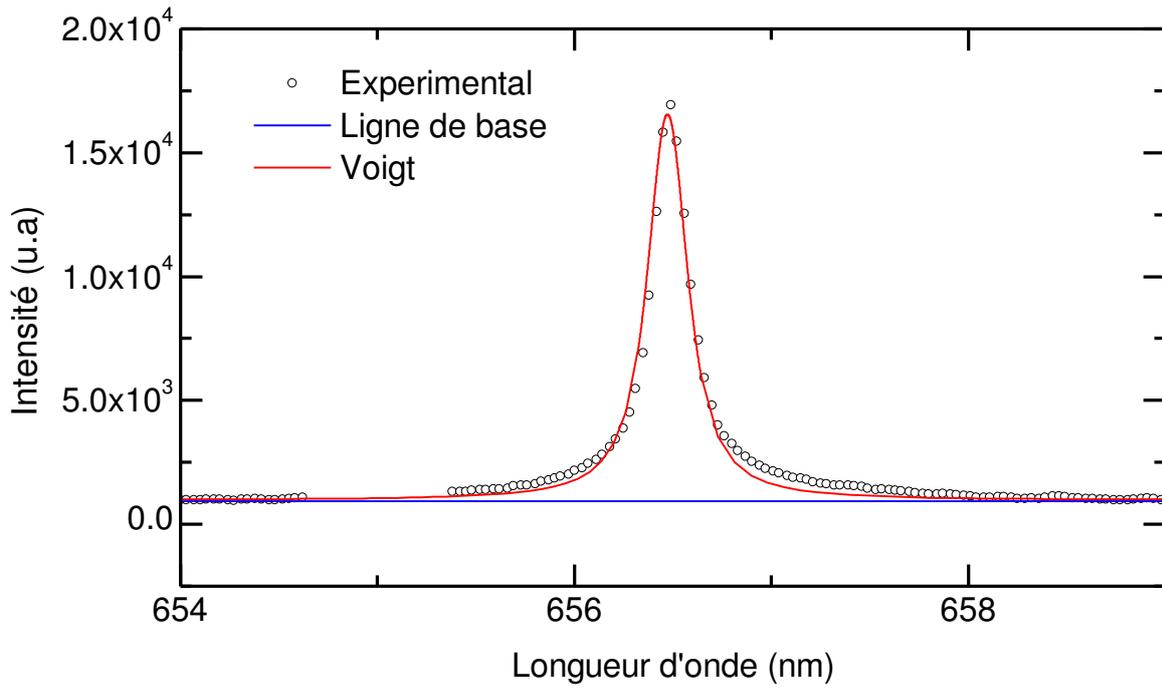


Figure IV-30 : Interpolation du profil de la raie H_α par une fonction de Voigt.

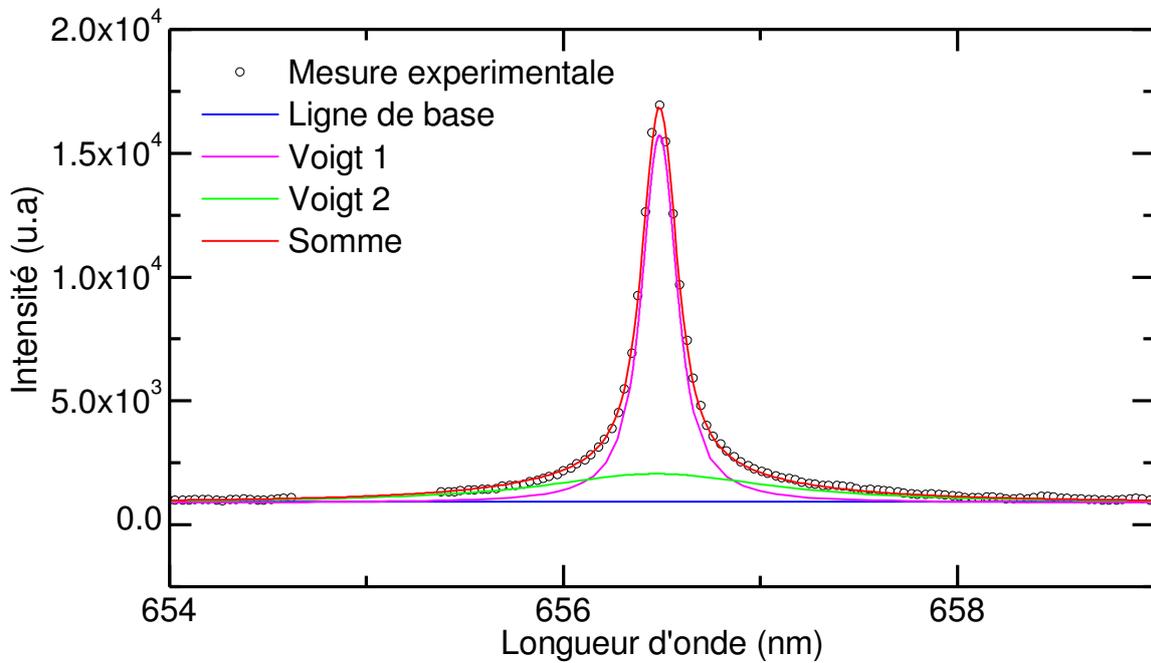


Figure IV-31 : Ajustement de l'intensité de la raie d' H_α par deux fonctions de Voigt.

Cependant si l'ajustement mathématique des courbes expérimentales par plusieurs fonctions de Voigt est très satisfaisant, son utilisation implique de devoir admettre l'existence de deux types de micro-décharges de densités électroniques différentes. Notre système expérimental ne permettant pas d'isoler une décharge unique et de la caractériser individuellement, on ne peut pas confirmer cette hypothèse par une mesure directe. Cependant plusieurs groupes d'auteurs ont récemment présenté des résultats expérimentaux cohérents avec cette théorie [72, 73, 91, 102, 103].

En revanche l'interpolation des profils des raies Al (396 nm) et Al⁺ (704 nm) est satisfaisante avec une seule fonction de Voigt (fig. IV-32).

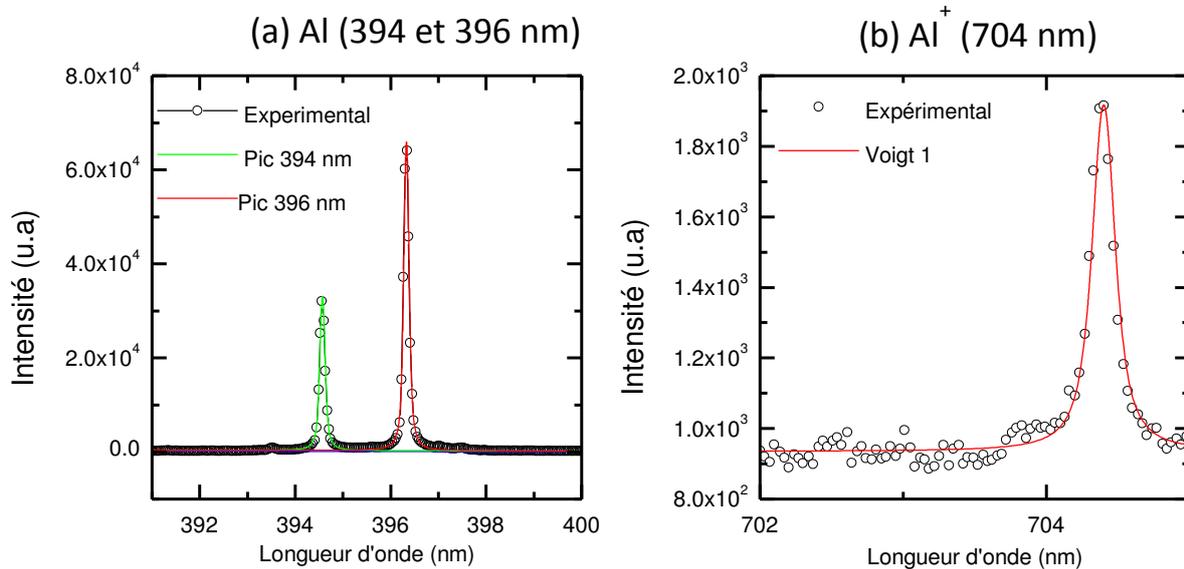


Figure IV-32 : Ajustement mathématique par une seule fonction de Voigt de l'intensité (a) des pics d'Al à 394 et 396 nm et (b) de Al⁺ à 704 nm.

La détermination de N_e à partir de la raie H_α conduit à deux valeurs de densité électronique, à savoir $1-2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $3-3,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. De manière plus surprenante, la mesure des profils des raies d'aluminium neutre et ionisé conduit également à deux valeurs de densité électronique, bien que les profils correspondants aient été interpolés avec une seule fonction de Voigt. Ces valeurs ($0,8-1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour Al ; $1-2,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour Al⁺) sont toutefois similaires aux deux valeurs obtenues à partir de la raie H_α. Ces résultats indiquent qu'il existe deux populations de décharge, l'une de densité électronique élevée, comparable à celle observée lors d'un claquage dans un liquide [81]

et l'autre de densité plus faible, typique du claquage dans un gaz à pression atmosphérique.

Au cours du temps de traitement, la densité électronique des deux populations de décharges est sensiblement constante (fig. IV-33). Dans les autres conditions de traitement ($J_{n\ min}$, $J_{n\ max}$, $T_{n\ med}$) la mesure de la densité électronique montre aussi la présence de deux populations de micro-décharges. Les valeurs de N_e y sont similaires à celles trouvées pour le traitement *Ref.*

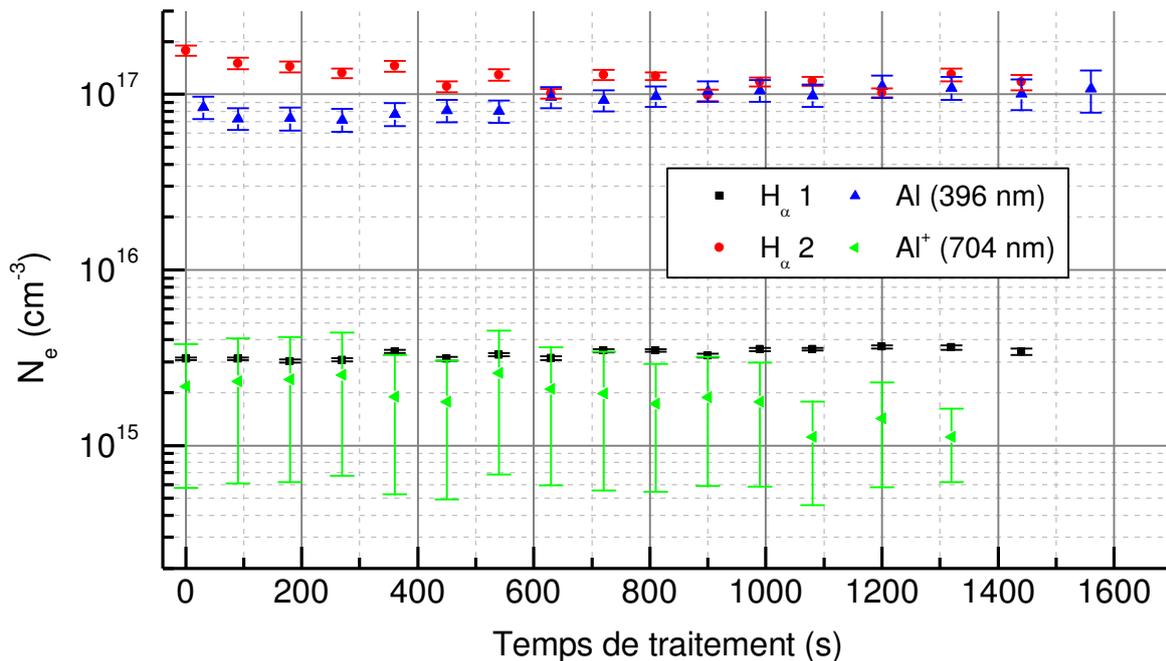


Figure IV-33 : Evolution au cours du traitement de la densité électronique des décharges déterminée à partir de l'élargissement Stark des raies H_{α} , Al et Al^+ lors d'un traitement de référence. $H_{\alpha 1}$ et $H_{\alpha 2}$ correspondent aux deux profils de Voigt de la raie H_{α} .

Dans un second temps, la température électronique des décharges a été estimée à partir de tracés de Boltzmann des intensités des raies d' Al^+ et de O^+ , en faisant l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local. Ces deux éléments ont été choisis car ils présentent, dans toute la gamme spectrale étudiée, le plus grand nombre de raies dont le rapport signal sur bruit est élevé et qui ne présentent pas de recouvrement avec les raies d'autres éléments. Le nombre de raies retenues pour le tracé de Boltzmann est de 5 pour Al^+ (tableau IV-1) et 11 pour O^+ (tableau IV-2)

Longueur d'onde (nm)	Energie du niveau supérieur (eV)	$g_i A_{ki}$ (s^{-1})
358,62	15,304	$5,26 \cdot 10^9$
466,30	13,257	$1,60 \cdot 10^8$
704,21	13,078	$3,01 \cdot 10^8$
705,67	13,074	$1,81 \cdot 10^8$
706,37	13,072	$5,97 \cdot 10^7$

Tableau IV-1 : Données spectroscopiques des transitions d'Al⁺ utilisées pour le tracé de Boltzmann [130].

Longueur d'onde (nm)	Energie du niveau supérieur (eV)	$g_i A_{ki}$ (s^{-1})
374,95	26,306	$3,61 \cdot 10^8$
385,66	28,860	$8,55 \cdot 10^7$
386,42	28,855	$3,58 \cdot 10^8$
397,33	26,563	$5,08 \cdot 10^8$
398,27	26,555	$8,99 \cdot 10^7$
409,73	31,720	$2,41 \cdot 10^9$
435,14	28,512	$6,25 \cdot 10^8$
441,59	26,239	$1,07 \cdot 10^9$
464,03	25,646	$6,41 \cdot 10^8$
465,00	25,650	$9,92 \cdot 10^8$
470,77	28,872	$1,22 \cdot 10^9$

Tableau IV-2 : Données spectroscopiques des transitions d'O⁺ sélectionnées pour le tracé de Boltzmann [130].

L'utilisation des raies d'Al⁺ conduit à une valeur de température de l'ordre de 8 000 à 10 000 K (fig. IV-34). Pour toutes les conditions de courant, les valeurs de température sont similaires et relativement constantes au cours du traitement. On observe une dispersion plus importante des résultats à partir de 20 minutes de traitement (fig. IV-35). Cela peut être imputé à une baisse significative de l'émission lumineuse et donc du rapport signal sur bruit.

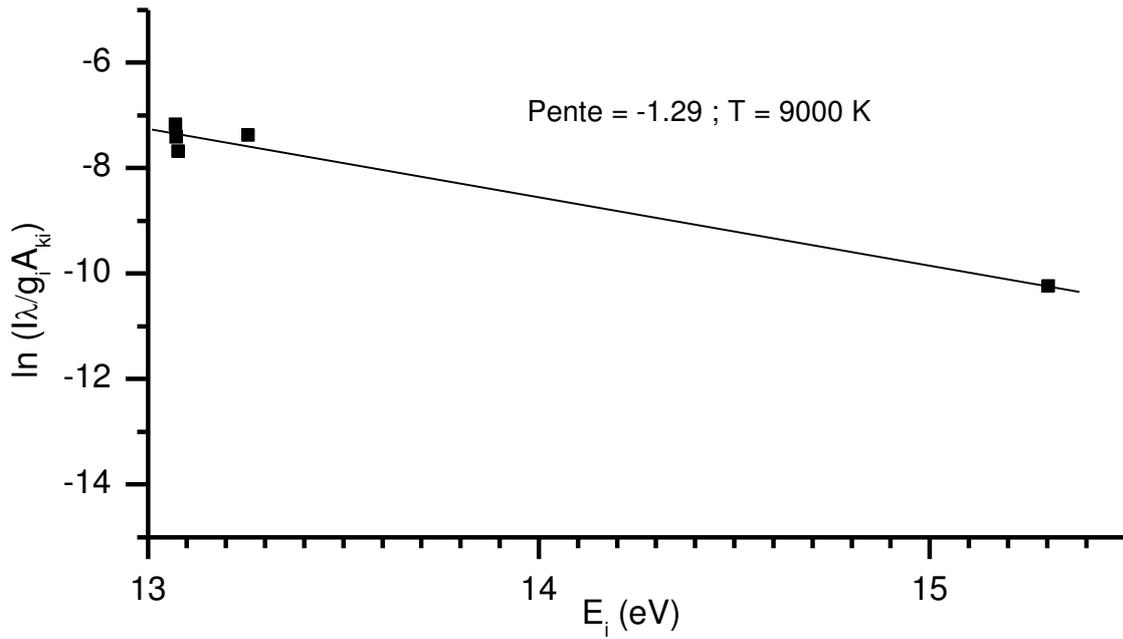


Figure IV-34 : Tracé de Boltzmann effectué avec les transitions d'Al⁺.

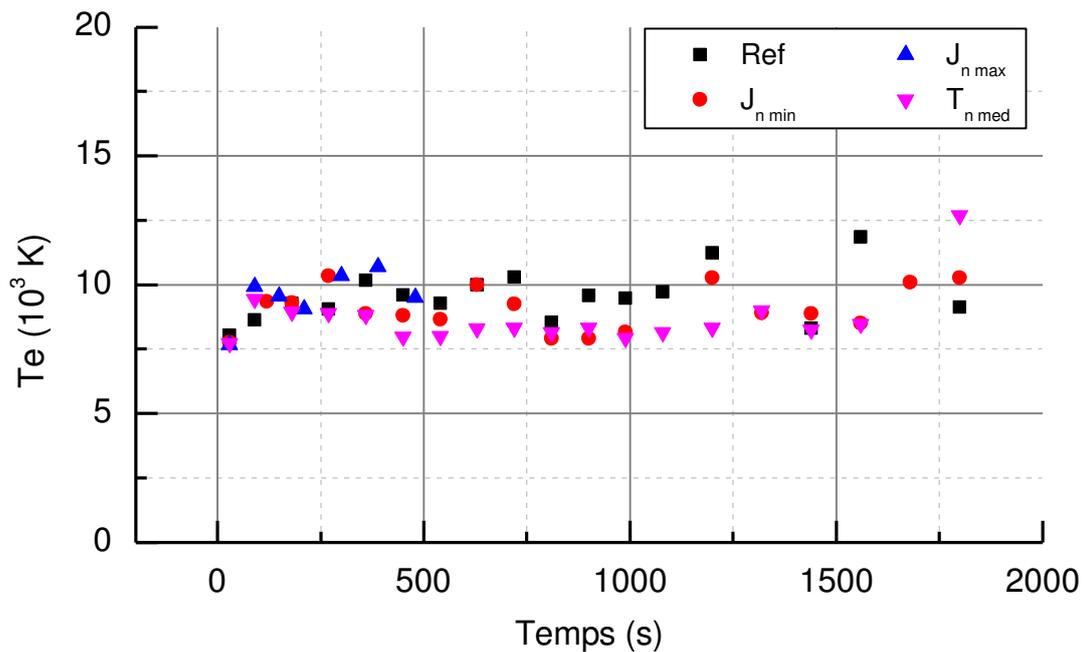


Figure IV-35 : Evolution au cours du traitement de la température électronique déterminée par tracé de Boltzmann des intensités des raies d'Al⁺.

La détermination de la température électronique à partir des raies d'O⁺ donne une valeur de température électronique plus élevée, de l'ordre de 20 000 à 50 000 K (fig. IV-36).

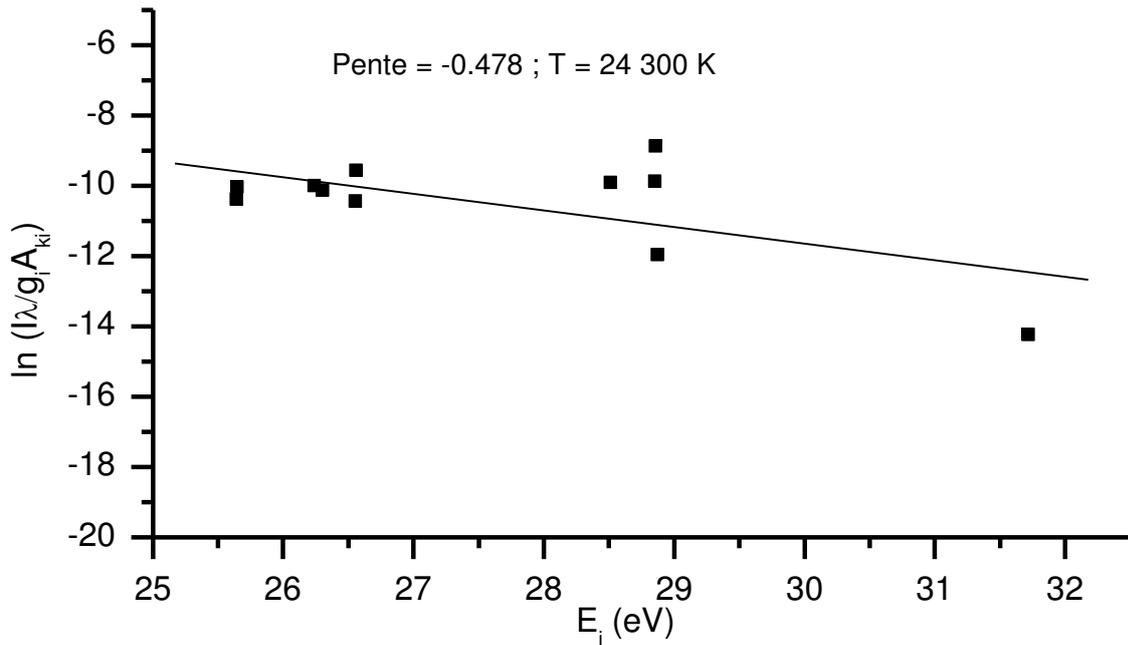


Figure IV-36 : Tracé de Boltzmann effectué avec les transitions de O^+ .

Bien que la dispersion des mesures soit plus grande dans ce cas, l'évolution de la température mesurée à partir des raies de O^+ peut être considérée également comme sensiblement constante au cours du traitement (fig. IV-37).

Ces résultats sur les mesures de température appellent plusieurs remarques. Tout d'abord, si les tracés de Boltzmann peuvent être considérés comme satisfaisants, les niveaux mis en jeu pour le tracé de Boltzmann sont d'énergie élevée, ce qui ne traduit pas forcément l'ETL malgré la linéarité satisfaisante du tracé compte tenu du faible rapport sur bruit, en particulier pour O^+ . On se trouverait alors dans une condition d'ETL partiel, limité aux niveaux d'énergie élevée. Cependant et considérant les résultats de mesure de densité électronique, la présence de deux populations de décharge pourrait aussi signifier différentes valeurs de température électronique. Dans ce cas, il serait intéressant de pouvoir discriminer les décharges à la fois par leur valeur de densité électronique et par leur valeur de température. Des travaux complémentaires sont nécessaires pour compléter ces résultats très récents.

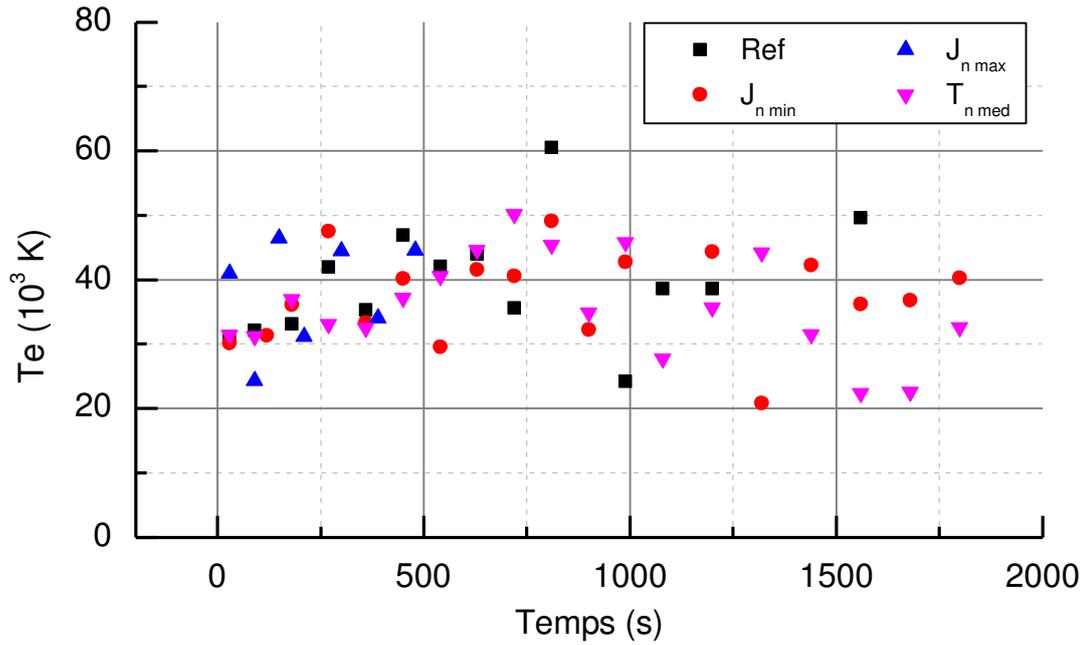


Figure IV-37 : Evolution au cours du traitement de la température électronique déterminée par tracé de Boltzmann des intensités des raies d'O⁺.

3. Caractéristiques macroscopiques des micro-décharges

Après avoir étudié l'évolution du retard de claquage, de la composition et des propriétés physiques des micro-décharges, nous abordons ici l'étude de l'évolution des caractéristiques macroscopiques des micro-décharges. L'imagerie rapide et le traitement automatisé des images permettent d'obtenir l'aire et la durée de vie des décharges ainsi que leur nombre par unité de surface de l'échantillon.

i. Taille

On observe sur la figure IV-38 que l'aire moyenne des décharges suit une évolution identique de 0 à 10 minutes pour différentes amplitudes de courant cathodique. Un comportement identique est constaté dans le cas où la durée de la demi-période cathodique varie (fig. IV-39). Dans ces deux cas, au-delà de 10 minutes de traitement, les évolutions de la taille des micro-décharges divergent selon les conditions. Une amplitude de courant cathodique plus faible (fig. IV-38) ou un temps cathodique plus court (fig. IV-39) favorisent l'augmentation de la taille des micro-décharges. Ce résultat met en exergue l'influence de la demi-période cathodique sur la taille des décharges observées en demi-période anodique.

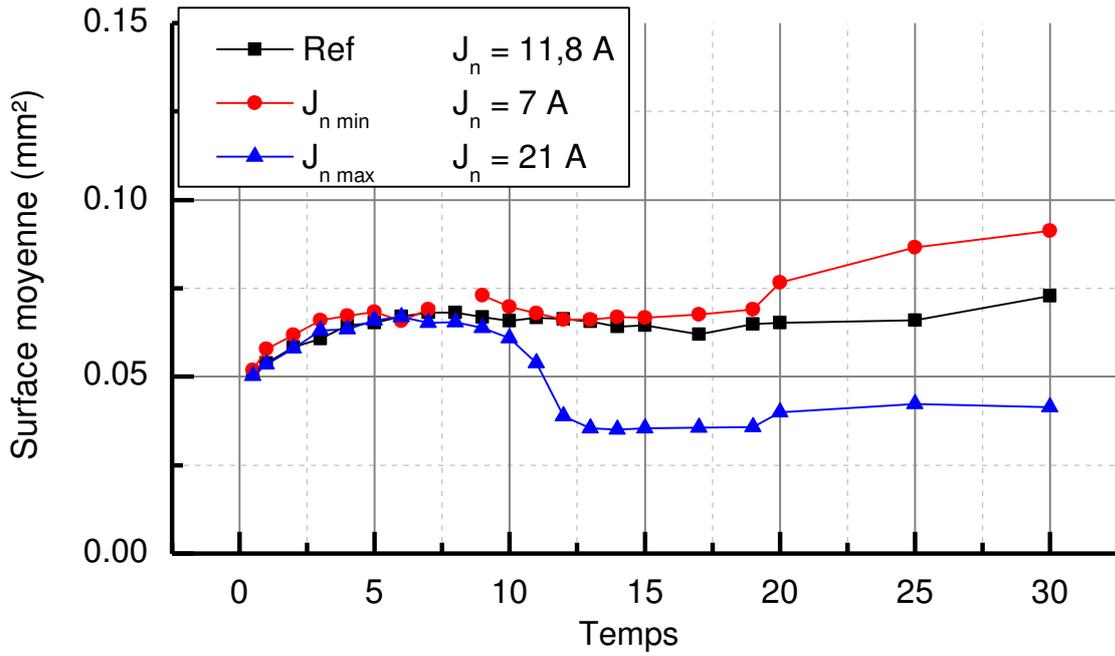


Figure IV-38 : Evolution de la surface moyenne des micro-décharges au cours du traitement selon l'amplitude de courant cathodique.

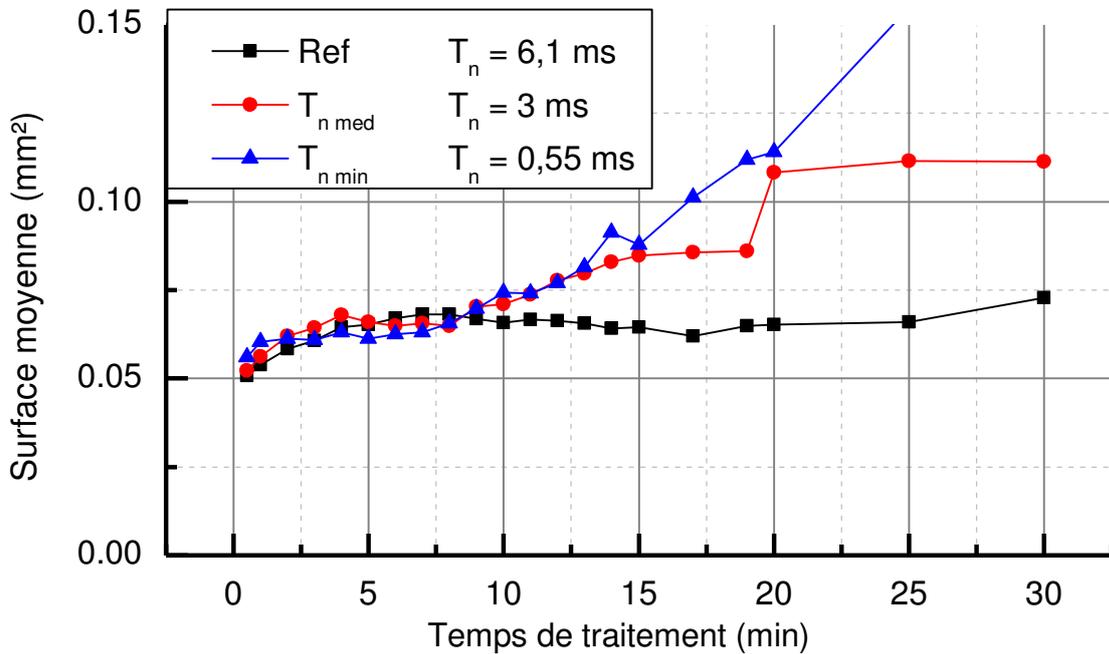


Figure IV-39 : Evolution de la surface moyenne des micro-décharges au cours du traitement selon la durée de la demi-période cathodique.

La figure IV-40 permet de voir que la surface des décharges varie comme le rapport Q_P/Q_N . En revanche il est intéressant de noter une évolution assez différente

pour les conditions $J_{n \max}$ et $T_{n \text{ med}}$ alors que les valeurs du rapport Q_P/Q_N correspondantes sont proches. Cela suggère que les mécanismes d'évacuation des charges durant la demi-période cathodique sont différents selon que l'on évacue les charges plus longtemps avec une intensité faible ou pendant une durée plus courte avec un courant élevé.

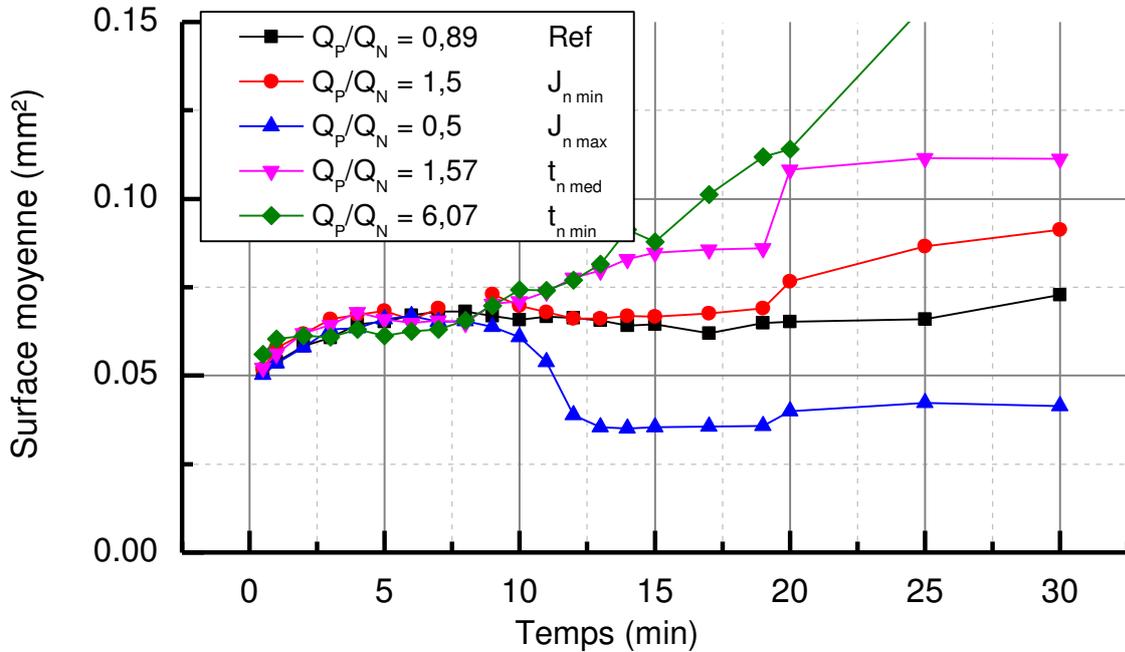


Figure IV-40 : Evolution de la surface moyenne des micro-décharges au cours du traitement selon le rapport des quantités de charges positives sur négatives.

ii. Durée de vie

De manière similaire, la durée de vie des décharges augmente rapidement au cours des 3 premières minutes de traitement. L'augmentation est ensuite moins soutenue jusqu'à 7 minutes de traitement. Il est intéressant de noter que la durée de vie moyenne des micro-décharges n'est pas influencée par l'amplitude de courant cathodique au cours de ces 7 premières minutes de traitement (fig. IV-41). Passé ce temps, on observe dans le cas du traitement $J_{n \max}$, une diminution rapide de la durée de vie puis une stabilisation autour de 15 μs . Cependant ce résultat n'a pas de valeur statistique en raison du très faible nombre de décharges détectées (cf. ci-après). La durée de vie moyenne des décharges lors du traitement *Ref* reste constante autour de 30 – 35 μs alors que pour le traitement $J_{n \min}$ la durée de vie continue d'augmenter, même après 7 minutes pour atteindre en fin de traitement une valeur de l'ordre de 50 μs .

De la même façon on observe que plus la durée cathodique est courte, plus les décharges ont une durée de vie longue (fig. IV-42).

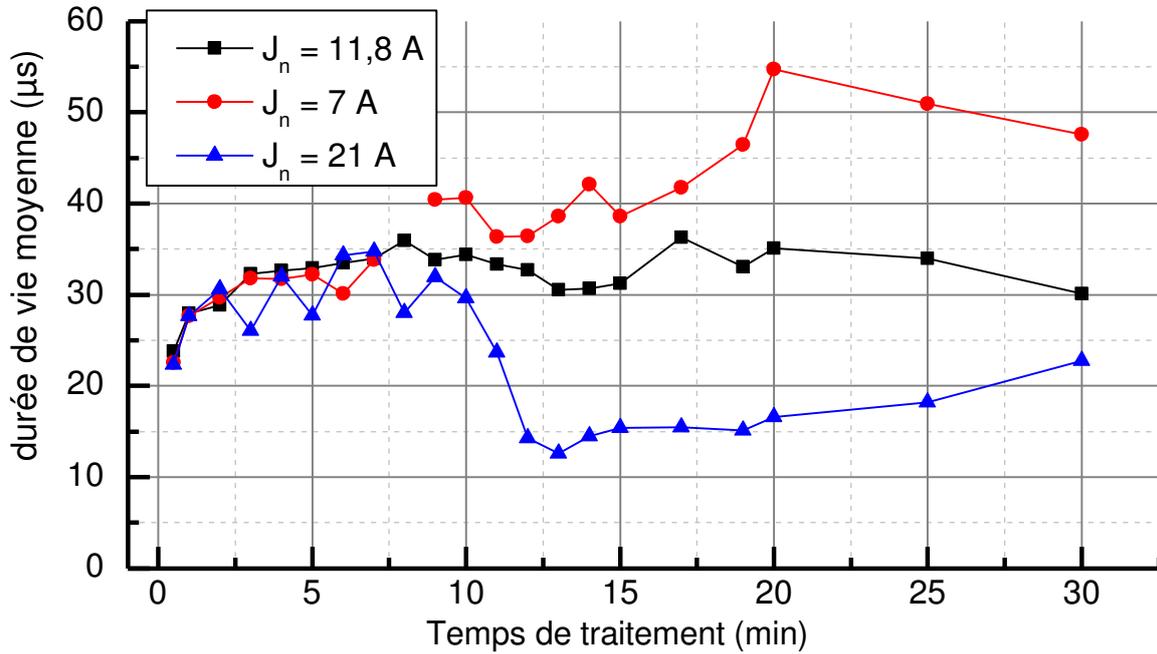


Figure IV-41 : Evolution de la durée de vie moyenne des micro-décharges au cours du traitement selon l'amplitude de courant cathodique.

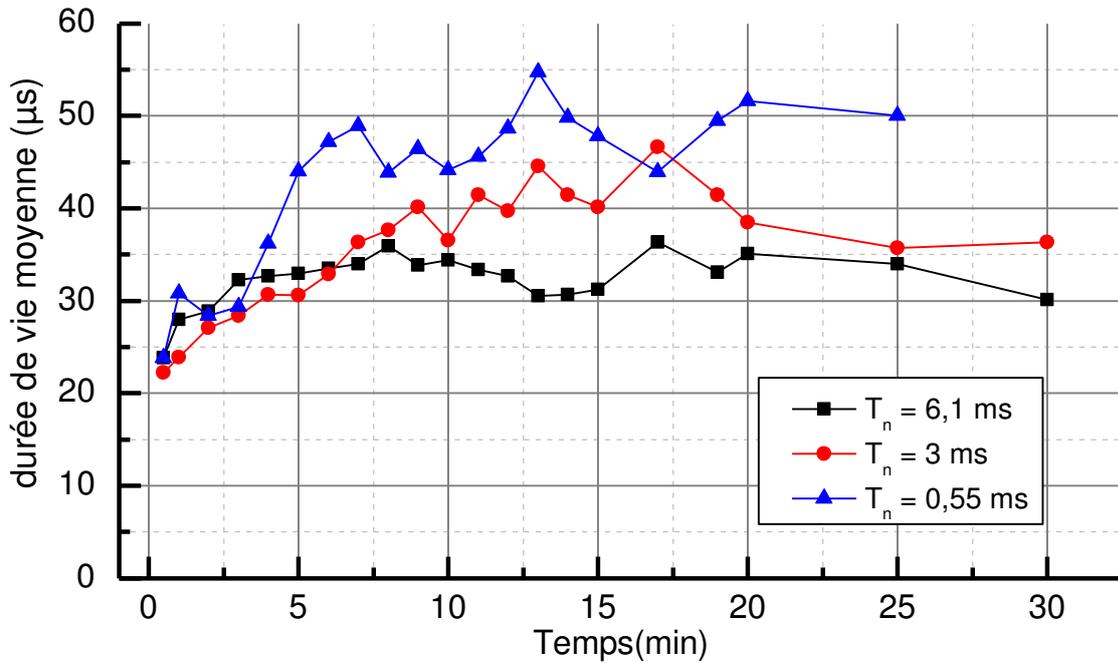


Figure IV-42 : Evolution de la durée de vie moyenne des micro-décharges au cours du traitement selon la durée cathodique.

iii. Nombre

Conformément à ce qui est observé à l'œil nu (fig. IV-27), le nombre de décharge décroît rapidement au cours du traitement (fig. IV-43 & IV-44) et semble être d'autant moins important que la durée cathodique est faible (fig. IV-43) et que le rapport Q_P/Q_N est élevé.

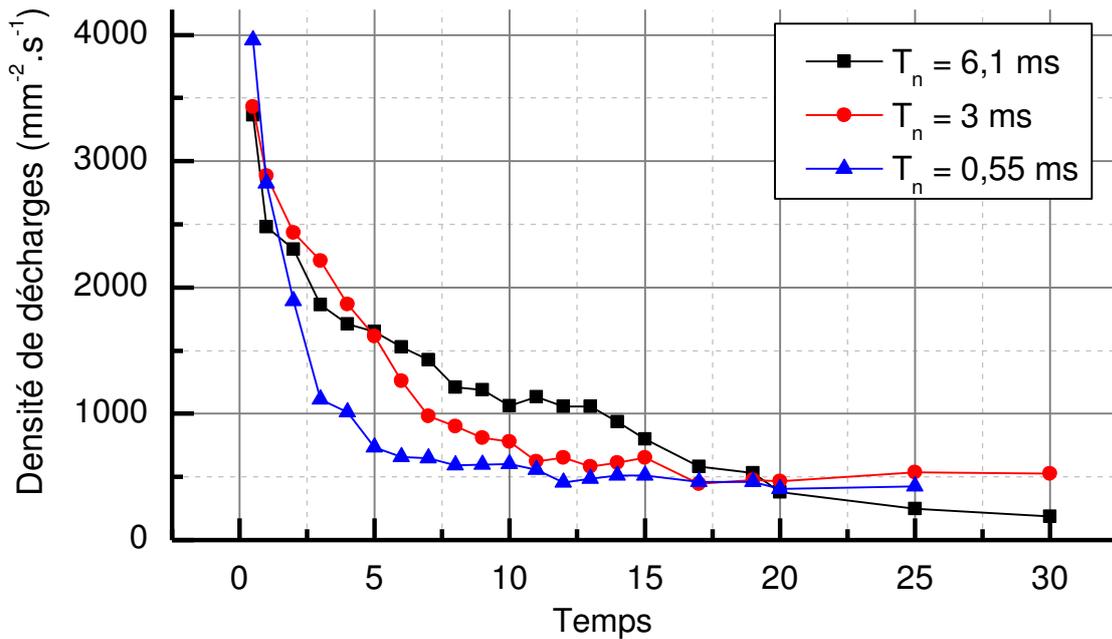


Figure IV-43 : Evolution du nombre de micro-décharges au cours du traitement selon la durée cathodique.

On observe un comportement similaire lorsque l'on fait varier l'amplitude de courant cathodique de 11,8 A ($J_{n \text{ Ref}}$) à 7 A ($J_{n \text{ min}}$) et donc le rapport Q_P/Q_N de 0,89 à 1,5. En revanche dans le cas d'un courant cathodique important ($J_{n \text{ max}}$), le nombre de décharge décroît très rapidement en raison d'un passage précoce en régime d'autorégulation. On notera que le nombre de décharges tombe à zéro à 12 minutes de traitement, puis quelques décharges de petites tailles réapparaissent de 13 à 20 minutes de traitement. A partir de 20 minutes plus aucune décharge n'est observée.

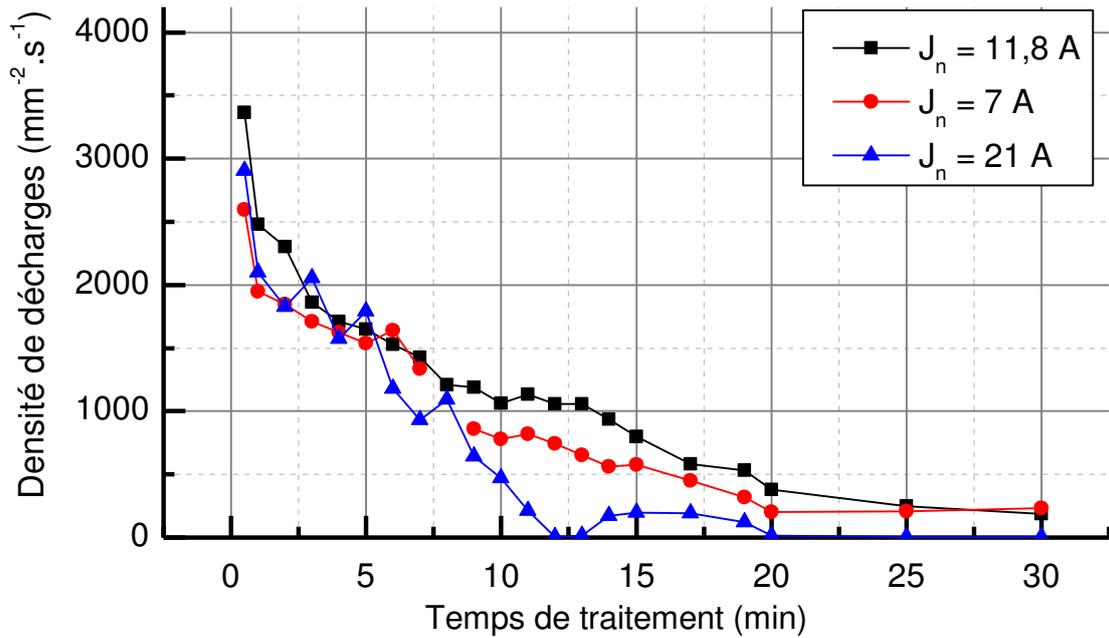


Figure IV-44 : Evolution du nombre de micro-décharges au cours du traitement selon l'amplitude de courant cathodique.

iv. Comparaison $J_{n \text{ min}}$ et $T_{n \text{ med}}$

Bien que la forme du courant des demi-périodes cathodiques soit très différente les traitements $J_{n \text{ min}}$ et $T_{n \text{ med}}$ possèdent des rapports Q_P/Q_N quasiment identiques. Cela pourrait laisser penser à des caractéristiques similaires des micro-décharges pour ces deux conditions de traitement. Ce raisonnement semble être valable en début de traitement pour ce qui concerne la taille des décharges (fig. IV-45a), quasiment pendant tout le traitement pour leur durée de vie (fig. IV-45b) et tout au long du traitement en ce qui concerne leur nombre (fig. IV-45c).

Cependant la figure IV-45a montre qu'une durée cathodique plus faible, et donc une amplitude de courant cathodique plus élevée promeut des décharges de plus grande taille à partir de 10 minutes de traitement. De la même manière, une durée cathodique plus longue favorise des décharges de plus longue durée de vie à partir de 20 minutes de traitement (fig. IV-45b).

Ces résultats suggèrent une différence dans l'évacuation des charges s'opérant lors de la demi-période cathodique.

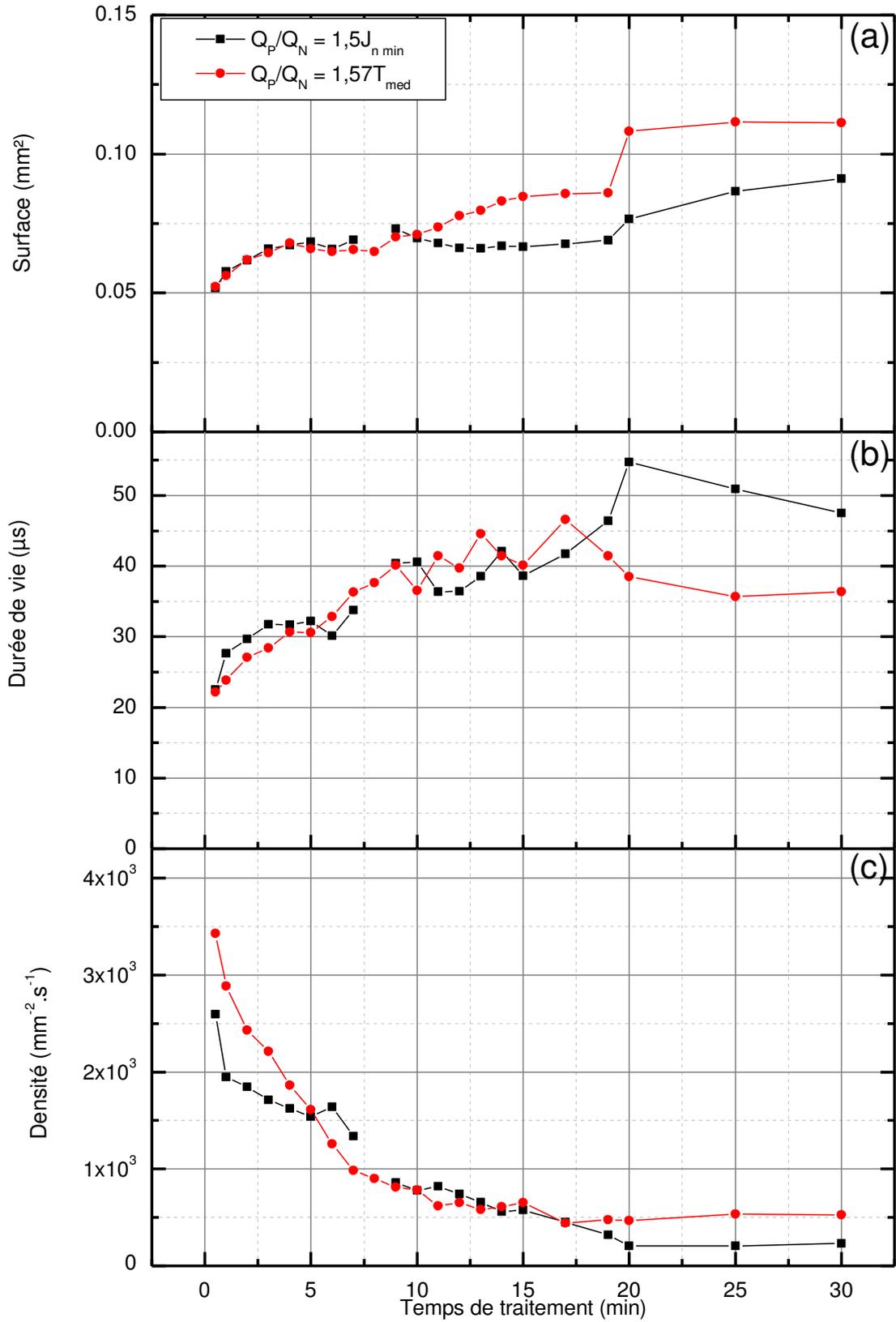


Figure IV-45 : Evolution (a) de la taille, (b) de la durée de vie et (c) du nombre de micro-décharges au cours du traitement pour les conditions $J_{n \min}$ et $T_{n \text{ med}}$.

IV. Conclusion du chapitre

Le présent chapitre a permis de mettre en évidence que le passage en régime d'autorégulation s'accompagne de la croissance d'une couche spongieuse, vraisemblablement amorphe, autour et dans les fissures des phases « pancakes » qui sont composées d'alumine cristallisée.

Cette phase semble croître d'abord à l'intérieur des cavités laissées par les premiers arcs, et a pour conséquence d'augmenter progressivement l'homogénéité et la compacité des couches d'oxydes. Le passage en régime d'autorégulation a aussi pour conséquence de promouvoir l'apparition de la phase haute température (α -Al₂O₃).

L'évolution du retard de claquage et de l'intensité des raies d'émission optique a montré qu'à partir d'un certain temps de traitement une différence de comportement entre les traitements menés en conditions d'autorégulation et d'arc apparaissait. Cependant il est intéressant de noter que l'apparition de ce changement est antérieure au passage en régime d'autorégulation.

La caractérisation physique des décharges a permis d'identifier au moins deux populations de décharges de densité et température électroniques différentes. Cependant il n'a pas été possible d'identifier un comportement spécifique des décharges en conditions d'autorégulation.

L'étude de la morphologie des décharges a permis de confirmer les précédents résultats montrant qu'un courant cathodique faible ou une durée cathodique courte favorisent des décharges moins nombreuses, de plus grosse taille et de durée de vie plus longue. Bien que le rapport des quantités de charges positives sur négatives semble être un paramètre clé dans la prédiction du comportement des micro-décharges, la durée et l'amplitude de l'impulsion de courant de la demi-période négative semblent également avoir une influence non négligeable. Cela suggère que les mécanismes d'accumulation-évacuation de charges sont affectés par ces paramètres. Ce point mériterait une étude particulière afin de mieux comprendre le rôle de la demi-période cathodique dans le procédé PEO.

Chapitre V : Micro-décharges cathodiques

Le chapitre précédent nous a permis de mettre en évidence l'importance d'une demi-période cathodique, à la fois sur les micro-décharges apparaissant pendant la demi-période anodique, et sur les couches d'oxydes obtenues. Cependant, dans les conditions décrites précédemment ainsi que dans la littérature, aucune micro-décharge n'a été observée au cours de la demi-période cathodique. Toutefois, les résultats reportés dans ce chapitre montrent que, dans certaines conditions expérimentales précises, des micro-décharges cathodiques peuvent être observées.

Ces décharges apparaissant sous une polarité différente, on peut imaginer que les mécanismes d'apparition mis en jeu sont différents et que de ce fait les propriétés de ces micro-décharges cathodiques diffèrent de celles des micro-décharges anodiques. Une partie de ce chapitre sera donc consacrée à la détection et à la caractérisation des décharges cathodiques.

Les conditions expérimentales telles que la nature du substrat et la composition de l'électrolyte semblent être des paramètres cruciaux dans l'apparition de micro-décharges à une polarisation donnée. L'influence de ces deux paramètres sera discutée dans la seconde partie de ce chapitre en se basant sur des grandeurs physiques telles que le pH de l'électrolyte et le point isoélectrique de la couche.

L'influence de la forme du courant électrique bipolaire ainsi que l'influence mutuelle des alternances anodiques et cathodiques seront ensuite mises en évidence. Enfin, une discussion sur les mécanismes de claquage mis en jeux conclura ce chapitre.

I. Claquage cathodique

1. Conditions expérimentales

Afin d'obtenir des micro-décharges cathodiques, les conditions expérimentales ont été modifiées. Des échantillons en alliage de magnésium EV31 ont été utilisés

comme substrat. Le traitement PEO a été mené dans une solution de fluorure d'ammonium (NH_4F) de concentration 10 g.L^{-1} , avec une forme de courant quasi-crêteau, symétrique d'amplitude 8 A (fig. V-1).

La densité de courant sur l'échantillon est ainsi égale à 20 A.dm^{-2} . Sauf mention contraire, tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans ces conditions ; seule la durée des traitements peut varier.

La détection et la caractérisation des micro-décharges ont été effectuées à l'aide des outils décrits au chapitre III.

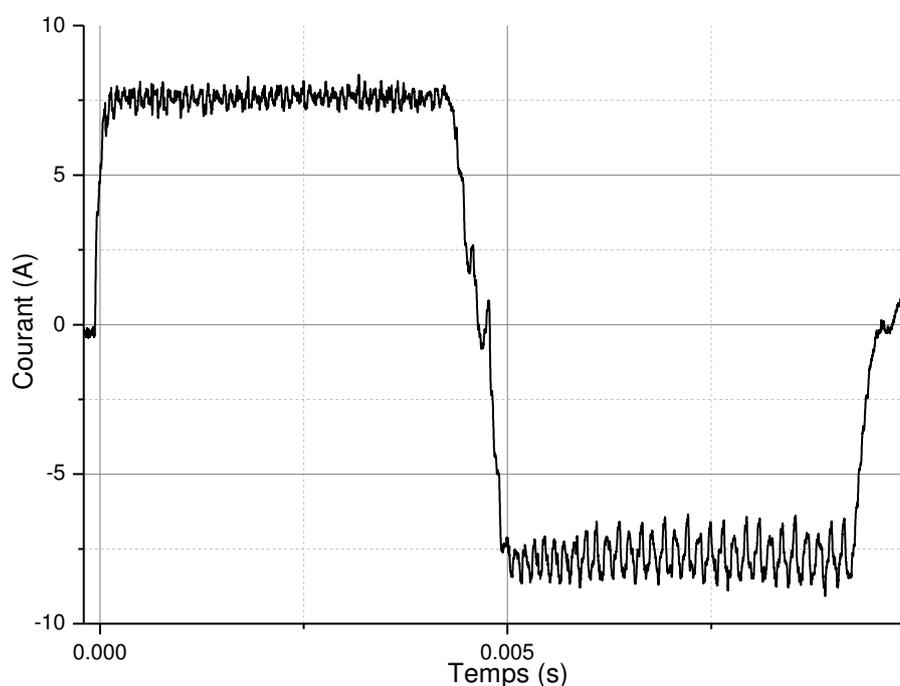


Figure V-1 : Forme du courant imposé par le générateur.

2. Mise en évidence des décharges cathodiques

Dans les conditions expérimentales présentées ci-dessus, on observe, dès le début du traitement, l'apparition de micro-décharges dont l'aspect visuel (fig. V-2) diffère sensiblement de celui des micro-décharges obtenues dans un bain alcalin observées et étudiées au chapitre précédent.

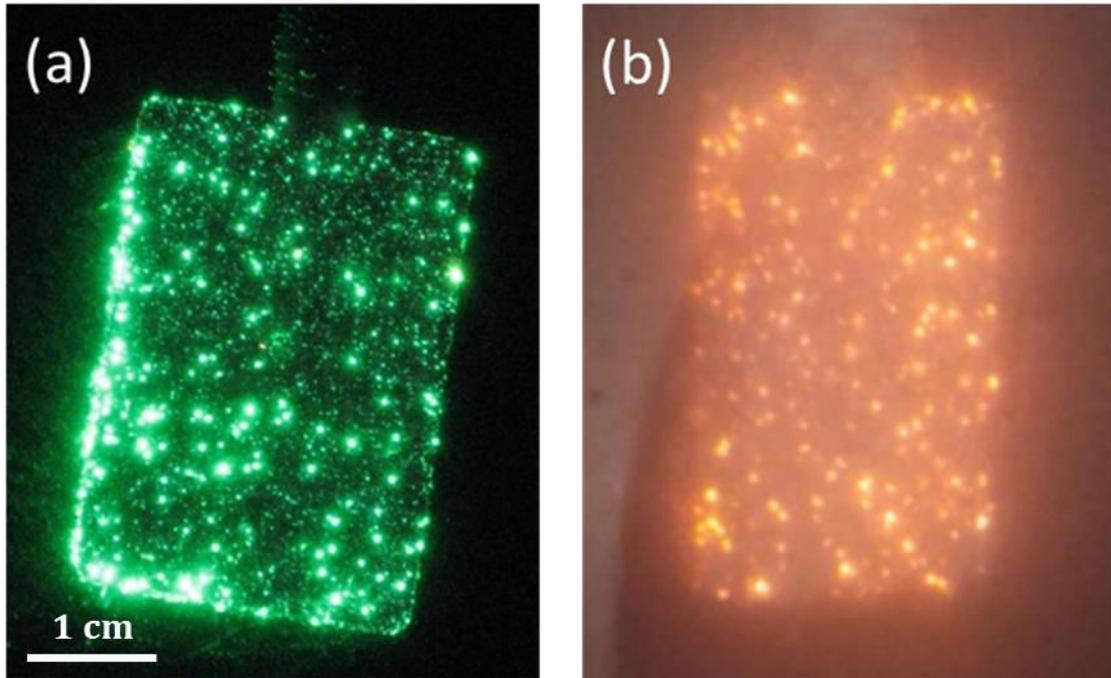


Figure V-2 : Photographies des micro-décharges pendant un traitement d'un alliage Mg-EV31 mené dans un électrolyte à base de (a) NH_4F et (b) $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

De plus, les enregistrements synchronisés du courant et de l'émission lumineuse, intégrée spectralement, réalisés après une minute de traitement, montrent une activité lumineuse ayant lieu exclusivement au cours de la demi-période cathodique (fig. V-3). On remarque que l'émission lumineuse apparaît de manière intense dès l'inversion de polarité, et que son intensité décroît progressivement selon un comportement pseudo-périodique. La pseudo-période a été estimée entre 8 et 12 kHz. On note sur la figure V-3 que l'émission lumineuse s'estompe totalement au cours de la même période cathodique, bien avant que celle-ci ne soit révolue.

La synchronisation du signal d'émission lumineuse du photomultiplicateur avec les clichés obtenus par caméra rapide permet d'observer que l'émission lumineuse cathodique est attribuée aux micro-décharges (fig. V-4). Le comportement oscillatoire de l'émission lumineuse (fig. V-3 & V-4) est dû aux cycles périodiques d'apparition et de disparition des micro-décharges dont le nombre diminue au cours de la demi-période cathodique (fig. V-4). En conséquence, l'intensité lumineuse diminue progressivement, jusqu'à l'absence complète de micro-décharges après un temps compris entre 1,5 et 2 ms. Une proposition d'explication est donnée au paragraphe IV.

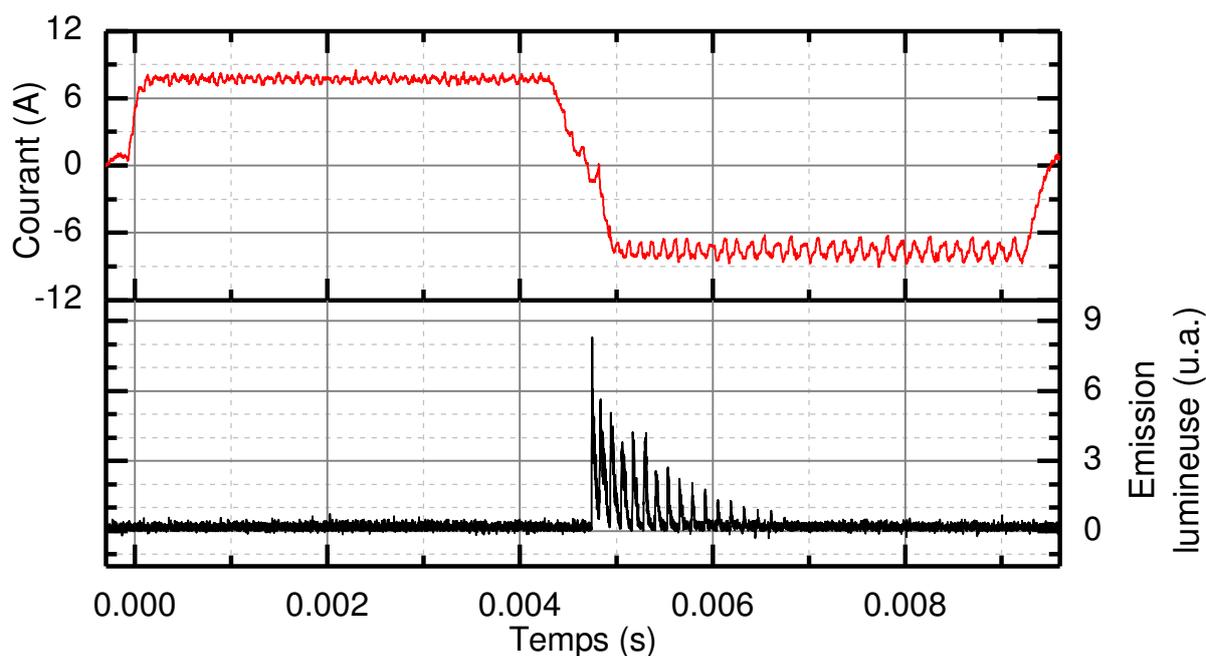


Figure V-3 : Enregistrements simultanés du courant et de l'émission lumineuse après 1 minute de traitement dans un électrolyte NH_4F .

Le comportement des micro-décharges cathodiques diffère beaucoup de celui des micro-décharges anodiques (*cf* chapitre IV), tant au niveau de l'apparition des décharges qu'en ce qui concerne l'évolution de l'émission lumineuse au cours du temps de traitement. En effet, aucun retard à l'apparition des décharges n'a été observé dans le cas des décharges cathodiques, et l'évolution de l'émission lumineuse au cours de la demi-période cathodique reste relativement stable au cours du temps de traitement.

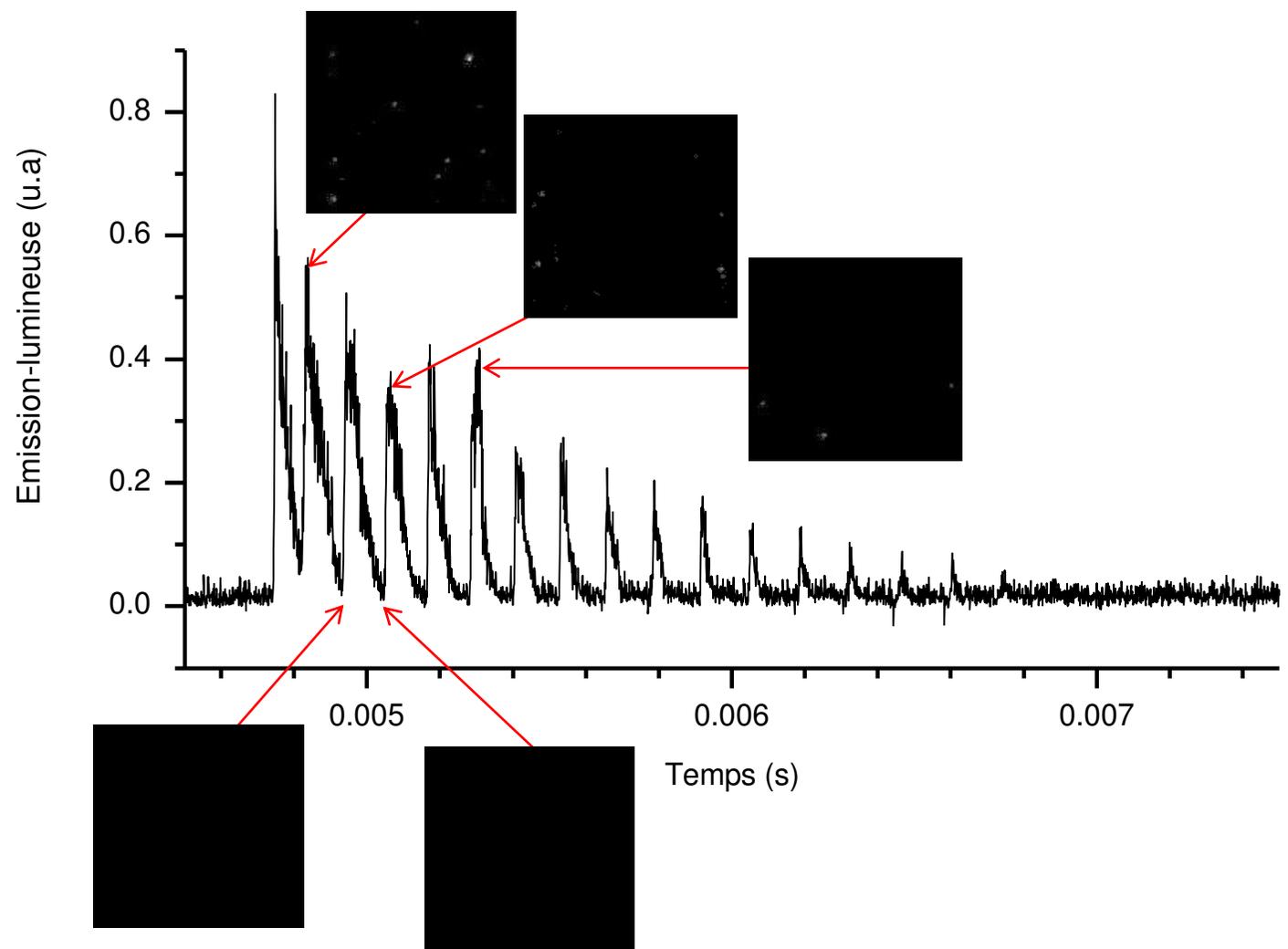


Figure V-4 : Evolution de l'intensité lumineuse au cours d'une demi-période cathodique de courant et images instantanées prises à différents instants ; fréquence d'acquisition caméra = 125 kHz.

Afin de mesurer précisément l'évolution de l'intensité lumineuse totale au cours du temps de traitement, les pics d'émission lumineuse ont été intégrés séparément (fig. V-5a) puis les aires obtenues ont été sommées afin d'obtenir l'émission lumineuse totale ε :

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n \int_{i^-}^{i^+} S \cdot dt \quad (V-1)$$

où S représente le signal de sortie du photomultiplicateur, t est le temps, et n le nombre de pics d'émission au cours d'une période ; selon les périodes de courant, n varie entre 14 et 18. La quantité de charge s'écoulant pendant les périodes d'émission, a été mesurée en intégrant le signal de courant sur le même intervalle $[i^-, i^+]$ que les pics d'émission lumineuse (fig. V-5b). En sommant ces quantités de charge et en divisant cette somme par les intervalles de temps on obtient le courant moyen pendant les périodes d'émission $\langle I \rangle$:

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \int_{i^-}^{i^+} I \cdot dt}{\sum_{i=1}^n \int_{i^-}^{i^+} t \cdot dt} \quad (V-2)$$

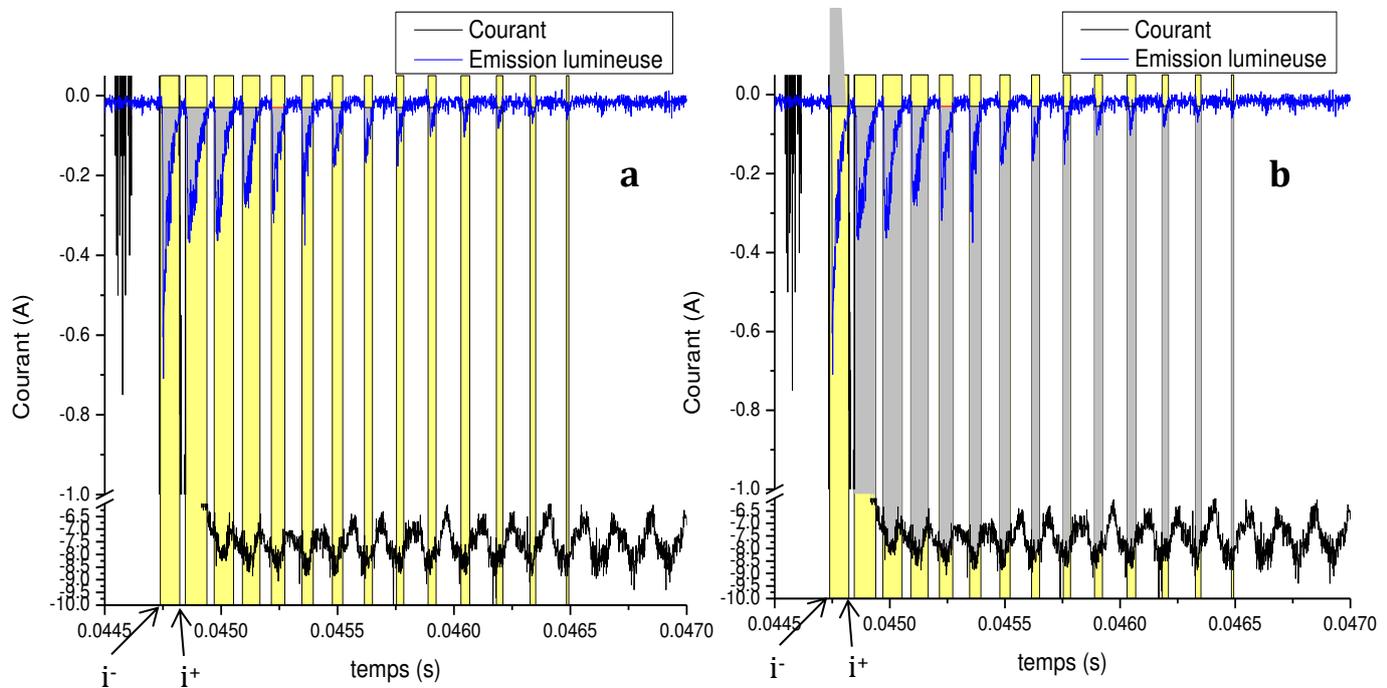


Figure V-5 : Intégration de (a) l'intensité lumineuse et (b) du courant lors des périodes d'apparition des micro-décharges. Les zones surlignées en jaune délimitent les intervalles d'émission lumineuse et servent à définir i^- et i^+ ; les zones grisées correspondent aux intégrales de l'intensité lumineuse (a) et du courant (b) sur chacune des zones délimitées. Dans le cas représenté ici, $n = 14$.

Le nombre de micro-décharges apparaissant au cours d'une période de courant a été mesuré grâce à l'analyse des films de caméra rapide par le logiciel TRACE. On observe sur la figure V-6a que le nombre de micro-décharges par période diminue de manière importante passant de 600 micro-décharges par période en début de traitement à 200 micro-décharges par période après 40 minutes de traitement. Dans le même temps on observe que le courant moyen pendant les périodes d'apparition des micro-décharges est constant (fig. V-6b). On observe néanmoins une augmentation de l'ordre de 50% de l'émission lumineuse intégrée (fig. V-6c).

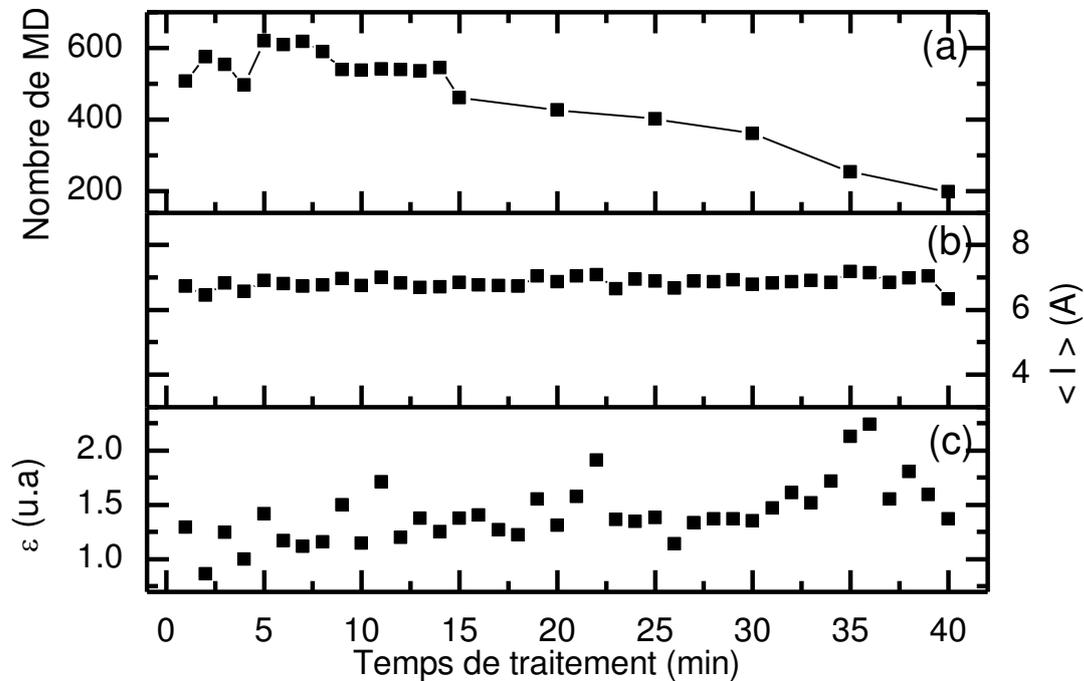


Figure V-6 : Evolution au cours du traitement (a) du nombre de micro-décharges par période, (b) du courant moyen et (c) de l'intensité lumineuse intégrée pendant les périodes d'apparition des micro-décharges.

Cette augmentation sensible de l'émission lumineuse alors que le nombre de micro-décharges est réduit par 3, à courant constant, laisse penser que les micro-décharges sont plus puissantes ce qui peut se manifester par une modification de leurs paramètres physiques tels que la température et la densité électronique. La partie II de ce chapitre sera donc consacrée à la caractérisation des paramètres physiques des

micro-décharges apparaissant dans la demi-période cathodique. Ce point est largement discuté dans le paragraphe 4.

3. Composition des micro-décharges cathodiques

La figure V-7 représente un spectre d'émission optique acquis à basse résolution spectrale (réseau 100 traits/mm). Le signal a été intégré sur toute la durée d'une période de courant (10 ms), et moyenné 20 fois.

Le spectre d'émission acquis à 40 minutes de traitement permet d'identifier la présence d'éléments du substrat (Mg, Mg⁺), de l'électrolyte (H_α, O) ainsi que des composés oxydés du substrat (MgO, MgF). Malgré les nombreux rinçages de la cuve entre chaque changement d'électrolyte, des traces de sodium provenant de bains antérieurs apparaissent, notamment en raison de la probabilité élevée ($A = 6,15 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) de la transition résonnante $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$ du sodium.

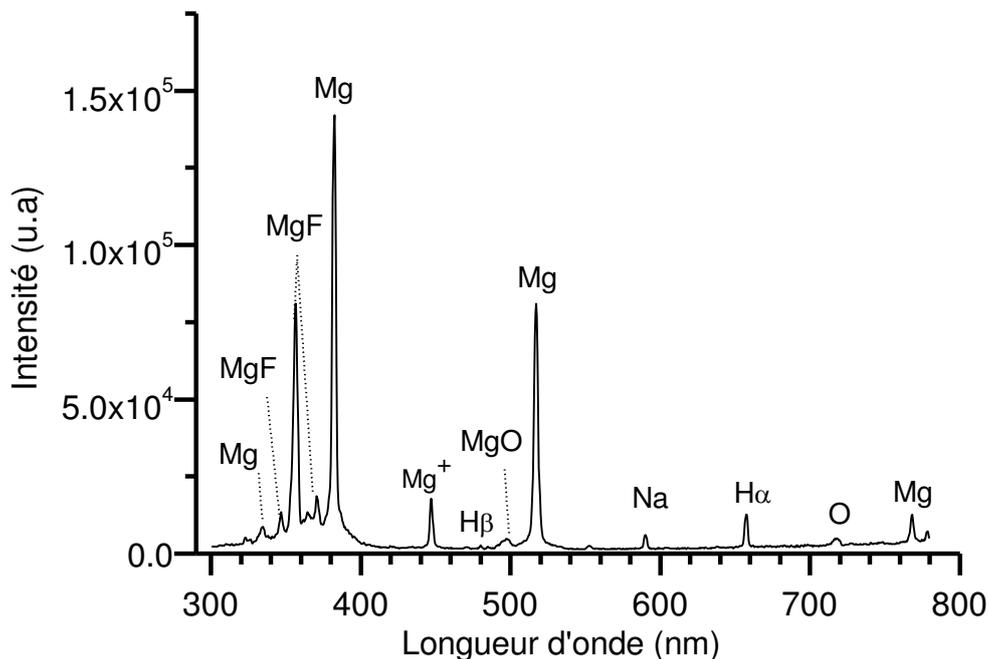


Figure V-7 : Spectre d'émission des micro-décharges à 40 minutes de traitement.

En profitant de l'excellente réponse temporelle du photomultiplicateur et la sélectivité spectrale du monochromateur on peut obtenir un suivi de l'intensité des raies

d'émission d'une espèce précise au cours d'une période de courant. On peut voir sur la figure V-8 que l'évolution de l'intensité émise suit des tendances similaires pour les raies de Mg, Mg⁺, MgF et H_α, à savoir une émission intense et instantanée à l'inversion de polarité puis une décroissance du signal avec les oscillations caractéristiques décrites précédemment (fig. V-3). Cela suggère que la composition des micro-décharges reste identique au cours d'une même demi-période anodique ce qui semble plutôt cohérent avec le modèle à un seul type de décharge comme proposé par Klapkiv *et al.* [89, 90].

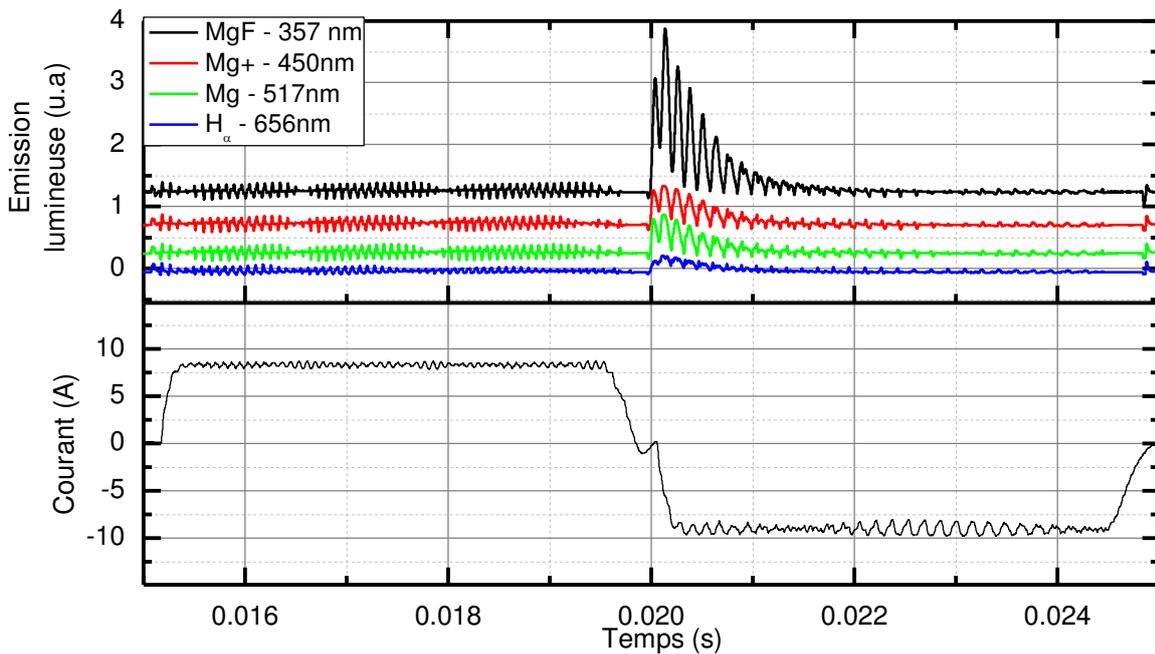


Figure V-8 : Evolution de l'intensité des raies de MgF, Mg, Mg⁺ et H_α au cours d'une période de courant entre 5 et 9 minutes de traitement.

L'évolution de l'intensité des raies d'émission à l'échelle d'un traitement de 40 minutes (fig. V-9) semble suivre une même tendance légèrement croissante ce qui vient corroborer les résultats obtenus sur la figure V-6c). On notera cependant que l'intensité de la raie H_α reste quasiment constante alors que l'intensité des raies de Mg et de MgF augmente rapidement. En effet un ajustement par une fonction affine des évolutions d'intensités d'émission au cours du temps montre que l'intensité de la raie d'hydrogène avec une vitesse de l'ordre de 700 min⁻¹ alors que les raies de Mg et MgF augmentent de l'ordre de 1-1,5 .10⁴ min⁻¹. Il en résulte que les modifications apportées sur le matériau (croissance de la couche d'oxydes) ont un effet marqué sur les décharges cathodiques.

En particulier, la très forte augmentation de l'intensité des raies issues du substrat par rapport à celles issues de l'électrolyte est significative d'un claquage du diélectrique plus énergétique à mesure que la couche s'épaissit. Cela se traduit également par une augmentation sensible de la température électronique comme nous le verrons au paragraphe suivant.

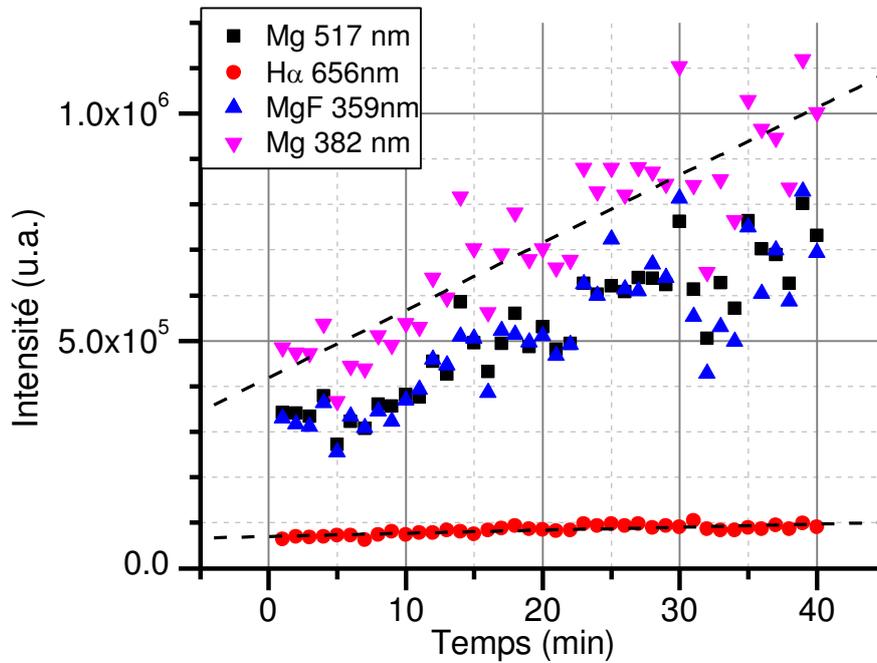


Figure V-9 : Evolution des raies d'émission au cours de 40 minutes de traitement. Les interpolations linéaires sont tracées uniquement pour les raies H α et Mg 382 nm.

4. Propriétés physiques des micro-décharges

Si la composition des micro-décharges évolue peu, tant à l'échelle des quelques millisecondes d'une demi-période qu'à l'échelle des minutes d'un traitement, nous avons vu précédemment que le nombre de décharges diminuait sensiblement alors que dans un même temps, l'émission lumineuse totale augmentait. Nous imputons alors cela à une modification des propriétés physiques des micro-décharges et plus précisément de la température et de la densité électronique. Le but de la présente partie est d'estimer ces grandeurs et mesurer leur évolution au cours du traitement.

i. Température électronique

L'évolution au cours de 40 minutes de traitement de la température des électrons présents dans les décharges déterminée à l'aide de tracés de Boltzmann⁶ est représentée sur la figure V-10.

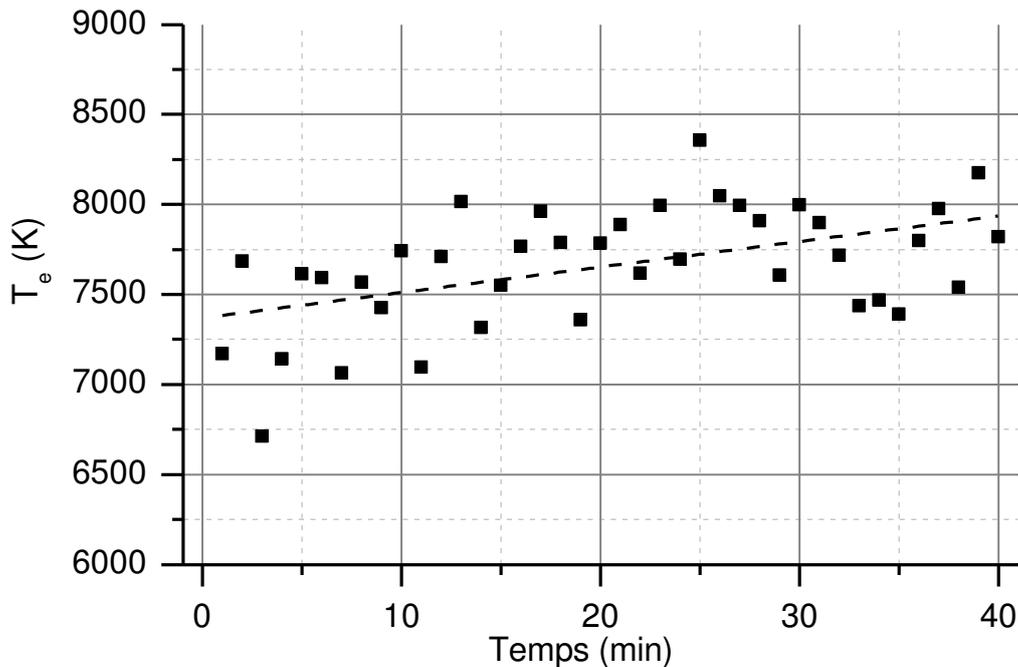


Figure V-10 : Evolution de la température électronique des décharges cathodiques au cours de 40 minutes de traitement.

On observe que la température électronique est comprise entre 6500 K et 8500 K avec une légère augmentation au cours du traitement. Cette augmentation, bien que légère, peut participer à l'augmentation de l'émission lumineuse observée précédemment (fig. V-6).

ii. Densité électronique

La densité électronique des décharges a été déterminée à partir de la mesure de l'élargissement Stark⁷. On observe sur la figure V-11 que la densité électronique dans les

⁶ Le détail de la détermination de température par la méthode du tracé de Boltzmann est donné en annexe I.

⁷ La méthode de détermination de la densité électronique à partir de l'élargissement Stark est donnée en annexe II.

décharges est de l'ordre de $4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et reste constante au cours du traitement. Cela permet de dire que l'augmentation d'intensité lumineuse (fig. V-6c) observée est principalement due à une augmentation de la densité d'atomes éjectés du substrat sous l'impact des décharges, effet auquel il convient d'ajouter l'augmentation, même légère, de la température électronique, c'est-à-dire de l'énergie des électrons. L'ordre de grandeur de la densité électronique semble plutôt compatible avec un claquage de liquide plutôt qu'un claquage de gaz ou de solide (*cf chapitre II*).

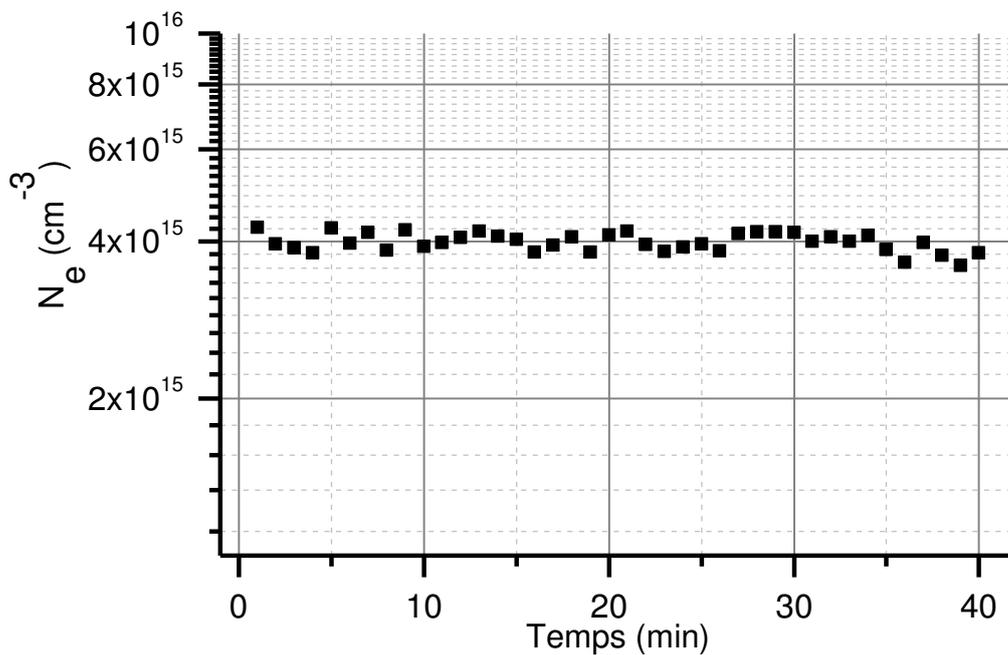


Figure V-11 : Evolution de la densité électronique dans les décharges cathodiques au cours du temps de traitement.

5. Caractérisation des couches formées

Si les points précédents ont permis de mettre en lumière un comportement inhabituel des micro-décharges, il en va de même pour les couches d'oxydes formées. Une caractérisation des couches par différentes techniques a permis de connaître qualitativement l'épaisseur, la morphologie ainsi que la composition élémentaire et cristallographique des couches formées.

i. Morphologie des couches

L'aspect des couches après le traitement est très rugueux et laisse apparaître une érosion du substrat (fig. V-12) confirmée par les images de microscopie électronique (fig. V-13). En coupe, on observe que la couche est parfois détachée laissant le substrat découvert à plusieurs endroits (fig. V-13a). On remarque aussi que le revêtement est formé d'un empilement (revêtement stratifié ou en feuillets) de sous-couches d'épaisseur sub-micrométrique (fig. V-13b). La micrographie de surface (fig. V-13c) montre, elle aussi, un aspect extrêmement chaotique de la couche. On remarque une couche particulièrement irrégulière sur laquelle on détecte des zones sombres qui semblent indiquer des zones où la couche a été détachée.



Figure V-12 : Photographie d'un échantillon avant traitement (gauche) et d'un échantillon après un traitement de 40 minutes dans un électrolyte composé de 10 g.L⁻¹ de NH₄F (droite).

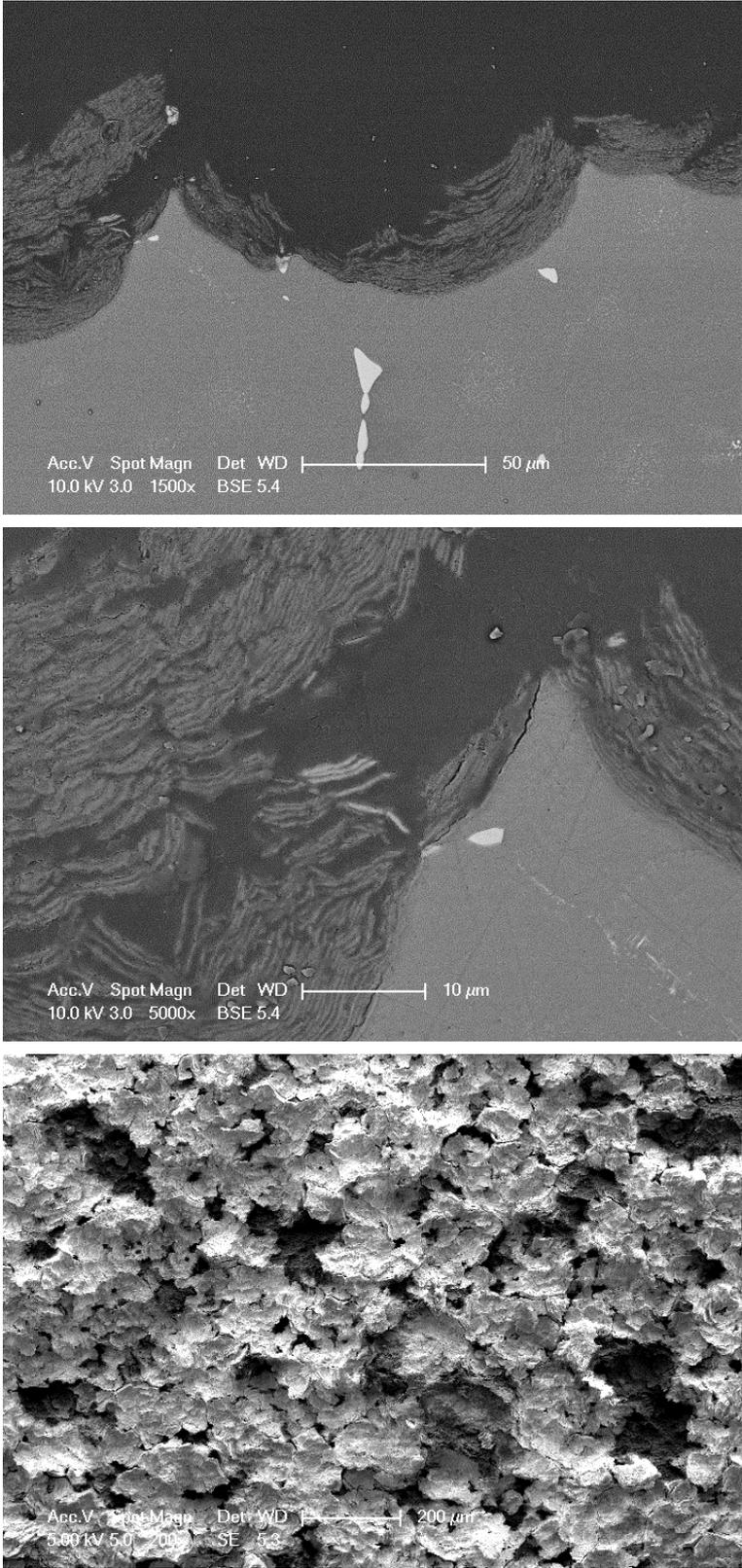


Figure V-13 : Micrographies MEB en coupe (a) à faible et (b) fort grossissement. (c) micrographie de surface.

ii. Composition élémentaire de la couche

L'analyse dispersive en énergie du spectre de rayons X (EDS) permet d'avoir une information qualitative sur la composition de la couche, et montre que pour le cas présent la couche est composée de magnésium, de fluor et d'oxygène. On observe cependant des pics importants d'or et de carbone (fig. V-14). La présence d'or est due au dépôt réalisé préalablement aux observations MEB afin d'éviter les effets de charge. La présence de carbone est souvent imputée à des pollutions d'origine organique. Cependant l'intensité du pic de carbone est très importante par rapport aux intensités généralement observées, et environ cinq fois plus importante que celle observée sur le spectre effectué sur le substrat. On peut en revanche observer (fig. V-13b) que les couches sont très poreuses et que, lors de l'étape d'enrobage sous vide, la résine d'enrobage s'est introduite entre des sous-couches. La résine étant un matériau polymère (époxy), c'est-à-dire principalement composée de carbone, cela explique le niveau anormalement élevé de carbone dans le spectre EDX et prouve le caractère très poreux de la couche.

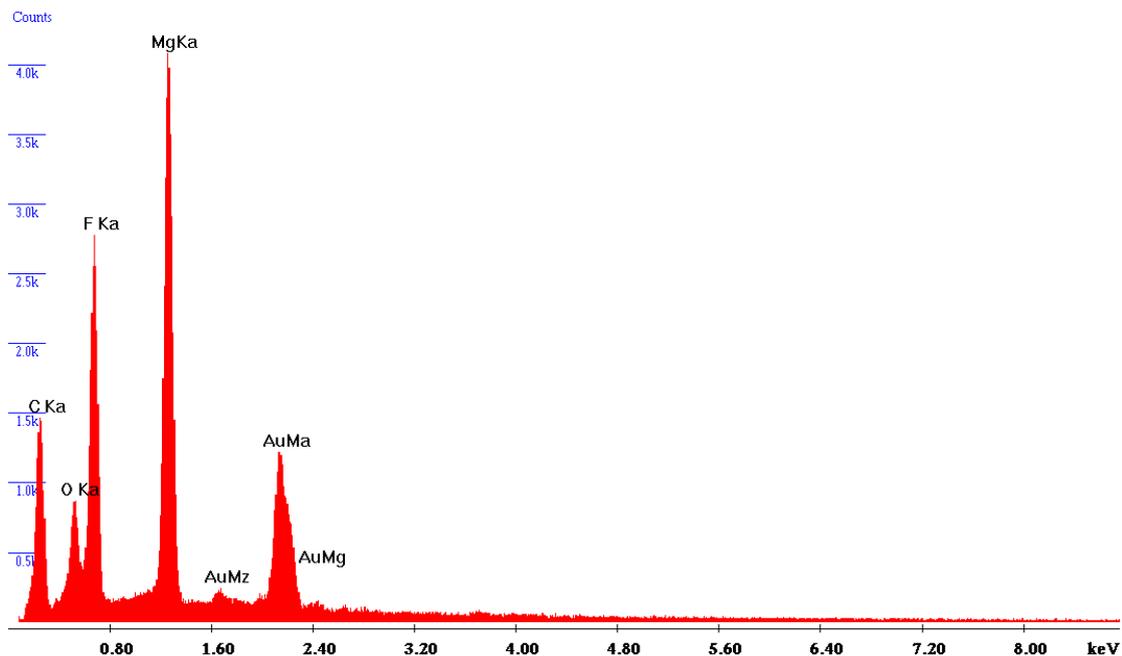


Figure V-14 : Spectre en dispersion d'énergie de la couche observée en coupe transverse.

iii. Composition cristallographique de la couche

Le diffractogramme de rayons X obtenu sur un alliage EV31 traité pendant 15 minutes (fig. V-15) montre la présence des phases MgF_2 et MgO . Cependant les pics de diffraction correspondants sont de faibles intensités par rapport à ceux du substrat en raison d'une faible épaisseur de la couche.

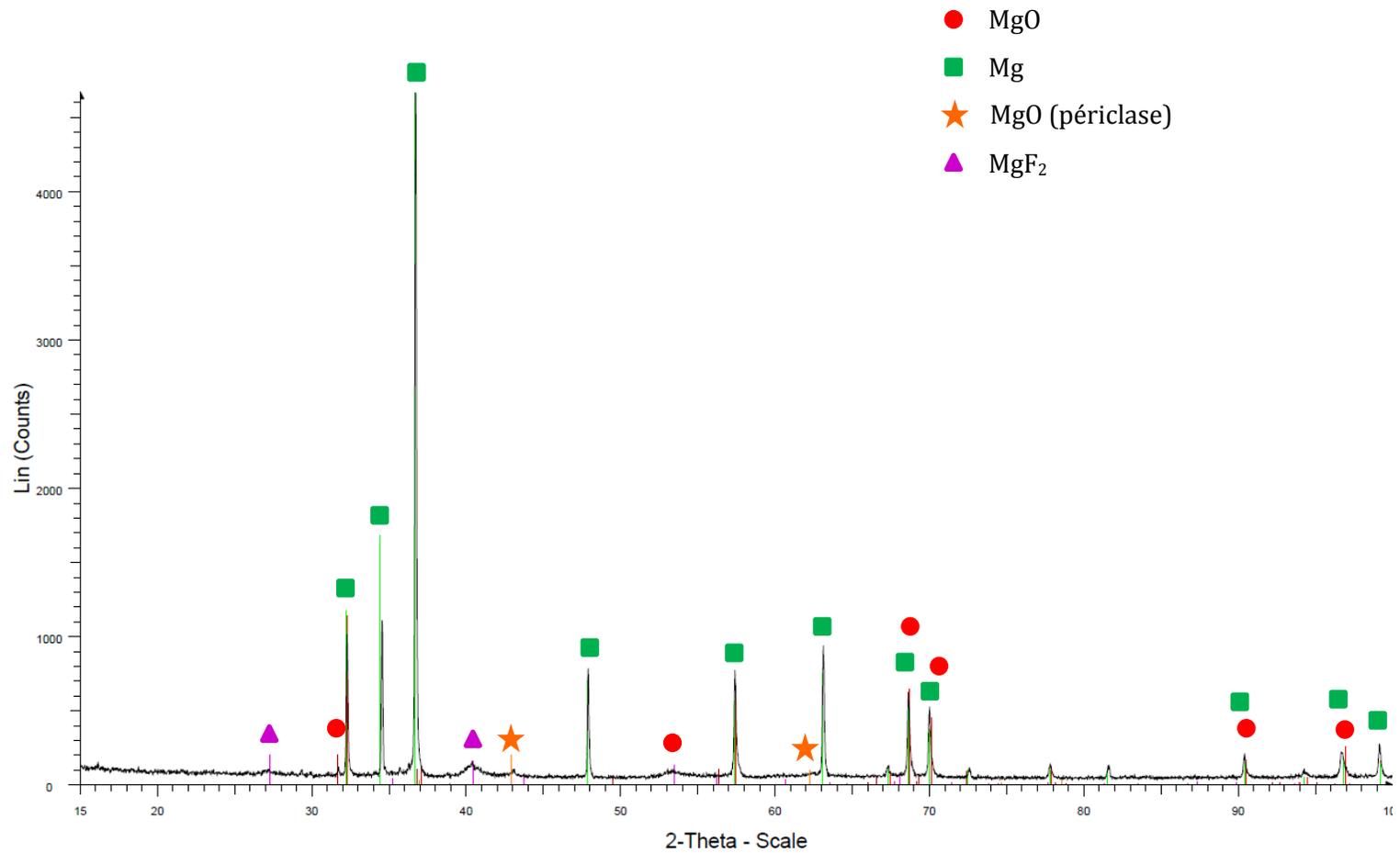
Des traitements de 15 minutes d'échantillons de magnésium MJ15⁸ ont été effectués sur l'installation du MISiS⁹ dans les mêmes conditions d'électrolyte, avec un courant sinusoïdal symétrique imposant une densité de courant crête de 20 A.dm⁻².

Dans ces conditions on obtient des pics de diffraction beaucoup plus intenses sur le diffractogramme d'une couche obtenue sur un alliage AZ91 (fig. V-16), contenant pour élément d'alliage principal, l'aluminium et quelques traces de silicium. Ce qui explique que, sur ce diffractogramme, on observe une phase $(Mg_{0,80}Al_{0,18})(Al_{1,86}Mg_{0,14})O_4$ de type spinelle et une phase d'oxyde de silicium.

Ces résultats montrent que la composition de l'alliage peut avoir un rôle sur la croissance des couches. Cependant, afin de limiter le nombre de paramètres, seul l'alliage EV31 a été utilisé pour la suite de ce travail.

⁸ Equivalent de l'alliage AZ91. L'aluminium est le principal élément d'alliage (7,5-9%).

⁹ Institut Moscovite des Aciers et Alliages : Département de protection des métaux et traitements de surface.



■ 00-035-0821 (*) - Magnesium - Mg - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.20936 - b 3.20936 - c 5.21120 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63/mmc (194) - 2 - 46.4842 - F27= 75(0.0120,
▲ 04-003-0647 (*) - Sellaite - MgF₂ - Y: 4.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.62500 - b 4.62500 - c 3.05200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mnm (136) - 2 - 65.2842 - I/c PDF 1.5 - F30=10
● 01-076-8936 (C) - Magnesium Oxide - MgO - Y: 4.18 % - d x by: 0.9958 - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.27860 - b 3.27860 - c 4.87360 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63mc (186) - 2 - 45.3688 - I/c PD
★ 04-010-4039 (*) - Periclase, syn - MgO - Y: 4.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.21400 - b 4.21400 - c 4.21400 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 74.8314 - I/c PDF 3.3 - F10

Figure V-15 : Diffractogramme d'un échantillon EV31 traité dans un électrolyte NH₄F (20 A.dm⁻² ; 15 min).

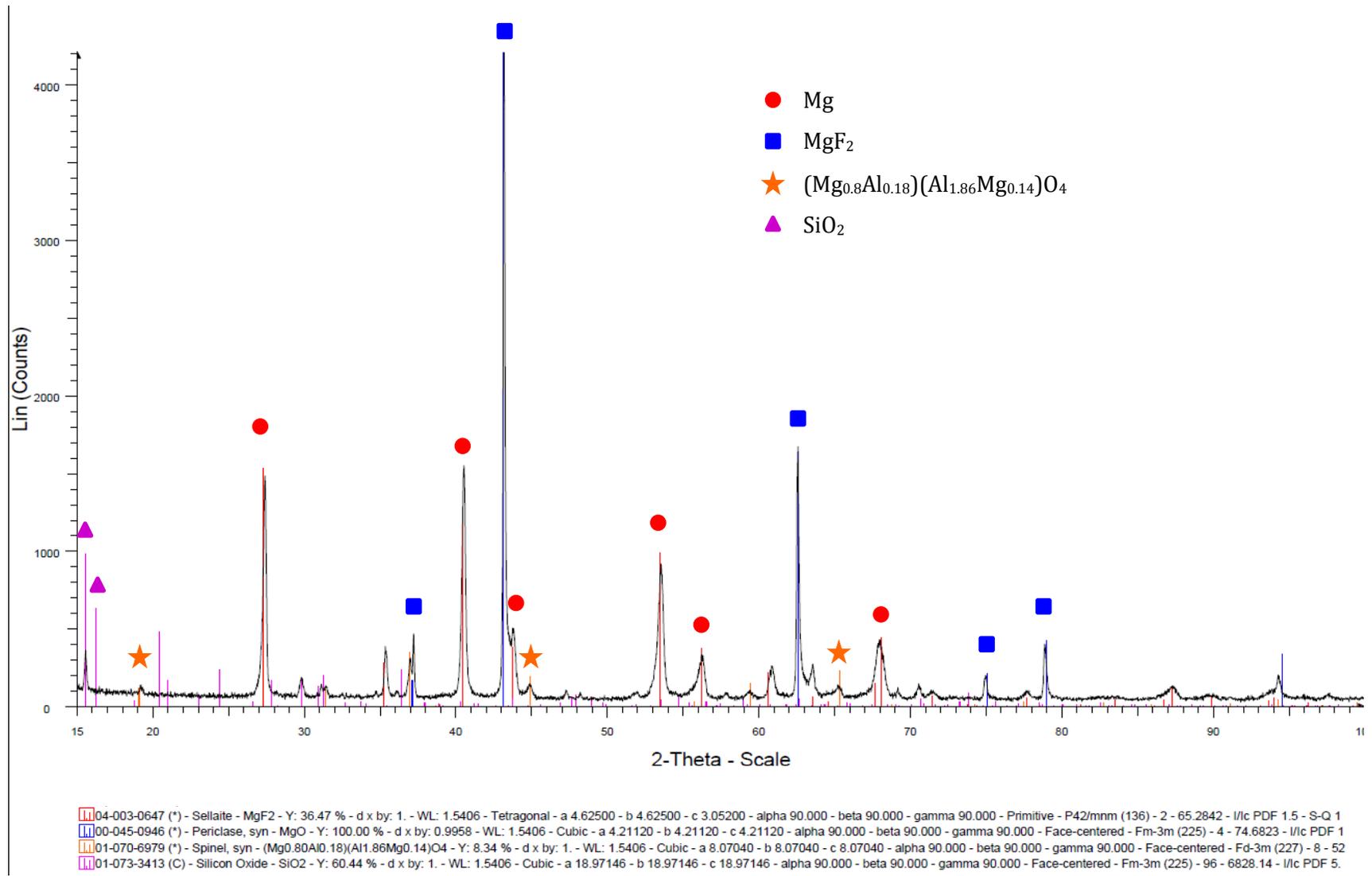


Figure V-16 : Diffractogramme d'un échantillon AZ91 traité en régime sinusoïdal dans un électrolyte NH₄F (20 A.dm⁻² ; 15 min)

II. Décharges, croissance de couches, corrosion : les phénomènes interfaciaux

Comme pour tous les procédés de traitement de surface, les questions d'interfaces jouent un rôle primordial dans la compréhension des mécanismes en jeu dans le procédé PEO. Pour ce dernier, la question est rendue d'autant plus complexe par le fait que les propriétés physico-chimiques de l'interface entre le matériau traité et l'électrolyte évoluent au cours du procédé. En début de procédé, l'électrolyte est en contact avec une surface métallique. Au cours du traitement une couche d'oxydes d'épaisseur et de morphologie variable croît, modifiant ainsi l'interface.

Plusieurs phénomènes tels que la corrosion du substrat (antérieure au traitement PEO), ou l'apparition d'une charge de surface sur la couche peuvent intervenir et influencer sur l'apparition ou non de décharges à une polarisation donnée. Ces éléments seront discutés d'un point de vue expérimental et théorique. L'influence du pH de la solution ainsi que de sa composition sera discutée par la suite.

1. Interface métal-électrolyte

Nous avons vu dans la partie V.I.1. qu'en utilisant un substrat de magnésium dans un électrolyte composé de fluorure d'ammonium ($[\text{NH}_4\text{F}] = 10\text{g.L}^{-1}$) on pouvait observer des micro-décharges durant la demi-période de polarisation négative de l'échantillon. En revanche, dans ces conditions d'électrolyte, aucune micro-décharge cathodique n'a été détectée en utilisant des substrats d'alliages d'aluminium 2024 ou de zirconium M5 (fig. V-17) [104].

Durant ces traitements nous avons aussi observé qu'aucune couche n'avait crû. L'absence de couche diélectrique est la raison pour laquelle on n'observe pas de décharge lors de ces traitements, le matériau restant conducteur.

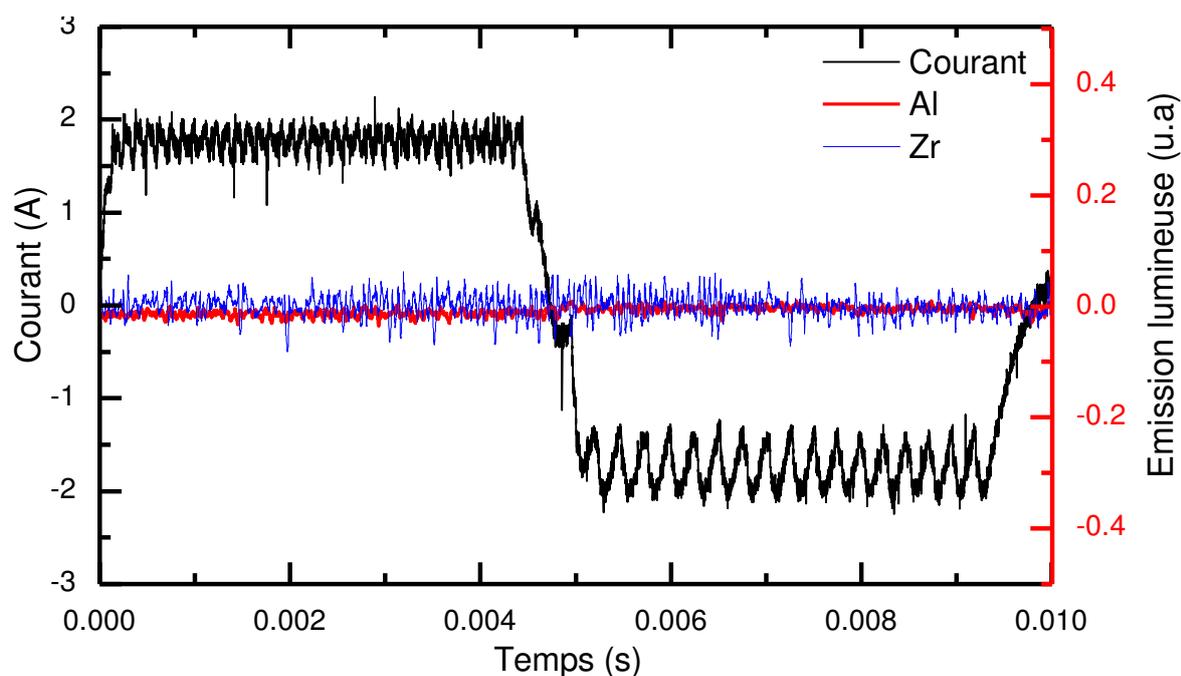


Figure V-17 : Emission lumineuse lors du traitement d'échantillons d'aluminium et de zirconium dans un électrolyte composé de 10 g.L^{-1} de NH_4F .

Afin de vérifier cette hypothèse, des échantillons d'aluminium et de zirconium ont subi un premier traitement PEO dans un électrolyte alcalin ($[\text{KOH}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$) jusqu'à l'obtention d'une couche d'oxydes d'épaisseur $120 \mu\text{m}$ pour l'échantillon d'aluminium et $12 \mu\text{m}$ pour l'échantillon de zirconium. Dans une seconde étape, ces échantillons prétraités ont subi un traitement PEO en électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}) dans les conditions électriques définies préalablement pour cet électrolyte. La figure V-18 montre l'évolution de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant lors du traitement des substrats d'aluminium et de zirconium prétraités. Dans ces conditions des micro-décharges cathodiques sont alors observées dans les premiers instants du traitement dans un électrolyte NH_4F (fig. V-18).

Les électrolytes utilisés, aussi bien la potasse que le fluorure d'ammonium, sont des milieux corrosifs pour l'aluminium et le magnésium. Ainsi, quand l'échantillon est placé dans l'électrolyte, un phénomène de corrosion (*i.e* de dissolution du substrat) peut être observé. En présence d'un courant, l'oxydation peut se traduire par la formation d'une couche d'oxydes, adhérente ou non au substrat. Dans le cas du procédé PEO il est vraisemblable que ces deux phénomènes soient concomitants et concurrents. Dans le cas où le phénomène de corrosion serait dominant, on ne pourrait donc pas observer de micro-décharge, faute de la croissance de couche diélectrique.

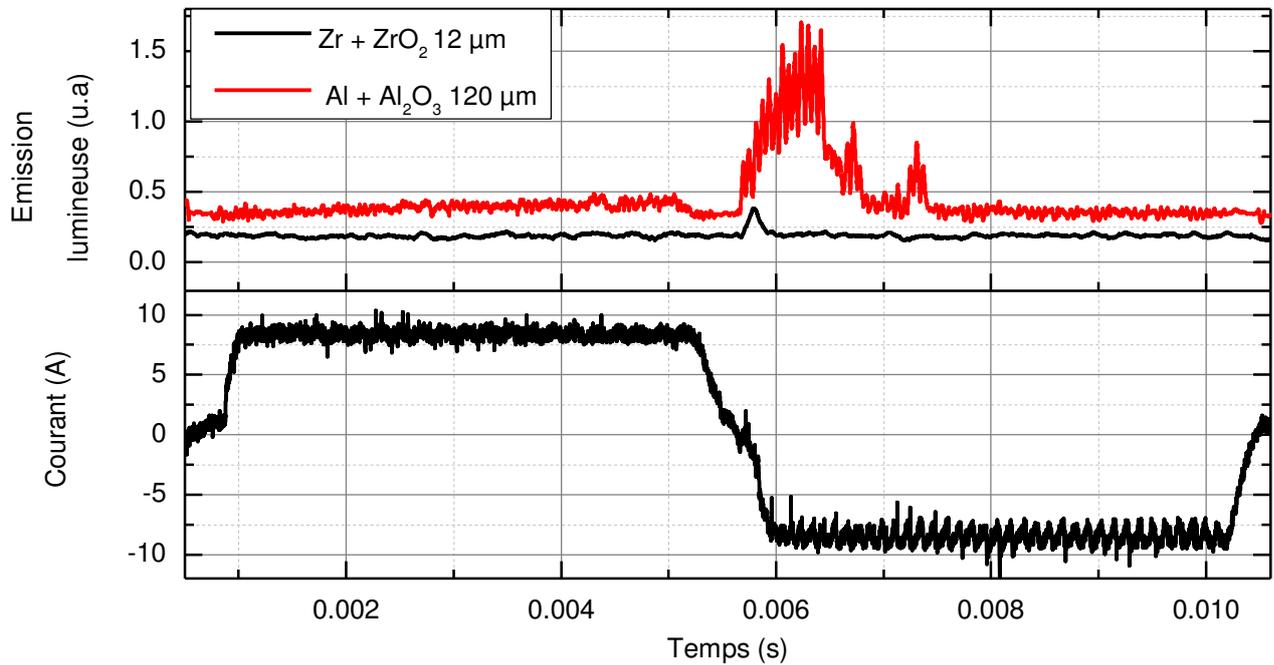


Figure V-18 : Emission lumineuse lors d'un traitement dans un électrolyte de NH_4F de substrats d'aluminium et de zirconium préalablement traités dans un électrolyte KOH.

Dans le cas de substrats purs, il serait possible de déterminer lequel des deux mécanismes est prédominant à l'aide de diagrammes potentiel-pH (aussi appelés diagrammes de Pourbaix). Cependant ces diagrammes ne sont pas valables lorsque l'on travaille avec des alliages, ce qui est notre cas. Nous avons donc cherché à connaître, pour les différents couples métal/électrolyte, quel mécanisme prédominait. Des mesures de perte de masse ont donc été effectuées sur des substrats d'aluminium (2024) et de magnésium (EV31) plongés dans des électrolytes de NH_4F (10 g.L^{-1}) et de KOH (1 g.L^{-1}) pendant 47 heures. On observe que les substrats d'aluminium dans une solution de NH_4F et de magnésium dans une solution de KOH ont une perte de masse continue au cours du temps ce qui met en évidence soit un phénomène de corrosion soit la formation d'un composé (oxyde ou hydroxyde) non adhérent au substrat (fig. V-19). Ces conditions ne devraient donc pas permettre la formation d'une couche barrière diélectrique nécessaire à l'apparition de décharges, ce qui est confirmé expérimentalement [104].

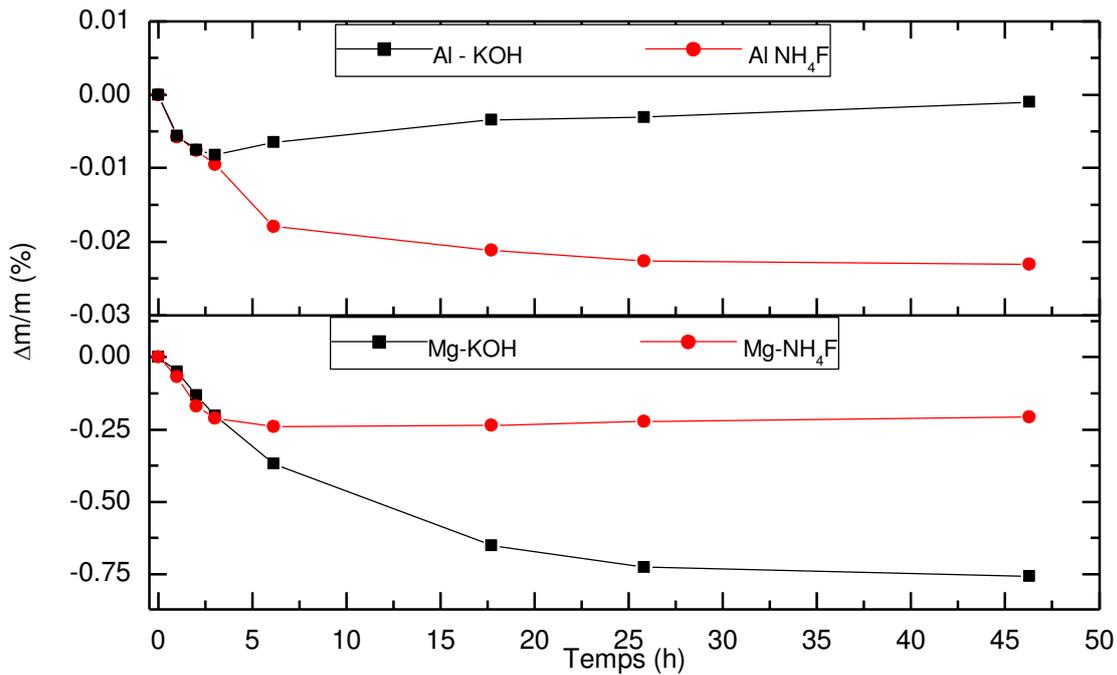


Figure V-19 : Perte de masse d'échantillons de magnésium et d'aluminium immergés dans des électrolytes à base de NH₄F et de KOH.

A l'inverse, les substrats de magnésium dans une solution de NH₄F et d'aluminium dans une solution de KOH, subissent une légère perte de masse dans les premières heures, puis une augmentation lente de la masse, laissant supposer l'apparition d'une couche d'oxydes adhérente au substrat. Dans ce cas l'amorce des décharges devient possible.

La figure V-20 montre l'évolution de la tension crête négative (cathodique) au cours du traitement en électrolyte NH₄F d'échantillons prétraités à différentes durées afin d'obtenir des pré-couches de différentes épaisseurs. Les pointillés sur la figure indiquent l'extinction des décharges cathodiques. On observe que la durée d'apparition des décharges cathodiques est d'autant plus longue que la pré-couche est épaisse. L'apparition des décharges cathodiques est associée à une tension cathodique plus élevée, de même qu'à un pic de tension en début de traitement. La réponse en tension suit ensuite un comportement asymptotique une fois les décharges éteintes.

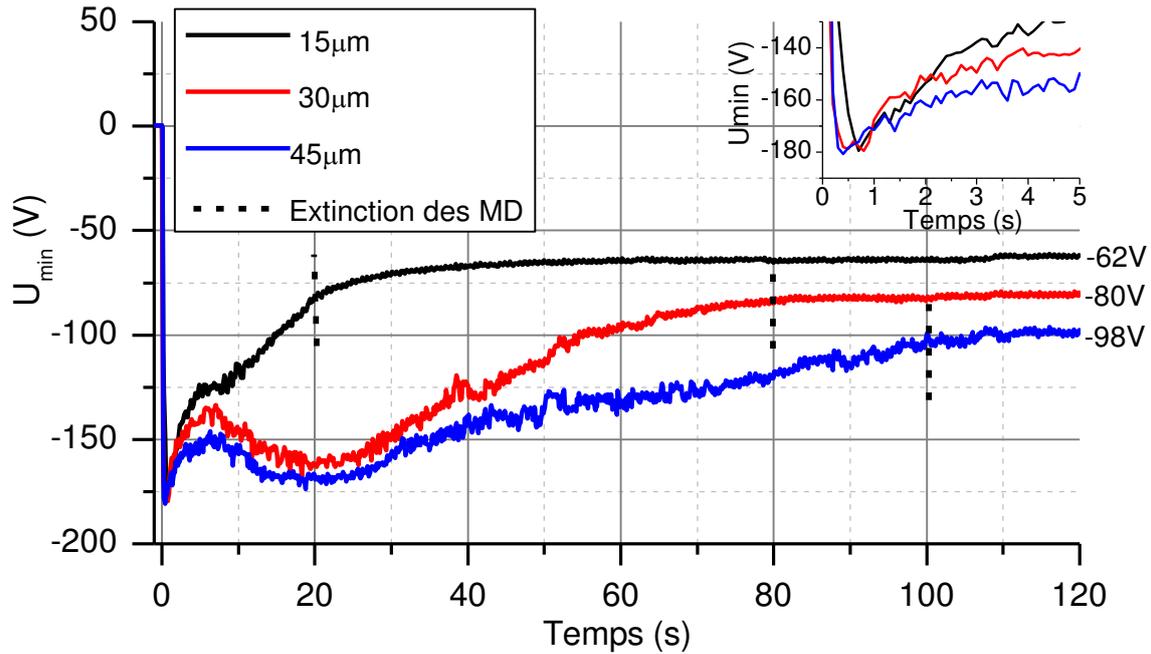


Figure V-20 : Réponse en tension négative (tension crête) lors du traitement d'un alliage Al 2024 dans un électrolyte NH_4F selon l'épaisseur des pré-couches obtenues dans un électrolyte KOH.

La valeur du pic de tension initial ne semble pas dépendre de l'épaisseur de la pré-couche et atteint une valeur de -180 V. La tension diminue ensuite à mesure que le nombre de micro-décharges diminue, jusqu'à extinction de celles-ci. Après extinction des décharges, la tension crête négative tend vers une valeur constante proportionnelle à l'épaisseur de la pré-couche. Le système entre alors en régime de conduction (mode résistif), avec une impédance de la couche (imprégnée de liquide conducteur) augmentant légèrement avec l'épaisseur de celle-ci.

Cette hypothèse est soutenue par le fait qu'après le traitement dans NH_4F , en présence donc de micro-décharges cathodiques, les couches présentent des cratères de plusieurs millimètres de diamètre laissant même apparaître le substrat. La figure V-21 permet de voir que dans le cas d'échantillons prétraités, les décharges cathodiques ont un effet destructeur sur la couche. Par l'intermédiaire des cratères formés sur la couche, les micro-décharges cathodiques ont aussi pour effet de rétablir le contact électrique entre le substrat et l'électrolyte. Il est donc probable que, dès qu'un certain nombre de cratères ont été formés (*i.e* suffisamment de micro-décharges cathodiques sont apparues), tout le courant pourra s'écouler via ces cratères ; il n'y aura donc plus de

décharges. Le temps nécessaire pour détruire suffisamment de couche serait donc proportionnel à l'épaisseur de celle-ci.

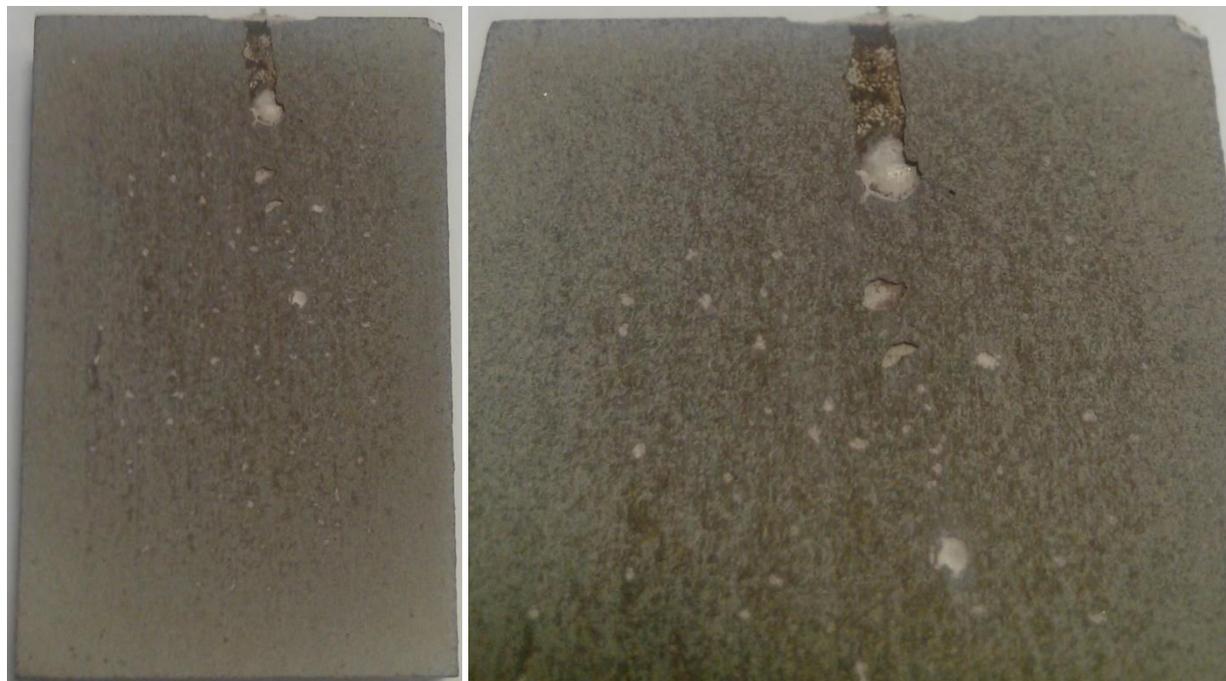
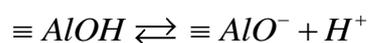
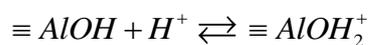


Figure V-21 : Photographies d'un échantillon d'aluminium prétraité (45 μm), après traitement dans un électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}).

2. Interface revêtement - électrolyte

i. Charge de surface des oxydes

Une fois la croissance du revêtement (oxyde ou fluorure) amorcée, l'interface avec l'électrolyte est fortement modifiée. D'un matériau métallique conducteur soumis à des réactions d'oxydo-réduction, on passe à un matériau céramique isolant d'un point de vue de la conductivité électrique et relativement inerte d'un point de vue de la réactivité chimique. Cependant, le revêtement céramique est immergé dans une solution aqueuse et s'hydrate rapidement pour former des groupements hydroxyles en extrême surface [105]. Ces groupements présentent un caractère amphotère et peuvent, selon le pH, absorber ou relâcher un proton H^+ selon les réactions acido-basiques suivantes :



Ces réactions induisent une charge de surface positive ou négative selon le pH de l'électrolyte (fig. V-22). La valeur de pH pour laquelle cette charge de surface est nulle est appelé point isoélectrique (IEP). Pour des valeurs de pH inférieures à IEP, la charge de surface est positive en raison de l'absorption de proton à la surface. A l'inverse, pour des valeurs de pH supérieures à IEP la charge de surface est négative en raison de la perte d'un proton par les groupements hydroxyles.

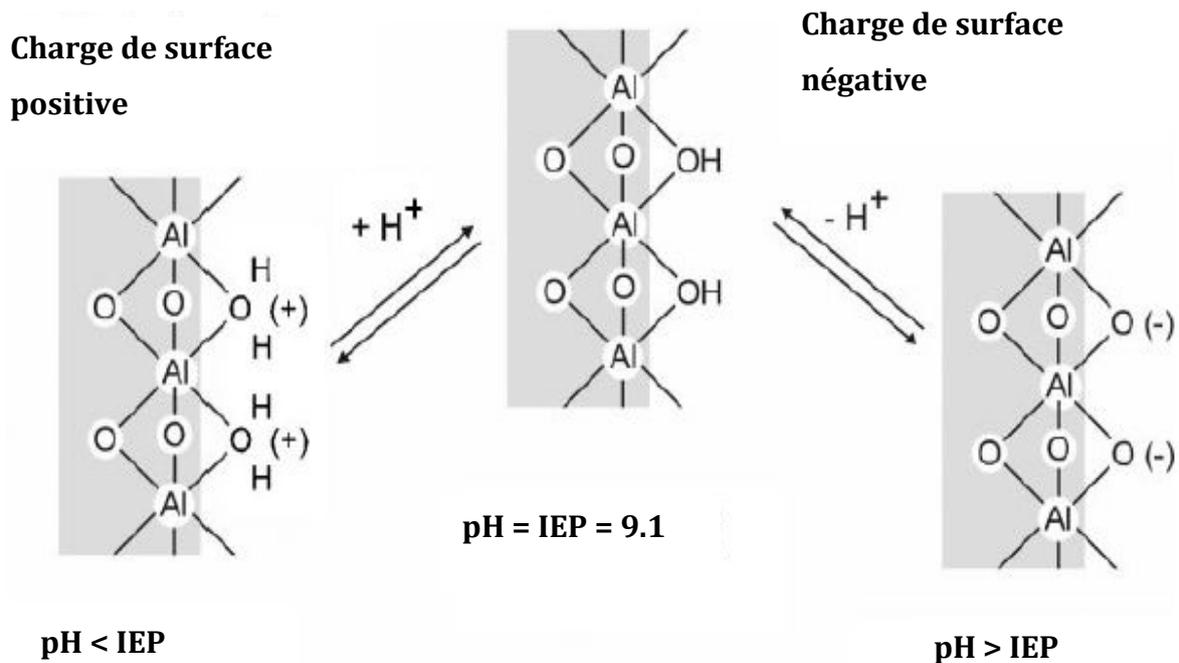


Figure V-22 : Représentation schématique de l'absorption ou la perte d'un proton selon le pH pour une couche d'alumine dont le point isoélectrique est de 9,1 dans une solution aqueuse [106].

L'IEP est une grandeur propre au couple matériau (oxyde)-électrolyte. Sa valeur dépend donc à la fois de la nature de la céramique (oxyde, fluorure...) et de la nature de l'électrolyte avec lequel elle est en contact. Par exemple, la présence d'ions phosphates ou sulfates peut induire un décalage important de l'IEP en raison de mécanismes différents d'absorption d'ions positifs ou d'anions [105]. La figure V-23 montre qu'en présence de phosphate, l'IEP de l'alumine diminue de 9,1 à 5.

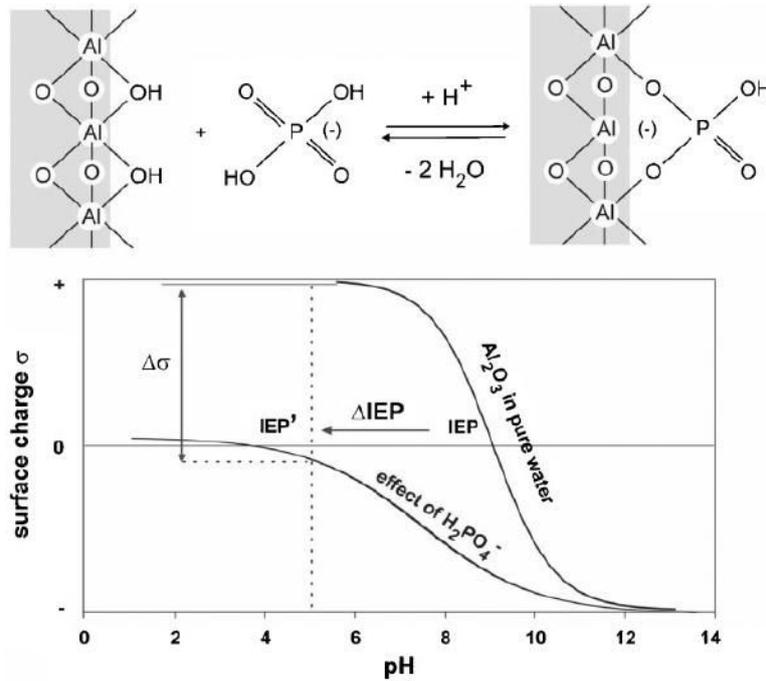


Figure V-23 : Influence des ions phosphates sur l'adsorption des protons et sur la charge de surface [106].

Dans le cas d'une décharge couronne sur une électrode métallique avec un revêtement céramique, Lukeš *et al.* [106] ont montré l'influence de l'IEP sur la polarisation des claquages. Dans le cas d'un revêtement Al_2O_3 , il a été constaté que les décharges apparaissaient de manière stable (pendant 15 minutes) seulement si le signe de la polarisation de l'électrode métallique est opposé au signe de la polarisation de surface de la céramique. En pratique sous une polarisation positive (respectivement négative) de l'électrode, les claquages seront entretenus seulement si le pH est supérieur (respectivement inférieur) à l'IEP.

Ce phénomène peut être expliqué à l'aide de représentations schématiques des différentes interfaces selon leur polarisation et sur la base du modèle de la double couche. Si l'électrode est polarisée positivement (anode), alors une charge d'espace négative se crée à la surface de l'électrode dont le potentiel repousse les ions positifs de l'électrolyte.

Dès lors, si le pH est inférieur à l'IEP, la surface extérieure de la couche d'oxydes porte alors une charge positive supplémentaire (fig. V-24a) qui contribue également à l'accumulation de charges négatives à la surface de l'électrode. La dimension de la double couche présente à l'interface augmente alors ainsi que le champ électrique induit

à travers elle. Ce champ électrique induit s'oppose au champ appliqué réduisant ainsi la probabilité de claquage de la couche (fig. V- 24b).

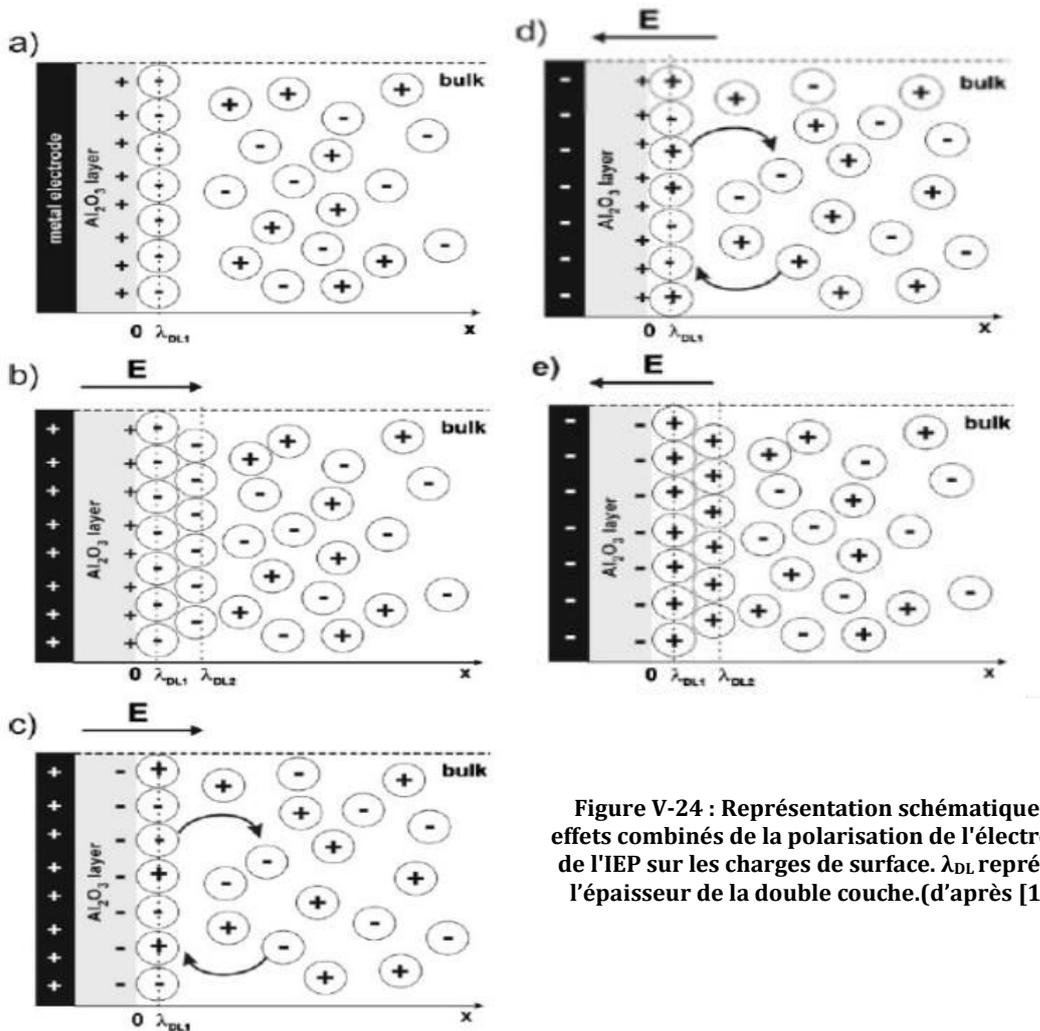


Figure V-24 : Représentation schématique des effets combinés de la polarisation de l'électrode et de l'IEP sur les charges de surface. λ_{DL} représente l'épaisseur de la double couche.(d'après [106])

A l'inverse si le pH est supérieur à l'IEP, la surface extérieure de la couche d'oxydes porte une charge négative repoussant les électrons et les ions négatifs de l'interface couche d'oxydes-électrolyte ; il en résulte une diminution de l'accumulation de charges négatives à l'interface créant des conditions favorables au claquage de la couche (fig. V-24c).

Un raisonnement similaire peut être tenu pour une polarisation négative de l'électrode (cathode) (fig. V-24d,e).

ii. Influence du pH de l'électrolyte

Afin de mesurer l'influence du pH sur l'apparition des décharges, des traitements ont été effectués dans un électrolyte de base composé de fluorure d'ammonium ($[\text{NH}_4\text{F}] = 10 \text{ g.L}^{-1}$) auquel on a ajouté progressivement de 0,2 à 20 g.L^{-1} de KOH. Ces ajouts ont pour effet d'augmenter le pH d'une valeur de 8,3 pour la solution de base à 13,3 pour la solution la plus concentrée en KOH (fig. V-25).

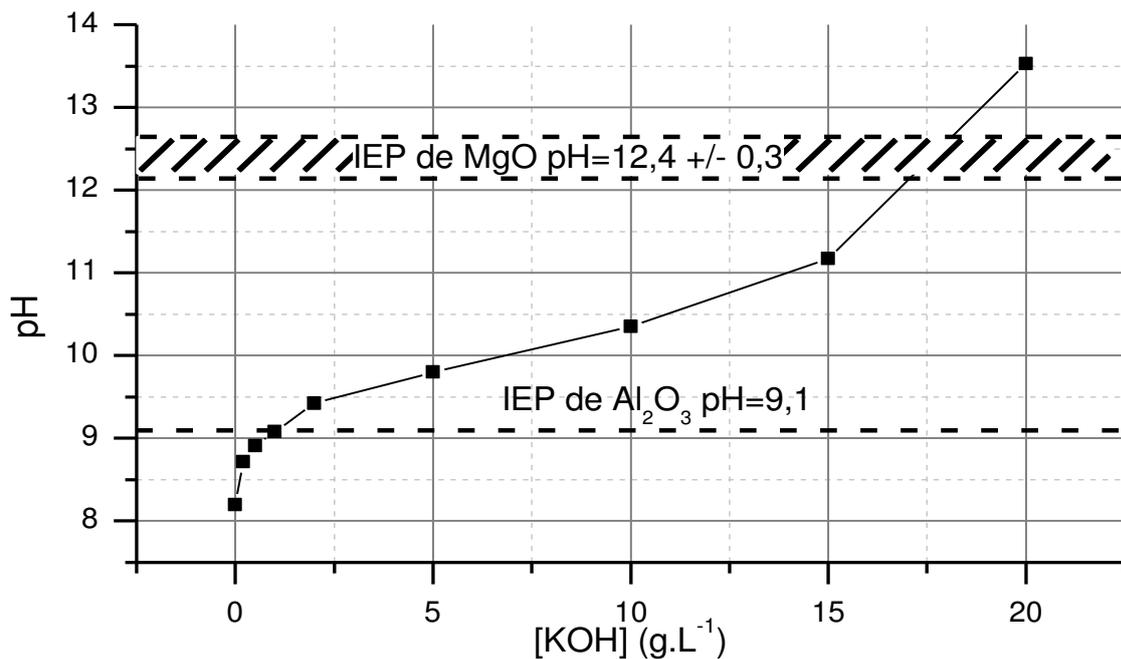


Figure V-25 Evolution du pH en fonction de la concentration de KOH ajouté à l'électrolyte de base. Représentation des IEP de MgO et Al₂O₃ dans KOH (d'après [105]).

Les points isoélectriques de l'alumine et de la magnésie ont été reportés sur cette figure et montrent que toutes les solutions ont un pH inférieur à l'IEP de MgO (12,4 +/- 0,3), à l'exception de la plus basique d'entre elles. Aux valeurs de pH inférieures à l'IEP de MgO, c'est-à-dire à des concentrations en KOH inférieures ou égales à 0,27 mol.L⁻¹ (15 g.L⁻¹), l'émission lumineuse due aux micro-décharges cathodiques est uniquement visible au cours de la demi-période cathodique du courant (fig. V-26). De la même manière que pour les décharges observées dans un électrolyte uniquement composé de NH₄F, l'apparition est brutale et intense au moment du changement de polarité. En revanche on observe que la durée d'apparition des décharges est beaucoup plus courte

et de l'ordre de quelques centaines de microsecondes. On observe aussi que l'émission lumineuse est plus intense à mesure que la concentration en KOH augmente.

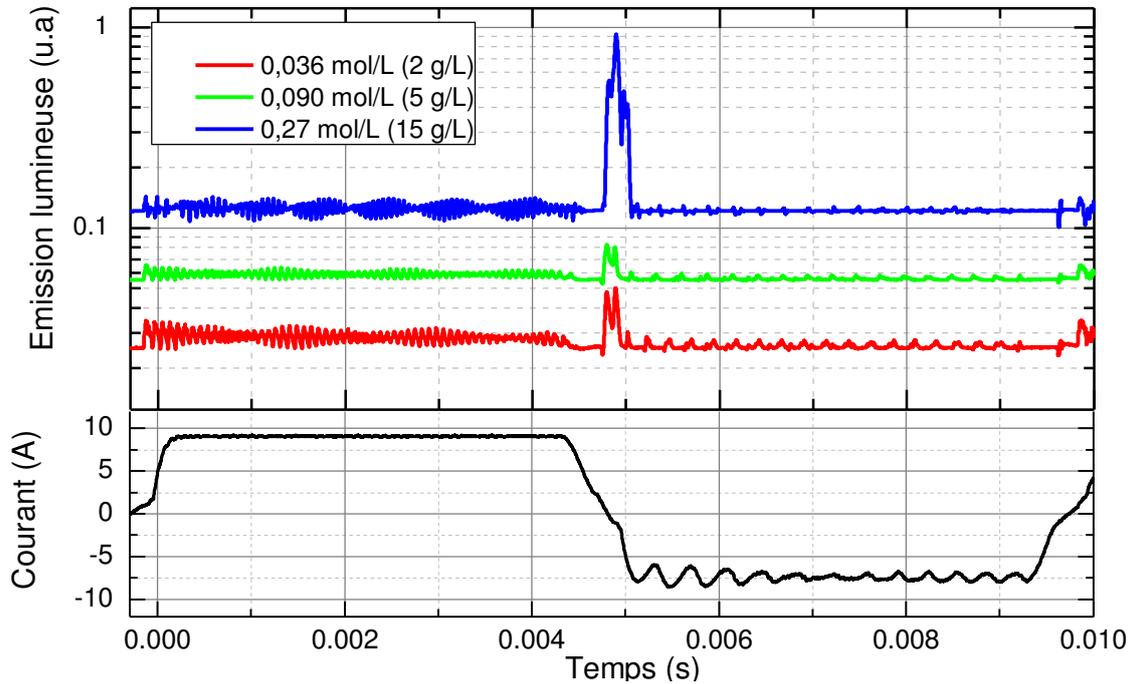


Figure V-26 : Enregistrements de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant à 3 minutes de traitement sur des échantillons de magnésium dans des électrolytes de base NH_4F ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) avec des ajouts de KOH en concentrations différentes.

A des valeurs de pH supérieures à l'IEP de MgO ($[\text{KOH}] = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), on observe une émission lumineuse cathodique en début de traitement dès les premières secondes du traitement (fig. V-27). A partir d'une minute de traitement, simultanément à l'émission cathodique, apparaît une émission lumineuse dans la demi-période anodique dont l'intensité ne cesse d'augmenter avec la progression du traitement. A mesure que cette émission anodique augmente, on observe que l'émission cathodique diminue de manière importante pour s'estomper complètement après 6 à 8 minutes de traitement. On remarque également que l'émission anodique apparaît dès le début de la demi-période anodique.

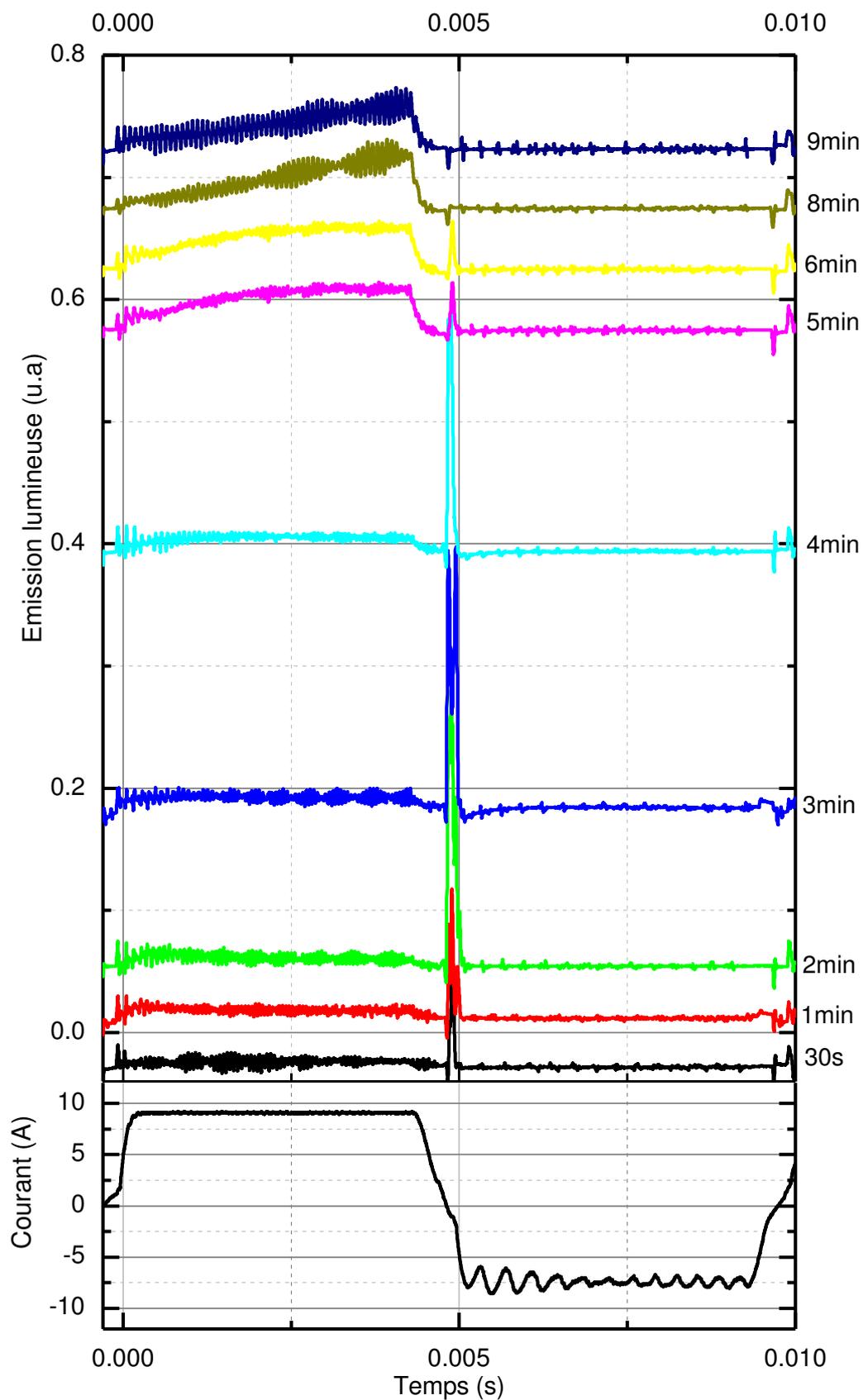


Figure V-27 : Evolution de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant lors du traitement d'un substrat de magnésium dans un électrolyte NH_4F avec une addition de 20 g.L^{-1} de KOH .

Dans le cas d'un substrat d'aluminium le pH d'une solution avec une addition de 20 g.L^{-1} de KOH dépasse largement l'IEP de l'alumine (fig. V-25). Dans ces conditions, on observe dès le début du traitement une émission anodique importante ; une émission cathodique apparaît seulement à partir de 6 minutes de traitement (fig. V-28).

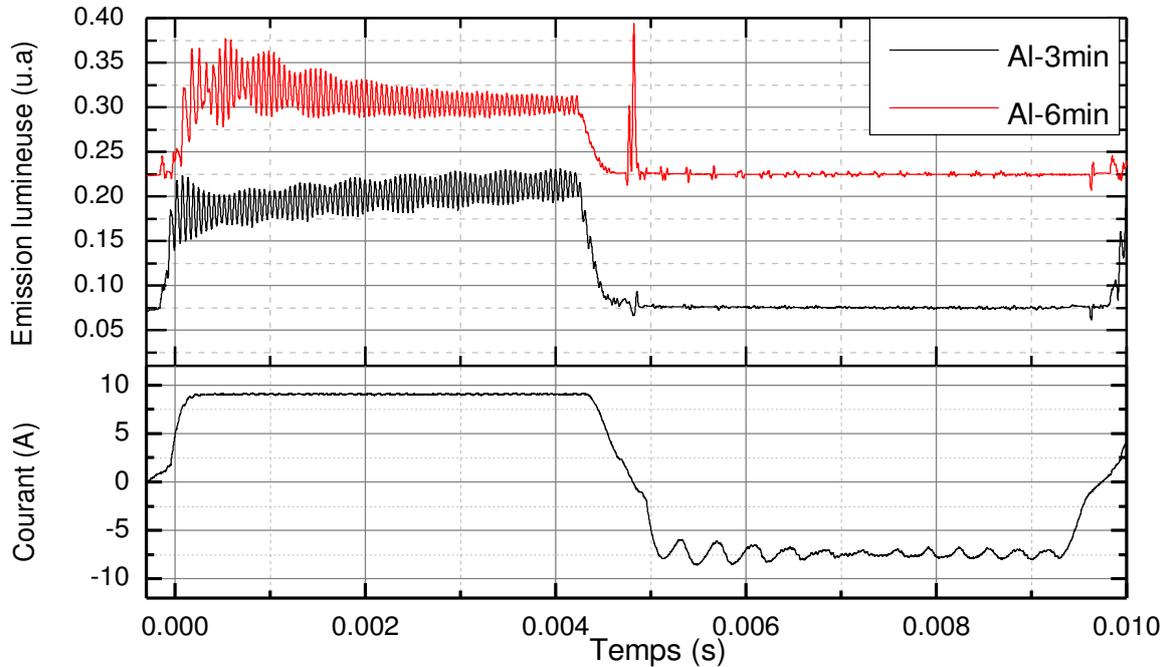


Figure V-28 : Emission lumineuse à 3 et 6 minutes au cours d'une période de courant lors du traitement d'un substrat d'aluminium dans un électrolyte NH_4F avec une addition de 20 g.L^{-1} de KOH.

Ces résultats montrent clairement l'importance de la notion de point isoélectrique dans l'apparition pérenne, c'est-à-dire constante au cours du traitement, des décharges cathodiques.

Le cas de l'apparition, certes instable, de micro-décharges cathodiques dans le cas d'un substrat d'aluminium dans un électrolyte de pH élevé supérieur à l'IEP, peut sembler être un contre-exemple à la théorie exposée précédemment et issue des travaux de Lukes *et al.* [106]. Cependant, on peut aussi attribuer ce phénomène à une incertitude au niveau de la composition de l'interface revêtement-électrolyte. En effet nous avons vu au chapitre IV que pour un substrat d'aluminium les revêtements PEO ne sont pas forcément composés exclusivement d'alumine. D'autres phases peuvent apparaître telles que la silice ou la mullite dont les IEP sont différents de celui de l'alumine. Cette question est d'autant plus importante que ces phases sont en général présentes en

extrême surface du revêtement, c'est-à-dire à l'interface avec l'électrolyte. Dans le cas présent, la présence de silice ou de mullite est peu probable car l'électrolyte ne contient pas de silicium. En revanche il n'est pas impossible qu'une phase de composition différente d' Al_2O_3 ait été formée en raison de la présence de fluorure (AlF_3 ou autre phase amorphe).

Pour s'assurer de la validité de la théorie décrite ci-dessus, une série de traitements a été réalisée en deux étapes sur des substrats d'aluminium. D'abord un prétraitement dans un électrolyte alcalin ($[\text{KOH}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$) jusqu'à obtenir une épaisseur de couche d'oxydes de $30 \mu\text{m}$, puis un traitement dans un électrolyte à base de fluorure d'ammonium ($[\text{NH}_4\text{F}] = 10 \text{ g.L}^{-1}$) auquel a été progressivement ajoutée de la potasse résultant ainsi en des concentrations croissantes ($[\text{KOH}] = \{0,2 ; 1 ; 5 ; 20\} \text{ g.L}^{-1}$); la valeur de pH des solutions correspondantes est donnée sur la figure V-25.

La couche d'oxydes étant relativement fine, la durée d'émission lumineuse cathodique a lieu au cours des 60 premières secondes du traitement. Afin de pouvoir détecter l'émission lumineuse lors des tous premiers instants du traitement, une acquisition continue des signaux de courant, tension et d'émission lumineuse a été effectuée pendant les 30 premières secondes du traitement.

La figure V-29 présente l'évolution de l'intensité lumineuse sur une période de courant après 5 secondes de traitement. On observe que pour les concentrations dont le pH est inférieur ou proche de l'IEP de l'alumine ($0,2 ; 1$ et 5 g.L^{-1}), une émission lumineuse cathodique apparaît en plus d'une émission anodique. En revanche dans le cas d'un pH très supérieur à l'IEP ($[\text{KOH}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$), seule une émission anodique est observée (fig. V-29).

Afin d'avoir une information concernant la nature des différentes émissions lumineuses, des mesures de spectroscopie d'émission optique résolue en temps ont été effectuées sur l'aluminium et le magnésium. L'utilisation du réseau 1200 tr/mm impose de diviser le spectre complet ($300 \text{ nm} - 950 \text{ nm}$) en 20 bandes spectrales qui se recouvrent partiellement. Le temps d'accumulation de l'ICCD pour chaque bande spectrale a été fixé à $500 \mu\text{s}$, permettant ainsi d'obtenir 20 points de mesure par période du courant. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, chaque point de mesure a été moyenné 5 fois. Dans ces conditions d'acquisition, et prenant en compte les

positionnements successifs multiples du réseau, l'acquisition d'un spectre complet résolu dans le temps sur une période de courant dure environ 3 minutes. Enfin, chaque mesure est synchronisée avec un front montant du courant.

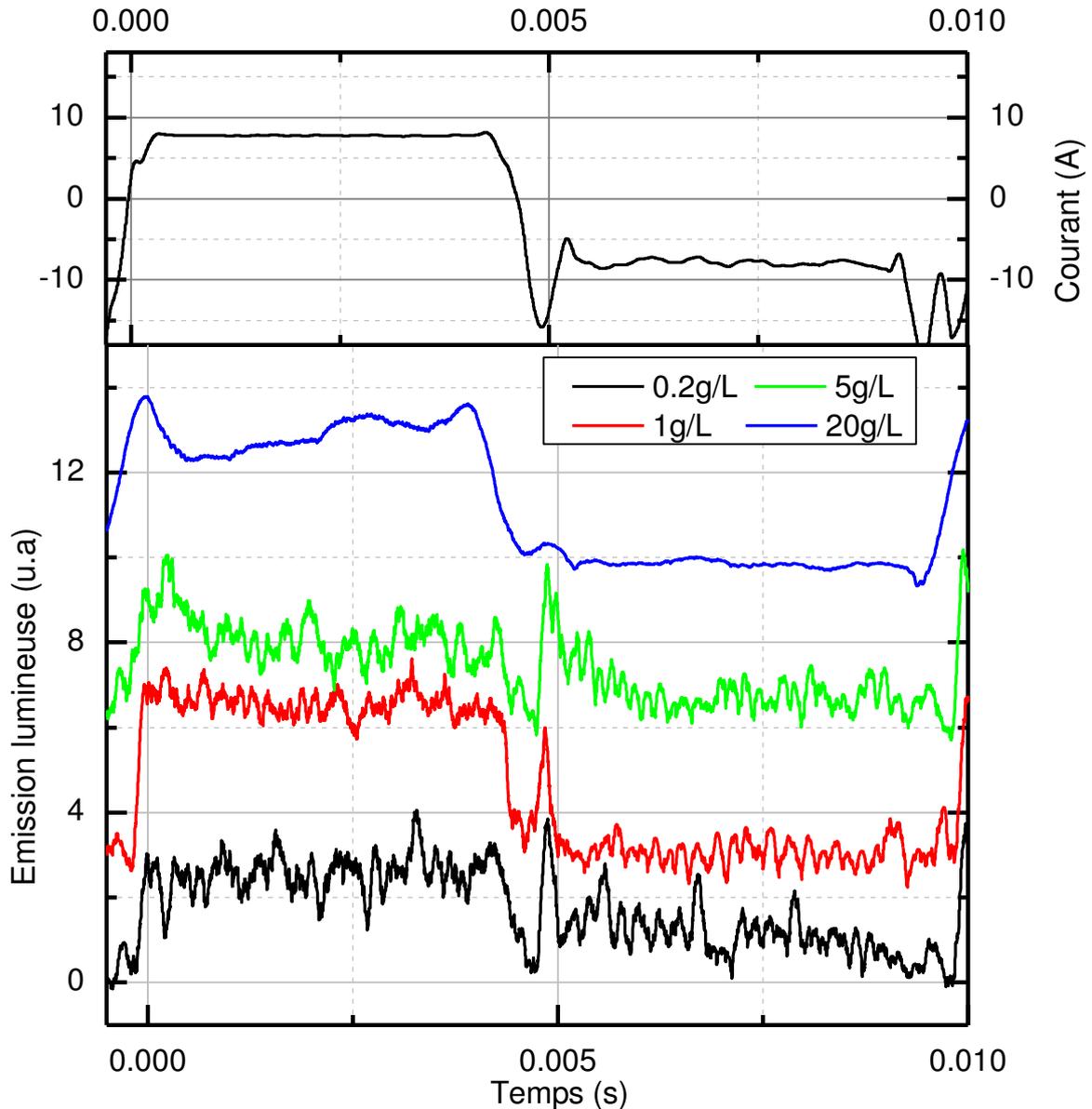


Figure V-29 : Evolution de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant selon la concentration d'additions de KOH pour des échantillons d'aluminium ayant été prétraités jusqu'à l'obtention d'une couche d'épaisseur égale à 30 µm.

L'électrolyte utilisé est une solution de $[\text{NH}_4\text{F}] = 10 \text{ g.L}^{-1} + [\text{KOH}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$. Cet électrolyte a été choisi car c'est le plus favorable à l'obtention d'émission lumineuse intense dans les deux alternances de courant (fig. V-26 & V-27).

La figure V-30 montre l'évolution du spectre d'émission optique au cours d'une demi-période entre 2 et 5 minutes. Dans le cas du magnésium, et conformément aux résultats présentés à la figure V-27, on n'observe qu'une très légère émission lumineuse lors de la demi-période anodique (temps < 5 ms). De la même manière, on voit clairement une émission cathodique (temps > 5 ms) comme on a pu l'observer précédemment dans un électrolyte sans KOH (fig. V-3). On notera néanmoins l'apparition importante d'une raie de résonance de potassium à 770 nm due à la forte concentration en KOH dans l'électrolyte.

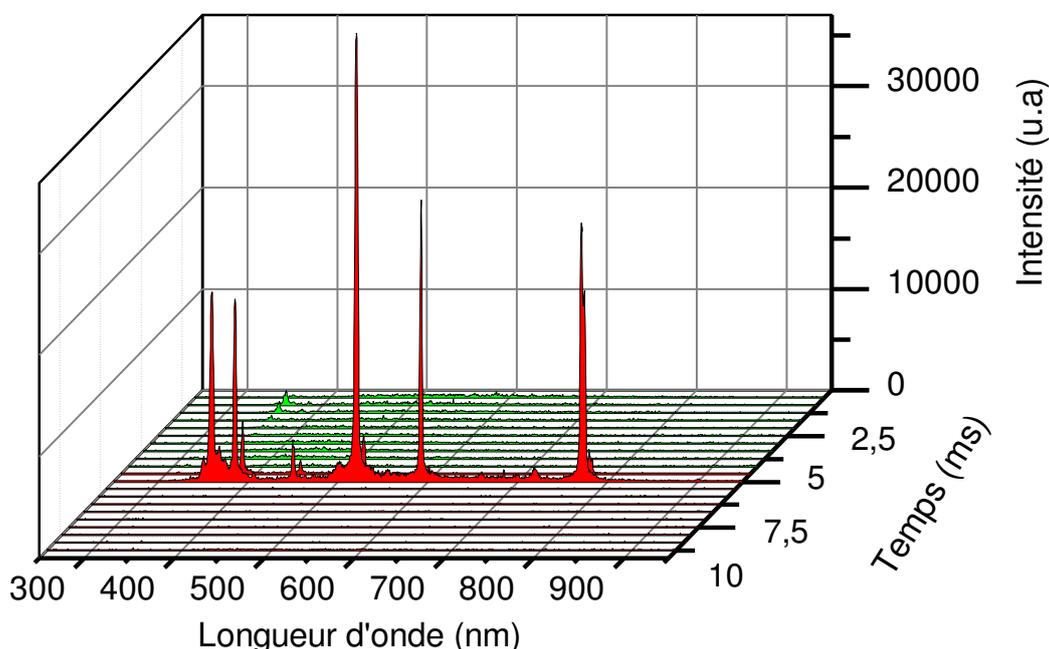


Figure V-30 : Evolution des spectres d'émission optique au cours d'une période de courant mesurés entre 2 et 5 minutes de traitement sur un substrat de magnésium. En vert les spectres acquis lors de la demi-période anodique et en rouge ceux acquis lors de la demi-période cathodique.

Entre 6 et 9 minutes de traitement on observe l'apparition d'une émission lumineuse anodique importante sous forme d'un fond continu de 400 à 850 nm et d'une émission discrète à 357 nm correspondant à l'excitation du MgF (fig. V-31).

En revanche, et conformément aux chronogrammes présentés précédemment (fig. V-27), aucune émission cathodique n'a été détectée à l'exception d'un léger continuum entre 450 et 700 nm. La question de l'interprétation des fonds continus sera abordée ultérieurement.

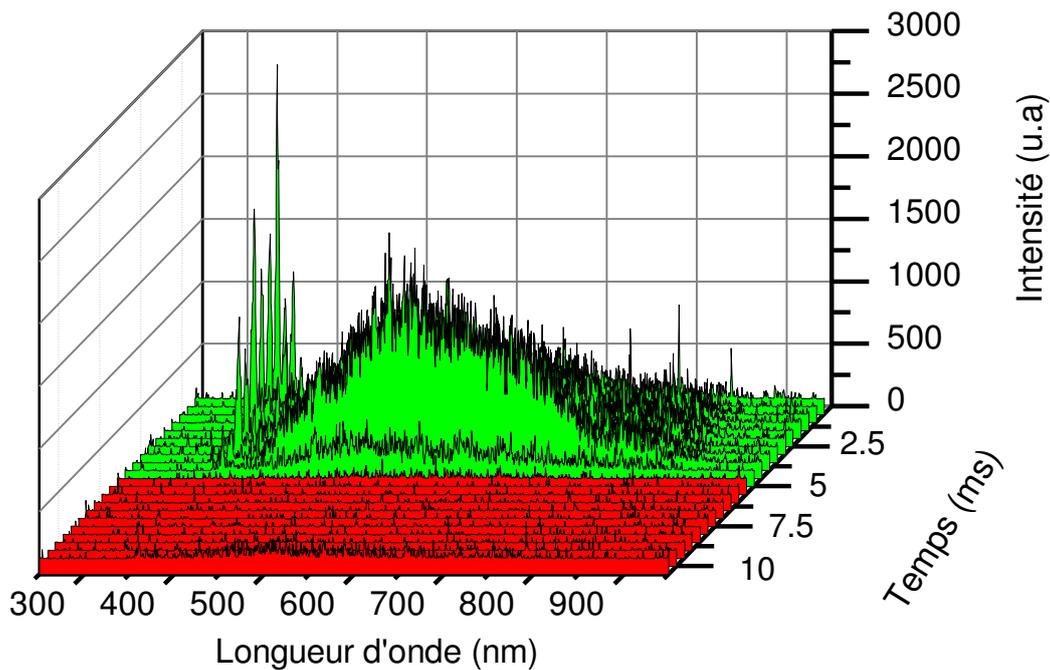


Figure V-31 : Evolution des spectres d'émission optique au cours d'une période de courant mesurés entre 6 et 9 minutes de traitement sur un substrat de magnésium. En vert les spectres acquis lors de la demi-période anodique et en rouge ceux acquis lors de la demi-période cathodique.

Dans le cas d'un substrat d'aluminium, on observe en début de traitement que l'émission anodique consiste en un continuum entre 360 à 700 nm (fig. V-32) alors que l'émission cathodique est absente, conformément aux chronogrammes de la figure V-27.

A mesure que le temps de traitement augmente, on observe que l'intensité du continuum anodique augmente (fig. V-33) simultanément à l'apparition d'une émission cathodique de raies d'aluminium (396 nm), de sodium (589 nm) et de potassium (770 nm).

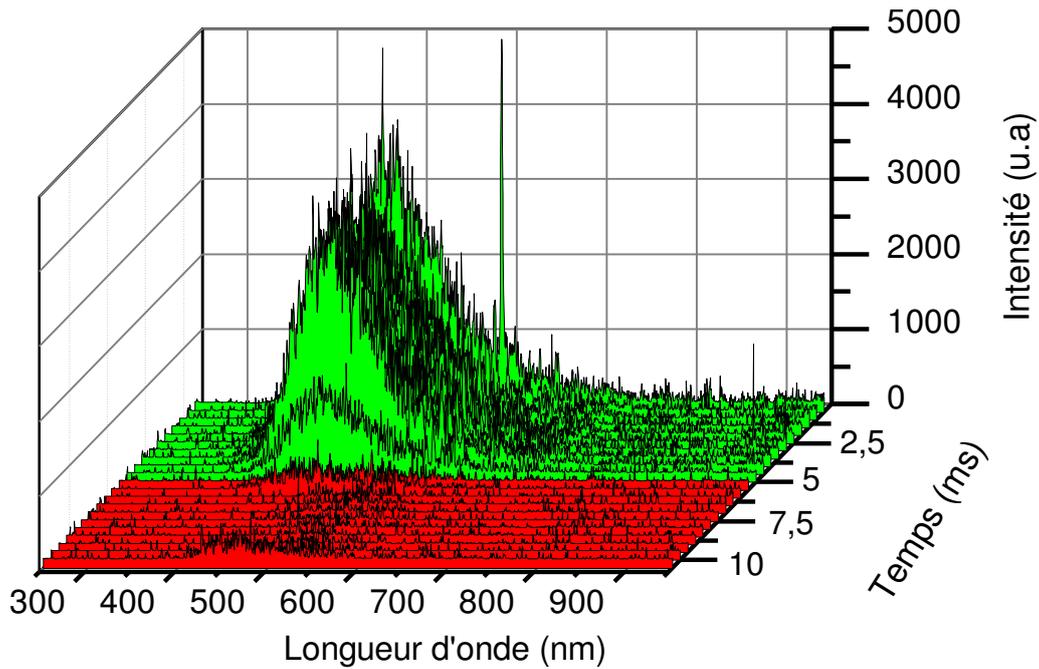


Figure V-32 : Evolution des spectres d'émission optique au cours d'une période de courant mesurés entre 2 et 5 minutes de traitement sur un substrat d'aluminium. En vert les spectres acquis lors de la demi-période anodique et en rouge ceux acquis lors de la demi-période cathodique.

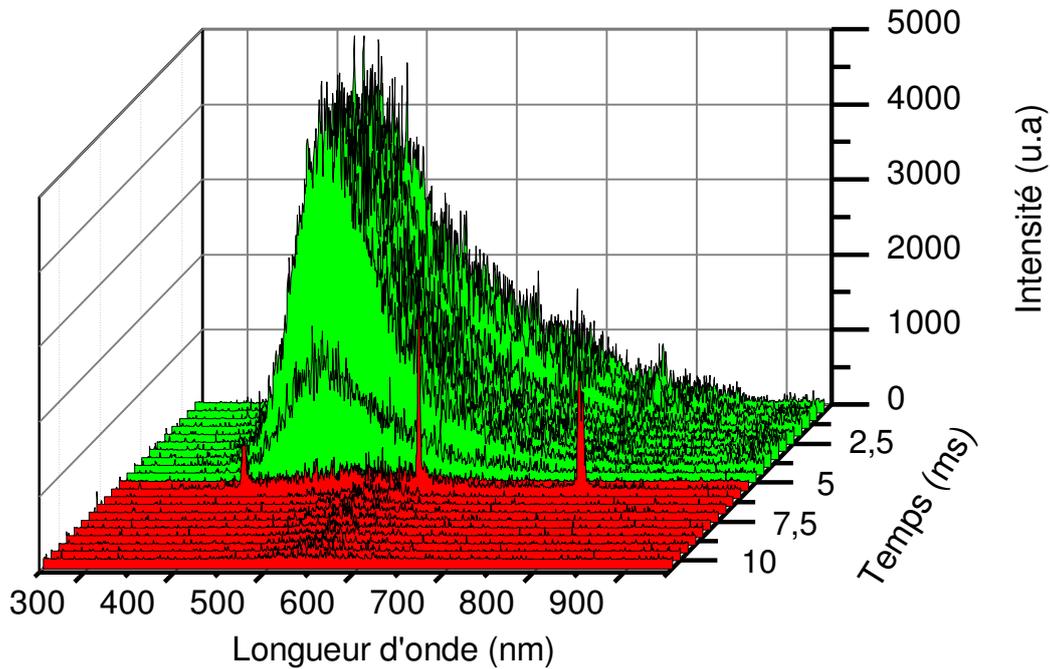


Figure V-33 : Evolution des spectres d'émission optique au cours d'une période de courant mesurés entre 6 et 9 minutes de traitement sur un substrat d'aluminium. En vert les spectres acquis lors de la demi-période anodique et en rouge ceux acquis lors de la demi-période cathodique.

La présence d'émission lumineuse sous forme de continuum est généralement difficile à interpréter. Une émission de type « corps noir » semble à exclure car elle

impliquerait des températures de l'ordre de 6500 K incompatible avec les températures de fusion des substrats et du milieu liquide dans lequel les traitements ont été menés.

Dans le cas de traitement PEO, l'émission lumineuse sous forme de continuum a été mentionnée par de nombreuses équipes sous le nom de galvanoluminescence [107-110]. Celle-ci est souvent détectée en début de traitement dans une phase précédant l'apparition d'arcs en surface de l'échantillon. Malgré le grand nombre de publications sur le sujet rapportant l'influence de différents paramètres comme l'état de surface du matériau [111-113], la composition de l'électrolyte [113-116], les conditions d'anodisation [113, 115-118] ou encore la nature du substrat [74, 75, 119], les phénomènes physiques à l'origine de cette galvanoluminescence ne sont pas encore clairement établis.

Parmi les paramètres d'influence précédemment cités, la nature de l'électrolyte semble être un point crucial dans la détermination des mécanismes physiques mis en jeu [108]. En effet plusieurs études ont mis en évidence que, dans le cas d'un électrolyte organique, l'émission lumineuse était due à des collisions d'électrons de type avalanche dans la couche d'oxydes qui excitent des « centres de luminescence » [108, 120, 121]. Les ions carboxylate ont été identifiés comme étant ces centres de luminescence. Dans le cas d'un électrolyte inorganique, il est courant de lire que la galvanoluminescence est due à la présence de défauts dans la couche, défauts qui comprennent les porosités, les microfissures ou les impuretés. Cette hypothèse est soutenue par de nombreux travaux expérimentaux [108, 113, 118, 112, 123] qui ont montré que l'état de surface, la rugosité, le traitement thermique préalable du substrat ou la présence de la phase γ de l'alumine avaient une influence sur le phénomène de galvanoluminescence sans pour autant apporter une explication physique plus complète.

Récemment, Stojadinovic *et al.* [115, 119] ont proposé un mécanisme général permettant d'expliquer le rôle des défauts dans la couche d'oxydes. Malgré le fait que la couche d'oxydes est très isolante et possède un gap énergétique élevé (7,8 eV pour MgO [119]; 6,5 eV pour Al₂O₃ [115]), un électron peut être injecté dans la bande de conduction à l'interface électrolyte-oxydes. Cet électron est ensuite accéléré par le champ électrique imposé, provoquant une avalanche électronique [121]. Certains des électrons produits peuvent alors se relaxer vers la bande de conduction des impuretés et émettre un photon. La largeur des bandes d'émission optique, dans le cas d'une

galvanoluminescence peut être justifiée par la grande variété d'impuretés présentes possédant un niveau énergétique propre. Néanmoins, pour des substrats d'aluminium ayant subi un recuit au-dessus de 500°C, c'est-à-dire présentant en surface des îlots de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Kasalica *et al.* [111] ont identifié l'émission de bandes moléculaires correspondant aux espèces AlH, Al₂, AlO, AlH₂ qui pourraient contribuer au continuum.

Les échantillons d'aluminium que nous avons utilisés ont subi un traitement thermique T6 qui consiste en une étape de mise en solution des éléments d'alliage, suivie d'une trempe et d'un revenu. Pour un alliage Al2024, le principal élément à mettre en solution solide est le cuivre et, pour une teneur en cuivre comprise entre 3,8 et 4,8 wt%, la gamme de température à atteindre est comprise entre 530 et 560°C (fig. V-34). Dans ces conditions de température la couche d'oxydes native, composée de boehmite, subira une transformation de phase vers la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

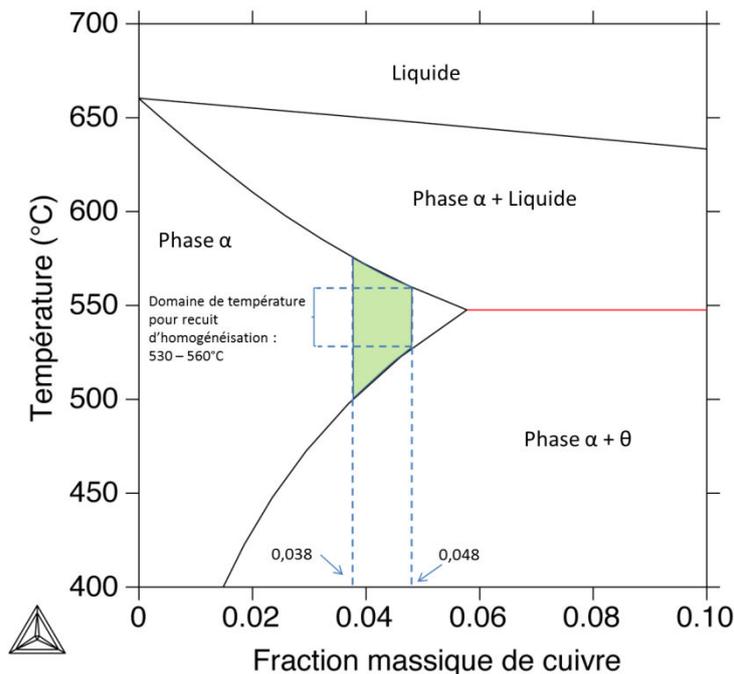


Figure V-34 : Diagramme de phase du système Al-Cu modélisé par ThermoCalc® pour une fraction massique de cuivre de 0 à 0,1.

iii. Influence de la composition de l'électrolyte

Après avoir étudié l'influence du pH de l'électrolyte par rapport au point isoélectrique des couches formées à l'aide d'addition de KOH, nous allons désormais

étudier l'influence des ajouts de sels tels que les silicates et phosphates de sodium. Le choix de ces sels est lié au fait qu'ils ne modifient que très légèrement le pH de la solution de base de fluorure d'ammonium. Nous avons travaillé avec une solution de base NH_4F (10 g.L^{-1}) à laquelle nous avons ajouté différentes quantités de silicate de sodium (de $0,2$ à 2 g.L^{-1}) ou d'hexamétaphosphate de sodium (de $0,5$ à 5 g.L^{-1}). Dans ces conditions le pH est maintenu à une valeur comprise entre 8 et 9 (fig. V-35). On notera aussi que les phosphates sont connus pour modifier la charge de surface des céramiques. En présence de phosphates le point IEP de l'alumine diminue de $9,1$ à $5,1$. En revanche, les silicates ne sont pas connus pour modifier la valeur de l'IEP des céramiques [105, 124].

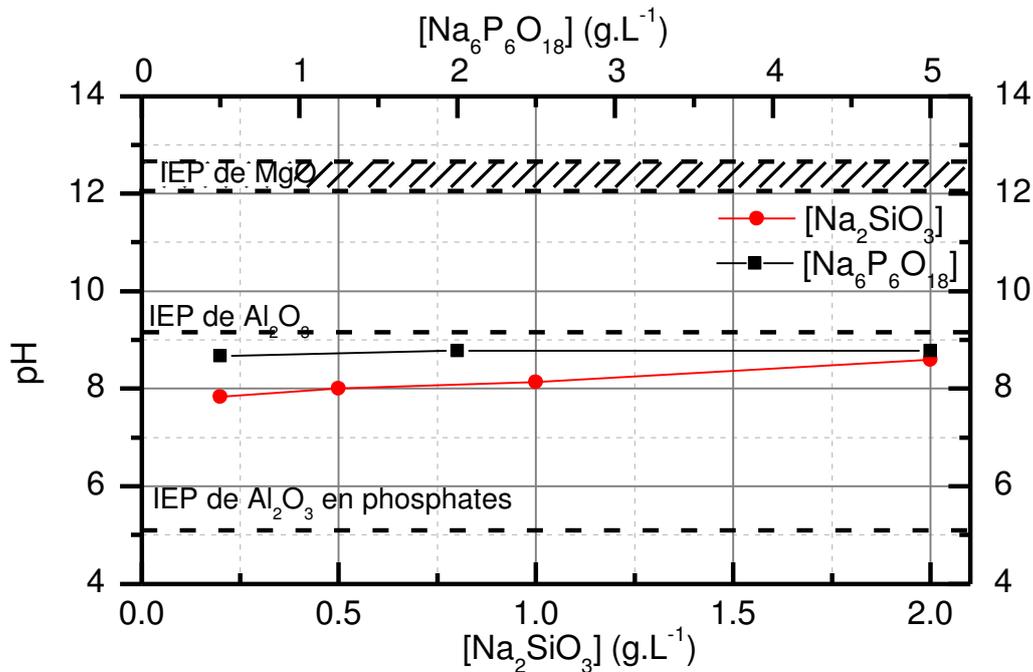


Figure V-35 : Evolution du pH en fonction des additions de sels de phosphates et silicates de sodium relativement aux valeurs d'IEP de MgO et Al_2O_3 [105].

Dans le cas d'un traitement dans un électrolyte avec des additions de silicates le pH des solutions est maintenu en dessous des IEP de MgO et de Al_2O_3 . Dans le cas d'un substrat de magnésium, l'émission lumineuse est exclusivement cathodique (fig. V-36) et présente un comportement comparable à un traitement mené sans silicates (fig. V-3). On observe néanmoins, et de manière inexplicable, l'absence totale d'émission lumineuse pour une concentration en additions de silicates égale à 1 g.L^{-1} .

La composition des micro-décharges analysée par spectroscopie d'émission optique confirme les similitudes entre les décharges obtenues avec et sans silicates. On observe néanmoins l'augmentation sensible du pic d'émission du sodium en raison de la présence importante de sodium due aux ajouts de silicate de sodium dans l'électrolyte (fig. V-37).

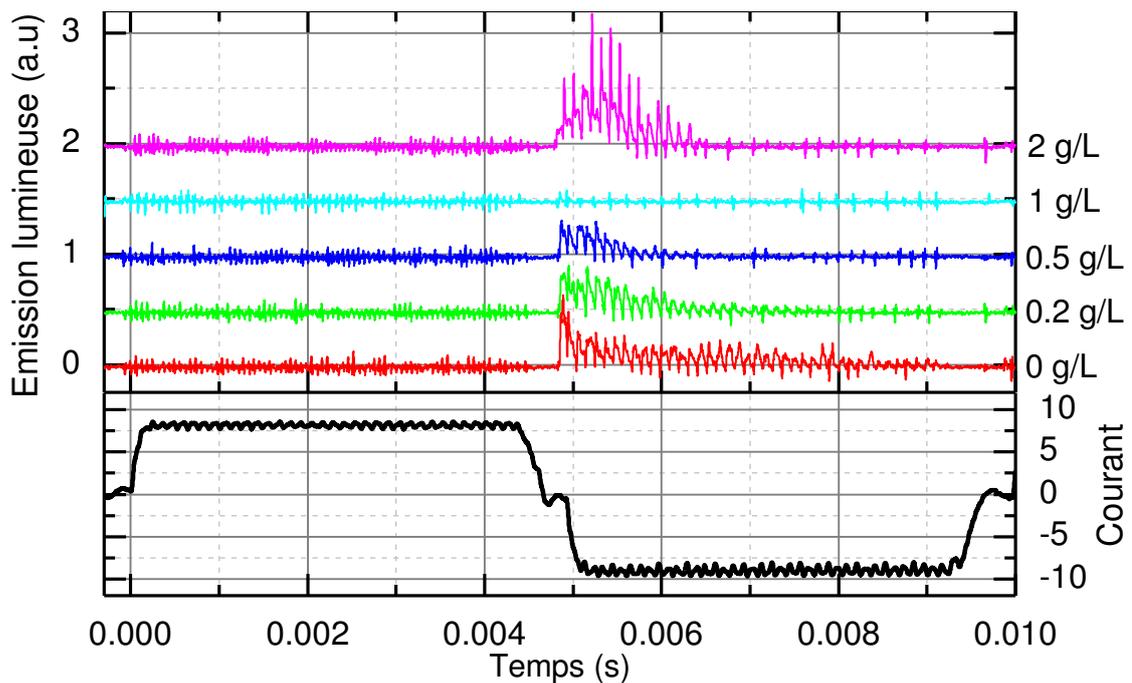


Figure V-36 : Evolution de l'émission lumineuse pour différentes concentrations d'ajouts de silicate de sodium au cours d'une période de courant à 3 minutes de traitement d'un substrat de magnésium.

La figure V-38 présente l'évolution de la tension crête cathodique en fonction du temps selon la concentration de silicate de sodium ajoutée à l'électrolyte de base. Pour chaque minute de traitement, un chronogramme de l'émission lumineuse nous permet de statuer sur la présence ou l'absence de décharges. Nous avons observé des décharges pendant les 15 minutes de traitement pour des concentrations de 0, 0,5 et 2 g.L⁻¹ de silicate de sodium. En revanche à une concentration de 0,2 g.L⁻¹ les décharges disparaissent à partir de 13 minutes et à une concentration de 1 g.L⁻¹ elles n'apparaissent qu'au cours de la première minute. Ainsi les enregistrements d'émission lumineuse à chaque minute de traitement, couplés à la réponse en tension cathodique

permettent d'établir la valeur seuil au-dessous de laquelle les micro-décharges apparaissent. Cette tension seuil a été établie à -115 V (fig. V-38).

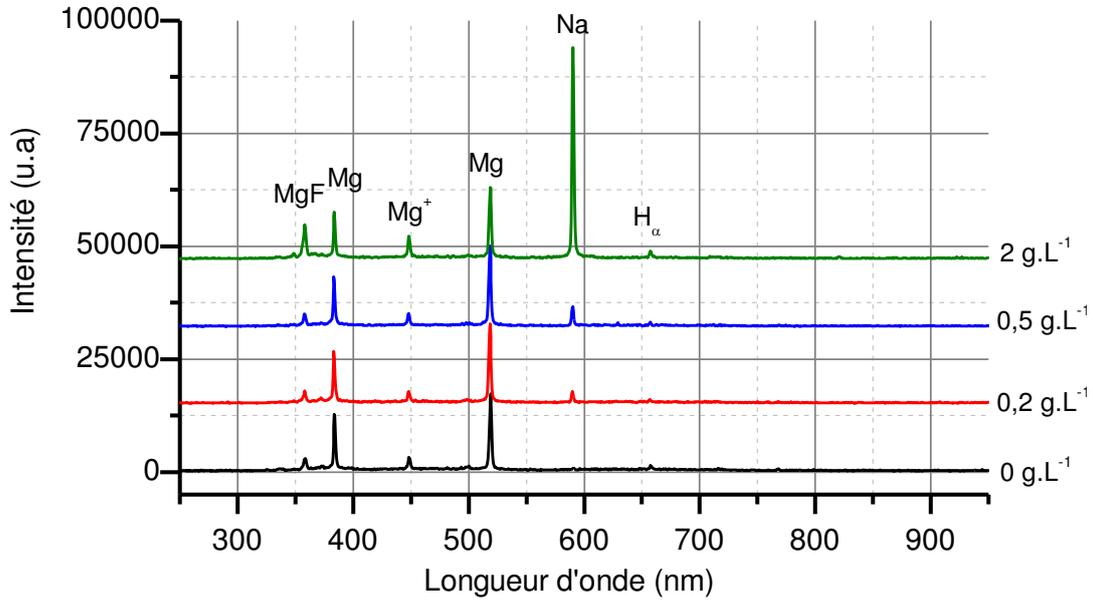


Figure V-37 : Spectres d'émission en fonction de la concentration d'addition en silicate de sodium acquis à 3 minutes de traitement d'un substrat de magnésium.

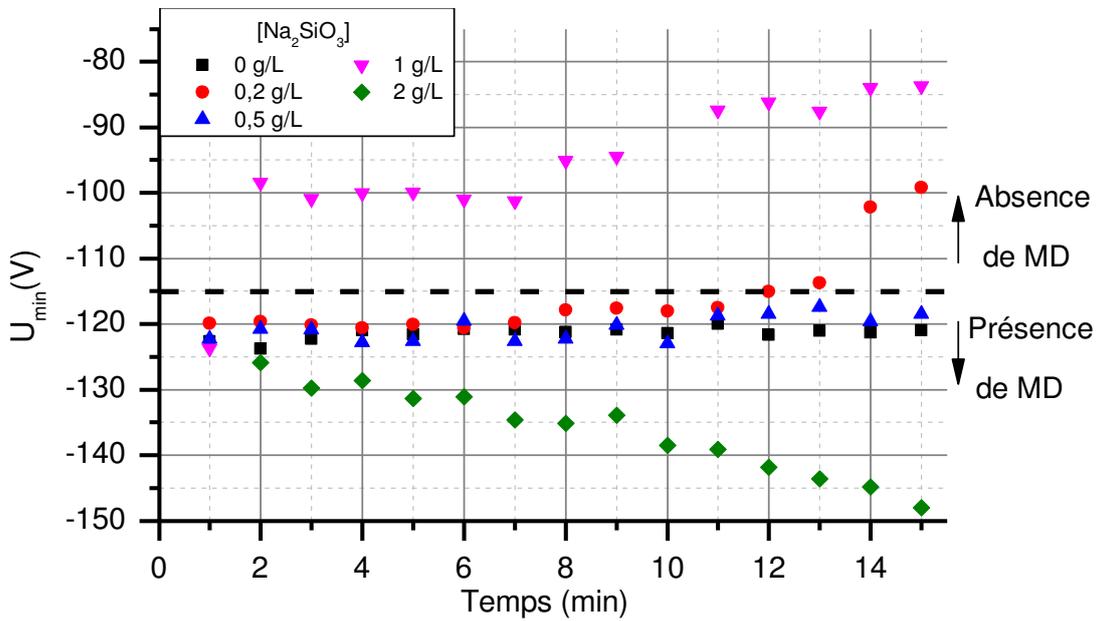


Figure V-38 : Réponse en tension cathodique au cours de 15 minutes de traitement d'un substrat de magnésium dans un électrolyte de base NH_4F (10 g.L^{-1}) auquel sont ajoutées différentes concentrations en silicate de sodium.

Dans le cas d'un substrat d'aluminium sans prétraitement, aucune émission lumineuse n'a été détectée, vraisemblablement en raison d'une compétition défavorable entre la formation d'une couche diélectrique et la dissolution (corrosion) du substrat. En revanche, pour un substrat ayant une pré-couche d'alumine épaisse ($65 \mu\text{m}$), on observe

une émission cathodique très intense (fig. V-39) qui diminue progressivement au cours du traitement. Comme évoqué précédemment la présence de décharges cathodiques a pour effet de détruire une partie de la couche, ce qui se manifeste par la formation de cratères visibles à l'œil nu et laissant voir le substrat (fig. V-21). L'émission anodique observée peut être due au fait que le pH des solutions est proche de l'IEP de l'alumine. Ce point sera discuté ultérieurement.

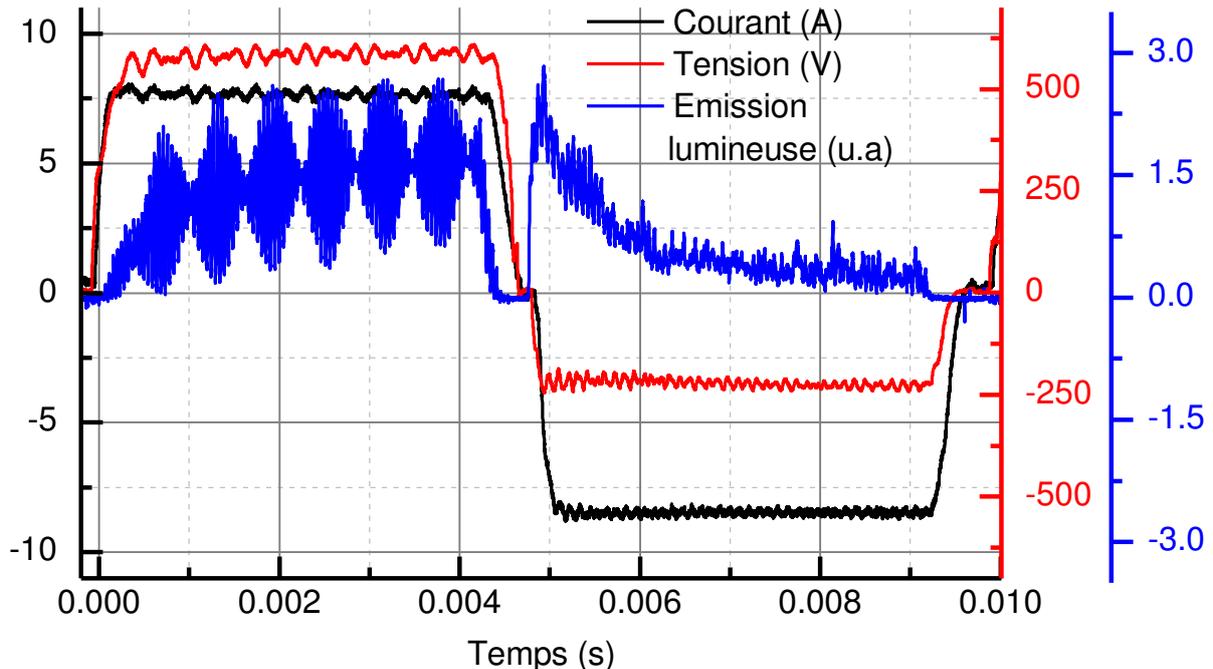


Figure V-39 : Evolution de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant et de tension pour un échantillon d'aluminium possédant une pré-couche d'alumine de 65 µm traité dans un électrolyte NH_4F (10 g.L⁻¹) + Na_2SiO_3 (2 g.L⁻¹).

Comme évoqué précédemment, la présence de phosphates décale le point isoélectrique des céramiques présentes dans les couches. De ce fait, l'utilisation d'un électrolyte avec des additions de phosphates place le système à un pH supérieur à l'IEP de l'alumine. Cela a pour conséquence d'inhiber l'apparition des décharges cathodiques (fig. V-40) et de favoriser l'émission anodique. Le fait qu'il ne soit pas nécessaire d'effectuer un prétraitement sur les substrats laisse penser que la présence de phosphate promeut la formation d'une couche barrière à la corrosion du substrat.

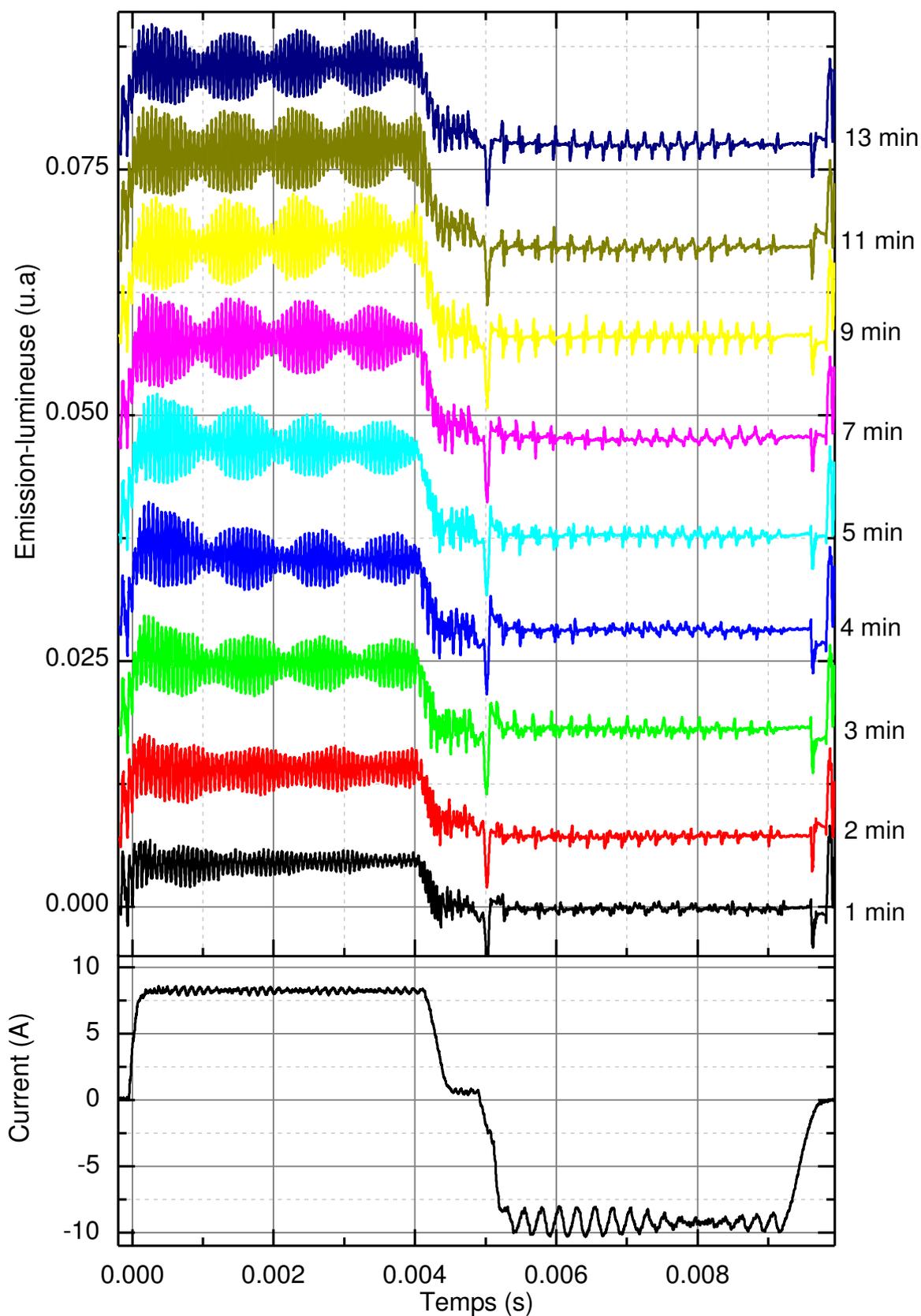


Figure V-40 : Evolution de l'émission lumineuse en fonction du temps de traitement au cours d'une période de courant pour un échantillon d'aluminium dans un électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}) + $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (5 g.L^{-1}).

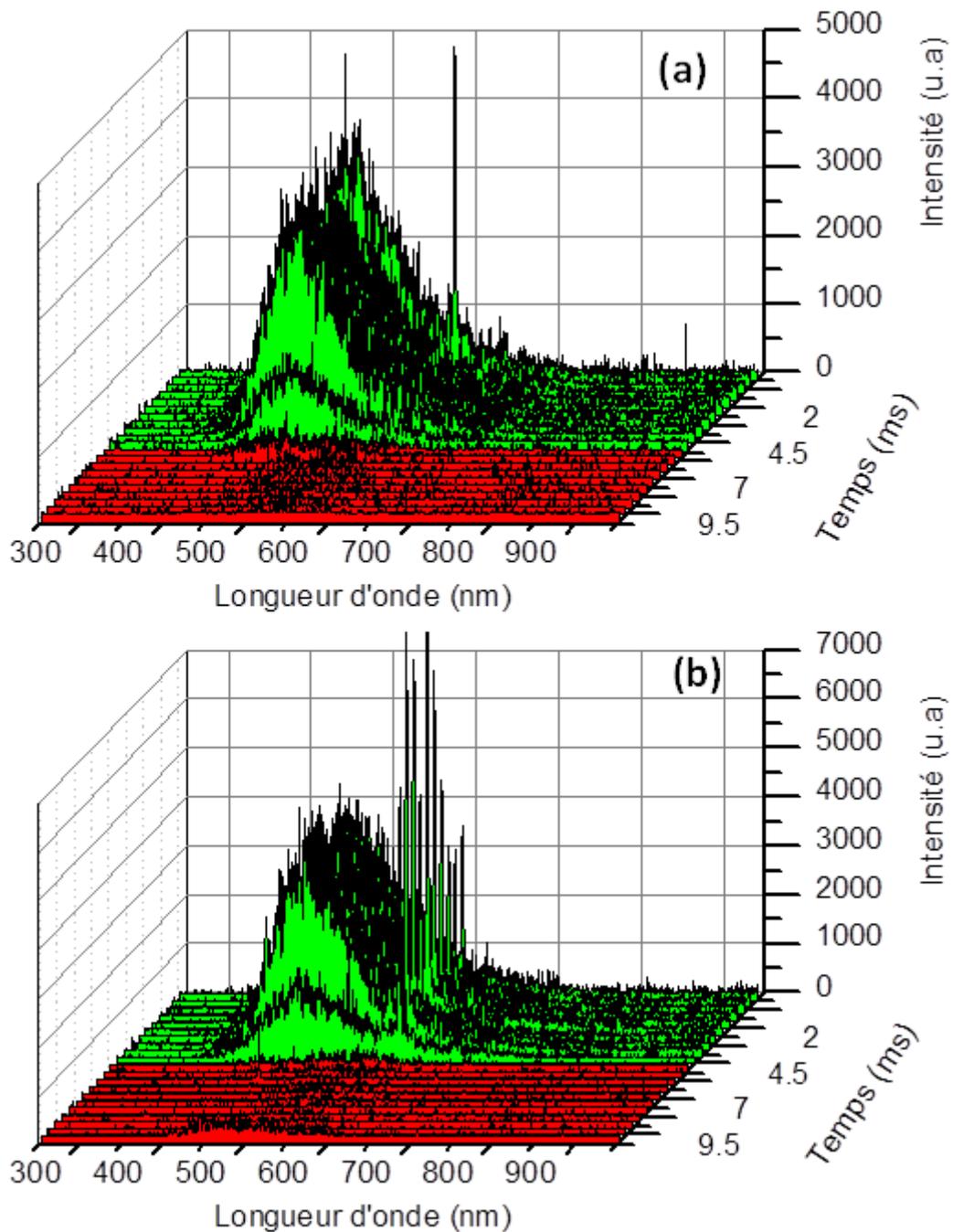


Figure V-41 : Evolution des spectres d'émission optique au cours d'une période de courant mesurés entre (a) 2 et 5 minutes et (b) 6 et 9 minutes de traitement sur un substrat d'aluminium. En vert les spectres acquis lors de la demi-période anodique et en rouge ceux acquis lors de la demi-période cathodique.

La spectroscopie d'émission optique résolue en temps, permet de voir que l'émission anodique présente un fond continu intense durant tout le traitement (fig. V-41). Mise à part la présence d'une raie d'émission intense à 589 nm, caractéristique de la présence de sodium (due aux additions de phosphate de sodium), les spectres

d'émission en milieux silicate ou phosphate sont semblables et présentent des continuum identiques en termes de largeur spectrale et d'intensité (fig. V-42).

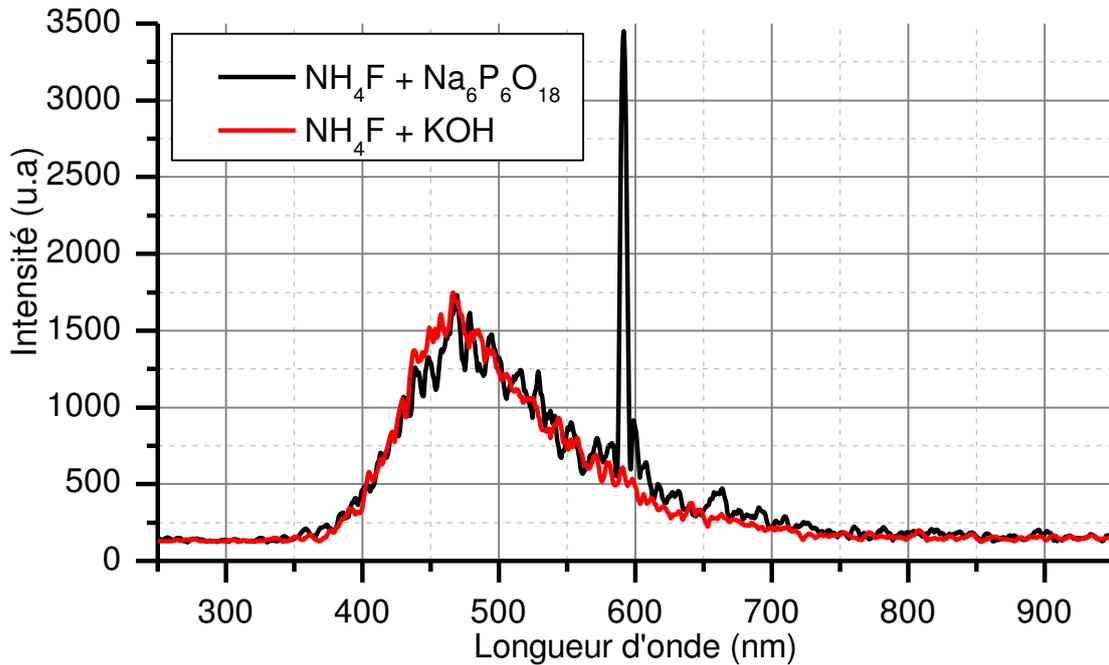


Figure V-42 : Spectres d'émission optique obtenus pendant la demi-période anodique à un temps de traitement de 6 minutes. Substrat aluminium ; électrolyte de base NH_4F (10 g.L^{-1}) avec des additions de KOH (20 g.L^{-1} ; courbe rouge) ou d'hexaméthaphosphate de sodium (5 g.L^{-1} ; courbe noire).

Nous avons vu précédemment que le continuum présent sur les spectres d'émission pouvait être interprété comme étant de la galvanoluminescence. Cette assertion est appuyée par les résultats d'imagerie rapide qui montrent une illumination uniforme du substrat, typique de la galvanoluminescence lors de la demi-période anodique (fig. V-43a). Conformément aux mesures précédentes, aucune émission n'est détectée au cours de la demi-période cathodique (fig. V-43b,d). Une observation à l'œil nu permet de remarquer que pour des concentrations en phosphates plus élevées, les phénomènes sont accélérés et l'apparition de décharges se produit de plus en plus tôt dans le traitement. A plus forte concentration en phosphates, on remarque effectivement la coexistence d'un fond continu et de quelques micro-décharges. On peut donc conclure que le continuum spectral est dû à la galvanoluminescence alors que les décharges ont pour conséquence l'apparition de raies d'émission discrètes. Il faut noter que la galvanoluminescence est difficile à détecter pour des temps d'acquisition courts en raison de la faible intensité lumineuse par unité de surface. Pour remédier à ce

problème, la fréquence d'acquisition de la caméra a été abaissée à 200 Hz (contre 125 kHz habituellement).

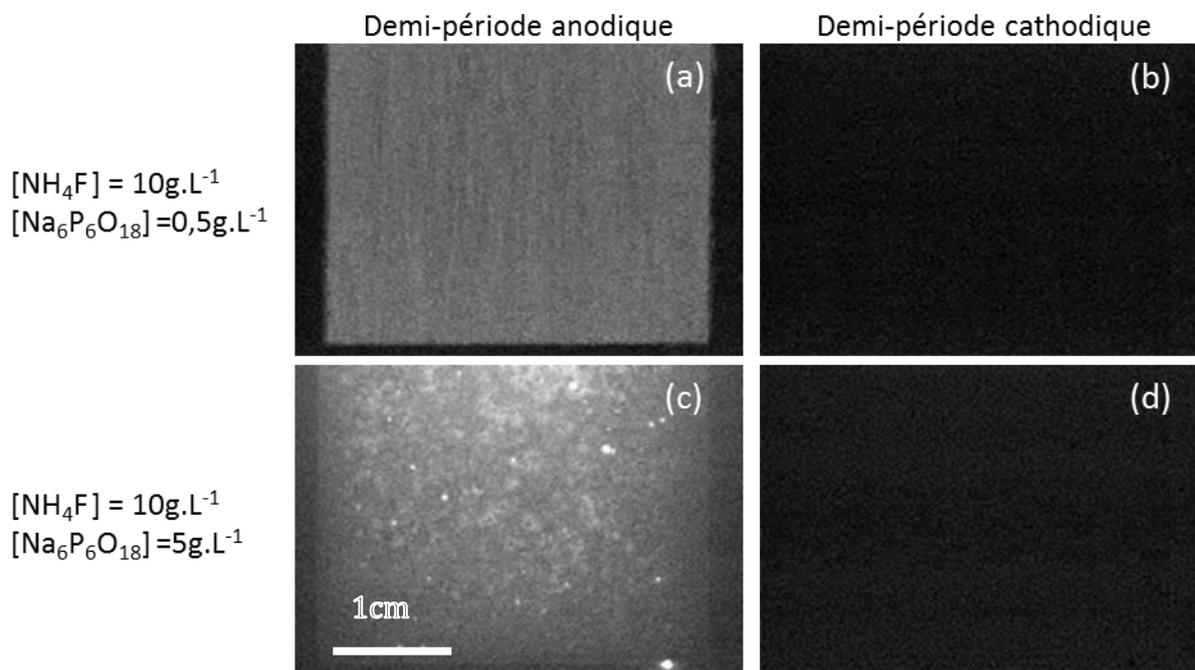


Figure V-43 : Images de caméra ultra-rapide avec une fréquence d'acquisition de 200 Hz d'un échantillon d'aluminium en période anodique (a, c) et cathodique (b, d) obtenues à 6 minutes de traitement dans un électrolyte de concentration en métaphosphate de sodium égale à 0,5 g.L⁻¹ (a, b) et 5 g.L⁻¹ (c-d).

Pour des traitements réalisés sur des substrats de magnésium, l'interprétation des résultats est rendue plus complexe en raison de l'absence de données concernant la valeur du point isoélectrique de MgO dans un milieu contenant des phosphates. Cependant il est probable que l'IEP soit abaissé par rapport à la valeur communément admise ($12,4 \pm 0,3$). En effet en s'adsorbant à la surface des céramiques, les ions phosphates vont avoir tendance à ajouter une charge négative, ce qui va forcément décaler l'IEP vers les valeurs plus basses de pH [106]. Cependant il semble peu probable que la valeur de l'IEP arrive significativement en dessous du pH de l'électrolyte composé de fluorure d'ammonium avec des additions d'hexamétaphosphate de sodium (pH $\sim 8,6$). Dans ces conditions on observe dès les premières minutes de traitement une émission cathodique présentant l'habituel comportement pseudo-périodique (fig. V-44). Cependant à partir de 2 minutes de traitement, une émission anodique supplémentaire apparaît. Les spectres d'émission optique (fig. V-45) montrent que l'émission anodique peut être interprétée comme étant de la galvanoluminescence alors que les raies discrètes de sodium (589 nm), magnésium (517 nm et 383 nm) et MgF (357 nm)

présentes sur les spectres cathodiques laissent penser à une émission de type micro-décharge.

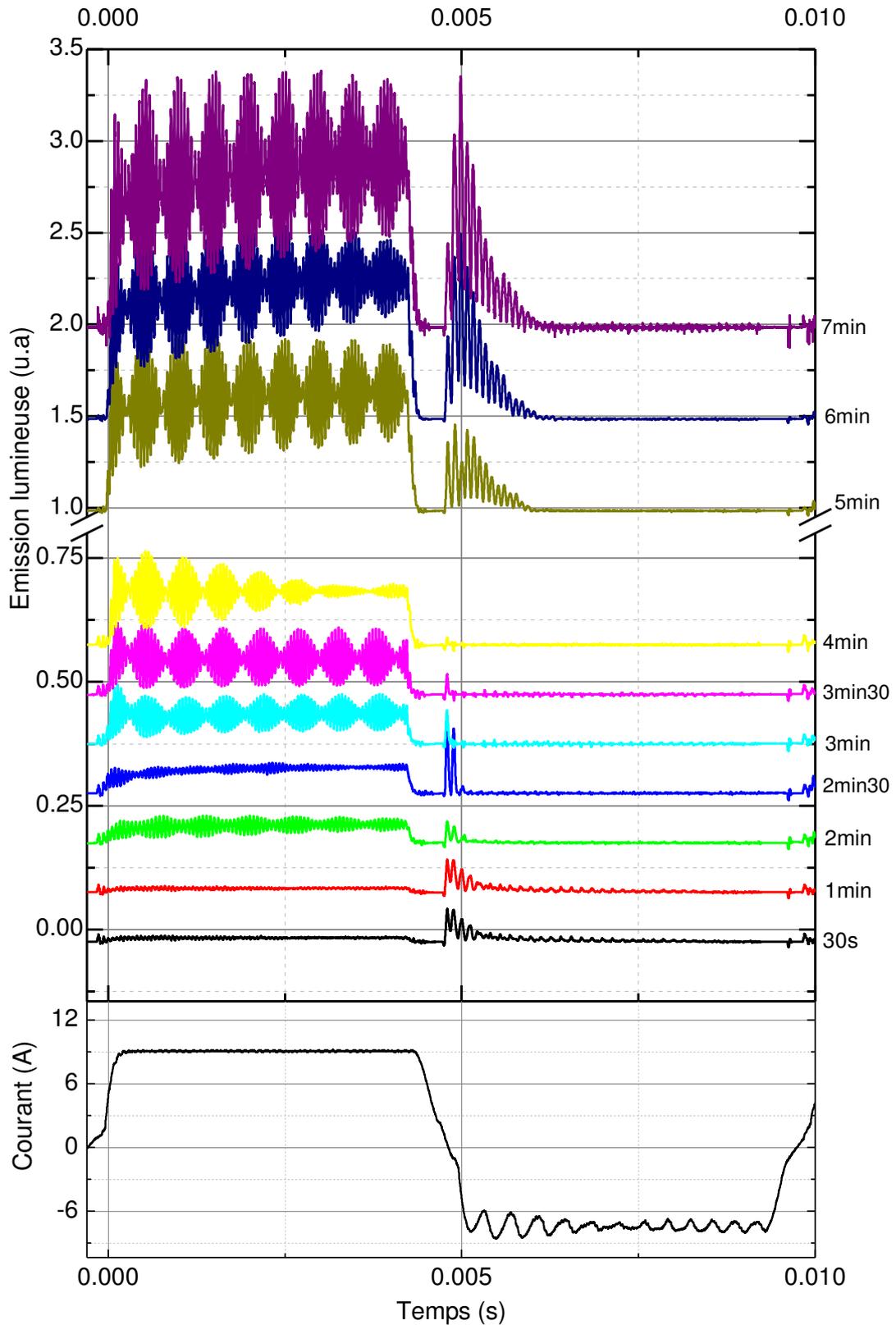


Figure V-44 : Evolution de l'émission lumineuse en fonction du temps de traitement au cours d'une période de courant pour un échantillon de magnésium dans un électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}) + $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (5 g.L^{-1}).

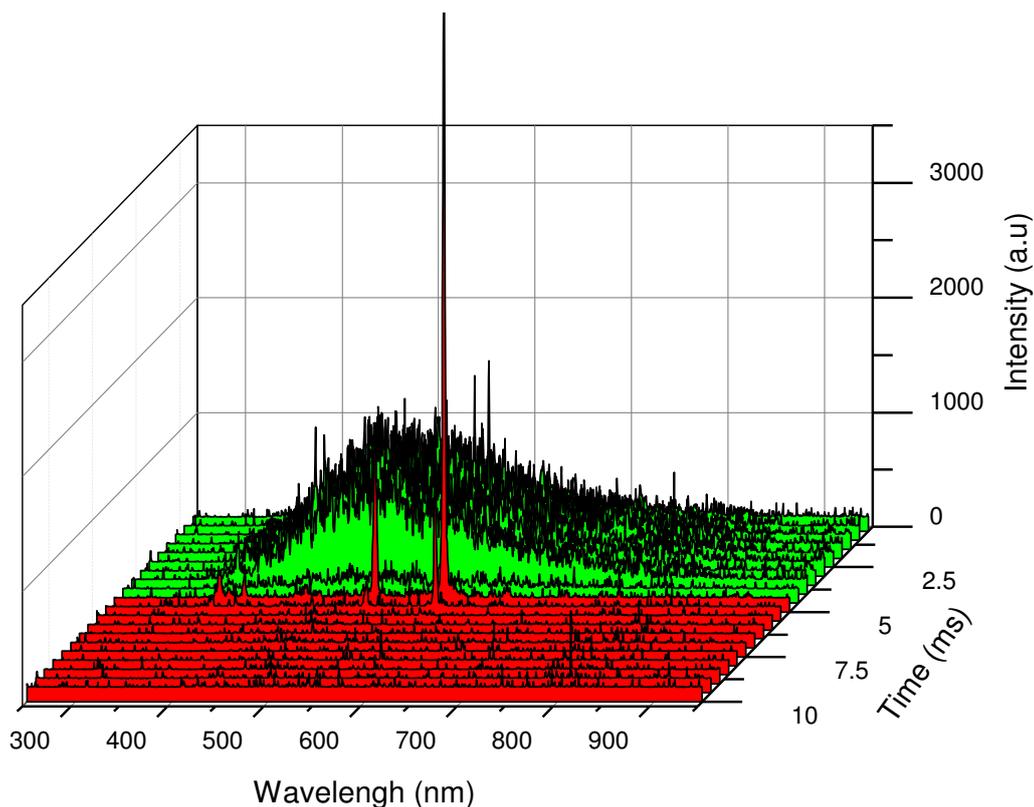


Figure V-45 : Evolution des spectres d'émission optique au cours d'une période de courant mesurés entre 2 et 5 minutes de traitement d'un substrat de magnésium dans un électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}) + $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (5 g.L^{-1}). En vert les spectres acquis lors de la demi-période anodique et en rouge ceux acquis lors de la demi-période cathodique.

La nature de l'émission cathodique, sous forme de micro-décharges peut être facilement confirmée par les enregistrements par imagerie rapide (fig. V-46) qui laissent apercevoir dans la demi-période cathodique un nombre conséquent de micro-décharges, de petites tailles et de courtes durées.

Comme évoqué précédemment, il est difficile de confirmer l'hypothèse quant à la nature de l'émission lumineuse anodique en raison de la faible intensité lumineuse surfacique et de la fréquence d'acquisition des images (125 kHz). A cette fréquence d'acquisition l'émission lumineuse provenant de l'échantillon ne dépasse pas le niveau de bruit.

Après avoir augmenté en intensité jusque 2,5 minutes, l'émission lumineuse cathodique diminue progressivement pour disparaître à 4 minutes. Dans le même temps l'intensité de l'émission cathodique augmente.

A partir de 5 minutes de traitement l'émission anodique augmente rapidement et simultanément à cette augmentation, l'émission cathodique augmente en intensité comme en temps d'émission (fig. V-44). Les spectres d'émission permettent de voir que les deux types d'émission présentent des spectres discrets (fig. V-47).



Figure V-46 : Acquisition par imagerie rapide durant la demi-période cathodique à 3 minutes de traitement mené sur un substrat de magnésium dans un électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}) + $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (5 g.L^{-1})

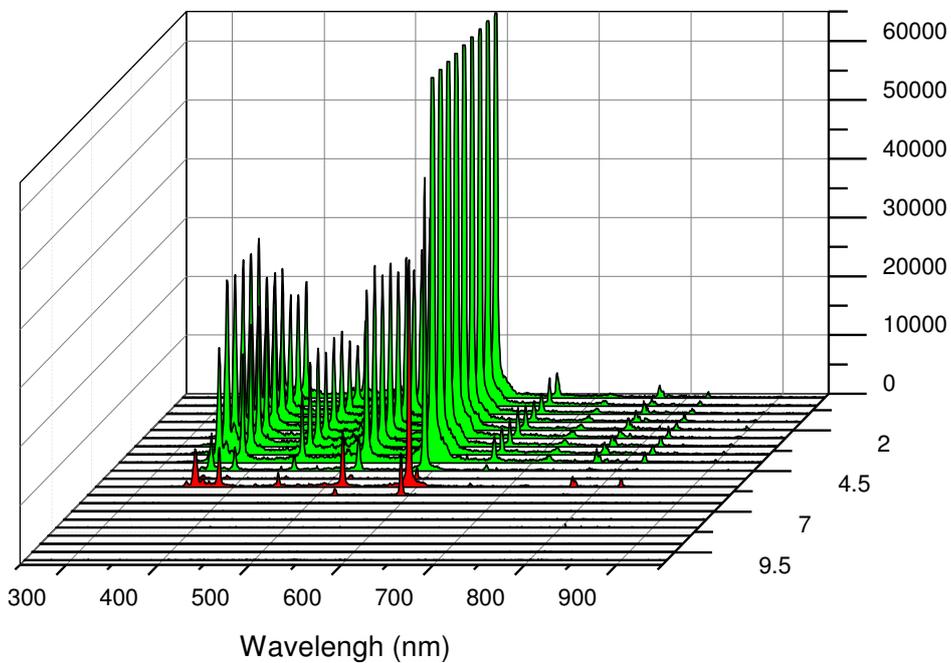


Figure V-47 : Evolution des spectres d'émission optique au cours d'une période de courant mesurés entre 6 et 9 minutes de traitement sur un substrat de magnésium dans un électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}) + $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (5 g.L^{-1}). En vert les spectres acquis lors de la demi-période anodique et en rouge ceux acquis lors de la demi-période cathodique.

Une fois de plus les analyses par imagerie rapide confirment que l'émission anodique ainsi que l'émission cathodique sont dues à la présence de micro-décharges (fig. V-48).

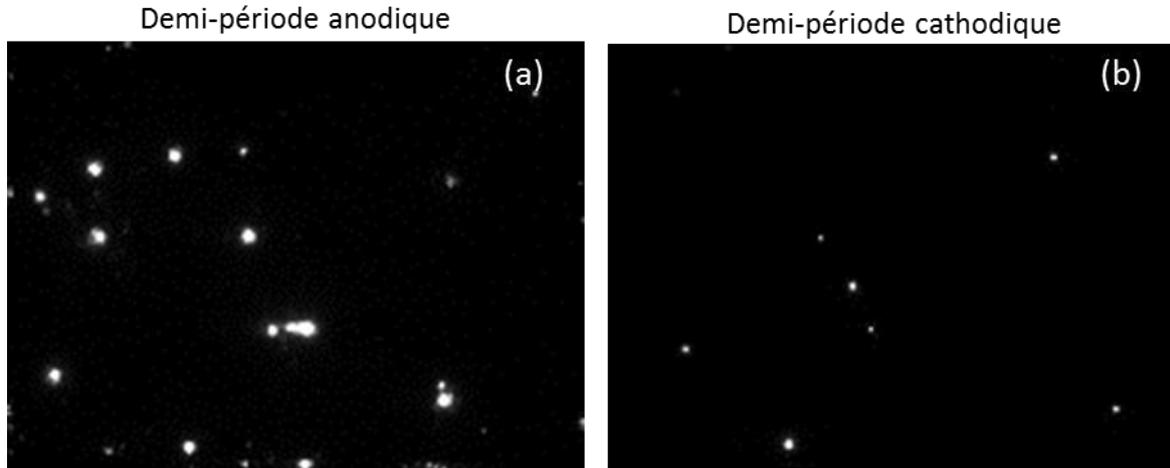


Figure V-48 : Acquisition par imagerie rapide durant la demi-période cathodique à 7 minutes de traitement mené sur un substrat de magnésium dans un électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}) + $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (5 g.L^{-1}).

La figure V-49 permet de voir que les mêmes espèces sont présentes dans les décharges anodiques et cathodiques et que leur composition est comparable à celle obtenue pour un régime uniquement cathodique, c'est-à-dire sans addition de phosphates (fig. V-7).

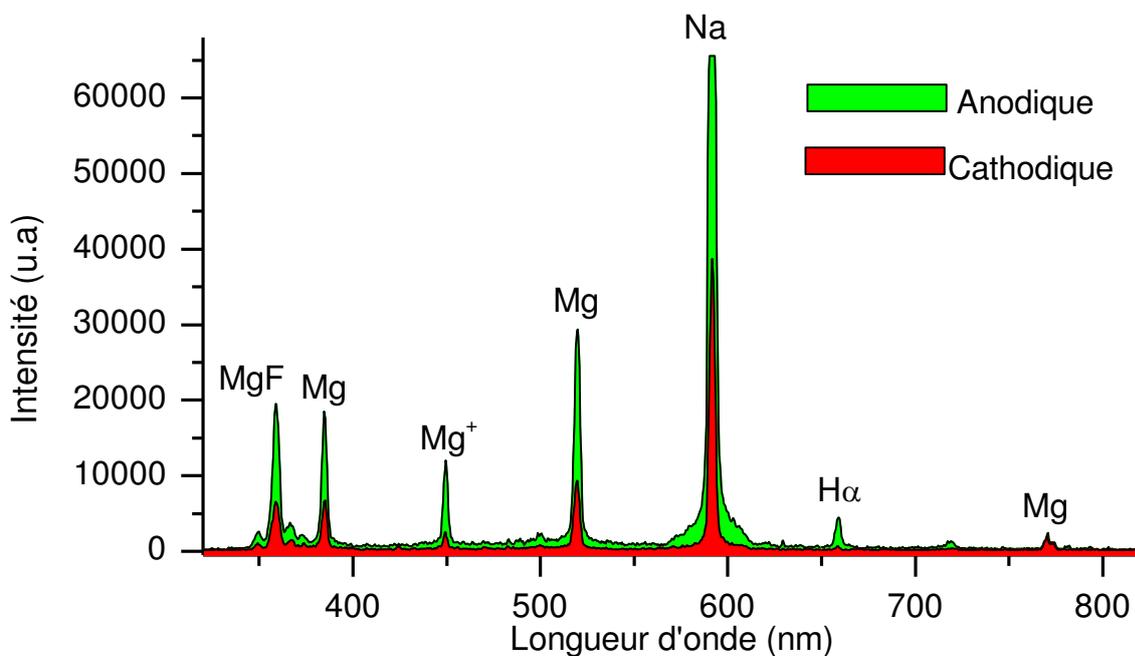


Figure V-49 : Spectres d'émission anodique (vert) et cathodique (rouge) obtenus pour un traitement d'un substrat de magnésium dans un électrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}) + $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (5 g.L^{-1}).

Il semble donc que la présence de phosphates permette d'accélérer la transition d'un régime de galvanoluminescence vers un régime de décharges anodiques. Si la présence simultanée de décharges peut paraître surprenante, on peut faire l'hypothèse que les phosphates permettent une cinétique plus favorable à la formation d'une couche barrière qui va plus facilement claquer dans la partie anodique. Les couches formées en demi-période anodique vont ensuite à leur tour claquer durant la demi-période cathodique. Dans ces conditions les deux régimes de claquage (anodique et cathodique) s'auto-entretiennent.

iv. Conclusion

Les résultats présentés permettent de voir que les interactions oxyde-électrolyte jouent un rôle clé dans l'apparition de micro-décharges cathodiques. Le pH joue un rôle majeur dans l'apparition de ces décharges, cependant la présence d'ions tels que les phosphates peut changer radicalement le comportement des décharges. On peut rassembler l'influence de ces deux paramètres en un seul en introduisant la notion de point isoélectrique. En se plaçant à un pH inférieur à ce point isoélectrique on crée des conditions favorables à l'apparition de décharges cathodiques. Il faut néanmoins être attentif à la présence d'ions tels que les phosphates qui peuvent modifier sensiblement la valeur de l'IEP et de ce fait modifier les domaines d'existence des décharges cathodiques.

Si l'ajustement du pH par rapport à l'IEP permet de prédire assez précisément l'apparition ou non de micro-décharges cathodiques, il est plus difficile de prévoir l'apparition d'émission lumineuse anodique. Nous avons vu que cette émission anodique peut prendre deux formes dont les signatures spectrales leurs sont propres. Une émission spectrale de type continuum a été interprétée comme étant le fait d'une galvanoluminescence alors que les spectres discrets signifient la présence de décharges. La présence de galvanoluminescence laisse penser à la présence d'une réaction chimique d'oxydation prévue par la thermodynamique. Bien que le pH et la composition de l'électrolyte jouent un rôle important quant à la durée et l'intensité de la phase de galvanoluminescence, un pH inférieur à l'IEP n'empêche pas forcément l'apparition d'émission anodique, alors qu'un pH supérieur à l'IEP ne permet pas d'observer

d'émission cathodique. Il semble donc que les deux mécanismes d'initiation du plasma soient différents.

III. Influence des régimes électriques

Les phénomènes aux interfaces décrits précédemment peuvent être sensiblement influencés par la polarisation des surfaces et donc, de manière plus générale, par les paramètres de courant et de tension imposés au système. Nous verrons dans un premier temps le cas d'impulsions unipolaires positives et négatives afin de comprendre le rôle d'une polarité, indépendamment de l'autre. Nous étudierons aussi le cas pour lequel le générateur délivre un signal alternatif mais ne générant qu'une impulsion sur deux pour une polarité donnée.

1. Courant unipolaire

i. Impulsions cathodiques

Des courants unipolaires négatif ou cathodique ont été générés. On notera que contrairement au cas du régime alternatif, aucune décharge n'a été observée. Les enregistrements de l'émission lumineuse ne montrent aucun signal (fig. V-50).

Des mesures d'émission en obturant la fenêtre d'entrée du photomultiplicateur et en maintenant le générateur de courant en fonctionnement permettent d'obtenir le niveau du bruit du capteur. On remarque que l'émission lumineuse en cours de traitement est assimilable à du bruit, ce qui nous permet de conclure qu'aucun événement lumineux ne s'est produit lors des demi-périodes cathodiques, en l'absence de courant anodique (fig. V-50). On remarque aussi que l'échantillon n'a pas subi de modification notable au cours de ce traitement, et aucune couche ne semble s'être formée.

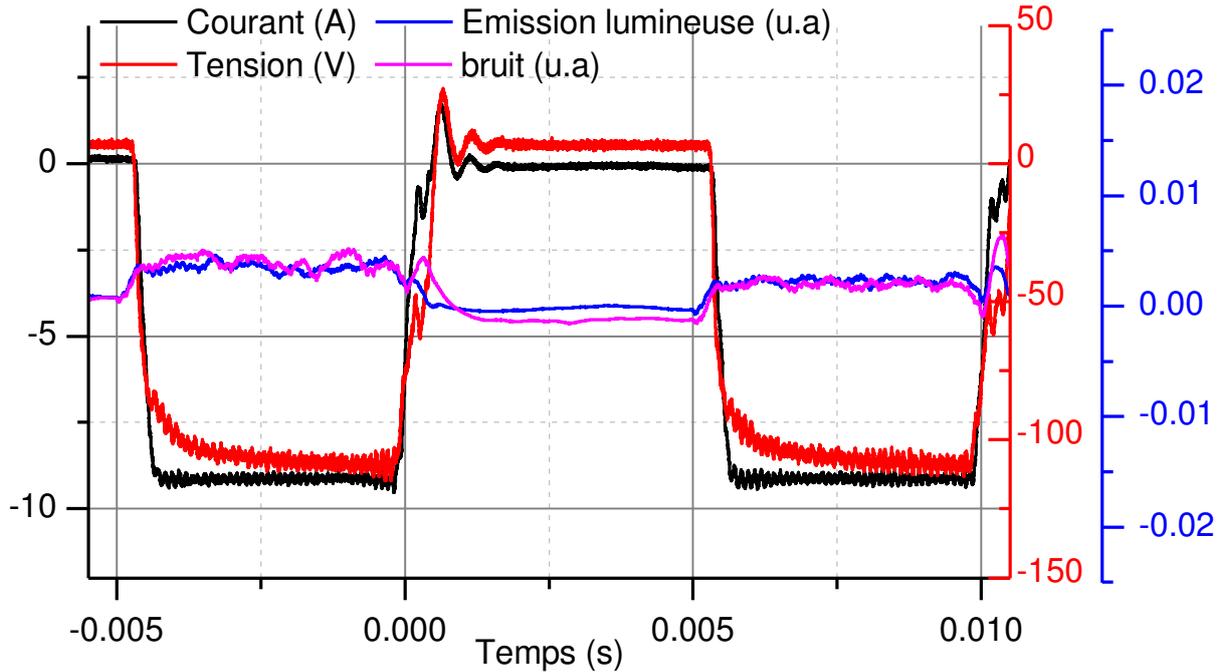


Figure V-50 : Enregistrement de l'émission lumineuse et du bruit synchronisés avec le courant et la tension dans le cas d'un courant unipolaire négatif. Substrat Mg ; Electrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}).

ii. Impulsions anodiques

Un courant unipolaire cathodique n'ayant pas permis d'obtenir des micro-décharges, un courant pulsé unipolaire positif a été imposé (fig. V-51). De la même manière que précédemment, aucune émission lumineuse dépassant le niveau de bruit n'a été observée.

Contrairement au cas précédent une couche s'est formée suite à un traitement de 5 minutes. L'observation en coupe montre que le substrat a subi une perte de matière importante assimilable à de la corrosion (fig. V-52a). Cependant on observe une couche d'oxydes en strates (fig. V-52b,c) semblable à celle observée précédemment dans le cadre d'un traitement sous courant alternatif symétrique (fig. V-13a,b).

Les résultats obtenus lors de traitements sous un régime unipolaire montrent que la couche d'oxydes est formée lors de la demi-période anodique et que sans cette couche d'oxydes, aucune décharge cathodique n'est possible. On notera aussi que les décharges cathodiques semblent avoir un effet néfaste sur la morphologie de la couche.

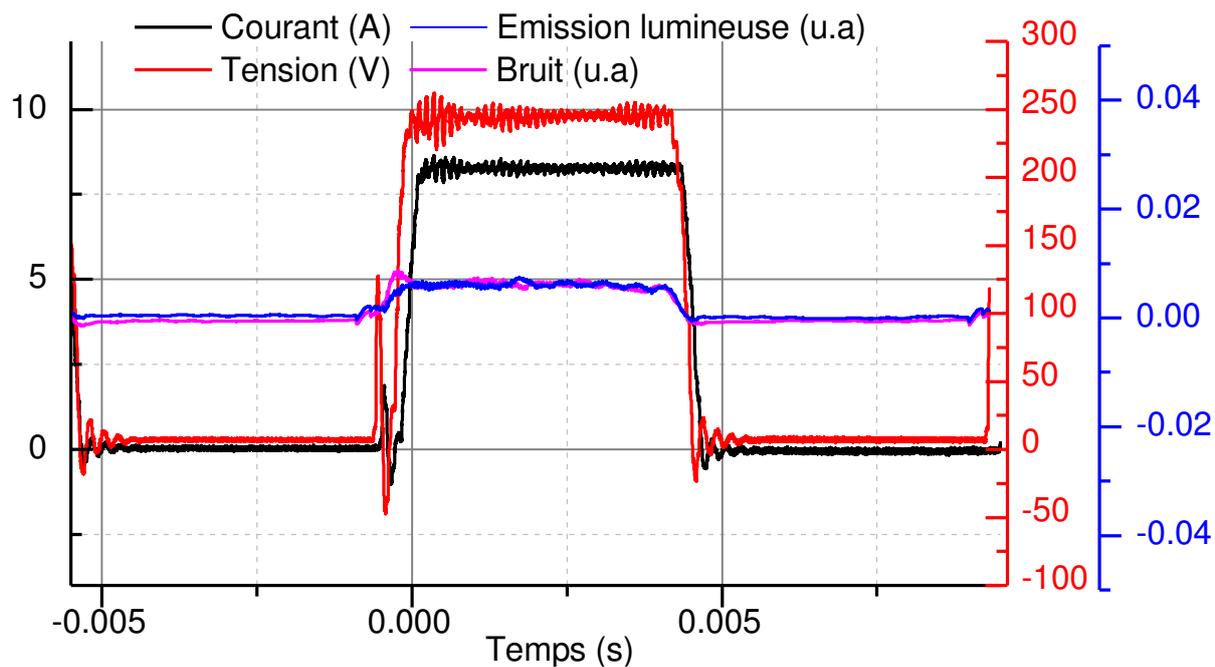


Figure V-51 : Enregistrement de l'émission lumineuse et du bruit synchronisés avec le courant et la tension. Substrat Mg ; Electrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}).

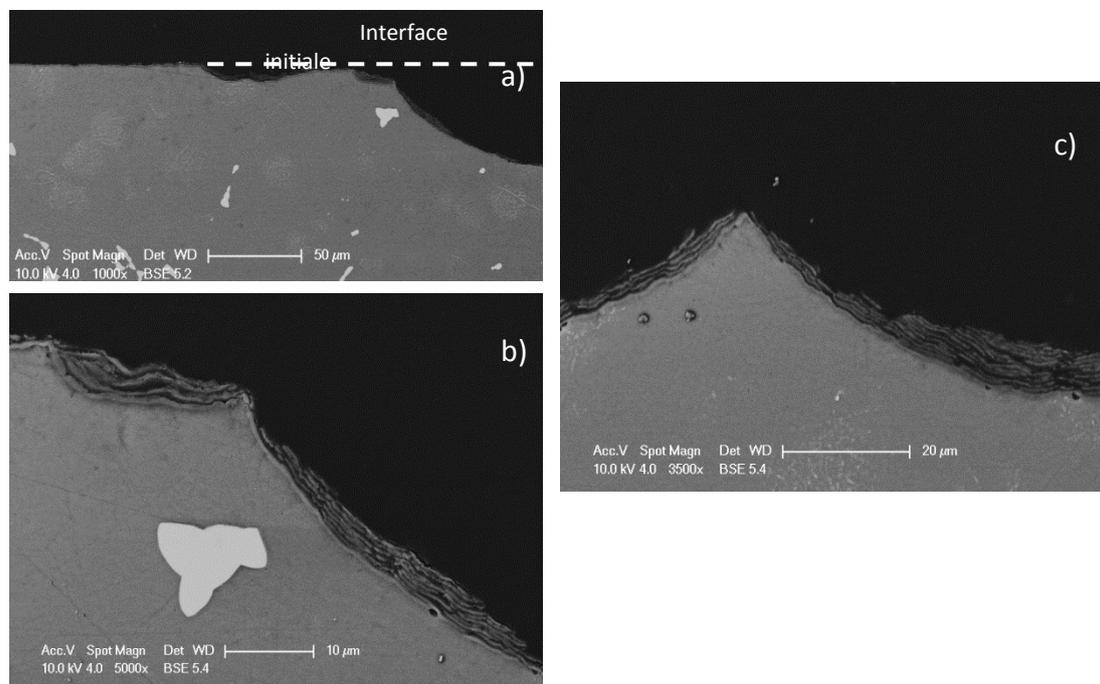


Figure V-52 : Micrographies des couches formées au cours d'un traitement dans un régime unipolaire anodique pulsé pendant 5 minutes. Substrat Mg ; Electrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}).

2. Signaux alternés

Comme décrit au le chapitre III, un « défaut » du générateur permet de générer un signal alternatif dont une polarité n'apparaît qu'une période sur deux. Lors d'un traitement réalisé comme précédemment dans un électrolyte de fluorure d'ammonium ($[\text{NH}_4\text{F}] = 10 \text{ g.L}^{-1}$), on observe que pour un signal générant deux impulsions de courant positif pour une seule de courant négatif, aucune émission n'est visible dans les demi-périodes anodiques alors que des décharges sont visibles au cours d'une polarisation négative (fig. V-53).

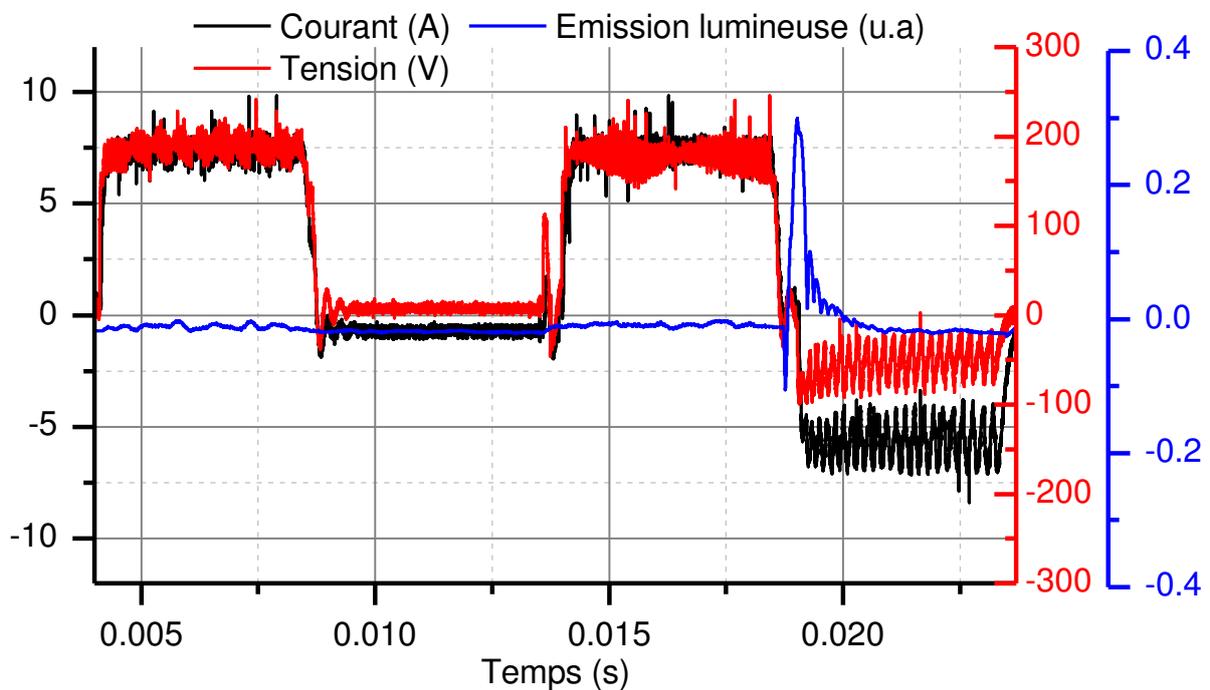


Figure V-53 : Emission lumineuse lors d'un cycle de deux impulsions de courant positifs pour une impulsion de courant négatif. Substrat Mg ; Electrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}).

Dans le cas de deux impulsions négatives pour une positive, aucune émission anodique n'est observée également (fig. V-54). En revanche une émission lumineuse apparaît durant la demi-alternance négative suivant immédiatement une demi-alternance positive. Dans le cas d'une demi-alternance cathodique sans impulsion de courant préalable (courant nul durant la demi-période immédiatement précédente), on observe, de manière plus surprenante une émission cathodique. Cependant, un faible courant (de l'ordre de 1 A) est observé lors de la demi-période positive précédente

(fig. V-54). Ce léger courant positif peut être responsable de la formation d'une couche, mais de plus faible épaisseur. Cela justifie le fait que l'émission cathodique est sensiblement plus faible au cours du second pulse négatif.

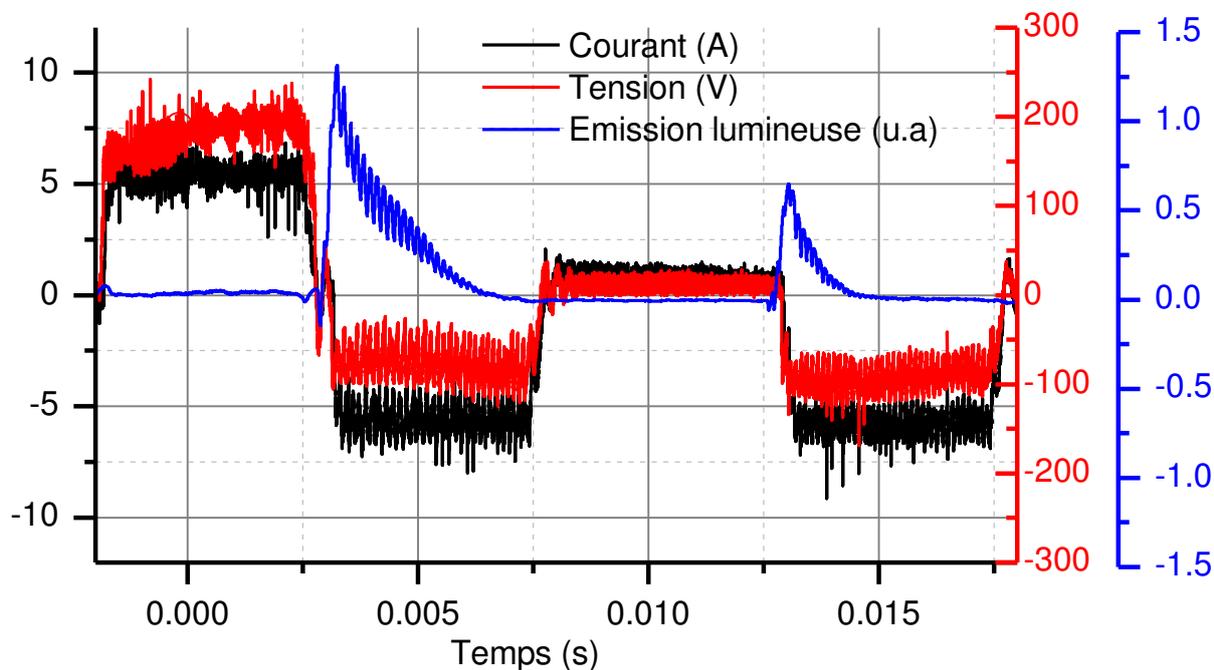


Figure V-54 : Emission lumineuse lors d'un cycle de deux demi-périodes cathodiques pour une demi-période anodique. Substrat Mg ; Electrolyte NH_4F (10 g.L^{-1}).

Le procédé a ensuite été mené dans les mêmes conditions électriques mais dans un électrolyte alcalino-silicate ($[\text{KOH}] = 2 \text{ g.L}^{-1} + [\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 8 \text{ g.L}^{-1}$) dont le pH (12,5) est proche de la valeur d'IEP de MgO .

Dans ce cas, on observe une émission lumineuse anodique importante en raison d'un pH plus élevé et plus favorable à l'apparition de décharges anodiques. Nous avons vu précédemment que ces décharges anodiques, dans un électrolyte alcalino-silicate, participent à la formation de la couche d'oxydes. Lors de la phase cathodique faisant suite à une demi-période anodique, on observe une émission cathodique intense (fig. V-55). La demi-période anodique suivante n'est pas générée et le courant revient à une valeur proche de zéro, ce qui permet d'affirmer qu'aucune couche n'a été formée lors de cette période. Lors de l'impulsion de courant cathodique suivante, aucune émission cathodique n'est observée. Il est donc clair que la présence d'une période anodique, avec ou sans décharges, est une condition *sine qua non* à la présence de décharges cathodiques.

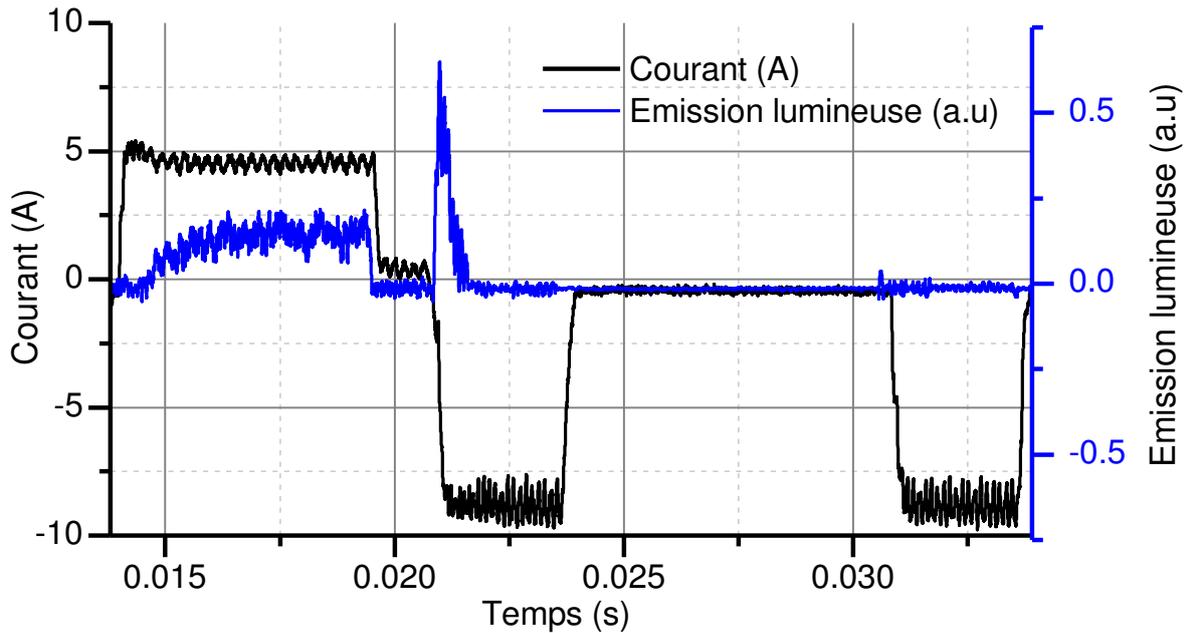


Figure V-55 : Emission lumineuse au cours d'un pulse positif suivi de deux pulses négatifs lors du traitement d'un substrat d'aluminium dans un électrolyte composé de KOH (2 g.L⁻¹) et de Na₂SiO₃ (8 g.L⁻¹).

Dans le cas inverse, c'est-à-dire lors de la génération de deux impulsions de courant positif pour une de courant négatif, l'influence de la présence d'une demi-période cathodique est moins spectaculaire mais pour autant bien réelle. On observe en effet sur la figure V-56b que l'évolution de l'émission lumineuse au cours de l'alternance considérée dépend de la présence préalable d'une demi-période cathodique. En effet, si une impulsion cathodique, entraînant des décharges, est générée, l'émission lumineuse anodique augmente lentement au cours de la demi-période. En revanche, en l'absence de décharge cathodique, l'émission lumineuse anodique est très intense en début de demi-période puis décroît lentement ensuite.

Les analyses par imagerie rapide permettent de relier l'émission lumineuse aux propriétés des micro-décharges. Selon la présence ou non d'une impulsion de courant négatif préalable, les propriétés des micro-décharges varient sensiblement. En effet on voit que dans le cas de la présence d'une impulsion cathodique préalable, les micro-décharges sont de taille assez faibles en début de période (fig. V-56c), puis leur taille augmente constamment au cours de la demi-période. Simultanément le nombre de micro-décharges est très important en début de demi-période puis atteint une valeur constante (fig. V-56d), et leur durée de vie est assez courte en début de demi-période

puis augmente très légèrement (fig. V-56e). On note néanmoins la présence de décharges de longues durées en fin de demi-période.

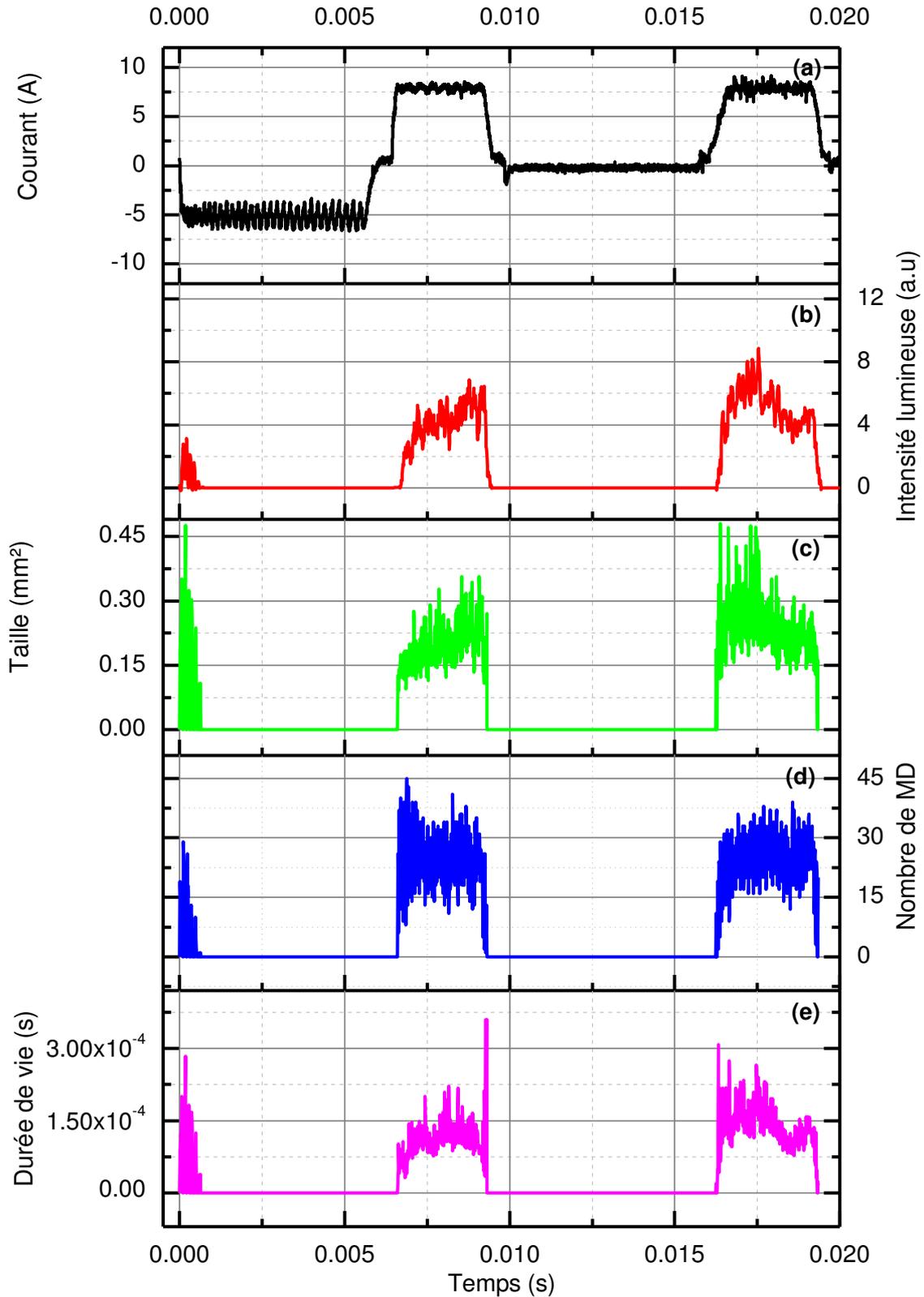


Figure V-56 : Evolution au cours d'un cycle de deux pulses anodiques pour un pulse cathodique de (a) le courant, (b) l'intensité lumineuse, (c) la taille, (d) le nombre et (e) la durée de vie des micro-décharges. Substrat Al ; électrolyte KOH (2 g.L⁻¹) + Na₂SiO₃ (8 g.L⁻¹).

En l'absence de demi-période négative préalable, les décharges anodiques sont de taille beaucoup plus importante en début de demi-période, puis leur taille diminue au cours de la demi-période pour atteindre une valeur proche de la valeur maximale dans le cas d'un pulse négatif préalable (fig. V-56c). Si la valeur moyenne du nombre de micro-décharges est semblable dans le cas d'un pulse négatif ou non, l'évolution en début de pulse varie sensiblement. Dans le cas de l'absence de pulse négatif préalable, le nombre de micro-décharges est plus faible au début de la demi-période (fig. V-56d). Dans le même temps la durée de vie des micro-décharges est plus importante en début de période puis décroît pour atteindre une valeur proche de celle observée dans le cas d'une demi-période cathodique préalable (fig. V-56e).

3. Conclusion

Il est important de noter que les décharges cathodiques ne contribuent pas à la formation de la couche d'oxydes et qu'elles semblent au contraire détruire la couche formée. La présence de micro-décharges cathodiques est conditionnée par la présence d'une demi-période anodique préalable. Cette demi-période permet de faire croître une couche d'oxydes diélectrique dont le claquage au cours de la demi-période cathodique donne naissance aux micro-décharges cathodiques. On notera cependant que la présence de décharges cathodiques, tout au moins, d'une polarisation négative permet d'éviter la formation de grosses décharges anodiques de longue durée.

IV. Conclusion du chapitre - Mécanismes

Ce chapitre a permis de mettre en évidence la possibilité d'obtenir des décharges cathodiques lors d'une polarisation négative de l'échantillon au cours du traitement PEO. Si ces décharges contiennent des atomes du substrat ainsi que des espèces oxydées, elles ne contribuent pas à la formation d'une couche d'oxydes et semblent au contraire altérer la croissance de la couche par une destruction localisée de celle-ci. De ce fait, ces décharges cathodiques sont un phénomène à éviter pour la croissance de couches protectrices et denses.

Les décharges cathodiques présentent un comportement différent des décharges anodiques habituellement rencontrées. Si les compositions de ces décharges n'affichent pas de différences significatives, leur comportement au cours du temps varie sensiblement. On peut citer par exemple le comportement pseudo-périodique de l'émission lumineuse, l'extinction des décharges avant la fin de la demi-période, l'absence d'augmentation de la réponse en tension au cours du temps de traitement ainsi que l'absence de formation d'une couche d'oxydes lors de la demi-période cathodique.

Une proposition de mécanisme d'initiation des décharges cathodiques est donnée sur la figure V-57. Tout d'abord, il a été observé que, même pour des temps de traitement très courts, les substrats subissent une perte de matière significative ce qui laisse à penser à une corrosion importante lors des premiers instants du traitement (fig. V-52 & V-57b). Les traitements menés en régime uniquement anodique n'ont pas révélé la présence de décharges mais montrent la croissance d'une couche stratifiée de morphologie similaire à celle obtenue pour un courant bipolaire (fig. V-13). Cependant en régime bipolaire, c'est-à-dire en présence de décharges cathodiques, les couches présentent des discontinuités importantes, laissant par endroit le substrat à nu (fig. V-13a,b), laissant ainsi penser que les décharges cathodiques ont un effet destructeur sur la couche d'oxydes. Cette hypothèse est soutenue par le fait qu'aucune décharge et qu'aucune formation de couche d'oxydes n'ont été observées lors d'un traitement mené uniquement en polarisation cathodique. De ce fait, on peut en déduire que les décharges cathodiques n'interviennent pas dans le processus d'oxydation et ont même un effet néfaste sur celle-ci.

L'absence de variation de la réponse en tension peut être due à l'instauration d'un équilibre entre la formation d'une couche d'oxydes en période anodique et la destruction locale de celle-ci. On peut de la même manière expliquer le comportement pseudo-périodique de l'émission lumineuse induite par les micro-décharges. En effet, en régime cathodique imposé, les charges stoppées par la couche diélectrique formée en demi-période anodique s'accumulent en surface du matériau créant ainsi un champ électrique qui augmente progressivement jusqu'à atteindre la valeur du champ de claquage de la couche (fig. V-57c). Les valeurs de densité électronique mesurées, typiques d'un claquage en phase liquide, laissent penser que le claquage se produit dans

une couche imbibée de liquide. Comme évoqué auparavant les décharges entraînent une destruction locale de la couche pouvant rétablir le contact électrique entre l'électrolyte et le substrat (fig. V-57d). Dans ces conditions, l'accumulation de charges en surface est de plus en plus réduite, conduisant à une réduction du nombre et de l'intensité des décharges jusqu'à leur extinction. Ce dernier point permet de justifier la décroissance exponentielle de l'émission lumineuse induite par les micro-décharges.

L'importance du rôle de l'électrolyte dans l'apparition des décharges cathodiques a été démontrée principalement du point de vue de son pH par rapport à la valeur de l'IEP de la couche d'oxydes. Sous une polarisation négative du substrat, un pH inférieur à l'IEP constitue une condition favorable à l'intensification du champ électrique à l'interface électrolyte-revêtement et de ce fait favorise la formation de décharges cathodiques. Bien que le point IEP soit une grandeur intrinsèque à la couche céramique, il peut être modifié par la présence d'ions tels que les phosphates ou les sulfates adsorbés par la couche. La présence de ces ions a pour conséquence de modifier le domaine d'existence des décharges cathodiques. Ceci peut expliquer le fait que les phosphates soient connus pour améliorer la morphologie des couches PEO.

Si la présence de décharges cathodiques peut être prévue à l'aide de l'IEP, ce modèle ne semble pas pouvoir s'appliquer aux émissions lumineuses anodiques. Cela est dû aux réactions d'oxydation du substrat qui peuvent provoquer un phénomène de galvanoluminescence dont la signature spectrale est un continuum.

L'étape de galvanoluminescence précède généralement l'apparition de micro-décharges en polarisation anodique (fig. V-57e,f). Il est intéressant de noter que la présence de phosphates réduit la durée de l'étape de galvanoluminescence et de ce fait permet aux micro-décharges anodiques d'apparaître plus tôt. En conséquence, la croissance de la couche est accélérée justifiant ainsi également l'utilisation des phosphates afin d'optimiser le traitement PEO.

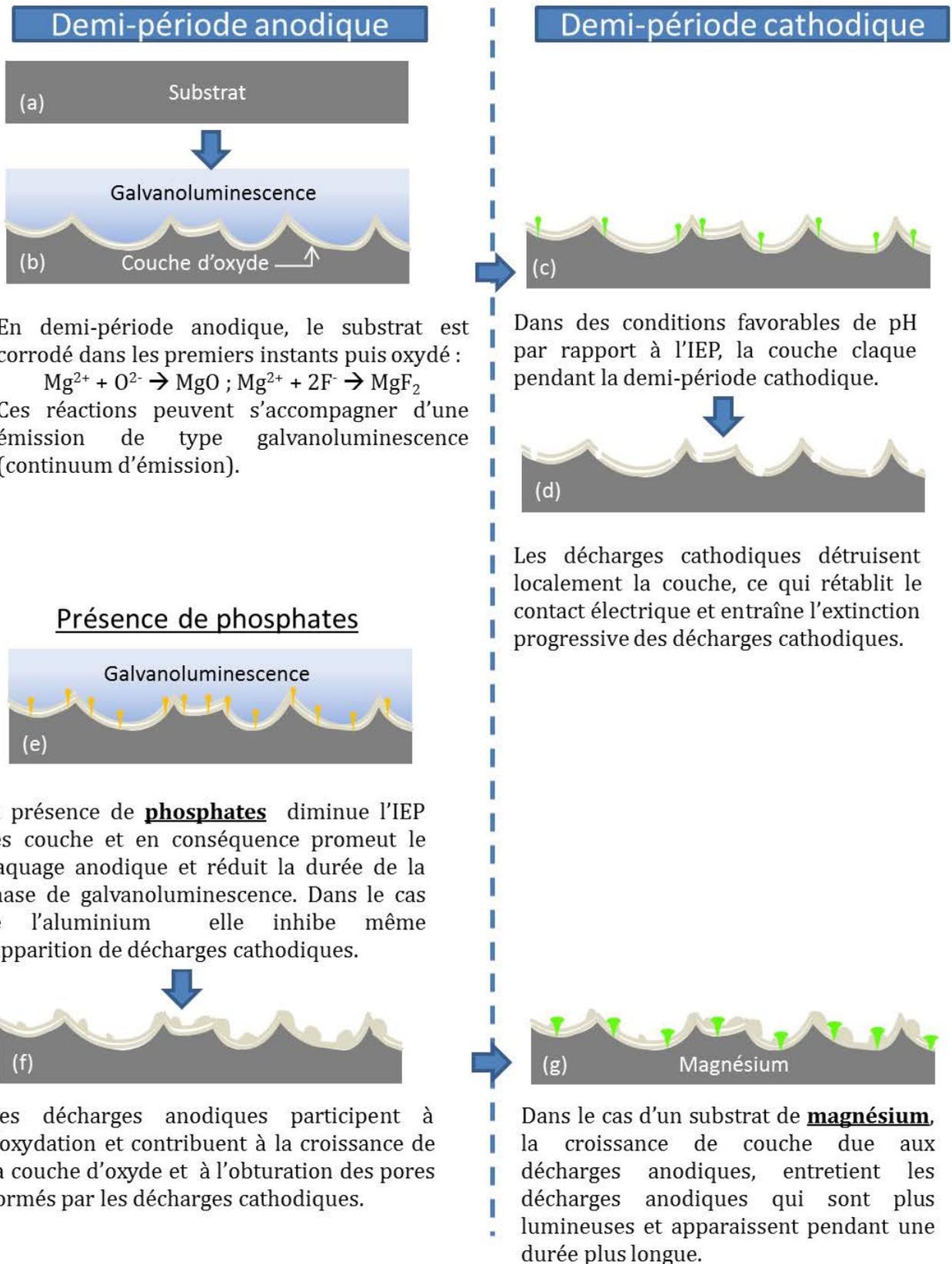


Figure V-57 : Schéma récapitulatif des mécanismes de croissance et d'apparition des micro-décharges.

Chapitre VI : Interaction arc-matériau

L'interaction entre les arcs (micro-décharges) et le matériau est un point clé du traitement PEO. Les micro-décharges sont responsables de l'oxydation du substrat, et donc de la croissance de la couche. Elles sont aussi une source importante d'énergie pouvant entraîner des changements de phase mais aussi des défauts de type porosité. Toutefois, l'effet des micro-décharges sur le matériau reste assez méconnu, même si des travaux ont apporté certains éléments de compréhension. Par exemple, et malgré les aspects abordés au chapitre V, on ne connaît pas aujourd'hui le rôle des micro-décharges sur les transformations de phases éventuelles au niveau de la couche d'oxydes. De même, les relations éventuelles de cause à effet entre les micro-décharges et la microstructure des couches élaborées restent inexplorées, comme nous l'avons évoqué aux chapitres précédents. Les mécanismes de croissance sous l'effet des décharges sont l'objet de beaucoup d'attention de la part de nombreuses équipes de recherche. Cependant, le procédé PEO est la plupart du temps effectué pour créer une couche d'oxydes métalliques sur le même métal servant de substrat ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, MgO/Mg , ZrO_2/Zr , etc.). Dans ces conditions, il est difficile de cerner le rôle du substrat sur les mécanismes de croissance.

L'objectif de ce chapitre, exploratoire par certains aspects, est d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations selon deux volets principaux. Dans un premier temps nous étudierons l'influence des décharges PEO et de la température sur les transformations de phases à l'intérieur de la couche d'oxydes. Dans un second temps nous étudierons les couches formées sur un substrat d'aluminium ayant été préalablement revêtu d'un dépôt de zirconium afin de commencer à appréhender le comportement d'une couche mince vis à vis du procédé PEO d'une part, et le rôle du substrat d'autre part.

I. Influence des arcs sur la composition cristallographique

1. Contexte

Nous avons vu précédemment que, dans le cas de l'aluminium, les couches PEO étaient composées essentiellement d'une alumine de transition ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) et d'une phase à haute température ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) qui est la seule phase thermodynamiquement stable du système aluminium-oxygène. Les micro-décharges générant localement une forte augmentation de la température, une transformation de phase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est envisageable.

Nous savons également désormais que la forme du courant imposé, et plus spécifiquement le rapport Q_P/Q_N , influe sur les caractéristiques des micro-décharges. En particulier, la prédominance de la demi-période anodique sur la demi-période cathodique favorise des décharges de plus grandes dimensions et de durée de vie plus longue. Nous nous sommes donc attachés ici, dans un premier temps, à étudier l'influence du rapport Q_P/Q_N sur la proportion de phase à haute température dans le cas de traitement d'alliage d'aluminium Al2024.

De même, la température du substrat peut influencer sur la composition cristallographique des couches PEO, les hautes températures pouvant favoriser la proportion de phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'influence de la température du substrat sur la composition cristallographique de couches PEO réalisées sur le même alliage d'aluminium sera étudiée dans une seconde partie.

2. Dispositif expérimental

Les traitements ont été réalisés avec l'installation PEO de l'Institut Moscovite des Aciers et Alliages (MISiS). Cette installation fonctionne en courant alternatif sinusoïdal à une fréquence de 100 Hz dont les demi-périodes anodique et cathodique ont une durée identique égale à 5 ms. Les quantités de charges Q_P et Q_N délivrées au système au cours de chacune des deux demi-périodes sont données, en valeur absolue, par :

$$| \langle Q_P \rangle | = \frac{\left| \int_0^{T/2} I_P \sin\left(\frac{2\pi t}{T}\right) dt \right|}{\int_0^{T/2} dt} \quad | \langle Q_N \rangle | = \frac{\left| \int_{T/2}^T I_N \sin\left(\frac{2\pi t}{T}\right) dt \right|}{\int_{T/2}^T dt} \quad (VI-1)$$

où T est la période du courant sinusoïdal alternatif imposé, I est l'amplitude du courant de la demi-période concernée ; l'indice P (resp. N) se réfère à la demi-période anodique (resp. cathodique). En combinant ces deux expressions, il vient :

$$\left| \frac{Q_P}{Q_N} \right| = \left| \frac{I_P}{I_N} \right| \quad (VI-2)$$

Plusieurs rapports Q_P/Q_N ont été explorés ; La figure VI-1 donne une représentation schématique des formes de courant imposées.

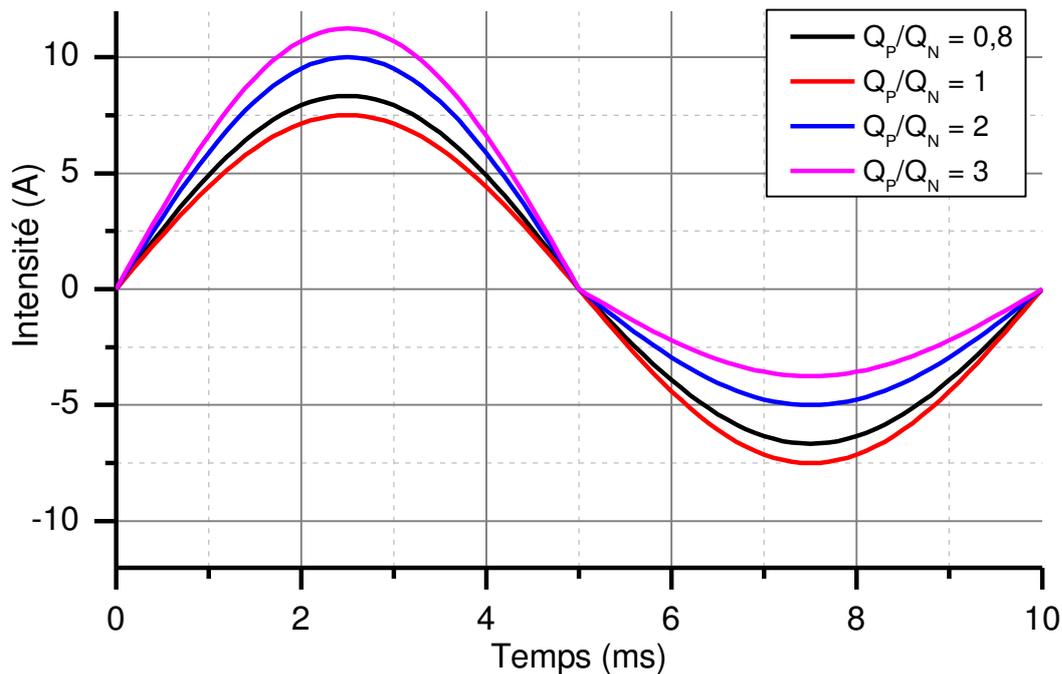


Figure VI-1 : Représentation schématique des formes de courants utilisées pour l'étude de l'influence du rapport Q_P/Q_N .

L'étude de l'influence de la température a nécessité la mise en place d'un dispositif expérimental spécifique. Nous avons en effet utilisé des échantillons de forme tubulaire de 10 mm de diamètre extérieur et 8 de diamètre intérieur, afin d'y faire

circuler un fluide caloporteur destiné à réguler la température des échantillons. Un système de chauffage permettant de travailler dans la gamme de température [15, 150]°C a été utilisé (fig. VI-2). L'amplitude totale ($I_p + I_n$) du courant été maintenue constante en densité de courant et égale à 15 A.dm^{-2} et le temps de traitement a été ajusté pour chaque échantillon de manière à obtenir des couches de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour cela une étude cinétique par mesure de l'épaisseur par microscopie optique, a préalablement été menée et a permis de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'une couche de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

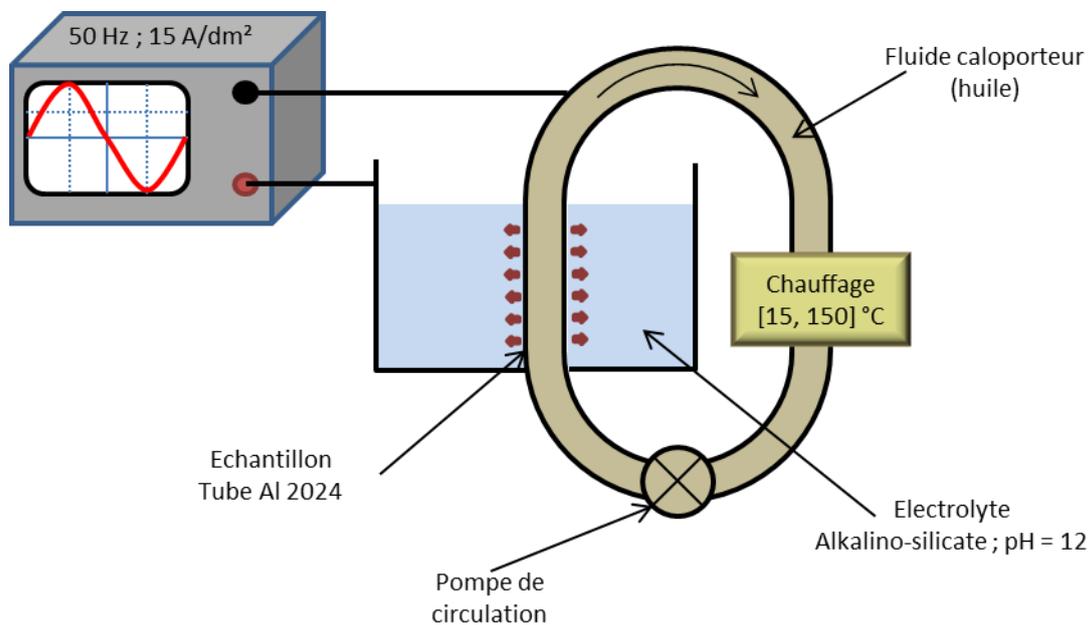


Figure VI-2 : Représentation schématique du dispositif utilisé pour l'étude de l'influence de la température du substrat.

3. Influence du rapport Q_P/Q_N

Au chapitre IV nous avons montré que la taille et la durée de vie des micro-décharges augmente avec le rapport Q_P/Q_N . On peut donc raisonnablement penser qu'une augmentation du rapport Q_P/Q_N favorise la formation de phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ du fait d'un apport d'énergie plus élevé au niveau du matériau. Une analyse des couches d'oxydes réalisée par diffraction des rayons X montre que le rapport d'intensité des pics de diffraction $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ augmente sensiblement avec le rapport Q_P/Q_N . On observe parallèlement une augmentation de l'ordre de 60% de la dureté mesurée à

l'intérieur de la couche, à mi-distance des interfaces substrat/couche et couche/électrolyte (fig. VI-3).

Il ne semble pas exister de différence notable pour des rapports Q_P/Q_N entre 0,8 et 1, tant du point de vue de la dureté que du rapport $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. En revanche, pour des rapports Q_P/Q_N supérieurs à 1 on observe une augmentation importante de l'intensité du pic d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par rapport au pic d' $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui passe de 4% ($Q_P/Q_N = 1$) à 10% ($Q_P/Q_N = 3$). Dans le même temps la dureté des couches passe d'une valeur voisine de 1050 $\text{HV}_{0,05}$ ($Q_P/Q_N = 0,8 ; 1$) à une valeur moyenne de l'ordre de 1650 $\text{HV}_{0,05}$ ($Q_P/Q_N = 2 ; 3$). La phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ étant la phase la plus dure des phases d'alumine, l'augmentation de la proportion d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est cohérente avec une augmentation de la dureté.

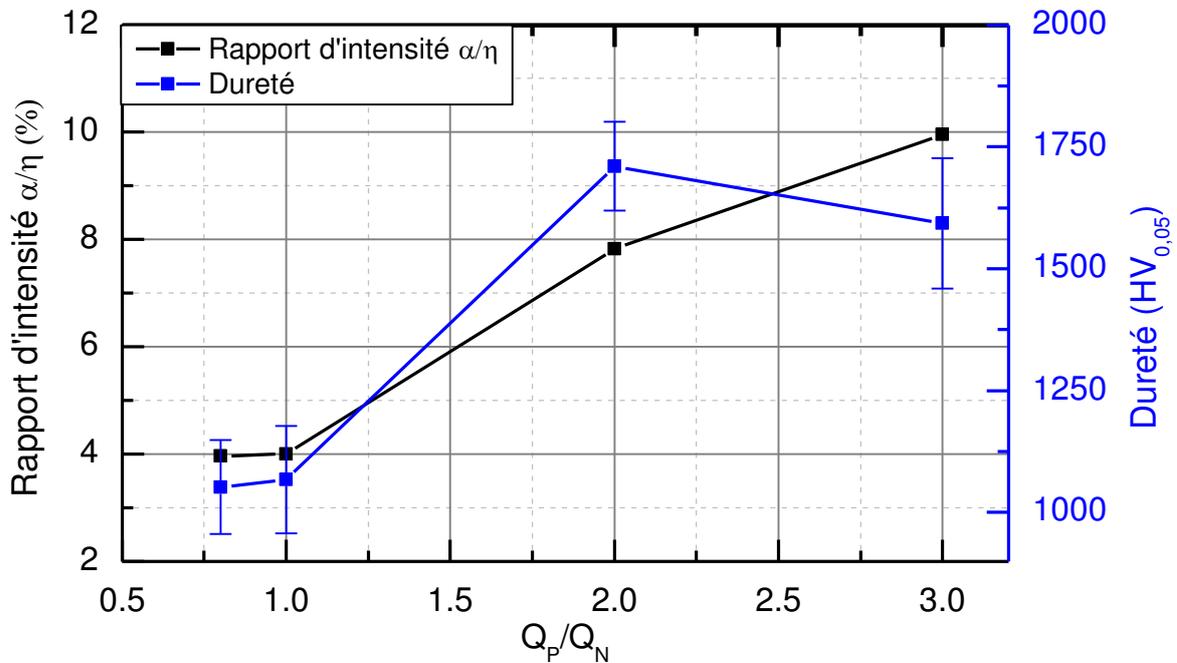


Figure VI-3 : Evolution du rapport des intensités des pics de diffraction des phases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la dureté en fonction du rapport Q_P/Q_N .

4. Influence de la température du substrat

L'énergie thermique apportée par les micro-décharges subit deux pertes d'importance inégale (fig. VI-4) :

- au niveau du substrat d'aluminium qui est un très bon conducteur thermique ($\lambda = 237 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ; les pertes thermiques associées sont donc élevées.

- au niveau de l'électrolyte dont la conductivité thermique est faible (comparée à Al).

Ces deux phénomènes ont pour conséquence de limiter la formation de la phase haute température. Afin de pouvoir étudier l'influence de ces pertes thermiques sur la proportion de phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, nous avons choisi de réaliser des traitements PEO en régulant la température du substrat par une source extérieure. Ainsi, une augmentation de la température du substrat aura pour conséquence de diminuer les pertes thermiques des décharges vers le substrat, ce qui pourrait alors favoriser la formation de la phase haute température.

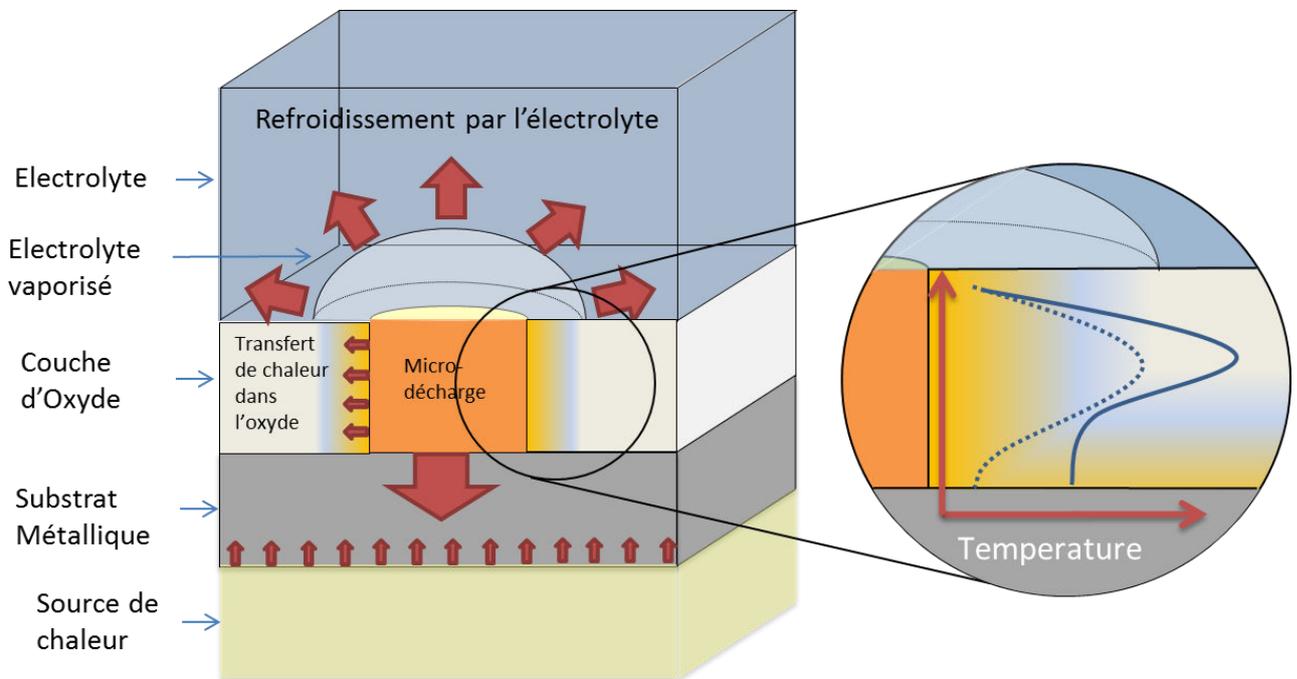


Figure VI-4 : Représentation schématique des flux de chaleurs induits par une micro-décharge dans le cas d'un substrat chauffé.

Comme le montre les mesures reportées sur la figure VI-5, l'augmentation de la température du substrat engendre une augmentation du rapport des pics de diffraction $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainsi que de la dureté des couches. L'effet de la température est particulièrement significatif pour des températures de substrat supérieures à 90 °C. En effet entre 16 et 90 °C le rapport $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ augmente seulement de 5 % alors que sa variation est de presque 40 % entre 90 et 130 °C. Cette augmentation de la proportion

de phase α est aussi associée à une augmentation de la dureté qui passe de 950 à 1300 HV_{0,05}.

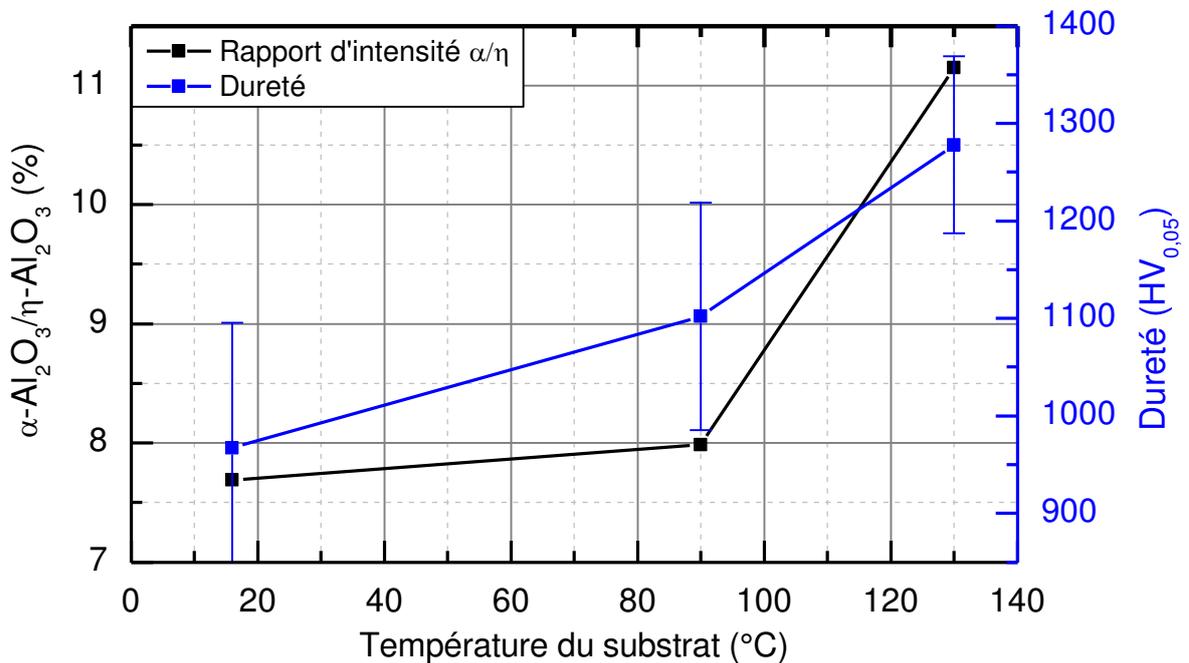


Figure VI-5 : Evolution du rapport des intensités des pics de diffraction des phases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la dureté en fonction de la température du substrat.

5. Conclusion

La caractérisation cristallographique d'échantillons traités dans des conditions différentes de températures de substrat et de rapport Q_P/Q_N a permis d'observer une influence sur la proportion de phase haute température ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) des couches PEO réalisées sur un substrat d'aluminium. Ces données expérimentales confirment les hypothèses formulées précédemment et stipulant d'une part que la taille et la durée de vie des décharges jouent un rôle sur la transformation de phase et d'autre part que les pertes de chaleur à la base et au sommet de la décharges limitent la formation de phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

II. Traitements combinés : Pulvérisation magnétron + PEO

1. Contexte

Le procédé PEO est un procédé particulièrement efficace en termes de cinétique de croissance et d'épaisseur maximale de couche. Toutefois, la couche élaborée est un oxyde du matériau principal constitutif du substrat, permettant difficilement d'appréhender le rôle du substrat sur les mécanismes de croissance.

D'un autre côté, les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) permettent de déposer une très grande variété de métaux, oxydes, nitrures sur des substrats de nature différente (métal, polymère, verre...).

Bien que le sujet reste assez peu exploré, plusieurs études ont montré l'intérêt de combiner des traitements PVD et PEO pour différentes applications telles que la fabrication d'implants dentaires [125], de nanotubes de TiO_2 [126], ou de cellules solaires [127]. La combinaison de ces deux procédés nous a paru particulièrement intéressante en vue d'améliorer la compréhension des mécanismes de croissance des couches.

2. Préparation des échantillons

Préalablement au traitement PEO, les échantillons d'alliage d'aluminium Al2024 ont subi un dépôt de zirconium (99,9 % de pureté) par pulvérisation cathodique magnétron sous argon (0,3 Pa) en régime DC pulsé (50 kHz ; rapport cyclique 80%). Le traitement PEO a été mené dans un électrolyte composé de KOH (1 g.L^{-1}) avec une forme d'onde de courant symétrique quasi-crête, dont l'amplitude a été ajustée de manière à obtenir des densités de courant anodique et cathodique identiques, $J_P = J_N = 15 \text{ A.dm}^{-2}$.

3. Caractérisation des couches

Une première observation de l'échantillon après traitement laisse apparaître une surface en « peau d'orange » avec des zones très lisses et des petites zones vraisemblablement plus rugueuses (fig. VI-6).

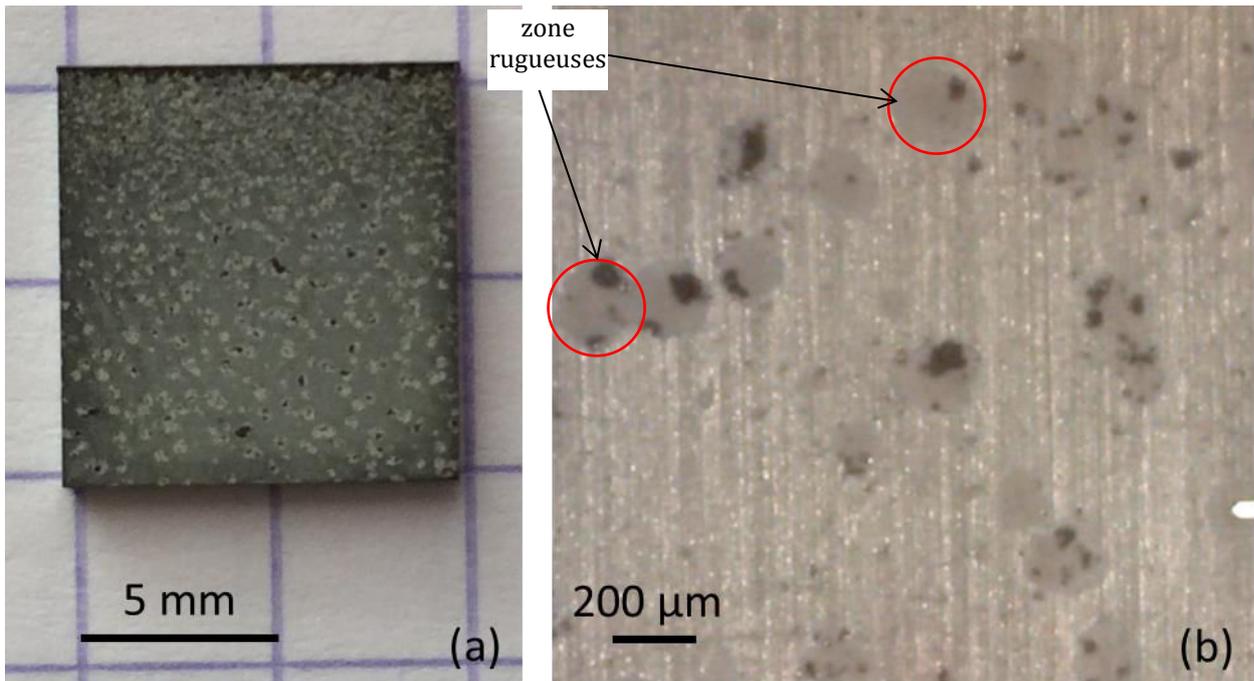


Figure VI-6 : Photographie (a) et micrographie optique de la surface (b) d'un l'échantillon Al2024 revêtu d'une couche de zirconium après traitement PEO. Deux zones rugueuses sont identifiées à titre d'exemple.

Cette première observation est confirmée par les micrographies électroniques (fig. VI-7a,d) qui montrent bien une zone lisse et des sphères plus rugueuses de taille caractéristique d'environ 200 μm. A l'intérieur de ces zones rugueuses, on observe des structures en pancakes caractéristiques de la présence d'arcs. Le contraste de numéro atomique que révèle le mode « électrons rétrodiffusés » permet de voir une différence de composition entre les pancakes et le reste de la surface.

Cette observation est confirmée par les spectres EDX qui montrent que la zone lisse et la zone rugueuse sont composées d'oxyde de zirconium (fig. VI-7b,c), avec une très légère émission de l'aluminium dans le cas de la zone rugueuse (fig. VI-7c). Les pancakes en périphérie de la zone rugueuse sont aussi composés d'oxydes de zirconium alors que les pancakes au centre de la zone rugueuse sont composés majoritairement d'oxyde d'aluminium avec une quantité moins importante d'oxyde de zirconium.

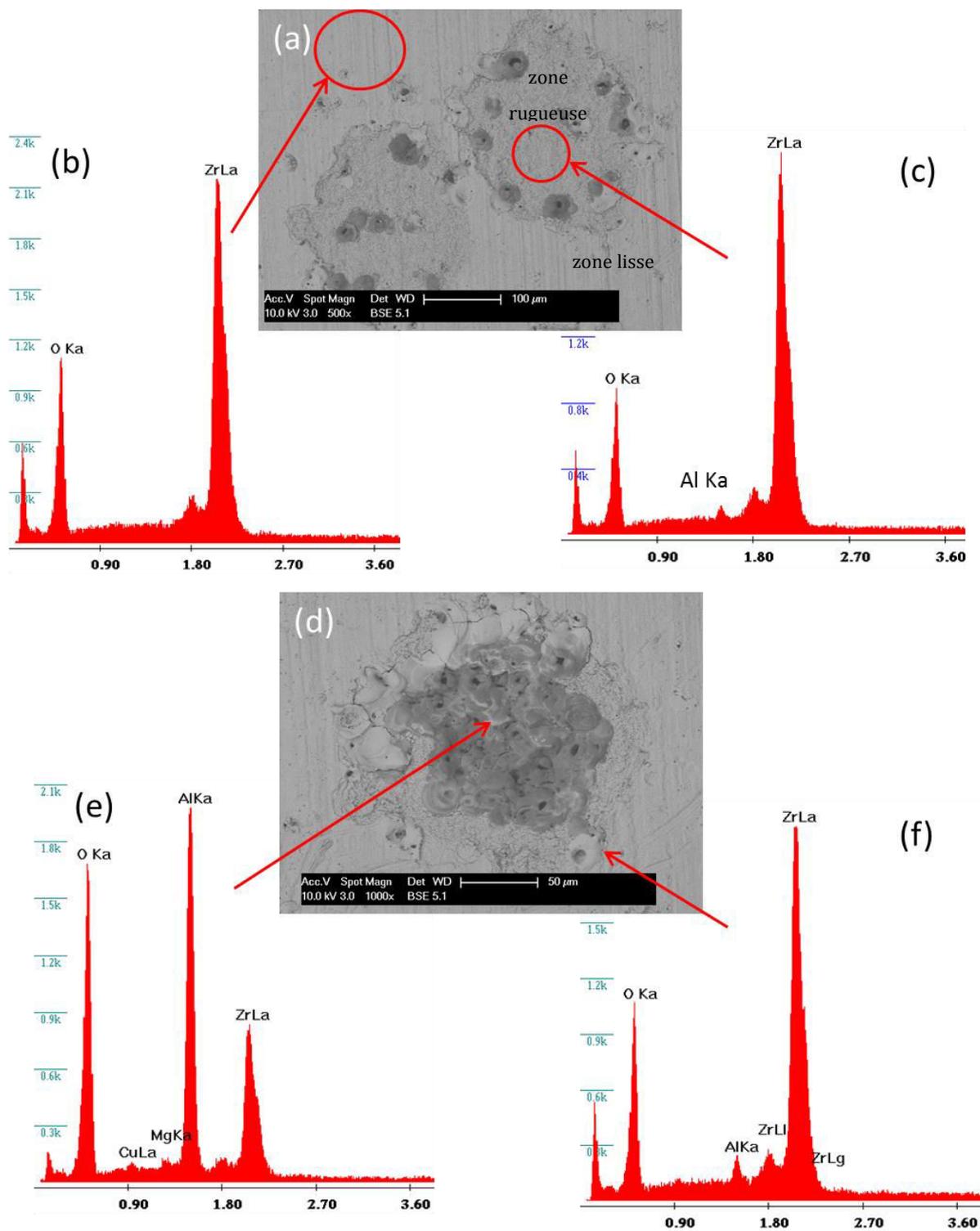


Figure VI-7 : Micrographies électroniques à différents grossissements (a, d) et les spectres EDX associés (b, c, e, f) d'un l'échantillon Al₂₀₂₄ revêtu d'une couche de zirconium après traitement PEO.

La diffraction des rayons X permet d'identifier la présence des phases monoclinique (α) et quadratique (β) de la zirconite ZrO_2 (fig. VI-8). L'élargissement des pics de diffraction laisse penser que les grains de zirconite sont de taille nanométrique. On distingue aussi quelques pics de zirconium qui indiquent que toute la couche PVD n'a pas été oxydée. Enfin, les pics caractéristiques du substrat d'aluminium à 45° et $82,5^\circ$ indiquent que toute la couche a été analysée. Cependant on ne détecte aucune trace d'oxyde d'aluminium.

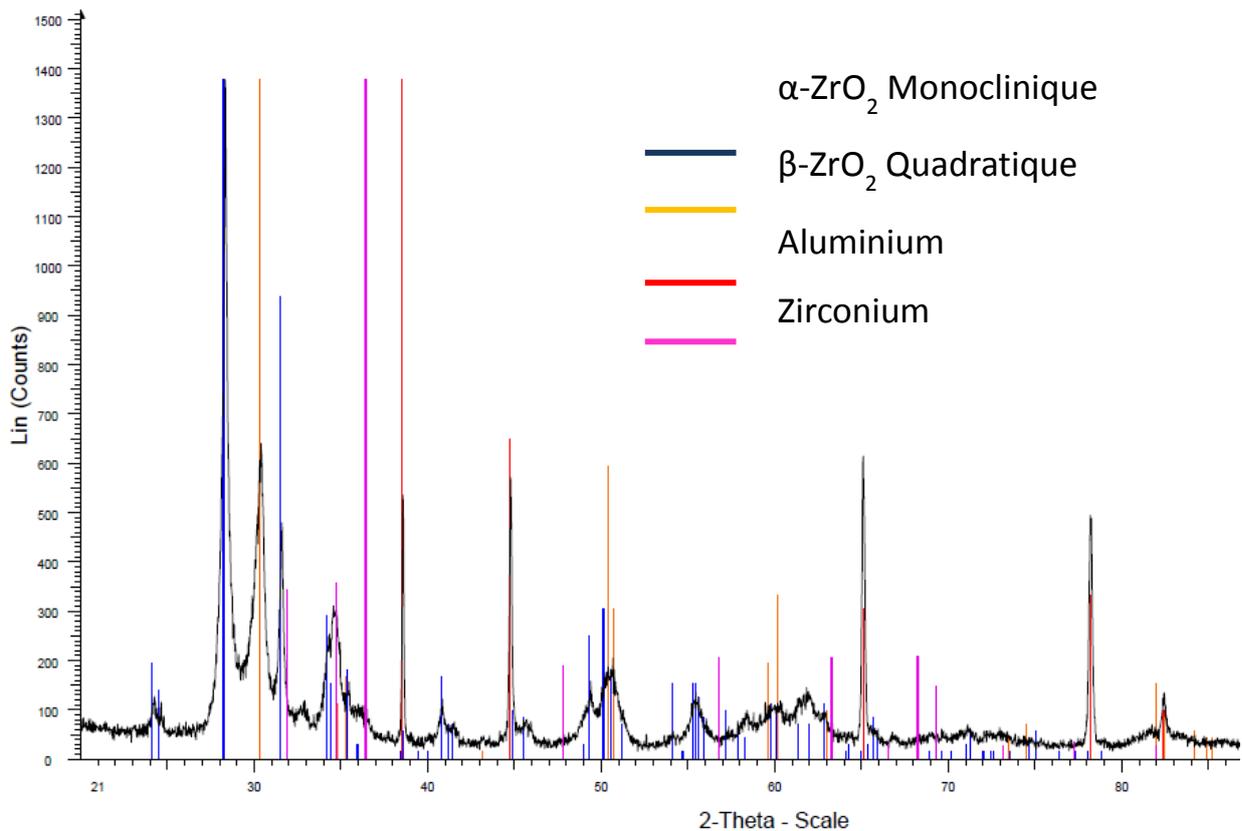


Figure VI-8 : Diffractogramme de la couche PEO réalisée sur un dépôt zirconium sur aluminium.

La spectroscopie Raman, permet d'obtenir une information localisée sur la composition cristallographique des matériaux. Le décalage en longueur d'onde du faisceau incident caractérise à la fois une stœchiométrie et une structure du matériau. Le Tableau VI-1 indique les vibrations Raman caractéristiques des trois phases de la zirconite. Il faut noter cependant que certains matériaux n'ont pas de signature Raman ; l'alumine fait partie de cette catégorie.

Phase de ZrO ₂	Vibration Raman (cm ⁻¹)
Monoclinique	98-102 ; 180-189 ; 220 ; 225 ; 300 ; 335 ; 380 ; 475 ; 535 ; 555 ; 615 ; 635
Quadratique	148 ; 260-270 ; 315-330 ; 460-475 ; 608 ; 640
Cubique	490

Tableau VI-1 : Vibrations Raman des phases monoclinique, quadratique et cubique de la zirconne (d'après [128]).

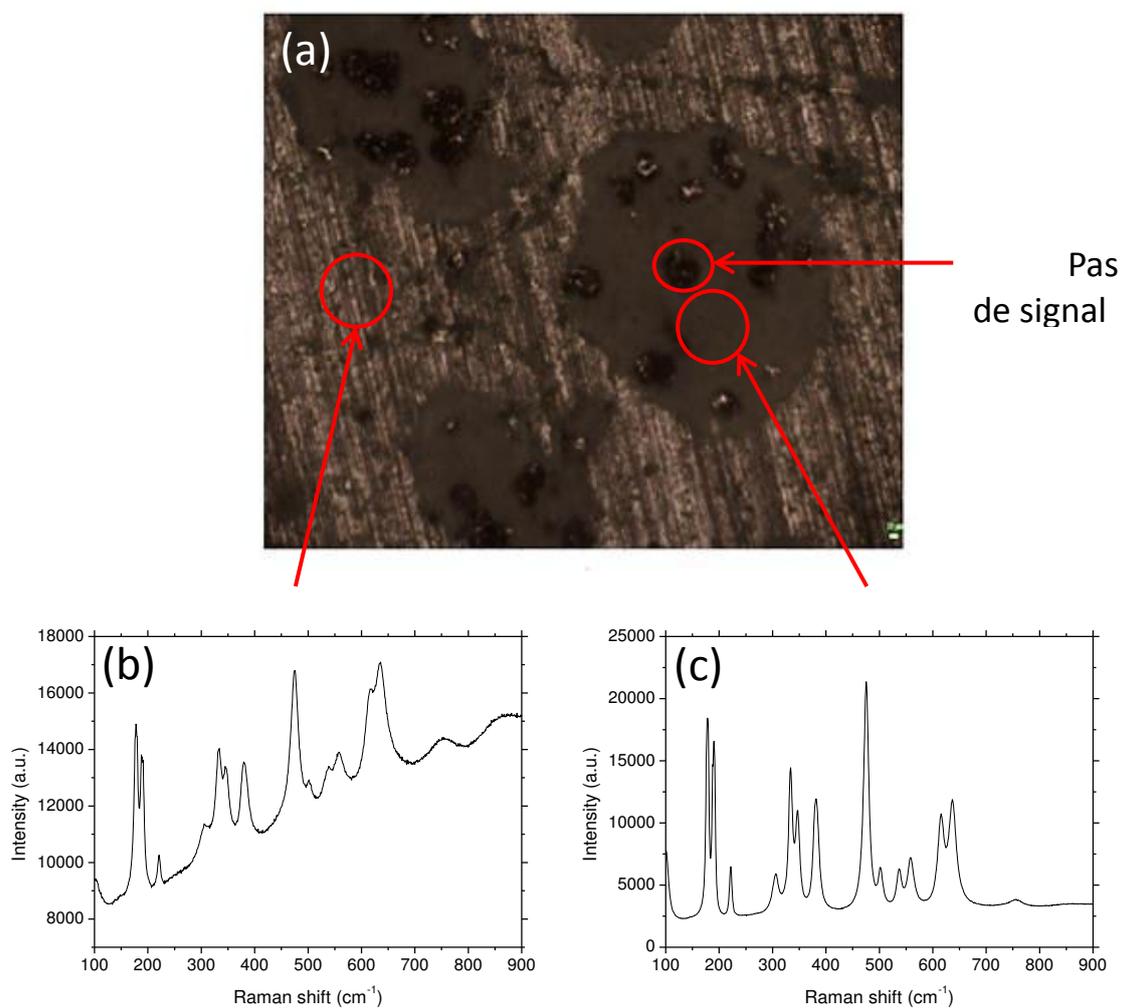


Figure VI-9 : Micrographie de surface (a) et spectres Raman obtenus sur la zone lisse (b) et sur la zone rugueuse (c).

Les analyses Raman en surface ont montré la présence de phase α -ZrO₂, à la fois dans la zone lisse et dans la zone rugueuse (fig. VI-9). En revanche, aucun signal Raman n'a été détecté sur un pancake central qui pourrait être composé d'alumine. Cependant la confirmation de cette assertion nécessite de plus amples investigations. En effet, une analyse sur un pancake périphérique a montrée la présence de zircon quadratique (fig. VI-10). Toutefois des pics de plus faible intensité correspondant à la forme monclinique de la zircon sont également détectés vers 180 et 190 cm⁻¹.

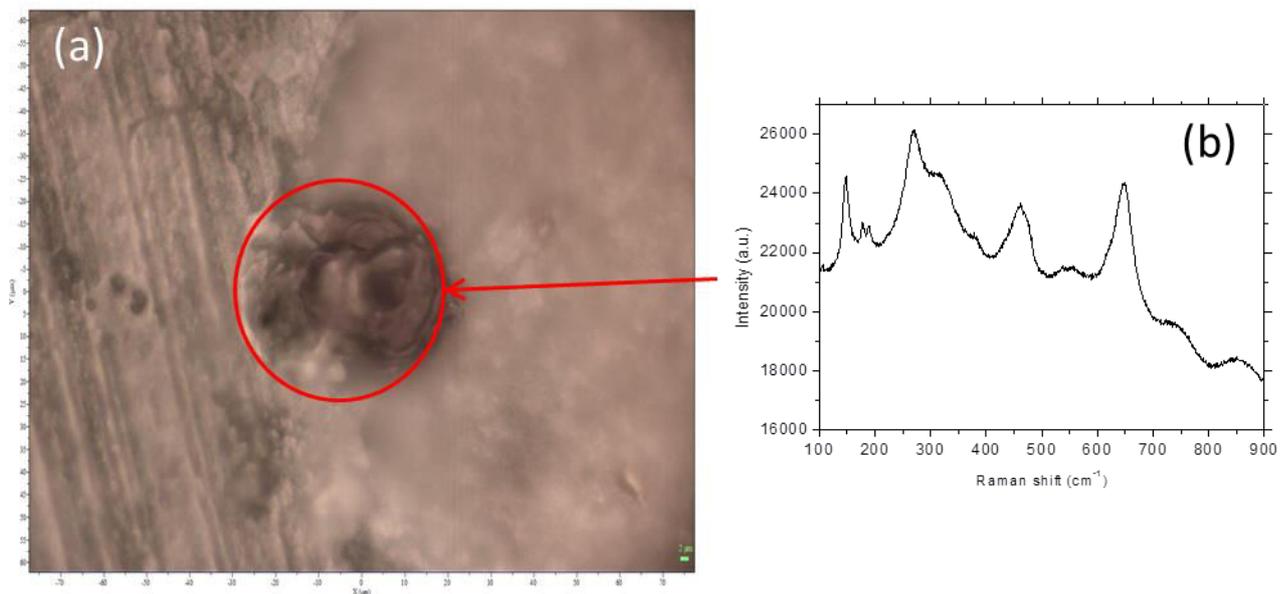


Figure VI-10 : Micrographie d'un pancake en périphérie de la zone rugueuse (a) et spectre Raman associé (b).

Les micrographies en coupe transverse associées aux cartographies EDX permettent de voir que la zone lisse est exclusivement composée de zircon (fig. VI-11). On observe même que tout le zirconium de la couche PVD n'a pas été oxydé. Cela confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X (fig. VI-8). On notera également que la couche de zircon a une morphologie stratifiée dont l'épaisseur est d'environ 10 μm alors qu'au niveau de la zone rugueuse (fig. VI-12) la micrographie montre que la couche de zircon est beaucoup plus fine (2-3 μm) et de morphologie spongieuse. Il est intéressant de voir qu'au niveau de la zone spongieuse, le zirconium a été totalement oxydé et qu'une couche d'alumine est apparue ; celle-ci semble dense et sa croissance s'est faite vers l'extérieur du substrat.

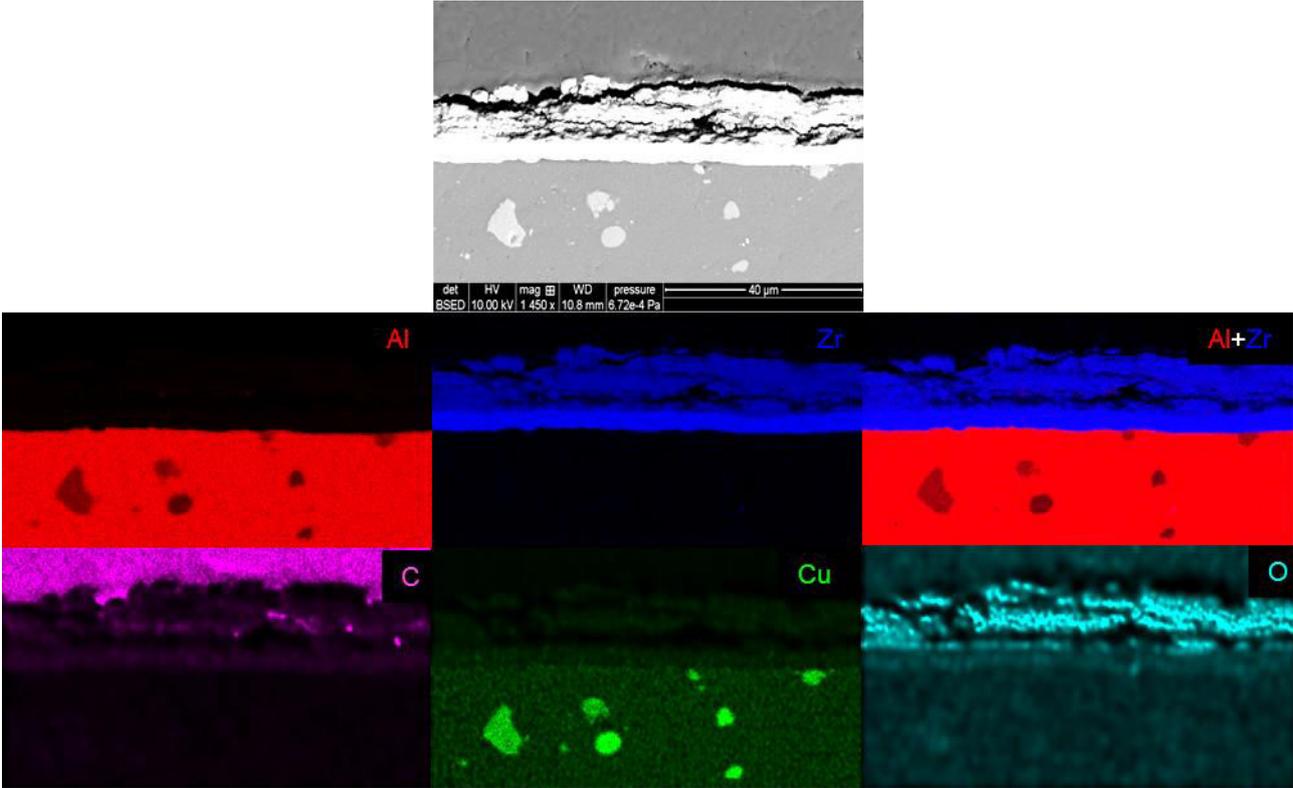


Figure VI-11 : Micrographie et cartographie EDX d'une coupe transverse de la zone lisse.

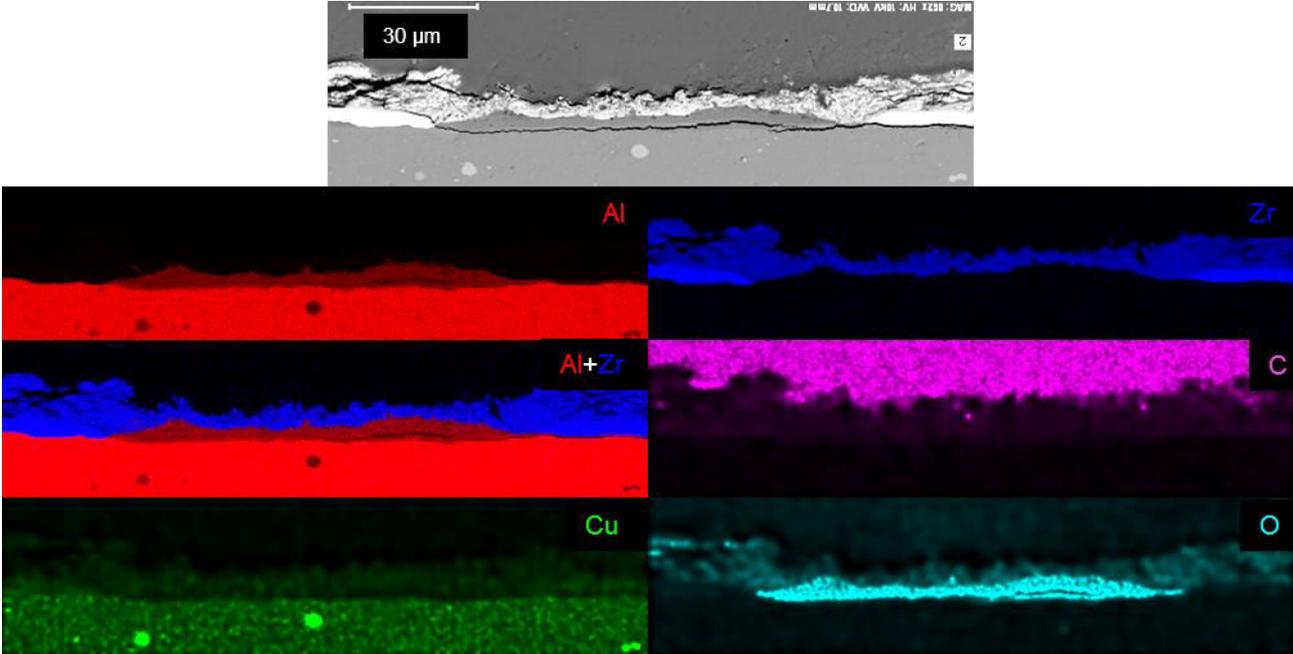


Figure VI-12 : Micrographie et cartographie EDX d'une coupe transverse de la zone rugueuse.

Au niveau d'un pancake, on observe une croissance de la couche à la fois vers l'intérieur et vers l'extérieur (fig. VI-13) avec à mi-hauteur de la couche, une cavité de taille importante. Au niveau de l'interface avec le substrat, la couche est exclusivement composée d'alumine dont la porosité est plus importante que celle observée en l'absence d'arc. A l'interface extérieure, on observe qu'une couche composée de zircone et d'alumine est redéposée sur la couche de zircone spongieuse.

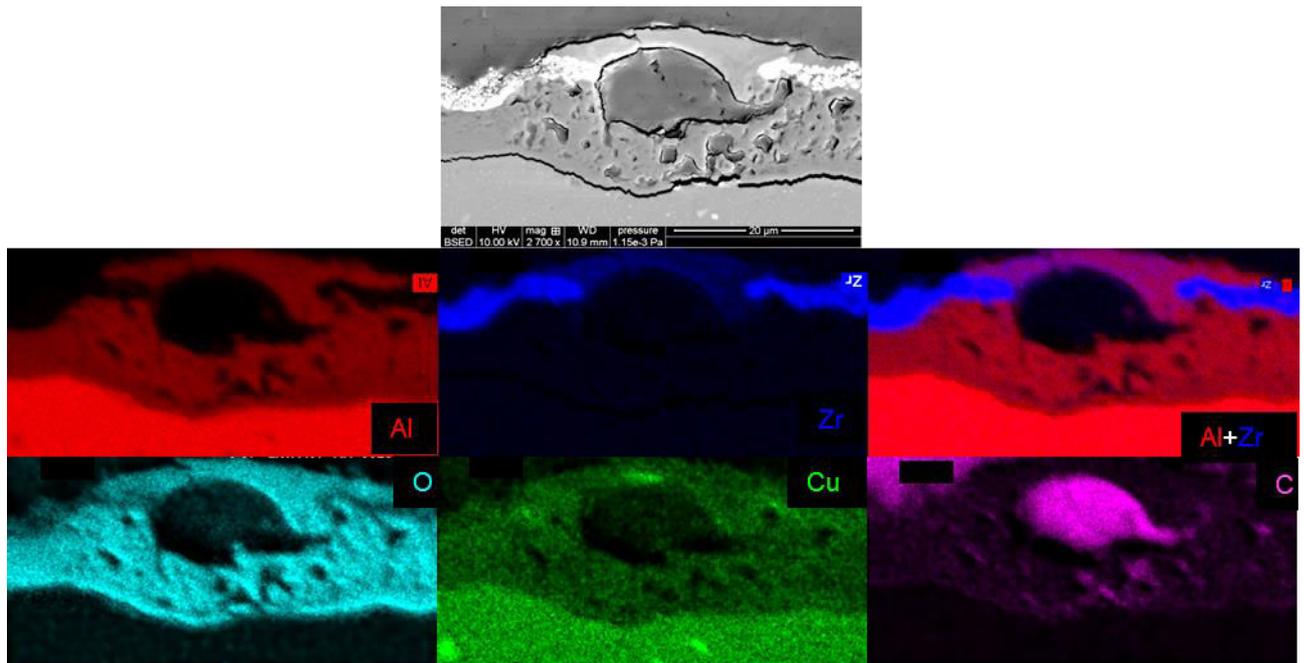


Figure VI-13 : Micrographie et cartographie EDX d'une coupe transverse d'un pancake.

La présence simultanée de zircone et d'alumine peut être due au fait qu'une partie de la zone spongieuse a fondu sous l'effet de la décharge. Ainsi la zircone se mélange à l'oxyde d'aluminium formé par la pulvérisation du substrat. La présence simultanée de raies d'émission d'aluminium et de zirconium sur le spectre d'émission optique vient renforcer cette hypothèse (fig. VI-14).

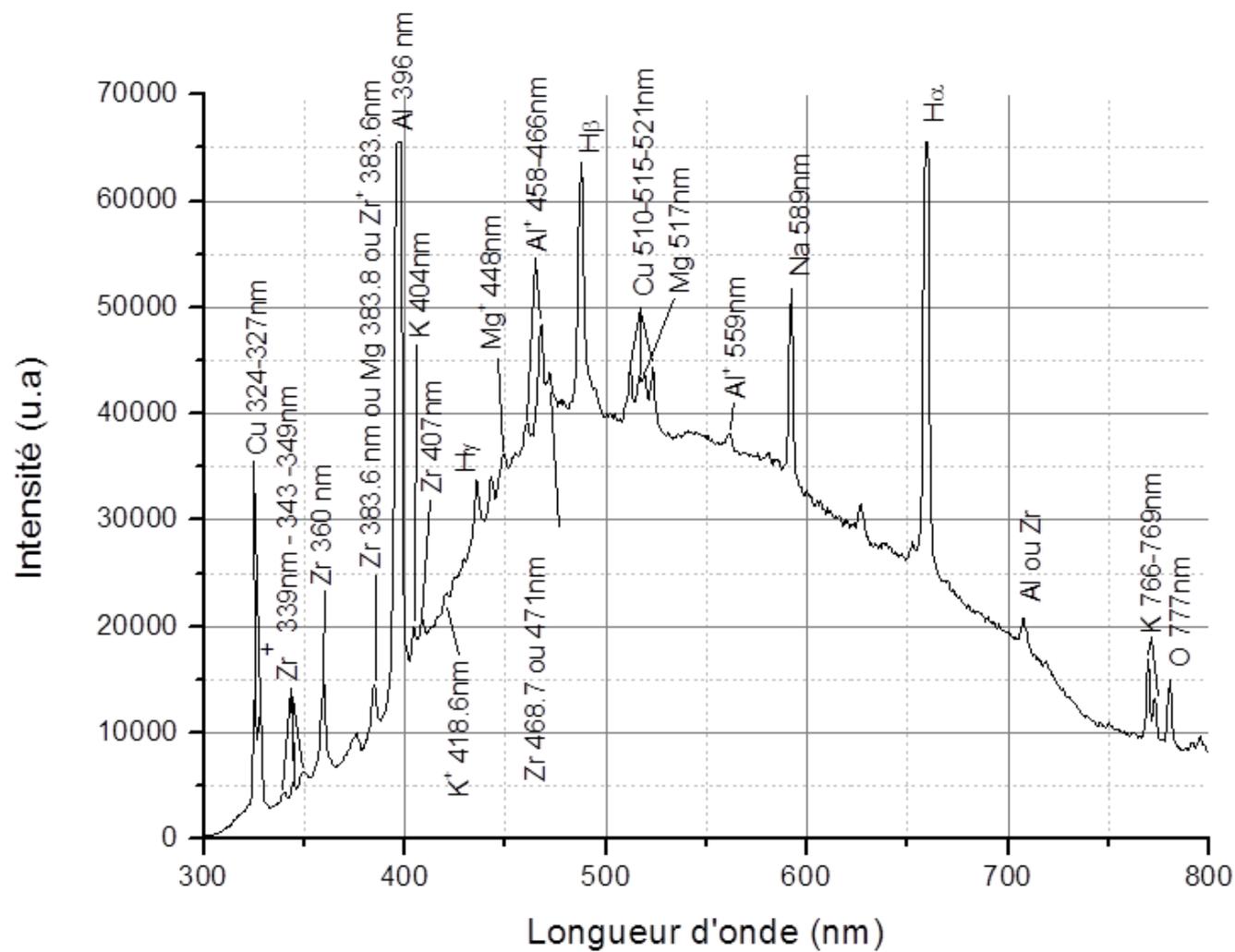


Figure VI-14 : Spectre d'émission optique acquis en cours de traitement.

Les analyses Raman en coupe transverse montrent que la couche dans la zone lisse est en réalité une multicouche de zircon α - β - α sur la couche résiduelle de zirconium (fig. VI-15).

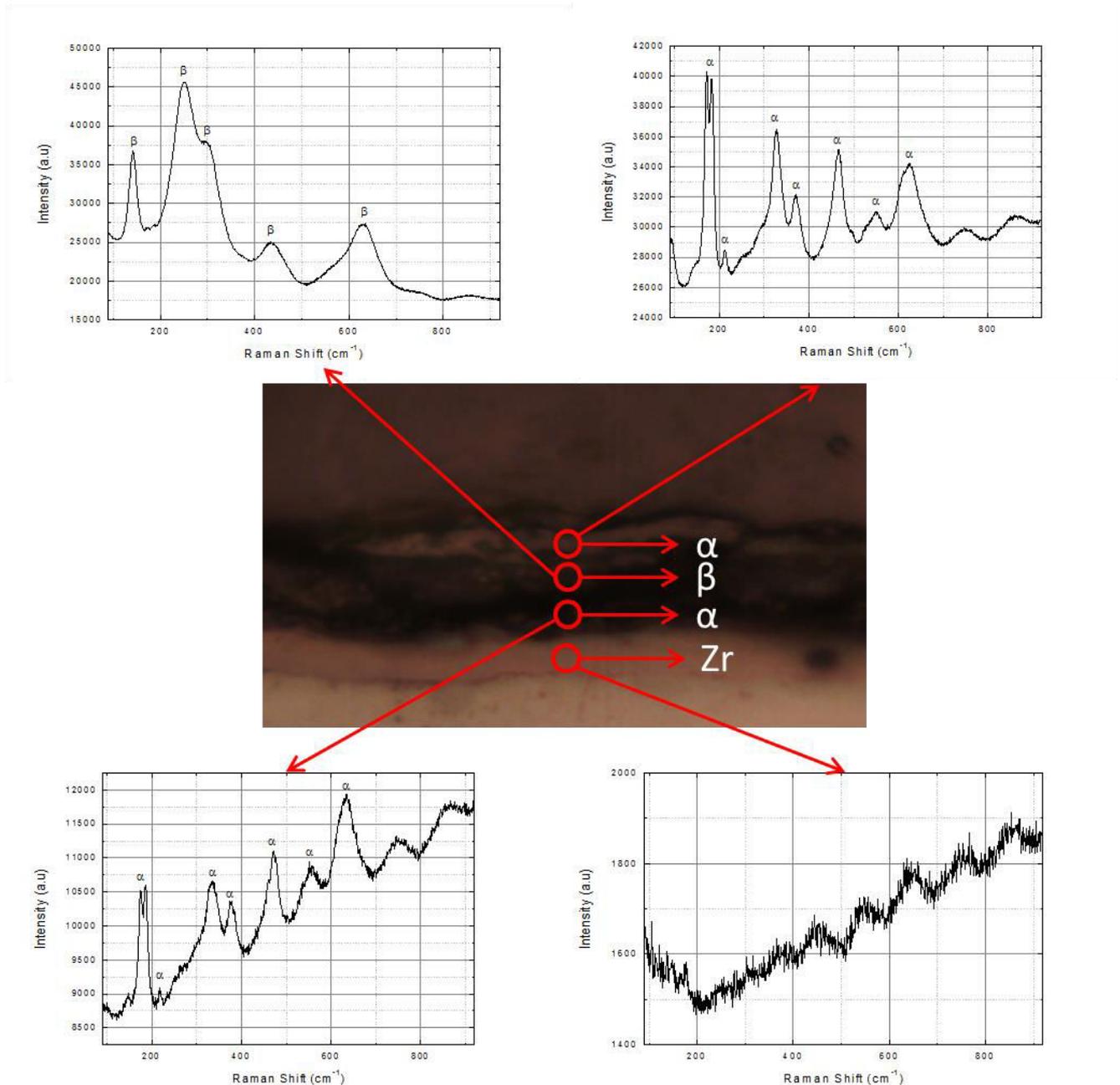


Figure VI-15 : Analyses Raman effectuées à différentes profondeurs de couches au niveau de la zone lisse.

La zone spongieuse est, quant à elle, composée exclusivement de zircon α alors qu'au niveau des pancakes on détecte un signal caractéristique des phases α et β . On

rappellera qu'en raison du fait que l'alumine n'a pas de signature Raman, elle n'apparaît pas sur ce spectre malgré le fait qu'elle soit présente dans les pancakes.

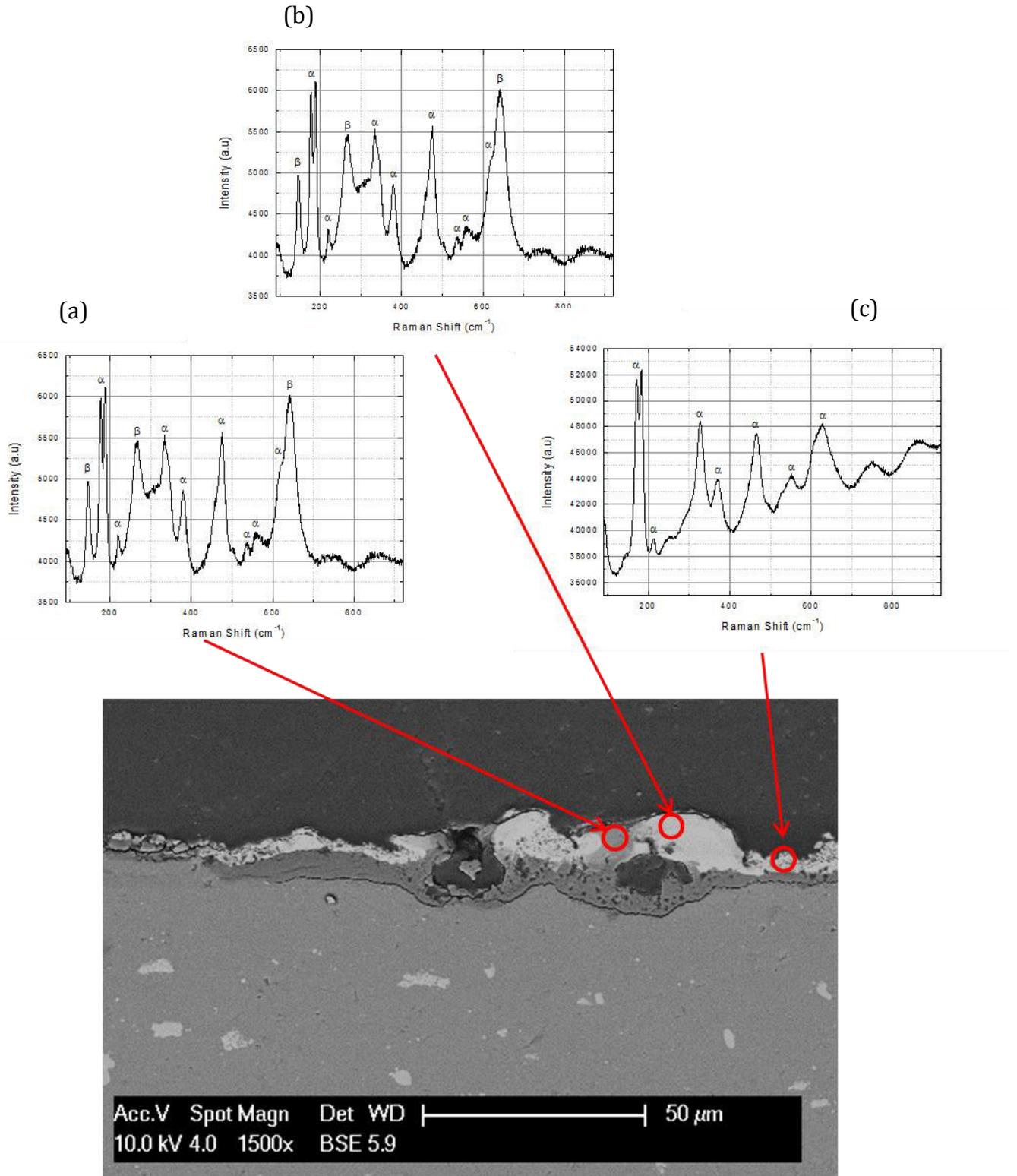


Figure VI-16 : Spectres Raman obtenus sur un pancake (a), (b) et sur la zone spongieuse (c).

Le fait que la diffraction des rayons X ne détecte pas la présence d'alumine alors que les analyses EDX montrent la présence d'aluminium et d'oxygène indique soit que l'alumine est amorphe, soit qu'elle est présente en faible quantité. Dans le cas de la couche d'alumine sous la couche de zircone rugueuse, la première hypothèse semble réaliste au vu des clichés de diffraction effectués en microscopie électronique à transmission (fig. VI-17). Au vu des résultats du chapitre IV on peut supposer que l'alumine des pancakes est cristallisée mais qu'elle n'apparaît pas en diffraction X en raison de sa trop faible quantité.

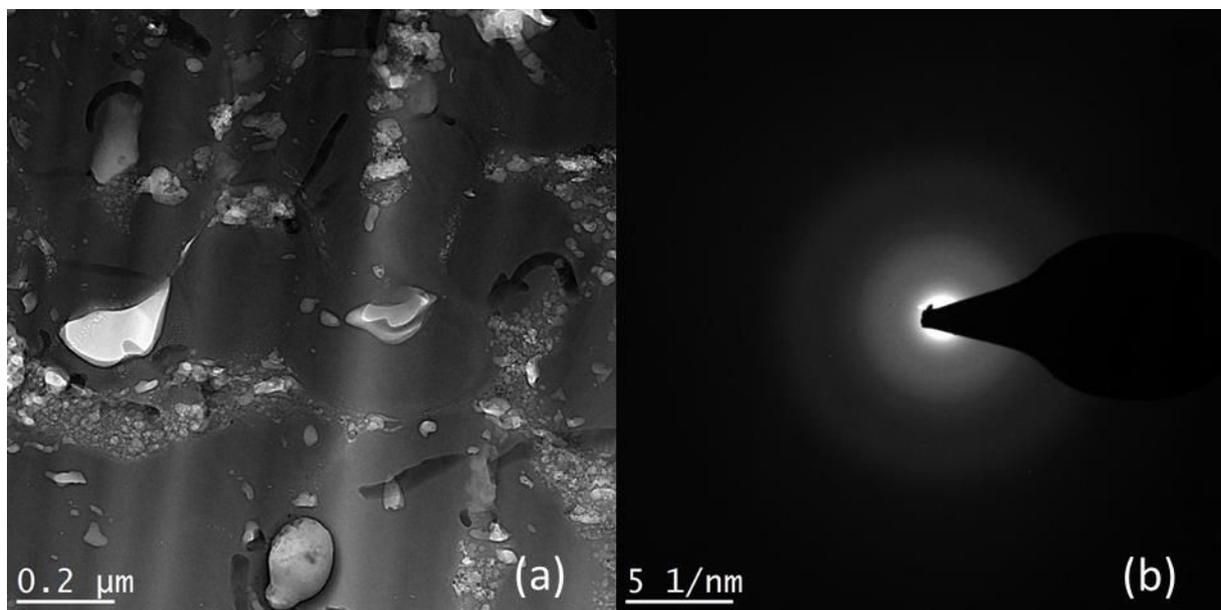


Figure VI-17 : Micrographie électronique en transmission (a) et cliché de diffraction électronique de la couche d'alumine en zone rugueuse.

4. Conclusion

Nous avons vu que les traitements combinés PVD+PEO peuvent aboutir à des structures multicouche originales. De plus, la caractérisation des couches au niveau des impacts de micro-décharges couplée à une analyse *in situ* des micro-décharges apporte des éléments pouvant permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes de croissance des couches sous l'impact des micro-décharges. Toutefois, ces résultats ne constituent qu'une base de départ à des travaux plus poussés sur ces systèmes duplex.

Chapitre VII : Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'apporter une contribution à l'étude des micro-décharges en milieux aqueux, particulièrement dans le cas du procédé d'Oxydation par Plasma Electrolytique (PEO) fonctionnant en régime de courant bipolaire pulsé à basse fréquence (< 1 kHz). Dans le même temps, il s'agissait d'étudier l'interaction de ces micro-décharges avec les matériaux. Dans les deux cas, nos travaux ont été motivés par le souci d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes mis en jeu, tant pour ce qui concerne le claquage de la couche diélectrique, et donc la génération et le comportement des micro-décharges, que pour ce qui concerne la croissance de couches d'oxydes isolantes épaisses aux propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion accrues.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à étudier le cas du régime d'autorégulation qui est un régime de fonctionnement particulier au cours duquel le courant électrique imposé au système circule à travers la couche diélectrique imprégnée d'électrolyte avec une quasi-absence de claquage. Ce régime très bénéfique au matériau permet la croissance de couches plus denses avec des cinétiques de croissance plus élevées que lors d'un fonctionnement habituel en régime d'arcs. Dans le cas du traitement de l'alliage d'aluminium Al2024 en électrolyte alcalin silicaté, nous avons mis en évidence que la transition vers le régime d'autorégulation est associée à la croissance d'une phase de silice amorphe qui commence à croître dans les défauts (porosités, fissures) de la couche pour finalement former une couche d'extrême surface recouvrant la couche d'alumine sous-jacente. Nous avons également montré que le régime d'autorégulation est favorable à la croissance de la phase d'alumine haute température (α -Al₂O₃).

De l'étude des micro-décharges, nous avons pu déduire que les processus d'accumulation-évacuation de charges électriques aux interfaces sont influencés non seulement par le rapport des quantités de charges positives et négatives, mais également par les paramètres d'amplitude et de durée des impulsions de courant cathodique.

Dans un second temps nous avons étudié le comportement des décharges dans différentes conditions d'alternance négative du courant bipolaire pulsé (demi-période cathodique), certaines conditions étaient favorables au passage en régime d'autorégulation, et d'autres non. Nous avons mis en évidence que lors d'une première partie du traitement, durant plusieurs minutes, les caractéristiques macroscopiques, physiques ainsi que la composition des décharges étaient sensiblement similaires pour toutes les conditions étudiées, que celles-ci correspondent à un régime d'arc ou à un régime d'autorégulation. Cependant, après cette première étape, les propriétés des décharges divergent selon que le système est en condition d'autorégulation ou d'arc. Il en résulte que la forme d'onde du courant imposé conditionne le claquage de la couche diélectrique, et donc les micro-décharges, tout en contribuant à la croissance d'une couche dense et homogène. Il y a donc clairement une dépendance mutuelle entre les micro-décharges, la couche en cours de croissance et le régime électrique imposé. Nous avons pu noter que les caractéristiques macroscopiques des micro-décharges propres au régime d'autorégulation apparaissent bien avant la transition du régime d'arc au régime d'autorégulation, ce qui pourrait potentiellement être exploité à des fins de contrôle du procédé.

Cette étude a aussi permis de mettre l'accent sur le caractère très sensible du procédé à la demi-période cathodique du courant. Cependant, malgré le grand nombre d'études mettant en exergue l'importance de l'alternance négative du courant, aucune micro-décharge n'avait jusqu'alors été détectée en phase cathodique au cours d'un traitement PEO. Nous avons néanmoins réussi à établir des conditions permettant d'observer un régime de claquage uniquement durant l'alternance négative du courant. L'étude de ces micro-décharges cathodiques a montré qu'elles possèdent des propriétés physiques ainsi qu'une composition assez similaires aux décharges anodiques. Toutefois, nous avons établi que ces décharges ne participent pas à la croissance de la couche et qu'elles ont plutôt un effet destructeur sur la couche en cours de croissance. Nous avons aussi montré que l'apparition de ces décharges au cours de l'alternance négative du courant est conditionnée par les caractéristiques physiques (amplitude, durée) de l'alternance positive qui précède, et donc par les processus et mécanismes (claquage, croissance) qui se produisent au cours de cette alternance positive.

Cette étude a aussi permis de montrer que l'apparition des décharges cathodiques était influencée par le pH de l'électrolyte et était également sensible à la présence de certains ions. Par exemple, les ions phosphate semblent soit avoir un effet inhibiteur sur l'apparition de décharges cathodiques (cas de l'aluminium), soit favoriser l'apparition de décharges anodiques compensant les décharges cathodiques (cas du magnésium). Cela explique sans doute la large utilisation d'additifs phosphatés dans les électrolytes pour l'obtention de couche PEO plus denses avec des cinétiques de croissance plus rapides.

Enfin, et plutôt avec un esprit prospectif, nous avons montré que des traitements PVD suivis d'un traitement PEO pouvaient élargir la gamme des possibilités de revêtement du procédé PEO. Ainsi par exemple, une couche de zirconium déposée sur un substrat d'aluminium a pu être oxydée ; les analyses de coupes transverses ont confirmé la présence des deux phases α et β de la zircone.

Au terme du travail décrit dans ce mémoire, de nombreux aspects méritent encore que l'on s'y intéresse. Bien que des avancées notables dans la compréhension des mécanismes de claquage aient pu être faites au cours des dernières années, et au cours de ce travail, certains points nécessitent d'être approfondis. C'est en particulier le cas des mécanismes de circulation du courant à travers la couche d'oxydes lors de la phase d'autorégulation. De même, les études portant sur la physique des décharges inhérentes au procédé PEO ont consisté, jusqu'à présent, en des investigations intégrées sur l'ensemble des micro-décharges présentes à la surface de l'échantillon à un instant donné. Développer une installation permettant la génération d'une micro-décharge unique, à un instant précis est un objectif que nous poursuivons afin d'accéder plus finement à la physique de ces décharges en milieux liquide. Des travaux en ce sens ont déjà été réalisés au sein de notre groupe de recherche avec des électrodes conductrice et en milieux liquide isolant [*thèse A. Hamdan, Université de Lorraine, 2013*] ; ils pourraient probablement être transposés au cas d'électrodes isolantes en milieux aqueux conducteur et/ou servir de base à ces études d'une décharges PEO unique.

Un autre aspect concerne l'épaisseur des couches protectrices élaborées. En effet, si le procédé PEO est bien adapté à l'élaboration de couches épaisses, la réalisation de couches d'oxydes minces (typiquement $< 5\mu\text{m}$) homogènes et présentant de bonnes

propriétés mécaniques et de protection contre la corrosion reste un challenge ; le principal verrou scientifique et technologique réside dans la compétition entre croissance et adhérence d'une couche mince d'une part et claquage (donc destruction locale) de la couche concernée d'autre part. Des conditions de plus faible densité de courant pourraient être explorées dans cet objectif.

Malgré les progrès réalisés tant dans la compréhension des mécanismes que technologique dans la réalisation des installations de traitement PEO, l'utilisation industrielle du procédé reste confinée à des niches technologiques à haute valeur ajoutée telles que l'aéronautique ou la compétition automobile du fait notamment d'un coût énergétique élevé ($\approx 100-500 \text{ W.h}/\mu\text{m}/\text{m}^2$). La réduction de ce coût énergétique est donc un enjeu économique de première importance qui nécessite des recherches en termes d'optimisation du procédé, tant du point de vue de la compréhension des interactions plasma – surface que des aspects technologiques liés à la conception des installations de traitement, notamment les alimentations électriques.

Enfin, comme nous l'avons vu, l'utilisation de l'oxydation par plasma électrolytique en complément d'un dépôt PVD offre des potentialités d'application et des champs d'investigation nouveaux qui sauront indéniablement occuper les chercheurs de ces prochaines années.

Annexe 1 :

Détermination de la densité électronique des décharges

Une analyse des spectres d'émission optique permet de constater que certaines raies spectrales sont élargies, particulièrement les raies d'hydrogène atomique. Cet élargissement peut avoir plusieurs origines répertoriées ci-dessous :

- La fonction d'appareil,
- l'élargissement Doppler,
- l'élargissement naturel,
- l'élargissement de pression : Van der Waals,
- l'élargissement Stark.

Les deux premières conduisent à des profils de raies d'émission gaussiens, alors que les trois dernières causent des profils lorentziens.

L'élargissement Stark, qui n'est autre qu'un cas particulier de l'élargissement de pression dû aux collisions de l'espèce radiative avec les particules chargées (principalement les électrons), dépend de la température et de la densité électronique ; cette dernière peut donc être déterminée à partir d'une analyse de la composante Stark du profil de raie.

Le profil de la raie H_β de la série de Balmer est habituellement utilisé pour connaître la densité électronique, à partir de la relation :

$$\Delta\lambda_s (nm) = 0,04 \left(\frac{N_e (cm^{-3})}{10^{14}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (AI-1)$$

où $\Delta\lambda_s$ est la largeur totale à mi-hauteur du profil Stark de la raie et N_e la densité électronique.

Dans notre cas, deux problèmes majeurs se sont posés. Le premier réside dans le fait que l'intensité de la raie H_β est très faible, ce qui entache fortement la précision sur la mesure de la composante Stark de la raie. A défaut, la raie H_α peut également être utilisée, mais celle-ci est sujette à de l'auto-absorption qui élargit artificiellement la raie et mène à une surestimation de la densité électronique. Ce problème a été résolu à l'aide des travaux de Descoeurde [99] qui a donné une relation directe entre l'élargissement Stark de la raie H_α et la densité électronique tenant compte des phénomènes d'auto-absorption :

$$N_e = 8.8308.10^{16}.(\Delta\lambda_s)^{1.6005} \quad (\text{AI-2})$$

Le second problème réside dans la déconvolution du profil de raie pour accéder à sa composante Stark. Il est en effet nécessaire de connaître les paramètres des autres composantes.

- La fonction d'appareil $\Delta\lambda_A$, est une caractéristique de l'appareillage de spectroscopie utilisé et vaut, dans nos conditions de mesure 0,08 nm.
- La composante Doppler, due au mouvement des particules qui émettent, est caractérisée par sa largeur totale à mi-hauteur $\Delta\lambda_D$:

$$\Delta\lambda_D = \frac{2\lambda_o}{c} \sqrt{\frac{2Ln(2)k_B T}{m}} = 7,16.10^{-7} \lambda_o \sqrt{\frac{T(K)}{M(uma)}} \quad (\text{AI-3})$$

La largeur totale de la composante gaussienne est égale à :

$$wG = \sqrt{(\Delta\lambda_D)^2 + (\Delta\lambda_A)^2} \quad (\text{AI-4})$$

Cette largeur est fixée comme paramètre initial lors des interpolations analytiques des profils de raies par une fonction de Voigt (fig. A1-1).

Selon les raies considérées, l'élargissement naturel est de l'ordre de 10^{-5} nm et sera donc négligé. L'élargissement de pression $\Delta\lambda_W$ dépend, entre autres, de la température du gaz. Il est donné par [129] :

$$\Delta\lambda_W = 5,736.T^{-0.7} \quad (\text{AI-5})$$

On estime que l'élargissement de Van der Waals ne dépasse pas 0,05 nm, valeur obtenue pour une température des espèces neutres de 900K. Cette température est probablement atteinte dans les décharges PEO en raison de la présence dans les couches

obtenues sur un substrat d'aluminium de la phase α de l'alumine qui apparaît à haute température, supérieure à 1 000 K.

La largeur à mi-hauteur de la contribution lorentzienne totale wL est :

$$wL = \Delta\lambda_w + \Delta\lambda_s \quad (\text{AI-6})$$

Le profil total de la raie d'émission résulte de la convolution de fonctions gaussiennes et lorentziennes ; il s'agit alors d'une fonction de Voigt que nous utilisons pour ajuster le profil de raie à une fonction mathématique.

La simulation mathématique permet de connaître wL (fig. A1-1), ce qui donne directement accès à $\Delta\lambda_s$. Ensuite, la densité électronique N_e peut être calculée à l'aide de l'équation (AI-2)

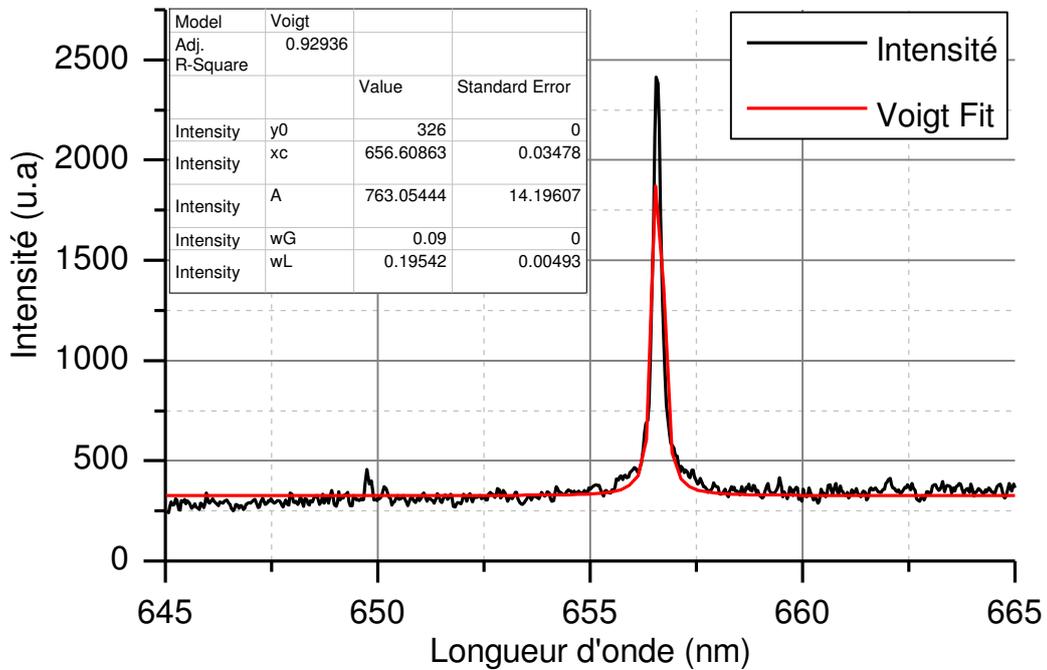


Figure A1-1 : Ajustement mathématique de la raie H_α par une fonction de Voigt.

Dans le cas des éléments non hydrogénéoïdes, l'élargissement Stark est relié à la densité électronique par la relation suivante :

$$\Delta\lambda_s = 2.w.\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3,5.A.\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \times \left[1 - 1,2.N_D^{-1/3}\right] \times w.\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (\text{AI-7})$$

Où w (nm) est le paramètre d'impact électronique, A (nm) le paramètre d'élargissement ionique et N_D le nombre de particules dans la sphère de Debye. Le premier terme de l'équation représente l'élargissement dû aux collisions électrons - électrons alors que le second terme de l'équation donne l'élargissement dû aux collisions de type électrons - ions. Pour la raie d'aluminium à 396 nm, $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_e = 3500 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 1000 \text{ K}$, on trouve les valeurs respectives du premier et du second terme de l'équation ci-dessus : 0,0268 nm et $-7,82 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$. Dans les mêmes conditions, pour $N_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, ces valeurs deviennent : $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ et $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$. On peut donc raisonnablement négliger le second terme du membre de droite de cette relation qui devient :

$$\Delta\lambda_s = 2 \cdot w \cdot \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (\text{AI-8})$$

Les paramètres d'impact électronique ont été tabulés pour plusieurs raies d'Al et d'Al⁺ par H. R. Griem [100, 101].

Annexe 2 :

Détermination de la température électronique des décharges

Le tracé de Boltzmann permet d'estimer la température électronique d'un plasma à l'aide de l'intensité des raies d'un élément sur un spectre d'émission optique. L'intensité d'émission est donnée par :

$$I_{mn} = h\nu_{mn} A_{mn} N_m \quad (\text{AII-1})$$

où I_{mn} est l'intensité de la radiation résultant de la transition d'un niveau m d'énergie E_m vers un niveau n d'énergie E_n ($E_m > E_n$), h la constante de Planck, ν_{mn} la fréquence de cette transition, A_{mn} la probabilité de transition, N_m la densité de population du niveau m . Si on suppose que le système est à l'équilibre thermodynamique local, on peut exprimer N_m à l'aide de la loi de Boltzmann :

$$N_m = \frac{N_o}{Q(T)} g_m \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{AII-2})$$

où N_o est la densité du niveau fondamental, g_m la dégénérescence de l'état m , $Q(T)$ la fonction de partition, k_B la constante de Boltzmann et T_{exc} la température d'excitation. Avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, on peut considérer que la température d'excitation est égale à la température électronique T_e . En combinant les deux équations précédentes on obtient :

$$I_{mn} = \frac{h\nu_{mn} A_{mn}}{Q(T)} \cdot N_o \cdot g_m \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T_e}\right) \quad (\text{AII-3})$$

soit

$$\frac{I_{mn} \lambda_{mn}}{g_m A_{mn}} = \frac{hc N_o}{Q(T)} \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T_e}\right) \quad (\text{AII-4})$$

où λ_{mn} est la longueur d'onde de la transition, c la célérité de la lumière dans le vide. On peut ensuite linéariser l'expression :

$$\ln\left(\frac{I_{mn}\lambda_{mn}}{g_m A_{mn}}\right) = C^{ste} - \left(\frac{E_m}{k_B T_e}\right) \quad (\text{AII-5})$$

Ainsi en traçant l'expression logarithmique en fonction de l'énergie du niveau supérieur pour chaque transition d'une même espèce, on obtient une droite dont la valeur du coefficient directeur est inversement proportionnelle à T_e (fig. A2-1).

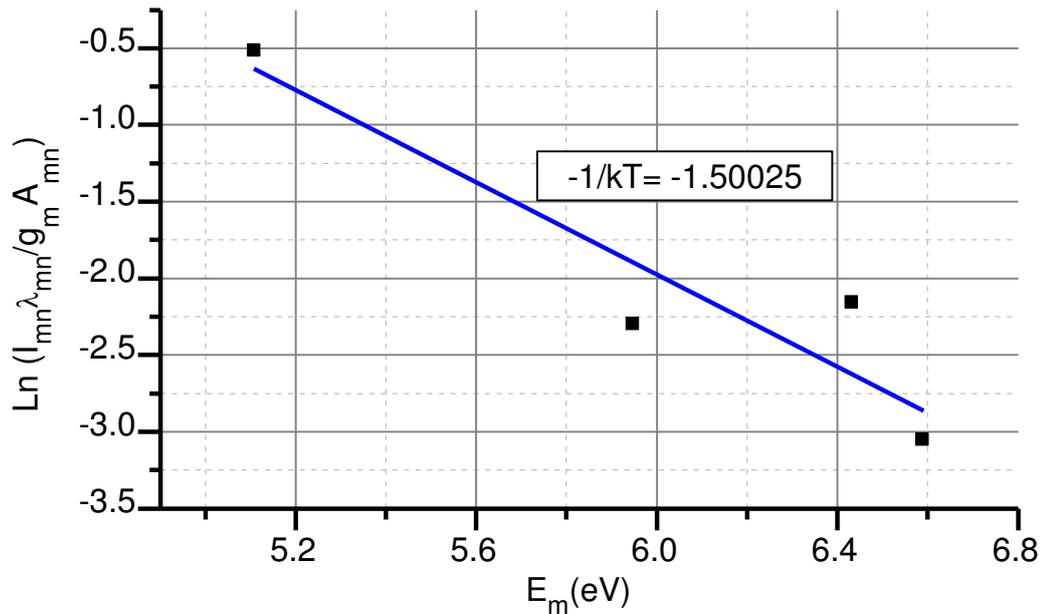


Figure A2-1 : Tracé de Boltzmann des raies de magnésium (Mg I) après 10 minutes de traitement.

Cette méthode faisant intervenir une régression linéaire, la précision du résultat dépend fortement du nombre de points (c'est-à-dire du nombre de raies d'émission prises en compte). Pour chaque raie, l'intensité I_{mn} a été déterminée par le calcul de l'aire du pic d'émission duquel est soustraite l'aire correspondant au bruit du détecteur. L'intensité des raies a été corrigée par la réponse du système optique $R(\lambda)$ qui varie avec la longueur d'onde. Les valeurs de E_m , λ_{mn} , g_m et A_{mn} sont issues de la base de données NIST [130]. La réponse spectrale du système optique a été obtenue à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène étalonnée.

Références bibliographiques

- [1] C. J. Donahue et J. A. Exline, « Anodizing and Coloring Aluminum Alloys », *J. Chem. Educ.*, vol. 91, n° 5, p. 711-715, mai 2014.
- [2] A. Melhem, « Thèse de doctorat », INPL, Nancy, 2011.
- [3] K. Noh, K. S. Brammer, H. Kim, S.-Y. Jung, T.-Y. Seong, et S. Jin, « Highly self-assembled nanotubular aluminum oxide by hard anodization », *J. Mater. Res.*, vol. 26, n° 02, p. 186-193, 2011.
- [4] L. R. Krishna, A. S. Purnima, et G. Sundararajan, « A comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings », *Wear*, vol. 261, n° 10, p. 1095-1101, nov. 2006.
- [5] D. T. Asquith, A. L. Yerokhin, J. R. Yates, et A. Matthews, « Effect of combined shot-peening and PEO treatment on fatigue life of 2024 Al alloy », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 3, p. 1187-1191, nov. 2006.
- [6] H. Duan, C. Yan, et F. Wang, « Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 15, p. 5002-5009, avr. 2007.
- [7] I. Shchedrina, A. G. Rakoch, G. Henrion, et J. Martin, « Non-destructive methods to control the properties of MAO coatings on the surface of 2024 aluminium alloy », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 238, p. 27-44, janv. 2014.
- [8] J.-H. Wang, M.-H. Du, F.-Z. Han, et J. Yang, « Effects of the ratio of anodic and cathodic currents on the characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on Al alloys », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 292, p. 658-664, févr. 2014.
- [9] P. Bala Srinivasan, J. Liang, R. G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, et W. Dietzel, « Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 12, p. 3928-3935, avr. 2010.
- [10] H. F. Guo et M. Z. An, « Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 246, n° 1-3, p. 229-238, juin 2005.
- [11] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 16, p. 2207-2220, mai 2009.

- [12] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, et S. J. Dowey, « Plasma electrolysis for surface engineering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 122, n° 2-3, p. 73-93, déc. 1999.
- [13] A. A. Voevodin, A. L. Yerokhin, V. V. Lyubimov, M. S. Donley, et J. S. Zabinski, « Characterization of wear protective Al₂Si₂O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 86-87, Part 2, p. 516-521, déc. 1996.
- [14] A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, et K. U. Kainer, « Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 15, p. 3513-3518, avr. 2008.
- [15] A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, et K. U. Kainer, « The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 9-10, p. 1469-1478, janv. 2010.
- [16] S. Xin, L. Song, R. Zhao, et X. Hu, « Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 1, p. 326-332, sept. 2006.
- [17] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, et J. Beauvir, « Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 21, p. 8677-8682, août 2007.
- [18] W. Xue, Z. Deng, R. Chen, et T. Zhang, « Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy », *Thin Solid Films*, vol. 372, n° 1-2, p. 114-117, sept. 2000.
- [19] W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, et R. Chen, « Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 5, p. 1365-1368, mai 1998.
- [20] E. Matykina, R. Arrabal, D. J. Scurr, A. Baron, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using ¹⁸O tracer », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 1070-1076, mars 2010.
- [21] H. F. Guo, M. Z. An, H. B. Huo, S. Xu, et L. J. Wu, « Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 22, p. 7911-7916, sept. 2006.
- [22] Q. Cai, L. Wang, B. Wei, et Q. Liu, « Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, n° 12-13, p. 3727-3733, mars 2006.
- [23] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 27, p. 6767-6778, nov. 2009.

- [24] S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, M. Petkovic, B. Kasalica, Z. Nedic, et L. Zekovic, « Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 10, p. 3258-3265, oct. 2010.
- [25] C. Wang, D. Zhang, et Y. Jiang, « Growth process and wear resistance for ceramic coatings formed on Al-Cu-Mg alloy by micro-arc oxidation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 2, p. 674-678, nov. 2006.
- [26] D. Sreekanth, N. Rameshbabu, et K. Venkateswarlu, « Effect of various additives on morphology and corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation », *Ceram. Int.*, vol. 38, n° 6, p. 4607-4615, août 2012.
- [27] J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, et W. Dietzel, « Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 14, p. 3842-3850, mai 2009.
- [28] X. Nie, A. Leyland, et A. Matthews, « Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 125, n° 1-3, p. 407-414, mars 2000.
- [29] L.-H. Li, Y.-M. Kong, H.-W. Kim, Y.-W. Kim, H.-E. Kim, S.-J. Heo, et J.-Y. Koak, « Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation », *Biomaterials*, vol. 25, n° 14, p. 2867-2875, juin 2004.
- [30] W.-H. Song, Y.-K. Jun, Y. Han, et S.-H. Hong, « Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania », *Biomaterials*, vol. 25, n° 17, p. 3341-3349, août 2004.
- [31] Y. Cheng, F. Wu, J. Dong, X. Wu, Z. Xue, E. Matykina, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Comparison of plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in silicate- and aluminate-based electrolytes and wear properties of the resulting coatings », *Electrochimica Acta*, vol. 85, p. 25-32, déc. 2012.
- [32] S. Cengiz et Y. Gencer, « The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 242, p. 132-140, mars 2014.
- [33] S.-G. Xin, L.-X. Song, R.-G. Zhao, et X.-F. Hu, « Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 97, n° 1, p. 132-136, mai 2006.
- [34] L. R. Krishna, A. S. Purnima, N. P. Wasekar, et G. Sundararajan, « Kinetics and Properties of Micro Arc Oxidation Coatings Deposited on Commercial Al Alloys », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 38, n° 2, p. 370-378, févr. 2007.
- [35] S. Durdu, A. Aytaç, et M. Usta, « Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 34, p. 8601-8606, août 2011.
- [36] L. Wang, L. Chen, Z. Yan, H. Wang, et J. Peng, « Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed

- on AZ31 magnesium alloy », *J. Alloys Compd.*, vol. 480, n° 2, p. 469-474, juill. 2009.
- [37] H. Luo, Q. Cai, B. Wei, B. Yu, D. Li, J. He, et Z. Liu, « Effect of (NaPO₃)₆ concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy », *J. Alloys Compd.*, vol. 464, n° 1-2, p. 537-543, sept. 2008.
- [38] R. Arrabal, E. Matykina, P. Skeldon, G. E. Thompson, et A. Pardo, « Transport of species during plasma electrolytic oxidation of WE43-T6 magnesium alloy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 3, p. C101-C111, 2008.
- [39] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou, et T. Xu, « Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 2, p. 345-351, oct. 2005.
- [40] H. Duan, C. Yan, et F. Wang, « Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 11, p. 3785-3793, mars 2007.
- [41] C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel, H. M. Nykyforchyn, et M. D. Klapkiv, « Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 21, p. 8709-8714, août 2007.
- [42] D. Y. Hwang, Y. M. Kim, D.-Y. Park, B. Yoo, et D. H. Shin, « Corrosion resistance of oxide layers formed on AZ91 Mg alloy in KMnO₄ electrolyte by plasma electrolytic oxidation », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 23, p. 5479-5485, sept. 2009.
- [43] L. Kouisni, M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalard, et S. Maximovitch, « Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 185, n° 1, p. 58-67, juill. 2004.
- [44] B. Rajasekaran, S. Ganesh Sundara Raman, L. Rama Krishna, S. V. Joshi, et G. Sundararajan, « Influence of microarc oxidation and hard anodizing on plain fatigue and fretting fatigue behaviour of Al-Mg-Si alloy », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 8, p. 1462-1469, janv. 2008.
- [45] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Optimisation of the plasma electrolytic oxidation process efficiency on aluminium », *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, n° 4, p. 221-226, avr. 2010.
- [46] A. Polat, M. Makaraci, et M. Usta, « Influence of sodium silicate concentration on structural and tribological properties of microarc oxidation coatings on 2017A aluminum alloy substrate », *J. Alloys Compd.*, vol. 504, n° 2, p. 519-526, août 2010.
- [47] E. Arslan, Y. Totik, E. E. Demirci, Y. Vangolu, A. Alsaran, et I. Efeoglu, « High temperature wear behavior of aluminum oxide layers produced by AC micro arc oxidation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 6-7, p. 829-833, déc. 2009.
- [48] M. Tarakci, « Plasma electrolytic oxidation coating of synthetic Al-Mg binary alloys », *Mater. Charact.*, vol. 62, n° 12, p. 1214-1221, déc. 2011.

- [49] A. L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, et A. Matthews, « Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 199, n° 2-3, p. 150-157, sept. 2005.
- [50] M. Javidi et H. Fadaee, « Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 286, p. 212-219, déc. 2013.
- [51] W. Mu et Y. Han, « Characterization and properties of the MgF₂/ZrO₂ composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 17, p. 4278-4284, mai 2008.
- [52] F. Jin, P. K. Chu, G. Xu, J. Zhao, D. Tang, et H. Tong, « Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 435-436, p. 123-126, nov. 2006.
- [53] K. E. Tillous, « Thèse de doctorat », INPL, Nancy, 2006.
- [54] K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, L. Hericher, et G. Geandier, « Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on aluminium and its alloys 2214-T6 and 7050-T74 », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 19, p. 2969-2973, juin 2009.
- [55] J. A. Curran et T. W. Clyne, « The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 199, n° 2-3, p. 177-183, sept. 2005.
- [56] J. A. Curran et T. W. Clyne, « Porosity in plasma electrolytic oxide coatings », *Acta Mater.*, vol. 54, n° 7, p. 1985-1993, avr. 2006.
- [57] G. Tang, R. Zhang, Y. Yan, et Z. Zhu, « Preparation of porous anatase titania film », *Mater. Lett.*, vol. 58, n° 12-13, p. 1857-1860, mai 2004.
- [58] J. A. Curran et T. W. Clyne, « Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 199, n° 2-3, p. 168-176, sept. 2005.
- [59] F. Mécuson, T. Czerwiec, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, et G. Henrion, « Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, n° 1-4, p. 804-808, oct. 2005.
- [60] C. S. Dunleavy, I. O. Golosnoy, J. A. Curran, et T. W. Clyne, « Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 22, p. 3410-3419, août 2009.
- [61] H. Habazaki, S. Tsunekawa, E. Tsuji, et T. Nakayama, « Formation and characterization of wear-resistant PEO coatings formed on β -titanium alloy at different electrolyte temperatures », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259, p. 711-718, oct. 2012.
- [62] S. P. Sah, E. Tsuji, Y. Aoki, et H. Habazaki, « Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – Understanding the role of

- cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation », *Corros. Sci.*, vol. 55, p. 90-96, févr. 2012.
- [63] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 4, p. 1987-1994, déc. 2007.
- [64] J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwicz, et T. Belmonte, « Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 221, p. 70-76, avr. 2013.
- [65] C. S. Dunleavy, J. A. Curran, et T. W. Clyne, « Time dependent statistics of plasma discharge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 268, p. 397-409, mars 2013.
- [66] A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, et A. Matthews, « Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 17, p. 2110, sept. 2003.
- [67] F. Jaspard, « Thèse de doctorat », INPL, Nancy, 2005.
- [68] Y. Cheng, F. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2 », *Corros. Sci.*, vol. 59, p. 307-315, juin 2012.
- [69] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, et L. Zeković, « Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 2-3, p. 575-581, oct. 2011.
- [70] S. Stojadinović, J. Jovović, M. Petković, R. Vasilić, et N. Konjević, « Spectroscopic and real-time imaging investigation of tantalum plasma electrolytic oxidation (PEO) », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, n° 23-24, p. 5406-5413, sept. 2011.
- [71] C. S. Dunleavy, J. A. Curran, et T. W. Clyne, « Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 6, p. 1051-1061, déc. 2011.
- [72] J. Jovović, S. Stojadinović, N. M. Šišović, et N. Konjević, « Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 113, n° 15, p. 1928-1937, oct. 2012.
- [73] R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, A. Yerokhin, et A. Matthews, « Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 10, p. 105203, mars 2010.
- [74] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, I. Belča, B. Kasalica, M. Perić, et L. Zeković, « Luminescence during the anodization of zirconium », *Electrochimica Acta*, vol. 79, p. 133-140, sept. 2012.
- [75] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, I. Belča, B. Kasalica, et L. Zeković, « Galvanoluminescence of oxide films during the anodization of titanium », *Electrochem. Commun.*, vol. 35, p. 22-25, oct. 2013.

- [76] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, B. Kasalica, I. Belča, A. Žekić, et L. Zeković, « Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 265, p. 226-233, janv. 2013.
- [77] M. Petković, S. Stojadinović, R. Vasilić, I. Belča, Z. Nedić, B. Kasalica, et U. B. Mioč, « Preparation of silicate tungsten bronzes on aluminum by plasma electrolytic oxidation process in 12-tungstosilicic acid », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 22, p. 9555-9561, sept. 2011.
- [78] S. Stojadinovic, M. Peric, M. Petkovic, R. Vasilic, B. Kasalica, I. Belca, et J. Radic-Peric, « Luminescence of the B-2 Sigma(+)-X-2 Sigma(+) band system of AlO during plasma electrolytic oxidation of aluminum », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 27, p. 10122-10129, nov. 2011.
- [79] M. Sarvan, M. Perić, L. Zeković, S. Stojadinović, I. Belča, M. Petković, et B. Kasalica, « Identification of the C2[]-X2Σ+ band system of AlO in the ultraviolet galvanoluminescence obtained during aluminum anodization », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 81, n° 1, p. 672-678, oct. 2011.
- [80] S. Stojadinović, M. Perić, J. Radić-Perić, R. Vasilić, M. Petković, et L. Zeković, « Luminescence of the B1Σ+-X1Σ+ band system of MgO during plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 11-12, p. 2905-2913, févr. 2012.
- [81] P. Bruggeman, D. Schram, M. Á. González, R. Rego, M. G. Kong, et C. Leys, « Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, n° 2, p. 025017, mai 2009.
- [82] S. Stojadinovic, J. Radic-Peric, R. Vasilic, et M. Peric, « Spectroscopic Investigation of Direct Current (DC) Plasma Electrolytic Oxidation of Zirconium in Citric Acid », *Appl. Spectrosc.*, vol. 68, n° 1, p. 101-112, janv. 2014.
- [83] P. Bruggeman, D. C. Schram, M. G. Kong, et C. Leys, « Is the Rotational Temperature of OH(A-X) for Discharges in and in Contact with Liquids a Good Diagnostic for Determining the Gas Temperature? », *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, n° 11, p. 751-762, nov. 2009.
- [84] P. Bruggeman et C. Leys, « Non-thermal plasmas in and in contact with liquids », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 5, p. 053001, mars 2009.
- [85] A. Starikovskiy, Y. Yang, Y. I. Cho, et A. Fridman, « Non-equilibrium plasma in liquid water: dynamics of generation and quenching », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, n° 2, p. 024003, avr. 2011.
- [86] A. Hamdan, I. Marinov, A. Rousseau, et T. Belmonte, « Time-resolved imaging of nanosecond-pulsed micro-discharges in heptane », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 5, p. 055203, févr. 2014.
- [87] A. Hamdan, F. Kosior, C. Noel, G. Henrion, J.-N. Audinot, T. Gries, et T. Belmonte, « Plasma-surface interaction in heptane », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 21, p. 213303, juin 2013.
- [88] A. Hamdan, C. Noel, F. Kosior, G. Henrion, et T. Belmonte, « Dynamics of bubbles created by plasma in heptane for micro-gap conditions », *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 134, n° 2, p. 991-1000, août 2013.

- [89] M. D. Klapkiv, « Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system », *Mater. Sci.*, vol. 35, n° 2, p. 279-283, mars 1999.
- [90] M. D. Klapkiv, « State of an electrolytic plasma in the process of synthesis of oxides based on aluminum », *Mater. Sci.*, vol. 31, n° 4, p. 494-499, 1996.
- [91] Y. Cheng, Z. Xue, Q. Wang, X.-Q. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy », *Electrochimica Acta*, vol. 107, p. 358-378, sept. 2013.
- [92] A. I. Slonova et O. P. Terleeva, « Morphology, structure, and phase composition of microplasma coatings formed on Al-Cu-Mg alloy », *Prot. Met.*, vol. 44, n° 1, p. 65-75, janv. 2008.
- [93] E. Matykina, R. Arrabal, A. Mohamed, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 12, p. 2897-2905, déc. 2009.
- [94] A. V. Timoshenko et Y. V. Magurova, « Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 199, n° 2-3, p. 135-140, sept. 2005.
- [95] A. Melhem, G. Henrion, T. Czerwiec, J. L. Briançon, T. Duchanoy, F. Brochard, et T. Belmonte, « Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, Supplement 2, p. S133-S136, juill. 2011.
- [96] S. Bardin, J.-L. Briançon, F. Brochard, V. Martin, Y. Zayachuk, R. Hugon, et J. Bougdira, « Investigating Transport of Dust Particles in Plasmas », *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 51, n° 2-3, p. 246-251, mars 2011.
- [97] N. Endstrasser, F. Brochard, V. Rohde, M. Balden, T. Lunt, S. Bardin, J.-L. Briançon, et R. Neu, « Video tracking and post-mortem analysis of dust particles from all tungsten ASDEX Upgrade », *J. Nucl. Mater.*, vol. 415, n° 1, Supplement, p. S1085-S1088, août 2011.
- [98] G. Sundararajan et L. Rama Krishna, « Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 167, n° 2-3, p. 269-277, avr. 2003.
- [99] A. Descoedres, « Characterization of electrical discharge machining plasmas », Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, 2006.
- [100] Griem H.R., *Spectral line broadening by plasma*. New-York: Academic Press, 1974.
- [101] Griem H.R., *Plasma spectroscopy*. New-York: Mc Graw Hill, 1964.
- [102] R. O. Hussein, X. Nie, et D. O. Northwood, « An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing », *Electrochimica Acta*, vol. 112, p. 111-119, déc. 2013.
- [103] J. Jovović, S. Stojadinović, N. M. Šišović, et N. Konjević, « Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 1, p. 24-28, oct. 2011.

- [104] A. Nomine, J. Martin, C. Noel, G. Henrion, T. Belmonte, I. V. Bardin, V. L. Kovalev, et A. G. Rakoch, « The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation process », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 8, p. 081603, févr. 2014.
- [105] G. A. Parks, « The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems », *Chem. Rev.*, vol. 65, n° 2, p. 177-198, avr. 1965.
- [106] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, et P. Sunka, « The Role of Surface Chemistry at Ceramic/Electrolyte Interfaces in the Generation of Pulsed Corona Discharges in Water Using Porous Ceramic-Coated Rod Electrodes », *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, n° 11, p. 719-728, nov. 2009.
- [107] S. Ikonopisov, « Problems and contradictions in galvanoluminescence, a critical review », *Electrochimica Acta*, vol. 20, n° 10, p. 783-793, oct. 1975.
- [108] S. Tajima, K. Shimizu, N. Baba, et S. Matsuzawa, « Nature of luminescence during galvanostatic anodizing of high purity aluminium », *Electrochimica Acta*, vol. 22, n° 8, p. 845-849, août 1977.
- [109] S. Tajima, « Luminescence, breakdown and colouring of anodic oxide films on aluminium », *Electrochimica Acta*, vol. 22, n° 9, p. 995-1011, sept. 1977.
- [110] S. Stojadinovic, L. Zekovic, I. Belca, et B. Kasalica, « Galvanoluminescence of oxide films formed by anodization of aluminum in phosphoric acid », *Electrochem. Commun.*, vol. 6, n° 4, p. 427-431, avr. 2004.
- [111] B. Kasalica, I. Belča, S. Stojadinović, M. Sarvan, M. Perić, et L. Zeković, « Nature of Galvanoluminescence of Oxide Films Formed by Aluminum Anodization in Inorganic Electrolytes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 33, p. 12315-12319, août 2007.
- [112] M. Sarvan, S. Stojadinovic, B. Kasalica, I. Belca, et L. Zekovic, « Effect of aluminum annealing on the galvanoluminescence properties of anodic oxide films formed in organic electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 5, p. 2183-2187, janv. 2008.
- [113] S. Stojadinovic, I. Belca, L. Zekovic, B. Kasalica, et D. Nikolic, « Galvanoluminescence of porous oxide films formed by anodization of aluminum in chromic acid solution », *Electrochem. Commun.*, vol. 6, n° 10, p. 1016-1020, oct. 2004.
- [114] S. Stojadinovic, M. Tadic, I. Belca, B. Kasalica, et L. Zekovic, « The galvanoluminescence spectra of barrier oxide films on aluminum formed in organic electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 24, p. 7166-7170, août 2007.
- [115] S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, Z. Nedic, B. Kasalica, I. Belca, et L. Zekovic, « Luminescence properties of oxide films formed by anodization of aluminum in 12-tungstophosphoric acid », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 12, p. 3857-3863, avr. 2010.
- [116] S. Stojadinovic, I. Belca, B. Kasalica, L. Zekovic, et M. Tadic, « The galvanoluminescence spectra of barrier oxide films on aluminum formed in

- inorganic electrolytes », *Electrochem. Commun.*, vol. 8, n° 10, p. 1621-1624, oct. 2006.
- [117] S. Stojadinovic, L. Zekovic, I. Belca, B. Kasalica, et D. Nikolic, « The influence of anodizing conditions on the galvanoluminescence spectra of porous oxide films on aluminum formed in phosphoric acid solution », *Electrochem. Commun.*, vol. 6, n° 7, p. 708-712, juill. 2004.
- [118] B. Kasalica, S. Stojadinovic, L. Zekovic, I. Belca, et D. Nikolic, « The influence of aluminum treatment and anodizing conditions on the galvanoluminescence properties of porous oxide films formed in sulfuric acid solution », *Electrochem. Commun.*, vol. 7, n° 7, p. 735-739, juill. 2005.
- [119] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, I. Belča, B. Kasalica, M. Perić, et L. Zeković, « Luminescence during anodization of magnesium alloy AZ31 », *Electrochimica Acta*, vol. 59, p. 354-359, janv. 2012.
- [120] K. Shimizu et S. Tajima, « Theory of electroluminescence of Al/anodic alumina/electrolyte system », *Electrochimica Acta*, vol. 24, n° 3, p. 309-311, mars 1979.
- [121] I. D. Belca, L. D. Zekovic, B. Jovanic, G. Ristovski, et L. Ristovski, « The theory of galvanoluminescence in the anodic oxide films obtained by aluminum anodization in ammonium tartrate », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 24, p. 4059-4063, août 2000.
- [122] K. Shimizu et S. Tajima, « Localized nature of the luminescence during galvanostatic anodizing of high purity aluminium in inorganic electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 25, n° 3, p. 259-266, mars 1980.
- [123] K. Shimizu, S. Tajima, G. E. Thompson, et G. C. Wood, « The development of flaws containing γ' -crystalline alumina regions in barrier anodic films on aluminium », *Electrochimica Acta*, vol. 25, n° 11, p. 1481-1486, nov. 1980.
- [124] M. Kosmulski, « pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 337, n° 2, p. 439-448, sept. 2009.
- [125] M. Nyan, Y. Tsutsumi, K. Oya, H. Doi, N. Nomura, S. Kasugai, et T. Hanawa, « Synthesis of novel oxide layers on titanium by combination of sputter deposition and micro-arc oxidation techniques », *Dent. Mater. J.*, vol. 30, n° 5, p. 754-761, sept. 2011.
- [126] E. Zalnezhad, S. Baradaran, A. R. Bushroa, et A. A. D. Sarhan, « Mechanical Property Enhancement of Ti-6Al-4V by Multilayer Thin Solid Film Ti/TiO₂ Nanotubular Array Coating for Biomedical Application », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45, n° 2, p. 785-797, févr. 2014.
- [127] X. Yin, Y. Wang, B. Liu, et X. B. Luo, « Effects of the grain boundary on phase structure and surface morphology of TiO₂ films prepared by MAO technology », *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, n° 3, p. 276-281, mars 2012.
- [128] D. Pilloud, J. F. Pierson, M. C. Marco de Lucas, et M. Alnot, « Stabilisation of tetragonal zirconia in oxidised Zr-Si-N nanocomposite coatings », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 229, n° 1-4, p. 132-139, mai 2004.

- [129] C. Yubero, M. C. García, et M. D. Calzada, « On the use of the H α spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45 GHz) plasma torch at atmospheric pressure », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, n $^{\circ}$ 5, p. 540-544, mai 2006.
- [130] « NIST: Atomic Spectra Database Lines Form ». [En ligne]. Disponible sur: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html. [Consulté le: 04-mai-2014].

Micro-décharges en milieu électrolytique aqueux et leur interaction avec les matériaux : le cas du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO)

L'Oxydation par Plasma Electrolytique (PEO) est un procédé de traitement de surface des alliages métalliques légers (Al, Mg, Ti) qui permet de faire croître des couches protectrices d'oxydes épaisses et dures sur ces matériaux. Pour dépasser les limites de l'anodisation, le procédé PEO repose sur la génération de micro-décharges anodiques résultant du claquage de la couche diélectrique dans un électrolytique aqueux sous l'effet d'une densité de courant ou d'une différence de potentiel élevées (typ. 20 A/dm² ; 700 V). Les objectifs de ce travail sont d'une part d'étudier les caractéristiques des micro-décharges (composition chimique, densité et température électronique) et leur comportement macroscopique (conditions d'amorçage, densité surfacique, taille, durée de vie), et d'autre part de corréliser ces études aux mécanismes de croissance des couches d'oxydes dans différentes conditions électriques (forme du courant bipolaire pulsé) et de composition d'électrolytes alcalins.

Ces études couplées ont permis notamment de mettre en évidence que le passage en régime d'autorégulation (précédemment identifié) s'accompagne de la croissance d'une couche spongieuse, vraisemblablement amorphe, autour et dans les fissures de structures composées d'alumine cristallisée et résultant des claquages diélectriques. De même, la caractérisation de couches traitées PVD + PEO a conduit à améliorer la compréhension de certains mécanismes de claquage intervenant dans le procédé PEO, et en particulier les processus à l'interface couche d'oxydes - substrat.

Enfin, une étude spécifique des micro-décharges cathodiques (inhabituellement observées en PEO) a conduit à proposer des mécanismes de claquage de la couche diélectrique durant cette demi-période cathodique du courant. Il a en outre été montré que, bien que l'alternance négative du courant soit nécessaire pour améliorer la croissance des couches d'oxydes, les micro-décharges cathodiques ont un effet néfaste sur celle-ci. Il est ainsi nécessaire de contrôler la forme d'onde du courant appliqué afin d'éviter la génération de telles décharges.

Mots-clés : décharges, micro-plasmas, spectroscopie d'émission optique, vidéo rapide, aluminium, magnésium, oxydation, couche d'oxydes, mécanismes de croissance.

Microdischarges in aqueous electrolytic and their interaction with materials: the case of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) is a surface treatment of light metallic alloys (e.g Al, Mg, Ti) that makes possible to grow thick and hard oxide protective coating on those materials. To overcome the limitations of anodizing the PEO process takes benefit of anodic micro-discharges resulting from the dielectric breakdown in an aqueous electrolyte under a high applied current density or voltage (typ. 20 A/dm²; 700 V). Therefore this work aims first at studying both the macroscopic parameters (breakdown conditions, surface density, lifetime, size) of such micro-discharges and their behavior, and second to correlate these studies to the growth mechanisms of the oxide coatings within various electrical (applied current waveform) conditions and alkaline electrolyte composition.

These coupled studies allowed us to evidence that the transition from arc regime to soft regime (previously determined) corresponds to the growth of a loose spongy silicon-rich phase which is likely amorphous, inside and around cracks of the pancake structures issued from the dielectric breakdown and composed of crystalline alumina.

Meanwhile, analyses of combined PVD + PEO coatings lead us to improve our understanding of some breakdown mechanisms occurring during the PEO process, with a particular attention to the phenomena at the coating-substrate interface.

Finally, a particular study of cathodic micro-discharges (unusually observed in PEO) allowed us to propose breakdown mechanisms of the dielectric layer during that negative half-period of the current. Besides it has been shown that those cathodic micro-discharges are detrimental to the layer growth though the cathodic half-period of the current is mandatory to improve the coating growth. It is therefore necessary to manage the current waveform to avoid creating such detrimental discharges.

Keywords: discharges, micro-plasmas, optical emission spectroscopy, fast video recording, aluminium, magnesium, oxidation, oxide coatings, growth mechanisms.