HAL
open science

Influences de l'état de surface et du vieillissement du bain sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique

Philippe Leone

To cite this version:

Philippe Leone. Influences de l'état de surface et du vieillissement du bain sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique. Matériaux. 2013. dumas-01243228

HAL Id: dumas-01243228

https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01243228v1

Submitted on 28 Jan 2016

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.

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS
CENTRE REGIONAL DE RHONE ALPES

MEMOIRE

présenté en vue d'obtenir

le DIPLOME D'INGENIEUR CNAM

SPECIALITE : MATERIAUX

OPTION : MATERIAUX METALLIQUES

par

Philippe LEONE

Influences de l'état de surface et du vieillissement du bain sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique

Soutenu le 13 juin 2013

JURY

PRESIDENT : Jean-Pierre CHEVALIER (Professeur CNAM, chaire Matériaux)

MEMBRES : Catherine TASSIN-ARQUES (Maître de conférences, Grenoble-INP)
Delphine VEYS-RENAUX (Maître de conférences, Université de Lorraine)
Julien MARTIN (Maître de conférences, Université de Lorraine)
Gérard HENRION (Directeur de recherche CNRS, Université de Lorraine)

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Julien Martin, maître de conférences à l'université de Lorraine, pour son accompagnement tout au long de ce stage et pour ses nombreux conseils dans la conduite des projets confiés et pour la rédaction de ce mémoire.

Un grand merci également à Catherine Tassin-Arques, maître de conférences à l'Institut National de Polytechnique de Grenoble, pour la qualité de ses enseignements et pour ses recommandations visant la réussite de ce mémoire. Je remercie également Jean-Pierre Chevalier, professeur au CNAM , de présider le jury de ma soutenance. Un grand merci à Gérard Henrion, directeur de recherche au CNRS et directeur adjoint de l'Institut Jean Lamour, pour son accueil, ses conseils précieux, ainsi que sa participation au jury. Je remercie Delphine Veys-Renaux, maitre de conférences à l'université de Lorraine pour avoir accepté de participer au jury. Ses connaissances en électrochimie seront appréciées lors de la soutenance.

Merci à Thierry Czerwiec, professeur à l'université de Lorraine, responsable de l'équipe ESPRITS de l'institut Jean Lamour, ainsi qu'à Thierry Belmonte, directeur de recherche au CNRS, pour ses explications claires et précises des phénomènes de décharge électrique en milieu liquide. Que mes remerciements aillent à Francis Kosior, ingénieur de recherche au sein du centre de compétences ERMIONE, de l'institut Jean Lamour pour son aide. Je n'oublie pas Alexandre Nominé, doctorant, pour m'avoir transmis l'offre de stage et ses pour ses nombreuses explications du procédé. Merci à Erwann Etienne, responsable du service commun de métallographie et Cédric Friant, Assistant Ingénieur au CRITT-Metal 2T, pour leur formation à la préparation rigoureuse des échantillons. Jean-Pierre Arnould, nouvellement retraité, pour sa formation à la caractérisation de surface par contact mécanique. Enfin, je souhaite remercier l'ensemble des membres de l'équipe ESPRITS dont Ahmad Hamdan, doctorant, pour son aide sur la compréhension des plasmas, Aurore Andrieux, doctorante, pour le logiciel de surfométrie, Irina Shredina, post doctorante, pour sa formation pratique sur le procédé PEO, Enfin, je souhaite simplement dire que travailler dans un bureau avec des cultures différentes a été très enrichissant autant sur le plan professionnel que humain.

Merci à Martine Tailleur, responsable des ressources humaines à l'institut Jean Lamour, pour la gestion administrative de mon dossier et pour la gestion des formalités liées au CIF (congé individuel de formation). Merci au responsable des ressources humaines de Thales RFM-T, Jean-Yves Selex et à l'assistante RH Corinne Mougey.

Un grand merci à la région Rhône-Alpes, au CNAM et à l'Institut Jean Lamour (Université de Lorraine).

Je n'oublie pas le soutien de ma compagne ainsi que ma mère qui m'a toujours encouragé à continuer.

Sommaire

Remerciements 1

Sommaire 2

Introduction générale 4

Présentation de l'Institut Jean Lamour 6

Chapitre 1 : Généralités sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) 7

1.1 Bref historique de l'oxydation par plasma électrolytique 7
1.2 L'Anodisation conventionnelle 8
1.3 Le plasma et le claquage des diélectriques solide 10
1.4 Les mécanismes du procédé d'oxydation par plasma électrolytique et de la croissance de la couche d'oxyde 11
1.4.1 Les principes physiques et chimiques du procédé 11
1.4.2 Les modèles de claquage en milieu électrolytique 12
1.4.3 Les propriétés des couches d'oxyde 14
1.5 Les objectifs scientifiques de l'étude 15

Chapitre 2 : Considérations expérimentales et techniques de caractérisation 16

2.1 Introduction 16
2.1.1 Description générale de l'installation 16
2.1.2 Description spécifique du générateur électrique 17
2.1.3 Description des paramètres opératoires de traitement 18
2.2 Matériaux utilisés 19
2.3 Diagnostic du procédé en temps réel 19
2.3.1 Diagnostic électrique 19
2.3.2 Diagnostic optique par imagerie rapide 20
2.4 Analyse chimique du bain électrolytique 21
2.5 Caractérisation des couches d'oxyde élaborées 22
2.5.1 Mesure de rugosité et surfométrie 22
2.5.2 Observations par microscopie optique (MO) 23
2.5.3 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) 24
2.5.4 Analyse chimique des éléments de la couche d'oxyde 26

Chapitre 3 : Influence de l'état de surface sur le procédé PEO 28

3.1 Introduction 28
3.2 Préparation des échantillons avant traitement PEO 28
3.3 Choix des conditions opératoires du traitement PEO 30
3.4 Résultats expérimentaux et discussion 31
3.4.1 Apparition du régime d'autorégulation 31
3.4.2 Influence de la rugosité initiale sur la rugosité après traitement PEO 33
3.4.3 Influence de la rugosité initiale sur la morphologie des couches PEO 40
3.5 Conclusion 44

Chapitre 4 : Etude de l'influence du vieillissement de l'électrolyte sur le procédé PEO 46

4.1 Introduction 46
4.2 Eléments bibliographiques sur le vieillissement du bain électrolytique 47
4.3 Résultats expérimentaux 48
4.3.1 Aspect procédé 49
4.3.2 Aspect chimie du bain 56
4.3.3 Aspect matériaux 59
4.4 Discussion 65
4.4.1 Première hypothèse : les espèces ioniques présentes en solution 65
4.4.2 Deuxième hypothèse : l'existence du tamis d'aluminosilicates 67
4.4.2.3 Interprétation des résultats sur le vieillissement de l'électrolyte par le modèle du tamis moléculaire 72
4.5 Conclusion 74

Conclusion générale 76

Perspectives 76

Bibliographie 78

Liste des figures 80

Liste des tableaux 82

Introduction générale

Les alliages métalliques légers tels que l'aluminium et le magnésium trouvent leurs applications dans de nombreux secteurs d'activité où leur faible densité, associée à des propriétés de résistance mécanique élevées, en font de bons candidats pour l'allègement des structures. Ils sont particulièrement présents dans l'industrie du transport (aéronautique et automobile) où l'enjeu actuel est de minimiser le poids des véhicules afin de réduire la consommation en carburant et les rejets gazeux polluants. Néanmoins, leur faible résistance à l'usure et leur forte tendance à la corrosion limitent leurs utilisations dans les environnements agressifs auxquels ils sont destinés (frottements importants, vibrations haute fréquence, températures et pressions élevées, gaz acides, atmosphères salines, phénomènes couplés de tribo-corrosion…). Parmi les traitements de protection des surfaces de ces alliages métalliques, une alternative séduisante à l'anodisation conventionnelle est le **procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO)**.

Au cours de ce procédé, la croissance de la couche d'oxyde protectrice est favorisée par la formation de micro-décharges (ou micro-plasmas) à la surface du matériau à traiter. Au-delà de l'utilisation d'un unique bain électrolytique alcalin faiblement concentré, les études précédentes ont montré que les caractéristiques de résistances mécanique et chimique étaient nettement améliorées pour des temps de traitement plus courts que ceux de l'anodisation conventionnelle.

Avant de comprendre les principes du procédé d'oxydation assisté par plasma électrolytique, il est nécessaire de saisir l'importance de l'anodisation classique, qui consiste à une oxydation par électrolyse, pour réaliser une couche protectrice dure et avec une tenue correcte à la corrosion. Le film d'oxyde est alors soit étanche et fin (quelques nm), soit, plus épais (jusqu'à 30µm) mais la couche est amorphe et poreuse. De plus, pour certains procédés d'anodisation, on utilise une conversion de surface par l'utilisation de chrome hexavalent, toxique pour l'homme et l'environnement, dont l'utilisation se restreint depuis quelques années. Les procédés d'anodisation sont très répandus dans l'industrie pour des applications très variées allant des nouvelles technologies jusqu'à l'aéronautique, et le transport en général, au bâtiment, en passant par les loisirs, la décoration ou encore les pièces mécaniques. Ils confèrent aux alliages légers des propriétés très spécifiques en fonction des applications visées. Un exemple précis et actuel d'application est la coque arrière de l'IPAD qui est en aluminium anodisé.

L'oxydation par plasma électrolytique (PEO) se passe dans des conditions proches de l'anodisation classique. Toutefois, contrairement à l'anodisation, il n'y a pas de préparation de surface particulière, l'électrolyte ne contient pas de CMR (cancérigène, mutagène, reprotoxique), et les valeurs électriques utilisées en tension-intensité sont bien plus élevées en traitement PEO. Ce procédé permet d'avoir des propriétés plus intéressantes que celles obtenues par anodisation

comme par exemple l'obtention de couches épaisses (>100µm), de structures cristallines et étanches.

Les phénomènes physiques mis en jeu pour former cette couche sont très complexes. Plusieurs théories et modèles coexistent encore. Toutefois les micro-arcs, ou micro décharges, qui se forment à la surface de l'échantillon et s'expliquant par l'existence d'un plasma électrolytique, restent le joint commun. Ce procédé qui a été découvert il y a plus de cinquante ans reste malgré tout confiné à l'échelle du laboratoire de recherche. Il y a, à ce jour, plus de 1800 articles scientifiques qui ont été écrits autour de ce procédé dont 1500 ces dix dernières années (source Web of Science). A notre connaissance, deux start-up, l'une en France et l'autre en Grande-Bretagne ont démarré le traitement de pièces prototypes en petite série. Plus récemment, quelques industries de grande renommée s'intéressent à l'avancée de la maitrise de ce procédé comme Safran ou EADS La première grande série a été réalisée en 2012/2013 par le fabricant de téléphone HTC, qui a fait traiter la coque arrière de son dernier smartphone par le procédé PEO

Afin de bien comprendre les enjeux de l'oxydation par plasma électrolytique, nous débutons le mémoire par une étude bibliographique. Un bref rappel est fait sur le procédé d'anodisation conventionnelle assistée par des acides. Nous continuons par un état de l'art plus approfondi du procédé d'oxydation par plasma électrolytique. Nous détaillons ensuite les paramètres importants du procédé, puis donnons brièvement les différentes hypothèses sur le(s) mécanisme(s) de croissance de la couche d'oxyde.

Dans le second chapitre, dédié aux considérations expérimentales nous exposons le mode opératoire, les paramètres utilisés et les différentes méthodes de caractérisation du procédé et de la couche.

Dans le troisième chapitre, nous étudions l'influence de l'état de surface initial d'un matériau sur son traitement PEO. Pour cela, nous utilisons des échantillons de rugosités différentes et contrôlées et nous comparons les propriétés de surface, l'épaisseur et la morphologie des couches d'oxydes obtenues.

Enfin, au cours ans du quatrième chapitre, nous étudions l'influence d'un autre paramètre à savoir l'effet du vieillissement du bain électrolytique sur l'efficacité du traitement d'oxydation par le procédé PEO. Pour y parvenir, nous observons le vieillissement suivant trois points de vue, « procédé », « chimie » et « matériaux ». La partie discussion de ce dernier chapitre est l'occasion de proposer, à la connaissance des résultats collectés, un modèle sur les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors de l'oxydation par plasma électrolytique.

Présentation de l'Institut Jean Lamour

L'Institut Jean Lamour est né de la fusion de cinq unités mixtes de recherche en janvier 2009 créant ainsi l'un des plus importants centres de recherche publique en Europe dans le domaine de la science des matériaux, et le plus important de l'Institut de Chimie du CNRS.

Forte de 450 personnes environ, dont 150 chercheurs et enseignants-chercheurs, 90 personnels techniques et administratifs, 150 doctorants, et 60 post-doctorants, visiteurs de longue durée et stagiaires, cette Unité Mixte de Recherche est organisée autour de quatre départements scientifiques (soit 20 équipes au total) et 8 centres de compétence.

Dans le cadre de ce stage, ma position dans l'organigramme se trouve dans l'équipe 201 : Equipe ESPRITS (Expériences et Simulations des Plasmas Réactifs : Interaction plasma surface et Traitement des Surfaces) de l'Institut Jean Lamour.

Les activités de cette équipe concernent les procédés plasmas et leurs applications aux traitements des matériaux. L'une d'elles plus particulièrement dédiée au procédé d'oxydation par plasma électrolytique ou micro-arc, est menée par deux permanents dont un directeur de recherche/ responsable adjoint de l'IJL (Gérard Henrion) et un maître de conférence nouvellement recruté sur cette thématique (Julien Martin). Il y a aussi un doctorant en thèse en co-tutelle France-Russie (Alexandre Nominé) qui étudie les modes de claquages du procédé, une post doctorante qui vient de terminer sa mission (Irina Shchredina) sur l'amélioration des propriétés des des couches obtenues sur le magnésium, une étudiante en master recherche (Anna Bezzubova) qui travaille sur l'influence de la taille des grains sur le magnésium, et moi-même (mémoire ingénieur CNAM) sur l'étude de l'influence de l'état de surface et du vieillissement de l'électrolyte.

L'objectif principal de l'ensemble de l'équipe est la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du procédé par plasma électrolytique. L'organigramme détaillé est précisé sur le site de l'institut : http://www.ijl.univ-lorraine.fr

Chapitre 1 : Généralités sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO)

1.1 Bref historique de l'oxydation par plasma électrolytique

Certains métaux, tel que l'aluminium et le magnésium par exemple, par exemple, au contact de l'atmosphère, se recouvrent instantanément d'une couche d'oxyde mince, plus ou moins épaisse suivant les conditions de température et d'humidité relative lors de sa formation. Cette couche, atteignant généralement 2 à 4nm en épaisseur, joue un rôle important dans le bon comportement du métal vis-à-vis de sa tenue à la corrosion [FAU].

La découverte de l'oxydation anodique de l'aluminium et de ses alliages suit de près celle du métal lui-même. Dès 1857, Buff découvrent que l'aluminium forme un oxyde lorsqu'il est placé comme anode dans une cellule d'électrolyse. En 1911, De Saint-Martin utilise les principes de base de l'anodisation sulfurique, qui permet de créer des épaisseurs plus grandes malgré la présence de porosités. En 1923, Bengough et Stuart développent l'anodisation chromique. [FAU]

C'est en 1932 que Güntherschulze et Betz découvrent le dépôt anodique par étincelage. [BETZ]

L'exploitation des plasmas électrolytiques pour les traitements de surface n'a réellement été entreprise que dans les années 1960 par Mc Neill et Gruss.

En 1967, Wood et Pearson établissent le lien entre la tension de claquage, le type d'éléments d'alliage pour un métal donné et la concentration des constituants de l'électrolyte [WOOD]. En 1970, Yahalom et Hoar montrent que l'augmentation de tension observée au début du traitement est d'autant plus rapide que la densité de courant imposée est grande.

Pendant la même période, Brown et ses collaborateurs montrent que, si on maintient une tension constante pendant le traitement, l'intensité du courant diminue car l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente, jusqu'à arriver à l'extinction de la décharge.

Tirant parti de ce résultat, Markov et ses collaborateurs, en 1976, augmentent la tension pendant le traitement pour maintenir une densité de courant suffisante pour éviter l'extinction de la décharge et ainsi permettre la poursuite de la croissance du film d'oxyde [MARK]. Des études approfondies ont été mises en place depuis la fin des années 70.

L'oxydation en plasma électrolytique, est connue sous plusieurs appellations comme oxydation micro-arcs, oxydation anodique par étincelage ou encore anodisation par étincelage. Cette technique a connu un intérêt grandissant au cours des dernières années pour des études sur le traitement d'oxydation des alliages métalliques légers (alliages de Ti, Al, Mg).

1.2 L'Anodisation conventionnelle

Afin de saisir plus facilement les phénomènes physiques et chimiques associés au procédé PEO, il est utile de rappeler les phénomènes chimiques mis en jeu lors de des procédés de protection anodique plus conventionnel comme les anodisations acides de type barrière ou poreuse. En effet, dans les premières secondes d'un traitement par PEO, les mécanismes électrochimiques observés présentent d'importantes similitudes avec les procédés classiques de l'anodisation. Dans le cas de l'anodisation conventionnelle, l'échantillon à traiter doit être placé à l'anode d'une cellule d'électrolyse à pH acide. Lorsqu'on impose une différence de potentiel entre les deux électrodes, les anions migrent vers l'anode (+) où ils perdent un ou plusieurs électrons, et les cations se dirigent vers la cathode (-). On observe un dégagement d'hydrogène à la cathode dû à la réduction des protons H^+. Par contre, à l'anode, on observe une oxydation. L'oxygène formé par la réaction d'électrolyse de l'eau est consommé sur cette électrode pour produire un film d'oxyde sur la pièce qu'on veut traiter. Les ions Al^{3+} se combinant instantanément avec l'oxygène pour former de l'Al_2O_3. [SAF]

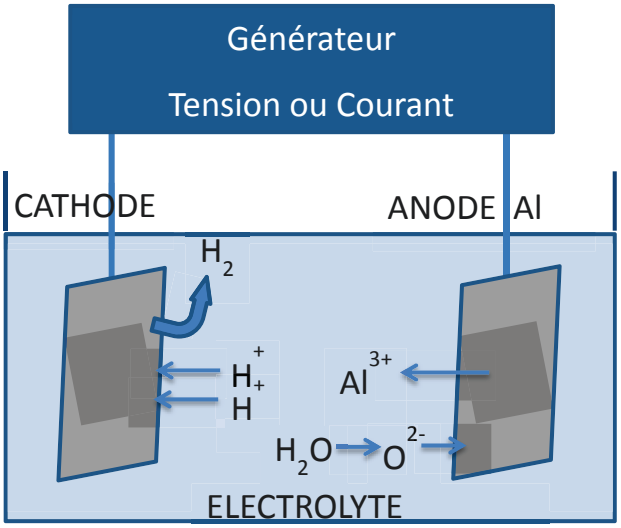


Figure 1 *: schéma de principe de l'anodisation de l'aluminium en milieu acide*

En fonction des électrolytes utilisés ayant une action dissolvante sur le métal ou pas, on peut former deux types de couches.

- **Anodisation de type barrière**

Si l'on procède, à tension constante, à une anodisation dans un milieu qui ne dissout pas le métal, ni son oxyde, on constate une chute rapide de l'intensité qui tend vers zéro. Sous l'action du courant, les espèces Al^{3+}, O^{2-} et OH^- sont transportées à travers la couche, la croissance du film se réalisant à l'interface métal/oxyde. Le caractère barrière de la couche formée tient au fait que celle-ci s'oppose rapidement au passage des électrons. Il est bon de rappeler que l'Al_2O_3 est un très bon isolant. La couche d'oxyde s'épaississant, sa résistance électrique augmente. De ce fait, le

procédé prend fin rapidement. Sur la figure ci-dessous on voit la réponse de la tension à intensité constante. On voit bien que la tension doit augmenter pour maintenir la même intensité : (différence de potentiel trop grande à appliquer…). [SAF]

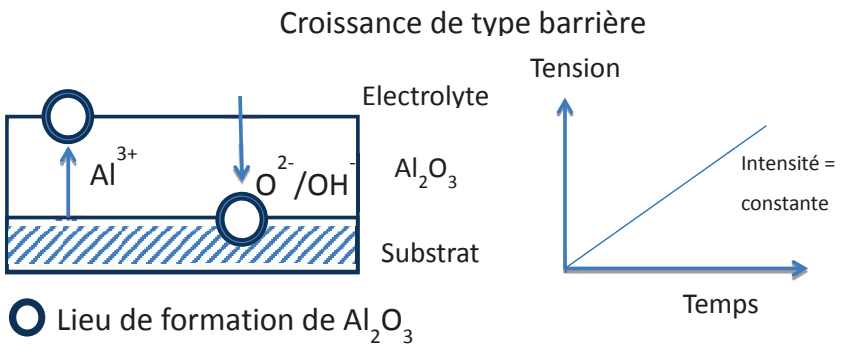


Figure 2 *: représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière et réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constant (image originale modifiée tirée de [MEC])*

Le processus d'oxydation est non évolutif, la couche est compacte et non poreuse, d'où son appellation « de type barrière ». La couche formée reste mince (~20 nm). Son épaisseur finale est fonction de la tension d'anodisation U (en V) Une relation empirique peut être utilisée pour estimer l'épaisseur finale en fonction de la tension d'anodisation : e (nm) = 1,25 à 1,4 U

Dans le secteur industriel de l'électrochimie, la tension généralement utilisée est d'environ 15 V ce qui correspond des couches d'oxydes d'environ 20 nm.

- **Anodisation de type poreux**

On se met dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, mais en choisissant un électrolyte qui a une action dissolvante sur le métal ou sur sa couche d'oxyde, comme c'est le cas avec l'acide chromique, l'acide sulfurique etc. On observe une compétition entre deux phénomènes :

- La croissance de l'épaisseur du film d'oxyde
- La dissolution chimique de la couche

On obtient une couche dite duplex avec formation d'une couche adhérente en surface de type barrière et dans le même temps, mais d'une façon plus lente, une dissolution du film d'oxyde. On observe la croissance de pores dans le revêtement [PER]. Ces pores permettent d'avoir des épaisseurs bien plus grandes que l'anodisation conventionnelle. Pour combler les pores, il existe ensuite des procédés de colmatage.

Malgré la large utilisation de ce procédé, l'anodisation est un procédé qui peut être lourd à cause des contraintes des étapes de prétraitement (dégraissage, décapage, satinage…) et post-traitement (colmatage, imprégnations, coloration électrolytique ou chimique …) qui sont indispensables à la formation des couches d'oxyde de bonne qualité. Ces différentes opérations requièrent des suivis et des contrôles coûteux. De plus, la présence de composés toxiques dans les bains (notamment le chrome hexavalent) amène les procédés d'anodisation à leur limite en termes d'impact environnemental.

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

Afin de comprendre les phénomènes chimiques mis en jeu lors du procédé, il était utile de comprendre le procédé de l'anodisation classique. Pour les phénomènes physiques, basé essentiellement sur les plasmas, quelques rappels sur les causes de leur formation et leurs propriétés permettent de mieux appréhender le procédé.

1.3 Le plasma et le claquage des diélectriques solide

Le plasma, quatrième état de la matière représente environ 99 % de l'Univers. Le plasma peut exister sous une forme naturelle (couronne solaire, soleil, ionosphère…), il peut aussi être produit en conditions de laboratoire où il est le plus souvent produit par des décharges électriques. Le plasma est considéré comme un gaz particulier contenant des atomes, des molécules et des ions, une partie dans leur état fondamental et l'autre partie dans un état excité. Il y a aussi des électrons et des photons qui sont issus de la désexcitation. [FAU] On le définit donc comme un gaz ionisé. L'intérêt principal des plasmas réside dans leur grande réactivité vis-à-vis des matériaux permettant d'activer et de catalyser certaines réactions physico-chimiques qui ne pourraient pas avoir lieu dans les phases à l'équilibre thermodynamique (liquide, solide gaz). De ce fait, ils trouvent leur application dans le domaine du traitement et de la fonctionnalisation des surfaces.

On peut rendre le gaz conducteur en l'ionisant. Il existe plusieurs possibilités pour ce faire. On en retiendra seulement deux :

- **Ionisation thermique:** quand un gaz est chauffé à haute température, une partie des molécules gagne en énergie cinétique, et elles entrent en collision libérant des électrons.
- **Ionisation provoquée par un champ électrique:** en augmentant le champ électrique, les particules chargées sont attirées par les électrodes et peuvent avoir une énergie suffisante pour provoquer des ionisations par des collisions avec les atomes ou avec les molécules [FAU]. Ce principe de claquage est défini par la loi de Pashen.

Pour mieux comprendre les interactions possibles lors du précédé d'oxydation par plasma électrolytique, il est utile de connaitre **les mécanismes de claquage des diélectriques solides**.
Un diélectrique peut devenir conducteur sous l'effet d'un champ électrique suffisamment élevé. On dit alors que le claquage du diélectrique a eu lieu. Le champ électrique responsable du claquage peut être imposé de l'extérieur, ou intrinsèque comme par exemple avec une accumulation ou de piégeage de charges. La grande quantité de charges injectées dans le matériau amène à une polarisation locale provoquant une déformation du réseau et facilitant l'accumulation de grandes quantités d'énergie. A partir d'une certaine valeur du champ électrique, les charges accumulées dans le diélectrique se libèrent, et toute l'énergie stockée provoque la dégradation du matériau. La tension de claquage est définie comme la tension à partir de laquelle on observe une augmentation significative du courant circulant entre les deux électrodes. [MEL]

1.4 Les mécanismes du procédé d'oxydation par plasma électrolytique et de la croissance de la couche d'oxyde

1.4.1 Les principes physiques et chimiques du procédé

Le procédé PEO s'applique à un groupe de métaux et à ses alliages qui ont la particularité de former un oxyde naturel peu conducteur (Al, Mg, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, W, Sb, Mo, Bi). Actuellement, les alliages d'aluminium, de magnésium et de titane font l'objet d'études plus approfondies. [TIL]
Le procédé PEO appliqué à l'aluminium et à ses alliages rappelle le principe des anodisations conventionnelles telles que nous les avons décrites précédemment à la grande différence de son alimentation électrique et de la nature de son électrolyte. En effet contrairement à l'anodisation classique, les niveaux de tension et de courant utiles sont beaucoup plus élevés (5 à 20 fois plus important) et l'électrolyte est alcalin et faiblement concentré, non agressif et non polluant [MEL].
La couche obtenue est composée principalement d'une phase cristalline, d'alumine alpha (ou corindon), dure et étanche et peut être très épaisse (>100 microns).

Au début du traitement, l'oxydation de la surface du métal plongé comme anode se produit de façon similaire à l'anodisation conventionnelle. Ce procédé, consiste à exercer une différence de potentiel entre la pièce à traiter et une contre électrode.
La couche d'oxyde formée aux premiers instants du traitement résulte de la migration des ions O^{2-} /OH^{-} et Al^{3+}. La couche d'oxyde formée étanche possède une résistivité électrique très grande. Comme pour l'anodisation, on travaille le plus souvent avec une régulation de courant. De ce fait, étant donné qu'une couche résistante au courant se forme, la tension atteint rapidement une valeur suffisante pour permettre le claquage. C'est à ce moment que des micro-décharges à courte durée de vie, accompagnées d'une évolution gazeuse intense, apparaissent et se déplacent de façon

aléatoire et rapide sur la surface des pièces à traiter. [MEL] Les décharges s'amorcent ainsi de suite sur plusieurs zones afin d'avoir une couche d'oxyde qui croit de façon homogène sur toute la surface. [MEC]

Pour des tensions relativement faibles, donc au début du traitement, le système est régit par la loi de Faraday :

$$\mathbf{Q = I \times t = n \times z \times F}$$

Avec z : nombre d'électrons échangés dans la réaction, F = 96'485 C/mol, n : nombre de moles, Q : quantité de charges en Coulomb t : temps en s et I : intensité en ampère

La température atteinte au sein des décharges a été évaluée par différents auteurs de 800 à 20000 K, ce qui favorise la formation de plasma thermique et la thermolyse de l'eau $2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$. Les décharges ont tendance à être moins nombreuses, par contre leur intensité augmente. [MEC]

On peut décrire ces évolutions des décharges au cours du temps en les qualifiant d'étincelles, puis micro-arcs et arcs. Plus l'intensité des décharges est grande plus il y a risque de causer des dommages sur la pièce à traiter. [MEC]

L'enjeu principal des études menées à Nancy consiste à comprendre le mécanisme de ces décharges afin de mieux maitriser le procédé.

Il reste beaucoup d'incertitudes sur le mécanisme de croissance de la couche. Dans certaines conditions de traitement, il y a un point critique où le système entre en autorégulation : à intensité constante, la tension reste constante également, et la couche d'oxyde continue de s'accroitre à une vitesse du même ordre de grandeur. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par les différents modèles et est discuté dans le chapitre 4 sur l'étude du vieillissement de l'électrolyte.

1.4.2 Les modèles de claquage en milieu électrolytique

Ce phénomène a été peu étudié en milieu électrolytique malgré le fait qu'il soit connu depuis longtemps. Etant donné le contexte de l'anodisation, les études portent essentiellement sur le claquage anodique. Les processus de claquage dans des isolants provoqués par des contacts métalliques (milieu sec) présentent des similitudes avec les processus de claquage durant l'oxydation électrolytique : apparition d'étincelles lumineuses, dommages provoqués par la décharge sous forme de pores et de microfissures etc.

La similitude s'arrête là, car le claquage en milieu électrolytique présente des caractéristiques et des particularités difficilement comparables :

- Réactions électrochimiques à la surface des électrodes et des surfaces d'oxydes isolantes.
- L'interface évolue à cause du développement de la couche d'oxyde.

- Les espèces ioniques qui constituent la couche d'oxyde entrent et sortent de la couche en permanence.
- Des évolutions gazeuses à cause de l'électrolyse de l'eau et de l'hydrolyse de l'eau se produisent aux interfaces oxyde-électrolyte.

Nous allons passer en revue les principaux modèles de claquage en milieu électrolytique qui sont susceptibles d'expliquer les mécanismes de claquage dans le procédé d'oxydation par plasma électrolytique.

- Modèle de l'avalanche électronique :

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

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

- Modèle d'une décharge en milieu gazeux dans les micropores de la couche d'oxyde :

Un deuxième modèle considère que chaque micro décharge correspond à une décharge gazeuse qui se produit dans les micropores de la couche d'oxyde. Magurova et Timoshenko ont assimilé ces décharges à une décharge couronne de type pointe-plan où l'interface bulle de gaz-électrolyte joue le rôle du plan et le fond du pore joue le rôle de la pointe. [TIL] [TIM]

- Modèle de la décharge luminescente de contact :

Dans ce troisième modèle, l'initiation de la décharge serait due à l'émission d'électrons de la surface de l'électrolyte dans la phase gazeuse plutôt que due au claquage du film diélectrique. Sous l'effet du fort champ électrique, certains électrons libres peuvent apparaître à l'interface oxyde-électrolyte par ionisation des anions et des molécules d'eau. Ces électrons participent à des séries de réactions avec l'eau pour former de l'oxygène et de l'hydrogène assurant ainsi les conditions nécessaires pour maintenir une enveloppe de gaz autour de la couche d'oxyde offrant un environnement de décharges stable. [HIC] [YER]

Durant cette étape, le gaz serait principalement de l'oxygène qui peut être produit soit par des réactions électrochimiques, soit par la dissociation de l'eau produite par le plasma. [TIL]

- Modèle hybride [HUS] qui reprend deux types de phénomènes :

- Décharges à l'interface métal oxyde : avalanche électronique : claquage de la couche d'oxyde qui provoque des canaux de fusion. L'élément est éjecté depuis l'interface substrat/couche vers la surface de la couche. Et est rapidement refroidi par l'électrolyte
- Claquage des gaz dans les micropores de la couche d'oxyde : le premier type de décharge se produit dans les petits trous en surface. Le deuxième type de décharge se développe dans les micropores relativement profonds.

Tous ces modèles restent à démontrer et les phénomènes complexes qui permettent au plasma de se créer pourraient être une combinaison de ces différentes hypothèses.

1.4.3 Les propriétés des couches d'oxyde

Les couches formées par oxydation par plasma électrolytique se subdivisent en deux sous-couches :

- Une couche superficielle très poreuse, constituée d'alumine γ avec de l'alumine amorphe et riche en éléments électrolytiques, surtout en silicium.
- Une couche interne dense caractérisée par une structure compacte. Elle est constituée d'un mélange d'alumine α et d'alumine γ, quelques traces de l'alliage à traiter, mais aussi des espèces de l'électrolyte. Elle possède de bonnes propriétés mécaniques et une bonne adhérence avec le substrat. Cette couche est formée dans des conditions de températures élevées. [MEL]

La figure 3 ci-après montre les deux parties de la couche :

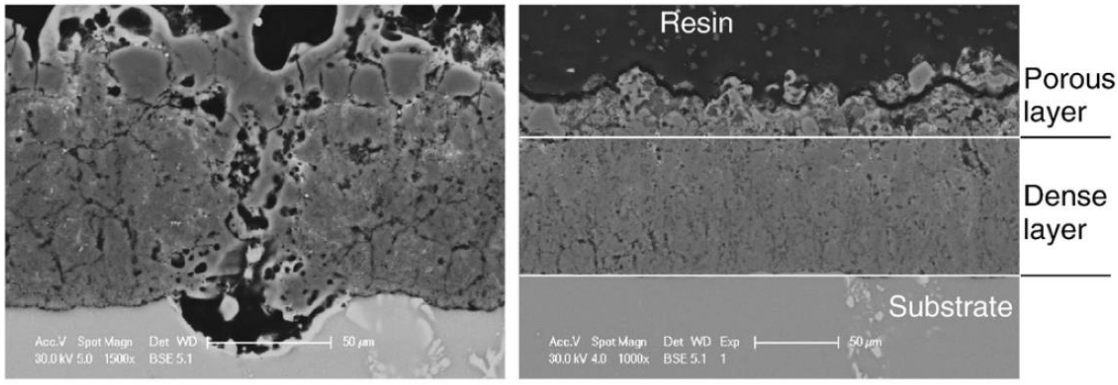


Figure 3 : *Mise en évidence des deux parties de la couche d'oxyde (100+/- 20 µm) sur un substrat d'alliage d'aluminium [MEL2]*

Ces couches peuvent être épaisses (100µm) et sont composées d'alumine alpha (ou corindon), phase cristalline qui a une grande dureté et qui est étanche.

Les principes physiques et chimiques conservent encore beaucoup d'incertitudes. Il est utile d'essayer d'isoler certains paramètres pour améliorer la répétabilité et de faciliter la compréhension des phénomènes.

Pour cela, deux paramètres distincts sont étudiés dans ce rapport, l'influence de l'état de surface de la pièce et l'influence du vieillissement du bain.

1.5 Les objectifs scientifiques de l'étude

Il existe très peu d'articles scientifiques qui ont abordé ces deux sujets.

Concernant l'état de surface, un article sur son influence sur la PEO sur un alliage de magnésium en fait part. [YOO]. Dans cet article, l'épaisseur de la couche reste constante, par contre la résistance à la corrosion diminue fortement quand l'échantillon est rugueux. A noter toutefois, que l'auteur se base sur des épaisseurs de l'ordre de grandeur de 1µm, épaisseur faible pour des applications sur des alliages en aluminium.

Pour le vieillissement, Flore Jaspard Mecuson [MEC] a fait quelques tests mettant en évidence une influence de l'état de surface. Elle montre que le bain vieillit rapidement, et qu'il reste stable ensuite : 100 échantillons ont été traités. Les couches d'oxydes créées possèdent des épaisseurs de plus en plus grandes pour le même temps de traitement. Les parties supérieures des couches seraient de plus en plus riches en éléments du bain.

L'objectif de ce mémoire est de continuer ces tests afin de mieux comprendre les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors du procédé d'oxydation par plasma électrolytique.

Chapitre 2 : Considérations expérimentales et techniques de caractérisation

2.1 Introduction

Avant de présenter les résultats de cette étude, il nous a semblé judicieux de fournir au lecteur quelques repères d'ordre expérimental sur la manière dont ont été menées les investigations au cours de ce travail. Nous présentons tout d'abord les différents éléments constitutifs de l'installation expérimentale dédiée aux traitements d'oxydation par plasma électrolytique (PEO). Nous décrivons ensuite les moyens d'investigation que nous avons mis en œuvre. Pour cela, nous marquons une distinction entre les techniques de diagnostic en temps-réel du procédé (diagnostic électrique et caméra rapide), les techniques d'analyse chimique du bain électrolytique (Mesure de pH, conductimétrie, dosage chimique) et celles permettant la caractérisation morphologique et élémentaire des couches d'oxydes ainsi élaborées après traitement (prise de masse, microscopie optique et électronique à balayage, rugosimétrie, et analyse chimique par EDX).

2.1.1 Description générale de l'installation

La figure 4 présente de manière schématique le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les traitements PEO. Il se compose de quatre éléments principaux :

- Un générateur de courant alimentant des électrodes. L'échantillon à traiter est connecté à l'anode et les deux contre-électrodes métalliques (positionnées autour de l'échantillon) sont reliées à la cathode.
- Une cuve de traitement en PVC d'une contenance utile de 20 L est remplie d'un électrolyte dans lequel plongent les électrodes. Les faces latérales de la cuve sont en verre permettant une observation de l'échantillon au cours du traitement.
- Un système de régulation de température permet d'éviter une élévation excessive de la température du bain électrolytique. Pour cela une pompe hydraulique permet de faire circuler l'électrolyte dans un circuit fermé entre la cuve et un échangeur relié à un réseau secondaire, et dans lequel circule l'électrolyte. Ce dernier est mis en mouvement par une pompe. La mise en circulation de l'électrolyte permet aussi l'homogénéisation de sa composition.
- Une station de pilotage (ordinateur avec une carte d'acquisition et une liaison RS232) permettant à la fois de commander le générateur électrique et de recueillir les signaux électriques (tension/intensité) au cours du traitement par le procédé PEO.

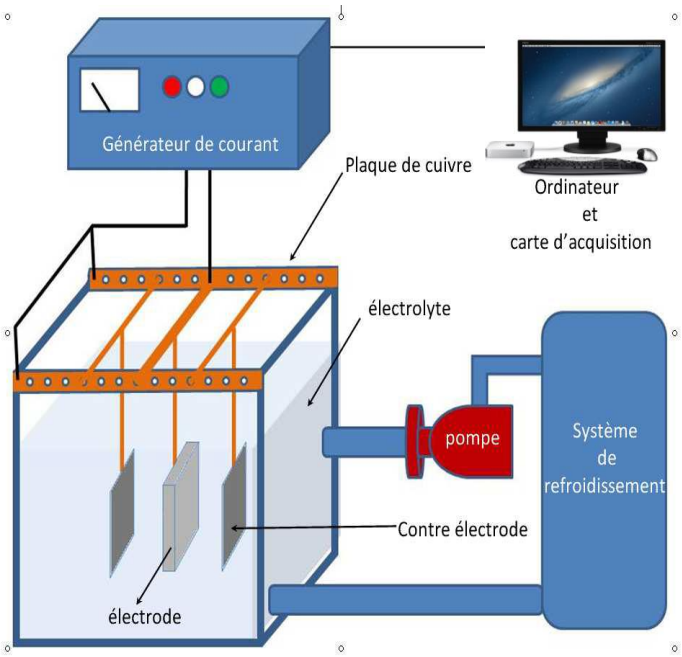


Figure 4 : *Représentation schématique de l'installation expérimentale utilisée pour réaliser les traitements d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) [MEL]*

2.1.2 Description spécifique du générateur électrique

Le générateur électrique utilisé a été développé par la société Ceratronic. Il fonctionne en mode galvanostatique, c'est-à-dire que la forme du courant est maintenue constante sur toute la durée d'un traitement. Outre la possibilité d'imposer un courant pulsé bipolaire aux électrodes, l'intérêt principal de ce générateur réside dans la variété des formes de courant pouvant être générées par l'expérimentateur. Pour cela, il ajuste l'amplitude des courants anodique (I_p) et cathodique (I_n) ainsi que les paramètres temporels d'une période (T_1 àT_8) tels qu'ils sont définis sur le chronogramme théorique de la figure 5a ci-dessous. A travers ces ajustements il est possible de définir le paramètre $R = Q_p / Q_n$ comme le rapport des quantités de charges anodiques et cathodiques et dont Mécuson et al rappelle l'importance sur le procédé PEO [MEC2]. La densité de courant J_p ($A.dm^{-2}$) telle que nous l'utilisons dans l'ensemble du rapport correspond à l'amplitude positive du courant rapporté à la surface totale de l'échantillon. La figure.5b ci-dessous présente à titre d'exemple un signal de courant réellement enregistré depuis l'ordinateur.

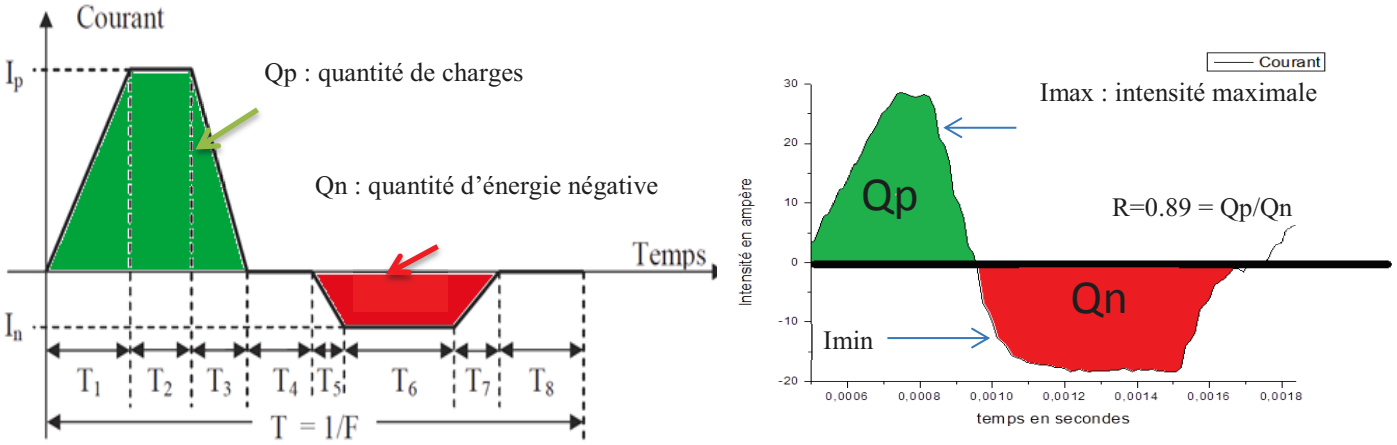


Figure 5 *: (a) Représentation schématique de la forme du signal de courant imposé aux électrode sur une période et (b) signal de courant réellement enregistré sur une période avec F = 750Hz, T_1=23 %, T_2= 10 %, T_3 =8 %, T_4= 2 %, T_5 =8 %, T_6= 40 %, T_7= 8 %, T_8 = 1%, I_{max} =30 A, J_p =76 A/dm^2 et R = 0.89.*

2.1.3 Description des paramètres opératoires de traitement

Sur la base des travaux antérieurs qui ont abouti à l'optimisation du procédé PEO sur les alliages d'aluminium, nous avons pu fixer les paramètres opératoires de traitement, récapitulés dans le tableau 1.

Tableau 1 *: Liste des paramètres opératoires du traitement PEO maintenus constant au cours de cette étude*

Paramètres	Choix/Valeur
Echantillon à traiter	Al 2214/ forme rectangulaire / 50x30x6 mm^3
Matériau contre électrode	Titane/ rectangulaire/ 200 X 200 X 1 mm^3
Distance anode-contre électrode	55mm
Composition de l'électrolyte	Na_2SiO_3 1,65g/L + KOH 1g/L + eau déminéralisée
Fréquence du signal	750Hz
R=Qp/Qn	R= Q_p/Q_n=0.89
Forme du signal	T_1 23%, T_2 10%, T_3 8%, T_4 2%, T_5 8%, T_6 40%, T_7 8%, T_8 1%
Densité de courant maximale	Jp = 76A/dm^2 ou 25A/dm^2
Intensité positive et négative	I_p = 30A ou 20A et I_n= Imin -20A ou -7A
Temps de traitement	8min, 20 min ou 1H
Température du bain	Entre 15 et 25°C

2.2 Matériaux utilisés

Le matériau traité est un alliage d'aluminium de grade Al 2214 dont la composition élémentaire est donnée dans le tableau 2.. Ils se présentent tous sous la forme de parallélépipèdes de côtes 30 x 50 x 6 mm^3.

Tableau 2 : *Composition de l'alliage d'aluminium, Al 2214*

Elément	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr
(wt %)	base	3,9-5	0,2-0,8	0,4-1,2	0,3	0,5-1,2	0,25	0,15	0,1

Notons que le matériau utilisé pour les contre-électrodes est un alliage de titane qui permet d'éviter une oxydation trop rapide en surface et de provoquer une pollution du bain électrolytique.

2.3 Diagnostic du procédé en temps réel

2.3.1 Diagnostic électrique

Les valeurs de tension et de courant sont enregistrées au cours du traitement grâce à une carte d'acquisition (Keithley KPCI 3102) pilotée par un ordinateur. A partir de leur enregistrement, il est possible de représenter l'évolution des tensions et courants crêtes (positifs et négatifs) en fonction du temps de traitement telle que le montre la figure 6. Par ailleurs, cette figure met clairement en évidence le régime galvanostatique du traitement. En effet les tensions crêtes V_p et V_n s'adaptent en permanence afin de maintenir les courants crêtes I_p et I_n constants au cours du traitement. De plus, phénomène remarquable sur cette figure, la tension crête positive V_p chute brusquement au cours du traitement. A 12 min, elle passe de 790 V à 700 V). Comme cela a été reporté dans la littérature sur l'influence du rapport des quantités de charges électriques positives sur négatives ($R = Q_p / Q_n$) sur l'efficacité du procédé PEO, ce phénomène se produit lorsque $R < 1$ et s'accompagne d'une activation des mécanismes de l'oxydation.

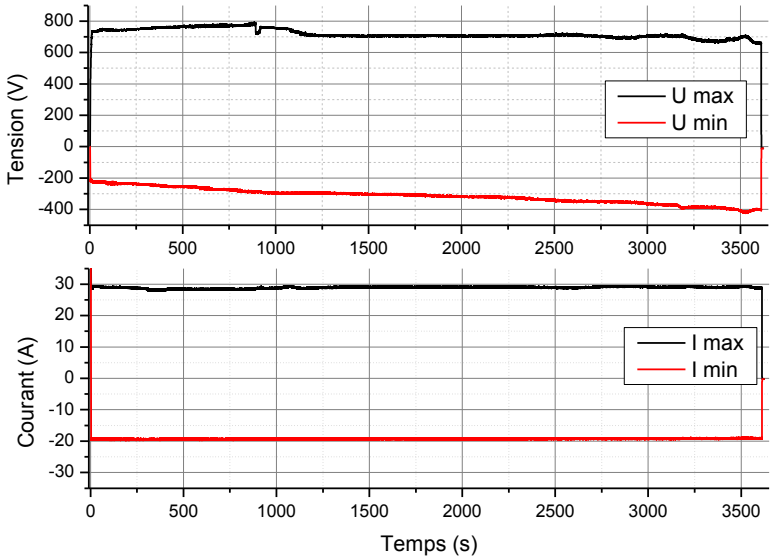


Figure 6 *: Exemple d'évolution de la tension (V_p ouU max et V_n ou Umin) et du courant (I_p ou Imax et I_n ou Imin) crête en fonction du temps de traitement en régime galvanostatique*

2.3.2 Diagnostic optique par imagerie rapide

Les micro-décharges générées lors du traitement PEO sont des phénomènes lumineux aléatoires, de petite taille (< 1 mm^2 de surface) et de courte durée de vie (< 50 µs). Dans ces conditions l'imagerie ultra-rapide offre de nombreuses possibilités de par sa rapidité et sa résolution spatiale. Une analyse détaillée des images enregistrées permet de comptabiliser les micro-décharges, de les localiser à la surface de l'échantillon, de les classer selon leurs tailles, leurs durées de vie, et parfois même de suivre leurs trajectoires.

La figure 7a présente schématiquement l'installation expérimentale permettant de mener les mesures de caméra rapide. La figure 7b est une photographie de cette installation. Une caméra rapide (modèle Photron Fastcam SA1.1) est positionnée devant un des hublots transparents de la cuve et face à l'échantillon. Cette caméra possède une fréquence d'acquisition qui s'échelonne entre 24 et 1 000 000 images/s avec respectivement une résolution entre 1024 x 2014 pixels et 64 x 16 pixels. La caméra est également équipée d'un objectif photographique d'une distance focale de 50 mm et d'une ouverture numérique de 1.2 permettant de capter le plus de lumière possible.

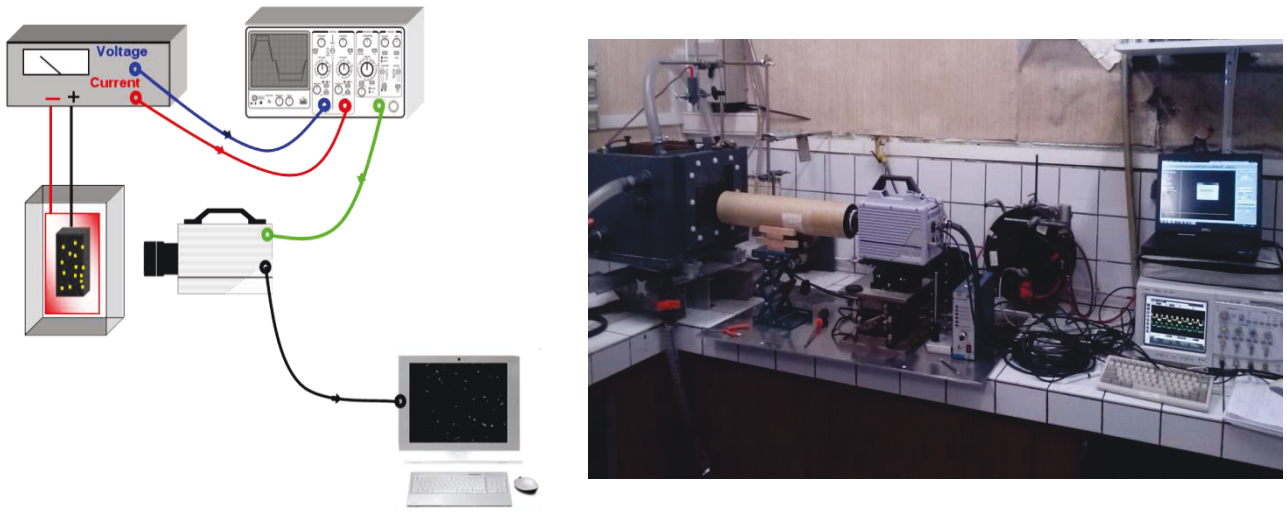


***Figure** 7 : Représentation schématique et photographie de l'installation d'imagerie rapide*

Pour toutes les mesures réalisées au cours de ce travail, la fréquence d'acquisition des images a été fixée à 125000 images/s, soit une résolution temporelle de 8 µs. Dans ces conditions de rapidité de l'acquisition, la résolution maximale de l'objet filmé est de 272 x 64 pixels correspondant à une surface de 300 mm^2. Un film, d'une durée de 100 ms, est réalisé toutes les 5 minutes de traitement. Un oscilloscope (1 GHz), connecté à la fois au générateur et à la caméra permet le déclenchement automatique de la caméra à partir d'un front montant du courant. De cette manière l'enregistrement des films est synchronisé avec celui des signaux électriques. Notons également que la principale difficulté de ces mesures réside dans le volume considérable d'images à analyser (7.5 10^6 images pendant 1 minute à 125000 images/s contre 1440 pendant 1 minute à 24 images/s). Pour contourner cette difficulté, un programme informatique développé au sein de l'équipe ESPRITS a été utilisé pour automatiser l'analyse des images des films et remonter ainsi aux caractéristiques des micro-décharges. L'algorithme de détection des phénomènes lumineux est basé sur la recherche des pixels dont l'intensité lumineuse excède une certaine valeur seuil (bruit de fond).

2.4 Analyse chimique du bain électrolytique

Le suivi du bain électrolytique est effectué à l'aide d'un conductimètre dont la plage de mesure s'étend de 0.1µS/cm à 100mS/cm et une résolution dépendant de la valeur de conductivité.

Certaines analyses chimiques ont été sous-traitées au service central d'analyses du CNRS à Vernaison. La méthode utilisée est la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES). La spectrométrie d'émission atomique est une technique d'analyse permettant de doser avec une grande précision la teneur d'une grande partie des éléments du tableau périodique Elle peut être

réalisée sur des échantillons liquides, solides, organiques ou non. Un plasma d'argon (environ 10 000 K) échange son énergie avec les atomes présents dans la solution. En retournant à un état moins énergétique (désexcitation), ces atomes émettent des radiations de longueur d'onde caractéristiques de l'élément.

2.5 Caractérisation des couches d'oxyde élaborées

2.5.1 Mesure de rugosité et surfométrie

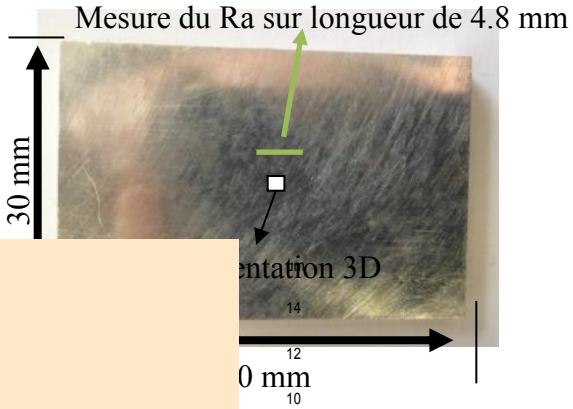
Les mesures de rugosité ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre SURFASCAN 3S dont le principe repose sur l'enregistrement des variations de hauteur (dénivelé) d'un palpeur qui balaie par contact mécanique la surface de l'échantillon (surface sondée 2 x 2 mm^2). La figure 8 présente une photographie du palpeur positionné sur la surface d'un échantillon d'aluminium non-traité et volontairement très rugueux (obtenu après fraisage). La résolution latérale selon la direction x et y est de 4 µm. La résolution en altitude, selon la direction z, est de 100 nm.

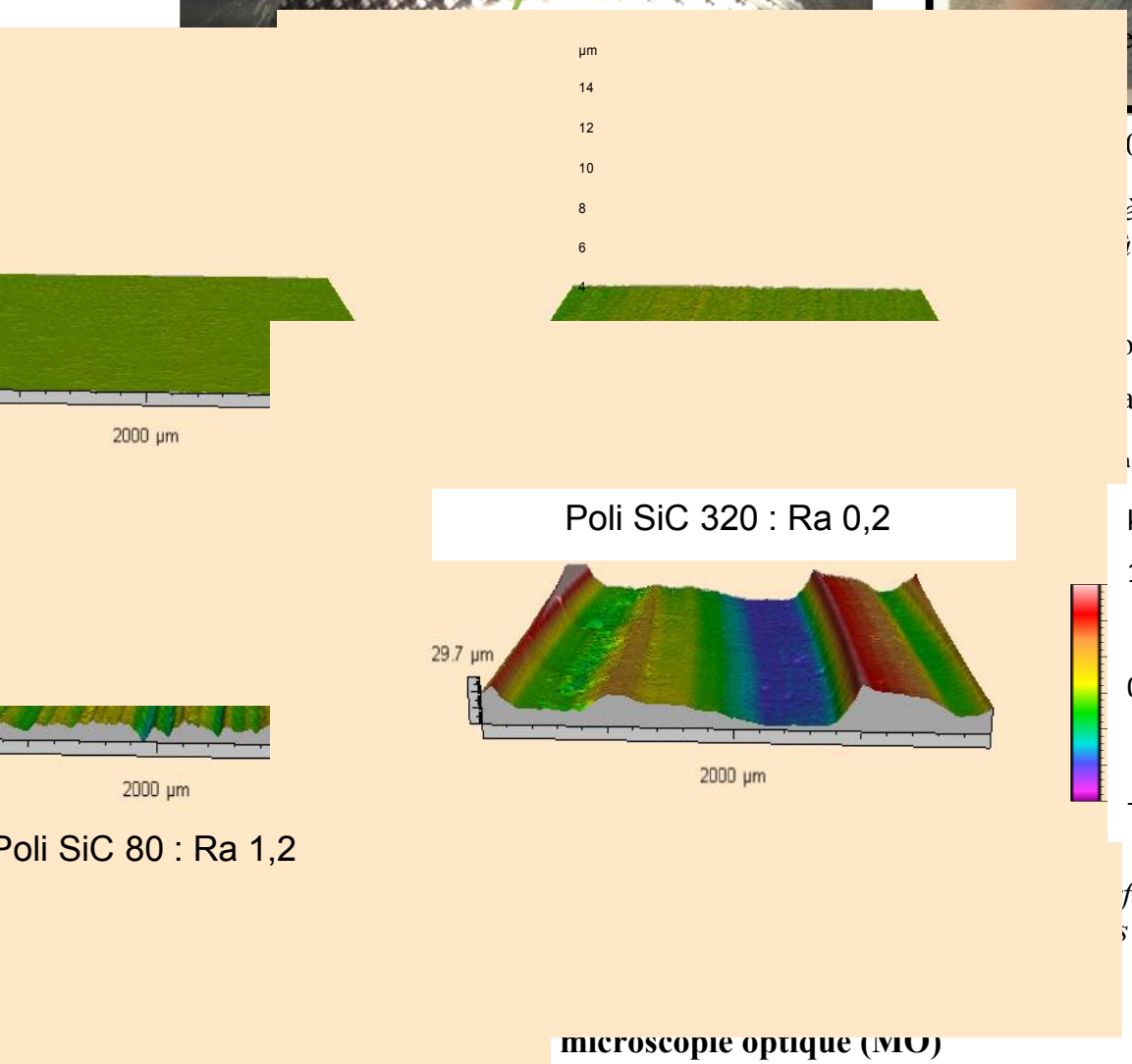
A partir des variations de hauteur enregistrées sur un profil linéaire ou sur une surface, une très grande variété de paramètres de rugosité peut être déterminée. Dans le cadre de notre étude, nous avons décidé, pour caractériser le niveau de rugosité d'un matériau, de considérer uniquement le paramètre R_a (µm). Il est le plus utilisé et se définit comme la moyenne arithmétique des écarts à la hauteur moyenne. Plus il est élevé et plus la surface analysée est rugueuse.

Dans notre cas, ce paramètre est directement calculé grâce au logiciel de traitement de données *Mountain Map.*

Vue de profil

Vue de dessus





ntation 3D

0 mm

ès rugueux (R_a > 3µm).
l'échelle) d'un profil

ountain Map permet de
ace sondée telle que le
> 3 µm)

face (2 x 2 mm) d'un
s reconstruction par le

microscopie optique (MO)

Les observations par microscopie optique des échantillons traités ont eu pour but d'identifier la morphologie des couches d'oxydes formées et d'en évaluer l'épaisseur. Le microscope est couplé à un logiciel d'analyse d'images (AnalySIS) qui permet de réaliser les mesures d'épaisseur sur la tranche des échantillons (observation selon une coupe transverse). Préalablement aux observations, les échantillons sont découpés selon le schéma explicatif de la figure 10. Ils sont ensuite enrobés à froid et sous vide à l'aide d'une résine époxy afin d'assurer la cohésion de la couche sur le substrat lors du polissage mécanique. Ce dernier est effectué avec un jeu successifs de papiers abrasifs en carbure de silicium jusqu'à obtenir une surface dite« poli-miroir » c'est-à-dire une surface exempt de rayure.Il est important de rappeler ici que chaque valeur d'épaisseur

qui est donnée dans la suite de ce rapport correspond à une moyenne calculée sur un lot de 6 mesures espacées chacune de 30 µm telle que le montre la figure 10.

Il est important de rappeler ici que chaque valeur d'épaisseur qui est donnée dans la suite de ce rapport correspond à une moyenne calculée sur un lot de 6 mesures espacées chacune de 30 µm telle que le montre la figure 10.

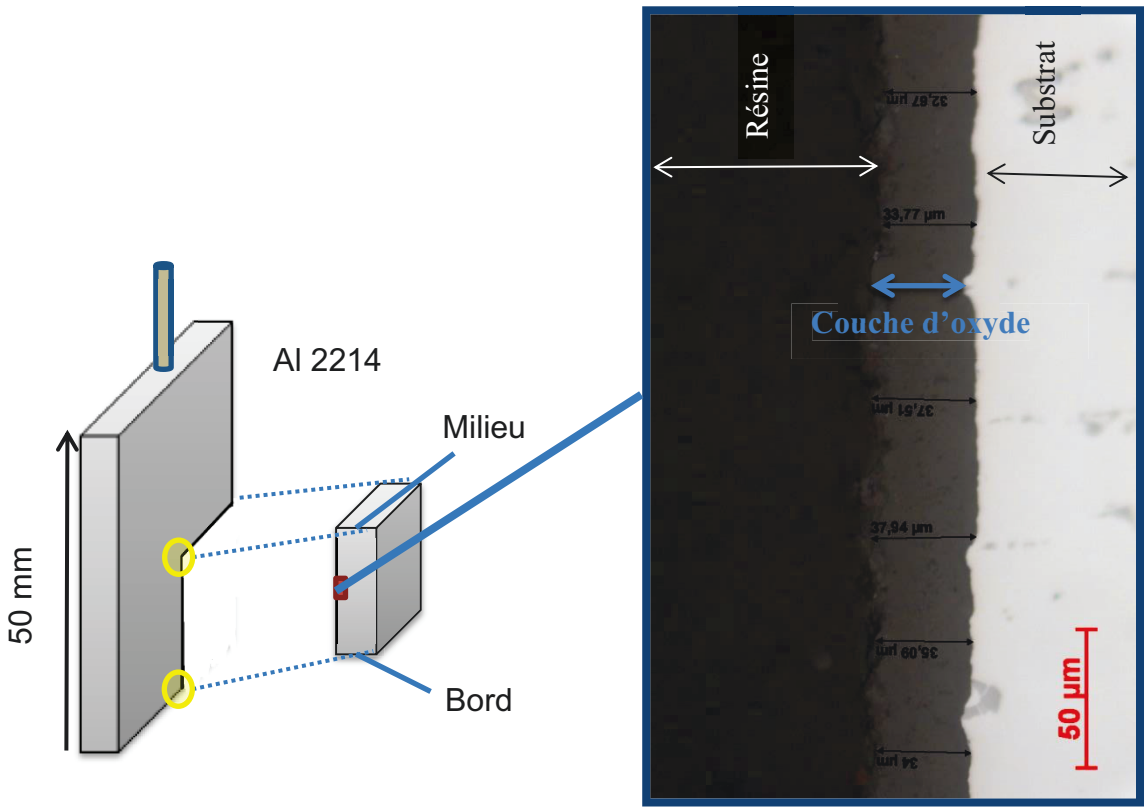


Figure 10 *: Prélèvement d'une partie de l'échantillon traité par PEO. Micrographie optique en coupe transverse de la couche d'oxyde formée. (Échantillon traité 20min, densité de courant maximale 76A/dm²).*

2.5.3 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un microscope Philips XLS 30 FEG. En complément à la microscopie optique, la microscopie électronique nous a permis de distinguer, à plus fort grossissement, les différentes couches formées et la présence de défauts de petites tailles (porosité, canaux de décharge). Avec cette technique, certains échantillons ont été observés en coupe transverse ce qui a également permis de réaliser des mesures d'épaisseur. Dans ce cas, le mode de détection des électrons rétrodiffusés (BSE – Back Scattered Electrons) a été privilégié avec une tension d'accélération des électrons entre 20 et 25 kV. D'autres échantillons ont été observés en surface afin d'accéder à la topologie

de la couche d'oxyde. Dans ce dernier cas, c'est le mode de détection en électrons secondaires (SE – Secondary Electrons) qui a été choisi avec une tension d'accélération de 2 ou 5 kV.

Pour illustrer la contribution de la microscopie électronique à balayage dans l'observation des couches d'oxydes, la figure 11 présente, à différents grossissements, les micrographies de surface enregistrées au bord d'un échantillon traité par le procédé PEO. Tout d'abord, ces clichés permettent de se rendre compte de la topologie de l'extrême surface et de son aspect rugueux prononcé qui est caractéristique d'une couche d'oxyde formée par le procédé PEO. De plus, à fort grandissement, ces mêmes clichés permettent de distinguer la présence de 2 structures distinctes, l'une avec un aspect spongieux et l'autre avec un aspect plus lisse et compact. La littérature montre que cette morphologie particulière est typique de couches élaborées sous le régime d'autorégulation tel que celui-ci a été défini par Mécuson [MEC].

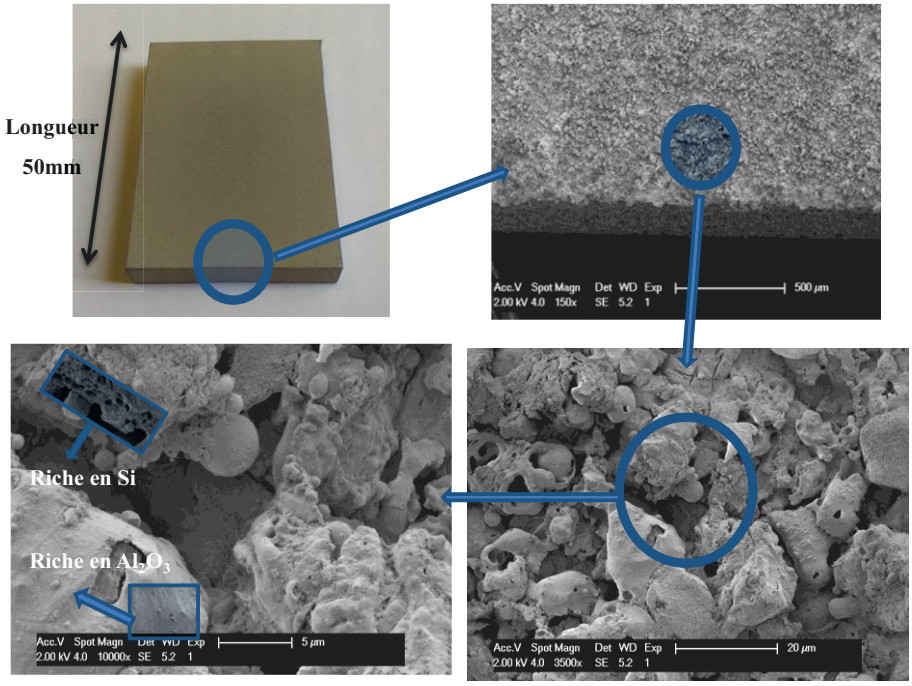


Figure 11 *: Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) enregistrés en mode électrons secondaires, en surface et au bord d'un échantillon traité par le procédé PEO sous un régime d'autorégulation* $R = Q_p/Q_n < 1$*, temps de traitement 1H ;* $J_p = 76\ A/dm^2$

La figure 12 est un exemple de cliché en mode BSE. Cette image est caractéristique d''un régime d'autorégulation avec la présence d'une coche dense, et en surface, une couche poreuse.

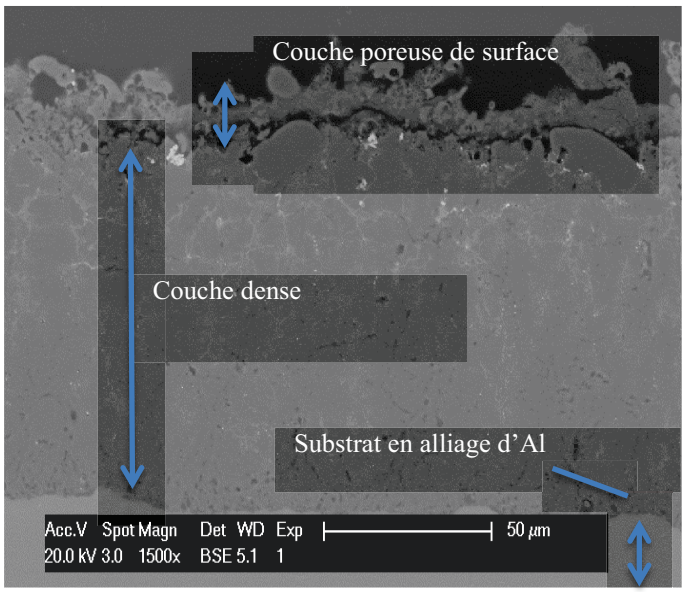


Figure 12 *: Cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) enregistré en mode BSE, en coupe transverse et au bord d'un échantillon traité par le procédé PEO sous un régime d'autorégulation* $R = Q_p/Q_n < 1$*, temps de traitement 1H ;* $J_p = 76A/dm^2$

2.5.4 Analyse chimique des éléments de la couche d'oxyde

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est également équipé d'un système d'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray) dont le principe repose sur la détection des photons X émis par le matériau consécutivement à son bombardement électronique. L'énergie des photons X étant caractéristique des éléments chimiques présents dans la matière, cette technique permet de déterminer de manière qualitative la composition chimique des couches d'oxydes élaborées par le procédé PEO. A titre d'exemple les figures 13a et 13b présentent les spectres EDX réalisés séparément sur une structure spongieuse et l'autre compacte que nous avons observé précédemment à la figure 11. Les spectres EDX révèlent la présence importante d'oxygène et d'aluminium correspondant sans surprise à l'oxyde d'aluminium Al_2O_3. En revanche les spectres montrent une teneur plus élevée de silicium dans la structure spongieuse que dans la structure compacte. Sur ce point la littérature s'accorde sur le fait que cet élément provient du métasilicate Na_2SiO_3 dissout dans le bain électrolytique.

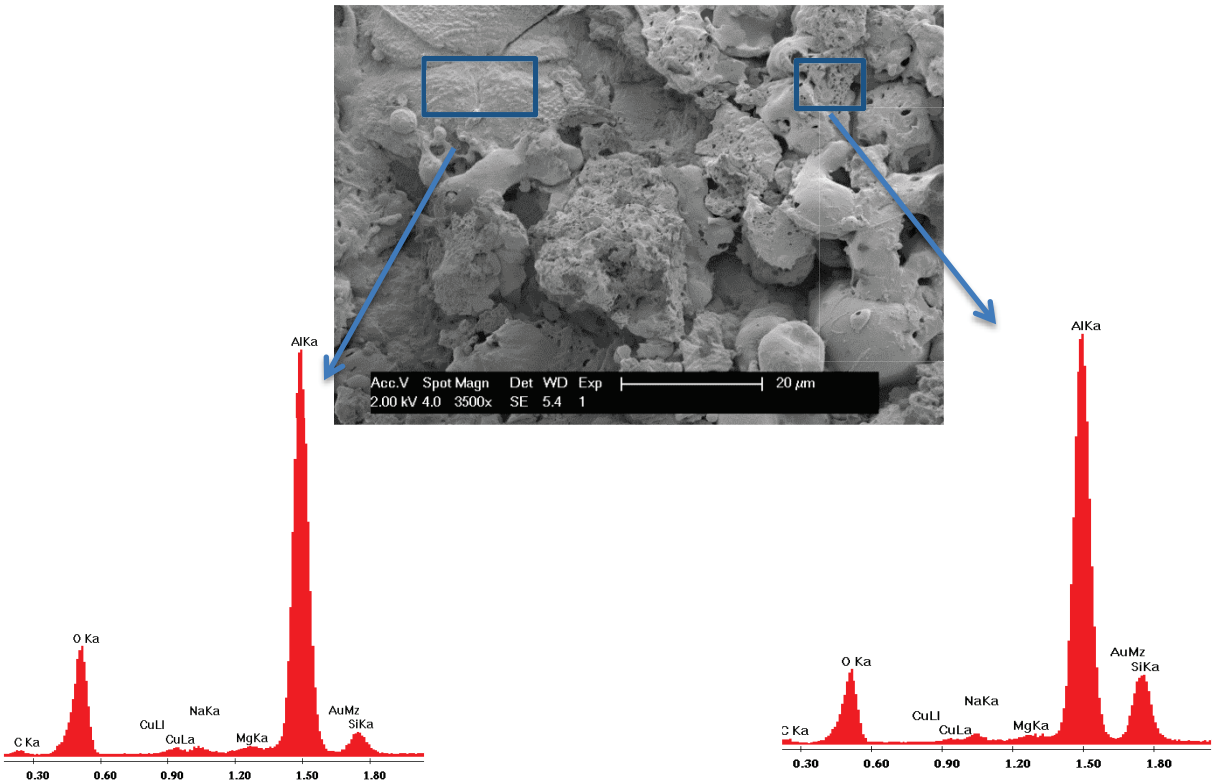


Figure 13 : *A gauche, spectre EDX obtenu sur une structure compact et e. A droite, spectre EDX obtenu sur une structure spongieuse. (Echantillon traité 1H, J_p 76 A/dm²)*

Chapitre 3 : Influence de l'état de surface sur le procédé PEO

3.1 Introduction

L'état de surface initial du matériau est un paramètre dont l'influence n'est pas prise en compte par les chercheurs du domaine du traitement PEO. Aujourd'hui, bien que cet aspect pose une problématique évidente à l'échelle industrielle, à savoir la nécessité ou non d'une étape de prétraitement des pièces métalliques (nettoyage, usinage de finition), les études portant sur ce sujet restent marginales. Certains auteurs s'accordent sur le fait que la propreté de la surface (trace d'huile d'usinage, poussières…) n'a aucune influence sur le procédé PEO et donc sur les propriétés finales des couches d'oxyde formées [MAL] [YER] [MEC]. Seul Bongyoung Yoo montre un effet non négligeable de la rugosité initiale sur la morphologie des couches d'oxyde formées par le procédé PEO [YOO]. Dans ce contexte, nous avons proposé de confirmer ou d'infirmer ce résultat en menant une étude systématique sur l'influence de la rugosité initiale du matériau sur l'efficacité du traitement PEO.

3.2 Préparation des échantillons avant traitement PEO

Avant de procéder aux traitements d'oxydation par PEO, différents niveaux de rugosités ont été générés à la surface des échantillons. Pour chaque échantillon préparé, le paramètre de rugosité R_a a été déterminé. On notera par $R_{a,ini}$ le paramètre de rugosité obtenu à l'issue de la préparation de surface, préalablement au traitement d'oxydation PEO. Deux techniques de préparation de surface ont été mises en œuvre. Les niveaux de rugosité obtenus se rapprochent de ceux que l'on trouve à l'échelle industrielle lorsque les matériaux sont mis en forme par laminage ou extrusion et usinés par tournage ou fraisage.

- Un polissage mécanique a été réalisé sur la surface à l'aide de papiers en carbure de silicium (SiC) avec des tailles de grains différentes (niveau de rugosité faible et intermédiaire).
- Un fraisage mécanique de la surface des échantillons (niveau de élevé).

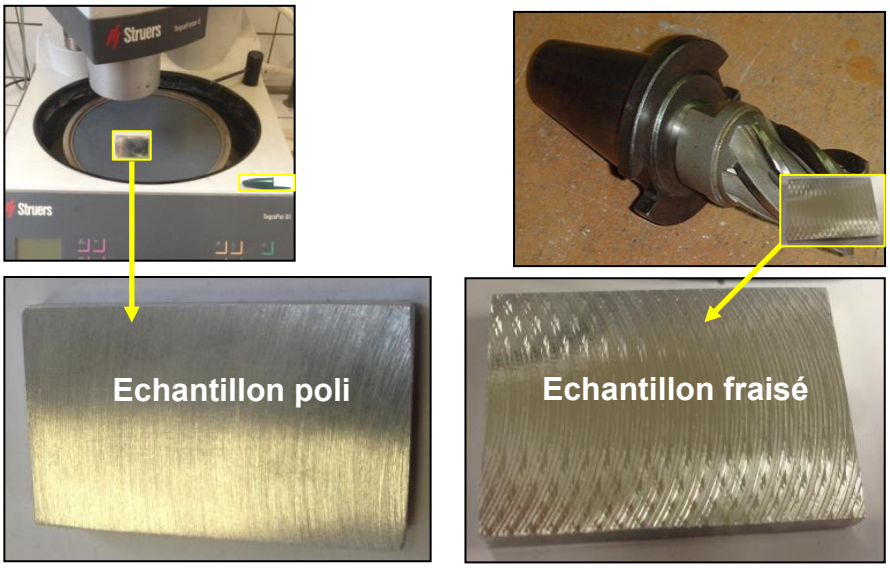
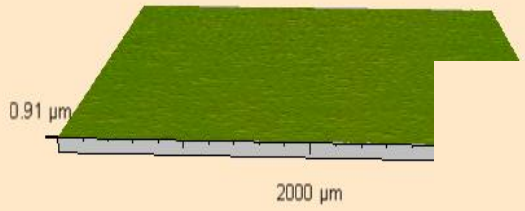


Figure 14 *: Equipement et outillage nécessaires à la préparation de surface des échantillons avant le traitement PEO. A gauche, le polissage mécanique permettant de générer une rugosité faible (R_a < 1). A droite, le fraisage mécanique permettant de l'obtention d'une rugosité élevée (R_a > 3)*

Ces deux méthodes de préparation de surface permettent d'avoir des $R_{a,ini}$ allant de 0.05µm pour le niveau de rugosité le plus faible jusqu'à 3 µm pour le niveau le plus élevé. Le tableau 3 résume l'ensemble des échantillons ainsi préparés.

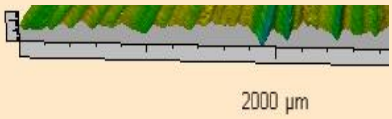
Tableau 3: *Paramètres de rugosité $R_{a,ini}$ obtenus à partir de différentes méthodes de préparation de la surface des échantillons.*

Méthode	Rugosité $R_{a,ini}$ (µm)
Polissage / Papier SiC 4000	0,05
Polissage / Papier SiC 320	0,2
Polissage / Papier SiC 80	1,2
Fraisage	3

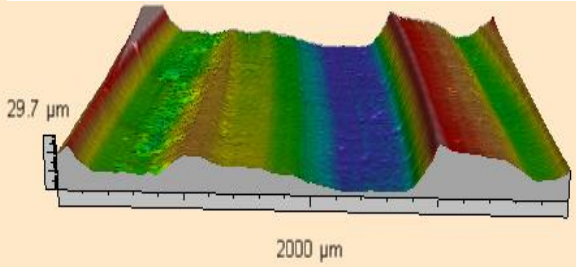


Poli SiC 4000 : $R_{a,ini}$ 0,05

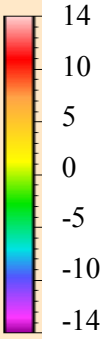
Poli SiC 320 : $R_{a,ini}$ 0,2



Poli SiC 80 : $R_{a,ini}$ 1,2



Fraisage: $R_{a,ini}$ > 3



cacité du traitement d'oxydation par PEO a été étudiée sous différentes conditions expérimentales. En particulier il nous a semblé pertinent de savoir dans quelle mesure l'influence de la rugosité (s'il y a) pouvait être sensible au temps de traitement *t* (min) et à la densité de courant J_p ($A.dm^{-2}$). Nous avons choisi de faire varier précisément ces deux paramètres opératoires car les études antérieures (voir chapitre 1) ont démontré leur importance en termes de qualité des couches élaborées. Deux temps de traitement ont été considérés, l'un avant le régime d'autorégulation (régime d'arcs) [Mec] pour t = 8 min et l'autre après pour t = 20 min. Deux densités de courant ont également été testées, l'une faible pour J_p = 25 $A.dm^{-2}$ et l'autre élevée pour J_p = 76 $A.dm^{-2}$. Les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 résument les traitements réalisés au cours de cette étude.

***Tableau 4.1** : Conditions expérimentales utilisées pour mettre en évidence une éventuelle influence de la rugosité initiale du matériau sur l'efficacité du traitement PEO dans le cas d'un traitement long (t = 20 min) et d'une densité de courant élevée (J_p = 76 A/dm^2).*

Méthode de préparation de surface	$R_{a,ini}$ (µm)	Temps de traitement	Densité du courant maximale
Fraisage	3	**20 min**	**76 A/dm2**
Polissage Papier SiC 80	1,2		
Polissage Papier SiC	0,2		
Polissage Papier SiC	0,05		

***Tableau 4.2 :** Conditions expérimentales utilisées pour mettre en évidence une éventuelle influence de la rugosité initiale du matériau sur l'efficacité du traitement PEO dans le cas d'un traitement court (t = 8 min) et d'une densité de courant élevée (J_p = 76 A/dm^2).*

Méthode de préparation de surface	$R_{a,ini}$ (µm)	Temps de traitement	Densité du courant maximale
Fraisage	3	**8 min**	**76 A.dm-^{2}**
Polissage Papier SiC 4000	0,05		

***Tableau 4.3 :** Conditions expérimentales utilisées pour mettre en évidence une éventuelle influence de la rugosité initiale du matériau sur l'efficacité du traitement PEO dans le cas d'un traitement long (t = 20 min) et d'une densité de courant faible (J_p = 25 A/dm^2).*

Méthode de préparation de surface	$R_{a,ini}$ (µm)	Temps de traitement	Densité du courant maximale
Fraisage	3	**20min**	**25 A/dm^2**
Polissage Papier SiC 4000	0,05		

3.4 Résultats expérimentaux et discussion

3.4.1 Apparition du régime d'autorégulation

Pour chacun des traitements réalisés, les signaux électriques (tension et courant) ont été enregistrés selon le protocole défini dans le chapitre 2. Nous nous sommes particulièrement focalisés sur l'évolution de la tension crête positive V_p (V) car elle permet de dater le passage d'un régime d'oxydation avec arcs électriques à un régime dit d'autorégulation caractérisé par des micro-décharges de faible intensité. Comme cela a été expliqué dans les chapitres précédents, une baisse plus ou moins rapide de cette tension traduit ce changement de régime. Notons par t_{ap} (min)

le temps d'apparition du régime d'autorégulation. La figure 16 présente l'évolution de la tension crête positive en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de la rugosité initiale et sous différentes conditions opératoires du traitement PEO. Elle montre que le régime d'autorégulation apparaît autour de 14 min pour la condition de traitement la plus sévère (t = 20 min et J_p = 76 A/dm^2). Par ailleurs, le passage dans ce nouveau régime de traitement semble arriver plus tôt pour l'échantillon présentant la rugosité initiale la plus faible, t_{ap} = 13 min 40 s, que pour celui présentant la rugosité initiale la plus élevée, t_{ap} = 14 min 50 s. Il est à noter que le régime d'autorégulation n'apparaît pas dans le cas de traitements courts, t = 8 min et/ou avec une densité de courant faible, J_p = 25 A/dm^2.

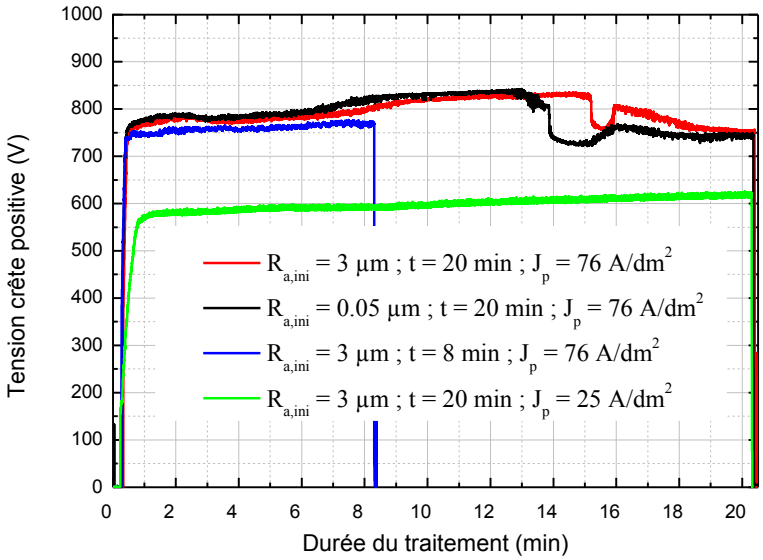


Figure 16 *Evolution de la tension crête positive $V_p(V)$ en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de la rugosité initiale et sous différentes conditions opératoires du traitement PEO.*

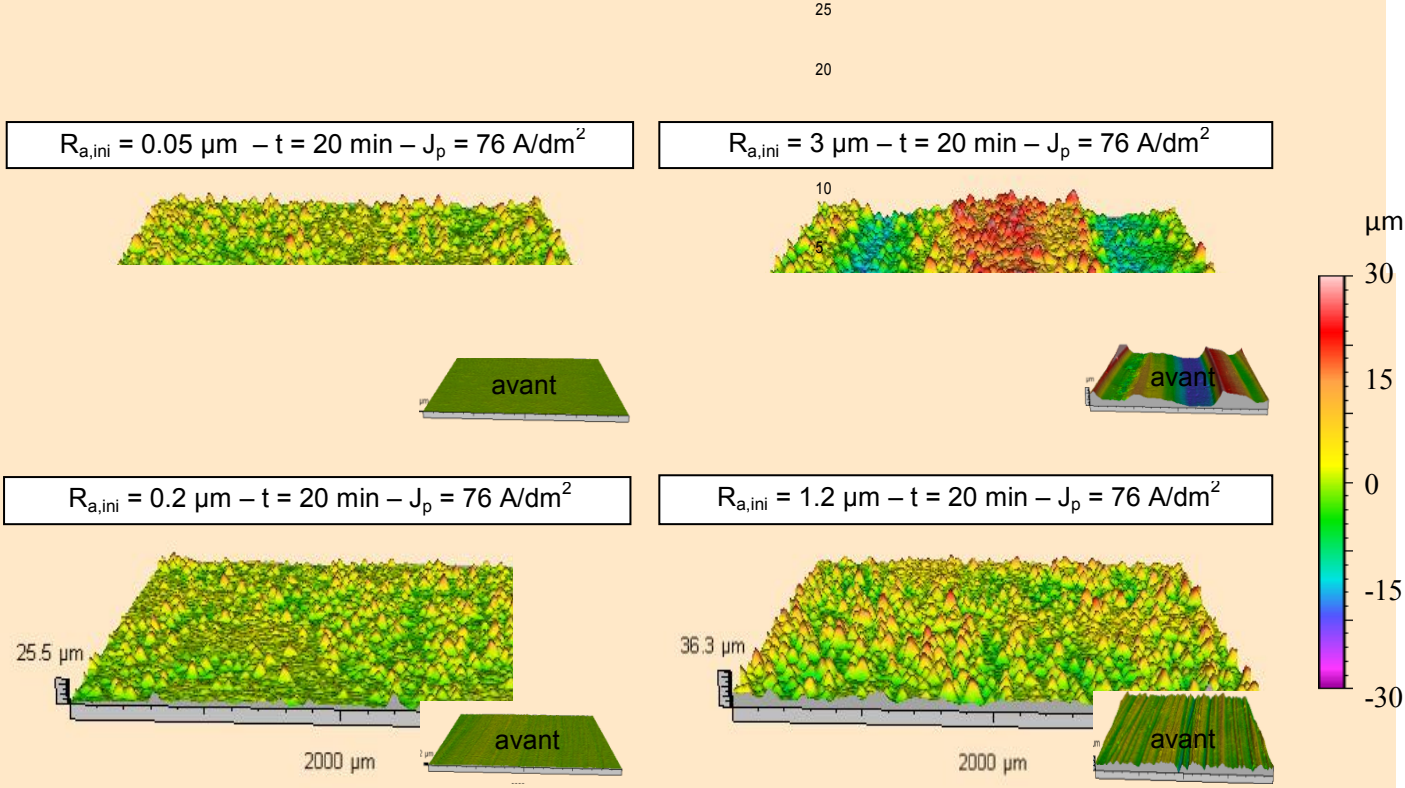
Le tableau 5 donne le temps d'apparition t_{ap} du régime d'autorégulation pour l'ensemble des traitements mis en œuvre. Il confirme le fait que la rugosité initiale du matériau semble avoir un effet sur le procédé PEO car pour la condition de traitement la plus sévère (t = 20 min / J_p = 76 A/dm^2), le régime d'autorégulation s'instaure plus tôt lorsque la rugosité est plus faible. Si tel est le cas, les couches élaborées doivent alors porter les traces de cet effet. C'est l'objet de la suite de ce chapitre au cours duquel nous allons nous intéresser aux propriétés des couches en termes de rugosité (après traitement PEO) et de morphologie (épaisseur, porosité, défauts).

Tableau 5 : *Temps d'apparition du régime d'autorégulation t_{ap} pour l'ensemble des traitements réalisés au cours de l'étude sur l'influence de la rugosité initiale sur le procédé PEO.*

Rugosité initiale $R_{a,ini}$ (µm)	Durée de traitement t (min)	Densité de courant J_p (A/dm^2)	Apparition du régime d'autorégulation (min)
3	20	76	14 min 50 s
1,2	20	76	14 min 30 s
0,2	20	76	14 min10 s
0,05	20	76	13 min 40 s
3	8	76	x
0,05	8	76	x
3	20	25	x
0,05	20	25	x

3.4.2 Influence de la rugosité initiale sur la rugosité après traitement PEO

A l'issue des traitements des échantillons, des mesures de rugosité ont été menées sur les surfaces traitées. La figure 17 présente les reconstitutions en 3 dimensions de la surface des échantillons ayant été traités dans les mêmes conditions opératoires, t = 20 min et J_p = 76 A/dm^2. La cartographie de la surface initiale, avant traitement, est également donnée à titre indicatif. Tout d'abord, la figure montre que la rugosité semble toujours plus importante après le traitement PEO qu'avant. Ce phénomène, déjà recensé par le passé, est observable quel que soit le niveau de rugosité initial. La présence de nombreux canaux de décharges électriques à la surface du matériau traité est la cause principale de cette hausse importante du niveau de rugosité. De plus, la figure montre que dans le cas de la surface préparée par fraisage (cas de la rugosité la plus élevée de notre étude $R_{a,ini}$ = 3 µm), les sillons de l'usinage restent clairement visibles après le traitement PEO. Même dans les conditions de traitement les plus sévères (temps long t = 20 min et densité de courant élevée J_p = 76 A/dm^2), il semble que le traitement PEO conserve l'antériorité de la préparation de surface du matériau. Enfin, si l'on fait abstraction de ce profil d'usinage rémanent, la figure montre peu de différences entre les cartographies réalisées après traitement. Ceci tend à montrer que l'aspect de surface d'un matériau traité par le procédé PEO n'est pas (ou peu) dépendant du niveau de rugosité initial du matériau.



la durée du traitement, t = 8 min, et la densité de courant, J_p = 25 A/dm^2. Elle met en évidence l'influence du temps de traitement et celle de la densité de courant sur l'aspect final de la surface. En effet, on observe que l'utilisation d'une densité de courant plus faible et/ou d'un temps de traitement plus faible génère des niveaux de rugosité plus faibles. Les travaux antérieurs sur le sujet justifient ces variations par une diminution du nombre de micro-décharges à la surface du matériau au cours du traitement créant moins de canaux de décharge dans la couche d'oxyde. De plus, la taille et la durée de vie de ces micro-décharges diminuant également, les canaux de décharges sont de plus petites tailles.

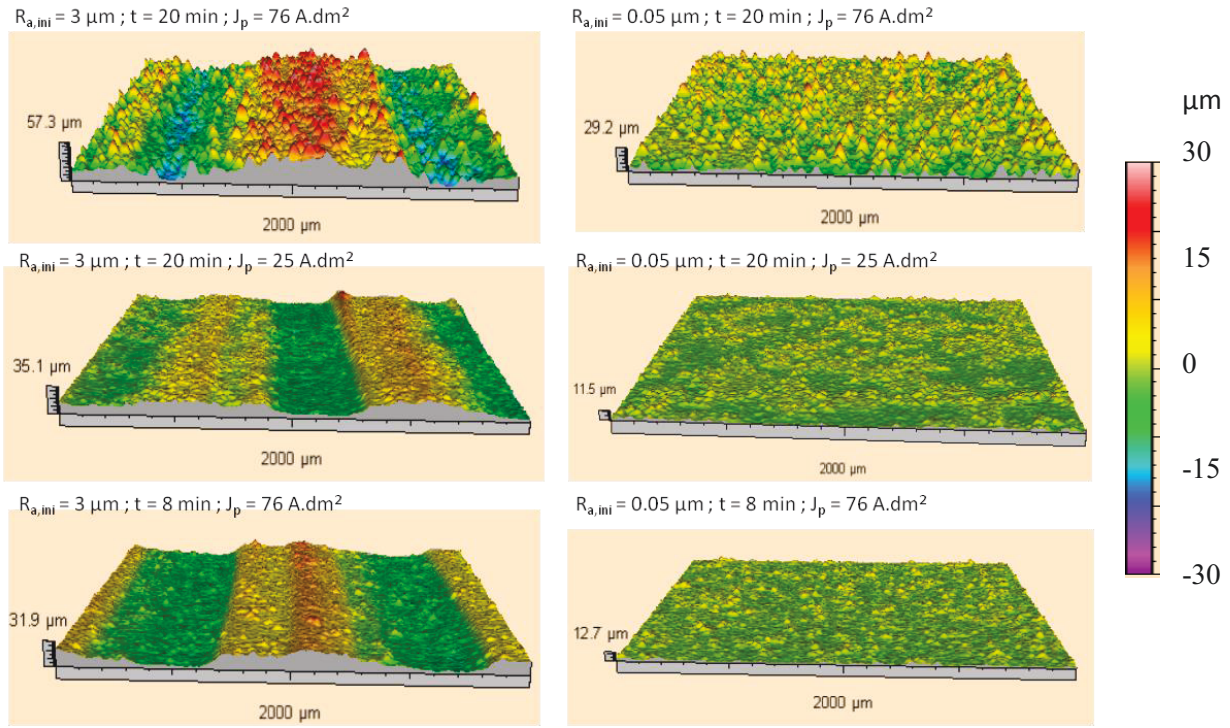


Figure 18 : *Reconstitution en 3 dimensions de la topologie de la surface des échantillons traités par le procédé PEO pour différents niveaux de rugosité initiale $R_{a,ini}$ = 0.05 et 3 µm et sous différentes conditions opératoires du traitement PEO (t = 8 et 20 min, J_p = 25 et 76 A/dm^2).*

Pour compléter l'observation de ces relevés topologiques de la surface, nous avons examiné les micrographies de microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées sur ces surfaces. La figure 19 montre les micrographies MEB prises en surface et au centre d'échantillons traités selon différentes conditions de rugosité initiale ($R_{a,ini}$ = 0.05 et 3 µm) et différentes conditions opératoires de traitement PEO (t = 8 et 20 min ; J_p = 25 et 76 A/dm^2). Tout d'abord, on observe que pour des conditions de traitement identiques, l'aspect de surface de la couche d'oxyde est similaire entre un échantillon poli finement ($R_{a,ini}$ = 0.05 µm) et celui fraisé ($R_{a,ini}$ = 3 µm). Cela va dans le même sens que nos premières remarques sur les relevés topologiques de la figure 18. En revanche, si l'on compare les morphologies de surface pour différentes conditions opératoires du traitement PEO, on note des différences importantes. Sous la condition de traitement la plus sévère (t = 20 min / Jp = 76 A/dm2), qui a donné lieu à l'apparition du régime d'autorégulation, la surface des échantillons présente une morphologie à la fois spongieuse et rugueuse, caractéristique d'une surface traitée sous un régime d'autorégulation. Néanmoins la subsistance de quelques larges canaux de décharges à la surface (ou « pancakes »), associés au régime d'arcs, traduit la jeunesse de l'établissement du régime d'autorégulation par rapport à l'arrêt du traitement. Il s'active à 15 min et le traitement est arrêté à 20 min. Pour les conditions de

traitement plus clémentes (t = 8 min / J_p = 25 A/dm^2), qui n'ont pas donné lieu à l'apparition du régime d'autorégulation, la surface est recouverte d'une structure lisse dite « en plaque » qui se forme autour de chacun des nombreux canaux de décharges. On note également que la taille des canaux de décharges est plus petite lorsque le traitement est réalisé à plus basse densité de courant. Comme cela a été expliqué précédemment cette observation se justifie par la présence de micro-décharges de plus faible intensité au cours du traitement.

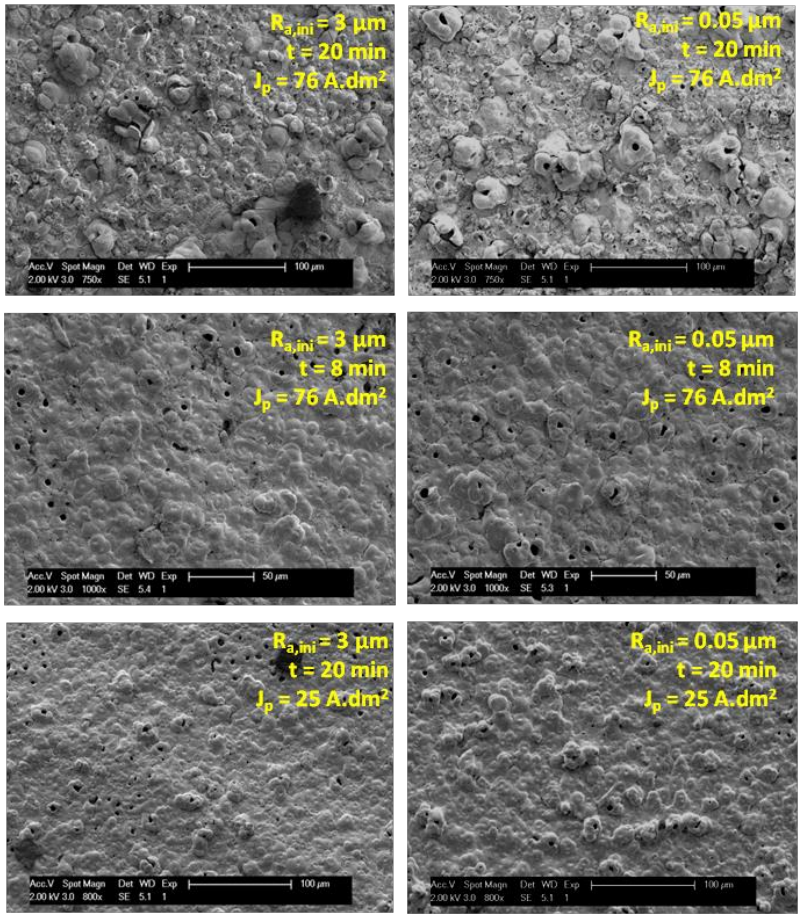


Figure 19 *: Micrographies MEB (vue en extrême surface) des couches d'oxydes élaborées par le procédé PEO dans le cas d'échantillons présentant une rugosité initiale différente ($R_{a,ini}$ = 0.05 µm et $R_{a,ini}$ = 3 µm) et traités selon des conditions de temps t et de densité de courant J_p différentes (micrographies enregistrées aux centre des échantillons)*

Avant de déterminer le paramètre de rugosité R_a pour chaque échantillon traité, il est nécessaire de pouvoir séparer la rugosité générée par la préparation de surface avant le traitement (polissage et fraisage) de celle générée exclusivement par le traitement d'oxydation. Dans la suite de l'étude, nous appellerons « ondulation » le niveau de dénivellation dû à l'usinage et « rugosité » le niveau de dénivellation dû au traitement d'oxydation PEO. Le schéma de la figure 20 permet de comprendre les contributions de l'ondulation de l'usinage et de la rugosité du traitement dans le profil de dénivellation d'une surface. La procédure permettant la séparation de ces deux contributions est basée sur l'utilisation d'un filtre fréquentiel passe-bande, l'ondulation de l'usinage étant caractérisée par de basses fréquences par rapport à celles enregistrées pour la

rugosité du traitement PEO. La figure 21 donne un exemple d'application de cette procédure dans le cas de l'échantillon initialement préparé par fraisage puis oxydé par le traitement PEO sous des conditions opératoires sévères, t = 20 min et J_p = 76 A/dm^2. Cette procédure a été appliquée à l'ensemble des profils de dénivellation enregistrés.

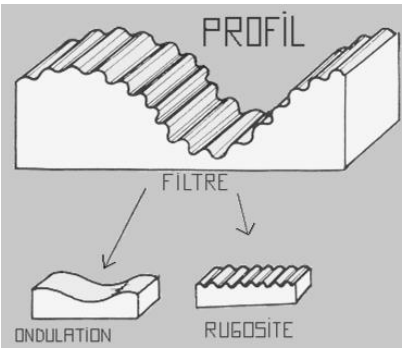


***Figure 20**: Méthodologie permettant de dissocier (filtrer) la contribution de l'ondulation (due ai polissage et au fraisage dans notre étude) à celle de la rugosité (due au traitement d'oxydation PEO dans notre étude) dans le profil de dénivellation d'une surface.*

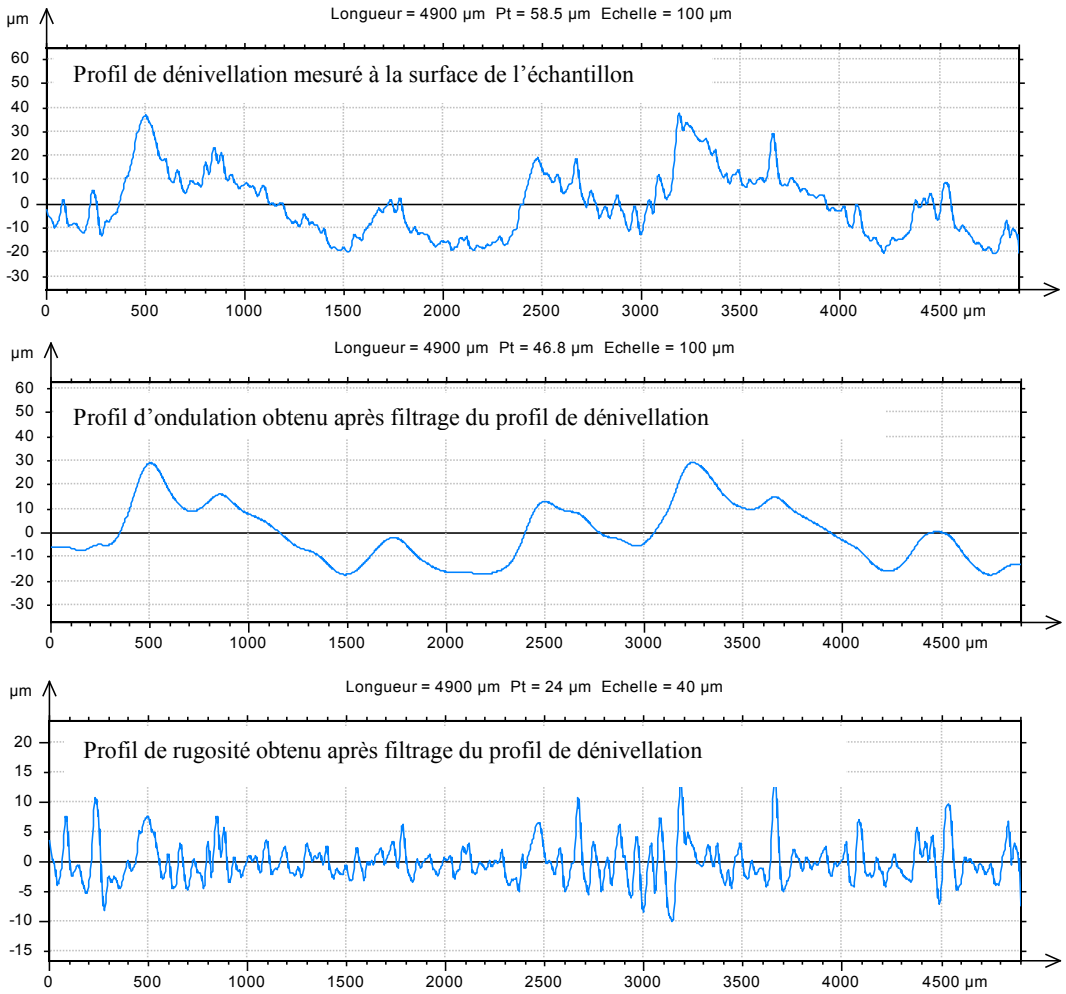


***Figure 21** : Exemple de filtrage des contributions de l'ondulation et de la rugosité dans le profil de dénivellation d'un échantillon usiné par fraisage puis traité par le procédé PEO (t = 20 min et J_p = 76 A/dm^2).*

La figure 22 présente les profils de rugosité obtenus après filtrage des profils de dénivellation réalisés sur l'ensemble des échantillons traités. Tout d'abord, et pour des conditions opératoires de traitement identiques, la figure 22 montre des profils de rugosité similaires entre un échantillon dont la surface a été préparée par fraisage ($R_{a,ini}$ = 3 µm) et celui dont la surface a été poli finement ($R_{a,ini}$ = 0.05 µm). Cette observation conforte les remarques que nous avions formulées précédemment concernant l'analyse des cartographies de la surface des échantillons à savoir l'influence négligeable de la rugosité initiale du matériau sur la rugosité des échantillons oxydés par le procédé PEO. De plus, la figure montre que l'amplitude des profils diminue nettement lorsque la densité de courant et/ou la durée du traitement sont plus faibles (J_p = 25 A/dm^2 et/ou t = 8 min). Une amplitude maximale de 13 µm est relevée pour le couple de conditions t = 20 min - J_p = 76 A/dm^2 alors qu'elle n'est que de 7,5 µm pour les couples de condition t = 8 min - J_p = 76 A/dm^2 et t = 20 min - J_p = 25 A/dm^2. Ceci confirme également nos précédentes observations sur l'atténuation des irrégularités topologiques de la surface en utilisant des conditions de traitement PEO moins sévères. A partir des profils de rugosité de la figure 22, nous avons pu calculer le paramètre de rugosité R_a propre à chaque échantillon traité.

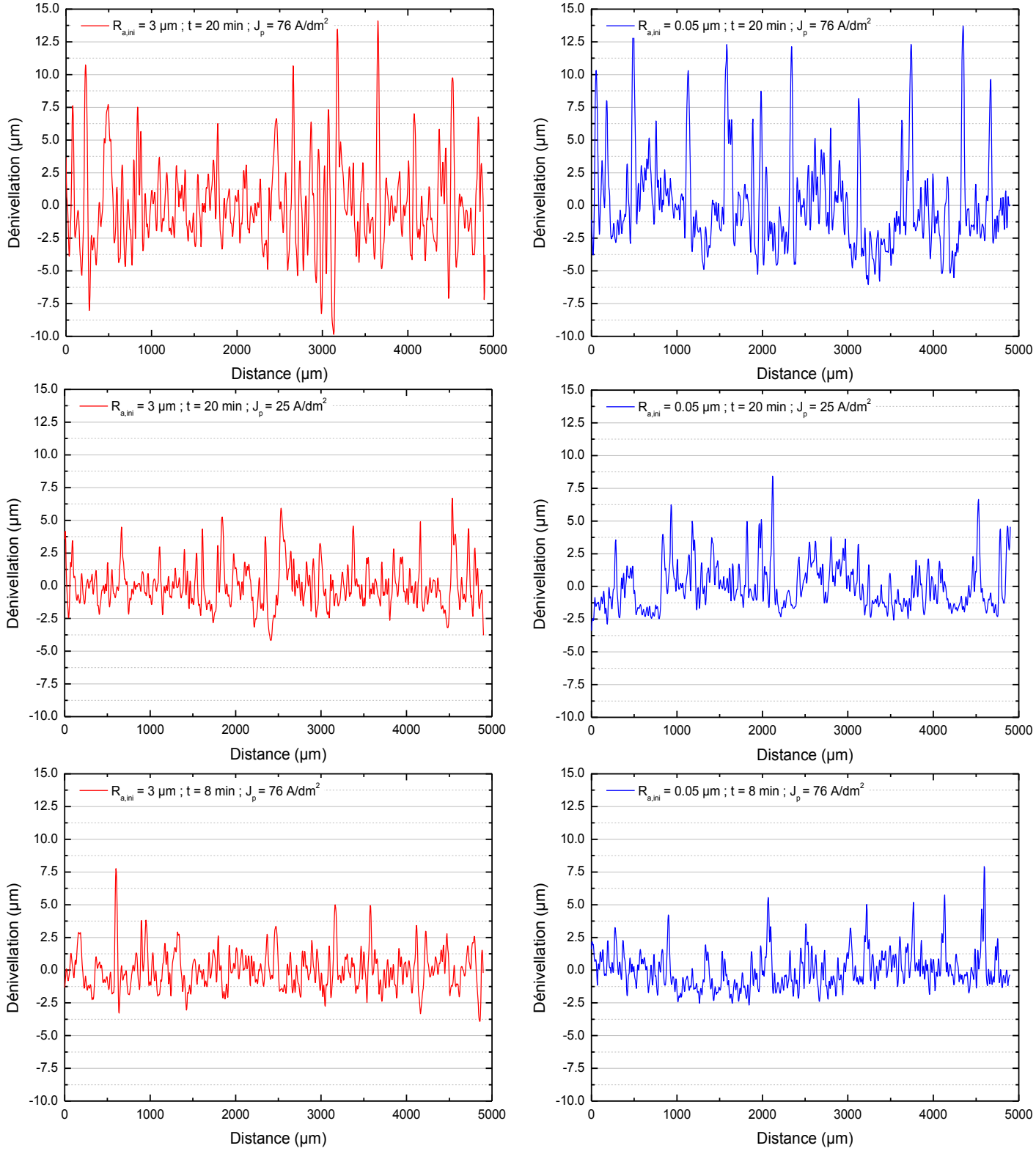


Figure 22 *: Profils de rugosité de la surface des échantillons traités par le procédé PEO pour différents niveaux de rugosité initiale $R_{a,ini}$ = 0.05 et 3 µm et sous différentes conditions opératoires (t = 8 et 20 min, J_p = 25 et 76 A/dm^2).*

La figure 23 reporte les variations du paramètre de rugosité R_a déterminés après le traitement PEO en fonction du paramètre de rugosité initiale $R_{a,ini}$ pour l'ensemble des conditions de traitement investigués au cours de cette étude. Elle montre clairement que le paramètre de rugosité calculé à l'issue du traitement PEO ne varie pas avec le paramètre de rugosité initial déterminé avant le

traitement PEO. De plus, la figure montre que le paramètre de rugosité est le plus élévé, R_a = 2,25 µm, dans le cas d'un traitement long, t = 20 min, et sous une densité de courant élevé, J_p = 76 A/dm^2. Il diminue considérablement pour atteindre 1 µm lorsque la durée du traitement est réduite à t = 8 min ou lorsque la densité de courant est abaissée à J_p = 25 A/dm^2.

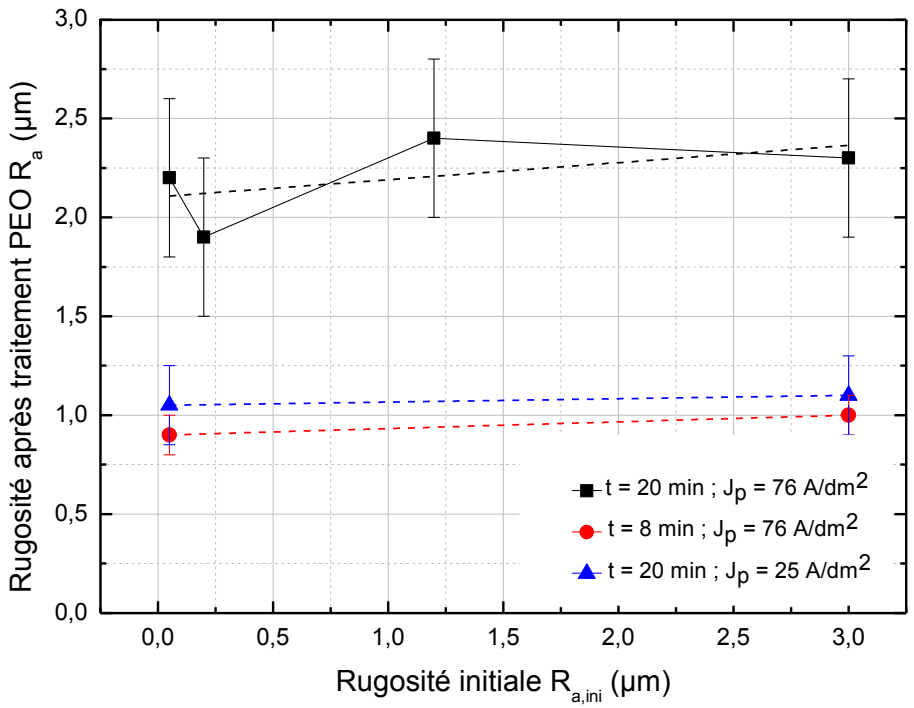


Figure 23: *Variation du paramètre de rugosité Ra de la surface des échantillons traités par le procédé PEO en fonction de leur rugosité initiale Ra,ini avant traitement.*

Pour résumer le paragraphe précédent, les résultats ont principalement montré que la topologie initiale d'un matériau n'a pas d'influence sur sa topologie finale c'est-à-dire après avoir procédé au traitement d'oxydation PEO. Le prochain paragraphe s'attachera à savoir si des conclusions similaires peuvent être formulées concernant l'influence de la topologie initiale sur la morphologie et l'épaisseur des couches d'oxyde élaborées à l'issu du traitement PEO.

3.4.3 Influence de la rugosité initiale sur la morphologie des couches PEO

La figure 24 présente les micrographies de microscopie électronique à balayage (MEB) enregistrées sur la coupe transverse des échantillons traités dans des conditions opératoires identiques (t = 20 min / Jp = 76 A/dm2) et à deux endroits différents sur l'échantillon (au centre et au bord) tels qu'ils ont été définis au cours des considérations expérimentales du chapitre 2. Nous présenterons ici seulement les micrographies collectées sur les échantillons présentant des rugosités initiales extrêmes $R_{a,ini}$ = 0,05 (polissage fin) et 3 µm (fraissage mécanique). De manière générale, les micrographies montrent une couche d'oxyde caractéristique d'un traitement ayant

basculé dans le régime d'autorégulation. Cela se traduit par la présence d'une première couche extrêmement poreuse en extrême surface et d'une sous-couche intermédiaire plus épaisse et plus compacte. En observant plus attentivement les micrographies prises au bord et au centre des échantillons on relève des différences notables. En effet, contrairement au bord de l'échantillon, la couche au centre présente quelques canaux de décharge et une fine couche dite « en plaque », caractères morphologiques plutôt associés à un régime d'arcs. L'épaisseur de la couche est nettement plus petite au centre qu'aux bords des échantillons. Ce gradient spatial de la morphologie est lié à l'apparition différée du régime d'autorégulation, ce dernier apparaissant légèrement plus tôt (de 30 s à 1 min) au bord qu'au centre.

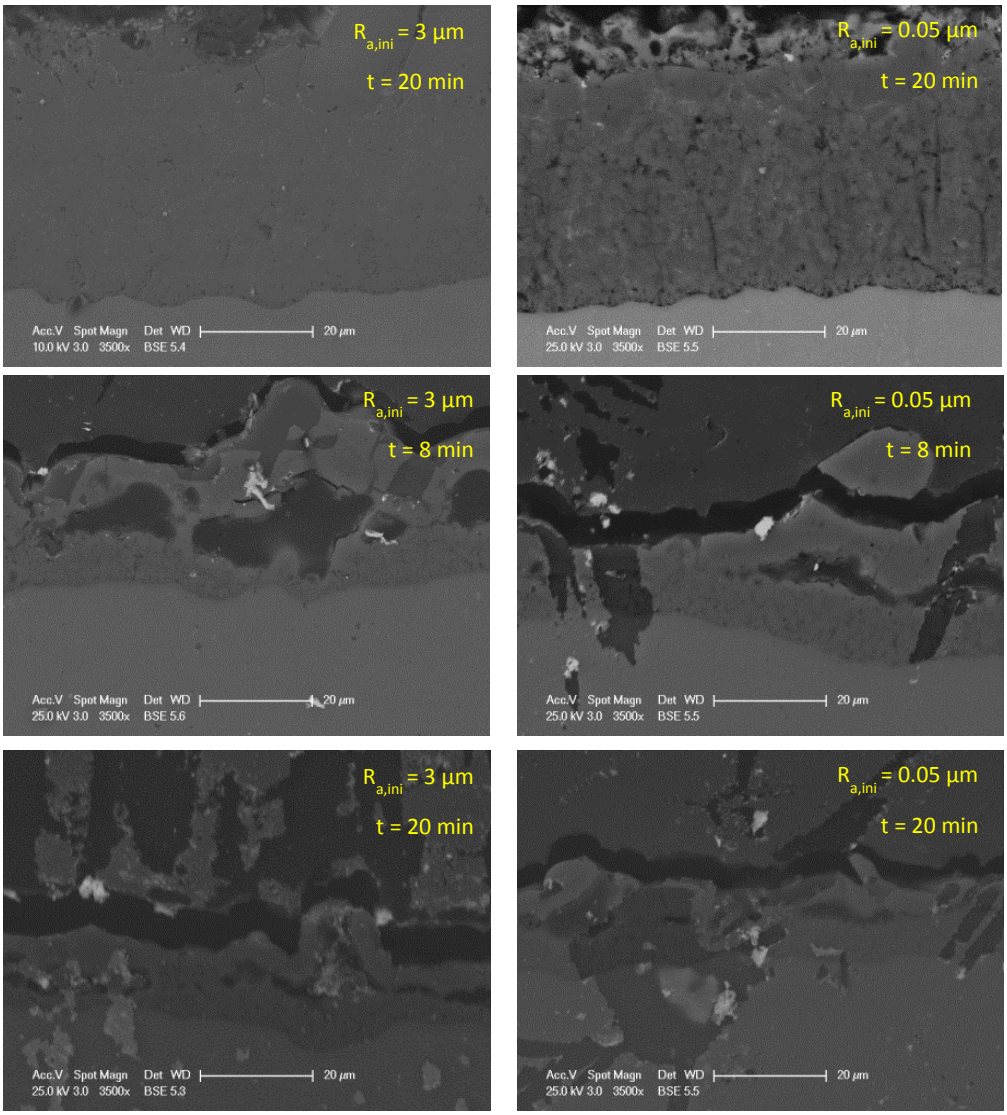


Figure 24 *: Micrographies MEB (vue en coupe) des couches d'oxydes élaborés par le procédé PEO dans le cas d'échantillons présentant une rugosité initiale différente ($R_{a,ini}$ = 0.05 µm et $R_{a,ini}$ = 3 µm) et traités dans des conditions de temps t et de densité de courant J_p différentes.(micrographie enregistrées aux bords des échantillons)*

A partir des micrographies réalisées selon la coupe transverse de nos échantillons, nous avons pu mesurer l'épaisseur des couches d'oxydes et en déduire une épaisseur moyenne selon la procédure

définie dans le chapitre 2. La figure 25 reporte les variations de l'épaisseur des couches d'oxydes du bord jusqu'au centre des échantillons, ceci pour différentes conditions opératoires explorées au cours de cette étude. Tout d'abord, les figures 25a, 25b et 25c montrent toutes que, quelles que soient les conditions de traitement mises en œuvre, les variations de l'épaisseur entre un échantillon finement poli ($R_{a,ini}$ = 0.05 µm) et un échantillon grossièrement usiné par fraisage ($R_{a,ini}$ = 3 µm) sont similaires, aux erreurs de mesures près. Cette observation, qui s'ajoute à celles formulées précédemment autour de l'analyse des micrographies MEB, permet d'affirmer que la morphologie des couches d'oxydes formées par le procédé PEO ne dépend pas de l'état de surface initial du matériau. De plus, si l'on compare les échantillons préparés selon différentes conditions de traitement, on observe globalement que l'épaisseur moyenne des couches d'oxyde est beaucoup plus importante lorsque ces dernières sont élaborées sous des conditions sévères de traitement (t = 20 min / J_p = 76 A/dm^2), environ 25 µm au centre, que sous des conditions plus clémentes (t = 8 min et/ou J_p = 25 A/dm$^{2)}$, environ 10 µm. Cependant, il faut ajouter que c'est sous la condition la plus sévère que l'effet de bord est le plus prononcé. En effet, la figure 25a montre que l'épaisseur de la couche passe de 55 µm au bord à 25 µm au centre. En revanche, la figure 25c montre qu'en diminuant uniquement la densité de courant à 25 A/dm^2, ce gradient morphologique disparaît impliquant un traitement homogène de la surface du matériau. Cela est en bon accord avec la littérature portant sur l'étude des effets de bords dans le procédé PEO, ces derniers étant directement liés à une concentration plus importante des lignes du champ électrique aux coins et aux bords qu'au centre des pièces traitées (dans le cas d'une géométrie rectangulaire).

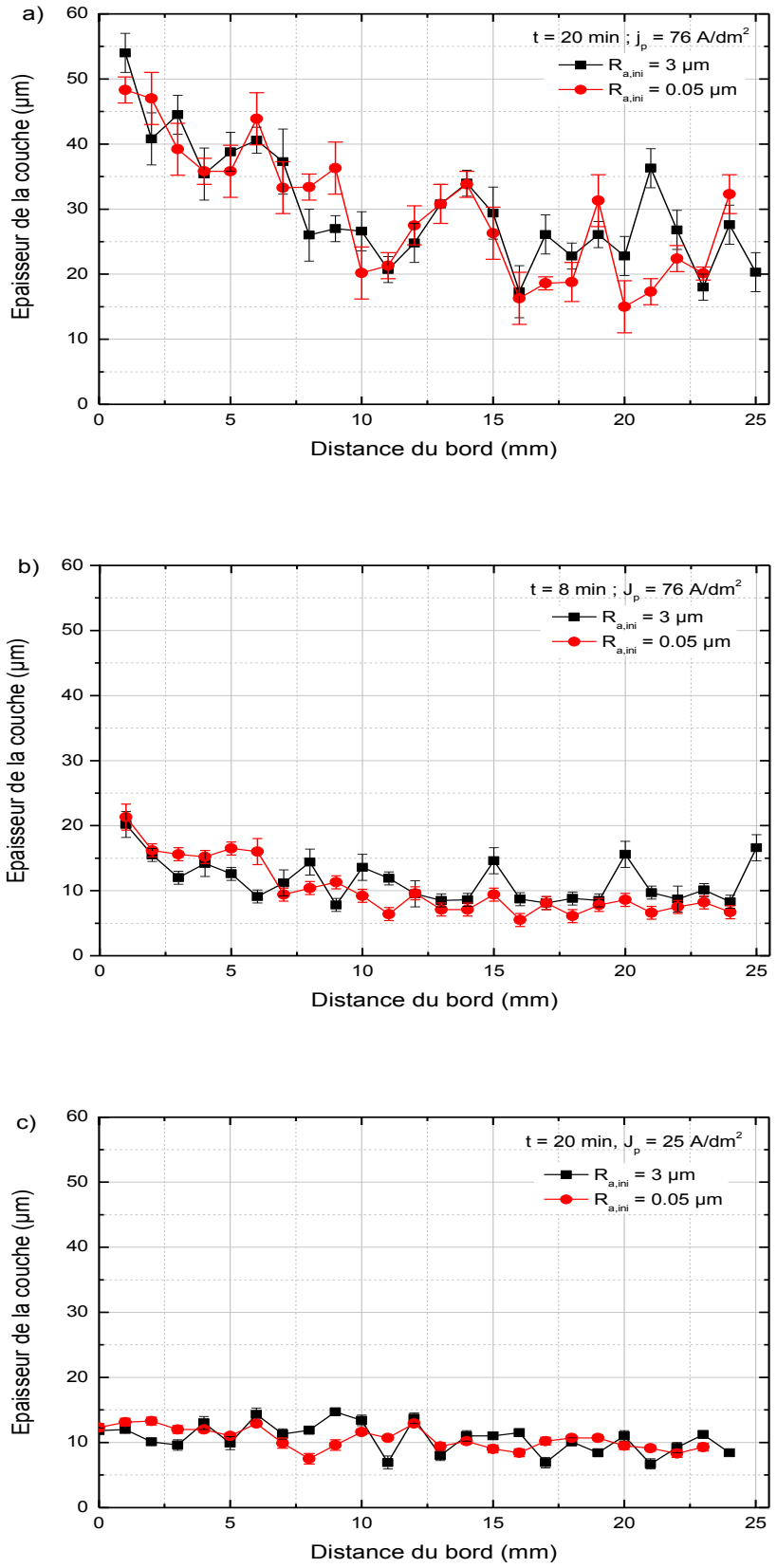


Figure 25 *: Variations de l'épaisseur (du bord jusqu'au centre) de la couche d'oxyde élaborée par le procédé PEO pour un échantillon initialement lisse ($R_{a,ini}$ 0.05) et rugueux ($R_{a,ini}$ = 3) sous différentes conditions de traitement : a) t = 20 min, J_p = 76 A/dm^2, b) t = 8 min, J_p = 76 A/dm^2 et c) t = 20 min, J_p = 25 A/dm^2*

Pour confirmer nos propos sur le fait que la rugosité initiale du matériau ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie finale de la couche d'oxyde élaborée par le procédé PEO, nous avons tenu à observer localement, à proximité des sillons générés par le fraisage, l'aspect de la couche d'oxyde. La figure 26 montre à faible grandissement un cliché de microscopie optique montrant distinctement les traces périodiques de l'avancée de la fraise lors de la préparation de la surface. Aux endroits repérés sur la micrographie, c'est-à-dire sur le pic et le creux d'un sillon de fraisage, nous avons réalisé des clichés à plus fort grandissement. Ceux-ci montrent une nouvelle fois que l'épaisseur et l'aspect de la couche ne sont pas altérés par la localisation spatiale sur le sillon de la fraise. Que ce soit sur le pic ou dans le creux du sillon, une épaisseur de 28.5 µm est mesurée. Cette observation est commune à plusieurs sillons observés.

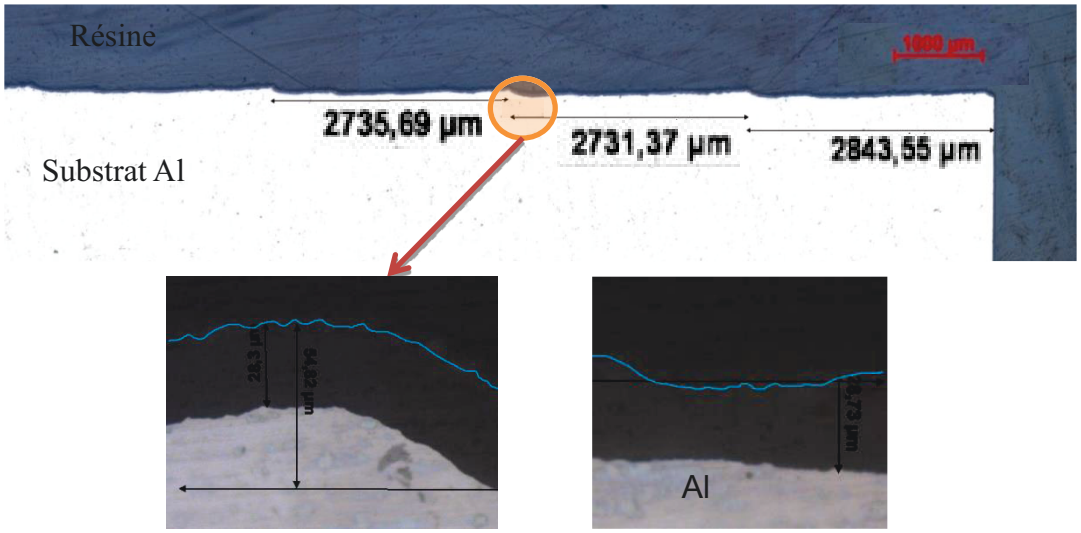


Figure 26 *: Clichés de microscopie optique enregistrés sur la coupe transverse d'un échantillon préparé par fraisage de la surface puis oxydé per le traitement PEO.*

3.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'influence de l'état de surface initial d'un alliage d'aluminium sur le traitement d'oxydation par plasma électrolytique a été étudiée. Dans la littérature scientifique, la pauvreté des résultats portant sur cet aspect a justifié le choix de cette étude. Pour cela, différents niveaux de rugosité ont été générés à la surface des échantillons avant de procéder à leur traitement PEO. A l'issue des traitements réalisés sous différentes conditions opératoires (temps de traitement et densité de courant), les couches d'oxydes ont été caractérisées par rugosimètrie, microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Les résultats s'accordent sur le fait que, quelles que soient les conditions opératoires mises en œuvre, l'aspect de surface initial du matériau n'a pas d'influence sur les propriétés morphologiques des couches d'oxydes élaborées par le procédé PEO. D'autre part, à travers cette étude, nous avons pu confirmer certains points de

la littérature à savoir les influences majeures du temps de traitement et de la densité de courant sur les caractéristiques morphologiques des couches élaborées.

Le chapitre suivant explore l'influence d'un autre paramètre sur le procédé PEO à savoir l'effet d'un éventuel vieillissement du bain au cours du traitement sur les propriétés des couches d'oxyde élaborées.

Chapitre 4 : Etude de l'influence du vieillissement de l'électrolyte sur le procédé PEO

4.1 Introduction

La stabilité chimique de l'électrolyte est un paramètre opératoire qui a été peu étudié jusqu'à maintenant par la communauté scientifique du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO). D'ailleurs, à l'échelle du laboratoire, et pour se prémunir d'un éventuel vieillissement, il est d'usage de renouveler systématiquement le bain électrolytique à l'issue de chaque traitement. Dans le cas contraire, on s'aperçoit qu'il s'opacifie, verdit et précipite. Dans une perspective d'application de ce procédé à l'échelle industrielle, et pour des raisons évidentes d'ordre économique et écologique, il est primordial de maitriser l'évolution de l'électrolyte et d'éviter les renouvellements de bain trop fréquents. L'enjeu est donc majeur et suppose au préalable une étude approfondie de ce phénomène pour savoir dans quelle mesure il affecte la qualité des pièces traitées. Sur ce point, les travaux antérieurs sont rares et une seule étude systématique a été menée par Mécuson [MEC] au cours de sa thèse en 2005. Sous certaines conditions expérimentales, elle met clairement en évidence un vieillissement chimique du bain. L'objectif de ce chapitre consiste à confirmer et à poursuivre l'étude menée par Mécuson afin de mieux comprendre l'influence de ce vieillissement sur les mécanismes de l'oxydation par le procédé PEO. En particulier ce phénomène est observé suivant trois points de vue :

- Un point de vue « procédé » par le suivi en temps réel des signaux électriques mais aussi par le suivi en temps réel des micro-décharges en utilisant de l'imagerie rapide (caméra rapide).
- Un point de vue « chimie » de l'électrolyte par l'évolution de la concentration des espèces chimiques en solution.
- Un point de vue « matériaux » par l'observation de la morphologie des couches d'oxyde élaborées.

Le chapitre se décline en 4 parties. La première consiste en un bref rappel des résultats antérieurs collectés par Mécuson au cours de sa thèse. Sur la base de ses résultats, nous proposons notre plan d'expériences qui fait l'objet de la seconde partie. La troisième partie est consacrée à l'établissement des résultats expérimentaux et à leur interprétation. L'ultime partie est consacrée à la discussion des résultats et aux perspectives à donner à cette étude. En particulier nous décrivons un modèle reposant sur deux hypothèses concernant l'influence de l'évolution de la composition du bain et de la couche en surface de la couche d'oxyde.

4.2 Eléments bibliographiques sur le vieillissement du bain électrolytique

Dans la littérature scientifique, seule Mécuson montre un vieillissement du bain électrolytique lors du procédé PEO. Dans la suite de ce paragraphe, nous rappelons le protocole expérimental qui a été le sien ainsi que les conclusions majeures de son étude [MEC]. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de silicates de sodium [Na_2SiO_3] = 1.65 g/l et d'hydroxyde de potassium [KOH] = 1 g/l. Il se trouve que cette composition correspond exactement à celle que nous utilisons au sein de notre équipe. Le matériau utilisé est un alliage d'aluminium Al2214 dont le principal élément d'alliage est le cuivre. Le plan d'expérience a consisté à provoquer volontairement le vieillissement de l'électrolyte en réalisant dans le même bain et dans des conditions opératoires strictement identiques 100 traitements consécutifs d'une durée de 20 min chacun. Pour favoriser un éventuel vieillissement. Mécuson a choisi d'appliquer une densité de courant élevée de 42.5 A/dm^2 et une fréquence de 500 Hz., De plus, l'auteur a arbitrairement décidé de travailler dans un régime d'arcs en fixant le rapport des quantités de charges positives et négatives $R = Q_p/ Q_n$ supérieur à 1 (voir chapitre 1). Les traitements ont été suivis en temps réel par spectroscopie d'émission optique (SEO) permettant de déceler d'éventuelles évolutions de la composition atomique des micro-décharges avec le vieillissement de l'électrolyte. A l'issue des traitements, les propriétés morphologiques des couches d'oxydes élaborées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage. Enfin, quelques analyses chimiques du bain ont également été entreprises. De ses travaux sur le vieillissement de l'électrolyte, Mécuson a montré que :

- Le bain vieillit rapidement au cours des premières heures de traitement puis se stabilise.
- L'épaisseur moyenne des couches augmente avec le vieillissement du bain.
- Le traitement devient plus homogène sur la surface de l'échantillon avec le vieillissement du bain (moins d'effets de bords)
- La conductivité du bain augmente avec le vieillissement du bain, ceci étant probablement due à une évaporation partielle du bain au cours des traitements consécutifs (surconcentration du bain)

Dans les perspectives à son étude, Mécuson propose de vérifier les conclusions établies dans un régime d'arcs à un régime d'autorégulation. Ce précisément sur ce point que nos études divergent et se complètent.

4.3 Résultats expérimentaux

Au cours de cette étude nous avons fait le choix de vérifier les conclusions de Mécuson non plus dans un régime d'arcs mais dans un régime d'autorégulation. Pour cela, nous avons fixé le rapport des quantités de charges positives et négative $R = Q_p / Q_n$ à 0.89. De plus, nous avons sensiblement changé le protocole expérimental en réalisant dans le même bain 8 traitements de 1h chacun (contre 100 de 20 min) avec des conditions opératoires plus sévères à savoir une densité de courant de 76 A/dm^2 (contre 42.5 A/dm^2) et une fréquence de 750 Hz (contre 500 Hz). En revanche la composition de l'alliage traité (Al2214) et la formulation du bain ([Na_2SiO_3] = 1.65 g/l ; [KOH] = 1 g/l) sont restées inchangées. Le tableau 6 regroupe les conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude.

Tableau 6 *: Liste des paramètres utilisés pour l'étude du vieillissement de l'électrolyte*

Echantillon à traiter	Al 2214/ forme rectangulaire / 50x30x6 mm^3
Matériau contre électrode	Titane/ rectangulaire/ 200x200x1 mm^3
Distance anode-contre électrode	55mm
Composition de l'électrolyte	Solution aqueuse (Na_2SiO_3) = 1,65g/L + (KOH) 1g/L
Fréquence du signal	750Hz
$R=Q_p/Q_n$	0.89
Forme du signal	T_1 23%, T_2 10%, T_3 8%, T_4 2%, T_5 8%, T_6 40%, T_7 8%, T_8 1%
Densité de courant maximale	J_p = 76A/dm^2
Intensité positive et négative	I_p (= I_{max}) = 30A et I_n(= I_{min}) = -20A
Temps de traitement	1h
Température de l'électrolyte	Entre 15 et 25°C
Conductivité initiale de l'électrolyte	7.5 ± 0.1 mS/cm

Au cours de chacun des 8 traitements réalisés, nous avons réalisé un suivi du procédé PEO par l'enregistrement des signaux électriques et par l'enregistrement de films par video rapide de la surface des échantillons. L'analyse chimique du bain à différents stades de vieillissement a été réalisé post mortem par spectroscopie d'émission atomique (AES – sous-traité au CNRS, voir chapitre 2) et par des mesures de conductimétrie de la solution. A l'issue des traitements PEO, les propriétés des couches d'oxydes élaborées ont été caractérisées par microscopie optique (MO), microscopie électronique à balayage (MEB), sonde de Foucault et par analyse élémentaire par dispersion en énergie des rayons X (EDX).

Par convention, nous utilisons le terme « vieilli 1h » pour désigner l'échantillon qui a été traité dans l'électrolyte le plus jeune (ayant fonctionné pendant 1 heure). Nous utilisons le terme « vieilli 8h » pour désigner celui qui a été traité dans l'électrolyte le plus âgé (ayant fonctionné pendant 8 heures).

4.3.1 Aspect procédé

4.3.1.1 Caractérisation électrique en mode anodique

Les signaux électriques ont été enregistrés pour l'ensemble des traitements mis en œuvre au cours de cette étude. La figure 27 présente l'évolution de la tension crête positive V_p en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de vieillissement de l'électrolyte). En premier lieu, elle montre que tous les traitements PEO réalisés au cours de cette étude ont basculé d'un régime d'arcs à un régime d'autorégulation, l'apparition de ce dernier étant caractérisé par une chute plus ou moins rapide de la tension positive. On note que le temps pour lequel ce régime apparaît (défini par le point d'inflexion de la courbe de tension), noté t_{ar}, varie d'un traitement à un autre. Il se produit autour de 19 minutes (1140 s) et met plus d'une minute pour s'établir dans le cas du bain le plus jeune. En revanche, dans le cas du bain le plus âgé, il se produit à 13 minutes (780 s) et s'instaure en moins de 10 s. Ainsi, lorsque le bain vieillit, le régime d'autorégulation s'instaure à la fois plus tôt et plus rapidement. La figure 27 met également en évidence des différences notables dans les niveaux de la tension une fois le régime d'autorégulation pleinement instauré. Nous notons par $V_{p,ar}$ (V) la valeur de la tension après établissement du régime d'autorégulation. On observe que tension devient de plus en plus faible à mesure que le bain vieillit. En effet elle passe de 700 V pour le bain le plus jeune à 630 V pour le bain le plus âgé, soit une différence de 70 V après 8h d'utilisation continue du même électrolyte. Il semble, lorsque l'échantillon est en position anodique, que le passage du courant, imposé par le générateur électrique est facilité dans un système électrochimique plus âgé que jeune. L'impédance totale de ce système devient plus faible à mesure que l'électrolyte vieillit.

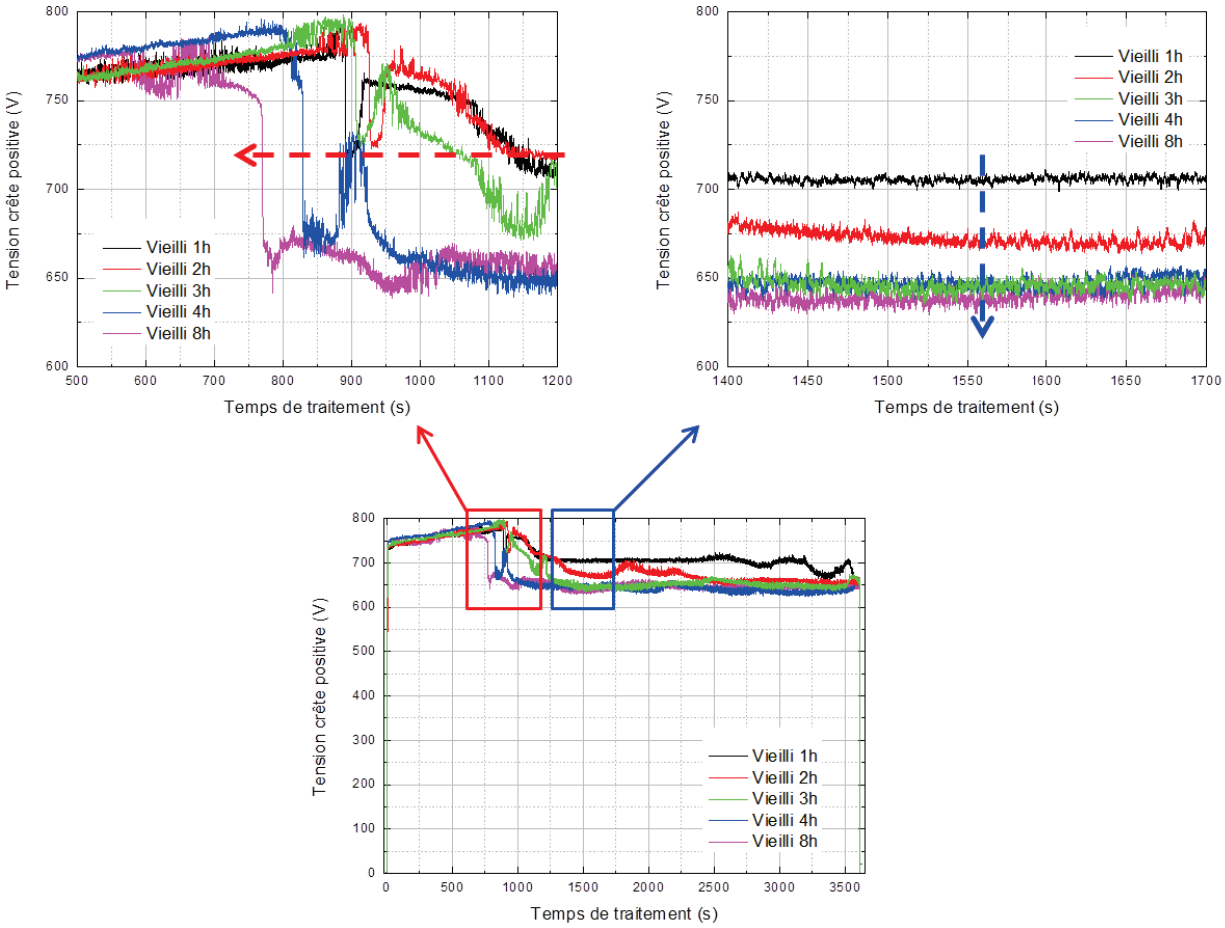


Figure 27 : *Evolutions de la tension crête positive V_p (V) en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de vieillissement du bain électrolytique (1h, 2h, 3h, 4h et 8h).*

Sur la figure 28, nous avons superposé les variations du temps d'apparition du régime d'autorégulation t_{ar} (min) et celles de la tension $V_{p,ar}$ après autorégulation en fonction du niveau de vieillissement du bain. La figure met en évidence des variations similaires entre les deux grandeurs, ces dernières variant largement dans les premières heures d'utilisation de l'électrolyte pour se stabiliser progressivement au-delà de 4h d'utilisation. Notons que les barres d'erreurs que nous avons associées à chaque temps d'apparition du régime d'autorégulation correspondent à la durée nécessaire pour que ce régime s'instaure complètement. Cela permet de confirmer ce que nous avions observé précédemment sur le fait que l'établissement du régime d'autorégulation demande plus de temps dans le cas d'un électrolyte jeune que dans le cas d'un électrolyte âgé.

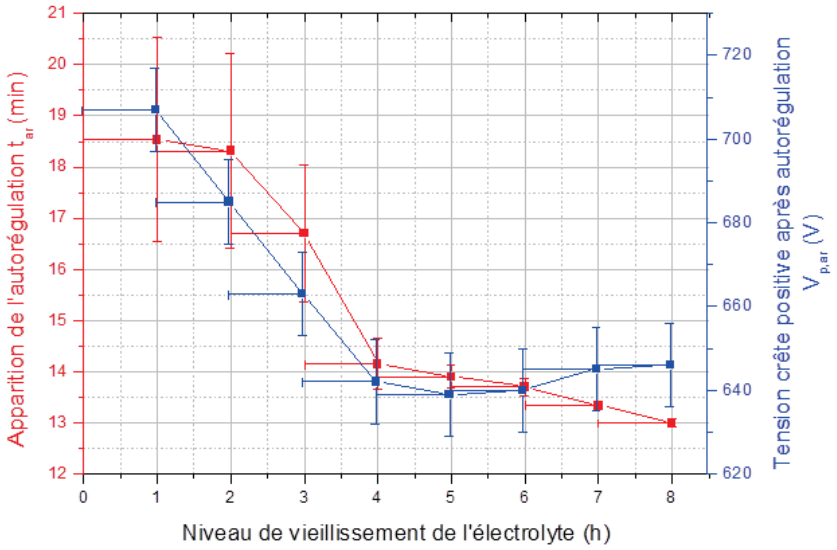


***Figure 28**: Variations du temps d'apparition du régime d'autorégulation t_{ar} (min) et de la tension crête positive pendant le régime d'autorégulation $V_{p,ar}$ (V) en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte(h).*

4.3.1.2 Caractérisation électrique en mode cathodique

La figure 29 montre l'évolution de la tension crête négative V_n en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de vieillissement de l'électrolyte). Tout d'abord, elle montre, quel que soit le niveau de vieillissement du bain, que la tension crête négative diminue rapidement jusqu'à l'apparition du régime d'autorégulation (daté précédemment lors de l'analyse de la tension crête positive) puis commence à se stabiliser progressivement. L'autre fait remarquable de la figure 29 concerne les valeurs de la tension crête négative qui diminuent à mesure que le bain vieillit. Ceci est par ailleurs vrai à la fois dans le régime d'arcs et dans le régime d'autorégulation. Ces observations tendent à montrer que dans le cas où l'échantillon est en position cathodique, le passage du courant est entravé lorsque l'électrolyte est plus âgé que jeune. Dans ce cas, l'impédance totale du système augmente à mesure que le bain vieillit. Ceci est en contradiction à ce que nous avons observé dans le cas où l'échantillon se trouve en position anodique. Il y a donc un déséquilibre d'impédance lorsque le traitement alterne d'une position anodique à une position cathodique. Sans rentrer plus dans le détail au cours de ce paragraphe, (cela fait l'objet de la partie discussion de ce chapitre) cette conclusion pourrait s'expliquer par le déplacement des porteurs de charge électrique plus aisé dans un sens que dans l'autre de la couche d'oxyde, cette dernière se comportant comme un tamis moléculaire.

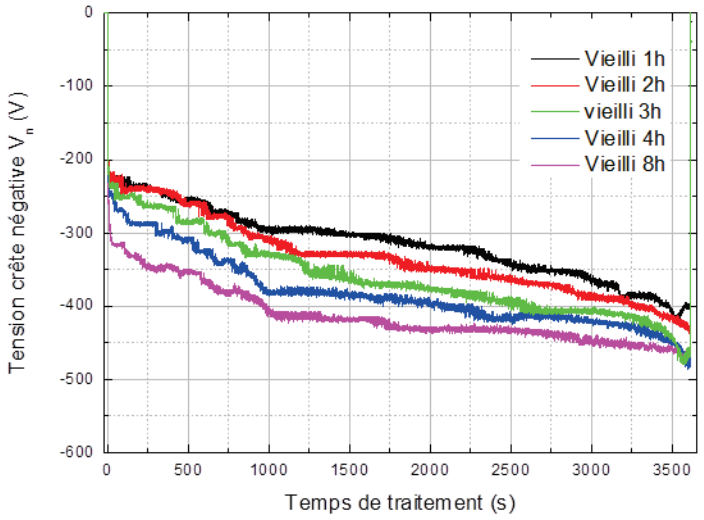


Figure 29 *: Evolution de la tension crête négative V_n (V) en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de vieillissement du bain électrolytique (1h, 2h, 3h, 4h et 8h).*

4.3.1.3 Caractérisation optique des micro-décharges

Au cours de leur traitement PEO, les échantillons ont été filmés en utilisant une caméra ultra-rapide (125 000 images/s) dont les conditions d'acquisition sont répertoriées dans le chapitre 2. A l'issue de l'analyse des images enregistrées par la caméra, nous avons accès à certaines caractéristiques des micro-décharges (répartition spatiale, densité surfacique, durée de vie et taille) qui se développent à la surface des échantillons. L'objet de ce paragraphe consiste à reporter les variations des caractéristiques des micro-décharges à mesure que le bain électrolytique vieillit. Enfin, rappelons que les films de caméra rapide ne sont exploitables que dans le régime d'arcs (t < 15 min) pendant lequel les micro-décharges sont nettement visibles, contrairement au régime d'autorégulation.

La figure 30 présente la répartition spatiale instantanée des micro-décharges détectées à la surface des échantillons pour différents temps du traitement (à t = 1, 5, 8 et 14 min), dans le cas d'un échantillon traité dans un électrolyte jeune (vieilli 1h) et dans le cas d'un électrolyte plus âgé (vieilli 8h). Ajoutons que la répartition spatiale telle que nous la proposons à la figure 30 ne représente que la moitié (basse) de l'échantillon car c'est cette région qui a été filmée. Cette représentation intègre toutes les micro-décharges détectées sur la durée de l'enregistrement du film caméra, soit 10 ms (9855 images). La figure 30 montre clairement une diminution du nombre de micro-décharges à la surface du matériau avec la progression du traitement, quel que soit le niveau de vieillissement de l'électrolyte. Elle montre aussi un effet de bord très marqué qui s'atténue progressivement au fur et à mesure du traitement puis disparaît après 8 à 10 minutes. Si l'on compare maintenant les traitements réalisés dans un bain jeune (vieilli 1h) avec ceux réalisés dans un bain âgé (vieilli 8h), il semble que le vieillissement n'affecte pas la répartition des micro-

décharges au début du traitement (1 min). En revanche, ceci semble de moins en moins vérifié à mesure que le traitement progresse. En effet, après 5 min de traitement, les micro-décharges sont moins nombreuses à la surface de l'échantillon traité dans le bain âgé. L'effet de bord y est également moins prononcé. A 14 min de traitement, c'est-à-dire à l'approche du basculement dans le régime d'autorégulation, les micro-décharges sont quasiment inexistantes dans le vieux bain alors que de plusieurs subsistent dans le bain le plus jeune. De cette observation qualitative, nous avons tenu à quantifier précisément le nombre de micro-décharges à la surface des échantillons. Pour cela, nous faisons appel à un paramètre pertinent, la densité surfacique des micro-décharges, qui se définie comme le rapport du nombre total de micro-décharges détectées par la surface filmée (9.8 cm^2) et par la durée du film (10 ms).

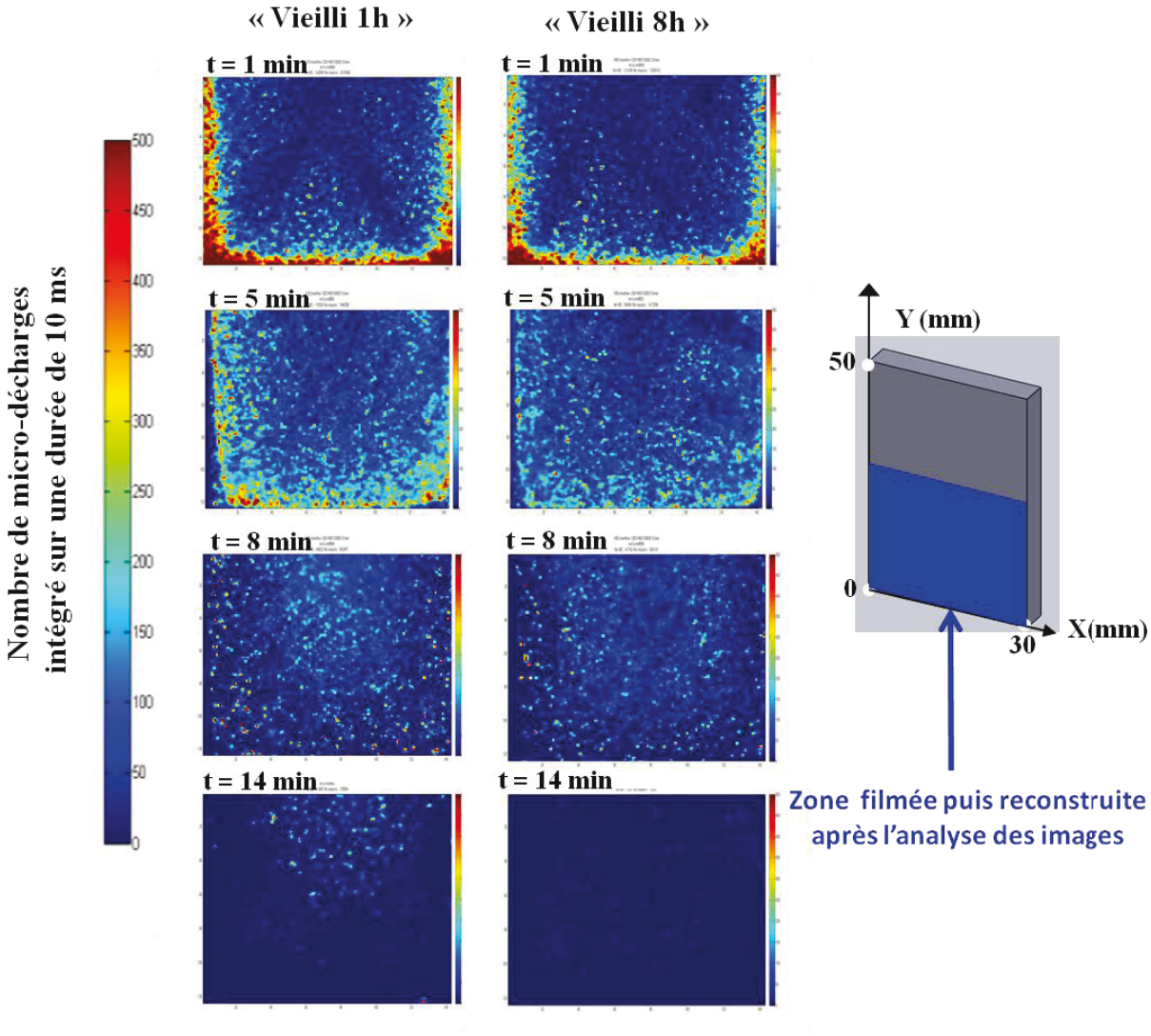


***Figure 30**: Répartition spatiale des micro-décharges à la surface de l'échantillon à différents temps de traitement (t = 1, 5, 8 et 14 min) et pour différents niveaux de vieillissement de l'électrolyte (1h et 8h). (La répartition spatiale des micro-décharges est obtenue après analyse et reconstruction des images enregistrées par la caméra avec une cadence d'acquisition de 125 000 im/s sur 10 ms)*

La figure 31 reporte la variation de la densité surfacique de micro-décharges en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte et à différents temps de traitement. Les variations observées sur cette figure confirment ce que nous avons noté précédemment. Le nombre de micro-décharges décroit avec la progression du traitement ceci d'autant plus que le bain est âgé. Dans les premières minutes du traitement (en-deçà de 5 minutes), la densité de micro-décharges est élevée (autour de 510 $cm^{-2}.ms^{-1}$) et ne varie pas avec le niveau de vieillissement du bain. En revanche, pour des temps de traitement plus long (au-delà de 5 minutes), elle est faible et sensible au vieillissement. A 10 min par exemple, elle chute de 220 $cm^{-2}.ms^{-1}$ à 120 $cm^{-2}.ms^{-1}$ lorsque l'électrolyte est utilisé de manière continue pendant 8h.

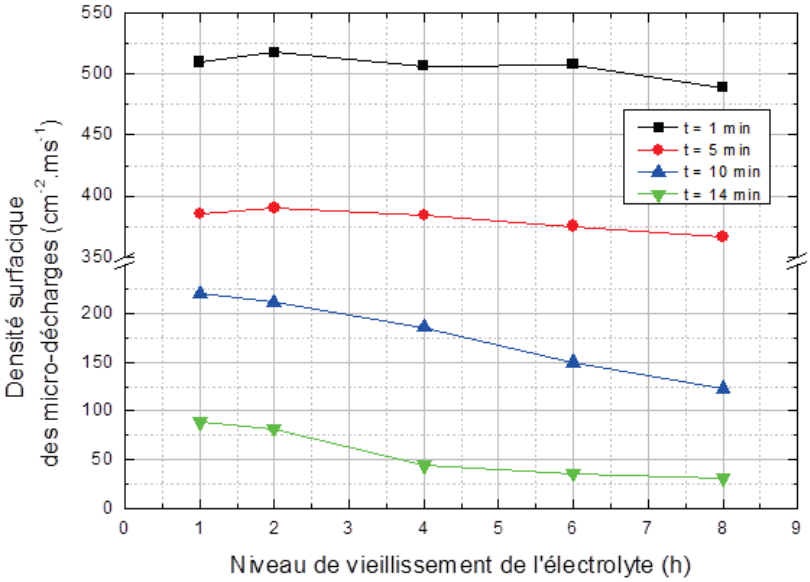


***Figure 31**: Variation de la densité surfacique des micro-décharges en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte pour différents temps de traitement(t = 1, 5, 10 et 14 min)*

La figure 32 présente les distributions en durée de vie et en taille des micro-décharges à différents temps du traitement et pour des électrolytes vieillis différemment (1h, 4h et 8h). Ces distributions nous renseignent sur la répartition en durée de vie et en taille de l'ensemble des micro-décharges détectées à un instant donné du traitement. La partie gauche de la figure correspond aux distributions en durée de vie alors que la partie droite correspond aux distributions en taille. Au préalable, il est nécessaire pour le lecteur de définir la durée de vie et la taille d'une micro-décharge telles que nous les entendons dans ce travail. La durée de vie d'une micro-décharge correspond à la durée (s) pendant laquelle une micro-décharge reste détectable par la caméra. Elle est déterminée en multipliant le nombre d'images successives où apparait la micro-décharge par la résolution temporelle de la caméra (8 µs à 125 000 images/s). La taille d'une micro-décharge est définie par sa surface (mm^2) projetée sur l'image de la caméra. Elle se calcule en multipliant le

nombre de pixels illuminés sur le détecteur de la caméra par la surface d'un pixel. D'un point de vue général, la figure 32 nous apprend que parmi toutes les micro-décharges repérées pendant les traitements, une écrasante majorité (noter l'échelle logarithmique des distributions) d'entre elles présente une durée de vie très courte, 8 µs, et une taille très faible (0,2 mm^2). Au cours de son traitement, et ce quel que soient les conditions expérimentales utilisées, le matériau est donc principalement soumis à des micro-décharges nombreuses mais de faible intensité en termes de durée de vie et de taille. En revanche, les micro-décharges à longue durée de vie (> 150 µs) et de grande taille (> 1mm^2) sont minoritaires. Pour autant, la littérature sur le sujet montre les effets non négligeables de leur présence sur l'élaboration de la couche d'oxyde. Dans les premiers instants du traitement, après 1 min de traitement, la figure 32 montre que les distributions en durée de vie déterminées dans un bain jeune, âgé ou intermédiaire sont similaires en tout début de traitement. Autrement dit, il y a autant de micro-décharges de courtes et de longues durées de vie dans un bain jeune que dans un bain âgé. Une observation analogue peut être faite concernant la taille des micro-décharges après 1 min de traitement. En revanche, sur les distributions relevées à 10 min de traitement, il est possible d'observer des différences significatives. Il semble que la proportion de micro-décharges à longue durée de vie soit de moins en moins importante à la surface de l'échantillon à mesure que l'électrolyte vieillit. A titre indicatif, il y a environ 100 micro-décharges qui présentent une durée de vie de 150 µs dans le cas de l'électrolyte le plus jeune contre seulement 10 dans celui le plus âgé. De même, la proportion de micro-décharges de large taille diminue avec le vieillissement de l'électrolyte. Elles sont 900 à avoir une taille de 1,2 mm^2 dans le cas de l'électrolyte le plus jeune et seulement 200 dans celui le plus âgé. A 14 min de traitement, l'effet du vieillissement sur la durée de vie et la taille des micro-décharges est nettement plus prononcé. En effet ce sont à la fois les micro-décharges de courtes et de longues durées de vie (respectivement de petites et de grandes tailles) qui deviennent moins nombreuses à mesure que l'électrolyte s'altère. Pour résumer, l'analyse de la figure 32 nous a appris que les micro-décharges générées à la surface du matériau sont moins nombreuses, plus courtes et plus petites) dans le cas d'un électrolyte âgé que dans le cas d'un électrolyte non usagé.

L'influence du vieillissement de l'électrolyte sur le traitement d'oxydation par plasma électrolytique a été étudiée d'un point de vue du « procédé ». De manière synthétique, les résultats montrent que lorsque le bain vieillit, le régime d'autorégulation s'instaure à la fois plus tôt et plus rapidement. De plus l'étude des signaux électriques montre que dans le cas où le matériau à traiter est en position anodique, l'impédance du système électrochimique diminue avec le vieillissement de l'électrolyte. Le diagnostic par caméra rapide des échantillons au cours de leur traitement

montre que les micro-décharges sont moins nombreuses, de plus courtes durées de vie et de plus petites tailles lorsque le bain vieillit.

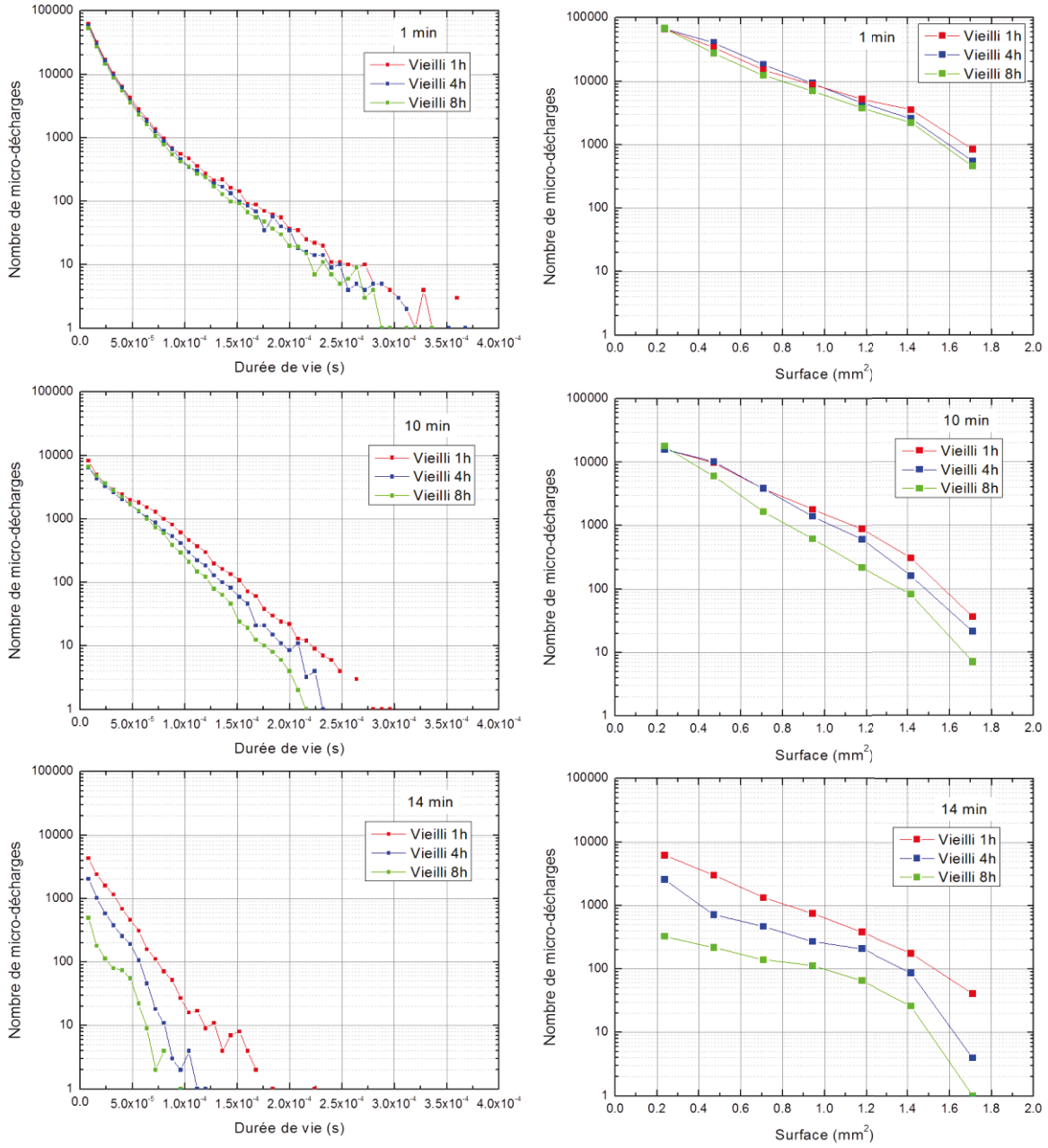


***Figure 32**: Distribution en durée de vie (s) et en taille (mm²) des micro-décharges à différents temps de traitement (t = 1 min, 10 min et 14 min) et pour différents niveaux de vieillissement de l'électrolyte (1h, 4h et 8h).*

4.3.2 Aspect chimie du bain

4.3.2.1 Conductivité électrique

La conductivité du bain électrolytique σ_{el} (mS/cm) a été relevée avant son premier usage (vieilli 0h) puis à l'issue de chacun des traitements mis en œuvre. La figure 33 reporte la variation de cette conductivité électrique en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. Elle montre

que la conductivité diminue principalement dans les premières heures d'utilisation du bain puis se stabilise au-delà de 4 h d'utilisation. Elle passe de 7,5 ± 0.1 mS/cm pour l'électrolyte neuf à 6.9 ± 0.1 mS/cm après 8 h d'utilisation continue. En d'autres termes, l'impédance de l'électrolyte augmente à mesure que le bain vieillit. Le passage du courant devient donc plus difficile dans un bain âgé que dans un bain jeune.

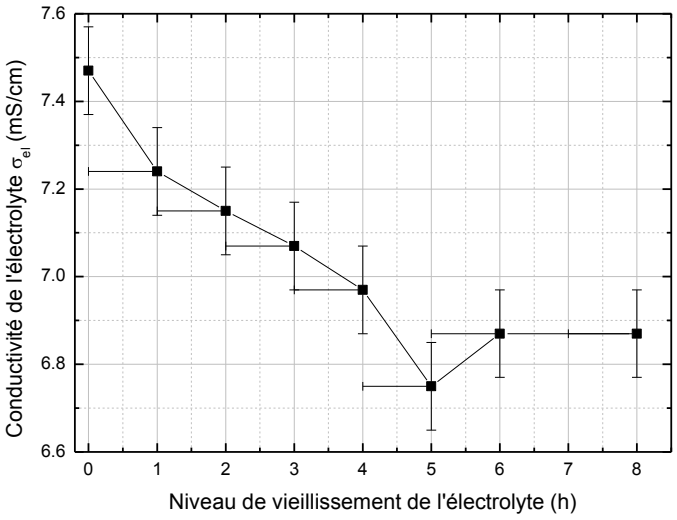


Figure 33 *: Variation de la conductivité électrique de l'électrolyte σ_{el} (mS/cm) en fonction de son niveau de vieillissement.*

4.3.2.2 Dosage des éléments en solution

Le dosage des éléments de l'électrolyte a été réalisé par spectroscopie d'émission atomique et sous-traité à notre demande au Service Central d'Analyse de Vernaison. Trois électrolytes vieillis à différents niveaux ont été analysés (1h, 3h et 8h). Il est utile de rappeler que les éléments principalement détectés se trouvent sous forme soluble, forme que nous précisons dans la partie discussion sur le bilan des espèces ioniques en présence dans l'électrolyte. Le tableau 7 regroupe les concentrations du sodium (Na), du potassium (K), du silicium (Si) et de l'aluminium (Al) dans les différents bains. La présence du sodium, du potassium et du silicium en grande proportion n'est pas surprenante puisqu'ils ont tous pour origine la dissolution de l'hydroxyde de potassium KOH et du silicate de sodium Na_2SiO_3 dans de l'eau distillée lors de la préparation initiale du bain. En revanche, l'apparition d'aluminium sous sa forme ionique dans l'électrolyte ne peut s'expliquer que par la dissolution de l'échantillon d'aluminium et/ou de sa couche au cours du traitement.

Tableau 7 : Concentrations des éléments Na, K, Si, et Al (sous leur forme soluble dans le bain électrolytique vieilli à différents niveaux (1h, 3h et 8h).

Concentration (mg/L)	Niveau de vieillissement de l'électrolyte (h)		
	1h	3h	8h
Na	120	120	116
K	549	539	505
Si	385	367	317
Al	7	15	47

La figure 34 reporte les variations de la concentration de chaque élément dosé en fonction du stade de vieillissement de l'électrolyte. De manière générale, la figure met en évidence la diminution des constituants initiaux de l'électrolyte et l'augmentation progressive d'aluminium sous forme soluble avec le vieillissement de l'électrolyte. D'autre part l'appauvrissement en ion silicium est important comparé à celui du sodium et du potassium. L'enrichissement en ions aluminium est également notable.

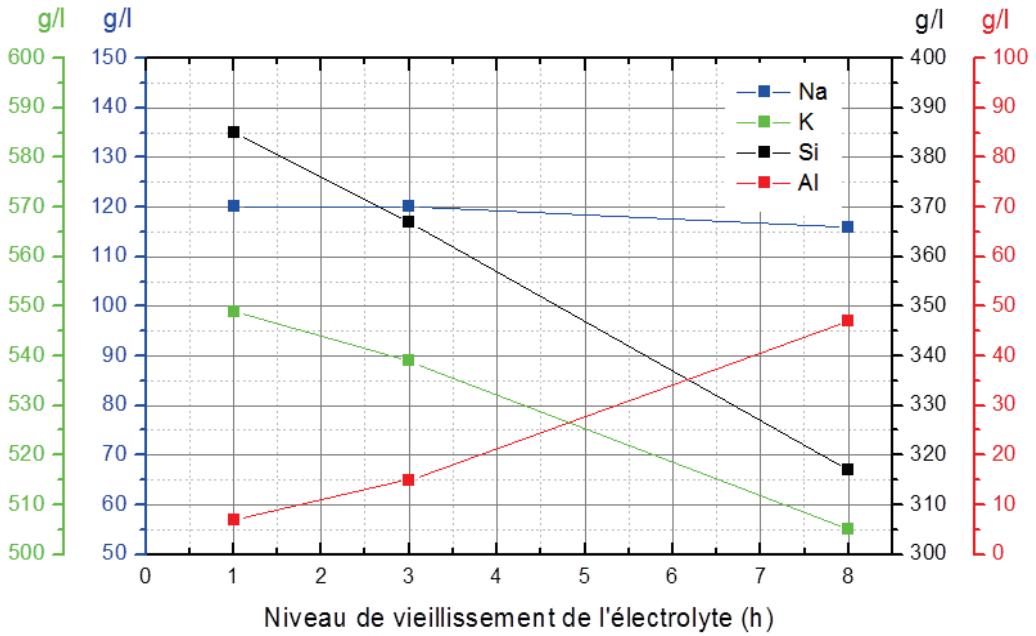


Figure 34 *: Variation de la concentration des éléments Na, K, Si et Al (sous leur forme soluble) en solution dans le bain électrolytique en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte.(Rq : l'unité est bien le mg/L et non le g/L comme stipulé sur le graphique)*

L'influence du vieillissement de l'électrolyte sur le traitement d'oxydation par plasma électrolytique a été étudiée d'un point de vue de la « chimie ». De manière synthétique, les résultats montrent que lorsque le bain vieillit, il s'appauvrit en éléments non méalliques, par contre l'aluminium sous sa forme ionique apparait dans le bain, mais pas suffisamment pour combler le déficit en conductivité dû à l'appauvrissement des autres espèces.

4.3.3 Aspect matériaux

4.3.3.1 Caractérisation dans l'épaisseur de la couche d'oxyde

Les différentes couches d'oxydes élaborées au cours de cette étude sur le vieillissement de l'électrolyte ont dans un premier temps été caractérisées dans leur épaisseur. Nous avons observé les couches d'oxydes à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) selon la coupe transverse des échantillons. Nous avons également réalisé des analyses élémentaires par EDX. La figure 35 montre les micrographies MEB enregistrées au bord et au milieu de deux échantillons différents, l'un ayant été traité dans l'électrolyte le plus jeune (vieilli 1h) et l'autre dans l'électrolyte le plus âgé (vieilli 8h). Comme nous avons pu le décrire dans les chapitres précédents, les couches d'oxydes présentées à la figure 35 sont caractéristiques de celles élaborées sous un régime d'autorégulation. Sur ce point, l'analyse des signaux électriques a clairement montré que le passage du régime d'arcs au régime d'autorégulation a bien eu lieu pour l'ensemble des échantillons traités lors de cette étude sur le vieillissement. En guise de rappel, cette couche caractéristique du régime d'autorégulation peut se décrire par une fine couche de surface extrêmement poreuse mais libre des larges canaux de décharges ainsi que d'une sous-couche intermédiaire plus épaisse et plus compacte. La figure 35 met en évidence quelques différences au niveau de l'épaisseur entre le bord et le milieu de l'échantillon. En effet, et nous l'avons déjà fait remarqué dans le chapitre 3, l'épaisseur de la couche est toujours plus faible au milieu des échantillons que sur leurs bords. Cette tendance semble d'autant plus marquée que le matériau a été traité dans un bain plus âgé. Ajoutons également, que l'épaisseur de la couche poreuse d'extrême surface semble identique quel que soit le niveau de vieillissement du bain. A partir des micrographies MEB, nous avons mesuré l'épaisseur de chaque couche élaborée selon le protocole défini dans le chapitre 2 concernant les considérations expérimentales de ce travail.

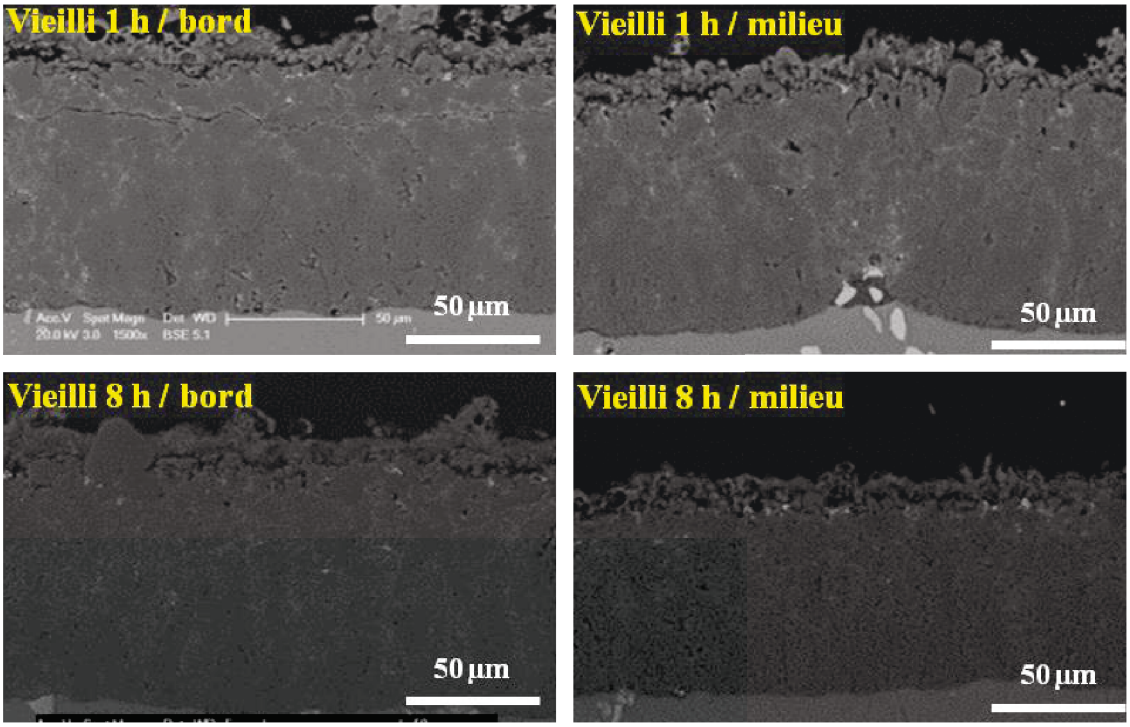


Figure 35 *: Micrographies MEB (en coupe transverse) enregistrées au bord et au centre de deux échantillons, l'un traité dans un bain vieilli 1h, l'autre dans un bain vieilli 8h.*

La figure 36 reporte les variations de l'épaisseur de la couche d'oxyde au bord et au centre des échantillons en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. Elle confirme ce que nous venons d'observer à savoir un écart important entre le bord et le centre, phénomène accentué par le vieillissement de l'électrolyte, et une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde à mesure que le bain vieillit. Au centre des échantillons, l'épaisseur de la couche d'oxyde passe de 95 µm dans le cas du bain le plus jeune à 75 µm dans celui le plus âgé, soit 20 µm en moins.

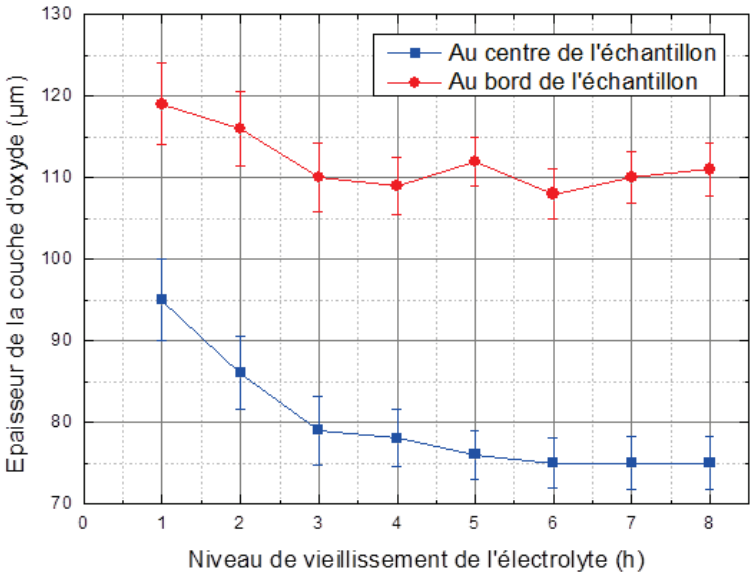


Figure 36*: Variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde au bord et au centre de l'échantillon en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte.*

La figure 37 présente les spectres EDX enregistrés dans l'épaisseur des couches élaborées dans un bain jeune et dans un bain âgé. La région sondée par l'analyse EDX est délimitée par un rectangle rouge sur la micrographie MEB et n'intègre pas la couche poreuse en extrême surface. Les spectres montrent des teneurs importantes en oxygène et en aluminium attribuées à l'oxyde d'aluminium Al_2O_3. D'autres éléments comme le cuivre ou le magnésium sont détectés et correspondent aux éléments d'addition de l'alliage d'aluminium utilisé Al 2214. L'or quant à lui correspond à la fine couche (100 nm) déposée par PVD préalablement à l'observation MEB des échantillons. Le point remarquable de ces analyses est l'absence d'atome de silicium dans l'épaisseur de la couche qui aurait pu expliquer l'origine de l'appauvrissement de cet élément dans l'électrolyte.

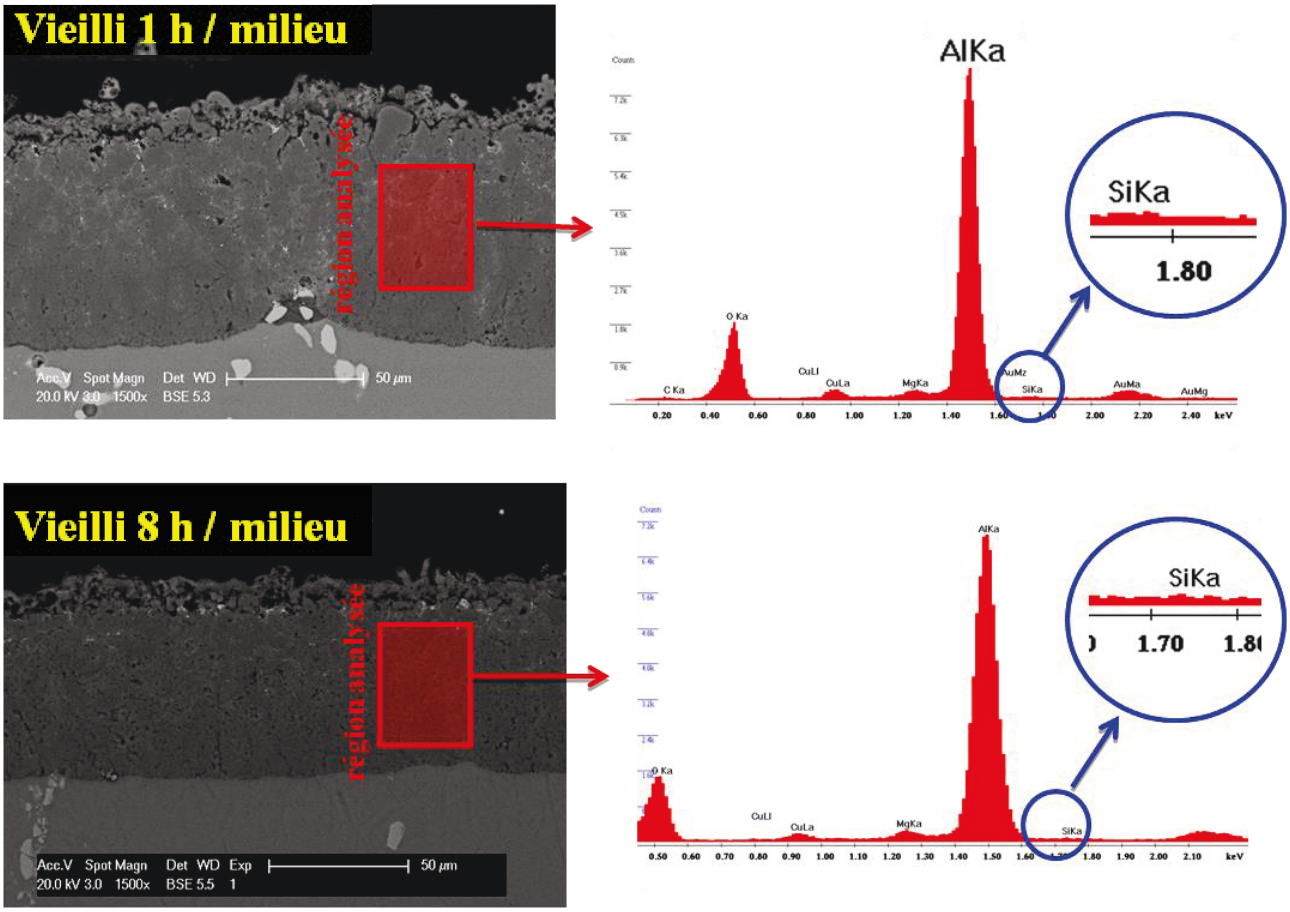


Figure 37 *: Micrographies MEB(en coupe transverse) enregistrées au centre de 2 échantillons traités par le procédé PEO, l'un dans un bain vieilli 1h, l'autre dans un bain vieilli 8h. Spectres EDX réalisés dans l'épaisseur de la couche d'oxyde (région repérée par le rectangle rouge)*

4.3.3.2 Caractérisation en surface de la couche d'oxyde

La surface des couches d'oxydes a également été observée. La figure 38 montre les micrographies MEB enregistrées au centre d'échantillons traités dans des bains vieillis différemment. La surface de la couche d'oxyde élaborée dans le bain le plus jeune présente à la fois une phase spongieuse, caractéristique du régime d'autorégulation, et quelques « cratères » largement ouverts, vestige du régime d'arcs et de ses larges canaux de décharges. Au contraire, la surface de la couche d'oxyde élaborée dans le bain le plus vieux est exempte de ces cratères et semble plus lisse. A cette différence près, la morphologie de surface entre ces différents échantillons reste similaire.

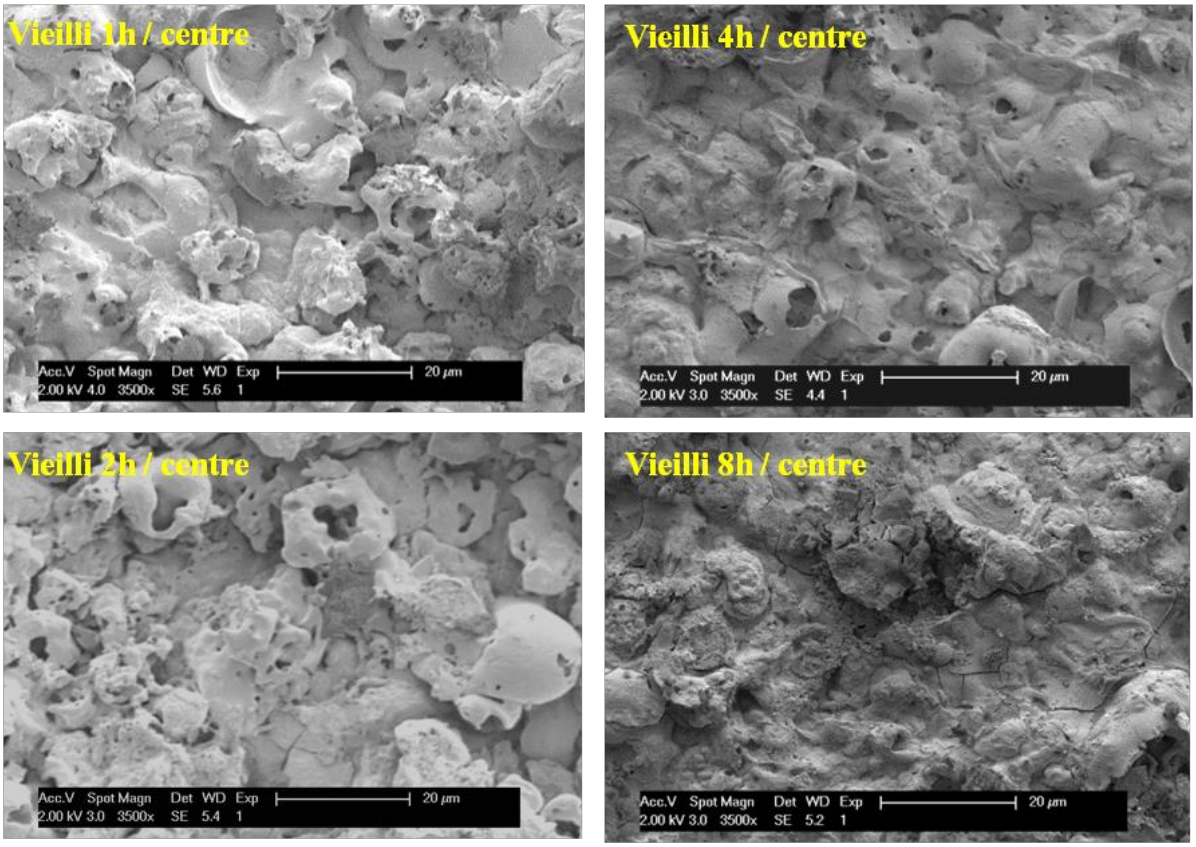


Figure 38 *: Micrographies MEB (en surface) enregistrées au centre d'échantillons traités dans un bain vieilli à différents niveaux (1h, 2h, 4h et 8h).*

Des mesures de rugosité ont également été réalisées à la surface des couches d'oxyde. La figure 39 présente les reconstitutions en 3 dimensions de la topologie de la surface des échantillons traités dans un bain vieilli à différent niveaux. Les mesures ont été réalisées au centre des échantillons selon le protocole défini dans le chapitre 2. Elle montre un dénivelé plus important à la surface de l'échantillon traité dans le bain le plus jeune. Ce dénivelé semble s'atténuer à mesure que le bain vieillit. La figure 39 montre également la présence localisée de larges « cratères » qui ne sont pas sans rappeler ceux que nous avons observés par microscopie électronique à balayage. La figure 39 montre que la densité de ces cratères diminue au fur et à mesure que le bain vieillit ce qui confirme également nos premières observations. Ces mesures topologiques tendent à montrer

une influence sensible du niveau de vieillissement du bain sur l'aspect de surface des couches élaborées. Pour nous en assurer nous avons déterminé le paramètre de rugosité R_a (µm) au centre de chaque échantillon. La figure 40 reporte la variation de ce paramètre de rugosité en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. Le paramètre diminue avec le vieillissement de l'électrolyte indiquant une diminution de la rugosité à mesure que le bain vieillit.

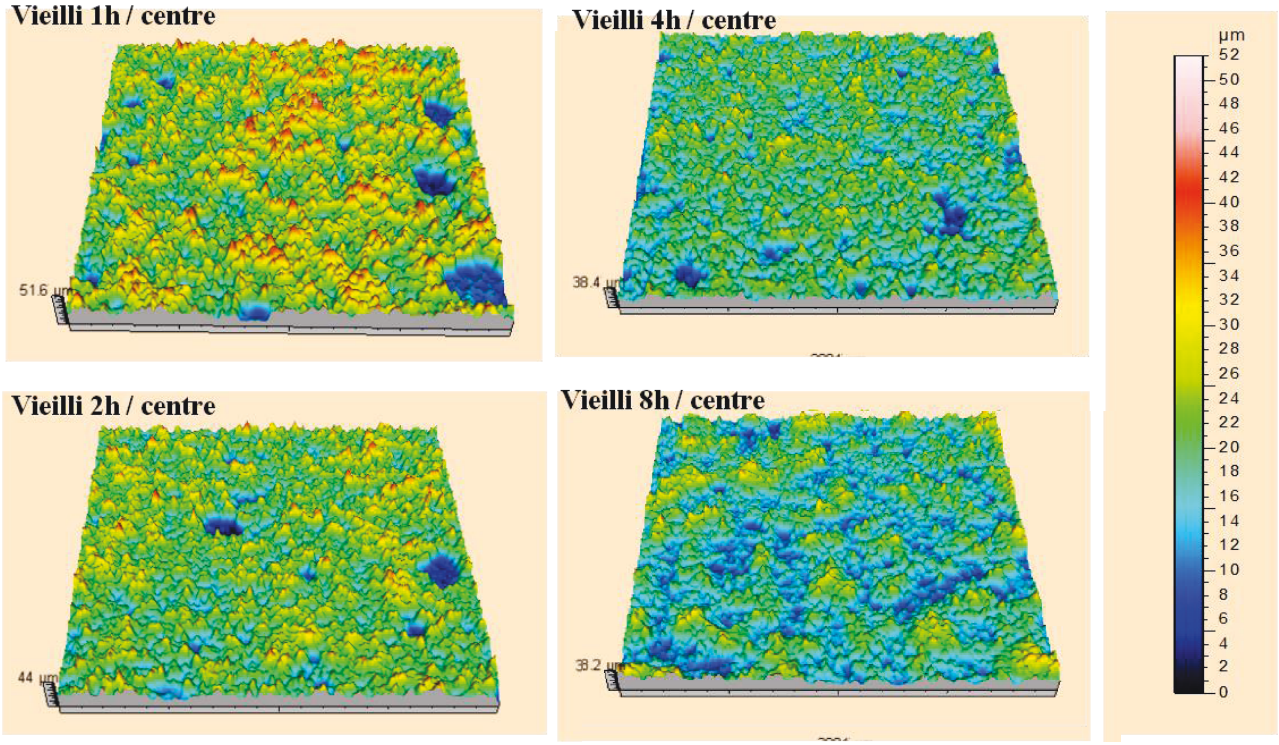


***Figure 39**: Reconstitution en 3 dimensions de la topologie de la surface d'échantillons traités dans un bain vieilli à différents niveaux (1h, 2h, 4h et 8h). Les mesures ont été réalisées au centre de chaque échantillon.*

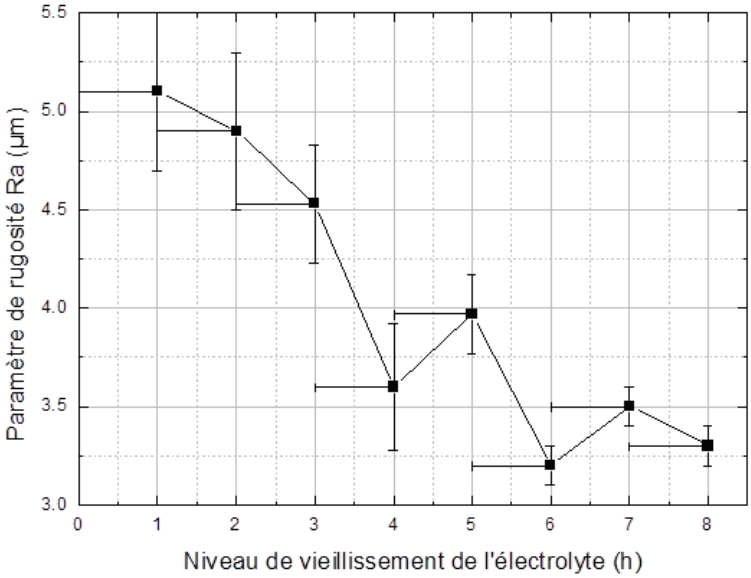


***Figure 40**: Variation du paramètre de rugosité R_a (µm) en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. Le paramètre de rugosité a été déterminé à partir de mesures réalisées au centre des échantillons.*

La figure 41 présente les spectres EDX enregistrés en extrême surface de la couche d'oxyde des couches élaborées dans des bains jeunes, 1h et 2h, et dans des bains âgés, 7h et 8h. Les spectres montrent, comme pour l'épaisseur de la couche, des teneurs importantes en oxygène et en aluminium attribuées à l'oxyde d'aluminium Al_2O_3. Le point remarquable de ces analyses est la présence d'atomes de silicium. On remarque aussi, que plus le bain vieillit, et plus la concentration en silicium augmente. Ces résultats sont surprenants. En effet, nous avons vu dans la partie précédente dans « l'aspect chimie du bain », que la teneur en silicium dans l'électrolyte diminuait plus le bain a été utilisé. Ce résultat, contradictoire de premier abord, pourrait s'expliquer par l'apparition de l'aluminium sous forme ionique dans l'électrolyte qui aurait un rôle à jouer dans la formation d'espèces riches en silicium en surface. Ce point est discuté dans la partie « discussion ».

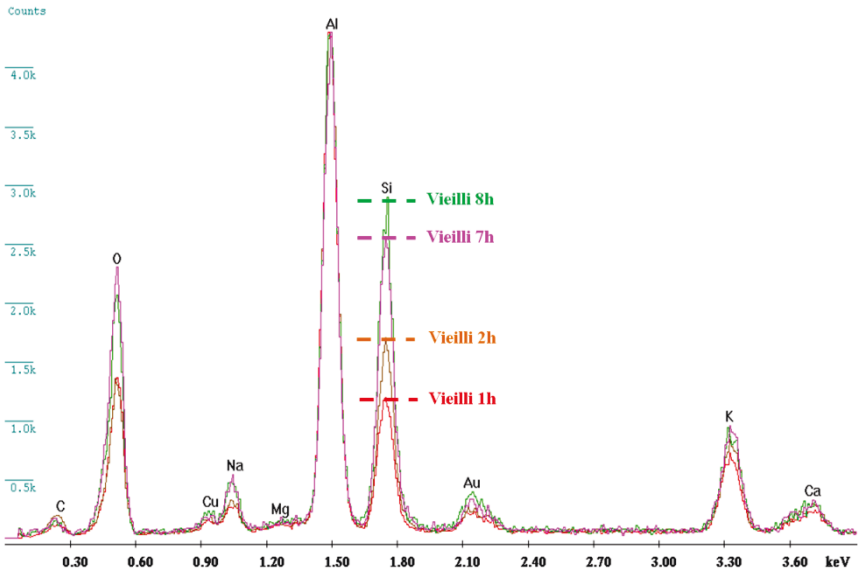


***Figure 41**: Spectres EDX collectés à la surface d'échantillons traités dans un bain vieilli à différent niveaux (1h, 2h, 7h et 8h).*

L'influence du vieillissement de l'électrolyte sur le traitement d'oxydation par plasma électrolytique a été étudiée d'un point de vue du « matériaux». De manière synthétique, les résultats montrent que lorsque le bain vieillit, plus l'épaisseur au centre de l'échantillon diminue. et plus la couche superficielle est riche en silicium.

Il y a 8 principaux résultats à retenir sur l'étude du vieillissement de l'électrolyte.

Lorsque l'électrolyte a une durée de fonctionnement qui augmente, les résultats montrent :

1- Le régime d'autorégulation s'instaure à la fois plus tôt et plus rapidement.
2- L'impédance du système *échantillon/couche d'oxyde/électrolyte* est de moins en moins élevée en mode anodique, mais de plus en plus élevé en mode cathodique.

3- Les micro-décharges sont moins nombreuses, de plus courtes durées de vie et de plus petites tailles.
4- Les éléments du bain voient leurs concentrations diminuer, surtout le silicium. A contrario, il y a une apparition et une augmentation de la concentration d'aluminium. La conductivité de l'électrolyte diminue.
5- La répartition en épaisseur de la couche d'oxyde entre le milieu et le bord se dégrade.
6- La couche de surface sur l'échantillon est de plus en plus riche en silicium.
7- La rugosité de la couche en surface diminue

4.4 Discussion

Dans cette partie, les résultats expérimentaux que nous avons collectés sont interprétés en vue de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques qui régissent le traitement d'oxydation par le procédé PEO. Pour parvenir à cette interprétation, nous proposons un modèle basé sur deux hypothèses que nous détaillons dans cette partie. La première a consisté à faire le bilan des espèces ioniques potentiellement présentes dans l'électrolyte. La seconde hypothèse est celle de l'existence d'un tamis moléculaire en extrême surface de la couche d'oxyde ne laissant passer que certaines espèces chimiques dont la taille est inférieure à celle des mailles du tamis. Cette dernière hypothèse s'inspire directement de l'usage de certains composés aluminosilicates (les zéolithes) dans le domaine du filtrage et de la purification d'effluents. Finalement, sur la base de ces deux hypothèses et à la lumière des résultats expérimentaux, nous proposons un nouveau mécanisme de croissance du procédé d'oxydation assistée par plasma en phase liquide.

4.4.1 Première hypothèse : les espèces ioniques présentes en solution

La préparation du bain électrolytique a consisté à dissoudre des pastilles solides d'hydroxyde de potassium KOH et de silicate de sodium Na_2SiO_3 dans de l'eau déminéralisée. Ces dissolutions ont donné naissance aux cations potassium K^+ et sodium Na^+ ainsi qu'aux anions hydroxyde OH^- et silicate SiO_3^{2-} selon les réactions de dissolution suivantes :

$$KOH_{(s)} \rightarrow K^+_{(liq)} + OH^-_{(liq)}$$

$$Na_2Si0_{3(s)} \rightarrow 2Na^+_{(liq)} + Si0_3^{2-}{}_{(liq)}$$

Néanmoins, nous émettons des réserves sur la présence de l'ion silicate sous la forme SiO_3^{2-}. En effet, la mesure du pH après la préparation du bain indique 12,4. Or, à ce niveau de ~~pH~~basicité, le diagramme de Pourbaix du silicium (figure 43) montre que l'ion silicate stable en solution aqueuse est $SiO(OH)_3^-$ et non l'anion SiO_3^{2-} [TAK]

En outre, la présence de l'échantillon d'aluminium en immersion dans l'électrolyte doit être prise en compte pour dresser correctement le bilan des espèces ioniques en solution. Avec un pH de

12,4, le diagramme de Pourbaix de l'aluminium de la figure 42, montre que celui-ci se trouve à la frontière entre une zone de passivation et de dissolution. Autrement dit, une partie de la surface de l'échantillon d'aluminium se passive en formant des agrégats d'alumine solide Al_2O_3 ou sous forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ tandis qu'une autre se dissout dans l'électrolyte en formant des anions aluminates $Al(OH)_4^-$ (ou AlO^{2-} selon les auteurs) selon les réactions chimiques suivantes :

$$4\,Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$

$$Al_2O_3 + O_2 \rightarrow 2AlO^{2-} + 2e^-$$

ou

$$Al + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

$$OH^- + Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_4^- + e^-$$

D'ailleurs, les résultats expérimentaux attestent de cette compétition puisqu'ils montrent à la fois la présence de l'aluminium sous sa forme ionique dans l'électrolyte (analyses AES) et sous sa forme solide dans la couche (analyses EDX).

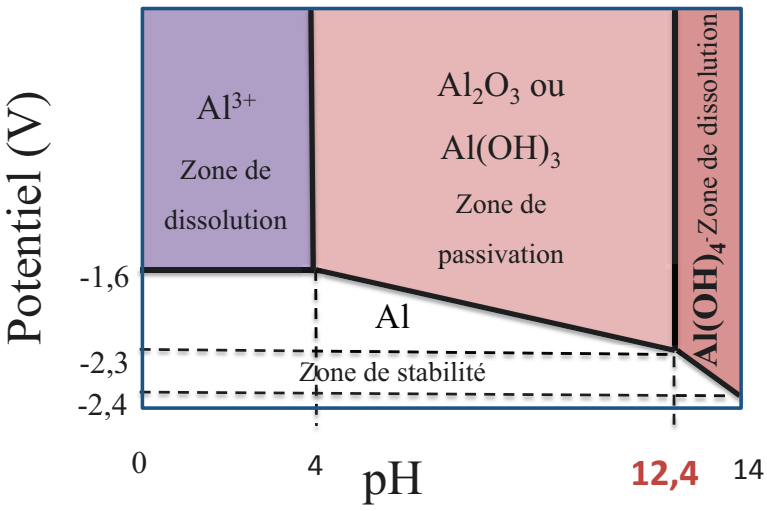


Figure 42 *Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) de l'aluminium [POU]*

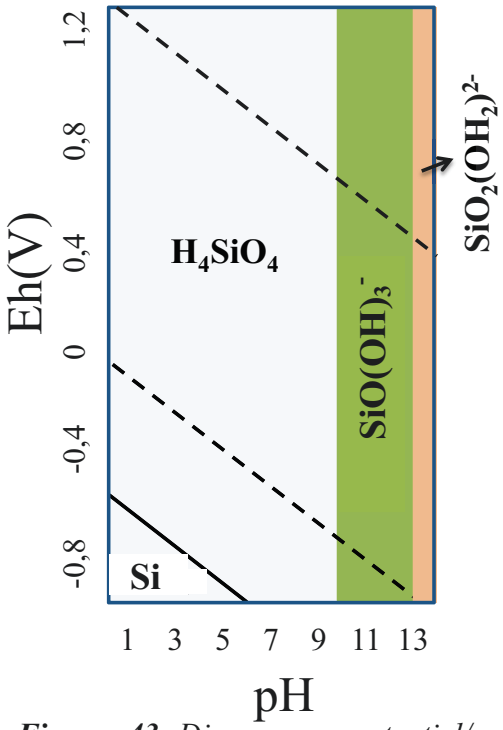


Figure 43 *Diagramme potentiel/ pH ou diagramme de Pourbaix du Silicium [HAM] [TAK])*

Le tableau 8 dresse le bilan des espèces ioniques potentiellement présentes dans l'électrolyte lors des traitements d'oxydation de l'aluminium par le procédé PEO que nous conservons pour la suite de la discussion

Tableau 8 : *Espèces ioniques présentes en solution dans l'électrolyte utilisé pour réaliser les traitements d'oxydation par le procédé PEO.*

Cations		Anions		
K^+	Na^+	$SiO(OH)_3^-$	$Al(OH)_4^-$	OH^-

La conductivité électrique de l'électrolyte, initialement de 7,5 ± 0.1 mS/cm, est directement liée à la concentration des espèces ioniques présentes dans le bain. La baisse de la conductivité de l'électrolyte qui a été mesurée expérimentalement avec le vieillissement du bain s'explique par le fait que les concentrations des ions K^+, Na^+ et $SiO(OH)_3^-$ diminuent également avec le vieillissement. Précisons que même si l'électrolyte s'enrichit par ailleurs en ion aluminates $Al(OH)_4^-$, cet enrichissement n'est pas suffisant pour compenser la perte en ions K^+, Na^+ et $SiO(OH)_3^-$ et assurer ainsi le maintien de la conductivité initiale du bain.

Enfin, les résultats expérimentaux (analyses AES) ont montré que les ions K^+, Na^+ et $SiO(OH)_3^-$ disparaissent de la solution pour se retrouver absorbés en extrême surface de la couche d'oxyde (analyses EDX) sous la forme d'aluminosilicates de type zéolithe. C'est sur la base de ce résultat que nous avons pu formuler notre seconde hypothèse à savoir l'existence d'un tamis moléculaire d'aluminosilicate.

4.4.2 Deuxième hypothèse : l'existence du tamis d'aluminosilicates

4.4.2.1 Structure et composition du tamis d'aluminosilicates

Les analyses EDX ont montré que l'extrême surface de la couche d'oxyde est riche en éléments silicium, potassium et sodium initialement présents sous forme ionique dans l'électrolyte. Dans des conditions de traitement PEO similaires à celles que nous avons utilisées, Yerokhin et al. montre que ces éléments s'incorpore à la couche d'oxyde et s'organisent en composés aluminosilicates cristallins à la stœchiométrie mal définie du type $Al_{0.26}Si_{0.08}O_{0.06}$.[YER] Ces aluminosilicates font partie de la famille des zéolithes (naturels) qui peuvent se définir comme des polymères inorganiques cristallins dont la structure complexe est basée sur une longue suite alternée et tridimensionnelle de tétraèdres d'alumine AlO_4 et de silicates SiO_4. [SHR] La figure 44 donne une représentation schématique de la structure du zéolite aluminosilicate. Les voies de synthèse de zéolithe aluminosilicatés la plus courante et la plus ancienne consistent à chauffer en autoclave (haute pression et haute température) un mélange d'une solution de silicates et d'aluminates de sodium. [PLE] Les conditions thermodynamiques utilisées lors de cette synthèse trouvent des points de similitude avec nos conditions de traitement PEO où à proximité des micro-décharges, la température (supérieure à 1000K) et la pression (>10^6 Pa) sont élevées [HAM2]

Ces matériaux sont généralement utilisés comme filtre pour la purification d'effluents aqueux et gazeux. En effet, les nanopores de leur structure, distribués de manière homogène et ordonnée en canal, ont des largeurs variant de 3 à 14 Å [DUQ] [HON] [PLE], ce qui autorise uniquement le passage d'espèces chimiques de taille inférieure. A titre indicatif, c'est en 1932 que J.W. Bain explique que le zéolithe fonctionne comme un tamis moléculaire. Quelques exemples d'applications concrets peuvent être donnés comme l'élimination des molécules d'eau contenue dans un gaz, l'élimination des molécules d'eau contenue dans un solvant ou encore l'élimination des molécules de monoxyde de carbone dans un gaz (principe des masques à gaz).

Figure 44 *: Représentation schématique de la structure d'une zéolithe de type aluminosilicate [DUQ] [FIA]*

La littérature sur le sujet montre qu'il existe également une très grande variété de zéolithe aluminosilicate dont certains intègrent en plus du silicium d'autres éléments tels que le potassium (2/3 K_2O 1/3Na_2O Al_2O_3 2SiO_2 9/2H_2O) ou encore du sodium (Na_2O Al_2O_3 2SiO_2 9/2H_2O). Cette diversité de structures permet de proposer des tamis moléculaire avec une très grande variété de dimensions. En particulier plusieurs articles reportent une augmentation des diamètres des nanopores lorsque la proportion en silice augmente, et une évolution de la structure en fonction des cations incorporés dans la zéolithe aluminosilicate [DUQ] [HON] [PLE]. En rapprochant nos résultats expérimentaux (analyses EDX) sur la présence de zéolithes d'aluminosilicate (contenant probablement du potassium et du sodium) avec l'utilisation que l'on fait de ce genre de matériaux, nous proposons comme hypothèse de travail la formation d'un tamis moléculaire en extrême surface de la couche d'oxyde lors du traitement PEO de l'aluminium. Ainsi, dans le cas du procédé PEO, ce tamis moléculaire couvrant la surface de l'oxyde aurait pour fonction de filtrer les plus grosses espèces ioniques présentes dans l'électrolyte. Le tableau 9 classe les espèces ioniques et moléculaires potentiellement présentes dans l'électrolyte selon leur taille (Å). Les tamis moléculaire de type aluminosilicates présentent des largeurs de mailles de 3 à 13 Å. Les ions $SiO(OH)_3^-$ et $Al(OH)_4^-$ sont les seuls à être filtrés. Le dégagement gazeux de dihydrogène H_2 et de dioxygène O_2, est possible à travers le composé aluminosilicate.

***Tableau 9**: Taille des molécules et des ions*

H_2 (gaz)	OH^-	O_2 (gaz)	H_2O	Na^+	K^+	$SiO(OH)_3^-$	$Al(OH)_4^-$
0,7 Å	**1,5 Å**	**2,9 Å**	**3,4 Å**	**3,6 Å**	**4,4 Å**	**> 10 Å**	**> 10 Å**

4.4.2.2 Le déséquilibre d'impédance du mode cathodique et anodique

Le déséquilibre d'impédance que nous avons enregistré entre le mode cathodique et le mode anodique semble prouver l'existence d'un tel tamis moléculaire. Nous détaillons ce dernier point dans ce paragraphe. Tout d'abord, rappelons en quelques mots les résultats expérimentaux concernant l'évolution des signaux électriques au cours du traitement pour différents niveaux de vieillissement du bain. Un courant bipolaire est imposé aux électrodes. L'échantillon d'aluminium est donc polarisé alternativement positivement (position anodique) et négativement (position cathodique). Il en est de même pour les contres électrode en titane. L'étude des signaux de la tension anodique et cathodique a permis de révéler une différence entre les valeurs de l'impédance équivalente du système « électrolyte / couche d'oxyde / substrat métallique » en position anodique et en position cathodique. La figure 45 reporte les variations des impédances du système électrochimique en mode anodique et cathodique en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. Au cours de l'alternance positive (anodique), l'amplitude du courant est fixée à 30 A et la tension crête varie entre 650 (pour le bain le plus âgé) et 800 V (pour le bain le plus jeune) ce qui donne une impédance équivalente variant respectivement entre 21 et 27 Ω. Au contraire, au cours d'une alternance négative, l'amplitude du courant est maintenue à -20 A et la tension crête varie de -200V (pour le bain le plus jeune) à -450 V (pour le bain le plus âgé) soit une impédance variant respectivement entre 10 et 22 Ω. Une telle différence peut s'expliquer en considérant l'hypothèse d'un tamis moléculaire.

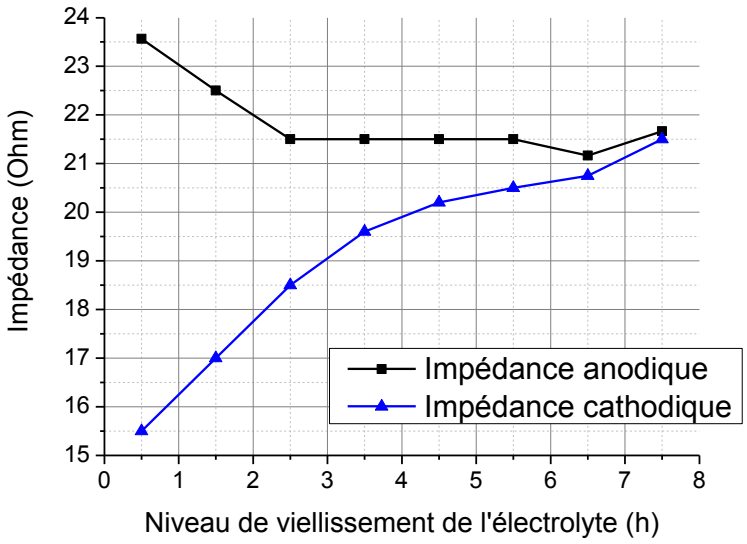


Figure 45 : *Variations des impédances du système électrochimique « électrolyte / couche d'oxyde / substrat métallique » en mode cathodique et anodique en fonction du niveau de vieillissement du bain électrolytique. Impédance calculée à t=1800s pour les 8 échantillons*

En position anodique, le schéma de la figure 46 montre que les anions $SiO(OH)_3^-$, $Al(OH)_4^-$ et OH^- sont dirigés vers l'échantillon d'aluminium et les cations K^+ et Na^+ vers la contre-électrode en titane. Du fait de leurs tailles respectives, seul l'anion hydroxyde OH^- parvient à traverser le tamis, les autres anions s'accumulant à la surface de la couche d'aluminosilicate. La mobilité des porteurs de charges en phase liquide est donc réduite et ne repose que sur celle des anions hydroxyde. Cela a pour conséquence l'augmentation de l'impédance électrique du système « électrolyte / couche d'oxyde / substrat métallique ».

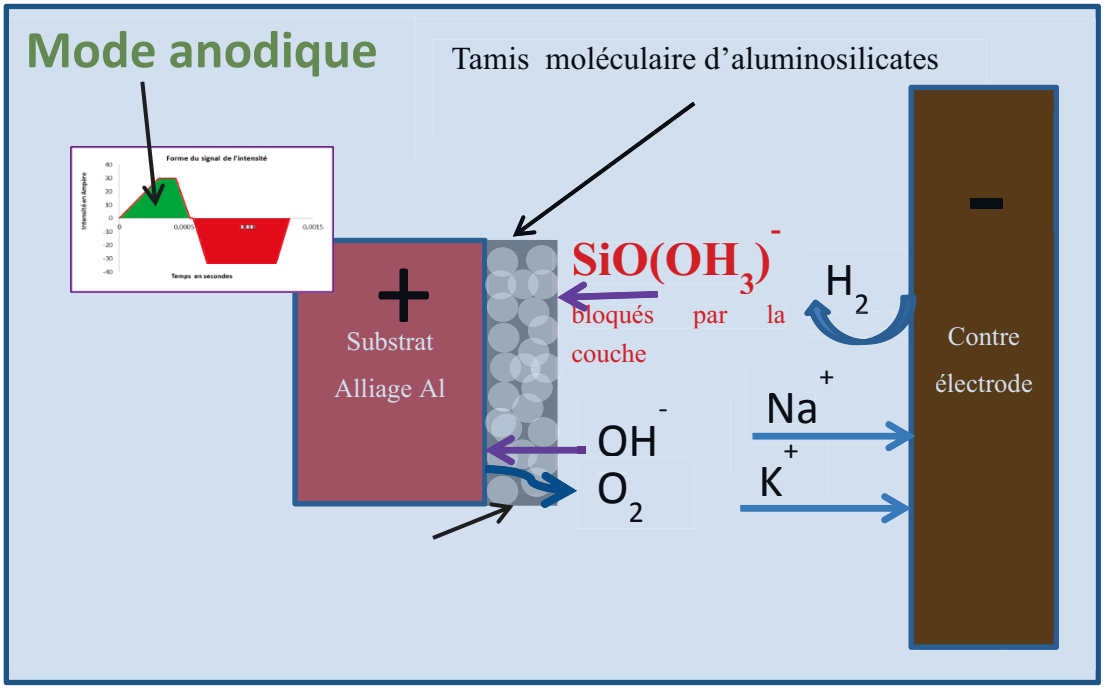


***Figure 46**: Représentation schématique du système électrochimique au cours d'un mode anodique (polarisation positive de l'échantillon d'aluminium et polarisation négative de la contre électrode de titane)*

En position cathodique (schéma de la figure 46), le scénario est très différent puisque ce sont les cations K^+ et Na^+ qui se dirigent vers le tamis moléculaire et les anions $SiO(OH)_3^-$, $Al(OH)_4^-$ et OH^- vers la contre-électrode en titane. Du fait de leurs petites tailles, les cations K^+ et Na^+ passent avec moins de difficulté à travers les mailles du tamis moléculaire d'aluminosilicate. Les gros anions quant à eux sont attirés vers la contre électrode en titane et ne pas gênés dans leur course. La mobilité des porteurs de charges est donc facilitée et permet d'expliquer pourquoi l'impédance totale du système « électrolyte / couche d'oxyde / substrat métallique » est plus faible dans le mode cathodique que dans le mode anodique.

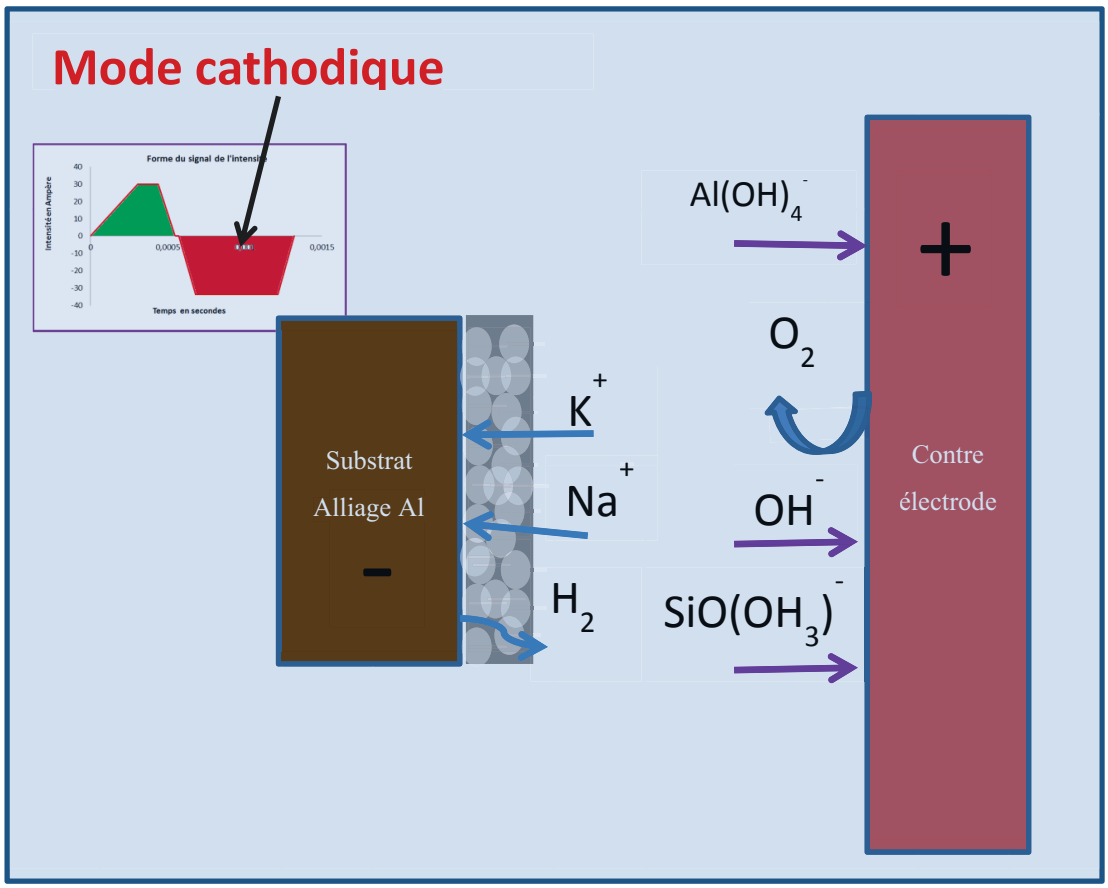


***Figure 47**: Représentation schématique du système électrochimique au cours d'un mode cathodique (polarisation négative de l'échantillon d'aluminium et polarisation positive de la contre électrode de titane)*

4.4.2.3 Interprétation des résultats sur le vieillissement de l'électrolyte par le modèle du tamis moléculaire

Les résultats expérimentaux collectés sur le vieillissement de l'électrolyte peuvent s'expliquer par l'existence d'un tamis moléculaire d'aluminosilicates se formant en extrême surface de la couche d'oxyde elle-même en cours de formation lors du traitement PEO d'un alliage d'aluminium.

Premièrement, quel que soit le niveau de vieillissement du bain, les analyses EDX ont détecté l'élément silicium en extrême surface de la couche d'oxyde et non dans l'épaisseur de la couche dense. Le tamis moléculaire d'aluminosilicate filtre les espèces ioniques présentes en solution en s'opposant au passage des gros ions aluminate et silicate et autorisant celui des ions hydroxyde. Ces derniers rejoignent plus facilement le substrat pour former de l'alumine Al_2O_3 (exempt de silicium, potassium et sodium) dans la couche dense au cours du traitement Ce mécanisme conduit à l'épaississement de la couche dense d'alumine alors que l'épaisseur de la couche d'extrême surface d'aluminosilicate, poreuse et filtrante, tend à rester constante. C'est ce que nous avons observé par microscopie électronique à balayage.

De plus, les analyses AES ont montré un enrichissement de l'électrolyte en ion aluminates $Al(OH)_4^-$ à mesure que le bain vieillit. En effet, conformément à la première hypothèse exposée au paragraphe précédent, il y a compétition entre la formation et la dissolution de la couche d'oxyde.

Il est bon de rappeler que les zéolithes de type $Al_xSi_yO_z$ sont synthétisées en présence d'aluminates et de silicates en milieu alcalin, donc avec la présence d'ions $SiO(OH)_3^-$et $Al(OH)_4$ [PLE] [ITA].

A mesure que l'électrolyte vieillit, la concentration en ions $Al(OH)^-$ augmente, la réaction de formation de la zéolite d'aluminosilicates à la surface est donc favorisée et ceci même si la proportion en ions silicates dans la solution diminue (analyses AES). Le schéma de la figure 48 donne une illustration de ce mécanisme dans le cas d'un électrolyte jeune et âgé.

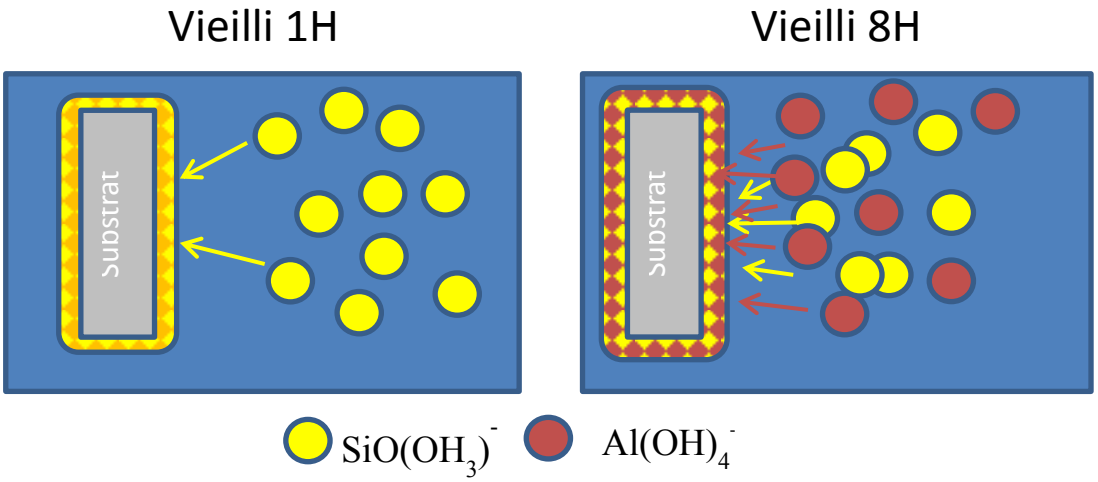


Figure 48: *Représentation schématique du mécanisme de formation de l'aluminosilicate en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte.*

La formation de l'aluminosilicate étant favorisée dans un bain âgé, ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi les analyses EDX mettent en évidence une proportion de plus en plus importante de silicium dans la couche poreuse d'extrême surface à mesure que le bain vieillit. En effet, dans le bain jeune, et au vu de la faible teneur en ions $Al(OH)_4^-$. Le tamis moléculaire d'aluminosilicate a des difficultés à se former. La proportion d'alumine, non poreuse, en surface, est plus grande. De ce fait, la couche filtre plus difficilement les espèces dans un bain jeune. En mode anodique, les conséquences sont importantes puisque la mobilité des ions hydroxyde OH^- devient plus aisée à travers la couche d'oxyde avec le vieillissement du bain. De ce fait, l'impédance totale du système « électrolyte / couche d'oxyde / substrat métallique » diminue. C'est ce que nous observons expérimentalement à la figure 45.

En revanche, en mode cathodique, le schéma de la figure 47 montre que la mobilité des espèces vers l'échantillon (K^+ et Na^+) et vers la contre électrode ($SiO(OH)_3^-$, $Al(OH)_4^-$ et OH^-) est

faiblement perturbée. L'impédance du système électrochimique dépend donc principalement de la conductivité de l'électrolyte. Or cette dernière diminue avec le vieillissement du bain impliquant une augmentation de l'impédance du système (figure 45). Le déséquilibre de l'impédance et sa variation en fonction du vieillissement du bain à priori contradictoire, s'explique parfaitement par la formation du tamis moléculaire.

Enfin, en considérant à nouveau que la formation de la zéolithe aluminosilicate $Al_xSi_yO_z$ est favorisée dans un bain âgé il est alors légitime de penser que le recouvrement total de la surface de l'échantillon par une pellicule d'aluminosilicate s'opère de manière plus précoce dans un bain âgé que dans un bain jeune. Si l'on associe le basculement dans le régime d'autorégulation au moment où la pellicule d'aluminosilicate recouvre entièrement la surface de l'échantillon, cela permet alors d'expliquer pourquoi le régime d'autorégulation s'instaure plus tôt et plus rapidement dans un bain âgé que jeune. De plus, la littérature montre qu'en s'instaurant plus rapidement, les micro-décharges qui impactent la surface de l'échantillon sont rapidement moins nombreuses et moins intenses et l'aspect topologique de la surface s'en trouve moins accidenté [MAR] C'est exactement ce que nous ont montré les résultats issus de l'imagerie rapide à savoir une densité de micro-décharges qui diminue avec le niveau de vieillissement, diminution également associée à des micro-décharges moins intenses car de plus petites tailles et de plus courtes durées de vie. De même les mesures de rugosimétrie réalisées à la surface des échantillons traités ont mis en évidence une baisse de la rugosité avec le vieillissement du bain

4.5 Conclusion

Les tests que nous avons menés nous ont permis de confirmer un vieillissement de l'électrolyte sous trois approches différentes.

L'aspect « procédé » a montré que les signaux électriques évoluaient rapidement dès le deuxième échantillon traité. L'aspect « chimie » a montré que la concentration du bain en silicium diminue et que l'aluminium sous forme ionique apparaissait. L'aspect « matériaux » a montré que l'épaisseur de la couche était de moins en moins uniforme entre le bord et le milieu plus le temps de fonctionnement de l'électrolyte est élevé, et que la couche en surface était de plus en plus riche en silicium.

Afin d'interpréter ces résultats, un même modèle comprenant deux hypothèses principales ont été émises. La première, est l'existence des espèces chimiques des éléments silicium et aluminium sous forme de $SiO(OH)_3^-$ et les ions $Al(OH)_4^-$, et la deuxième est la formation d'un tamis moléculaire qui envelopperait toute la surface de l'échantillon lorsqu'on entre en phase d'autorégulation. La couche dense se formerait à travers ce tamis, c'est la raison pour laquelle elle

serait exempte de silicium. Ces différentes hypothèses expliquent la majeure partie des résultats obtenus pendant l'étude du vieillissement. Par contre, nous avons peu d'explications sur le fait que la répartition d'épaisseur entre le bord et le milieu de l'échantillon se dégrade. Les ouvertures du tamis, qui sont différentes en fonction de sa composition pourrait apporter un élément de réponse.

Conclusion générale

Après avoir exposé quelques généralités du procédé d'oxydation par plasma électrolytique, nous avons étudié l'influence de l'état de surface et du vieillissement de l'électrolyte.

La première étude de ce mémoire a montré que l'état de surface initial a peu d'influence sur le procédé. C'est probablement la raison pour laquelle le sujet est très peu traité dans la littérature. Nous avons testé deux densités de courant et deux temps de traitement différents afin d'observer une éventuelle influence du signal de courant et de la phase d'autorégulation. Par l'intermédiaire de mesures de rugosités, et d'images microscopiques optique et électronique, nous avons pu comparer les échantillons et vérifier que les différences ne sont pas assez élevées pour montrer une influence de l'état de surface initiale sur le procédé.

La deuxième étude a confirmé un effet du vieillissement sur le procédé sous trois aspects. L'aspect « procédé » a montré que les signaux électriques évoluaient rapidement dès le deuxième échantillon traité. L'aspect « chimie » a montré que la concentration du bain en silicium diminue et que l'aluminium sous forme ionique apparaissait. L'aspect « matériaux » a montré que l'épaisseur de la couche était de moins en moins uniforme entre le bord et le milieu plus le temps de fonctionnement de l'électrolyte est élevé.

Pour donner une interprétation de ce vieillissement, nous avons proposé un modèle qui repose sur deux hypothèses. La première est le domaine d'existence des espèces ioniques présentes en solution. La deuxième est la formation d'un tamis moléculaire d'aluminosilicates qui se forme dès le début du traitement. En passage dans la phase d'autorégulation, on peut faire l'hypothèse que le tamis vient de terminer de recouvrir toute la surface de l'échantillon. A partir ce temps caractéristique, la couche dense s'accroîtrait à travers le tamis.

Perspectives

L'existence d'un tamis moléculaire en surface de la pièce oxydée par plasma électrolytique pourrait apporter des réponses aux phénomènes physicochimiques aux modèles proposés sur la croissance de la couche d'oxyde par plusieurs auteurs. En effet, Hussein et Yerokhin par exemple [HUS] [YER] pensent qu'il y a deux types de phénomènes qui permettent la croissance de la couche, un en surface et un à l'interface couche dense/couche poreuse. Le tamis moléculaire confirmerait ces modèles.

Afin de valider l'hypothèse de son existence, il faudrait tester des bains de compositions différentes, notamment sur la concentration en silicates mais aussi, faire varier le pH. Quelques tests préliminaires montrent que la différence de potentiel dépend très largement du pH (différence >1000V entre deux échantillons traités dans une solution à pH 11.4 et 12.9)

Afin de comprendre et de mieux préciser la structure du tamis, il serait intéressant de caractériser les couches par diffraction X.
De plus, l'effet du vieillissement pourrait être limité si les ions $Al(OH)_4^-$ dans la solution sont complexés. Le fluorure par exemple permet de faire un complexe avec l'aluminium soluble. Cee méthode est utilisée pour contrôler la concentration et la structure des zéolithes. Cette piste mériterait d'être testée.

Aucun modèle proposé jusqu'à présent n'a été confirmé. L'étude sur le vieillissement a permis d'apporter quelques éléments de réponse. L'enjeu principal des études menées à l'Institut Jean Lamour est de comprendre comment se forme le claquage qui permet la croissance de la couche d'oxyde. Ainsi, il sera plus facile de maitriser et de piloter le procédé.
Le procédé PEO commence son histoire en milieu industriel. Le traitement de la coque arrière du téléphone HTC One en 2012/2013 montre qu'il est possible de développer le procédé en fabrication en grande série, en remplacement de l'anodisation classique. Il reste beaucoup d'autres applications possibles dans l'allégement des structures et de la lutte contre la corrosion par exemple dans l'industrie de pointe en général. .

Bibliographie

[BETZ] A.Güntherschulze an Hans Betz*, Neue untersuchungen über die elektrolytische ventilwirkung.”*, Z.Physik,78,196 (1932)

[DION] M.P. Dion, C.J. Martoff, M. Hosack, *On the mechanism of Townsend avalanche for negative molecular ions,* Astroparticle Physics, 33, 216-220 (2010)

[DIT] K.H. Dittrich, W. Krysman, P.Kurze, H.G.Shneider, *Structure and properties of ANOF layers*, Crystal Research and Technology, 19, 93 (1984)

[DUQ] M. Duquesne, *résolution et réduction d'un modèle non linéaire de stockage d'énergie par adsorption sur des zéolithes,* thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2013)

[FAU] P Fauchais *Gaz ionisés et plasmas,* Dossier techniques de l'ingénieur af3560 (2000)

[ITA] L.Itani. *Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques,* thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace (2010)

[HAM] A.S Hamdya, F. Alfosail, Z. Gasemb, *Eco-friendly, cost-effective silica-based protective coating for an A6092/SiC/17.5p aluminum metal matrix composite,* Electrochimica Acta 89, 749–755, (2013)

[HAM2] A.Hamdan and Al, *Interaction of micro-discharges in heptane with metallic multi-layers* Applied Surface Science, 274, 378-391 (2013)

[HIC] A. Hickling, M.D Ingram, *Contact glow-discharge electrolysis,* transactions of the Faradays Society, 60, 783 (1964)

[HON] S. Hongois, *Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle*, thèse de doctorat, INSA Lyon (2011)

[HUS] R.O. Hussein, X. Nie , D.O. Northwood, A. Yerokhin, A Matthews, *Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process,* Journal of physics, Applied physics, 43 (2010)

[FIA] C.I., Fialips et al., *Icarus*, 178, p 74-83 (2005)

[MAL] V.N. Malyshev, *self oganising processes in producing coatings by microarc oxidation,* Journal of Advanced Materials 4, 1, 18 (1997)

[MARK] G. Markov, G. Markova URSS Patent 526 961, Bul.Inv, 32 (1976)

[MAR] J. Martin et Al, *Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium,* Surface and Coatings Technology, 221, 70–76 (2013)

[MEC] F.Mecuson Jaspard, *Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude cinétique de croissance des couches*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2005)

[MEC2] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, J. Beauvir, *Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process,* Science direct Surface & Coatings Technology 201, 8677–8682 (2007)

[MEL] A. Melhem. *Oxydation par plasma électrolytique : influence des paramètres du procédé sur le comportement des micro-décharges et conséquences sur les couches d'oxydes*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2011)

[MEL2] A. Melhem, G. Henrion , T. Czerwiec, J.L. Briançon, T. Duchanoy, F. Brochard, T. Belmonte, *Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys,* Surface & Coatings Technology 205, S133–S136 (2011)

[PRA] S. Prasad Sah, E. Tsuji, Y.Aoki, H. Habazaki, *cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte- Understanding the role of cathodic half cycle I AC plasma electrolytic oxidation*, Corrosion Science, 55, 90-96 (2012)

[PLE] D.Plee, *Zéolites*, dossier techniques de l'ingénieur j6675 (2003)

[PER] A.Pernot-Gehin, *Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé,* Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy-I en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux (2007)

[POU] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA. (1974).

[SAF] J.S. Safrany *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Dossier techniques de l'ingénieur m1630 (2008)

[SHR] D.F. Shriver, P.W Atkins. *Chimie inorganique,* Ed. De Boeck Supérieur, traduit de l'anglais par André Pousse, ISBN 9782744501104, 366-369 (2001)

[TAK] N. Takeno, *Atlas of Eh-pH diagrams, Geological Survey of Japan Open File Report* No. 419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 236 (2005)

[TIL] E. Tillous. *Contribution à l'étude de l'aluminium et de ses alliages transformés par oxydation micro-arcs*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2006)

[TIM] A.V. Timoshenko, YU.V. Magurova, *Electrical breakdown mechanisms in thin insulators - the effect of a cathodic component on AC microplasma oxidation of aluminium alloys*, Protection of Metal*,* 31 (4), 414 et 523 (1995)

[WOOD] G.C Wood, Pearson*, Dielectric breakdown of anodic films on valve metals,* Corrosion Science, 7.2, 119 (1967)

[YER] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews S.J. Dowey, *Plasma electrolysis for surface engineering,* Surface and Coatings Technology 122, 73–93 (1999)

[YOO] B. Yoo, K. Ryoung Shin, D. Young Hwang, D. Heon Lee, D. Hyuk Shin, *Effect of surface roughness on leakage current and corrosion resistance of oxide layer on AZ91 Mg alloy prepared by plasma electrolytic oxidation,* Applied Surface Science 256, 6667–6672 (2010)

Liste des figures

Figure 1 : schéma de principe de l'anodisation de l'aluminium en milieu acide 8
Figure 2 : représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière et réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constant (image originale modifiée tirée de [MEC]) 9
Figure 3 : Mise en évidence des deux parties de la couche d'oxyde (100+/- 20 µm) sur un substrat d'alliage d'aluminium [MEL2] 14
Figure 4 : Représentation schématique de l'installation expérimentale utilisée pour réaliser les traitements d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) [MEL] 17
Figure 5 : (a) Représentation schématique de la forme du signal de courant imposé aux électrode sur une période et (b) signal de courant réellement enregistré sur une période avec F = 750Hz, T_1=23 %, T_2= 10 %, T_3 =8 %, T_4= 2 %, T_5 =8 %, T_6= 40 %, T_7= 8 %, T_8 = 1%, I_{max} =30 A, J_p =76 A/dm^2 et R = 0.89 18
Figure 6 : Exemple d'évolution de la tension (V_p ouU max et V_n ou Umin) et du courant (I_p ou Imax et I_n ou Imin) crête en fonction du temps de traitement en régime galvanostatique 20
Figure 7 : Représentation schématique et photographie de l'installation d'imagerie rapide 21
Figure 8 : A gauche, surfomètre qui balaie la surface d'un échantillon très rugueux (R_a > 3µm). A droite vue de dessus d'un autre échantillon, avec représentation (à l'échelle) d'un profil linéaire et d'une surface sondée 23
Figure 9: Représentation en 3 dimensions de la topologie de la surface (2 x 2 mm) d'un échantillon d'aluminium Al2214 avec une rugosité R_a> 3 µm – après reconstruction par le logiciel Mountain Map. 23
Figure 10 : Prélèvement d'une partie de l'échantillon traité par PEO. Micrographie optique en coupe transverse de la couche d'oxyde formée. (Échantillon traité 20min, densité de courant maximale 76A/dm^2). 24
Figure 11 : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) enregistrés en mode électrons secondaires, en surface et au bord d'un échantillon traité par le procédé PEO sous un régime d'autorégulation R = Q_p/Q_n < 1, temps de traitement 1H ; J_p = 76 A/dm^2 25
Figure 12 : Cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) enregistré en mode BSE, en coupe transverse et au bord d'un échantillon traité par le procédé PEO sous un régime d'autorégulation R = Q_p/Q_n < 1, temps de traitement 1H ; J_p = 76A/dm^2 26
Figure 13 : *A gauche, spectre EDX obtenu sur une structure compact et e. A droite, spectre EDX obtenu sur une structure spongieuse. (Echantillon traité 1H, J_p 76 A/dm²)* 27
Figure 14 : Equipement et outillage nécessaires à la préparation de surface des échantillons avant le traitement PEO. A gauche, le polissage mécanique permettant de générer une rugosité faible (R_a < 1). A droite, le fraisage mécanique permettant de l'obtention d'une rugosité élevée (R_a > 3) 29
Figure 15 : Paramètres de rugosité $R_{a,ini}$ obtenus à partir de différentes méthodes de préparation de la surface des échantillons. 30
Figure 16 Evolution de la tension crête positive V_p(V) en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de la rugosité initiale et sous différentes conditions opératoires du traitement PEO. 32
Figure 17 : Reconstitution en 3 dimensions de la topologie de la surface des échantillons traités par le procédé PEO pour différents niveaux de rugosité initiale $R_{a,ini}$ = 0.05, 0.2, 1.2 et 3 µm et sous la même condition opératoire du traitement PEO: t = 20 min, J_p = 76 A/dm^2 34
Figure 18 : Reconstitution en 3 dimensions de la topologie de la surface des échantillons traités par le procédé PEO pour différents niveaux de rugosité initiale $R_{a,ini}$ = 0.05 et 3 µm et sous différentes conditions opératoires du traitement PEO (t = 8 et 20 min, J_p = 25 et 76 A/dm^2). 35
Figure 19 : Micrographies MEB (vue en extrême surface) des couches d'oxydes élaborées par le procédé PEO dans le cas d'échantillons présentant une rugosité initiale différente ($R_{a,ini}$ = 0.05 µm

et $R_{a,ini}$ = 3 µm) et traités selon des conditions de temps t et de densité de courant J_p différentes (micrographies enregistrées aux centre des échantillons) 36
Figure 20: Méthodologie permettant de dissocier (filtrer) la contribution de l'ondulation (due ai polissage et au fraisage dans notre étude) à celle de la rugosité (due au traitement d'oxydation PEO dans notre étude) dans le profil de dénivellation d'une surface. 37
Figure 21 *: Exemple de filtrage des contributions de l'ondulation et de la rugosité dans le profil de dénivellation d'un échantillon usiné par fraisage puis traité par le procédé PEO (t = 20 min et J_p = 76 A/dm^2).* 37
Figure 22 *: Profils de rugosité de la surface des échantillons traités par le procédé PEO pour différents niveaux de rugosité initiale $R_{a,ini}$ = 0.05 et 3 µm et sous différentes conditions opératoires (t = 8 et 20 min, J_p = 25 et 76 A/dm^2).* 39
Figure 23: Variation du paramètre de rugosité Ra de la surface des échantillons traités par le procédé PEO en fonction de leur rugosité initiale Ra,ini avant traitement. 40
Figure 24 : Micrographies MEB (vue en coupe) des couches d'oxydes élaborés par le procédé PEO dans le cas d'échantillons présentant une rugosité initiale différente ($R_{a,ini}$ = 0.05 µm et $R_{a,ini}$ = 3 µm) et traités dans des conditions de temps t et de densité de courant J_p différentes.(micrographie enregistrées aux bords des échantillons) 41
Figure 25 *: Variations de l'épaisseur (du bord jusqu'au centre) de la couche d'oxyde élaborée par le procédé PEO pour un échantillon initialement lisse ($R_{a,ini}$ 0.05) et rugueux ($R_{a,ini}$ = 3) sous différentes conditions de traitement : a) t = 20 min, J_p = 76 A/dm^2, b) t = 8 min, J_p = 76 A/dm^2 et c) t = 20 min, J_p = 25 A/dm^2* 43
Figure 26 : Clichés de microscopie optique enregistrés sur la coupe transverse d'un échantillon préparé par fraisage de la surface puis oxydé per le traitement PEO. 44
Figure 27 : Evolutions de la tension crête positive V_p (V) en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de vieillissement du bain électrolytique (1h, 2h, 3h, 4h et 8h). 50
Figure 28: Variations du temps d'apparition du régime d'autorégulation t_{ar} (min) et de la tension crête positive pendant le régime d'autorégulation $V_{p,ar}$ (V) en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte(h). 51
Figure 29 : Evolution de la tension crête négative V_n (V) en fonction du temps de traitement pour différents niveaux de vieillissement du bain électrolytique (1h, 2h, 3h, 4h et 8h). 52
Figure 30: Répartition spatiale des micro-décharges à la surface de l'échantillon à différents temps de traitement (t = 1, 5, 8 et 14 min) et pour différents niveaux de vieillissement de l'électrolyte (1h et 8h). (La répartition spatiale des micro-décharges est obtenue après analyse et reconstruction des images enregistrées par la caméra avec une cadence d'acquisition de 125 000 im/s sur 10 ms) 53
Figure 31: Variation de la densité surfacique des micro-décharges en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte pour différents temps de traitement(t = 1, 5, 10 et 14 min) 54
Figure 32: Distribution en durée de vie (s) et en taille (mm^2) des micro-décharges à différents temps de traitement (t = 1 min, 10 min et 14 min) et pour différents niveaux de vieillissement de l'électrolyte (1h, 4h et 8h). 56
Figure 33 : Variation de la conductivité électrique de l'électrolyte σ_{el} (mS/cm) en fonction de son niveau de vieillissement. 57
Figure 34 : Variation de la concentration des éléments Na, K, Si et Al (sous leur forme soluble) en solution dans le bain électrolytique en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. ..58
Figure 35 : Micrographies MEB (en coupe transverse) enregistrées au bord et au centre de deux échantillons, l'un traité dans un bain vieilli 1h, l'autre dans un bain vieilli 8h. 60
Figure 36: Variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde au bord et au centre de l'échantillon en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. 60
Figure 37 : Micrographies MEB(en coupe transverse) enregistrées au centre de 2 échantillons traités par le procédé PEO, l'un dans un bain vieilli 1h, l'autre dans un bain vieilli 8h. Spectres EDX réalisés dans l'épaisseur de la couche d'oxyde (région repérée par le rectangle rouge)..... 61
Figure 38 : Micrographies MEB (en surface) enregistrées au centre d'échantillons traités dans un bain vieilli à différents niveaux (1h, 2h, 4h et 8h). 62

Figure 39: Reconstitution en 3 dimensions de la topologie de la surface d'échantillons traités dans un bain vieilli à différents niveaux (1h, 2h, 4h et 8h). Les mesures ont été réalisées au centre de chaque échantillon. 63
Figure 40: Variation du paramètre de rugosité R_a (µm) en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. Le paramètre de rugosité a été déterminé à partir de mesures réalisées au centre des échantillons. 63
Figure 41: Spectres EDX collectés à la surface d'échantillons traités dans un bain vieilli à différent niveaux (1h, 2h, 7h et 8h). 64
Figure 42 Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) de l'aluminium retravaillé depuis [POU] 66
Figure 43 Diagramme potentiel/ pH ou diagramme de Pourbaix du Silicium (figure retravaillée depuis [HAM] [TAK]) 66
Figure 44 : Représentation schématique de la structure d'un zéolithe de type aluminosilicate [DUQ] [FIA] 68
Figure 45 : Variations des impédances du système électrochimique « électrolyte / couche d'oxyde / substrat métallique » en mode cathodique et anodique en fonction du niveau de vieillissement du bain électrolytique. Impédance calculée à t=1800s pour les 8 échantillons 70
Figure 46: Représentation schématique du système électrochimique au cours d'un mode anodique (polarisation positive de l'échantillon d'aluminium et polarisation négative de la contre électrode de titane) 71
Figure 47: Représentation schématique du système électrochimique au cours d'un mode cathodique (polarisation négative de l'échantillon d'aluminium et polarisation positive de la contre électrode de titane) 72
Figure 48: Représentation schématique du mécanisme de formation de l'aluminosilicate en fonction du niveau de vieillissement de l'électrolyte. 73

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des paramètres opératoires du traitement PEO maintenus constant au cours de cette étude 18
Tableau 2 : Composition de l'alliage d'aluminium, Al 2214 19
Tableau 3: Paramètres de rugosité $R_{a,ini}$ obtenus à partir de différentes méthodes de préparation de la surface des échantillons. 29
Tableau 4.1 : Conditions expérimentales utilisées pour mettre en évidence une éventuelle influence de la rugosité initiale du matériau sur l'efficacité du traitement PEO dans le cas d'un traitement long (t = 20 min) et d'une densité de courant élevée (J_p = 76 A/dm^2). 31
Tableau 5 : Temps d'apparition du régime d'autorégulation t_{ap} pour l'ensemble des traitements réalisés au cours de l'étude sur l'influence de la rugosité initiale sur le procédé PEO. 33
Tableau 6 : Liste des paramètres utilisés pour l'étude du vieillissement de l'électrolyte 48
Tableau 7 : Concentrations des éléments Na, K, Si, et Al (sous leur forme soluble dans le bain électrolytique vieilli à différents niveaux (1h, 3h et 8h). 58
Tableau 8 : Espèces ioniques présentes en solution dans l'électrolyte utilisé pour réaliser les traitements d'oxydation par le procédé PEO. 67
Tableau 9: Taille des molécules et des ions 69

Influences de l'état de surface et du vieillissement du bain sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique

Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M., Grenoble 2013

RESUME

L'oxydation par plasma électrolytique s'applique à un groupe de métaux et leurs alliages (Al, Mg, Ti, Zn, Nb, Ta, Hf, W, Sb, Mo, Bi). La pièce à traiter, plongé dans un électrolyte, est soumis à un signal de courant et à une différence de potentiel élevée en comparaison de l'anodisation conventionnelle. Des décharges ou micro-arcs se forment au bout de quelques secondes au niveau de la pièce traitée. Ces mécanismes de claquage permettent à la couche d'oxyde de structure cristalline de continuer à s'accroitre. Les épaisseurs obtenues (de 1µm à 100µm environ) sont bien plus élevées que celles obtenues en anodisation conventionnelle.

Les missions confiées dans le cadre de ce mémoire ont montré, sur un alliage d'aluminium série 2214, que l'état de surface n'a probablement pas beaucoup d'influence sur le procédé. Par contre nous avons observé un vieillissement de l'électrolyte à base de silicates de sodium et d'hydroxyde de potassium. Les résultats de ces études nous permettent d'aller vers de nouvelles pistes de réflexion sur les phénomènes physico-chimiques mis en jeu, notamment l'existence d'un tamis moléculaire qui se formerait dès le début du traitement. Ce filtre permettrait d'aller vers un nouveau modèle de formation des décharges et de croissance de la couche d'oxyde.

Mots clés : Oxydation, plasma, électrolytique, état de surface, vieillissement

SUMMARY

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) both applies to a group of metals and its alloys (Al, Mg, Ti, Zn, Nb, Ta, Hf, W, Sb, Mo, Bi). The workpiece, immersed in an electrolyte, has been subjected to a current signal and to a strong electrical potential difference compare to a conventional anodization. After few seconds, some electrical shocks or micro arcs are formed around the workpiece. These electrical breakdown mechanisms allow the crystal structured oxide layer to grow up. These thicknesses obtained (from 1µm to 100µm) are much higher than the ones obtained by a conventional anodization.

According to this study, especially the one realized on the aluminium alloy 2214, the surface condition would not have any significant influence on the process. However, we have observed an ageing electrolyte based on sodium silicate and potassium hydroxide. These results open up new possibilities for further discussions about the PEOs' physico-chemical phenomena: It would exist, among other things, a molecular sieve formed from the beginning of the treatment. This filter would make possible a new model of electric shocks formation and oxide film growth.

Key words : Oxidation, plasma, electrolytic, surface condition, ageing