



HAL
open science

Contribution à l'étude du procédé d'oxydation par plasma électrolytique pour la protection de surface d'alliages métalliques légers

Julien Martin

► **To cite this version:**

Julien Martin. Contribution à l'étude du procédé d'oxydation par plasma électrolytique pour la protection de surface d'alliages métalliques légers. Matériaux. Université de Lorraine, 2020. tel-02926368

HAL Id: tel-02926368

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02926368v1>

Submitted on 31 Aug 2020

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.



Mémoire

en vue de l'obtention de l'

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

présentée à l'

Université de Lorraine

et soutenue publiquement le 8 juillet 2020 par

Julien MARTIN

**Contribution à l'étude du procédé d'oxydation par plasma électrolytique
pour la protection de surface d'alliages métalliques légers**

devant le jury composé de

Véronique VITRY	Rapportrice	Professeure, Université de Mons, Belgique
Laurent ARURAUULT	Rapporteur	Professeur, Université de Toulouse 3
Pierre-Antoine GAY	Rapporteur	Professeur, Haute Ecole ARC, Suisse
Delphine VEYS-RENAUX	Examinatrice	Maître de conférences, Université de Lorraine
Thierry GROSDIDIER	Examinateur	Professeur, Université de Lorraine
Gérard HENRION	Examinateur	Directeur de recherche, CNRS

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Gérard Henrion pour avoir accepté d'être le parrain scientifique de ma demande d'habilitation à diriger des recherches. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour ses encouragements et la confiance qu'il m'a accordée depuis bientôt dix ans notamment dans le co-encadrement de deux thèses. A ses côtés, j'ai beaucoup appris sur la manière d'accompagner les étudiants dans leurs travaux de recherche ainsi que sur la manière de conduire un projet de recherche. Je lui en suis très sincèrement reconnaissant.

Je remercie les Professeurs Véronique Vitry, Laurent Arurault et Pierre-Antoine Gay pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire d'HDR. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt et le temps qu'ils accorderont à la lecture de mon mémoire et pour les commentaires avisés qu'ils formuleront en tant qu'experts dans le domaine des traitements de surface par voie électrochimique. Je remercie également Thierry Grosdidier, Professeur à l'Université de Lorraine et Delphine Veys-Renaux, Maître de conférences HDR à l'Université de Lorraine, pour avoir accepté de participer à mon jury en tant qu'examineurs. J'en profite pour remercier Thierry pour m'avoir invité à intégrer le Labex DAMAS dès sa création et au sein duquel nos collaborations sont fructueuses. Merci également à Delphine pour l'intérêt commun que nous portons au procédé d'oxydation par plasma électrolytique et les valeurs communes que nous partageons pour l'EEIGM.

Je tiens, plus largement, à exprimer ma reconnaissance à toutes celles et à tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, au bon déroulement de mes travaux. Je pense particulièrement à Thierry Belmonte et à Thierry Czerwec, le premier pour ses précieux conseils et pour son engagement quotidien au bon fonctionnement de notre institut, et le second pour sa confiance indéfectible ceci dès mon master 2 en 2005. Je souhaite également mettre en avant les étudiants que j'ai co-encadrés en thèse à savoir Amer Melhem, Alexandre Nominé, nouvellement recruté à l'école des Mines de Nancy en tant que maître de conférences, et Vitalios Ntomprougkidis, docteur fraîchement diplômé.

Je remercie chaleureusement tous les membres de l'équipe Plasma, Procédés, Surfaces pour la complicité que nous avons tant d'un point de vue scientifique qu'amical. Je pense particulièrement à Grégory Marcos, Cédric Noël, Ludovic de Poucques, Stéphane Cuynet, Régis Peignier, Robert Hugon, Mohammed Belmahi et Damien Genève. Un merci particulier à Thomas Gries, recruté la même année que moi au CNRS et avec qui je partage mon bureau depuis toutes ces années. Il se lance aussi dans la demande d'HDR et je lui souhaite beaucoup de succès dans la démarche qu'il entreprend. Enfin, contrairement à ce qui a pu être entendu ces derniers temps, c'est bien cette bonne ambiance qui permet une émulation saine et constructive dans nos travaux respectifs.

Je tiens à remercier chaleureusement Patrice Bourson, directeur de ma thèse, pour m'avoir donné l'envie de faire ce métier passionnant et qui me procure aujourd'hui beaucoup de satisfaction tant d'un point de vue professionnel que personnel. Je garde de cette période un souvenir très vif.

Enfin, je voudrais témoigner toute ma reconnaissance à mes parents pour nous avoir accueillis pendant la période de confinement sanitaire. Un immense merci à Céline et à mes filles, Abbigaëlle et Jeannette, pour leur soutien et leur infinie patience.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	1
TABLE DES MATIÈRES	2
AVANT-PROPOS	5
CHAPITRE 1. CURRICULUM VITAE	6
1.1. Etat civil et situation professionnelle	6
1.2. Titres et qualifications universitaires	6
1.3. Expériences professionnelles universitaires	7
1.4. Activité d'enseignement	7
1.5. Activité de recherche	7
1.6. Encadrement, production scientifique et indices bibliométriques	7
CHAPITRE 2. RAPPORT D'ACTIVITÉ SYNTHÉTIQUE	6
2.1. Chronologie synthétique du parcours professionnel	8
2.2. Activité d'enseignement et responsabilités pédagogiques	10
2.2.1. Description des enseignements.....	10
2.2.2. Chiffres clés.....	12
2.2.3. Encadrements de projets pédagogiques.....	13
2.2.4. Activités d'administration.....	13
2.3. Activité de recherche et responsabilités d'encadrements	14
2.3.1. Chiffres clés et indicateurs bibliométriques.....	14
2.3.2. Encadrement de thèses et de masters 2.....	15
2.3.3. Rayonnement scientifique et activités de valorisation.....	16
2.3.4. Expertises, responsabilités scientifiques et projets de recherche.....	19

CHAPITRE 3. BILAN DES TRAVAUX DE RECHERCHE	21
3.1. Etude des matériaux polymères par spectroscopie Raman	22
3.1.1. Contexte des recherches et démarche expérimentale.....	22
3.1.2. Signatures spectrales Raman de la microstructure d'un polymère.....	23
3.1.3. Application à l'étude in situ de la déformation des polymères.....	25
3.1.4. Application à l'étude du polymorphisme cristallin des polymères.....	27
3.1.5. Application à l'étude de la mise en forme des polymères.....	28
3.2. Etude de traitements thermochimiques assistés par des plasmas basse pression	29
3.2.1. Contexte des recherches et démarche expérimentale.....	29
3.2.2. Nitruration de l'alliage intermétallique FeAl.....	30
3.2.2.a. <i>Cinétique de croissance de la couche nitrurée</i>	30
3.2.2.b. <i>Caractérisation multi-échelle de la couche nitrurée</i>	31
3.2.3. Application de la nitruration sélective à l'alliage intermétallique FeAl.....	34
3.2.3.a. <i>Mise en évidence expérimentale du phénomène de surrection</i>	35
3.2.3.b. <i>Tentative de modélisation du phénomène de surrection</i>	38
3.3. Etude du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO)	39
3.3.1. Contexte des recherches et démarche expérimentale.....	39
3.3.2. Optimisation des paramètres opératoires du procédé PEO.....	41
3.3.2.a. <i>Influence des paramètres électriques</i>	41
3.3.2.b. <i>Faisabilité de traitements séquencés</i>	44
3.3.2.c. <i>Vieillessement de l'électrolyte</i>	45
3.3.3. Mécanismes de croissance des couches d'oxyde PEO.....	46
3.3.3.a. <i>Mécanisme d'accumulation de charges</i>	46
3.3.3.b. <i>Mécanisme de croissance en régime « soft »</i>	49
3.3.4. Micro-décharges cathodiques lors du procédé PEO.....	52
3.3.4.a. <i>Mise en évidence des micro-décharges cathodiques</i>	52
3.3.4.b. <i>Impact des micro-décharges cathodiques sur la couche d'oxyde</i>	52

3.3.4.c. <i>Influence de l'électrolyte sur les micro-décharges cathodiques</i>	53
3.3.4.d. <i>Influence des éléments d'alliage sur les micro-décharges cathodiques</i>	55
3.3.5. Nouvelles opportunités pour le procédé PEO.....	56
3.3.5.a. <i>Traitement duplex combinant les procédés cold spray et PEO</i>	56
3.3.5.b. <i>Synthèse de (nano-)particules d'oxyde métallique</i>	58
CHAPITRE 4. PROJET DE RECHERCHE	60
4.1. Poursuivre les études des procédés duplex cold spray + PEO/Nitruration	61
4.2. Approfondir les études fondamentales sur le procédé PEO	63
4.3. Elargir les études aux procédés par plasmas électrolytiques cathodiques	67
4.4. Appliquer les études à une problématique industrielle	70
CHAPITRE 5. PRODUCTION SCIENTIFIQUE	74
5.1. Publication	74
5.2. Communication orale invitée	76
5.3. Communication orale	77
5.4. Communication par affiche	82
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85
ANNEXE 1 : LETTRE DE RECOMMANDATION	96
ANNEXE 2 : PUBLICATIONS SIGNIFICATIVES	98

AVANT-PROPOS

Le présent mémoire a pour objectif de dresser un bilan de mes activités d'enseignement et de recherche réalisées ces dix dernières années en qualité de maître de conférences à l'Université de Lorraine (UL). Ainsi, depuis le 1^{er} septembre 2010, date de ma nomination à l'emploi n° 33 MCF 0282, j'exerce le métier d'enseignant rattaché à l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM) et le métier de chercheur rattaché à l'Institut Jean Lamour (UMR 7198 CNRS).

Mon activité d'enseignement se déroule exclusivement à l'EEIGM, école d'ingénieurs à cycle préparatoire intégré qui forme des ingénieurs spécialistes en science des matériaux avec un profil culturel résolument tourné vers l'Europe et l'international. Je réalise une charge d'enseignement annuelle moyenne de 267 heures au sein de la discipline physique. Mes enseignements concernent principalement le socle de physique de premier cycle universitaire (thermodynamique, électromagnétisme, optique) que je donne sous la forme de cours magistraux, de travaux dirigés et de travaux pratiques. J'encadre par ailleurs plusieurs projets pédagogiques.

Mon activité de recherche se déroule à l'Institut Jean Lamour, laboratoire de recherche dédié à l'élaboration de nouveaux matériaux et à la mise au point de nouveaux procédés de traitement et de transformation des matériaux. Je suis intégré au sein de l'équipe Plasma, Procédés et Surfaces (PPS) du département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S). Les membres de l'équipe s'intéressent aux interactions entre des plasmas et la surface des matériaux. Particulièrement, mon thème de recherche porte sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique, procédé électrochimique de traitement de surface d'alliages métalliques légers assisté par des micro-plasmas en phase liquide. Avec Gérard Henrion, directeur de recherche au CNRS et parrain scientifique de la présente demande d'habilitation à diriger des recherches, nous tentons de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques régissant le procédé PEO. Pour cela nous adoptons une approche expérimentale singulière au carrefour du génie des procédés, de la physique des plasmas et de la science des matériaux.

Le présent mémoire se scinde en trois chapitres. Le chapitre 1 est un bilan d'activité rédigé de manière synthétique où le lecteur trouvera les mots et les chiffres clés des différentes missions menées jusqu'à maintenant. La production scientifique est également intégrée à ce premier chapitre. Sa lecture permet ainsi de mieux appréhender le chapitre 3 qui dresse un bilan détaillé de mes travaux de recherche et de la manière dont ils ont été menés. Sur la base de ce bilan, le chapitre 3 propose une suite à ces travaux sous la forme d'un projet de recherche pour les prochaines années.

Enfin, il me semble important de rappeler l'avis émis par ma section CNU de rattachement (33, « Chimie des Matériaux ») à l'issue du dépôt obligatoire du dossier « suivi de carrière des enseignants-chercheur » et de son expertise en 2017. Je cite : « *La section 33 souligne un bon niveau d'activité dans chacune des missions du métier d'enseignant-chercheur. La section 33 vous encourage à préparer l'Habilitation à Diriger des Recherches* ». La démarche que j'entreprends aujourd'hui par le présent dossier suit la recommandation formulée par ma section CNU de rattachement.

CHAPITRE 1

CURRICULUM VITAE

1.1. Etat civil et situation professionnelle

MARTIN Julien, 37 ans, nationalité française, en couple avec 2 enfants (6 et 11 ans)

Maître de Conférences à l'Université de Lorraine

Titularisé le 1^{er} septembre 2011

Section CNU de rattachement 33 (Chimie des Matériaux)

julien.martin@univ-lorraine.fr

Chercheur à l'Institut Jean Lamour (IJL) - UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine

Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S)

Equipe Plasmas Procédés Surfaces (PPS)

2, allée André Guinier –BP 50840

F-54011 Nancy Cedex

+33(0)3.72.74.24.97

Enseignant à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM)

Discipline Physique / Pôle Propriétés Structurelles et Fonctionnelles des Matériaux

6 rue Bastien Lepage

F-54000 Nancy Cedex

+33(0)3.83.36.83.24

1.2. Titres et qualifications universitaires

2011 : Titularisation en qualité de Maître de Conférences de classe normale

Poste n°33 MCF 0282

2010 : Qualification aux sections du Conseil National des Universités

28 Milieux denses et matériaux

30 Milieux dilués et optique

33 Chimie des matériaux

60 Mécanique, génie mécanique et génie civil

2009 : Diplôme de Docteur en Physique des Matériaux

Université Paul Verlaine de Metz (UPVM)

2006 : Diplôme de Master Recherche en Science et Ingénierie des Matériaux

Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)

2005 : Diplôme d'Ingénieur de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux

Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)

2003 : Diplôme First Certificate in English (FCE), Université de Cambridge

Diplôme Zertifikat Deutsch (ZD), Goethe Institut

1.3. Expériences professionnelles universitaires

- Depuis le 1^{er} septembre 2010** : Maître de Conférences
Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)
- Septembre 2009 – Août 2010** : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche
Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)
- Septembre 2006 – Août 2009** : Allocataire de Recherche MESR
Université Paul Verlaine de Metz (UPVM)
- Septembre 2005 – Août 2006** : Stagiaire de recherche – Master recherche
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS)
Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)

1.4. Activité d'enseignement

Volume horaire annuel moyen: 267 h. eq.TD (+75 h. eq.TD sup. / service statutaire)

Disciplines : Thermodynamique physique, ondes mécaniques, électromagnétisme, optique, bases de mécanique quantique et de physique statistique, résistance des matériaux, structures cristallographiques et propriétés physiques des matériaux

Public : Etudiants en cycle préparatoire intégré (bac +1, +2) et cycle ingénieur (bac +3, +4, +5)

Supports pédagogiques : Cours magistraux (22 h. eq.TD/an), Travaux dirigés (143 h. eq.TD/an), Travaux pratiques (43 h. eq.TD/an), Suivi de projets et autres (59 h. eq.TD/an)

Responsabilités pédagogiques : Responsable des projets bibliographiques du cycle préparatoire (de 2010 à 2015), Membre élu du collège B au conseil de l'EEIGM (de 2014 à 2017), Représentant des enseignants à la commission pour la vie étudiantes (depuis 2013)

1.5. Activité de recherche

Etude de polymères par spectroscopie Raman : Caractérisation de la microstructure de polymères semi-cristallins (taux de cristallinité, orientation moléculaire et endommagement volumique) lors de leur déformation (traction uniaxiale) et lors de leur mise en forme (extrusion).

Etude de traitements thermochimiques de diffusion : Traitement de cémentation activée par désoxydation de surface à l'ammoniac gazeux. Traitement de nitruration assistée par plasma en vue de structurer la surface d'alliages métalliques légers.

Etude du procédé d'oxydation par plasma électrolytique : Traitement électrochimique assisté par des micro-plasmas en phase liquide. Etude de la relation entre les paramètres du procédé, la microstructure des couches d'oxyde et les caractéristiques des micro-plasmas.

1.6. Encadrement, production scientifique et indices bibliométriques

3 thèses co-encadrées, 1 thèse en cours et 11 masters 2

26 publications dans des revues à comité de lecture (13 en 1^{er} auteur)

11 conférences invitées dans des conférences (9 de niveau international)

46 conférences orales dans des conférences internationales

1 distinction scientifique (Prix « Young Scientist Award » silver 12th AEPSE, septembre 2019)

1 brevet international (WO/2013/054062 en 2013)

Nombre de citations : 455, **Indice h** : 13, **IF moyen** : 3,6 (source Google Scholar au 04/03/20)

CHAPITRE 2

RAPPORT D'ACTIVITÉ SYNTHÉTIQUE

2.1. Chronologie synthétique du parcours professionnel

Après l'obtention du diplôme d'ingénieur de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM) en 2005, diplôme complété en 2006 par l'obtention d'un master en science des matériaux au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS), j'ai mené une thèse de doctorat au Laboratoire Matériaux Optique, Photoniques et Systèmes (LMOPS) de l'Université Paul Verlaine de Metz (UPVM) de 2006 à 2009. Sous la direction du professeur Patrice Bourson, le sujet de thèse portait sur la caractérisation en temps réel des mécanismes de déformation de matériaux polymères par spectroscopie Raman. Bien que très éloignée de l'activité que je mène aujourd'hui, cette période reste néanmoins décisive dans ma carrière de chercheur tant du point de vue de l'apprentissage à conduire une recherche scientifique que du point de vue de la valorisation des résultats scientifiques (10 publications et 1 brevet sur les résultats de thèse).

En qualité d'attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) de 2009 à 2010, j'ai souhaité m'ouvrir à une autre thématique de recherche et ainsi élargir le spectre de mes compétences de chercheur. Mes travaux de recherche se sont réorientés sur les traitements de surface d'alliages métalliques par voie électrochimique, plus particulièrement sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO). Ils ont été menés à l'Institut Jean Lamour (IJL) de l'Université de Lorraine (UL) aux côtés de Gérard Henrion, directeur de recherche au CNRS et alors chef de l'équipe ESPRITS¹. En contribuant à l'encadrement d'un étudiant en troisième année de thèse (Amer Melhem), j'ai pu acquérir des connaissances transverses en physique et caractérisation des plasmas ainsi qu'en génie des procédés, connaissances nécessaires aux études du procédé PEO. Finalement, le choix de la reconversion thématique à l'issue du doctorat a fortement contribué à mon futur recrutement à l'UL et à mon intégration au sein de l'équipe ESPRITS².

Depuis 2010 et ma nomination en qualité de maître de conférences à l'UL, mon activité de recherche est menée au sein de l'équipe Procédés, Plasmas et Surfaces (PPS) de l'IJL. Le thème principal de cette activité de recherche est centré sur les traitements de surface d'alliages métalliques légers assistés par des plasmas. Ces recherches à fort caractère expérimental ont pour objectif commun de parvenir à une meilleure compréhension des interactions entre les plasmas et la surface des matériaux pour, in fine, élaborer des protections et des fonctionnalités de surface améliorées. Aujourd'hui, deux axes de recherche majeurs se dégagent, le premier portant sur le procédé PEO et le second sur les procédés de diffusion thermochimique assistés par plasmas.

Le premier axe de recherche représente une part importante de mon activité de recherche (~ 80 %). Aux côtés de Gérard Henrion, nous étudions des micro-plasmas haute pression en milieu liquide destinés à la protection d'alliages métalliques légers tels que l'aluminium et le magnésium. Dès 2011, et dans un souci de dynamiser très rapidement cet axe de recherche, j'ai co-encadré la thèse d'Alexandre Nominé dont le sujet a porté sur l'étude de l'influence des paramètres opératoires

¹ ESPRITS : « Expérience et Simulation des Plasmas Réactifs, Interaction Plasma Surfaces et Traitements des Surfaces »

² L'équipe ESPRITS est devenue l'équipe PPS (« Plasma, Procédés et Surfaces ») en 2018

sur l'efficacité du procédé PEO. Afin d'accompagner financièrement cette thèse, j'ai porté un projet scientifique dans le cadre du « soutien aux projets de recherche » de l'appel d'offre 2011 de la région Lorraine et de l'INPL (37000 €). Cette première thèse a été soutenue en septembre 2014 après 3 ans de travaux. Les résultats collectés ont débouché sur la rédaction de 8 publications. De 2014 à 2016, fut une période de transition où je n'ai certes pas encadré de doctorant mais pendant laquelle, en encadrant plusieurs étudiants de niveau master (4 pendant cette période), combiné au succès d'un second projet scientifique dans le cadre de l'appel d'offre 2013 de la région Lorraine et de l'UL (26000 €), j'ai préparé les conditions favorables pour la thèse suivante. Ainsi depuis 2016 et en ayant toujours dans l'idée de pérenniser cet axe de recherche, j'ai co-encadré la thèse de Vitalios Ntomprougkidis. Son sujet a porté sur l'examen approfondi de l'interaction entre les micro-plasmas en milieu liquide et les surfaces métalliques. Le financement de cette thèse a reposé à la fois sur un soutien financier du Labex DAMAS³ et sur un soutien financier de la région Grand Est, ce dernier ayant été assuré par un troisième projet scientifique dans le cadre du « soutien aux chercheurs » de l'appel d'offre 2016 de la région Grand Est et de l'UL (49000 €). Après la publication de 4 articles scientifiques, la soutenance de thèse se fera en juillet 2020. Aujourd'hui, cet axe de recherche se poursuit par l'attribution d'un contrat doctoral (potentiellement co-financé par la soumission d'un projet de recherche dans le cadre de l'appel d'offre 2020 de la région Grand Est et de l'UL, 46000 €) dont le démarrage est prévu pour septembre 2020. Le sujet consistera à élaborer des couches céramiques protectrices à conductivité électrique significative par l'incorporation de particules conductrices au cours du procédé PEO. En septembre 2019, lors de la 12^{ème} conférence internationale Asian-European Plasma Surface Engineering (Jeju, Corée du Sud), j'ai reçu le prix « young scientist award » en reconnaissance de mes travaux sur le procédé PEO. Ce fait marquant de ma carrière de chercheur m'incite à croire en la pertinence des orientations scientifiques que j'ai prises ces 10 dernières années.

Le second axe de recherche que j'ai commencé plus récemment (en 2016) et qui représente une part moins importante de mon activité de recherche (~ 20 %) porte sur la (micro-) structuration de surfaces d'alliages métalliques par des traitements de diffusion thermo-chimique assistés par des plasmas basse pression. Aux côtés du professeur Thierry Czerwicz et de l'ingénieur de recherche Grégory Marcos qui animent cette thématique au sein de l'équipe PPS, nous cherchons à comprendre les mécanismes permettant de modifier la topographie d'une surface initialement plane lorsque celle-ci est soumise à un traitement thermo-chimique de nitruration. Les alliages de prédilection pour ces traitements sont des alliages destinés à l'allègement des structures tels que les alliages intermétalliques à base d'aluminium. Sur cette thématique, j'ai encadré 3 étudiants de master dont les résultats ont permis la publication de 2 articles. Ces travaux préliminaires ont également permis l'élaboration d'un sujet de thèse dont la réalisation doit permettre d'ancrer cet axe dans mes futures thématiques de recherche. Cette thèse qui a débuté en janvier 2020 et pour laquelle je suis co-directeur est menée en collaboration avec le Labex DAMAS et la société CRITT METAL 2T/ICAR.

Ces 2 axes de recherche ont également trouvé un écho auprès des actions scientifiques du Labex DAMAS au sein duquel j'anime, en partenariat étroit avec nos collègues du LEM3⁴ de Metz, à la fois une action sur la protection de surface du magnésium par le procédé PEO et une autre sur la métallurgie à l'azote d'alliages intermétalliques.

³ LABEX : « LABORatory of EXcellence – Design of Alloy Metals for low-mAss Structures »

⁴ LEM 3 : « Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux »

2.2. Activité d'enseignement et responsabilités pédagogiques

2.2.1. Description des enseignements

Mon activité d'enseignement s'effectue exclusivement à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM). Les enseignements sont dispensés au sein de la discipline physique. Le volume horaire annuel moyen, calculé en heures équivalent TD sur dix années de service, représente 267 h. La charge supplémentaire d'enseignement par rapport aux exigences statutaires (192 h) s'élève en moyenne à 75 h.

Mes interventions se situent principalement au niveau du cycle préparatoire intégré (bac +1 et +2) et plus occasionnellement au niveau du cycle ingénieur (bac +3, +4 et +5). Dans le cycle préparatoire intégré à l'EEIGM, les thématiques abordées sont celles du socle commun de physique de premier cycle universitaire à savoir les notions d'électromagnétisme, d'optique, de thermodynamique ainsi que les bases de mécanique quantique et de physique statistique. Dans le cycle ingénieur à l'EEIGM, mes enseignements abordent les propriétés physiques des matériaux en relation étroite avec leurs structures cristallographiques.

Tous les enseignements dispensés s'organisent selon 3 supports pédagogiques complémentaires, les cours magistraux (CM), les travaux dirigés (TD) et les travaux pratiques (TP). L'encadrement de projet fait également partie de mes missions d'enseignement à l'EEIGM. J'encadre en moyenne chaque année 2 projets bibliographiques sur les matériaux (bac +1), 1 projet de recherche en laboratoire (bac +4) et 3 stages industriels de fin d'étude (bac +5). Le contenu des différentes unités d'enseignements, classé selon le niveau des étudiants, est décrit ci-après :

1^{ère} année cycle préparatoire intégré, Bac +1, CM/TD/TP, 167 h. eq.TD/an en moyenne

Electrocinétique: Généralités sur les circuits électriques. Régimes permanents, sinusoïdaux et transitoires. Notions de puissance, de résonance et d'amortissement. Modélisation de systèmes physiques par un circuit RLC.

Onde Mécanique: Mise en équation du mouvement ondulatoire. Ondes progressives. Principe de superposition, Ondes stationnaires. Notions de puissance d'une onde et d'impédance d'un milieu matériel. Coefficients de transmission et de réflexion. Cas particulier de l'onde sonore et notions d'acoustique.

Electrostatique : Loi de Coulomb, champ électrique, potentiel électrique. Coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques. Propriétés de symétries du champ en fonction des symétries de la distribution des charges. Théorème de Gauss.

Magnétostatique : Loi de Biot et Savart, vecteur densité de courant volumique, propriétés de symétries du champ en fonction des symétries de la distribution du courant. Théorème d'Ampère.

Electromagnétisme : Opérateurs vectoriels (grad, div, rot), Théorème de Green et de Stokes. Notion de flux de champ magnétique. Equations de Maxwell. Principe de l'induction. Ondes électromagnétiques, équation de propagation, ondes planes.

Optique : Optique géométrique. Principe du microscope optique. Principe d'Huygens. Réflexion et transmission d'une onde électromagnétique à l'interface entre 2 milieux. Phénomènes d'interférence et de diffraction.

Thermodynamique physique : Définition des systèmes thermodynamiques, formes d'échange d'énergie : travail et chaleur. Premier principe : énergie interne. Second principe : entropie. Fonctions caractéristiques. Changements d'état et diagrammes de phases.

2^{ème} année cycle préparatoire intégré, Bac +2, TD, 27 h. eq.TD/an en moyenne

Initiation à la mécanique quantique : Rappels sur la physique des particules et des ondes et introduction aux moments cinétiques, électriques et magnétiques. Eléments de relativité restreinte. Dualité onde-corpuscule, relation d'incertitude. Equation de Schrödinger et solutions stationnaires: niveaux d'énergie atomiques et niveaux d'énergie de vibration / rotation des molécules et spectrométries associées.

Initiation à la physique statistique : Nombre de complexions, formule de Boltzmann et distribution de Maxwell-Boltzmann. Equipartition de l'énergie, chaleurs spécifiques des solides. Notion de phonons et distributions de Bose et de Fermi.

Propriétés électroniques et de conduction des matériaux : Initiation à la physique des lasers, applications des lasers. Propriétés électroniques des matériaux conducteurs et semi-conducteurs : conductivité électrique des métaux non alliés (modèle Drude-Sommerfeld), effet Hall. Conductivité électrique des semi-conducteurs (modèle des bandes d'énergie). Exemples de dispositifs à semi-conducteurs : jonction p-n, transistors unipolaires et bipolaires. Introduction aux technologies de la micro-électronique.

Structures cristallines : Définition d'un cristal, bases de la cristallographie géométrique (notions de maille, système cristallin, mode de réseau), notion de cristal parfait et cristal réel
Cristaux métalliques : notion d'empilement compact, alliages d'insertion et de substitution et composés intermétalliques. Cristaux ioniques : liaison ionique et principales structures-types
Cristaux covalents : liaison covalente, graphite et diamant. Cristaux moléculaires : liaisons faibles, glace et carboglace. Relation structure/propriétés : températures de changement d'état, propriétés mécaniques et électriques.

3^{ème} année (1^{ère} année du cycle ingénieur), Bac +3, TD, 15 h. eq.TD/an en moyenne

Propriétés électriques et diélectriques des matériaux : Modèles quantiques de l'électron libre (puits de potentiel). Densité d'états, énergie de Fermi, bandes d'énergie. Définition des zones de Brillouin pour aborder le couplage entre les propriétés électriques dans les métaux et les semi-conducteurs et leurs structures cristallographiques. Propriétés de conductivité électrique des alliages métalliques en fonction de la température, des défauts cristallins et de la composition de l'alliage. Propriétés électriques des matériaux diélectriques. Application aux condensateurs. Notions de piézoélectricité, pyroélectricité et ferroélectricité.

Propriétés thermiques des matériaux : Notions de capacité thermique et de coefficient de dilatation thermique à travers des modèles de milieux continus et discontinus. Température de Debye et phonons.

Propriétés magnétiques des matériaux : Diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme à travers les notions théoriques de magnétostatique des milieux magnétiques, des moments dipolaires magnétiques, des moments cinétiques orbitaux et de spin. Cycle d'hystérésis.

1^{ère}, 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} années, Projets pédagogiques, 59 h. eq.TD/an en moyenne

Projet « bibliographique » de 1^{ère} année, Projet «ATI⁵» de 3^{ème} année, Projet « caractérisation des matériaux » de 4^{ème} année, Projet de fin d'étude industriel de 5^{ème} année. Autres : Surveillances d'examens, visites d'entreprises, décharge d'enseignement pour responsabilités pédagogiques. (Détails en section 2.2.3. page 13)

⁵ ATI : « Atelier de Transfert et d'Innovation »

2.2.2. Chiffres clés

La figure 1 présente sous forme d'histogramme la répartition de mes enseignements à l'EEIGM au cours de ces dix dernières années universitaires en fonction du support pédagogique utilisé (CM pour Cours Magistraux, TD pour Travaux Dirigés, TP pour Travaux Pratiques et Autres pour les tutorats de projets). La figure 1 donne également le volume horaire total annuel.

La figure 2 présente sous forme d'histogramme la répartition de mes enseignements à l'EEIGM au cours de ces dix dernières années universitaires en fonction du niveau des étudiants (1A pour 1^{ère} année bac +1, etc...).

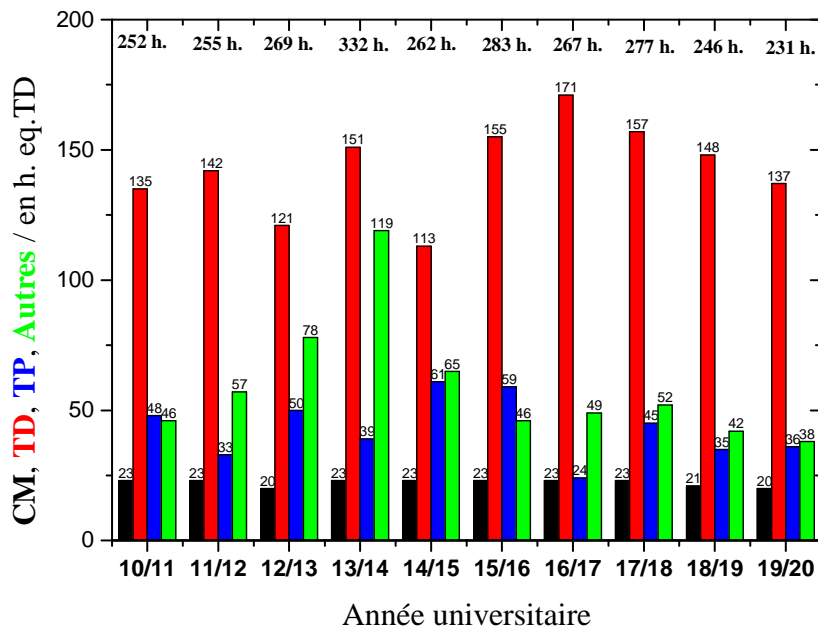


Figure 1 : Répartition des enseignements en fonction du support pédagogique.

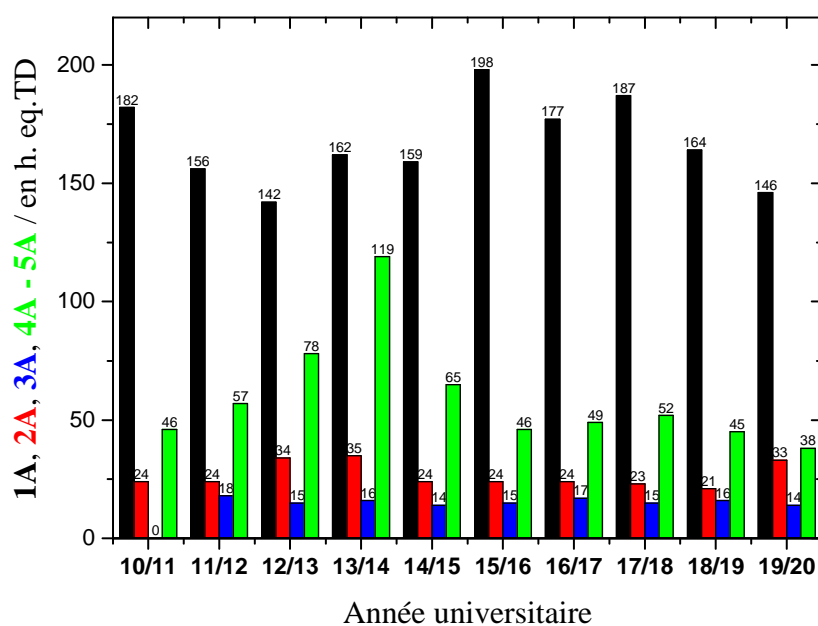


Figure 2 : Répartition des enseignements en fonction du niveau des étudiants.

2.2.3. Encadrements de projets pédagogiques

1^{ère} année (Bac +1) : Projet « bibliographique » (+ de 20 projets encadrés)

Le projet « bibliographique » est un projet de recherche et de synthèse bibliographique autour d'un sujet sur le domaine des matériaux, de leur synthèse jusqu'à leurs utilisations en passant par la caractérisation de leurs propriétés. Au cours d'entretiens mensuels, j'enseigne aux étudiants les méthodes de recherche, de classement et de synthèse de l'information scientifique. A travers la rédaction d'un rapport et la préparation d'une soutenance, j'incite les étudiants à adopter les canons standards de présentation de documents scientifiques.

3^{ème} année (Bac +3) : Projet « Ateliers de Transferts et d'Innovation » (2 projets encadrés)

Le projet « ATI » repose sur une problématique industrielle réelle posée par un partenaire industriel. Mon rôle est d'accompagner les étudiants dans leurs recherches documentaires puis de les aider dans les différentes expérimentations ou calculs qu'ils peuvent être amenés à réaliser, que ce soit à l'EEIGM ou dans un laboratoire de recherche local.

4^{ème} année (Bac +4) : Projet « matériaux métalliques » (3 projets encadrés)

Le projet « matériaux métalliques » est un projet à caractère expérimental qui permet d'illustrer les cours de métallurgie et de caractérisation des matériaux. Ces projets ont lieu principalement à l'Institut Jean Lamour et sont axées vers l'expertise ou la recherche. En amont de la réalisation du projet, mon rôle est de définir un sujet qui doit permettre d'aborder le plus possible les notions vues en cours. Il consiste également à les accompagner dans le choix des expériences clés à mettre en place et dans l'exploitation des résultats issues de techniques de caractérisation.

5^{ème} année (Bac +5) : Projet « industriel » (+ de 20 projets encadrés)

Le projet « industriel » constitue la première expérience professionnelle, en qualité d'ingénieur-matériaux, pour les étudiants de l'EEIGM. Sa durée est de 6 mois et il clôt le cycle ingénieur. L'étudiant est confronté aux exigences technologiques, économiques et relationnelles imposées par le monde de l'entreprise. Mon rôle principal dans ce projet est de veiller au bon déroulement du stage. Je rends visite au stagiaire sur le site industriel. Je participe à la correction du rapport de stage et je participe à la préparation de la soutenance.

2.2.4. Activités d'administration

Responsable pédagogique du projet « bibliographique » de 1^{ère} année à l'EEIGM

De 2010 à 2015. Organisation des projets. Décharge d'enseignement de 15 h. eq.TD.

Membre élu au conseil de l'EEIGM

De 2014 à 2017. Représentant des enseignants du collège B (maîtres de conférences et PRAG).

Membre permanent de la commission pour la vie des étudiants de l'EEIGM

Depuis 2013. Représentant des enseignants. Espace de dialogue entre les représentants des enseignants et les représentants de la vie associative à l'EEIGM.

Participation au recrutement des étudiants de l'EEIGM

Depuis 2010. Promotion de l'école aux salons de l'orientation, confections et corrections d'épreuves écrites (concours GEIPI-Polytech et admission sur titre), entretiens oraux.

Réflexions sur la pédagogie à l'EEIGM

En 2014. Participation aux réflexions sur la place des apprentissages actifs (APP) dans le cursus
De 2017 à 2018. Animation d'un groupe de réflexion sur la restructuration des enseignements.

2.3. Activité de recherche et responsabilités d'encadrements

2.3.1. Chiffres clés et indicateurs bibliométriques

26 publications dans des revues à comité de lecture (dont 13 en premier auteur)
 9 conférences orales invitées dans des conférences internationales (dont 2 en tant qu'orateur)
 2 conférences orales invitées dans une conférence nationale (dont 1 en tant qu'orateur)
 46 conférences orales dans des conférences internationales (dont 17 en tant qu'orateur)
 8 conférences orales dans des conférences nationales (dont 5 en tant qu'orateur)
 18 posters dans des conférences internationales (dont 7 en tant que premier auteur)
 6 posters dans des conférences nationales (dont 4 en tant que premier auteur)
 9 séminaires invités en France et à l'étranger (dont 8 en tant qu'orateur et 3 à l'étranger)
 1 distinction (Young Scientist Award, 12th Asian-European Plasma Surface Engineering 2019)
 1 brevet international (WO/2013/054062 en 2013)
 4 rapports d'études industrielles (dont AREVA et Connector Manufacturing Group)
 7 révisions d'articles de revue (dont 6 pour Surf. Coat. Technol. et 1 pour Mater. Sci. Technol.)
 3 co-encadrements de thèse (A. Melhem 2011, A. Nominé 2014, V. Ntomproukidis 2020)
 1 co-encadrement d'une thèse en cours (A. Maizeray depuis janvier 2020)
 11 encadrements d'étudiants de niveau master 2 (1 étudiant en moyenne par an)
 4 projets de recherche en tant que porteur principal (dont 3 projets financés et 1 en évaluation)
 4 projets de recherche en tant que participant (dont 3 projets financés et 1 en évaluation)
 Membre d'1 comité de suivi de thèse (A. Ben Romdhane sous la direction de D. Veys-Renaux)
 Responsable d'1 thème de recherche dans le Labex DAMAS (Mg et Mg alloys)
 Obtention de la Prime d'Encadrement Doctoral et de Recherche en 2018 (Note globale : B)

La figure 3 présente la répartition du nombre de publications et de citations depuis 2009. Elle donne également certains indicateurs bibliométriques (Source Google Scholar en date du 04/03/2020). Le calcul du facteur d'impact moyen est basé sur les publications internationales à comité de lecture sans tenir compte des « proceedings » de conférence.

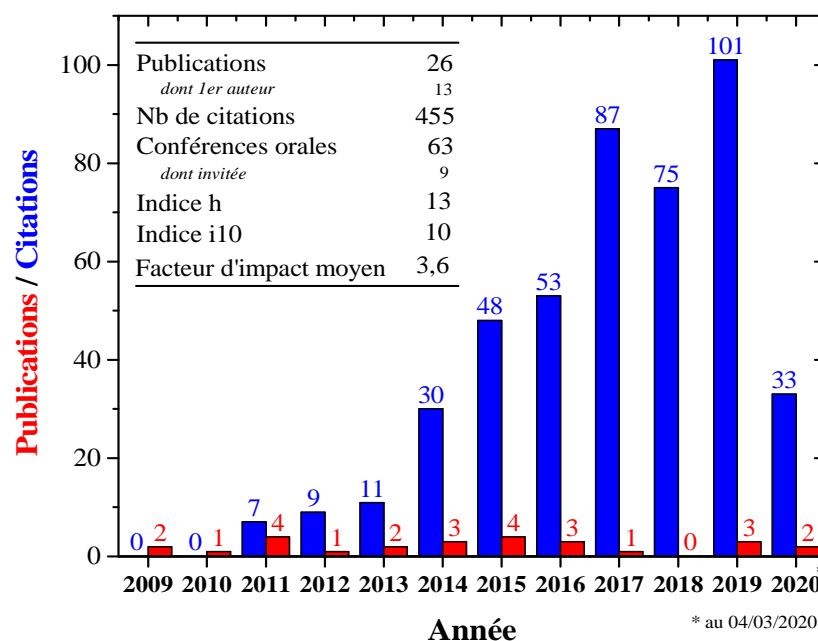


Figure 3 : Répartition du nombre de publications et de citations depuis 2009.

2.3.2. Encadrements de thèses et de masters 2

Thèse :

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

Financement bourse MESR

Soutenue publiquement le 01/12/2011

Direction: G. Henrion (40 %)

Co-direction: T. Czerwicz (40 %)

Co-direction : **J. Martin** (20 %)

Alexandre Nominé : *Micro-décharges en milieu électrolytique aqueux et leur interaction avec les matériaux : le cas du procédé d'oxydation par plasma électrolytique*

Co-Financement Région Lorraine / Université de Lorraine

Soutenue publiquement le 25/09/2014

Direction : G. Henrion (50 %)

Co-direction : **J. Martin** (50 %)

Vitalios Ntomprougkidis : *Vers une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation au cours du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) par un examen approfondi de l'interaction micro-plasma / surface métallique*

Financement Région Grand Est / Université de Lorraine et Labex DAMAS

Soutenue publiquement le 19/05/2020

Direction : G. Henrion (20 %)

Co-direction : **J. Martin** (80 %)

Arthur Maizeray : *Protection et fonctionnalisation de surface d'alliages métalliques par un traitement duplex combinant des revêtements réalisés par le procédé cold spray et des traitements électro-thermochimiques*

Financement Labex DAMAS et société CRITT METAL 2T /ICAR

Thèse débutée le 06/01/2020

Direction: T. Czerwicz (50 %)

Co-direction: **J. Martin** (50 %)

Master 2 :

Sergeï Denissov : *Travaux d'avancement sur le traitement des gaines de combustible en alliage de zirconium par oxydation en plasma électrolytique*

Financement société AREVA, février 2011 à juillet 2011

Direction: D. Hertz (50 %)

Co-direction: **J. Martin** (50 %)

Philippe Leone : *Etude de l'influence de l'état de surface initial d'un alliage d'aluminium traité par le procédé d'oxydation par plasma électrolytique sur le comportement des micro-plasmas et sur les propriétés de la couche d'oxyde formée*

Financement CNAM, septembre 2012 à mai 2013

Direction : **J. Martin** (100 %)

Anna Bezzubova : *Influence de l'état métallurgique du magnésium (alliage de magnésium) sur l'efficacité du traitement de protection par Oxydation en Plasma Electrolytique (PEO)*

Financement Labex DAMAS, février 2013 à juin 2013

Direction : [J. Martin](#) (100 %)

Jonathan Stef : *Traitement de surface d'alliages légers de magnésium par électrolyse plasma*

Financement Labex DAMAS, février 2014 à juillet 2014

Direction : [J. Martin](#) (100 %)

Jose Carlos Cruz : *Influence de la contre-électrode sur la croissance des couches d'oxydes lors du procédé d'oxydation par plasma électrolytique d'un alliage d'aluminium*

Financement Labex DAMAS, mars 2015 à juillet 2015

Direction: [J. Martin](#) (100 %)

Ana Catarina Rocha Grey de Lima: *Surface characterization of nitrated FeAl alloy*

Financement Labex DAMAS, septembre 2015 à janvier 2016

Direction : [J. Martin](#) (100 %)

Abderrahim Essofi : *Etude de l'interaction d'une micro-décharge électrique avec la surface d'un matériau diélectrique dans un milieu liquide*

Financement Labex DAMAS, février 2016 à juillet 2016

Direction : [J. Martin](#) (100 %)

Pierre François : *Structuration de surface de l'alliage FeAl40 Grade 3 par nitruration*

Financement Labex DAMAS, septembre 2017 à février 2018

Direction : [J. Martin](#) (100 %)

Pauline Haraux : *Possibilité de produire et de caractériser des nano-particules d'oxyde métallique produites lors du claquage diélectrique d'une couche d'oxyde dans un électrolyte conducteur*

Financement Labex DAMAS, février 2018 à juin 2018

Direction : [J. Martin](#) (100 %)

Jules Schmitt : *Estimation de la contribution des contraintes dans le phénomène de surrection lors de la nitruration de l'alliage intermétallique FeAl par une approche expérimentale et une approche par modélisation*

Financement Labex DAMAS, septembre 2018 à février 2019

Direction : [J. Martin](#) (100 %)

Komlan Akoda : *Traitement de surface duplex d'alliages métalliques légers par le procédé de projection à froid (cold spray) et le procédé d'oxydation micro-arcs (MAO)*

Financement Labex DAMAS, février 2019 à juin 2019

Direction : [J. Martin](#) (100 %)

2.3.3. Rayonnement scientifique et activités de valorisation⁶

Distinction scientifique :

[J. Martin](#), Prix « Young Scientist Award »

Décernée lors de 12th Asian European Plasma Surface Engineering (AEPSE), Jeju Island (Corée du sud), (2019)

⁶ Dans un souci de clarté, seules les conférences et séminaires invités sont reportés dans cette section. La liste complète des publications et des communications scientifiques (orales et par affiche) est fournie à la fin du document au chapitre 5 page 74.

Conférence invitée⁷ :

G. Henrion, A. Hamdan, A. Nominé, A. Melhem, H. Kabbara, Q. Gotlieb, C. Tusch, S. Cuyner, J. Martin, C. Noël, T. Belmonte, *Plasmas et interfaces : diagnostic plasma en milieu multiphasique*, 1^e Rencontres plasmas froids – lasers, Toulouse (France), (2019)

J. Martin, V. Ntomprougkidis, A. Nominé, C. Noël, T. Belmonte, G. Henrion, *New insights into the electrical management of the PEO process with emphasis on energy saving*, 12th Asian European Plasma Surface Engineering (AEPSE), Jeju Island (Corée du Sud), (2019)

J. Martin, G. Marcos, J. Dulcy, T. Grosdidier, T. Czerwiec, *Structuration de surface d'un alliage métallique léger par nitruration sélective assistée plasma*, 46^{ème} congrès annuel de l'A3TS, Lille (France), (2019)

G. Henrion, V. Ntomprougkidis, J. Martin, A. Nominé, C. Noël, T. Belmonte, *Electrical sequencing to improve the plasma electrolytic processing of aluminium alloys*, 7th Int. Conf. on Advanced Plasma Technologies (ICAPT), Hue (Vietnam), (2019)

G. Henrion, J. Martin, V. Ntomprougkidis, C. Noël, A. Nominé, T. Belmonte, “*What can we learn from plasma diagnostics of the PEO processing of light metallic alloys*”, 25th Congress of Int. Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Xi'an (China), (2018)

G. Henrion, J. Martin, A. Nominé, C. Noël, T. Belmonte, *Oxydation micro-arcs : que recèlent les micro-décharges ?* Journée technique SGO-SST (Société Suisse de Traitement de surface), Bienne (Suisse), (2017)

G. Henrion, A. Nominé, J. Martin, C. Noël, T. Belmonte, “*How investigation of the micro-discharges can help understanding what is going on during the plasma electrolytic oxidation process*”, 6th Int. Conf. on Advanced Plasma Technologies (ICAPT), Siem Reap (Cambodge), (2016)

G. Henrion, A. Nominé, S.C. Troughton, J. Martin, A.V. Nominé, T.W. Clyne, T. Belmonte, *High time-resolution optical investigations of PEO discharges: towards a better understanding of what is going on during plasma electrolytic oxidation of light alloys*, 19th Int. summer school on Vacuum, Electron, Ion Technol. (VEIT), Sozopol (Bulgarie), (2015)

J. Martin, A. Nominé, G. Henrion, T. Belmonte, *Innovative ceramic coatings on light-weight metallic alloys elaborated by the Plasma Electrolytic Oxidation process*, 1st China-France Workshop on Advanced Materials (CFWAM), Wuhan (Chine), (2014)

G. Henrion, A. Melhem, J. Martin, T. Czerwiec, T. Duchanoy, F. Brochard, J.L. Briançon, T. Belmonte, *Effect of geometrical and electrical parameters on the plasma electrolytic oxidation processing of aluminium alloys*, 12th European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT), Montpellier (France), (2011)

M. Ponçot, J. Martin, J.M. Hiver, A. Dahoun, M. Doux, D. Verchère, *A new method to evaluate the thermal stability of multimaterials during the ED-paint process*, 4th European Congress on Computational Mechanics (ECCM), Paris (France), (2010)

⁷ Dans l'ensemble du document, et pour chaque communication (séminaire et conférence), le nom de l'orateur est souligné.

Séminaire invité :

[J. Martin](#), A. Nominé, A.G. Rakoch, G. Henrion, T. Belmonte, *Protective coatings elaborated on light weight metallic alloys by the Plasma Electrolytic Oxidation process*, Université Nationale des Sciences et Technologies Moscou (NUST), Moscou (Russie), (2012)

[J. Martin](#), A. Nominé, A.G. Rakoch, G. Henrion, T. Belmonte, *Protective coatings elaborated on light weight metallic alloys by the Plasma Electrolytic Oxidation process*, Université Fédérale de Santa Catarina (UFSC), Florianopolis (Brésil), (2013)

[J. Martin](#), A. Nominé, A.G. Rakoch, G. Henrion, T. Belmonte, *Protective coatings elaborated on light weight metallic alloys by the Plasma Electrolytic Oxidation process*, Université Technologique Fédérale du Paraná (UTFPR), Curitiba (Brésil), (2013)

[J. Martin](#), A. Nominé, V. Ntomprougkidis, C. Noël, G. Henrion, T. Belmonte, *Peut-on modéliser le procédé micro-arcs ?*, Journée de la priorité scientifique plasma, Institut Jean Lamour, Nancy (France), (2017)

[J. Martin](#), A. Bezzubova, T. Grosdidier, G. Henrion, *Influence de l'état métallurgique initial de l'alliage de magnésium GW103 sur l'efficacité du procédé d'oxydation par plasma électrolytique*, Journée scientifique du Labex DAMAS, Institut Jean Lamour, Nancy (France), (2015)

[J. Martin](#), [S. Bruyère](#), *Elaboration et caractérisation de couches céramiques protectrices destinées aux alliages légers : Cas de l'oxydation micro-arcs de l'aluminium et cas de la nitruration ionique d'un aluminure de fer*, Journée scientifique équipes ESPRITS et POEME⁸, Musée de l'histoire du fer, Jarville (France), (2016)

[J. Martin](#), A. Bezzubova, J. Stef, J. Carlos, T. Grosdidier, G. Henrion, *Développement de couches de protection par PEO sur des alliages Mg et Al : Bilan et potentialités pour des analyses locales des micro-arcs*, Journée scientifique du Labex DAMAS, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz, Metz (France), (2016)

[G. Henrion](#), [J. Martin](#), A. Nominé, C. Noël, T. Belmonte, *Oxydation micro-arcs : que recèlent les micro-décharges ?* Journée du Club revêtements et traitements de surfaces, Dijon (France), (2017)

[J. Martin](#), P. François, G. Marcos, S. Allain, T. Grosdidier, T. Czerwiec, *Etude du phénomène de surrection lors de la nitruration de l'alliage intermétallique léger FeAl40*, Journée scientifique du Labex DAMAS, Institut Jean Lamour, Nancy (France), (2018)

Brevet :

P. Bourson, A. Dahoun, [J. Martin](#), M. Ponçot, *Dispositif de détermination du comportement mécanique local d'une éprouvette de matériau*, Numéro de publication internationale WO/2013/054062 le 12/04/2013

Rapport industriel :

G. Henrion, [J. Martin](#), A. Nominé, *Incorporation de particules dans des couches d'oxyde d'aluminium obtenues par procédé micro-arcs en vue d'étudier la faisabilité de rendre ces*

⁸ POEME : « Propriétés Optiques et Electrique des couches Minces pour l'Energie »

couches conductrices, Revue bibliographique financé par consortium CMG Connector Manufacturers Group, juin 2019

J. Martin, A. Melhem, T. Czerwicz, G. Henrion, D. Hertz, *Bilan des traitements d'oxydation par plasma électrolytique appliqués aux alliages de zirconium réalisés sur la période de novembre à décembre 2011*, Rapport d'étude financé par AREVA/CNRS, février 2012

J. Martin, A. Melhem, T. Czerwicz, G. Henrion, D. Hertz, *Bilan des traitements d'oxydation par plasma électrolytique appliqués aux alliages de zirconium réalisés sur la période de février à avril 2010*, Rapport d'étude financé par AREVA/CNRS, septembre 2010

L. Hericher, **J. Martin**, T. Czerwicz, H. Michel, *Durcissement superficiel par traitement thermochimique de l'alliage FeAl Grade 3*, Rapport d'étude financée par MJENR/FRT n° 03K566, novembre 2006

2.3.4. Expertises, responsabilités scientifiques et projets de recherche

Expertise :

S.V. Gnedenkov et al., *Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on Mg–Mn–Ce magnesium alloys*”, pour Surface and Coatings Technology, (2013)

D. Zhao et al., *Effects of current density on the microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on extruded AZ80 magnesium alloy*, pour Surface and Coatings Technology, (2013)

M. Mohedano et al., *Plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys - processing and properties*, pour Materials Science and Technology, (2016)

V. Malinovski et al., *Preparation and characterization of coatings on carbon steel by PEO in silicate electrolyte*, pour Surface and Coatings Technology, (2016)

P.H. Sobrinho et al., *Influence of applied current density, electrolyte temperature and electrolyte aging on plasma electrolytic oxidation of AZ31B in a silicate based electrolyte*, pour Surface and Coatings Technology, (2016)

W. Tu et al., *Effect of frequency on black coating formation on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in aluminate-tungstate electrolyte*, pour Surface and Coatings Technology, (2019)

M. Mohedano et al., *PEO coating with Ce-sealing for corrosion protection of LPSO Mg-Y-Zn alloy*, pour Surface and Coatings Technology, (2019)

Responsable scientifique de l'action *Innovative coatings on Mg by Plasma Electrolytic Oxidation* du Labex DAMAS (depuis 2012)

Participation à l'animation scientifique du thème *Nitrogen metallurgy* du Labex DAMAS (depuis 2012)

Membre de comité de suivi de thèse de Ben Romdhane Anas, *Anodisation multifonctionnelle d'alliage Al-Si*, Directrice de thèse : Delphine Veys-Renaux, (depuis 2018)

Participation à l'organisation de la conférence ITFPC (2015)

Innovations in Thin Film Processing and Characterisation
Du 16 au 20 novembre 2015 - Campus ARTEM – Nancy

Participation à l'organisation de la conférence ITFPC (2017)

Innovations in Thin Film Processing and Characterisation
Du 23 au 27 octobre 2017- Campus ARTEM – Nancy

Porteur du projet « Soutien aux projets de recherche », *Maîtrise électrique d'un procédé de traitement d'oxydation d'alliages métalliques légers activé par plasma électrolytique*, Appel d'Offre Région Lorraine – INPL, (de 2011 à 2013), 37000 € HT

Porteur du projet OPTI-PEO, *Optimisation du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) pour la réduction des coûts énergétiques de mise en œuvre*, Appel d'Offre Région Lorraine – Université de Lorraine, (de 2014 à 2016), 26000 € HT

Porteur du projet « Soutien aux Chercheurs », *Etude de l'interaction d'une micro-décharge avec la surface d'un matériau diélectrique plongé dans un liquide conducteur : cas du procédé PEO* », Appel d'Offre Région Lorraine – Université de Lorraine, (de 2016 à 2019), 49140 € HT

Porteur du projet de recherche doctoral ECOLO-PEO, *Elaboration de Couches d'Oxyde conductrice Lors de l'Oxydation par Plasma ElectrOlytique*, Appel à Projet Région Grand Est – Université de Lorraine, (2020), 46200 € HT, en instance d'évaluation

Participation au projet Co-PROCLAM (Porteur G. Henrion), *Corrosion protective coating on light alloys by micro-arc oxidation*, Appel d'Offre Européen Clean Sky JTI. Collaborations avec GIT, Eurocopter, Liebherr Aerospace, Turbomeca, Agusta-Westland (de 2011 à 2013)

Participation au projet A2ODC (Porteur P. Schweitzer), *Arcs oscillants à l'ouverture en régime continu : compréhension des phénomènes aux électrodes et application à la détection de défauts d'arcs en aéronautiques*, Appel à projets collaboratifs à l'Institut Jean Lamour, (de 2019 à 2021)

Participation au projet SOPRODSYSE (Porteur G. Ezo'o), *Solution de protection durable de systèmes enterrés*, Appel à projets ICEEL Institut Carnot INTER-Domains d'Activités, Collaboration avec CRITT METAL 2T/ICAR, CRITT TJFU, laboratoire GéoRessources, Institut Jean Lamour (de 2019 à 2021)

Participation au projet DUA (Porteur F. Brochard), *Dynamics of unipolar arcs on metal surfaces*, Appel à projets FR-FCM (Fédération de Recherche/Fusion par Confinement Magnétique), (de 2019 à 2022)

Participation au projet PhoCAI-PEO (Porteur G. Henrion), *Probing PEO as a tool for preparing advanced multifunctional photoactive coatings*, Appel à projets Partenariat Hubert Curien franco-serbe Pavle Savic, Collaboration avec la Faculté de Physique de l'Université de Belgrade (de 2020 à 2021)

Participation au projet CAMFRE (Porteur G. Henrion), *Croissance d'alumine à faible résistivité électrique par oxydation micro-arc*, Appel à projets ANR Générique – Projet de Recherche Collaborative PRC, Collaboration avec CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux – Toulouse – France), (2020), en instance d'évaluation

CHAPITRE 3

BILAN DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Le bilan de mes travaux de recherche se scinde en trois parties correspondant chacune à mes activités de recherche passées.

La première partie porte sur les travaux de thèse que j'ai menés de 2006 à 2009. Bien que ces travaux portant sur l'étude des matériaux polymères par spectroscopie Raman ne soient pas le sujet principal du manuscrit de l'HDR, cette période de doctorat reste néanmoins décisive dans ma carrière de chercheur tant du point de vue de l'apprentissage à conduire une recherche scientifique que du point de vue de la valorisation des résultats scientifiques. En effet ces travaux de thèse ont donné lieu à 10 publications et le dépôt d'un brevet international. Par ailleurs, je continue à suivre avec attention ces travaux et je continue ponctuellement à analyser certains résultats. Par conséquent, il m'a semblé important de rappeler, sous une forme restreinte, le contexte de cette activité de recherche passée, les résultats majeurs et la manière dont ils ont été obtenus.

La seconde partie est consacrée à l'étude de traitements thermochimiques assistés par des plasmas basse pression. En particulier, cette partie fait état de l'avancement de mes travaux sur la possibilité de (micro-) structurer la surface d'alliages métalliques par le biais de traitements de nitruration ionique. Ces travaux commencés en 2016 ont été menés avec l'appui de 3 masters (A. Rocha Grey de Lima, P. François et J. Schmitt). Ils ont donné lieu à 2 publications, 7 communications orales et 1 communication par affiche. Ils se poursuivent actuellement avec la thèse d'Arthur Maizeray débutée en janvier 2020.

La dernière partie, plus détaillée que les deux premières, est dédiée à mon thème de recherche principal sur l'étude du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) que je mène depuis mon recrutement en 2010. Ce sont des recherches à fort caractère expérimental qui se déclinent en plusieurs actions. Elles vont de l'optimisation de l'efficacité énergétique du procédé PEO jusqu'à l'exploration de nouvelles perspectives d'applications en passant par une meilleure compréhension des mécanismes qui entretiennent la croissance des couches d'oxyde. L'originalité de la démarche que nous adoptons, et pour laquelle nous sommes reconnus, réside dans une approche expérimentale combinant la maîtrise des conditions opératoires imposées, la caractérisation optique in situ des micro-plasmas et la caractérisation post mortem multi-échelles des couches d'oxydes élaborées. Ces travaux sont le résultat du co-encadrement de 3 thèses (A. Mehlem, A. Nominé et V. Ntomprougkidis) et de 8 masters (S. Denissov, P. Leone, A. Bezzubova, J. Stef, J. Cruz, A. Essofi, P. Haraux et K. Akoda). Ils ont été possibles par le financement de 3 projets de recherche et par l'appui financier du Labex DAMAS pour l'indemnisation des différents stages de master. Ils ont donné lieu à 14 publications, 41 communications orales et 12 communications par affiche.

Précisons que pour chaque partie traitée, il ne s'agit pas de décrire dans le détail l'ensemble des résultats recueillis jusqu'à aujourd'hui, mais bien de rendre compte, à travers la description d'un ou deux exemples illustratifs, de la démarche scientifique adoptée. Chaque partie seront associées aux étudiants encadrés ainsi qu'aux publications et communications correspondantes. Nos publications et nos communications sont indépendamment référencées au chapitre 5 page 74.

3.1. Etude des matériaux polymères par spectroscopie Raman

3.1.1. Contexte des recherches et démarche expérimentale

L'étude a fait partie d'un contexte global qui concerne le contrôle non destructif des matériaux. Aujourd'hui, les industriels sont nombreux à se tourner vers ces méthodes car elles peuvent être rapides tout en restant fiables et facilement intégrables au sein d'une unité de production. Les principaux espoirs dans ce domaine portent sur la mise en place d'un contrôle qualité en ligne et en temps réel pouvant réguler de façon asservie les paramètres contrôlant une production.

C'est dans ce contexte que le laboratoire LMOPS au sein duquel j'ai réalisé ma thèse a choisi de concentrer une activité de recherche dans le développement de capteurs optiques basés sur l'interaction rayonnement/matière. En particulier, la spectroscopie Raman semble être une bonne candidate pour ces applications car elle fournit des informations physico-chimiques qualitatives et quantitatives sur les matériaux tout en associant aujourd'hui, grâce aux avancées technologiques, des temps d'acquisition très courts et une miniaturisation instrumentale (spectromètre Raman transportable). En amont de la réalisation technologique d'un tel capteur, il est nécessaire de bien identifier dans le spectre Raman d'un matériau les signatures spectrales associées aux paramètres physico-chimiques à estimer.

Pour les besoins de l'étude, le choix du matériau s'est porté sur le polypropylène isotactique (iPP), ceci pour deux raisons majeures. Tout d'abord, il présente une réalité industrielle puisqu'il est l'un des polymères thermoplastiques le plus produit dans le monde et ses formulations sont sans cesse améliorées pour aboutir à des grades de haute valeur ajoutée et performant mécaniquement (polypropylène choc par exemple). De plus il est, avec le polyéthylène, un polymère modèle de la famille des polymères semi-cristallins dont la spécificité microstructurale réside dans la mixité d'une phase amorphe et d'une phase cristalline [1, 2].

Les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères sont intimement liées à l'organisation de leur microstructure, elle-même héritée des conditions thermomécaniques de leur mise en forme. Particulièrement pour les polymères semi-cristallins, les principaux paramètres microstructuraux sont la cristallinité (taux de cristallinité, polymorphisme cristallin) [3], l'orientation des macromolécules dans les phases amorphe et cristalline [3-5] ainsi que leur capacité à s'endommager par cavitation (endommagement volumique) [6-8].

Une première étape du travail a consisté à rechercher des critères spectraux Raman associés à ces paramètres microstructuraux pertinents pour décrire un polymère semi-cristallin. La fiabilité de ces critères spectraux Raman a été évaluée en les comparant à ceux déterminés par d'autres techniques expérimentales éprouvées telles que la microscopie optique et électronique à balayage (MEB), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ainsi que la diffusion et la diffraction des rayons X (DRX).

La seconde étape du travail a consisté à mettre à profit l'ensemble de ces critères spectraux Raman pour suivre in situ la déformation du iPP. Pour ce faire, nous avons développé un banc expérimental de déformation mécanique couplant un suivi par caméra et un suivi par spectroscopie Raman. D'autres applications à ces critères spectraux s'en sont ensuivies comme la possibilité de cartographier par spectroscopie Raman les structures cristallines singulières que sont les structures sphérolitiques [9-11] ou encore la possibilité de caractériser la microstructure d'un polymère au cours de sa mise en forme (extrusion, injection).

3.1.2. Signatures spectrales Raman de la microstructure d'un polymère

Les études portant sur la recherche de signatures spectrales Raman pour la caractérisation microstructurale de matériaux polymères ont donné lieu à 2 publications **P06** et **P08**, 2 communications orales **O03** et **O15** et 2 communications par affiches **A02** et **A03**.

La méthodologie de recherche et de validation des signatures spectrales Raman de la microstructure du polypropylène isotactique (iPP) est présentée ci-dessous en considérant un exemple illustratif. Il concerne l'identification des signatures spectrales caractéristiques de la phase amorphe et de la phase cristalline du iPP afin d'être en mesure de proposer un critère permettant d'estimer son taux de cristallinité.

Pour y parvenir, des mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées sur des éprouvettes de traction déformées par traction uniaxiale. En effet il est établi que la déformation mécanique génère une fragmentation des amas cristallin au profit de la phase amorphe, et donc une diminution du taux de cristallinité [12, 13]. Plusieurs éprouvettes présentant des taux de déformation résiduelle croissants ont ainsi été élaborées. En parallèle, et afin de valider le choix d'un critère spectral Raman, des analyses par DRX ont également été mises en œuvre à partir desquelles il est possible de déterminer de façon éprouvée le taux de cristallinité du iPP [14-16].

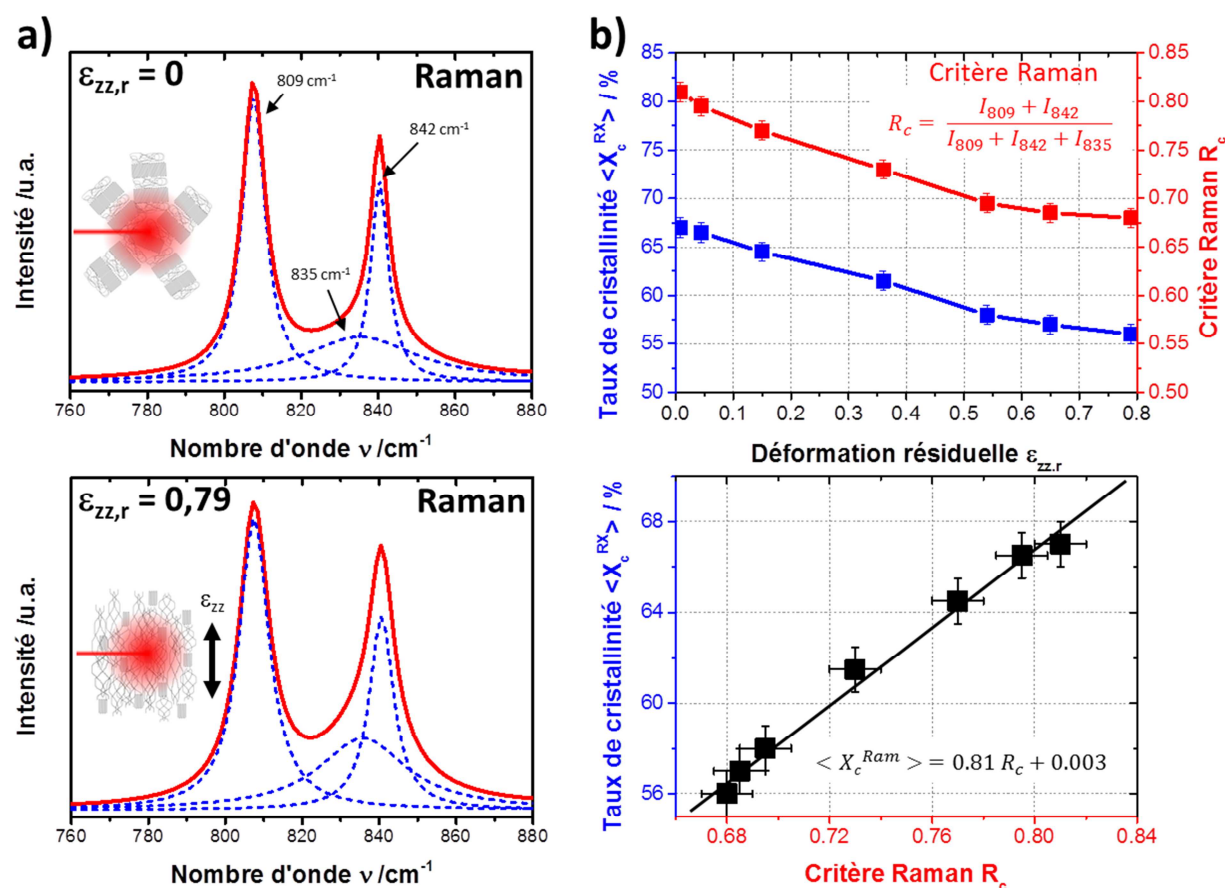


Figure 4 : a) Spectres Raman enregistrés de 760 à 880 cm^{-1} sur une éprouvette non déformée ($\epsilon_{zz,r} = 0$) et déformée ($\epsilon_{zz,r} = 0,79$) de polypropylène isotactique (iPP). b) Corrélation entre les variations du taux de cristallinité $\langle X_c^{RX} \rangle$ et du critère spectral Raman R_c avec la déformation résiduelle $\epsilon_{zz,r}$ du iPP.

La figure 4a montre les spectres de diffusion Raman (de 760 à 880 cm^{-1}) sur l'éprouvette de iPP non déformée ($\varepsilon_{zz,r} = 0$) et sur une autre fortement déformée ($\varepsilon_{zz,r} = 0,79$). Avec la déformation, les spectres Raman mettent en évidence une diminution de l'intensité des bandes attribuées à la phase cristalline (809 et 842 cm^{-1}) et une augmentation de celle attribuée à la phase amorphe (835 cm^{-1}). Sur la base de ces observations, nous avons proposé de suivre les variations de la cristallinité du iPP en suivant les variations de l'intensité intégrée des bandes à 809, 835 et 842 cm^{-1} sous la forme du critère spectral R_c défini au tableau 1. Ce rapport représente, dans la gamme spectrale considérée, la somme des contributions de la phase cristalline sur la somme totale des contributions de la phase cristalline et amorphe.

Les taux de cristallinité moyen $\langle X_c^{RX} \rangle$ calculés par DRX et les rapports R_c déterminés par spectroscopie Raman ont ensuite été comparés (Figure 4b). Nous avons obtenu une très bonne corrélation entre les deux séries de résultats. La régression linéaire des données expérimentales nous a permis de déterminer un taux de cristallinité moyen $\langle X_c^{Ram} \rangle$ à partir du critère spectral Raman R_c selon la relation définie au tableau 1.

Tableau 1 : Différentes signatures spectrales Raman des paramètres microstructuraux du polypropylène isotactique (iPP) et corrélation avec d'autres techniques éprouvées.

Paramètre microstructural	Critère spectral Raman et configuration	Technique et critère de comparaison	Corrélation
Taux de cristallinité	Rapport des intensités des bandes à 809, 835 et 842 cm^{-1} $R_c = (I_{809} + I_{842}) / (I_{809} + I_{835} + I_{842})$, Non polarisée	DRX, taux de cristallinité moyen en volume, $\langle X_c^{RX} \rangle$	$\langle X_c^{RX} \rangle = 0,81 R_c + 0,01$
Orientation macromoléculaire de la phase cristalline	Rapport des intensités des bandes à 973 et 998 cm^{-1} $R_{orient,c} = I_{973} / I_{998}$, Polarisée	WAXS, facteur d'Hermans de la phase cristalline, $f_{c/z}^{WAXS}$	$f_{c/z}^{WAXS} = 0,135 R_{orient,c} - 0,18$
Orientation macromoléculaire de la phase amorphe	Intensité relative de la bande à 835 cm^{-1} $R_{orient,am} = I_{835} / I_{tot}$, Polarisée	WAXS, facteur d'Hermans de la phase amorphe, $f_{am/z}^{WAXS}$	$f_{am/z}^{WAXS} = 14,5 R_{orient,am} - 1$
Déformation volumique par cavitation	Intensité relative du spectre global / état non déformé $R_{cav} = (I_{tot,0} - I_{tot}) / I_{tot,0}$, Non polarisée	Radiographie d'absorption des rayons X, ε_v^{radX}	$\varepsilon_v^{radX} = 0,781 R_{cav} - 0,01$
Distribution axiale des contraintes dans la phase cristalline	Position relative de la bande à 809 cm^{-1} / état non déformé $R_{ax,c} = V_{809} / V_{809,0}$, Non polarisée	—	—
Distribution latérales des contraintes dans la phase cristalline	Position relative de la bande à 842 cm^{-1} / état non déformé $R_{lat,c} = V_{842} / V_{842,0}$, Non polarisée	—	—
Distribution axiale des contraintes dans la phase amorphe	Position relative de la bande à 835 cm^{-1} / état non déformé $R_{ax,am} = V_{835} / V_{835,0}$, Non polarisée	—	—

En suivant la même méthodologie expérimentale que celle utilisée dans l'exemple décrit plus haut, la mise au point d'autres critères Raman de la microstructure a été menée. Elles sont décrites succinctement ci-dessous et reportées au tableau 1.

L'orientation des chaînes macromoléculaires la phase cristalline du iPP a été estimée par des mesures de diffusion Raman dans une configuration polarisée des radiations lumineuses incidente et diffusée dans la direction de traction. Avec la déformation, nous avons montré une augmentation de l'intensité de la bande de diffusion à 973 cm^{-1} due à une augmentation de la proportion des liaisons principales C-C du squelette carboné de la phase cristalline orientées dans la direction de traction et donc dans la direction de polarisation. De manière réciproque, nous avons observé une diminution de l'intensité de la bande à 998 cm^{-1} due à une diminution du nombre de liaisons latérales C-CH₃ orientées dans la direction de traction. Sur la base de ce

constat, il a été proposé de suivre l'orientation de la phase cristalline du iPP en suivant les variations du rapport des intensités intégrées des bandes de diffusion à 973 et 998 cm^{-1} . Ce critère spectral Raman $R_{orient,c}$ a par la suite été corrélé par des mesures par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) sur film plan et en transmission selon la méthode Debye-Scherrer [17].

De même, l'orientation des chaînes macromoléculaire la phase amorphe du iPP a pu être décrite par des mesures de diffusion Raman polarisée en suivant les variations de l'intensité intégrée de la bande à 835 cm^{-1} correspondant au mode de vibration des liaisons principales C–C des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe. Ce critère $R_{orient,am}$ a également été validé en le confrontant aux mesures WAXS.

Par ailleurs, une signature spectrale de l'endommagement volumique par cavitation (création de porosité dans le matériau) du iPP lors de sa déformation a été développée. La diffusion Raman étant sensible au volume de matière sondée, il a été proposé de suivre l'intensité relative du spectre Raman (par rapport au spectre de référence de l'état non déformé) en fonction de la déformation. Ce critère R_{cav} a été validé en le confrontant aux mesures par radiographie d'absorption des rayons X [7].

Le laboratoire LMOPS dans lequel j'ai fait ma thèse étant spécialisé dans le domaine de la spectroscopie Raman mais moins dans celui des matériaux polymères, j'ai été amené à rapidement initier une collaboration avec l'équipe « Physique, Mécanique et Plasticité » de l'Institut Jean Lamour (sous la supervision des professeurs Christian G'Sell et Abdesselam Dahoun) reconnue pour ses compétences et son savoir-faire dans la caractérisation des matériaux polymères principalement par voie mécanique. Cette collaboration a été fructueuse car la quasi-totalité des publications et communications issues de la thèse a été co-signée par des membres des deux laboratoires. Cette collaboration est pérenne car elle se poursuit aujourd'hui avec le développement de dispositifs expérimentaux originaux pour la caractérisation des polymères associant la spectroscopie Raman.

3.1.3. Application à l'étude in situ de la déformation des polymères

Les études portant sur l'utilisation de la spectroscopie Raman appliquée au suivi in situ de la déformation des polymères ont donné lieu à 1 brevet, 3 publications P05, P10 et P18, 7 communications orales O02, O04, O05, O13, O18, O29 et O46 et 4 communications par affiches A04, A10, A12 et A13.

Comme expliqué précédemment, plusieurs signatures spectrales Raman de la microstructure du iPP ont pu être identifiées à partir de mesures par spectroscopie Raman réalisées post mortem sur des éprouvettes de traction déformées. Ces signatures spectrales ont été mises à profit pour suivre de manière in situ l'évolution microstructurale du iPP au cours de sa déformation par traction uniaxiale. L'intérêt de mener de telles mesures in situ est double. Tout d'abord, elles permettent de s'affranchir du phénomène de relaxation qui a lieu entre l'arrêt de l'essai mécanique et le moment de l'analyse post mortem. De plus, ces mesures in situ permettent d'avoir, avec le minimum d'essais mécaniques, une vue globale des mécanismes microscopiques participant à la déformation d'un polymère, du stade visco-élastique jusqu'à la rupture.

Pour cela, j'ai développé en 2009 aux côtés de Marc Ponçot, alors doctorant au sein de l'équipe « Physique, Mécanique et Plasticité » de l'Institut Jean Lamour, un dispositif expérimental original qui combine une machine de traction pilotée par le système de régulation VidéoTraction™ et un spectromètre Raman transportable relié par deux fibres optiques à une sonde déportée. De cette manière, nous avons pu faire correspondre à un état de déformation du iPP un état microstructural avec une bonne résolution temporelle (< 1 s). La figure 5 présente schématiquement le dispositif expérimental ainsi que quelques photos associées.

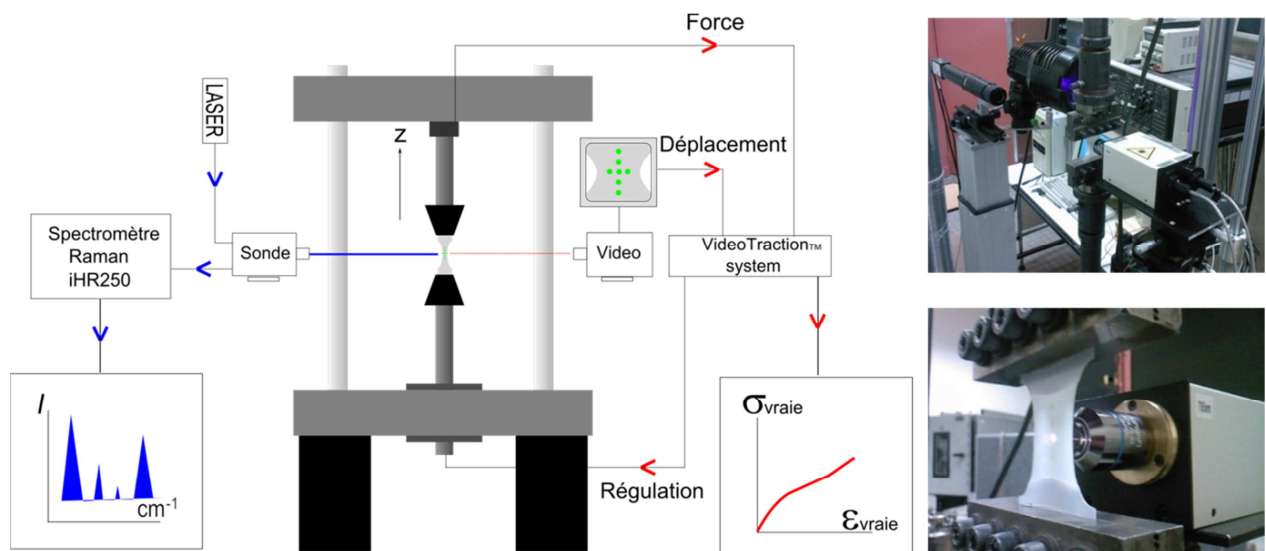


Figure 5 : Schéma et photographies du dispositif expérimental permettant des mesures de diffusion Raman in situ avec la déformation d'un polymère pilotée par le système de régulation VidéoTraction™.

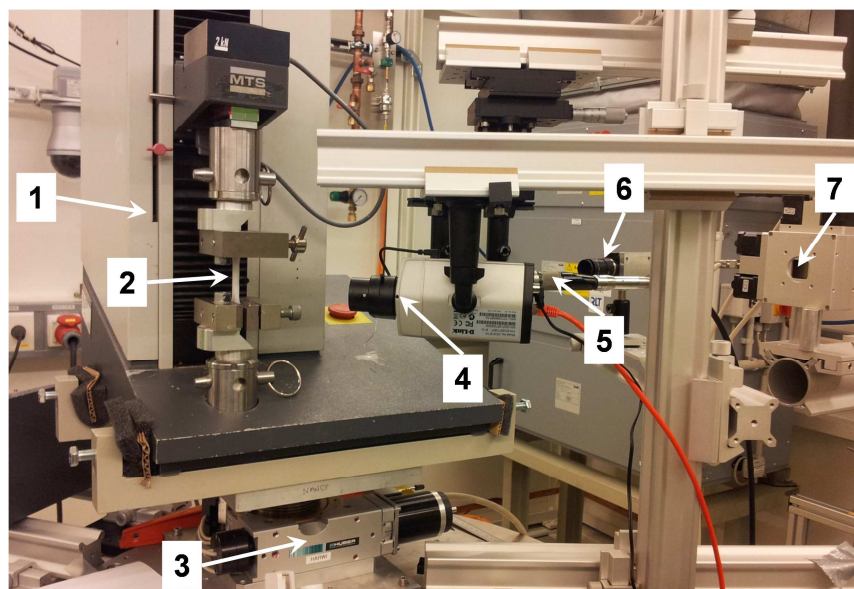


Figure 6 : Photographie du dispositif expérimental développé sur la ligne P07-PETRA III du synchrotron DESY combinant des mesures de spectroscopie Raman et WAXS à haute énergie.

1. Machine de traction, 2. Eprouvette, 3. Platine de déplacement, 4. Caméra, 5. Sonde Raman, 6. Caméra VidéoTraction™, 7. Monochromateur.

Le dispositif expérimental de la figure 5, combinant le système VidéoTraction™ et la spectroscopie Raman, a fait l'objet d'un brevet international. Il est aujourd'hui exploité par la start-up de l'UL, Provisys Engineering⁹, spécialisée dans le développement d'essais mécaniques de matériaux, en particuliers polymères. Récemment, et comme illustré à la figure 6, la miniaturisation du dispositif a permis son implémentation sur la ligne synchrotron P07 PETRA III du laboratoire DESY (Hambourg), et les lignes SYRMEP ET SAXS/WAXS du laboratoire ELETTRA (Trieste). Ainsi des essais mécaniques pilotés par le système VidéoTraction™ ont pu être réalisés sous rayonnement synchrotron haute énergie (mesures SAXS/WAXS et tomographie X) et couplés à des mesures par spectroscopie Raman. Ces travaux ont été réalisés en 2014 en collaboration avec le laboratoire LMOPS et l'IJL.

3.1.4. Application à l'étude du polymorphisme cristallin des polymères

L'étude portant sur l'utilisation de la spectroscopie Raman pour caractériser le polymorphisme cristallin des polymères a donné lieu à la publication d'un article P03.

Selon les conditions thermomécaniques imposées par le procédé de mise en forme, les polymères semi-cristallins présentent un polymorphisme cristallin. De manière comparable aux alliages métalliques, les polymorphes cristallins d'un polymère se distinguent par une maille cristalline différente à l'échelle du réseau cristallin et par une croissance différente à l'échelle de la superstructure sphérolitique [18, 19]. Tel est le cas du polypropylène isotactique qui présente 3 polymorphes cristallins : la phase α de structure monoclinique, la phase β de structure hexagonale et la phase γ de structure triclinique. Nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur les phases α et β qui sont les variétés les plus fréquemment observées sous des conditions thermomécaniques standards de mise en forme.

La micrographie optique de la figure 7a met en évidence la présence d'une structure sphérolitique cristallisée dans la phase β -hexagonale et entourée d'autres structures sphérolitiques cristallisées dans la phase α -monoclinique. En présence d'un sphérolite β , nous avons montré que la bande de diffusion Raman à 842 cm^{-1} (mode de vibrations des groupements alkyles $-\text{CH}_2$ des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline [20-22]) se décale vers les nombres d'onde supérieurs ($+1\text{ cm}^{-1}$). Une cartographie Raman de la zone observée à la figure 7a a été menée (1 spectre/ μm soit environ 32000 spectres). L'analyse des différents spectres Raman collectés a été réalisée par une procédure numérique automatisée que j'ai développée sous le langage C++. La figure 7b montre la cartographie du décalage de la bande de diffusion à 842 cm^{-1} et permet d'imager avec une résolution satisfaisante la morphologie d'un sphérolite β au sein d'une matrice de sphérolites α .

De plus, et à titre d'exemple, nous avons mis à profit le critère spectral Raman $R_{orient,c}$ de l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline pour caractériser la distribution spatiale des lamelles cristallines au sein d'un sphérolite β . La figure 7c montre la cartographie des variations du critère spectral $R_{orient,c}$ sur la zone observée à la figure 7a. Par l'imagerie Raman, nous avons pu rendre compte de l'anisotropie de l'orientation cristalline dans un sphérolite β selon une symétrie sphérique, l'orientation des lamelles cristallines des régions équatoriales étant perpendiculaire à celle des lamelles cristallines des régions polaires.

⁹ <http://www.provisys-eng.com/fr/>

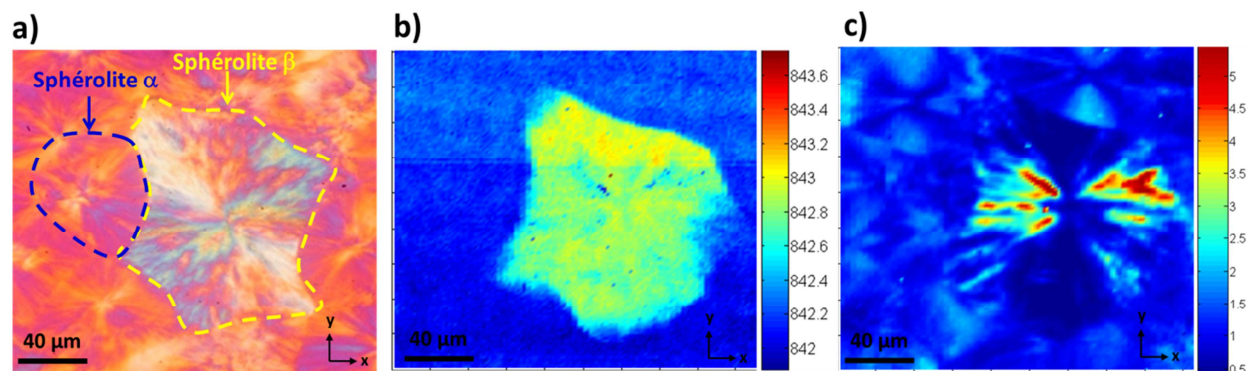


Figure 7 : a) Micrographie obtenue en microscopie optique en transmission et en lumière polarisée de sphérolites de structure α -monoclinique et de structure β -hexagonale du polypropylène isotactique.

b) Cartographie des variations spatiales de la position de la bande de diffusion Raman à 842 cm^{-1} .

c) Cartographie des variations spatiales du critère Raman $R_{orient,c}$ de l'orientation de la phase cristalline.

3.1.5. Application à l'étude de la mise en forme des polymères

Les études portant sur l'utilisation de la spectroscopie Raman appliquée aux procédés de mise en forme des matériaux polymères ont donné lieu à 4 publications P01, P04, P07 et P08, 6 communications orales O01, O10, O11, O12, O16 et O56 et 4 communications par affiches A05, A07, A08 et A09.

Dans l'industrie de la plasturgie, les procédés d'obtention de produits finis ou semi-finis les plus utilisés sont l'extrusion et l'injection plastique. Il consiste à fondre un polymère par cisaillement mécanique dans une vis sans fin puis à le faire passer à l'état fondu à travers une filière de géométrie variable afin d'obtenir des joncs, des plaques, des tubes et des profilés [23]. Les pièces mises en forme par extrusion/injection présentent dans la plupart des cas une hétérogénéité de la microstructure dans leur épaisseur (structure « cœur/peau ») qui dépend étroitement des sollicitations thermomécaniques imposées au polymère durant sa mise en forme [24-26]. Dans une couche superficielle, dite de « peau », la microstructure est fortement orientée.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour évaluer les niveaux d'orientation des phases amorphes et cristallines dans l'épaisseur de pièces plastiques mises en forme par extrusion et injection selon différentes conditions thermomécaniques. Ensuite, en collaboration avec le centre technique PLASTINNOV¹⁰ de l'UL, nous avons développé une sonde Raman intégrée dans la filière d'une extrudeuse pilote installée dans les locaux de l'IUT de Moselle-Est afin de suivre in situ le développement de l'orientation macromoléculaire à la surface de produits en cours d'extrusion.

Sur une problématique industrielle de la société ArcelorMittal¹¹, l'utilisation de la spectroscopie Raman a également été mise à profit pour étudier le phénomène d'instabilité dimensionnelle (phénomène de rétractation) de films polymères déposés par co-laminage sur des tôles en aciers lors de cycles thermiques de mise en peinture. Enfin, au cours de ma thèse, j'ai activement participé à l'élaboration de 2 sujets de thèse industriels avec la société Total Petrochemicals France (site de Saint-Avold), celui de Nadège Brun [27] et celui de Richard Jumeau [28], pour le contrôle in situ de la production de polyéthylène et de polystyrène par spectroscopie Raman.

¹⁰ PLASTINNOV : « Plate-forme technologique de développement de solution au service des industriels de la plasturgie »

¹¹ ArcelorMittal R&D Automotive Applications Montataire

3.2. Etude de traitements thermochimiques assistés par plasmas basse pression

3.2.1. Contexte des recherches et démarche expérimentale

Les études que nous menons sur les traitements thermochimiques d'alliages métalliques, s'intègrent dans un contexte plus global qu'est la structuration de surface également appelé texturation topologique (« patterning » en anglais). Elle consiste à modifier, à l'échelle micrométrique voire nanométrique, le relief d'une surface initialement plane en créant des motifs (plots, trous, rainures, etc.) inspirés de la nature (biomimétisme) [29]. Ce domaine de recherche suscite actuellement un très vif intérêt par ses nombreuses applications sur des aspects aussi divers que la mouillabilité [30-33], l'auto-nettoyage [33], l'anti-givrage [33, 34], la réduction de traînée aéro- et hydrodynamique [33, 35], le frottement [36-39] et le transfert thermique [40-42]. Pour créer ces motifs, les technologies actuellement utilisées, principalement issues du secteur de la micro-électronique, mettent en œuvre des techniques sophistiquées et onéreuses telles que la lithographie à faisceau d'électrons [43] et l'ablation laser [44]. Il est aujourd'hui nécessaire de développer des procédés moins onéreux et plus flexible.

Dans ce contexte, depuis une dizaine d'année et sous l'impulsion du professeur Thierry Czerwiec et de l'ingénieur de recherche Grégory Marcos, je participe au développement d'une nouvelle technique de structuration de surface basée sur les procédés de traitements thermochimiques de diffusion tels que la nitruration et la carburation, procédés largement répandus à l'échelle industrielle [45-49]. Son principe, qui sera davantage détaillé dans la suite du manuscrit, consiste à localiser, par l'utilisation de masques (pochoirs), le traitement thermochimique à la surface de l'alliage métallique. L'introduction par diffusion d'atomes étrangers (azote et/ou carbone) dans la matrice métallique conduit à son gonflement et à son élévation localisée. Les premières expériences démontrant la validité de cette technique de nitruration sélective ont été menées sur des aciers inoxydables austénitiques où des plots de plusieurs centaines de nanomètres de hauteur ont pu être formés [45, 46]. Aujourd'hui, en parallèle à la compréhension des mécanismes physico-chimiques responsables de cette élévation, nous tentons d'appliquer cette technique aux alliages métalliques légers afin de faire correspondre les avantages de la structuration de surface par nitruration sélective avec les contraintes actuelles sur l'allègement des structures métalliques.

Dans ce cadre, le choix du matériau s'est porté sur l'alliage intermétallique FeAl40 Grade 3. Il s'agit d'un aluminure de fer binaire composé de 40 %at. d'aluminium. En plus de sa faible densité ($5,9 \text{ g.cm}^{-3}$) que lui confère sa haute teneur en aluminium, il s'est révélé être un matériau modèle pour la compréhension des mécanismes responsables de la structuration de surface par nitruration sélective. Il présente une structure cristallographique cubique centré (B2) où un atome d'aluminium occupe le centre d'une maille cubique constituée d'atomes de fer [50]. L'addition en faible quantité de particules nanométriques d'oxyde d'yttrium (1 %pds) et de zirconium (0,1 %pds) permet d'augmenter ses propriétés de résistance mécanique à basse et à haute température, en particulier sa rigidité et sa limite élastique [50-52]. Cet alliage intermétallique est développé par métallurgie des poudres et est mis en forme par extrusion [51, 52].

Dans une première partie, préalablement à la présentation des résultats de la structuration de la surface de cet alliage intermétallique FeAl, une description détaillée et multi-échelle de la microstructure des couches nitrurées sera faite. Cette étape est en effet nécessaire pour connaître les transformations de phases qui s'opèrent et qui conditionnent le phénomène d'élévation localisée de la matière lors de futurs traitements de nitruration sélective.

3.2.2. Nitruration de l'alliage intermétallique FeAl

Les études portant sur la nitruration de l'alliage intermétallique FeAl40 Grade 3 ont été menées au cours du master d'Ana Catarina Rocha Grey de Lima. Ces études ont donné lieu à 1 publication **P20**, 3 communications orales **O09**, **O19** et **O39** et 1 communication par affiche **A01**.

3.2.2.a. Cinétique de croissance de la couche nitrurée

Un premier travail a consisté à étudier la cinétique de croissance de la couche nitrurée sur l'alliage intermétallique FeAl40 Grade 3. Les micrographies MEB en section droite de la figure 8 montrent les couches nitrurées élaborées à différentes températures et différentes durées de traitement. Elles mettent en évidence une forte influence de la température de traitement sur la cinétique de croissance de la couche nitrurée. Les micrographies montrent également une interface nette et franche entre le substrat et la couche nitrurée ce qui est caractéristique d'une forte interaction entre Al et N conduisant à une cinétique de précipitation du nitrure AlN élevée. Sur la base de cette observation, nous avons pu décrire la croissance des couches nitrurées par le modèle cinétique de Wagner [53, 54]. Comme le montre la figure 9, l'épaisseur de la couche nitrurée est proportionnelle à la racine carrée de la durée de traitement et dépend de la température à travers le coefficient de Wagner, K_{Wagner} .

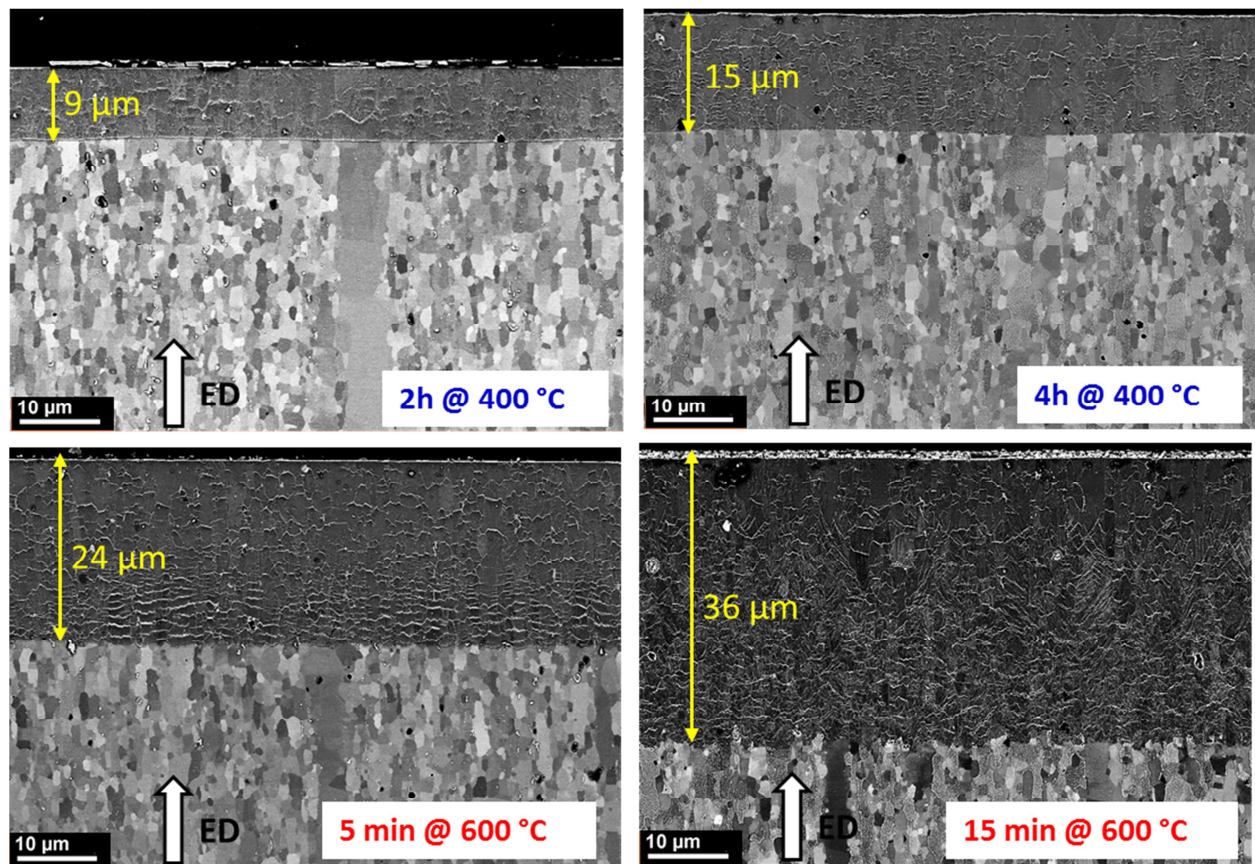


Figure 8 : Micrographies MEB en section droite des couches nitrurées d'un alliage intermétallique FeAl (40 %at. Al) élaborées pour différentes températures (400 et 600 °C) et différentes durées de traitement. (ED indique la direction d'extrusion du substrat lors de sa mise en forme).

Le coefficient de Wagner dépend de la température par l'intermédiaire du coefficient de diffusion effectif $D_N^{\alpha-Fe}(T)$ de l'azote atomique dans la ferrite α -Fe à la température T (Figure 9b). Le modèle tient également compte de la concentration des atomes d'aluminium ayant précipités avec l'azote pour former le nitrure d'aluminium AlN. Avec une concentration en aluminium de 40 %at., une très bonne corrélation est obtenue entre les coefficients de Wagner K_{Wagner} calculés à différentes températures et les coefficients directeurs K_{exp} des droites expérimentales de la figure 9a. Cela suggère à la fois la consommation totale des atomes d'aluminium de l'alliage initial pour former les nitrures d'aluminium AlN ainsi que la décomposition de la phase ordonnée B2 FeAl en ferrite α -Fe. Cela a été confirmé par une caractérisation microstructurale multi-échelle de la microstructure de la couche nitrurée.

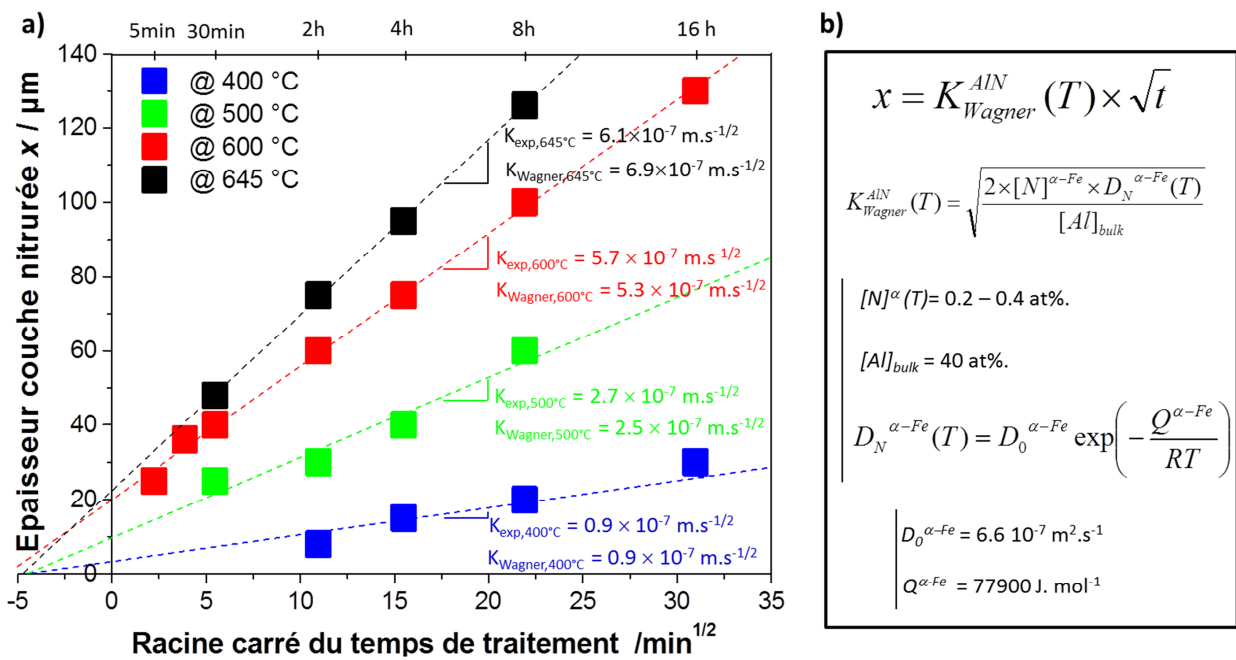


Figure 9 : a) Variations de l'épaisseur des couches nitrurées élaborées sur un alliage intermétallique FeAl (40 %at. Al) en fonction de la racine carrée du temps de traitement et pour différentes températures de traitement (400 à 645 °C). b) Modèle cinétique de Wagner permettant de décrire la cinétique de croissance des couches nitrurées élaborées sur un alliage intermétallique FeAl (40 %at. Al).

3.2.2.b. Caractérisation multi-échelle de la couche nitrurée

Afin de mieux comprendre le mécanisme de la nitruration de l'alliage intermétallique FeAl40 Grade 3, un second travail a consisté à caractériser la couche nitrurée par différentes techniques complémentaires et à différentes échelles. Un échantillon nitruré pendant 15 min à 600 °C a fait l'objet de cette caractérisation. Des mesures de microscopie électronique en transmission (MET) couplées à des mesures de sonde atomique tomographique ont permis une description de la microstructure à l'échelle nanométrique.

Les mesures APT ont été réalisées en étroite collaboration avec le Dr. Frédéric Danoix du *Groupe de Physique des Matériaux*, laboratoire commun de l'Université de Rouen et de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rouen.

A l'échelle micrométrique, la figure 10 montre que la couche nitrurée consiste en une fine couche externe de 1 à 2 μm d'épaisseur et d'une sous-couche interne épaisse d'environ 36 μm . Les analyses DRX en incidence rasante et d'EPMA¹² ont montré que la couche externe, totalement dépourvue en aluminium, se compose exclusivement d'un nitrure de fer $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ dont la dureté est de 870 Hv. En revanche, après élimination de la couche superficielle externe, les analyses DRX ont révélé la présence d'un nitrure d'aluminium hexagonal hex-AlN et de ferrite $\alpha\text{-Fe}$ dans la sous-couche interne. La présence de ces deux phases est en bon accord avec le modèle cinétique de Wagner qui suggère la consommation totale des atomes d'aluminium pour former un nitrure d'aluminium et la formation de la ferrite $\alpha\text{-Fe}$ par décomposition de la structure ordonnée B2 FeAl. La formation du nitrure hex-AlN est responsable d'une importante augmentation de la dureté de la couche interne (1400 Hv). Les observations MEB ont montré une répartition inhomogène des phases hex-AlN et $\alpha\text{-Fe}$ dans la couche interne, particulièrement la présence d'un réseau de « veines » d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et qui dessinent les anciens joints de grains de l'alliage nitruré (Figure 10).

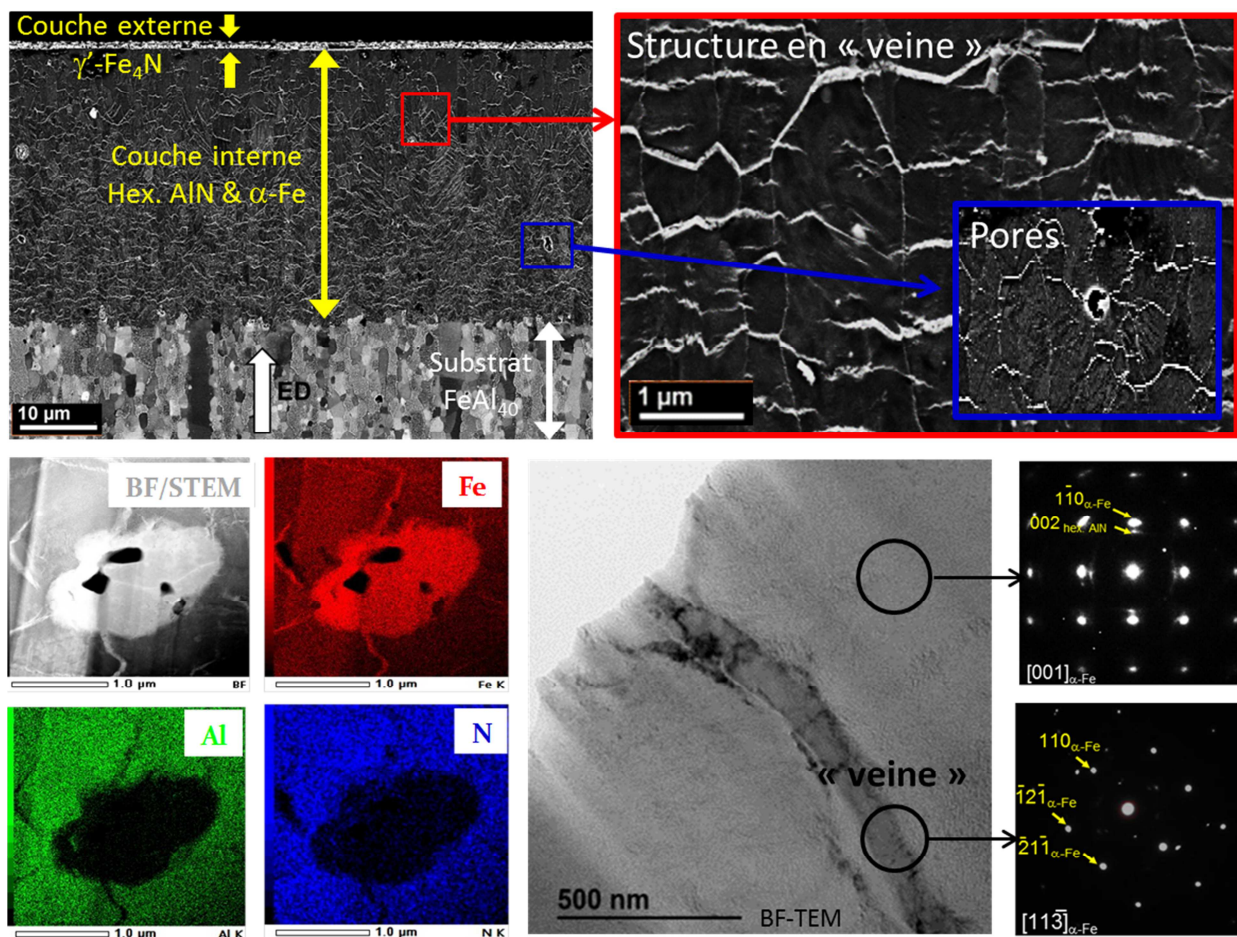


Figure 10 : Micrographies MEB en section droite de la couche nitrurée d'un alliage intermétallique FeAl (40 %at. Al) nitruré à 600 °C pendant 15 min. Distribution en éléments Fe, Al et N dans la couche nitrurée et clichés de diffraction des électrons réalisés dans et en dehors d'une veine de ferrite $\alpha\text{-Fe}$.

¹² EPMA : « Electron Probe MicroAnalyser », également connue sous l'appellation « microsonde de Castaing »

Les analyses par diffraction des électrons couplées aux analyses chimiques STEM/EDX ont révélées que ces veines sont exclusivement constituées de ferrite α -Fe. En dehors de ces veines, la structure est composé d'un mélange des phases hex-AlN et α -Fe dont la répartition peut se décrire à une échelle sub-micrométrique (Figure 11).

A l'échelle sub-micrométrique, les observations MET en haute résolution menées en dehors des « veines » de ferrite ont révélé une morphologie lamellaire (Figure 11). Des lamelles de ferrite α -Fe de 10 nm d'épaisseur alternent périodiquement avec des lamelles composées à nouveau d'un mélange de nitrures hex-AlN et de ferrite α -Fe. Nous avons expliqué la formation de cette structure lamellaire par un mécanisme de précipitation discontinue tel que cela peut être observé lors de la nitruration d'alliages du type Fe-Cr, Fe-V ou Fe-Cr-C et pour lesquels les teneurs en éléments d'alliages sont importantes [55-57].

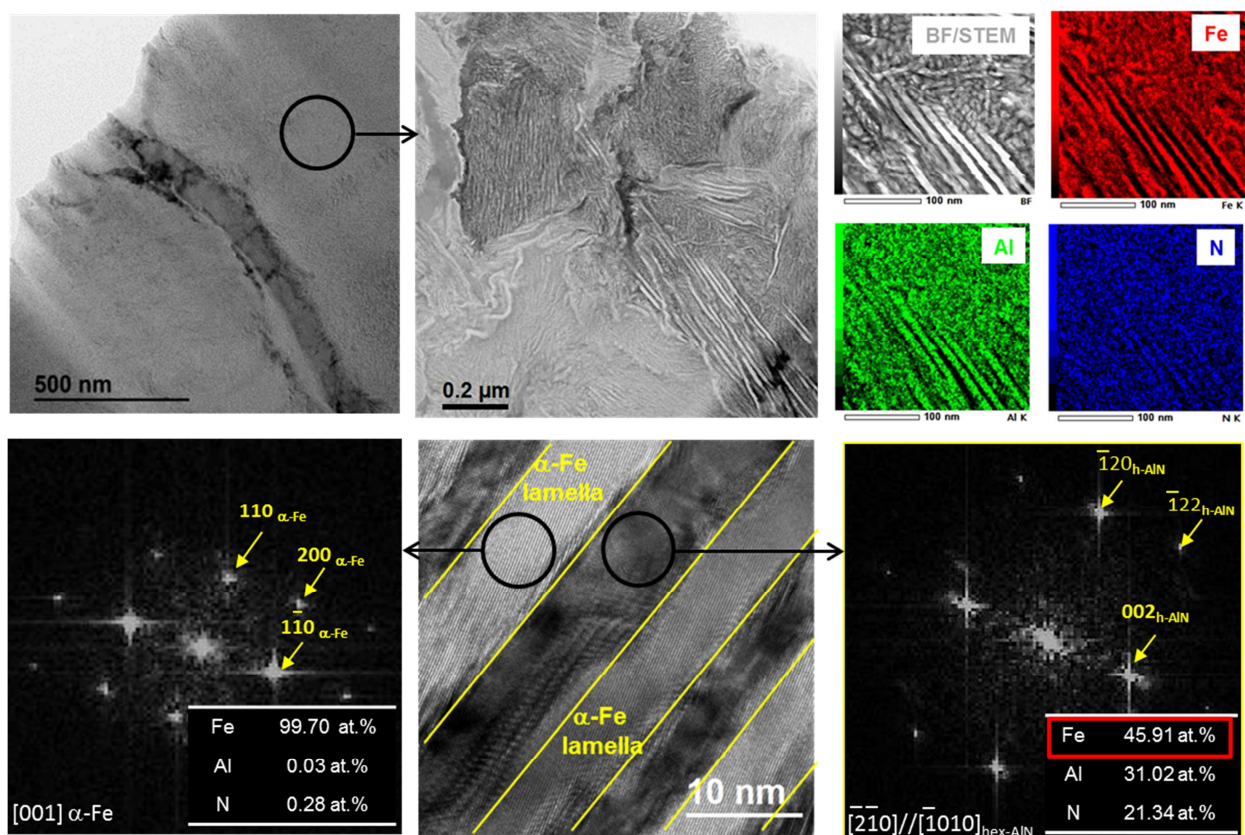


Figure 11 : a) Micrographies TEM de la couche nitrurée montrant une structure lamellaire en dehors des veines de ferrite α -Fe. Distribution STEM/EDX en éléments Fe, Al et N dans la structure lamellaire. Compositions chimiques EDX et clichés SAED réalisés dans les lamelles de nature différente.

Des observations par sonde APT ont été ensuite menées dans les lamelles présentant un mélange hex-AlN / α -Fe afin d'en déterminer la morphologie l'échelle nanométrique. La figure 12a présente la répartition des atomes de fer dans une pointe prélevée par FIB dans la couche nitrurée interne et dont le rayon de courbure est de quelques dizaines de nanomètres. Une visualisation en section droite de la distribution des éléments Fe, Al et N montre que les lamelles mixtes hex-AlN / α -Fe sont elles-mêmes organisées selon une sous-structure plus fines où des amas de nitrures

hex-AlN de ~ 4 nm de diamètre sont séparés par des parois de ferrite α -Fe de ~ 2 nm d'épaisseur. Finalement, la diversité des morphologies observées à différentes échelles montre la complexité des mécanismes de nitruration des alliages intermétalliques FeAl à forte teneur en Al (Figure 12b). Cela étant, nous avons pu montrer une importante cinétique de croissance de la couche nitrurée suivant le modèle cinétique de Wagner. Cette importante cinétique de croissance a été mise à profit pour texturer la surface des alliages intermétalliques FeAl dans le cas de traitement de nitruration sélectifs.

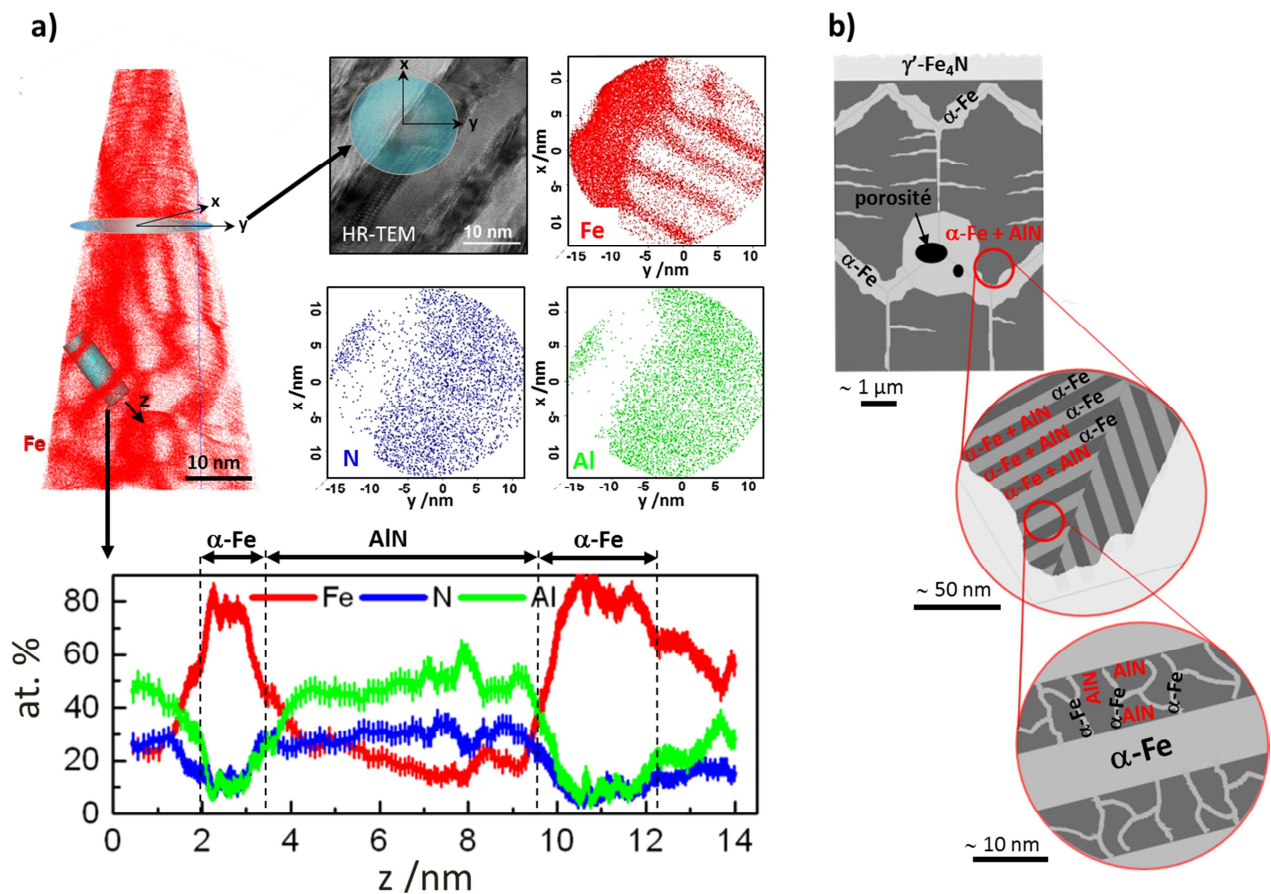


Figure 12 : a) Distribution 3D de l'élément Fe dans une pointe prélevée par faisceau d'ions focalisés (FIB) dans la couche nitrurée interne puis analysée par sonde atomique tomographique (APT). Profils linéaires et distributions en section droite des éléments Fe, Al et N. b) Schéma descriptif de la microstructure de la couche nitrurée d'un alliage intermétallique FeAl (40 %at. Al) à différentes échelles.

3.2.3. Application de la nitruration sélective à l'alliage intermétallique FeAl.

Les études portant sur la nitruration sélective de l'alliage intermétallique FeAl ont été menées au cours des masters de Pierre François et de Jules Schmitt. Elles se poursuivent actuellement avec la thèse d'Arthur Maizeray. Ces études ont donné lieu à 1 publication **P02** et à 4 communications orales **O49, O51, O53, O55**.

3.2.3.a. Mise en évidence expérimentale du phénomène de surrection

Lors de traitements thermochimique de nitruration, de l'azote atomique est introduit en solution solide dans l'alliage métallique traité et il précipite sous forme de nitrures (Figure 13a). Si le nitrure occupe un volume plus grand que celui de la matrice dans laquelle il est formé et /ou si une grande quantité d'azote est introduite en solution solide (cas des aciers inoxydables austénitiques), une déformation locale du réseau cristallin se produit. Dans le cas non réaliste où la région affectée par la nitruration n'est pas solidaire du substrat, une déformation volumique positive et isotrope de la couche nitrurée serait constatée. Or, dans le cas réaliste, la couche nitrurée est solidaire du substrat et est également considérée comme infiniment mince par rapport à l'épaisseur de ce dernier. Ne pouvant plus se déformer latéralement (suivant les directions x et y sur la figure 13a), la couche nitrurée est alors soumise à d'importantes contraintes internes de compression. Sous l'action de ces contraintes internes, et parce que le seul degré de liberté autorisé est suivant la direction perpendiculaire à la surface (direction $+z$ sur la figure 13a), la déformation volumique de la couche nitrurée s'effectue perpendiculairement à la surface. Cet accroissement volumique anisotrope se manifeste par un « gonflement » Δz de la surface nitrurée, phénomène que nous avons appelé « surrection » car il est très semblable au phénomène de surrection observé en géologie pour décrire la formation de reliefs montagneux.

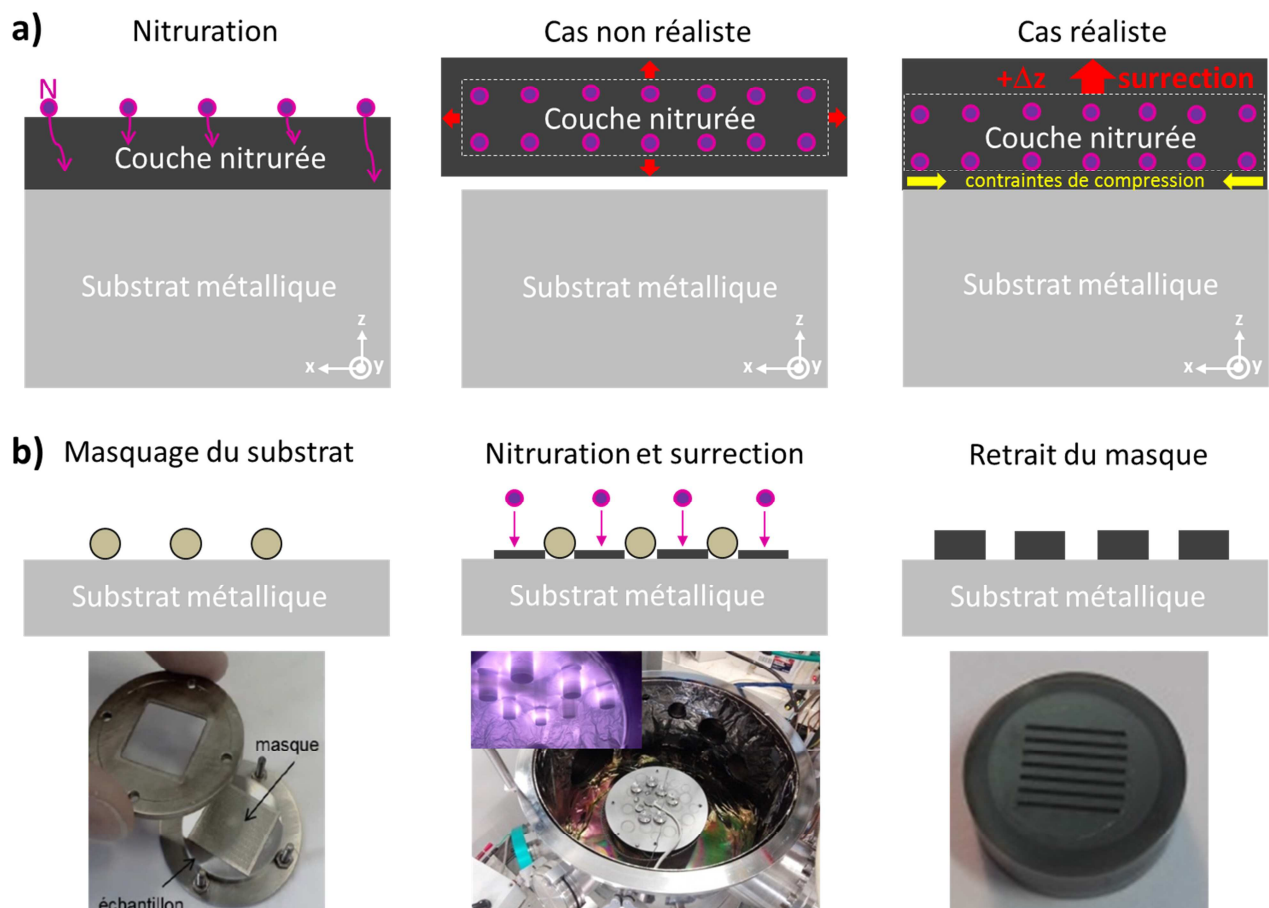


Figure 13 : a) Schéma de principe du phénomène de surrection positive lors d'un traitement de nitruration d'un alliage métallique. b) Schéma de principe de la méthode de la nitruration sélective.

Le phénomène de surrection n'est pas aisé à visualiser car, lors d'un traitement de nitruration plein champ où la totalité de la surface est soumise au flux d'azote, la déformation volumique de la couche s'effectue de manière homogène sur la surface. Afin de le mettre en évidence et de l'utiliser pour créer des reliefs topologiques à la surface des substrats métalliques, il est nécessaire de le localiser en plaçant un masque sur la surface tel un pochoir. De cette manière, seules les régions ouvertes du masque sont soumises au flux d'azote et donc nitrurées (Figure 13b). C'est le principe de la nitruration sélective. Une fois le masque enlevé, il est possible de visualiser une surrection différentielle entre la surface exposée à l'azote et celle protégée par le masque (Figure 13b).

Il convient de noter que nos expériences de nitruration sélective ont été réalisées dans un plasma déporté de type multi-dipolaires dans la configuration Matrice à Résonance Cyclotronique Electronique Distribuée (MDECR en anglais) [58]. Contrairement aux procédés de type diode pour lesquels l'échantillon sert de cathode durant le traitement, un plasma MDECR permet de réduire la pulvérisation de la surface traitée en limitant son bombardement ionique. Il permet ainsi d'éliminer le phénomène d'érosion des reliefs formés à la surface des substrats lors de la nitruration sélective. Nous avons pu le vérifier expérimentalement au cours d'expériences de nitruration sélective réalisées dans des plasmas diode (nitruration dite « ionique »). Non seulement, elles n'ont pas permis pas de réaliser une structuration positive de la surface mais elles ont généré une structuration négative, le phénomène de pulvérisation dominant largement le phénomène de surrection.

Nous avons mené plusieurs expériences de nitruration sélective sur l'alliage intermétallique FeAl40 Grade 3 avec un plasma MDECR. Les traitements de nitruration ont été réalisés à 475 °C sur des échantillons polis sur lesquels sont préalablement déposés des masques aux dimensions variables. Il s'agit de masques présentant une alternance de sillons ouverts au flux d'azote de largeur a et de sillons masquants de largeur b .

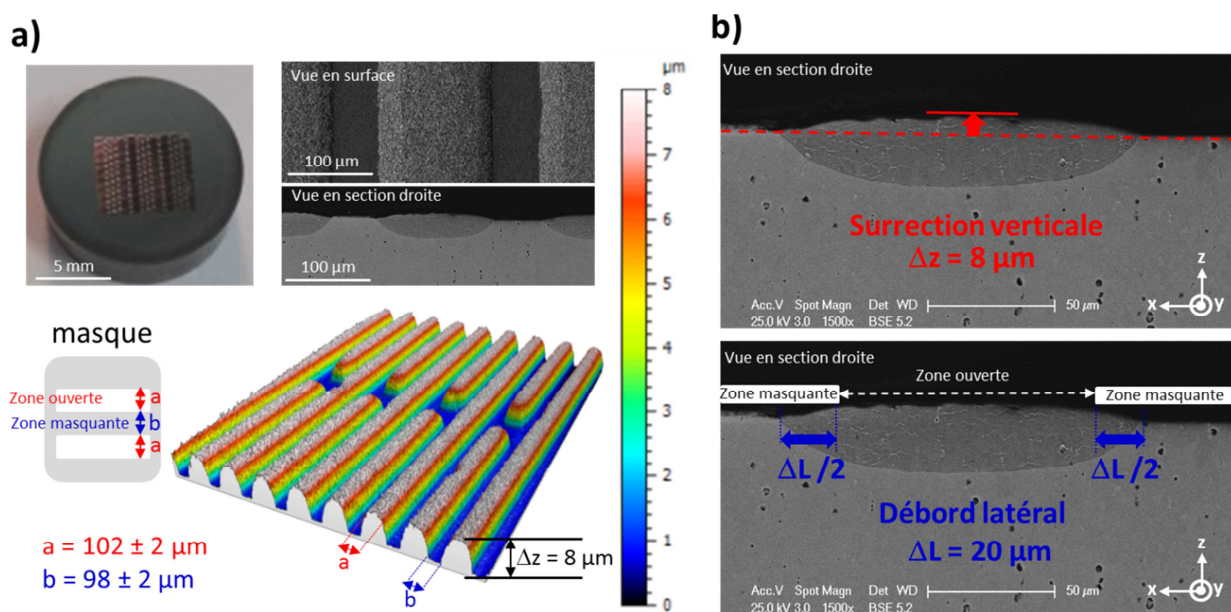


Figure 14 : a) Photographie, micrographies MEB en surface et en section droite, et topographie de l'alliage FeAl40 nitruré par nitruration sélective. b) Micrographies MEB en section droite mettant en évidence une surrection verticale Δz de 8 μm associée à un débordement latéral ΔL de 20 μm.

La figure 14a montre un exemple de structuration de surface par nitruration sélective de l'alliage FeAl dont les largeurs des sillons ouverts et masquants sont identiques ($a = b = 100 \mu\text{m}$). De manière intéressante nous avons montré un phénomène de surrection spectaculaire puisqu'un gonflement Δz d'environ $8 \mu\text{m}$ a été mesuré alors qu'il atteint difficilement $1 \mu\text{m}$ dans le cas d'un acier inoxydable nitruré dans des conditions similaires [45, 46] (Figure 14b). Nous l'avons attribué à la combinaison de deux facteurs, l'un cristallographique et l'autre cinétique. Le premier correspond à la formation en volume de 40 % de nitrures d'aluminium hex-AIN dont le volume de la maille $V_{\text{hex-AIN}} = 0,0722 \text{ nm}^3$ est très supérieur à celui de la structure B2 FeAl de l'alliage initial $V_{\text{B2-FeAl}} = 0,0482 \text{ nm}^3$. Le facteur cinétique correspond à une croissance rapide de la couche nitrurée due à la forte interaction de l'azote et de l'aluminium selon le modèle cinétique de Wagner. Ces premières observations nous ont également permis de mettre en évidence un autre phénomène qui correspond au débordement latéral ΔL du sillon nitruré par rapport à la largeur de la zone ouverte du masque (Figure 14b). Le phénomène de diffusion latérale de l'azote est responsable de ce phénomène.

Pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène de surrection, nous avons cherché à comprendre l'influence de la proximité des zones nitrurées sur l'amplitude du phénomène de surrection. Pour ce faire, et dans les mêmes conditions de nitruration, nous avons fixé la largeur des sillons ouverts des masques à $a = 100 \mu\text{m}$ et nous avons fait varier la largeur de la zone masquante, b de $20 \mu\text{m}$ à 1 mm .

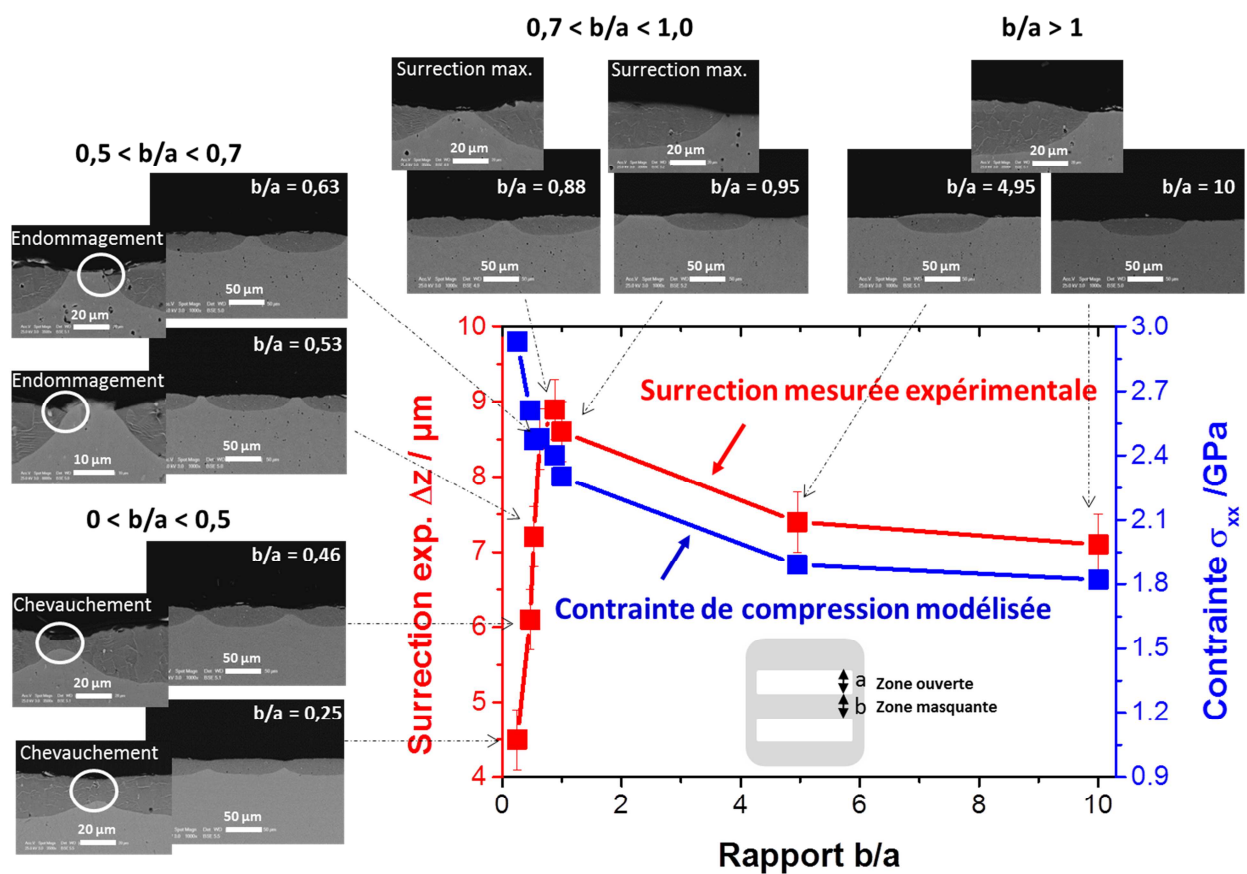


Figure 15 : Variations du niveau de surrection verticale Δz (mesurée expérimentalement) et de la contrainte de compression latérale σ_{xx} (modélisée par élément finis) des sillons nitrurés en fonction du rapport de forme b/a du masque (a est la largeur des sillons ouverts et b la largeur des sillons masquants).

La figure 15 présente les variations de la surrection Δz en fonction du rapport de forme b/a , rapport qui traduit l'espacement des sillons nitrurés. De manière intéressante, nous avons montré que l'amplitude du phénomène de surrection est fortement affectée par la proximité avec les sillons nitrurés adjacents. Elle passe par un maximum ($\Delta z = 9 \mu\text{m}$) pour un rapport b/a proche de 1 c'est-à-dire pour un espacement inter-sillons proche de la largeur d'un sillon nitruré. En deçà, lorsque l'espacement inter-sillons est faible, les sillons nitrurés se chevauchent par diffusion latérale de l'azote ($b/a < 0,5$) et des mécanismes d'endommagements s'activent à l'interface des zones nitrurées et non nitrurées conduisant à sa décohésion ($0,5 < b/a < 0,7$) (Figure 15). Au-delà, pour des rapports $b/a > 1$, le niveau de surrection est modéré ($\Delta z = 7 \mu\text{m}$) et indépendant de l'espacement inter-sillons, la proximité des sillons nitrurés voisins ne contribuant plus au phénomène de surrection.

Afin de mieux comprendre le rôle joué par les contraintes internes générées au cours de la nitruration dans le phénomène de surrection, nous avons récemment fait appel à la modélisation par éléments finis en suivant une approche mécanique élastique puis élasto-plastique.

3.2.3.b. Tentative de modélisation du phénomène de surrection

Par des considérations de symétrie liées à la périodicité des sillons nitrurés et à leur longueur infiniment grande devant leur largeur, la géométrie du système s'est réduite à une modélisation 2D d'un seul sillon nitruré suivant la figure 16.

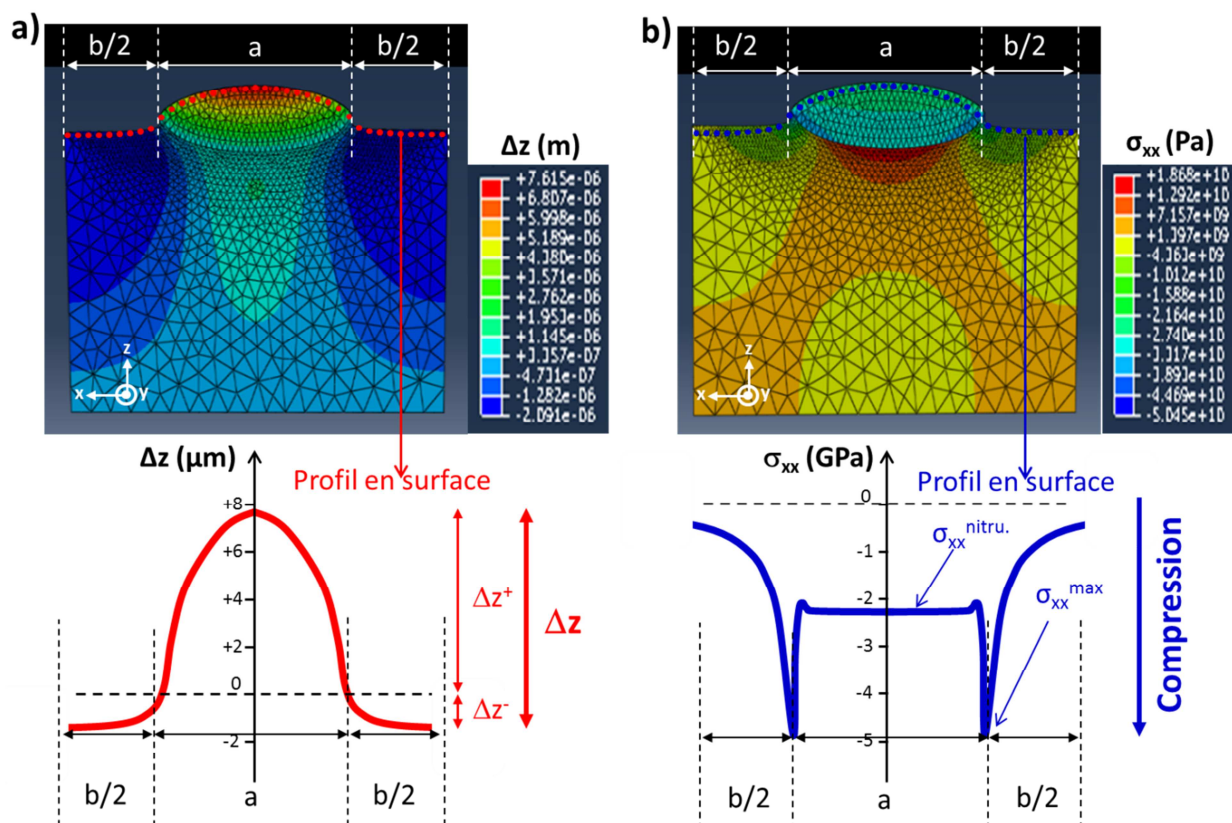


Figure 16 : **a)** Modélisation 2D de la distribution du déplacement vertical Δz (dans le cas d'un rapport $b/a = 1$) et variation de Δz selon le profil en surface (pointillés rouges). **b)** Modélisation 2D de la distribution de la contrainte latérale σ_{xx} et variation de σ_{xx} selon le profil en surface (pointillés bleus).

En outre, les propriétés mécaniques élastiques et plastiques du substrat FeAl et de la région nitrurée, composée de ferrite α -Fe et de nitrures hex-AlN, ont été implémentées. De manière tout à fait inattendue, la modélisation nous a permis de montrer que l'amplitude du phénomène de surrection Δz que l'on mesure expérimentalement par surfométrie optique est la contribution d'un déplacement positif Δz^+ du sillon nitruré et d'un déplacement négatif Δz^- du substrat avoisinant (Figure 16a). De plus, l'estimation des contraintes latérales de compression σ_{xx} dans la zone nitrurée est de l'ordre de -2 GPa, avec une concentration de contrainte importante au niveau de l'interface entre la zone nitrurée et non nitrurée (Figure 16b). Cette première tentative de modélisation a permis d'expliquer le maximum de surrection relevé expérimentalement pour un rapport de forme b/a proche de 1. Il est la conjonction de deux phénomènes en compétition : la présence de contraintes de compression importantes dues à l'effet de superposition avec les sillons avoisinants mais des valeurs de contraintes qui restent toutefois insuffisantes pour activer des mécanismes d'endommagement mécanique à l'interface des sillons qui atténuent l'amplitude de la surrection (Figure 15).

3.3. Etude du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO)

3.3.1. Contexte des recherches et démarche expérimentale

Dans le secteur économique clé des transports, un levier majeur pour limiter les émissions de gaz à effet de serre tout en réduisant la consommation d'énergies fossiles consiste à privilégier l'utilisation de matériaux légers, recyclables et à hautes performances. De par leur faible densité et un compromis entre résistance mécanique et formabilité satisfaisant, les alliages métalliques à base d'aluminium, de magnésium et de titane permettent de répondre à ces exigences. La maîtrise des états métallurgiques de ces alliages légers fait l'objet de nombreuses recherches et de développements [59]. Néanmoins, de tels matériaux bruts de fonderie ou de coulée restent inutilisables pour les applications sévères auxquelles ils sont destinés car ils souffrent d'une médiocre résistance à la corrosion et d'une faible résistance à l'usure.

En conséquence, les traitements de surface sont nécessaires pour pallier ces déficiences. Pour les alliages d'aluminium et de magnésium, le procédé d'anodisation sous ses différentes déclinaisons est largement utilisé. Il consiste à convertir le métal en une couche d'oxyde protectrice (Al_2O_3 , MgO, TiO_2), un matériau céramique dur et inerte chimiquement. Parmi ces procédés d'anodisations dits « classiques », l'anodisation à l'acide sulfurique (OAS) et l'anodisation à l'acide chromique (OAC) sont les plus répandues à l'échelle industrielle [60].

Si aujourd'hui ces procédés sont parfaitement maîtrisés à l'échelle industrielle, leur mise en oeuvre nécessite des composés toxiques directement visés par la réglementation européenne REACH en matière d'interdiction et de remplacement de substances dangereuses. L'utilisation de borates et du chrome hexavalent (Cr^{6+}), composés reconnus comme cancérigènes, mutagènes et repro-toxiques (CMR), est malheureusement encore largement répandue dans ce genre de procédés. Leur utilisation constitue une préoccupation récurrente chez les industriels de la filière des traitements de surfaces [61].

Aussi ces industriels cherchent-ils à identifier des alternatives à ces procédés conventionnels qui permettraient de s'affranchir (ou à minima de limiter) de l'utilisation de composés dangereux pour l'homme et son environnement. Dans ce domaine, l'oxydation par plasma électrolytique (PEO) répond favorablement aux récentes exigences sanitaires et environnementales en

particulier par l'utilisation de bain dépourvu de composés toxiques et par sa capacité à générer des couches d'oxyde protectrices épaisses aux propriétés plus intéressantes que celles formées par l'anodisation à l'acide [62].

L'oxydation par plasma électrolytique également connue sous la dénomination d'oxydation micro-arcs (MAO) est un procédé de traitement de surface par voie humide des alliages métalliques légers dont le principe général reste basé sur celui de l'anodisation. Toutefois, les similitudes entre l'anodisation et le procédé PEO se limitent à ces quelques aspects. En effet, contrairement à l'anodisation conventionnelle qui nécessite l'action dissolvante des acides pour obtenir des couches protectrices fiables, le procédé PEO est mené en une seule étape dans des liquides alcalins faiblement concentrés. Outre une plus grande souplesse et une réduction notable des coûts de mise en œuvre et de recyclage due à l'absence de composés CMR, le procédé PEO réduit significativement les impacts sanitaires et environnementaux. Les conditions électriques imposées au système électrochimique sont également très différentes puisque les valeurs de la tension appliquée (ou du courant) atteignent généralement plusieurs centaines de volts ~ 300 – 1000 V (plusieurs dizaines d'ampères ~ 10 – 50 A) dans le cas du procédé PEO alors qu'elles dépassent rarement quelques dizaines de volts (quelques centaines de milliampères) pour l'anodisation classique [63]. C'est d'ailleurs sous ces fortes sollicitations électriques qu'apparaissent des décharges électriques de taille micrométrique (~ 100 μm) et de courte durée de vie (~ 10 μs) à la surface des pièces métalliques à traiter [64-67].

Ces micro-décharges qui sont la signature inhérente du procédé PEO résultent du claquage diélectrique de la couche d'oxyde protectrice isolante soumise à un champ électrique intense dépassant la valeur seuil du champ électrique de claquage. Loin de mener à la destruction de cette dernière, ces micro-décharges entretiennent le mécanisme de l'oxydation et activent la croissance de la couche d'oxyde protectrice. En effet les vitesses de croissances rapportées dans la littérature sont généralement de l'ordre du micron par minute pour le procédé PEO et seulement de quelques micromètres par heure pour l'anodisation conventionnelle [68-70].

Enfin, au-delà de l'utilisation d'un électrolyte non polluant, les couches élaborées par le procédé PEO présentent des caractéristiques de résistances mécaniques et chimiques nettement améliorées pour des temps de traitement plus courts que ceux de l'anodisation conventionnelle. Cela s'explique en partie par la formation d'oxydes cristallins (sous différentes formes allotropiques) rendue possible localement par les effets thermiques et de pression des micro-décharges électriques [71-76].

Toutefois, malgré des avantages indéniables par rapport aux techniques d'anodisation usuelles, le procédé PEO reste encore confiné à l'échelle du laboratoire ou pour des applications de niche à très forte valeur ajoutée. D'un point de vue scientifique et technologique, les deux principaux verrous qui freinent son développement industriel peuvent être formulés de la manière suivante :

- **Une consommation électrique excessive.** En effet, l'application de forts courants, pourtant nécessaires à la formation des micro-décharges et à la croissance des couches d'oxydes protectrices, conduit à une consommation excessive d'énergie électrique dont une majeure partie est dissipée de manière indésirable par effet Joule dans le bain électrolytique. Il a pu être estimé que seulement 10 à 20 % de l'énergie électrique consommée est efficacement utilisée pour former la couche d'oxyde protectrice [77].

- **Une compréhension partielle des mécanismes physico-chimiques inhérents au procédé PEO.** L'état des connaissances sur les mécanismes du claquage diélectrique, les mécanismes d'amorçage et de développement des micro-décharges dans un liquide conducteur, ainsi que les mécanismes de l'oxydation restent assez sommaires. Pourtant, c'est bien la combinaison de ces mécanismes qui est directement responsable de la croissance rapide d'une couche d'oxyde aux propriétés améliorées. Une attention particulière doit donc être portée sur la clarification des phénomènes se produisant localement aux multiples interfaces métal/oxyde/plasma/électrolyte lors du procédé PEO.

Les recherches que je mène depuis plusieurs années sur le procédé PEO contribuent à lever ces deux verrous. Certaines études ont été consacrées à l'optimisation des paramètres opératoires du procédé PEO en vue d'augmenter son efficacité énergétique. D'autres, plus fondamentales, ont permis de dévoiler plusieurs mécanismes responsables de la croissance des couches d'oxyde PEO. Enfin certains travaux, plus ponctuels, ont permis d'ouvrir de nouvelles opportunités pour le procédé PEO. Ce sont ces différents aspects qui sont abordés et illustrés dans la suite du manuscrit.

3.3.2. Optimisation des paramètres opératoires du procédé PEO

Les études portant sur l'optimisation de paramètres opératoires du procédé PEO ont été menées en partie au cours des thèses d'Amer Melhem, d'Alexandre Nominé et de Vitalios Ntomprougkidis et des masters de Sergeï Denissov, de Philippe Leone et de Jose Carlos Cruz. Ces études ont donné lieu à 4 publications P11, P13, P15 et P23, 20 communications orales O06, O08, O14, O17, O20, O21, O22, O23, O25, O26, O27, O28, O33, O44, O47, O50, O57, O58, O63 et O64 et 8 communications par affiches A11, A14, A15, A16, A17, A20, A21 et A23.

L'optimisation énergétique du procédé PEO reste un enjeu primordial en vue de son futur développement à l'échelle industrielle. En effet, bien que satisfaisant aux contraintes sanitaires et environnementales actuelles par l'utilisation d'un électrolyte alcalin dilué et dépourvu de composés CMR, il n'en reste pas moins que la consommation électrique nécessaire à la croissance d'une couche d'oxyde protectrice est élevée (~ 500 V ; ~ 10 A). Parmi les nombreux paramètres opératoires du procédé PEO, la gestion rigoureuse des paramètres électriques et de la chimie du bain électrolytique est une clé pour parvenir à cette optimisation.

3.3.2.a. Influence des paramètres électriques

De manière générale, le procédé PEO peut être conduit avec des alimentations électriques fonctionnant en mode potentiostatique ou galvanostatique [62, 78-81]. Dans le premier mode, une tension est imposée à l'électrode de travail alors que c'est le courant qui est imposé dans le second mode. Un meilleur contrôle du procédé PEO est obtenu sous le mode galvanostatique car la tension s'adapte en permanence aux propriétés électriques de la couche d'oxyde en cours de croissance permettant ainsi d'assurer la poursuite du régime de claquage diélectrique et l'apparition des micro-décharges [62, 81]. Par ailleurs, l'utilisation de courants alternatifs (AC) permet de limiter l'intensité des micro-décharges et ainsi diminuer la porosité des couches d'oxyde protectrices [82, 83]. L'avènement de générateurs de courant pulsé bipolaire (PB) délivrant un signal de courant asymétrique a ouvert de nouvelles perspectives quant à la gestion électrique du procédé PEO [84, 85].

Au cours des différentes études, nous avons utilisé un générateur électrique permettant d'alimenter les électrodes avec un courant PB dont il est possible de modifier la forme du signal. Ainsi il est possible d'ajuster indépendamment les amplitudes des alternances anodique et cathodique du courant, et donc le rapport des quantités de charges anodique et cathodique délivrées aux électrodes, ainsi que la fréquence du courant (Figure 17). Enfin il est également envisageable de changer l'ensemble de ces paramètres au cours d'un traitement.

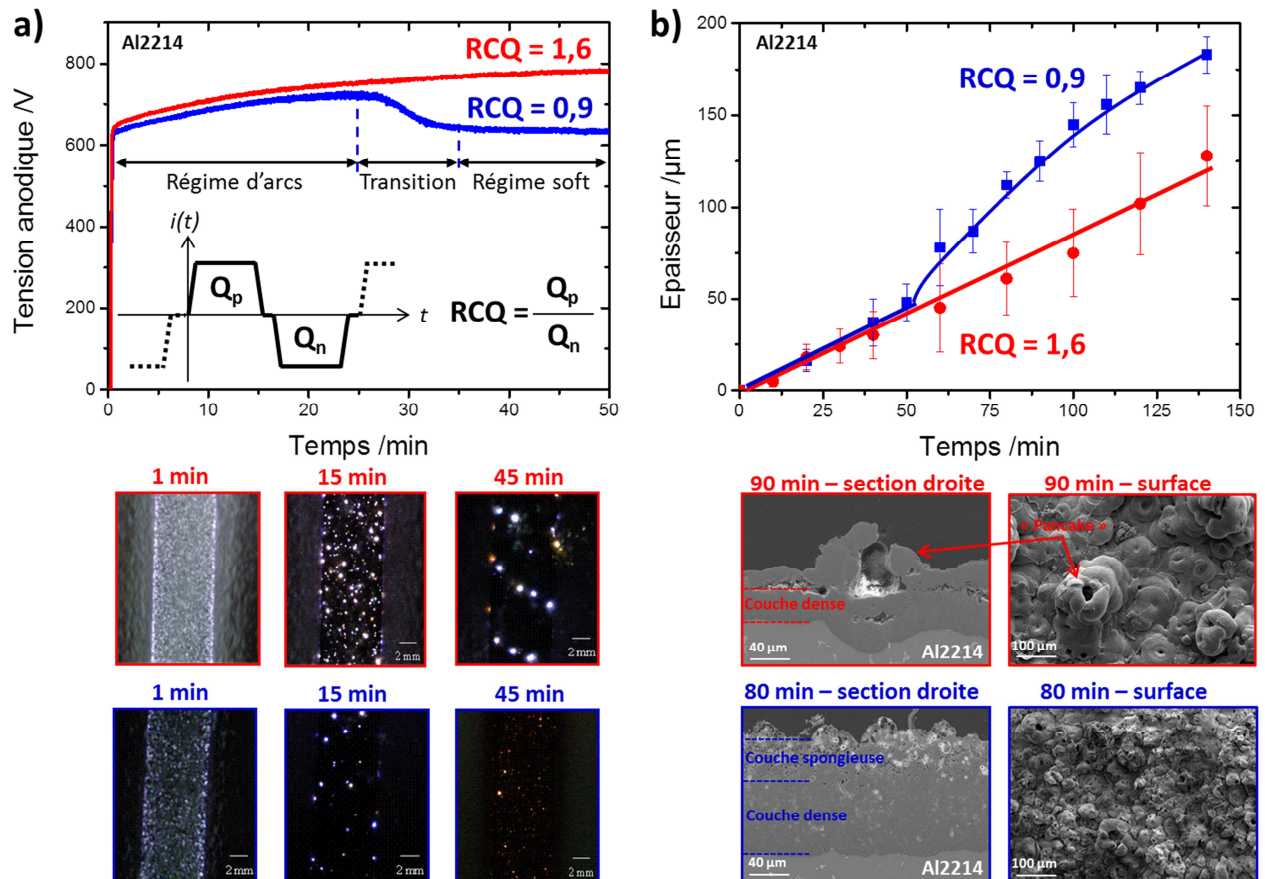


Figure 17 : **a)** Evolution de la tension anodique au cours de traitements PEO sur l'aluminium (Al2214) réalisée pour différents rapports des quantités de charges RCQ (0,9 et 1,6) et photographies des substrats à différents temps de traitement (1, 15 et 45 min). **b)** Evolutions de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour différents rapports des quantités de charges RCQ (0,9 et 1,6) et micrographies MEB en surface et en section droite de la couche d'oxyde à différents temps de traitement (80 et 90 min).

Une première étude s'est intéressé à l'influence du rapport des quantités de charge anodique Q_p et cathodique Q_n (rapport noté $RCQ = Q_p/Q_n$) sur le procédé PEO. Appliqué à un alliage d'aluminium (Al2214), nous avons montré que l'ajustement de ce rapport conditionne l'apparition d'un régime de croissance remarquable dit régime « soft » [86]. En maintenant une quantité de charge anodique légèrement plus faible que celle cathodique ($0,8 < RCQ < 1$), ce régime « soft » succède après plusieurs minutes de traitement au régime « d'arcs ». L'origine de l'appellation « soft » de ce régime tient au fait qu'il est associé à une disparition des micro-décharges visibles à la surface de l'électrode et à une baisse significative du niveau d'émission

acoustique. Comme le montre la figure 17, ce régime « soft » s'accompagne non seulement d'une chute des tensions anodique et cathodique permettant un gain d'énergie électrique substantiel (Figure 17a) mais également d'une augmentation de la cinétique de croissance ($1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) et de la compacité des couches d'oxyde (Figure 17b). Ce régime « soft » est aujourd'hui largement utilisé et fait toujours l'objet d'étude pour comprendre les mécanismes responsables de son apparition au cours du traitement [87-89].

Par la suite, et tout en maintenant ces conditions électriques permettant l'apparition du régime « soft » ($RCQ = 0,9$), nous nous sommes intéressés à l'influence de la fréquence (de 100 à 1000 Hz) et de la densité du courant anodique (de 10 à 90 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$) sur le procédé PEO. Pour cette étude, nous avons fait appel à des enregistrements par caméra rapide (125 000 images/s), synchronisés avec le signal de courant appliqué, afin de déterminer le comportement statistique des micro-décharges (nombre, distribution spatiale, taille, durée de vie) apparaissant à la surface de substrats en aluminium (Al2214).

Nous avons pu montrer que l'augmentation de la fréquence au-delà de 900 Hz et le maintien d'une densité de courant modérée à $40 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ permet une augmentation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde PEO ($2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) tout en limitant une rugosité excessive en extrême surface (Figure 18). L'étude a également montré que l'augmentation de la fréquence et de la densité de courant favorise l'apparition précoce du régime « soft » permettant ainsi de diminuer significativement l'énergie électrique consommée (Figure 18a). Une corrélation étroite entre les morphologies des couches d'oxydes et le comportement des micro-décharges a pu être établie. Elle montre que l'utilisation d'une fréquence élevée et d'une densité de courant anodique modérée conduit à la formation de micro-décharges qui sont à la fois moins nombreuses, de taille plus petite ($< 0,6 \text{ mm}^2$) et de durée de vie plus courte ($< 40 \mu\text{s}$). Enfin, l'utilisation d'une fréquence du courant élevée permet une meilleure répartition spatiale des micro-décharges à la surface l'échantillon et donc à une homogénéité de la couche d'oxyde entre le bord et le centre de l'échantillon (Figure 18b).

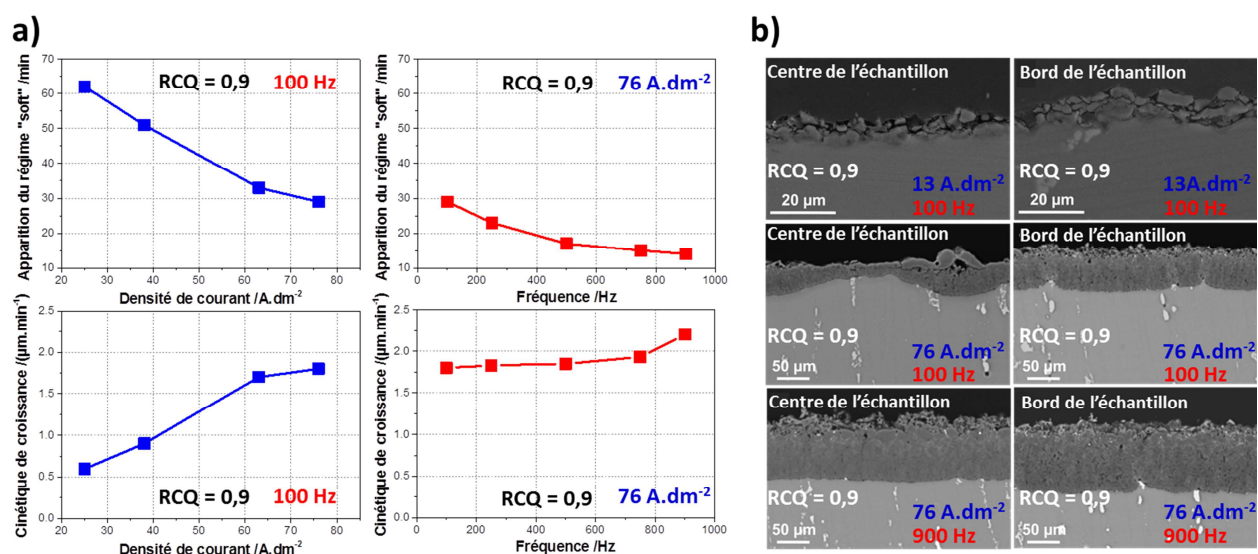


Figure 18 : a) Variations du temps d'apparition du régime « soft » et de la cinétique de croissance des couches d'oxyde en fonction de la fréquence et de la densité du courant pulsé bipolaire. b) Micrographies MEB en section droite des couches d'oxyde élaborées au centre et au bord d'un alliage d'aluminium (2214) à différentes fréquences (100 et 900 Hz) et densités du courant pulsé bipolaire (13 et $76 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$).

3.3.2.b. Faisabilité de traitements séquencés

Dans le cadre de la thèse de Vitalios Ntomprougkidis, ces premiers travaux se sont récemment poursuivis par une étude portant sur la faisabilité de réaliser des traitements PEO séquencés consistant à changer les conditions électriques appliquées aux électrodes au cours d'un même traitement. Dans le cadre d'une première approche, et toujours sur un alliage d'aluminium (Al2214), le protocole expérimental de l'étude s'est restreint à changer uniquement le rapport des quantités de charge RCQ à partir de 20 min de traitement, traitement dont la durée totale a été fixée à 50 min. Comme l'illustre la figure 19, deux traitements séquencés ont fait l'objet d'une attention particulière. Le premier a consisté à débiter le traitement avec un rapport RCQ faible (0,9), celui favorisant l'apparition du régime « soft », puis à terminer le traitement avec un rapport élevé (6,0), connu par ailleurs pour avoir un effet préjudiciable sur la couche d'oxyde PEO (Figure 19a). Le second traitement correspond à la séquence inverse (Figure 19b). Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus lors de traitements de référence menés exclusivement avec l'un ou l'autre des deux rapports.

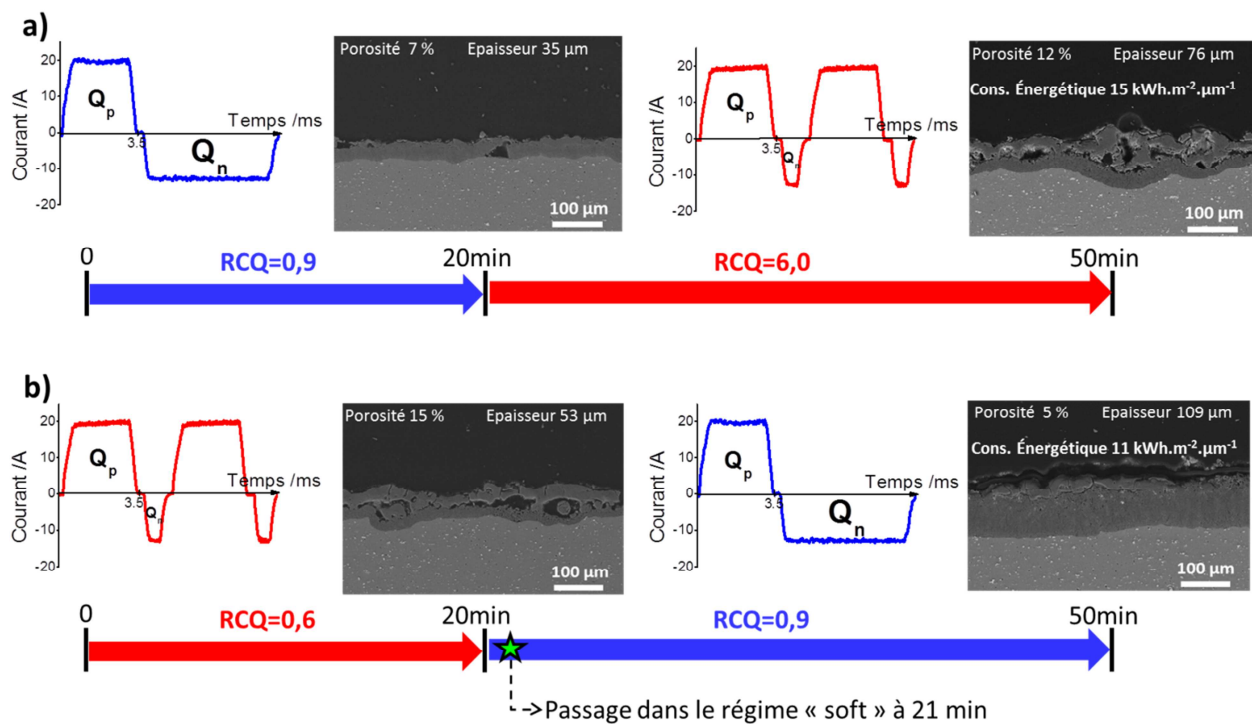


Figure 19 : Traitements PEO séquencés consistant à changer le rapport des quantités de charges RCQ à 20 min de traitement, **a)** de $RCQ = 0,9$ à $6,0$ et **b)** de $RCQ = 6,0$ à $0,9$.

Nous avons montré que le premier traitement séquencé (de $RCQ = 0,9$ à $6,0$) conduit à la formation d'une couche d'oxyde, certes relativement épaisse ($1,5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$), mais très poreuse et présentant de large cavités ouvertes (taux de porosité supérieur à 12 %). Au contraire, le second traitement séquencé mis en œuvre (de $RCQ = 6,0$ à $0,9$) a permis l'obtention de la couche la plus épaisse ($2,2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) et la plus compacte (taux de porosité inférieur à 5 %), ceci en utilisant le minimum d'énergie électrique. Toujours pour ce second traitement séquencé, il a également été observé que le régime « soft » se déclenche de manière anticipé dès le basculement de la

condition électrique à 20 min, alors qu'il n'apparaît qu'après 30 min pour le traitement de référence mené uniquement avec un rapport RCQ de 0,9. Finalement, même au travers d'une étude limitée à deux séquences, nous avons démontré l'intérêt de réaliser des traitements PEO séquencés comme une voie possible pour optimiser l'efficacité énergétique du procédé PEO.

3.3.2.c. Vieillissement de l'électrolyte

Outre les paramètres électriques, la gestion rigoureuse de la chimie de l'électrolyte revêt également d'une importance capitale pour l'optimisation du procédé PEO. Particulièrement pour les procédés d'anodisation conventionnels, la maîtrise de la stabilité chimique des électrolytes est une opération récurrente et nécessaire pour garantir la reproductibilité des performances des couches protectrices anodisées [60, 61]. Aussi, concernant le procédé PEO, l'absence de données expérimentales dans la littérature a motivé une étude systématique sur ce sujet.

Pour cela, un électrolyte composé d'hydroxyde de potassium KOH et de silicate de sodium Na_2SiO_3 a été utilisé pendant 8h consécutives dans le cas du traitement PEO d'un alliage d'aluminium (Al2024). Nous avons pu mettre en évidence le vieillissement de l'électrolyte ainsi que ses conséquences sur les caractéristiques des couches d'oxyde élaborées. L'électrolyte s'appauvrit en éléments initialement dissous tels que K, Na et Si et il s'enrichit en éléments métalliques provenant de l'alliage tel que Al (Figure 20a). Ces variations de la teneur en espèces dissoutes dans l'électrolyte conduisent à une diminution de sa conductivité électrique.

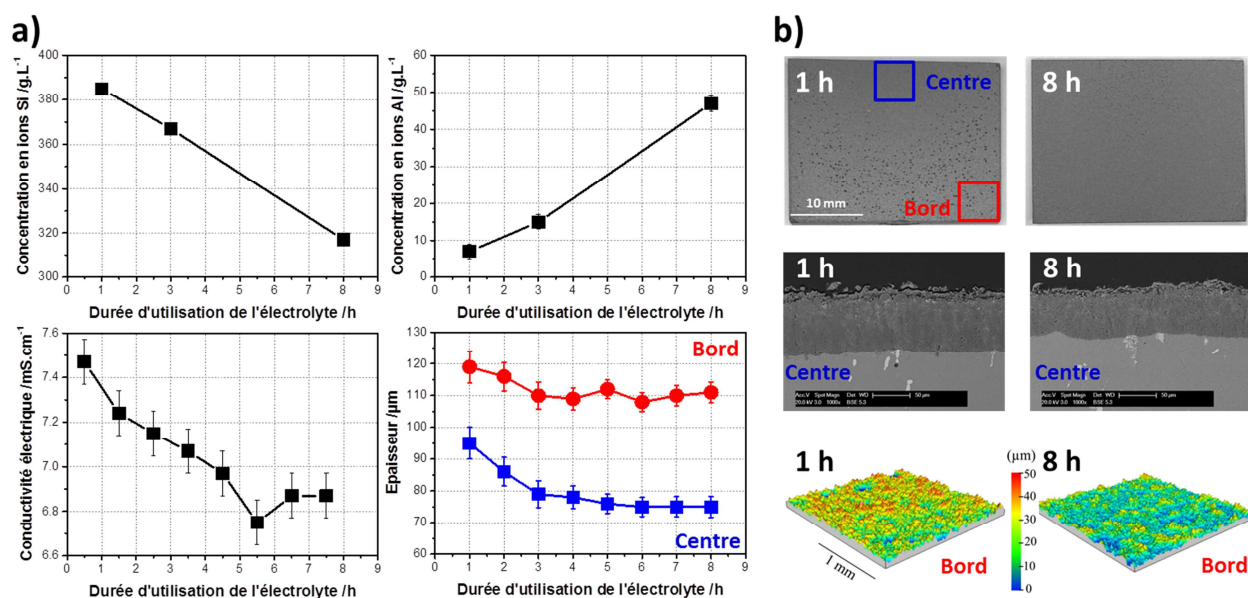


Figure 20 : a) Variations des concentrations en ions Si et Al dans l'électrolyte, de la conductivité de l'électrolyte et de l'épaisseur des couches d'oxyde au centre et au bord d'un échantillon d'aluminium en fonction de la durée d'utilisation de l'électrolyte. b) Aspects visuels, micrographies MEB en section droite et topographie des couches d'oxydes élaborées après 1 et 8h d'utilisation de l'électrolyte.

Cette instabilité chimique de l'électrolyte altère le comportement des micro-décharges apparaissant à la surface de la pièce traitée (le nombre de micro-décharges étant quasiment divisé par deux après 8h d'utilisation) lequel in fine affecte les mécanismes de croissance et la microstructure des couches d'oxydes élaborées (la cinétique de croissance présente une baisse de

20 % après 8h d'utilisation) (Figure 20b). Finalement, ces résultats montrent que, comme pour les procédés d'anodisation conventionnels, des précautions particulières doivent être envisagées afin d'assurer la stabilité chimique de l'électrolyte et assurer l'efficacité du procédé PEO.

3.3.3. Mécanismes de croissance des couches d'oxyde PEO

Les études portant sur les mécanismes physico-chimiques ayant lieu lors du procédé PEO ont été menées en partie au cours des thèses d'Alexandre Nominé et de Vitalios Ntomprougkidis. Ces études ont donné lieu à 2 publications P21 et P24, 17 communications orales O24, O30, O32, O35, O36, O37, O38, O40, O41, O42, O43, O45, O48, O54, O59, O60, O61, O62, O65 et 1 communication par affiche A06.

Dans l'objectif de maîtriser les propriétés finales des couches d'oxyde élaborées par le procédé PEO, il reste indispensable de mieux décrire les phénomènes physico-chimiques associés à l'apparition des micro-décharges à la surface de la pièce traitée et qui entretiennent le mécanisme de l'oxydation.

3.3.3.a. Mécanisme d'accumulation de charges

En complément de l'imagerie rapide, le diagnostic optique du procédé PEO a également été mené par l'utilisation d'un photomultiplicateur. L'intérêt principal de cet outil pour l'étude du procédé PEO est la possibilité de détecter un signal lumineux avec un temps de réponse de quelques nanosecondes et de le synchroniser avec le signal du courant imposé. Ainsi, selon les conditions de traitement, nous avons remarqué au cours de la thèse d'Amer Melhem que l'émission lumineuse émise par les micro-décharges était plus ou moins retardée par rapport au front montant du courant anodique, de l'ordre de 10 μ s à 1 ms.

Les chronogrammes de la figure 21 mettent en évidence ce retard à l'apparition des micro-décharges (noté Δt) qui augmente avec le temps de traitement. Plus récemment, au cours de la thèse d'Alexandre Nominé, nous avons observé que la tension anodique présente un régime transitoire dont la durée est variable avec les conditions électriques et le temps de traitement. La modélisation de la réponse temporelle de la tension anodique par un circuit équivalent RC permet de déterminer la constante de temps (noté τ) du régime transitoire. Les chronogrammes de la figure 21 montrent que la constante de temps est de l'ordre de 100 μ s et augmente avec le temps de traitement.

Ces deux faits remarquables que sont le retard à l'apparition des micro-décharges et la variation de la durée du régime transitoire de la tension ont particulièrement attirés notre attention et une étude a été menée en conséquence pour comprendre leurs origines et certainement en apprendre davantage sur les mécanismes qui régissent l'apparition des micro-décharges lors du procédé PEO.

Pour ce faire, différents traitements PEO ont été réalisés sur un alliage d'aluminium (Al2024) en faisant varier le rapport des quantités de charges RCQ du courant pulsé bipolaire (de 0,5 à 6,0) et en ne changeant que la forme de sa partie cathodique. La forme de l'alternance anodique du courant, période au cours de laquelle les micro-décharges apparaissent, est restée inchangée. Un diagnostic optique (photomultiplicateur et caméra rapide) et électrique (mesure de la réponse en tension) résolu dans le temps a été mené pour suivre chaque traitement PEO.

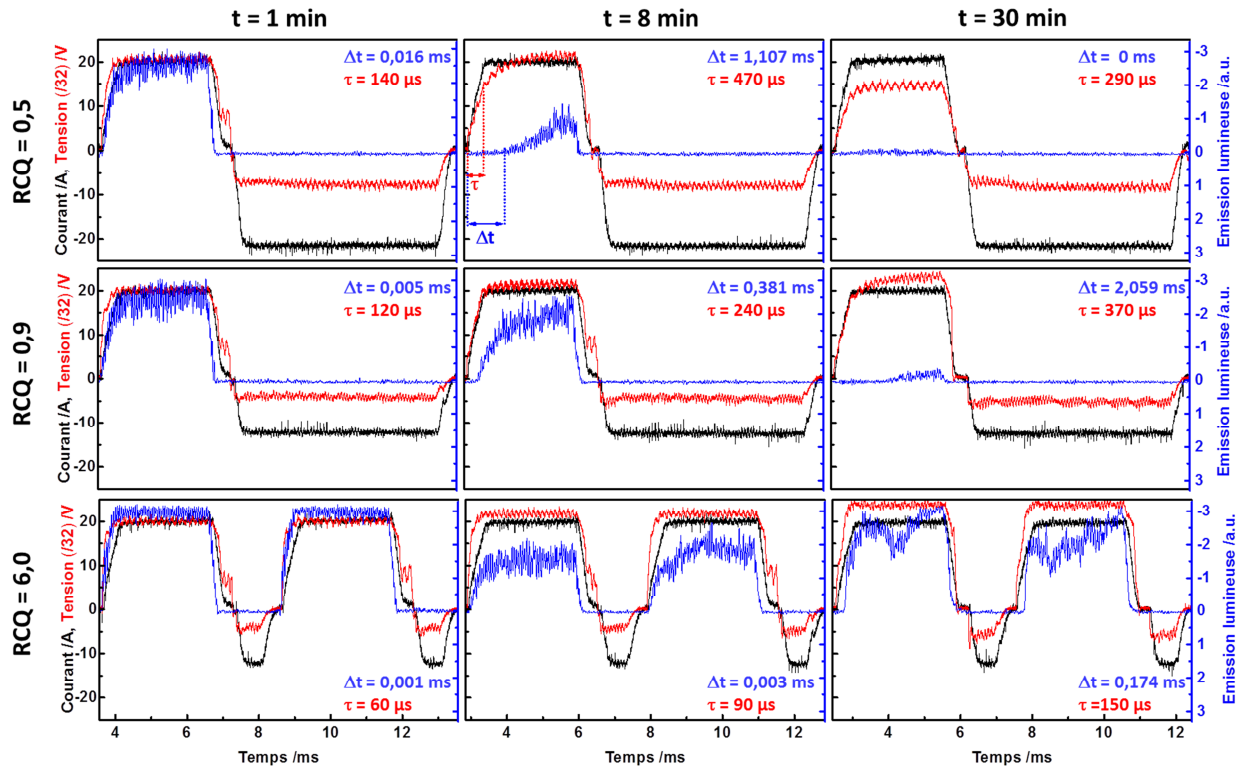


Figure 21 : Variations du courant, de la tension et de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant (10 ms) à différents temps de traitement (1, 8 et 30 min) et pour différents rapports des quantités de charges RCQ . Estimations du retard à l'apparition des micro-décharges Δt et de la constante de temps τ du régime transitoire de la réponse en tension.

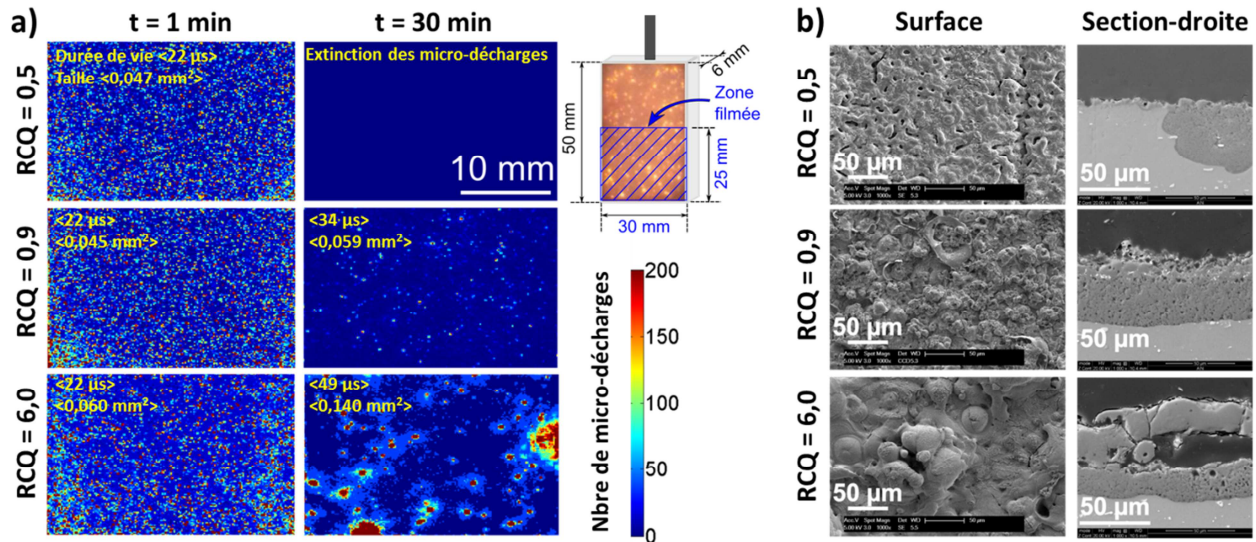


Figure 22 : a) Distribution spatiale des micro-décharges à différents temps de traitement (1 et 30 min) pour différents rapports des quantités de charges RCQ . b) Micrographies MEB en surface et en section droite des couches d'oxydes élaborées après 30 min de traitements pour différents rapports RCQ .

Les résultats présentés à la figure 21 montrent que le retard à l'apparition des micro-décharges, est faible lorsque les rapports RCQ sont élevés ($\Delta t < 100 \mu s$ pour $RCQ = 6.0$). Ces faibles retards sont associés au développement de micro-décharges intenses, de taille et de durée de vie élevées et localisées à la surface du matériau (Figure 22a), résultant en la formation de couches d'oxyde de qualité médiocre, à la fois minces et poreuses (Figure 22b). A l'opposé, les très faibles rapports RCQ ($RCQ = 0,5$) conduisent à une extinction rapide et totale des micro-décharges à la surface du matériau ne permettant plus de faire croître une couche d'oxyde. En revanche, pour un rapport RCQ intermédiaire ($RCQ = 0,9$), celui favorisant le régime « soft », les résultats ont mis en évidence d'importants retards à l'apparition des micro-décharges ($\Delta t > 1 ms$). Ils sont associés au développement de micro-décharges de petites tailles, de courtes durées de vie et distribuées de manière homogène à la surface du matériau (Figure 22a), favorisant la formation d'une couche d'oxyde épaisse et dense (Figure 22b).

Afin d'expliquer cette relation, nous avons proposé un mécanisme d'accumulation de charges se produisant à l'interface électrolyte/oxyde, avant que le claquage diélectrique de la couche ne se produise. La figure 23 illustre schématiquement ce mécanisme.

Au cours de l'alternance cathodique du courant, et sous l'effet de l'orientation du champ électrique, les charges négatives qui sont les plus nombreuses dans l'électrolyte alcalin, sont extraites de l'interface électrolyte/oxyde. Pour un rapport RCQ élevé, et étant donnée la faible amplitude de la partie cathodique, ce mécanisme d'extraction est faible voire insignifiant. Lors de l'inversion de la polarité et le changement d'orientation du champ électrique, ces mêmes charges négatives sont redirigées vers l'interface électrolyte/oxyde et s'y accumulent.

Dans le cas d'un rapport RCQ élevé ($RCQ = 6,0$), ce mécanisme d'accumulation est alors très soutenu puisque les charges n'ont pas été suffisamment extraites de l'interface lors de l'alternance cathodique précédente. Leur proximité avec l'interface rend ainsi le mécanisme d'accumulation rapide, si rapide que la tension de claquage diélectrique de l'oxyde est rapidement atteinte laissant apparaître, avec un très faible retard, des micro-décharges intenses aux effets préjudiciables pour la morphologie de la couche d'oxyde.

Dans le cas d'un rapport RCQ faible ($RCQ = 0,5$), la situation est inversée. De par la forte amplitude de la partie cathodique, le mécanisme d'extraction des charges à l'interface électrolyte/oxyde est si prononcé que, lors de l'alternance anodique suivante, l'accumulation de charges devient insuffisante pour atteindre la tension de claquage. Il s'ensuit une extinction des micro-décharges qui ne permet plus la croissance de la couche d'oxyde.

Enfin, pour le rapport intermédiaire ($RCQ = 0,9$), les mécanismes consécutifs d'extraction puis d'accumulation des charges à l'interface électrolyte/oxyde sont modérés. Même avec un retard important de quelques millisecondes, la tension de claquage diélectrique de la couche d'oxyde finie par être atteinte laissant apparaître des micro-décharges de faible intensité profitables pour la croissance d'une couche d'oxyde épaisse et compacte.

Finalement, ce mécanisme d'accumulation de charges a pu être conforté par le caractère capacitif de la couche d'oxyde mis en évidence par la modélisation de la réponse temporelle de la tension anodique par un circuit équivalent RC. En effet, une étroite corrélation a été établie entre les différentes valeurs estimées pour la constante de temps τ du régime transitoire de la tension anodique et les différentes valeurs mesurées pour le retard Δt à l'apparition des micro-décharges (Figure 21).

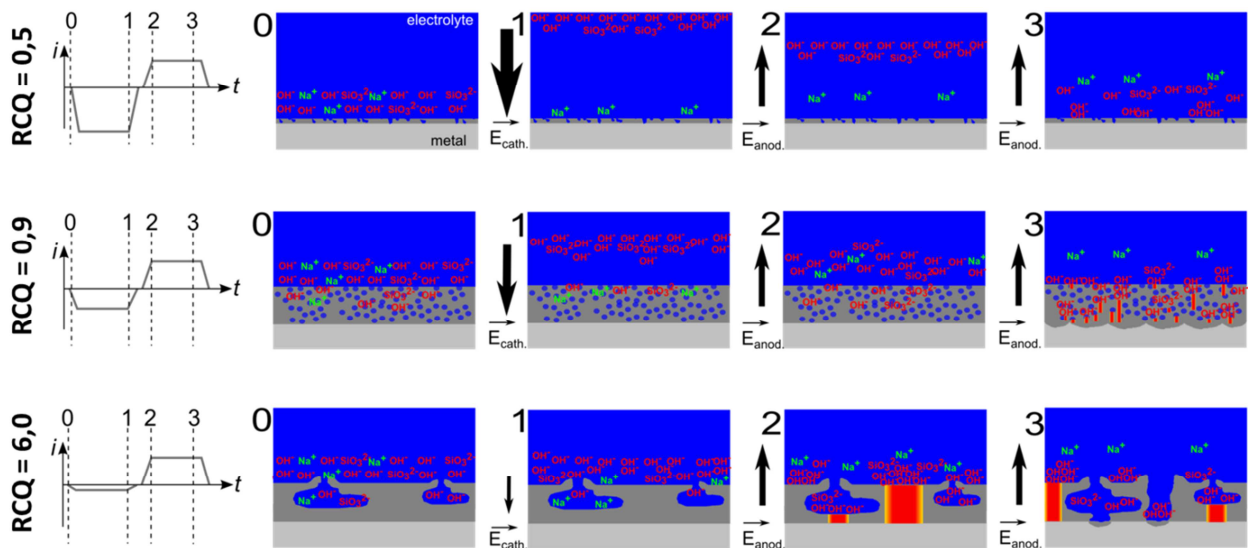


Figure 23 : Représentation schématique du mécanisme d'accumulation de charges à l'interface électrolyte/oxyde lors de traitements PEO menés par avec courant pulsé bipolaire pour différents rapports des quantités de charges RCQ .

3.3.3.b. Mécanisme de croissance en régime « soft »

Si aujourd'hui les conditions opératoires permettant l'apparition du régime « soft » sont connues, il n'en reste pas moins que les mécanismes qui sous-tendent son apparition demeurent mal compris. Une étude multi-échelle de la microstructure typique d'une couche d'oxyde PEO élaborée sous le régime « soft » a été menée dans le but de remonter aux mécanismes de croissance de la couche d'oxyde sous le régime « soft ».

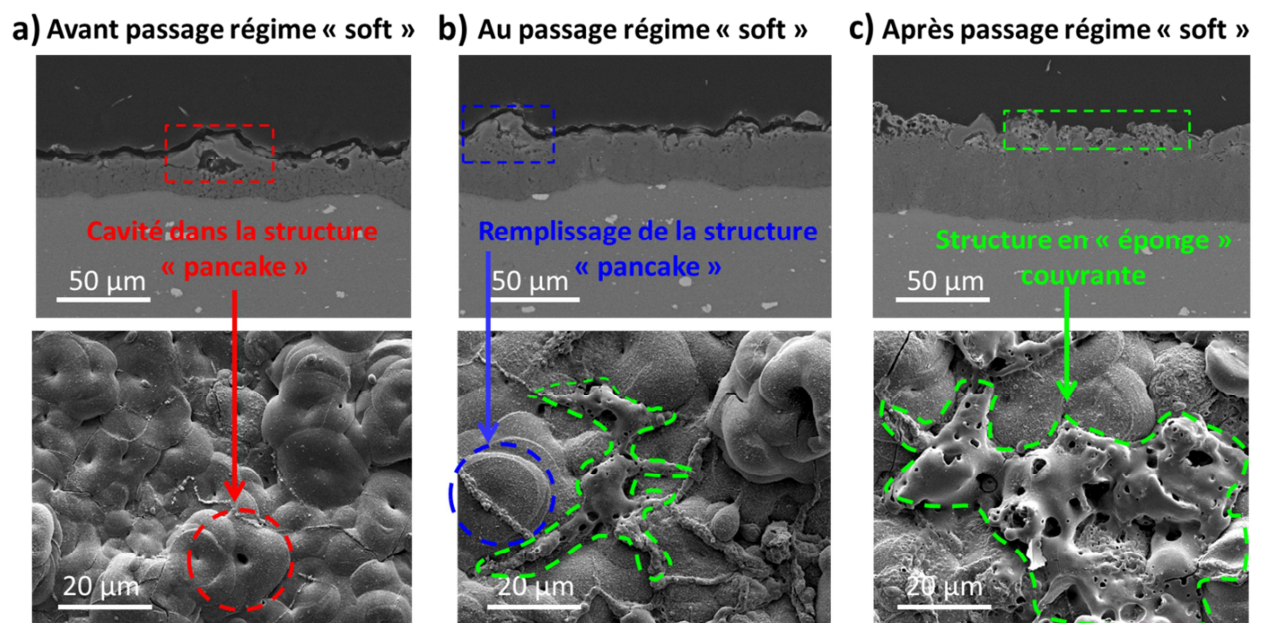


Figure 24 : Micrographies MEB en section droite et en surface de la couche d'oxyde élaborée sur un alliage d'aluminium (Al2024) dans un électrolyte d'hydroxyde de potassium enrichie en silicate de sodium a) avant le passage, b) pendant le passage et c) après le passage dans le régime « soft ».

Pour ce faire, différents traitements PEO ont été réalisés sur un alliage d'aluminium (Al2024) afin de décrire les transformations progressives de la structure dite en « pancakes », typique du régime « d'arcs », lors du passage vers le régime « soft ». Particulièrement, nous avons mis en évidence qu'au passage dans le régime « soft », les cavités des « pancakes » sont progressivement remplies par la formation d'un matériau dense (Figure 24).

Les observations TEM combinées aux analyses chimiques EDX/STEM ont montré qu'il s'agit d'une structure stratifiée à l'échelle nanométrique et qui consiste en une alternance périodique de lamelles d'alumine Al_2O_3 pure (~ 90 nm) avec des lamelles de mullite de stœchiométrie $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$ (~ 30 nm), enrichies en éléments de l'électrolyte (particulièrement Si) (Figure 25).

Les enregistrements menés par imagerie rapide ont mis en évidence la persistance de fines micro-décharges à la surface de l'échantillon malgré une nette atténuation de leur intensité lumineuse confirmant l'hypothèse émise quant à l'existence de micro-décharges internes qui semblent s'initier dans les cavités des « pancakes ». En outre, des mesures par spectroscopie d'émission optique de la bande rovibrationnelle à 306,8 nm de la molécule OH ont permis d'estimer la température du gaz dans les micro-décharges à environ 3200 K.

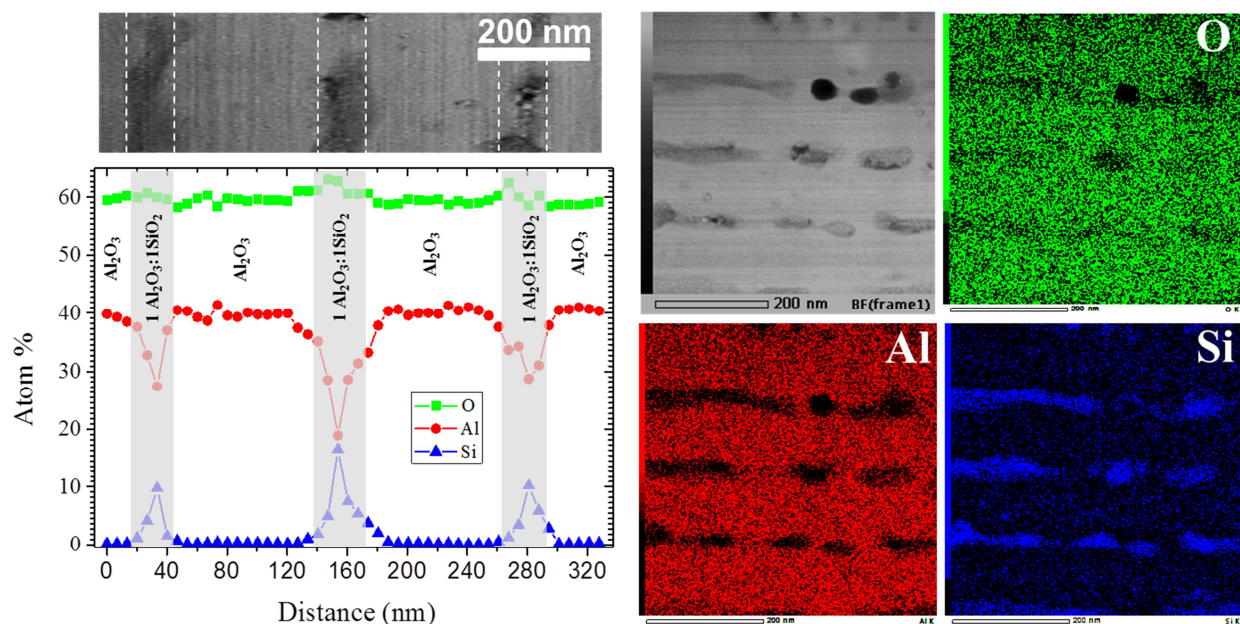


Figure 25 : Distributions en éléments STEM/EDX dans la structure lamellaire nano-composite Al_2O_3 /Mullite qui se développe dans les cavités des « pancakes » au cours du régime « soft ».

Sur la base de ces résultats expérimentaux combinant des caractérisations microstructurales et du diagnostic des plasmas, un mécanisme permettant d'expliquer la formation de la structure composite stratifiée dans les « pancakes » lors du passage en régime « soft » a été proposé. Le mécanisme est illustré schématiquement à la figure 26. Il peut se décrire selon 3 étapes successives. (i) Sous l'effet d'une micro-décharge interne se produisant dans la cavité d'un « pancake », l'oxyde d'aluminium cristallin, initialement à la température de l'électrolyte (300 K), est rapidement chauffé à la vitesse de $3 \times 10^8 \text{ K.s}^{-1}$ pour atteindre une température de 3200 K

où il se trouve alors dans un état fondu. (ii) Les espèces chimiques dissoutes dans l'électrolyte (Na_2SiO_3 , KOH , H_2O) se décomposent alors dans la région du plasma de la micro-décharge et s'incorpore progressivement dans l'oxyde liquide (particulièrement Si) donnant lieu à un oxyde d'aluminium fondu et enrichi en Si. (iii) Après l'extinction de la micro-décharge, le liquide ainsi enrichi en Si subit un refroidissement rapide par l'électrolyte environnant selon une vitesse de trempe estimée à $3 \times 10^7 \text{ K.s}^{-1}$. Sous ces conditions de refroidissement sévère, et parce que la composition nominale du liquide enrichi en Si se trouve dans la lacune de miscibilité du système binaire mullite / Al_2O_3 , la solidification suit un chemin hors équilibre thermodynamique suivant un mécanisme de décomposition spinodale. Il en résulte une séparation de phase consistant en des lamelles nanométriques d'alumine pure alternant périodiquement avec des lamelles de mullite $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$.

Cette étude s'est déroulée en collaboration étroite avec le Dr. Flavio Soldera de l'Université de la Sarre à Sarrebruck (Allemagne).

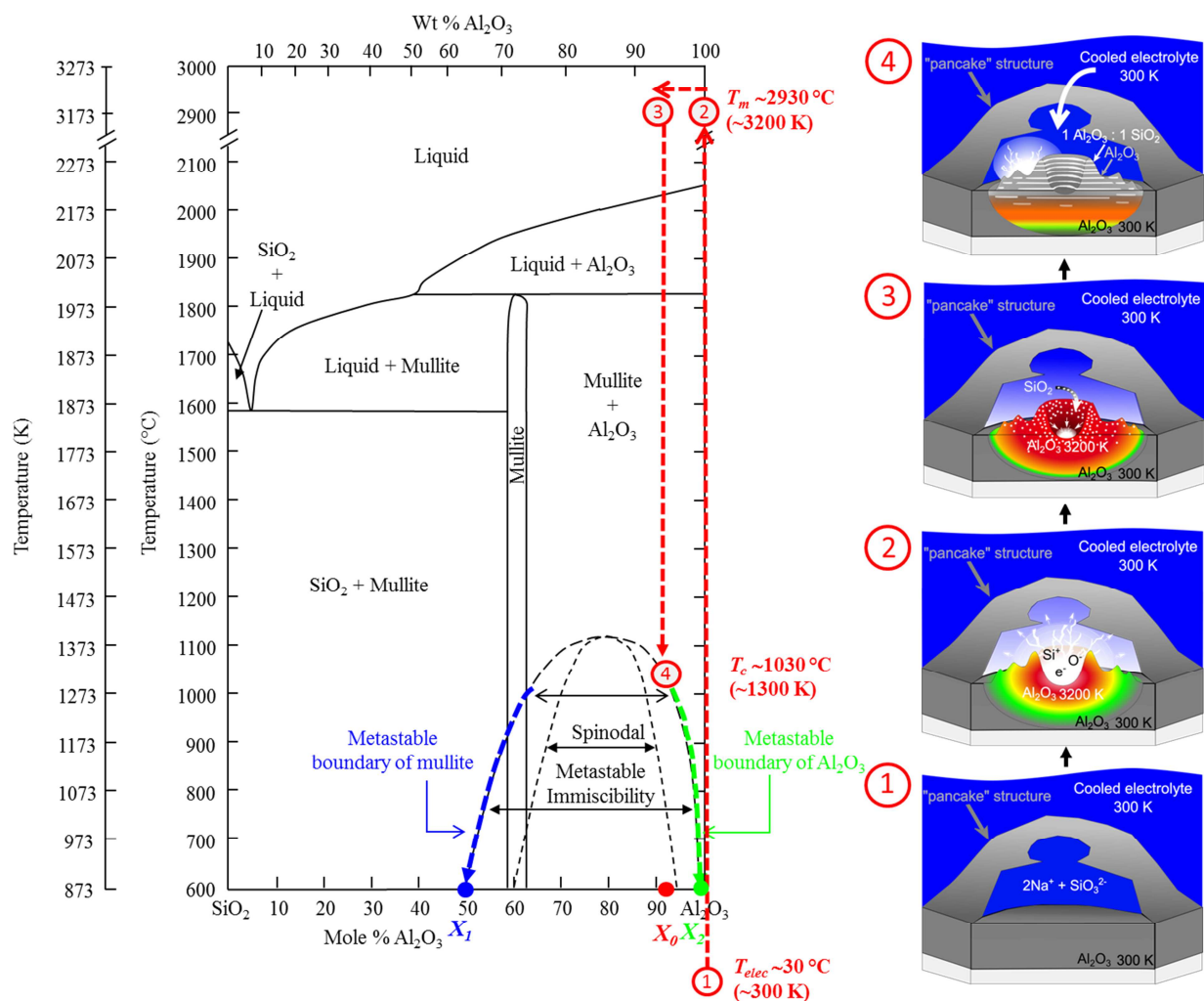


Figure 26: Représentation schématique du mécanisme de formation de la structure lamellaire nano-composite Al_2O_3 / Mullite dans la structure en « pancake » au cours du régime « soft ».

De 1 à 2, apparition d'une micro-décharge, fusion rapide et locale de l'alumine préexistante.

De 2 à 3, enrichissement de l'alumine liquide en éléments de l'électrolyte, en particulier Si.

De 3 à 4, refroidissement rapide hors équilibre et solidification de la structure mullite / Al_2O_3 .

3.3.4. Micro-décharges cathodiques lors du procédé PEO

Les études portant sur les micro-décharges cathodiques lors du procédé PEO ont été menées au cours de la thèse d'Alexandre Nominé et des masters d'Anna Bezzubova et de Jonathan Stef. Ces études ont donné lieu à 5 publications P12, P14, P16, P19 et P22, 4 communications orales O07, O31, O34 et O52 et 3 communications par affiches A18, A19 et A22.

Une des particularités communément admise du procédé PEO fonctionnant en régime bipolaire est que le claquage de la couche diélectrique, et donc l'apparition des micro-décharges, ne se produit que lors des alternances positives du courant, c'est-à-dire lorsque la pièce en cours de traitement joue le rôle d'anode (Figure 27a). Il s'agit de micro-décharges dites « anodiques ». Cependant, nous avons montré pour la première fois que, sous certaines conditions opératoires, certaines micro-décharges peuvent apparaître durant l'alternance négative du courant. Parce qu'il est tout à fait inhabituel d'observer ces micro-décharges dites « cathodiques », plusieurs travaux leur ont été consacrés allant de leurs caractérisations par voie optique jusqu'à leurs effets sur la couche d'oxyde en passant par une meilleure compréhension des conditions opératoires favorisant leur apparition.

3.3.4.a. Mise en évidence des micro-décharges cathodiques

Ces micro-décharges « cathodiques » ont été détectées lors d'un traitement PEO d'un alliage de magnésium (EV31) dans un électrolyte composé de fluorure d'ammonium (NH_4F) et sous un régime de courant pulsé bipolaire. Initialement, et comme le montre la figure 27b, c'est avec l'utilisation d'un photomultiplicateur dont le temps de réponse est de l'ordre de quelques nanosecondes qu'une intense activité lumineuse a été observée exclusivement lors de l'alternance négative du courant.

A l'issue de plusieurs traitements confirmant la reproductibilité de ces observations, des mesures complémentaires menées par imagerie rapide et synchronisées avec le signal de courant ont permis d'associer l'apparition de micro-décharges à ces émissions lumineuses. La figure 27c montre que le comportement de ces micro-décharges cathodiques contraste singulièrement avec celui des micro-décharges anodiques telles que nous pouvons les observer dans le cas du traitement PEO de l'aluminium dans un électrolyte composé d'hydroxyde de potassium (KOH). En effet, elles apparaissent sans retard après l'application du courant cathodique, elles présentent un comportement collectif par des cycles d'apparition et d'extinction de haute fréquence (~ 10 kHz) puis elles s'éteignent progressivement au cours de l'alternance cathodique du courant.

3.3.4.b. Impact des micro-décharges cathodiques sur la couche d'oxyde

Après avoir confirmé l'apparition de ces micro-décharges cathodiques, une étude a été menée pour évaluer leur impact sur le matériau traité. Comme le montre la figure 27d, nous avons mis en évidence que l'apparition de micro-décharges cathodiques à la surface du matériau est associée à la présence de larges porosités ouvertes au travers d'une fine couche d'oxyde MgO , voire à la présence de zones où la couche d'oxyde semble s'être détachée du substrat, comme pulvérisée, laissant ce dernier non protégé.

La mise en évidence de ces micro-décharges a eu lieu de manière purement fortuite en 2012 au cours d'un séjour invité au laboratoire MISIS¹³ de Moscou dans lequel le doctorant Alexandre Nominé, sous la direction du professeur Alexander Rakoch, réalisait sa thèse en cotutelle avec l'Institut Jean Lamour. Ces premières observations ont ensuite été confirmées à notre retour en France.

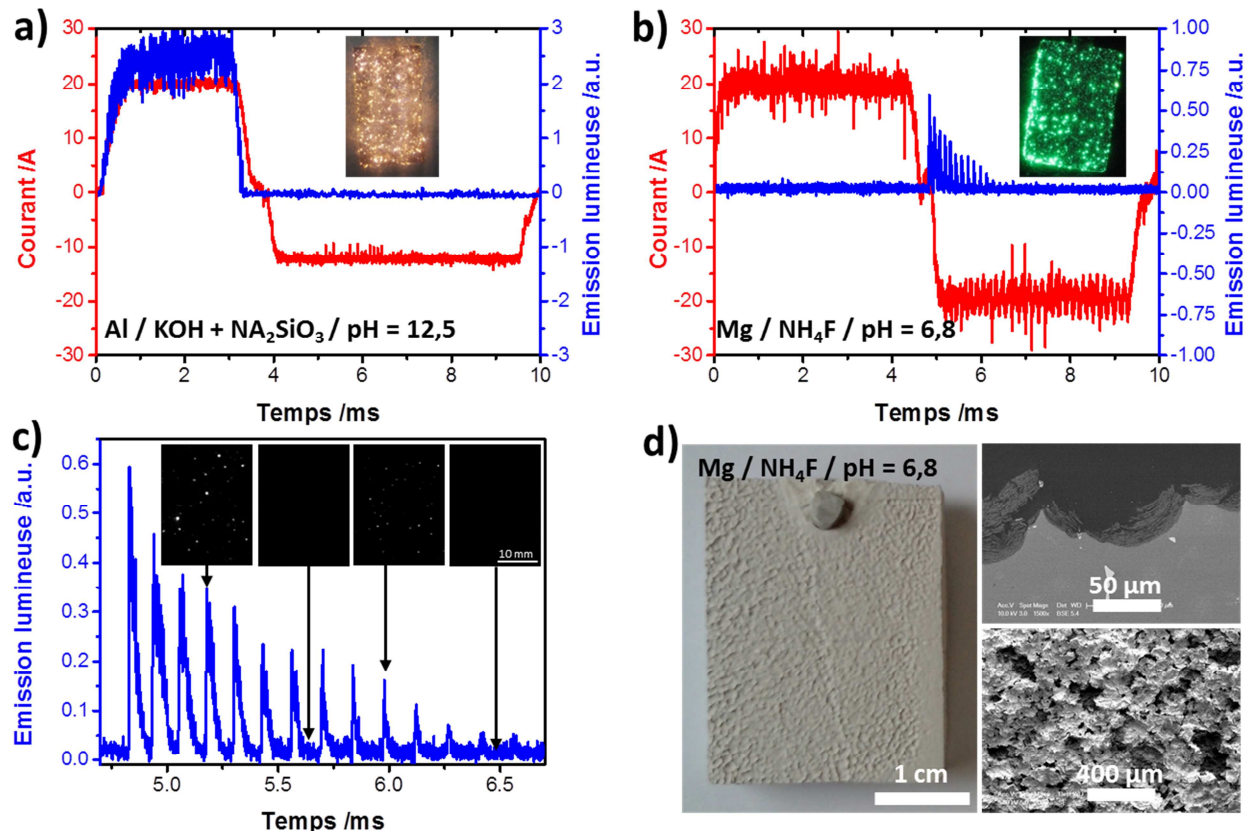


Figure 27 : Variations du courant et de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant (10 ms) dans le cas du traitement PEO **a)** d'un alliage d'aluminium dans un électrolyte d'hydroxyde de potassium et de silicate de sodium et **b)** dans le cas d'un alliage de magnésium dans un électrolyte de fluorure d'ammonium. **c)** Variation de l'émission lumineuse au cours de l'alternance cathodique et **d)** aspect visuel et micrographies MEB d'un échantillon de magnésium traité dans les conditions de la figure 27b.

3.3.4.c. Influence de l'électrolyte sur les micro-décharges cathodiques

Afin de déterminer les conditions opératoires favorables à l'apparition des micro-décharges cathodiques, une étude sur l'influence de la composition de l'électrolyte, et particulièrement de son pH, a été conduite. Pour cela, des traitements PEO sur un alliage de magnésium EV31 ont été réalisés dans un électrolyte de base composé de fluorure d'ammonium auquel a été progressivement ajouté de l'hydroxyde de potassium en concentration croissante afin d'augmenter le pH de 8,3 pour l'électrolyte de base à 13,3 pour la solution la plus concentrée en KOH. L'apparition des micro-décharges, synchronisée avec les pulses symétriques du courant bipolaire, est détectée par l'utilisation d'un photomultiplicateur.

¹³ National Institute of Science and Technology MISIS

Comme l'illustre la figure 28, les résultats ont mis en évidence l'apparition exclusive de micro-décharges cathodiques pour des électrolytes dont le pH est inférieur à 10. Inversement, dans le cas d'un électrolyte dont le pH est supérieur à 13, seules les micro-décharges anodiques apparaissent. Pour une valeur intermédiaire du pH autour de 12, nous avons montré la coexistence des micro-décharges anodiques et cathodiques au cours d'une même période du courant. Nous avons proposé un modèle descriptif qui permet d'expliquer et de prévoir les conditions opératoires favorables à l'apparition d'un type de micro-décharges par rapport à un autre en considérant l'importance du pH de l'électrolyte vis-à-vis du point isoélectrique (IEP) de l'oxyde en formation.

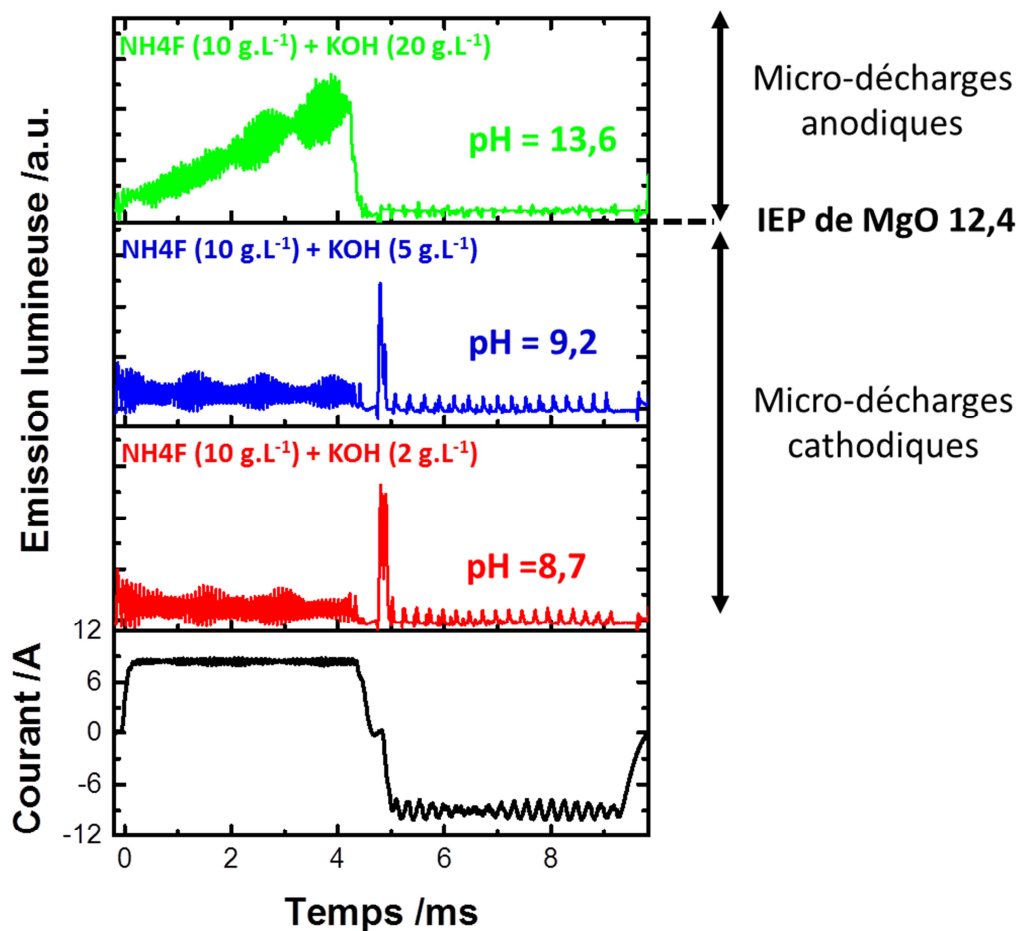


Figure 28 : Variations de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant (10 ms) dans le cas des traitements PEO d'un alliage de magnésium dans des électrolytes à base de fluorure d'ammonium et contenant de l'hydroxyde de potassium en concentration croissante.

Lorsqu'il est immergé en milieu aqueux, l'IEP d'un oxyde correspond au pH pour lequel la charge de surface est nulle. Le point isoélectrique de l'oxyde de magnésium MgO est de $12,4 \pm 0,3$ [90, 91]. Du fait du caractère amphotère d'un oxyde, si son IEP est supérieur au pH de l'électrolyte, l'extrême surface gagne alors des protons H^+ . Par effet d'influence, une double couche électrique (EDL) négative se forme à l'interface oxyde / électrolyte [92]. Dans ce cas, sous une polarisation positive du substrat métallique, le champ électrique est écranté par la

double couche électrique négative ce qui ne permet pas d'atteindre la tension de claquage diélectrique de la couche d'oxyde empêchant ainsi l'apparition des micro-décharges anodiques. En revanche, sous une polarisation négative du substrat, le champ électrique est renforcé par la double couche électrique négative favorisant la formation des micro-décharges cathodiques. La situation est inversée si l'IEP de l'oxyde est inférieur au pH de l'électrolyte (EDL positive due à la perte des protons H^+) à savoir que l'apparition des micro-décharges anodiques est favorisée lors de l'alternance positive du courant alors que l'apparition des micro-décharges cathodiques est inhibée lors de l'alternance négative.

Cette étude s'est déroulée en collaboration étroite avec le Dr. Ilya Bardin du laboratoire MISIS de Moscou (Russie) et le professeur Petr Lukeš de l'IPP¹⁴ de Prague (République Tchèque).

3.3.4.d. Influence des éléments d'alliage sur les micro-décharges cathodiques

Nous avons établi que pour un alliage de magnésium donné, l'apparition des micro-décharges cathodiques pouvait être contrôlée par la modification de la composition de l'électrolyte, particulièrement par la modification de son pH. Réciproquement, au cours d'une étude plus récente, nous avons choisi de réaliser des traitements PEO sur un alliage de magnésium dont on a délibérément modifié la microstructure par le biais de traitements thermiques. Pour ce faire, un alliage de magnésium GW103K riche en gadolinium (10 %pds) et en yttrium (3 %pds) a été soumis à un traitement de mise en solution et à un traitement de revenu de précipitation (précipitation des phases secondaires intermétalliques type Mg(GdY) et MgY).

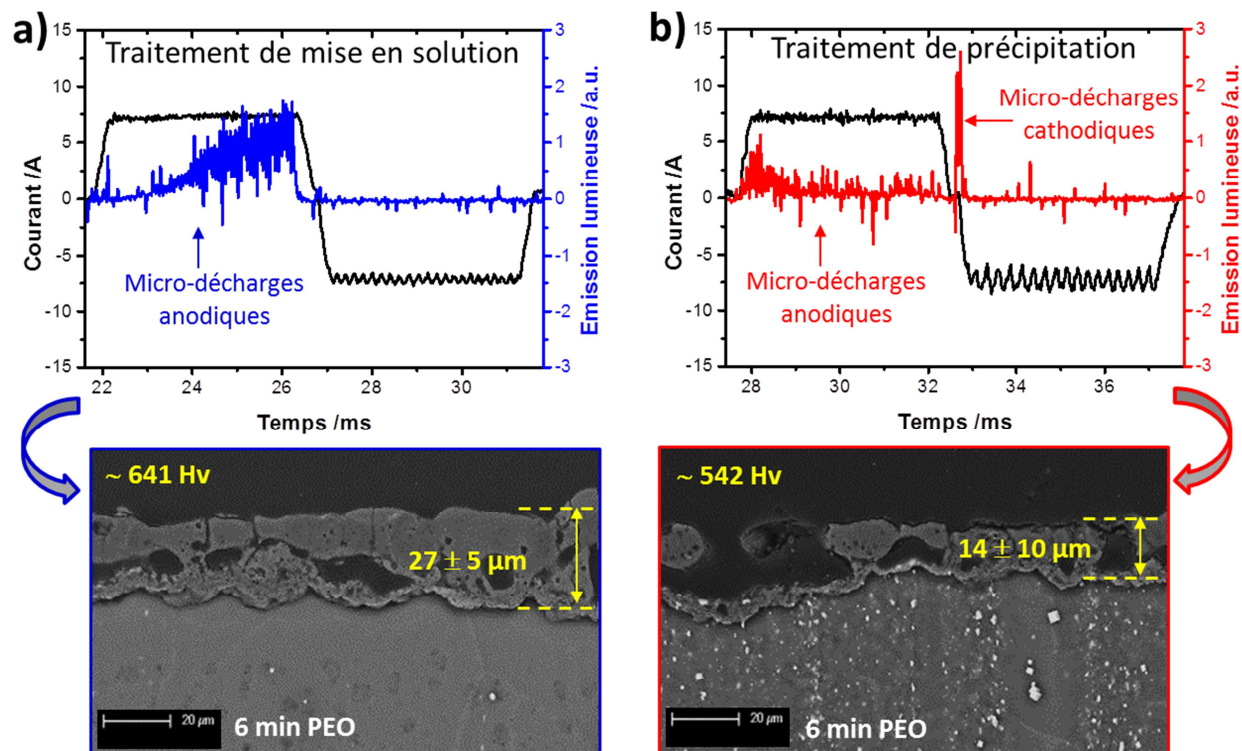


Figure 29 : Variations du courant et de l'émission lumineuse au cours d'une période de courant et micrographies MEB de la couche d'oxyde lors du traitement PEO d'un alliage de magnésium **a)** après un traitement thermique de mise en solution et **b)** après un traitement thermique de précipitation.

¹⁴ IPP : « Institute of Plasma Physics »

Comme le montre la figure 29, la couche d'oxyde élaborée en présence de précipités est de faible épaisseur et présente d'importante porosité particulièrement dans les régions de forte concentration en précipités. Ces observations ont été corrélés à la présence de micro-décharge cathodiques dont on a montré les effets négatifs sur la croissance des couches d'oxyde PEO. Au contraire, l'absence de précipité inhibe l'apparition des micro-décharges cathodiques et la couche d'oxyde est plus épaisse, plus homogène et présente une dureté plus élevée.

Nous avons apporté une explication à ces résultats en se basant sur la relation entre le pH de l'électrolyte (12,6) et l'IEP des différentes couches d'oxyde. Au contact avec l'électrolyte, les éléments d'alliages en solution solide Gd et Y sont disponibles pour former, en plus de MgO (IEP = 12,3), les oxydes Gd_2O_3 (IEP = 10,9) et Y_2O_3 (IEP = 8,7) dont les IEP sont plus faibles que le pH de l'électrolyte [90, 91]. Ainsi, l'IEP moyen de la couche d'oxyde est inférieur au pH de l'électrolyte, inhibant l'apparition des micro-décharges cathodiques. Au contraire, en restant stabilisés sous forme de précipités Mg(GdY) et MgY, seul l'oxyde MgO peut se former au contact de l'électrolyte. Son IEP étant proche du pH de l'électrolyte, des micro-décharges cathodiques apparaissent provoquant des défauts locaux dans la couche d'oxyde. Au-delà de ces explications, cette étude montre qu'en plus de la gestion rigoureuse des paramètres opératoires, une attention particulière doit être portée à l'état métallurgique initial d'un alliage métallique afin parvenir à développer des couches d'oxydes protectrices par le procédé PEO.

Cette étude s'est déroulée en collaboration étroite avec le professeur J.X. Zou de l'Université Jiao Tong de Shanghai (Chine).

3.3.5. Nouvelles opportunités pour le procédé PEO

Les études portant sur les nouvelles opportunités pour le procédé PEO ont été menées en partie au cours des masters de Pauline Haraux et de Komlan Akoda et se poursuivent avec la thèse d'Arthur Maizeray. Ces études ont donné lieu à la publication récente de 2 articles P25 et P26.

3.3.5.a. Traitement duplex combinant les procédés cold spray et PEO

Si aujourd'hui le procédé PEO est bien maîtrisé pour la protection des alliages d'aluminium, il reste inefficace lorsqu'il est appliqué aux alliages de magnésium et inopérant pour les alliages métalliques de grande distribution tels que les aciers. Dans le cas des alliages de magnésium, les couches d'oxyde sont généralement très poreuses et requièrent le plus souvent des post-traitements tels que des traitements de colmatage à base de cérium et de phosphate [93, 94]. Pour les aciers et autres alliages ferreux, les traitements de surface les plus répandus sont l'électrodéposition (alcaline, aux acides, au cyanure, au fluoborate) et la galvanisation (fluxage aux chlorure de zinc et d'ammonium) qui nécessitent l'utilisation de produits chimiques toxiques présentant de nombreux risques pour l'homme et l'environnement [95].

Ainsi, afin de parvenir à protéger efficacement la surface des alliages de magnésium par le procédé PEO mais aussi à élargir son utilisation aux alliages ferreux, nous avons étudié la possibilité de réaliser un traitement de surface duplex combinant les procédés cold spray et PEO. Comme illustré à la figure 30, ce traitement duplex a consisté à déposer par cold spray une première couche d'aluminium sur un substrat de magnésium ou d'acier puis à convertir cette couche d'aluminium en alumine (Al_2O_3) par le procédé PEO (Figure 30b). Dans les mêmes

conditions de projections cold spray, plusieurs épaisseurs (60 et 200 μm) d'un alliage d'aluminium (Al1050) ont été déposées sur un alliage de magnésium (EV31) et sur un acier de construction (S235J). Les échantillons ainsi pré-revêtus ont ensuite été soumis à des traitements PEO de durées variables (8, 20 et 35 min) (conditions du régime « soft »). A titre de comparaison, des substrats massifs en alliage d'aluminium (Al1050) ont fait l'objet des mêmes traitements PEO (Figure 30a).

Tout d'abord, nous avons pu démontrer la faisabilité d'un tel traitement de surface duplex afin de former des couches d'oxyde épaisses et denses sur les alliages de magnésium et sur les aciers. En outre, par rapport à un traitement PEO uniquement mené sur un substrat massif d'aluminium, les observations MEB ont montré une nette augmentation de la cinétique de croissance de la couche PEO par un facteur 3 (Figure 30b). Nous avons proposé une explication à l'activation de la cinétique de croissance des couches PEO dans le cas d'un traitement duplex. Elle consiste à considérer l'importante porosité ouverte de la couche d'aluminium projetée par cold spray, porosité qui a pu être caractérisée par des mesures de micro-tomographie par diffusion des rayons X (Figure 31a).

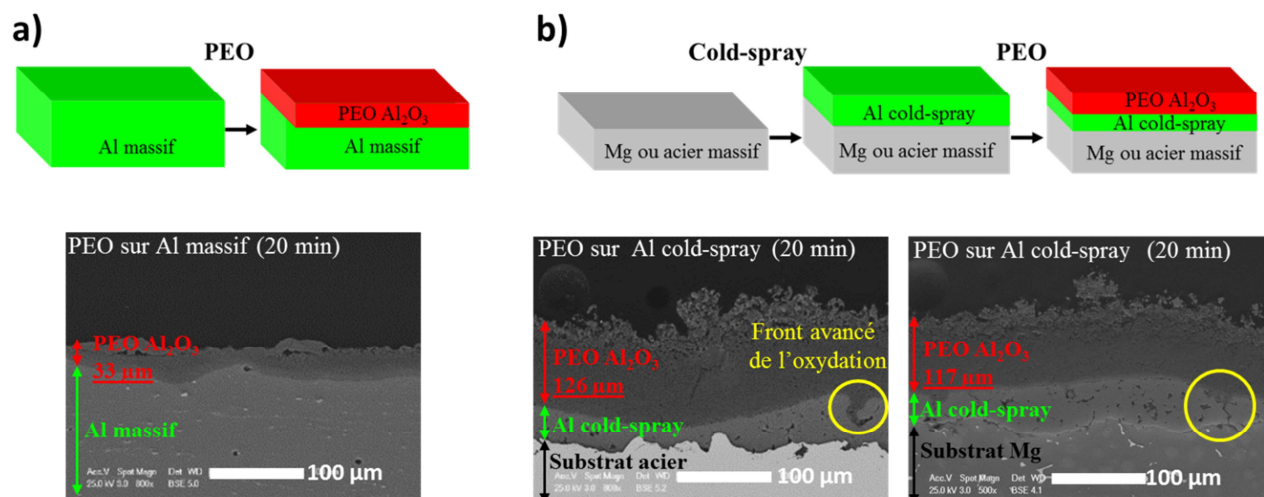


Figure 30 : a) Schéma de principe d'un traitement PEO réalisé sur un alliage d'aluminium massif (Al1050) et micrographie MEB de la couche d'oxyde élaborée pendant 20 min. b) Schéma de principe de traitements duplex cold spray (dépôt d'aluminium Al1050) puis PEO réalisés sur des substrats de magnésium et d'acier, et micrographies MEB des couches d'oxydes élaborées pendant 20 min.

La porosité ouverte permet à l'électrolyte de pénétrer en profondeur dans la couche d'aluminium projetée. Lors de l'application du courant électrique, des micro-décharges internes permettent l'oxydation de plusieurs sites dans l'épaisseur de la couche cold spray qui s'étendent et se recouvrent pour former une couche épaisse d'oxyde. La micrographie en section droite et les cartographies EDX en élément Al, O de la figure 31b confortent ce mécanisme. En effet une importante concentration en oxygène est détectée dans les zones poreuses de la couche d'aluminium cold spray formant des fronts avancés de l'oxydation (Figure 30b).

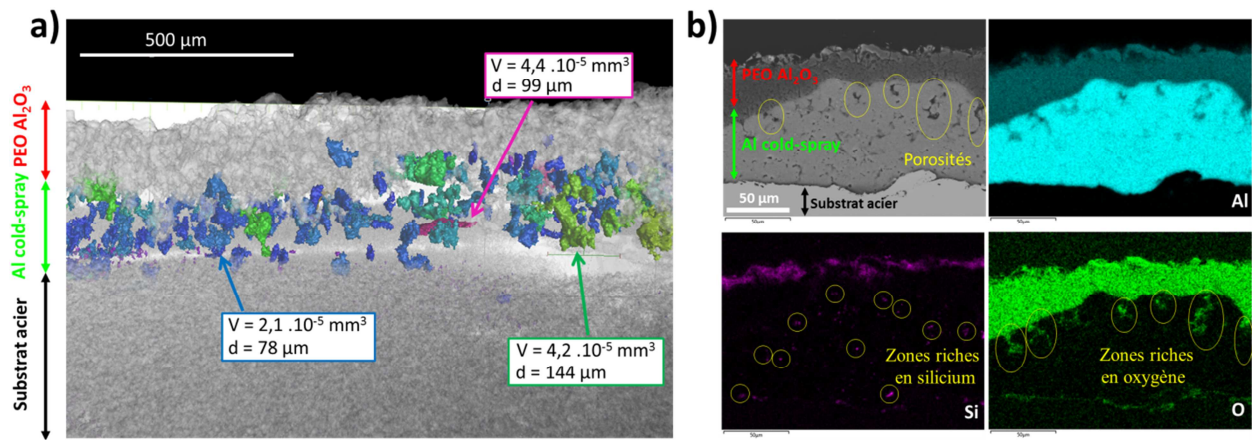


Figure 31 : a) Image obtenue par micro-tomographie des rayons X d'une couche duplex PEO (Al_2O_3) et cold spray (Al1050) sur un substrat en acier. b) Micrographie MEB en section droite et distributions en éléments (Al, Si et O) d'une couche PEO (Al_2O_3) et duplex cold spray (Al150) sur un substrat en acier.

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet de recherche SOPRODYSE financé par l'institut Carnot ICEEL en collaboration étroite avec les centres de ressource technologique CRITT METAL2T/ICAR et CRITT TJFU¹⁵ et le laboratoire GéoRessources (UMR CNRS-UL).

3.3.5.b. Synthèse de (nano-)particules d'oxyde métallique

Parmi les aspects inhérents au procédé PEO, la présence de particules en suspension dans l'électrolyte est couramment observée après chaque traitement. Bien que la synthèse de particules métalliques par des procédés électrolytiques cathodiques soit connue [96, 97], la formation de particules lors de procédés électrolytiques anodiques (cas du procédé PEO) n'a fait l'objet d'aucune étude. Dans ce contexte, il a été proposé de caractériser à différentes échelles la microstructure des résidus générés lors du procédé PEO afin de mieux comprendre les mécanismes de leur synthèse, voire d'évaluer la possibilité de synthétiser des particules aux propriétés nouvelles pour de futures applications.

Pour cela, différents substrats métalliques (alliages d'aluminium Al1050 et Al2024, un alliage de zirconium M5) ont été traités par le procédé PEO dans des conditions opératoires semblables. A l'issue de chaque traitement les résidus en suspension dans l'électrolyte sont filtrés à l'aide d'une membrane pouvant retenir des particules d'une centaine de nanomètre. La figure 32a montre clairement la présence de résidus colorés dans l'électrolyte, résidus qui se retrouvent également sur le filtre après l'étape de filtration.

Nous avons montré que, quelle que soit la nature de l'alliage métallique traité, les résidus formés lors du procédé PEO présentent une morphologie identique. La figure 33a montre qu'ils consistent en des particules sphériques dont le diamètre varie entre 10 nm et 10 μm. La découpe par faisceau d'ions focalisées (FIB) des particules en leur milieu a permis de révéler la présence d'une cavité interne sphérique (Figure 33b). Les particules sont constituées d'un oxyde métallique, d'alumine Al_2O_3 pour le traitement des alliages d'aluminium et de zircon ZrO_2 pour l'alliage de zirconium (Figure 33c).

¹⁵ CRITT TJFU : « Centre de Recherche d'Innovation et de Transfert de Technologie en Techniques Jet Fluide et Usinage »

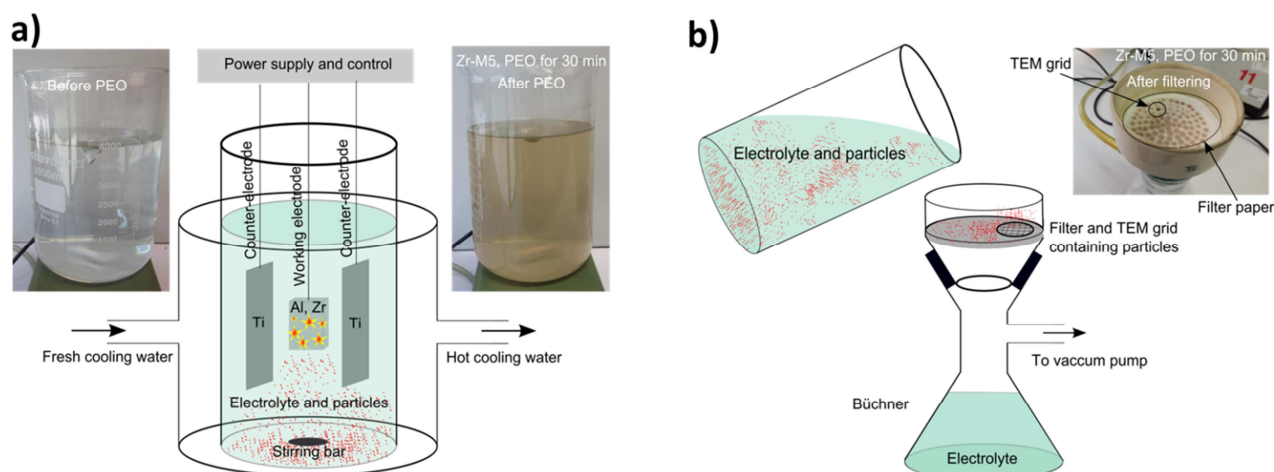


Figure 32 : a) Aspects visuels de l'électrolyte avant et après traitement PEO d'alliages d'aluminium et de zirconium. b) Filtration de l'électrolyte par filtration Büchner afin de collecter les particules en suspension dans l'électrolyte et aspect visuel du filtre après filtration.

La microstructure de ces particules a été comparée à celle de la couche d'oxyde PEO formée pour chaque matériau. Particulièrement, d'étroites similitudes en termes de taille et de phase cristallographique ont été relevées avec la morphologie de la structure dite en « pancake ». Sur la base de ces observations, nous avons proposé un mécanisme descriptif de formation des particules produites lors du procédé PEO. L'apparition d'une micro-décharge dans la cavité ouverte d'une structure « pancake » induit la fusion locale de l'oxyde. Sous l'effet de l'onde de choc associée au développement de l'arc, la partie fondue de l'oxyde est poussé à travers l'orifice étroit de la structure en pancake. Sous l'effet du gradient de pression, et à la manière d'un ballon de baudruche, l'oxyde forme une sphère creuse qui se refroidit rapidement au contact de l'électrolyte. Les contraintes internes induites par la cristallisation induisent des fissures de solidification qui, ajoutées à la turbulence de l'électrolyte, détachent la particule du substrat qui se disperse dans l'électrolyte.

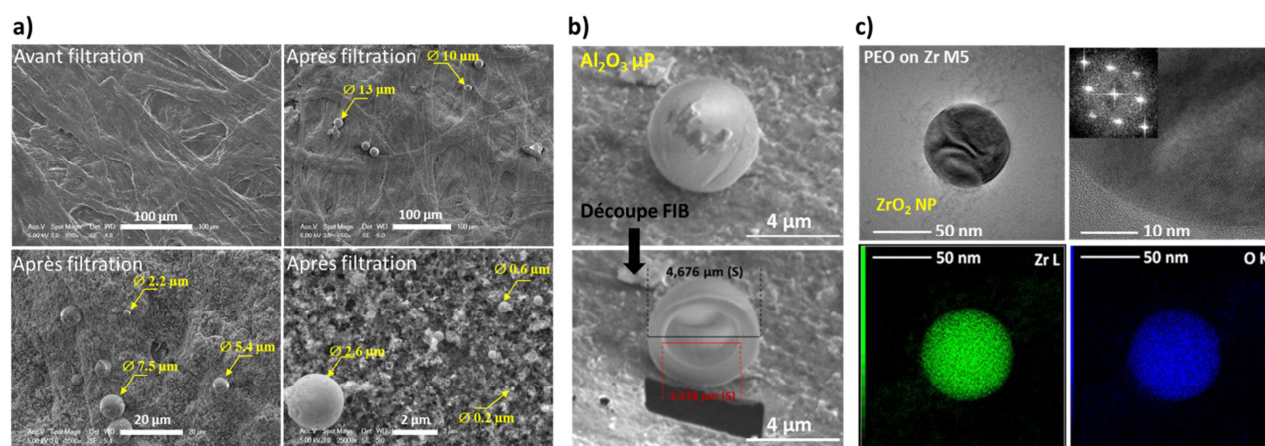


Figure 33 : a) Micrographies MEB de la surface du papier filtre avant et après filtration d'un électrolyte ayant servi au traitement PEO d'un alliage d'aluminium (Al2024). b) Découpe par faisceau d'ions focalisées d'une particule d'alumine produite lors du traitement PEO d'un alliage d'aluminium. c) Micrographies MET, cliché de diffraction des électrons et cartographies STEM/EDX des éléments Zr et O d'une particule de zircone produite lors du traitement PEO d'un alliage de zirconium.

CHAPITRE 4

PROJET DE RECHERCHE

Sur la base de ces travaux passés, le projet de recherche que je souhaite mener au sein de l'équipe PPS de l'Institut Jean Lamour peut se décliner selon 4 actions futures qui consistent à poursuivre, à approfondir, à élargir et à appliquer les recherches sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO). Même si il est délicat d'établir un calendrier précis à la réalisation de ces actions futures, elles sont néanmoins prévues pour couvrir les 10 prochaines années.

La première action consiste à poursuivre les dernières recherches que nous avons menées sur la faisabilité de réaliser des traitements duplex combinant le procédé de projection cold spray et le procédé PEO. En effet, à travers une étude exploratoire de quelques mois, les résultats obtenus ont révélé l'étendue des opportunités associées au couplage de ces deux procédés. Sur ce sujet, la thèse d'Arthur Maizeray, démarrée en janvier 2020 et co-financée par le Labex DAMAS et la société CRITT METAL 2T/ICAR, permettra de stimuler cette action future.

La seconde action est dédiée à approfondir les recherches menées ces dix dernières années sur le procédé PEO. Particulièrement, il s'agira de mettre en œuvre des moyens expérimentaux permettant de confirmer, voire de dévoiler, les mécanismes régissant l'interaction des micro-décharges avec la surface d'un matériau diélectrique immergé dans un liquide conducteur. Pour y parvenir, notre approche consistera à étudier le comportement individuel d'une décharge électrique unique en lien étroit avec les conditions opératoires qui ont permis son apparition et ses effets à la surface du matériau. Le dépôt d'un projet de recherche JCJC¹⁶ dans le cadre de l'AAPG 2021 de l'ANR¹⁷ permettra de se doter des ressources humaines et financières nécessaires à cette action future.

La troisième action prévoit d'élargir nos recherches à l'ensemble des traitements de surface assistés par des plasmas électrolytiques menés en régime cathodique (Cathodic Plasma Electrolysis CPE). Aujourd'hui, en adoptant une méthodologie expérimentale consistant à établir la relation procédé / plasma / microstructure, nous nous sommes restreint à l'étude de plasmas électrolytiques en régime anodique (cas du procédé PEO). Il s'agira donc de mettre à profit nos compétences et savoir-faire acquis ces dernières années à l'étude des traitements CPE dont les applications potentielles sont variées (nettoyage de surface, électrodéposition, nitruration, carburation...). A titre exploratoire, cette action future fera l'objet d'un stage de master dont une demande de financement a d'ores et déjà été adressée au Labex DAMAS.

La quatrième action consiste à appliquer nos recherches sur le procédé PEO sur une application potentielle dans le domaine de la connectique électrique et qui consiste à développer des couches céramiques conductrices de l'électricité par l'incorporation de particules conductrices au cours d'un traitement PEO. Cette action est déjà amorcée puisqu'elle a été retenue par nos tutelles universitaires pour l'attribution d'un contrat doctoral à la rentrée universitaire 2020. En parallèle, deux projets de recherche soumis cette année, l'un auprès de la région Grand Est et l'autre dans le cadre de l'AAPG 2020 de l'ANR (projet CAMFRE), participeront à cette action future.

¹⁶ JCJC : « Jeunes Chercheurs, Jeunes Chercheuses »

¹⁷ AAPG de l'ANR : « Appel A Projets Générique » de l'« Agence Nationale de la Recherche »

4.1. Poursuivre les études des procédés duplex cold spray + PEO/Nitruration

Les alliages métalliques font, pour la plupart, l'objet de traitements de surface afin d'améliorer leurs propriétés de surface sans affecter celles au cœur du matériau. En particulier, ces traitements ont pour but d'augmenter la résistance à l'usure et à la corrosion de pièces mécaniques dans des environnements agressifs auxquels elles peuvent être destinées (hautes températures, hautes pressions, gaz acides, milieux salins, vibrations hautes fréquences, phénomènes couplés de tribo-corrosion). C'est par exemple le cas pour les aubes de turbines, les outillages de fonderie, les parois d'incinérateurs et de chaudières soumis à des cyclages thermo-mécaniques et des fluides corrosifs sévères. Aujourd'hui, avec l'augmentation des contraintes sanitaires et environnementales, il est nécessaire d'augmenter la durée de vie de ces pièces mécaniques, en améliorant la tenue des revêtements protecteurs, et utiliser des procédés de traitement de surfaces alternatifs et économiquement viables.

Dans ce contexte, l'objectif directeur de cette première action de recherche est de développer de nouveaux revêtements protecteurs aux propriétés accrues, voire nouvelles, par l'utilisation de traitements de surface duplex répondants aux exigences sanitaires et environnementales actuelles. Deux traitements duplex, basés sur le procédé de projection à froid (cold spray), feront l'objet d'une attention particulière. Dans les deux cas, l'idée est de déposer dans un premier temps par cold spray une première couche d'un métal, voire d'un mélange métallique, capable d'être transformée en une couche céramique protectrice (oxyde, nitrure ou carbure) via l'utilisation, dans un second temps, d'un traitement électro/thermochimique.

Le premier traitement duplex envisagé correspond au couplage du procédé cold spray avec le procédé PEO sur lequel nos études ont déjà débutées avec le stage de master de Komlan Akoda et dans le cadre du projet SOPRODSYSE¹⁸. Ce premier couplage s'adresse plus spécifiquement à des applications en allègement des structures pour lesquelles les alliages métalliques légers tels que les alliages d'aluminium, de magnésium et de titane sont utilisés. Les premiers résultats obtenus montrent la potentialité des revêtements obtenus par ce traitement duplex. En effet, nous avons montré qu'il était possible d'élaborer des couches PEO d'alumine dense et épaisse sur un alliage de magnésium et un acier, matériaux pour lesquels le procédé PEO restait inefficace voire inopérant. Nous avons également mis en évidence une activation de la cinétique de croissance de la couche d'alumine lorsque le traitement PEO est effectué sur une pré-couche d'aluminium projetée par cold spray. Cependant, et même si nous suspectons la porosité intrinsèque du revêtement cold spray, les raisons qui permettent cette activation de la croissance restent encore mal comprises. De plus, la caractérisation des propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion n'a pas été entreprise. En outre, sur un substrat de magnésium, nous avons montré qu'il était également possible d'élaborer des revêtements multicouches, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, dont les propriétés restent à explorer (Figure 34). Ajoutons que la possibilité de projeter par cold spray un mélange de poudres métalliques (par exemple Al et Zr) doit permettre, après traitement PEO, d'élaborer des couches d'oxydes composites (mélange Al_2O_3 et ZrO_2) aux propriétés intéressantes, en lubrification solide par exemple [98-101]. Ainsi, par le couplage des procédés cold spray et PEO, il est envisageable de développer des revêtements présentant une synergie de propriétés barrières telles que les propriétés de résistance thermique (faible conductivité thermique de ZrO_2), chimique (forte résistance à la corrosion de Al_2O_3) et mécanique (déformation élastique élevée d'une sous-couche en Al).

¹⁸ SOPRODSYSE : « Solution de PROtection Durable des Systèmes Enterrés », Projet ICEEL Institut Carnot de 2019 à 2021

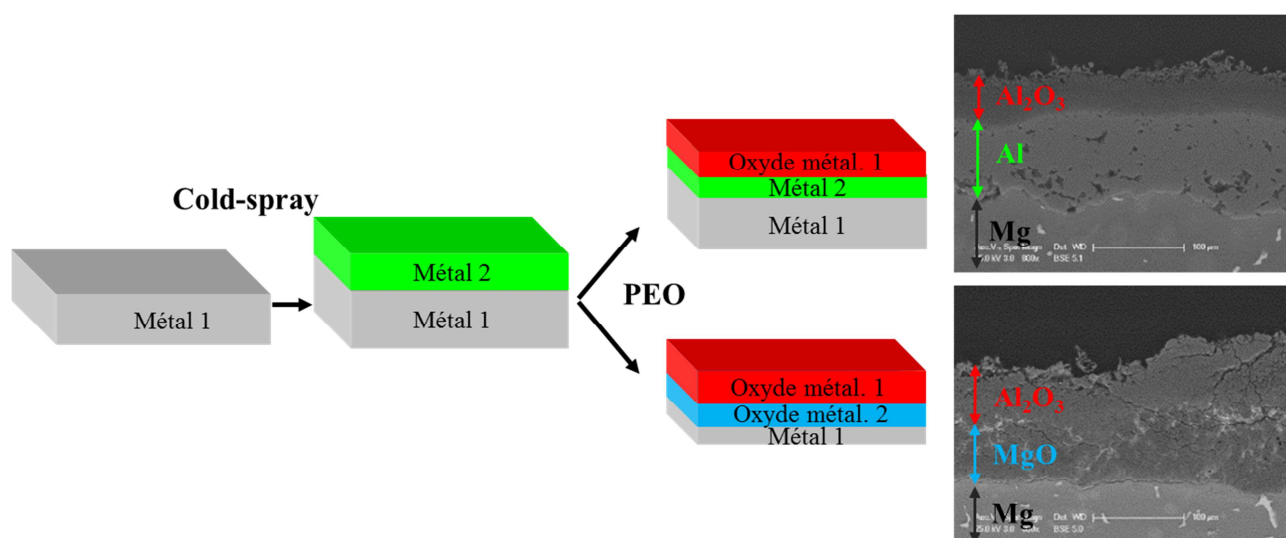


Figure 34 : Schéma de principe de traitements duplex combinant le procédé cold spray et le procédé PEO permettant de réaliser des revêtements multicouches, et exemples de revêtements multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ réalisés sur un substrat de magnésium.

Le second traitement duplex que nous souhaitons mettre en œuvre correspond au couplage du procédé cold spray avec les procédés de nitruration et carburation dont les travaux ont débutés dans le cadre du projet COSTHEDI¹⁹. Ce second couplage s'adresse plus spécifiquement à des applications en tenue à la corrosion haute température. Sur ce point il est envisagé d'élaborer des revêtements contenant des phases MAX (Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_4AlN_3 ...) connues pour présenter des propriétés de résistance mécanique et de tenue à la corrosion exceptionnelles [102-106]. Si aujourd'hui il est possible d'élaborer ces phases sous forme de pièces massive, par frittage haute pression ou par frittage flash [107-110], les procédés d'élaboration de ces phases sous forme de revêtement restent onéreux à l'échelle industrielle. C'est le cas de l'ensemble des techniques basé sur la pulvérisation cathodique [111-112]. Dans ce contexte, nous proposons une nouvelle voie d'élaboration de revêtements protecteurs contenant des phases MAX. Il consiste à projeter par cold spray une poudre bi-métallique de Ti et Al en proportion contrôlée à la surface d'un acier puis à réaliser un traitement de nitruration ou de carburation à haute température largement utilisé à l'échelle industrielle. L'intérêt de ce dernier est double puisqu'il permet en une seule étape de provoquer par recuit la formation de l'alliage intermétallique TiAl dans l'épaisseur de la couche puis à faire diffuser l'azote ou le carbone nécessaire à la formation des phases MAX (Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_4AlN_3 ...). Les premiers résultats menés dans ce sens sont encourageants car ils ont pu montrer la présence de ces phases MAX dans le revêtement cold spray. Cependant, elles restent mal distribuées dans l'épaisseur du revêtement et leur proportion reste minoritaire. Ainsi, nous proposons de poursuivre ces travaux afin d'optimiser la formation des phases MAX dans les revêtements cold spray.

Afin de poursuivre les travaux menés sur ces deux traitements duplex, nous suggérons de suivre une démarche expérimentale commune qui peut se décliner en 3 tâches : (i) identifier les mécanismes d'oxydation et de nitruration/carburation lorsque ceux-ci s'opèrent sur un premier

¹⁹ COSTHEDI : « couplage Cold Spray - THERmo-Diffusion pour le développement de dépôts fonctionnels à gradient de propriétés », Projet ICEEL Institut Carnot de 2018 à 2020

revêtement cold spray, (ii) maîtriser la morphologie et la microstructure des revêtements cold spray afin d'optimiser la formation des couches PEO et des phases MAX et (iii) tester les propriétés fonctionnelles de résistance mécanique et de résistance à la corrosion des revêtement optimisés.

Les traitements de projection cold spray seront réalisés au CRIIT TJFU à Bar-le-Duc. Les traitements thermo-chimiques (nitruration, carburation) et électrochimiques (PEO) ainsi que les caractérisations microstructurales (MEB, EDX, TEM, DRX, tomographie X) et tribologiques (dureté, usure, scratch test, rugosimétrie) seront réalisés au sein de l'Institut Jean Lamour. Certains essais spécifiques de tenue à l'usure et à la corrosion sous conditions sévères seront menés sur le site d'ICAR situé à Moncel-lès-Lunéville.

Cette action de recherche future constitue le sujet de thèse d'Arthur Maizeray qui a démarré en janvier 2020 et qui est co-financée par le Labex DAMAS et la société CRITT METAL 2T/ICAR. D'un point de vue du développement industriel, ces travaux de thèse doivent permettre l'élaboration de revêtements « modèles » qui feront alors l'objet de caractérisations poussées, tant sur le plan de la résistance à la corrosion haute température sur un banc d'essai dédié que sur le plan fonctionnel (résistance à l'usure et réduction du coefficient de frottement). Enfin, certaines pièces métalliques seront traitées selon ces paramètres optimisés et serviront de démonstrateurs auprès de différents industriels partenaires de la société CRITT METAL 2T/ICAR.

4.2. Approfondir les études fondamentales sur procédé PEO

Dans l'objectif de maîtriser les propriétés finales des couches d'oxyde élaborées par le procédé PEO tout en minimisant l'énergie électrique consommée, il est indispensable de parvenir à une description globale des phénomènes physico-chimiques associés à l'apparition des micro-décharges électriques qui entretiennent le mécanisme d'oxydation. Or, malgré des avancées notables ces dernières années, la compréhension des mécanismes responsables à la fois du claquage diélectrique d'une couche d'oxyde isolante plongée dans un électrolyte conducteur et ceux qui permettent l'oxydation restent sommaires. Il nous paraît donc prioritaire d'approfondir nos connaissances sur ces mécanismes pour in fine être en mesure de contrôler la formation des couches d'oxyde PEO tout en régulant la consommation énergétique du procédé PEO.

Pour y parvenir, la démarche scientifique que je propose d'adopter consiste à suivre le comportement d'une micro-décharge unique en relation étroite avec les conditions opératoires qui ont permis son apparition et ses effets à la surface du matériau. L'idée d'étudier le comportement individuel d'une seule micro-décharge est une approche nouvelle et originale parmi les chercheurs de la communauté scientifique du procédé PEO. Cette démarche contraste singulièrement avec celle adoptée au cours des travaux antérieurs qui consistait à étudier simultanément le comportement d'un très grand nombre de micro-décharges ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) et leurs effets collectifs sur le matériau. Les conclusions de ces travaux s'accordent sur le fait que cette approche statistique nuit à la description rigoureuse des phénomènes mis en jeu et limite leur quantification. C'est principalement pour cette raison que nous faisons le choix d'isoler une seule micro-décharge afin d'en étudier le comportement individuel et comprendre son impact particulier sur la surface du matériau. Par ailleurs, soulignons qu'une démarche expérimentale comparable a déjà été proposée dans notre équipe par Thierry Belmonte et Amad Hamdan. Elle concernait l'étude de micro-décharges générées par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes conductrices plongées dans un milieu liquide isolant (heptane) [113, 114]. Cependant les conditions de décharge restent très éloignées des conditions que nous projetons de mettre en œuvre et qui se rapprochent des

conditions opératoires du procédé PEO, en particulier par l'utilisation d'un électrolyte conducteur. Néanmoins, les compétences et savoir-faire acquis au cours de ces précédents travaux pourront être transposés à l'étude d'une micro-décharge PEO unique.

Les objectifs à atteindre ainsi que les moyens mis en œuvre pour y parvenir peuvent se formuler selon 3 tâches : (i) développer une installation expérimentale permettant de générer et de caractériser une seule micro-décharge, (ii) étudier l'influence des conditions opératoires sur les caractéristiques physiques d'une seule micro-décharge et (iii) étudier l'impact d'une micro-décharge sur la surface du matériau.

Concernant la première tâche, il s'agira de mettre au point un dispositif expérimental capable de générer et d'isoler dans le temps et dans l'espace une micro-décharge unique tout en étant dans les conditions proches d'un traitement PEO. L'utilisation d'un générateur électrique capable de délivrer des impulsions haute tension (~ 1 kV) avec des caractéristiques temporelles très brèves (~ 100 ns), ouvre des possibilités de claquage diélectrique avec un contrôle précis de la quantité de charges électriques délivrées. Un espace volontairement laissé libre autour de la cellule permet d'accueillir des outils de diagnostics optiques. Parmi ceux-ci, l'imagerie rapide permettra de visualiser avec une bonne résolution temporelle (< 1 μ s) l'évolution morphologique de la micro-décharge au cours de son développement. Le couplage de deux caméras rapides en position stéréoscopique apportera une information supplémentaire en 3 dimensions sur la dynamique de la micro-décharge. Un montage optique de visualisation par ombroscopie sera également utilisé afin d'observer le développement de l'onde de choc associée à l'apparition de la micro-décharge ainsi que la dynamique des bulles de gaz environnantes (Figure 35a). En outre, il sera indispensable d'utiliser la spectroscopie d'émission optique pour caractériser le rayonnement émis par le plasma de la micro-décharge. L'analyse des spectres permettra l'identification des espèces chimiques (ions, atomes ou molécules) présentes dans la phase plasma ainsi que leurs évolutions en fonction du temps. Les grandeurs physiques pertinentes à la caractérisation des plasmas telles que la densité électronique et les températures électroniques et rotationnelles pourront être déduites de l'analyse de ces spectres. Du point de vue de la caractérisation électrique de la micro-décharge, deux sondes hautes tensions seront utilisées. L'une, placée aux bornes de la cellule électrochimique, permettra de suivre l'évolution de la tension au cours du temps. L'autre, placée en aval de la cellule électrochimique aux bornes d'une résistance de faible valeur, donnera l'évolution du courant au cours du temps. Les réponses électriques ainsi collectées avec une résolution temporelle élevée permettront d'identifier la signature électrique d'une micro-décharge en fonction des conditions expérimentales utilisées. Une sonde de pression constituée d'un capteur piézo-électrique sera utilisée. Plongée dans la cellule électrochimique à proximité du matériau, elle aura pour rôle de mesurer la pression associée à la propagation de l'onde de choc lors de l'apparition de la micro-décharge.

Pour la seconde tâche, il s'agira principalement de comprendre comment les conditions opératoires peuvent influencer les caractéristiques physiques de la décharge. Parmi les nombreux paramètres qui sont susceptibles de régir le comportement de la décharge, la quantité de charges injectée au système électrolyte/oxyde/métal est de loin le plus déterminant. Comme expliqué précédemment, la distribution de cette quantité de charge sera contrôlée par l'utilisation d'un générateur de haute tension (1 à 15 kV) en série avec un commutateur ultra-rapide. Des impulsions de haute tension pourront ainsi être générées avec des temps de montée et des durées d'application variant dans une large gamme (20 ns à 100 ms). Concernant la dissipation des charges électriques injectées dans le système, il est envisagé de mettre en relation la nature de l'oxyde diélectrique pré-

déposé à la surface d'un matériau sur les propriétés de la micro-décharge. Plus spécifiquement, il s'agira de mieux comprendre dans quelles mesures l'épaisseur, la qualité structurale (cristallinité, porosité) et la nature chimique (impureté, présence d'éléments d'alliage) de l'oxyde influe sur les phénomènes d'accumulation de charges à ses interfaces (interfaces liquide/oxyde et oxyde/métal) et par suite sur les mécanismes du claquage diélectrique. Pour ce faire, des couches d'oxydes (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2) seront pré-déposés sur plusieurs substrats métalliques (Al, Mg, Ti) soit par des techniques d'élaboration de couches minces par dépôt physique en phase vapeur (PVD), soit par des techniques de projection (Cold spray, HVOF, Plasma Spraying), soit par anodisation conventionnelle à l'acide ou encore par l'utilisation d'un pré-traitement PEO. Ainsi, une large gamme d'épaisseur (de 10 nm à 100 μm) et de qualité des couches d'oxydes seront disponibles pour servir les besoins de cette étude. Enfin, parce que c'est également un paramètre décisif dans la compréhension des mécanismes du claquage diélectrique, il est également envisagé d'étudier l'influence de la chimie de l'électrolyte (pH, conductivité, composition) dans lequel est plongée la couche d'oxyde diélectrique pour mieux comprendre les effets inhibiteurs ou catalyseur des espèces moléculaires et ioniques à l'interface liquide/oxyde sur les mécanismes de claquage diélectrique.

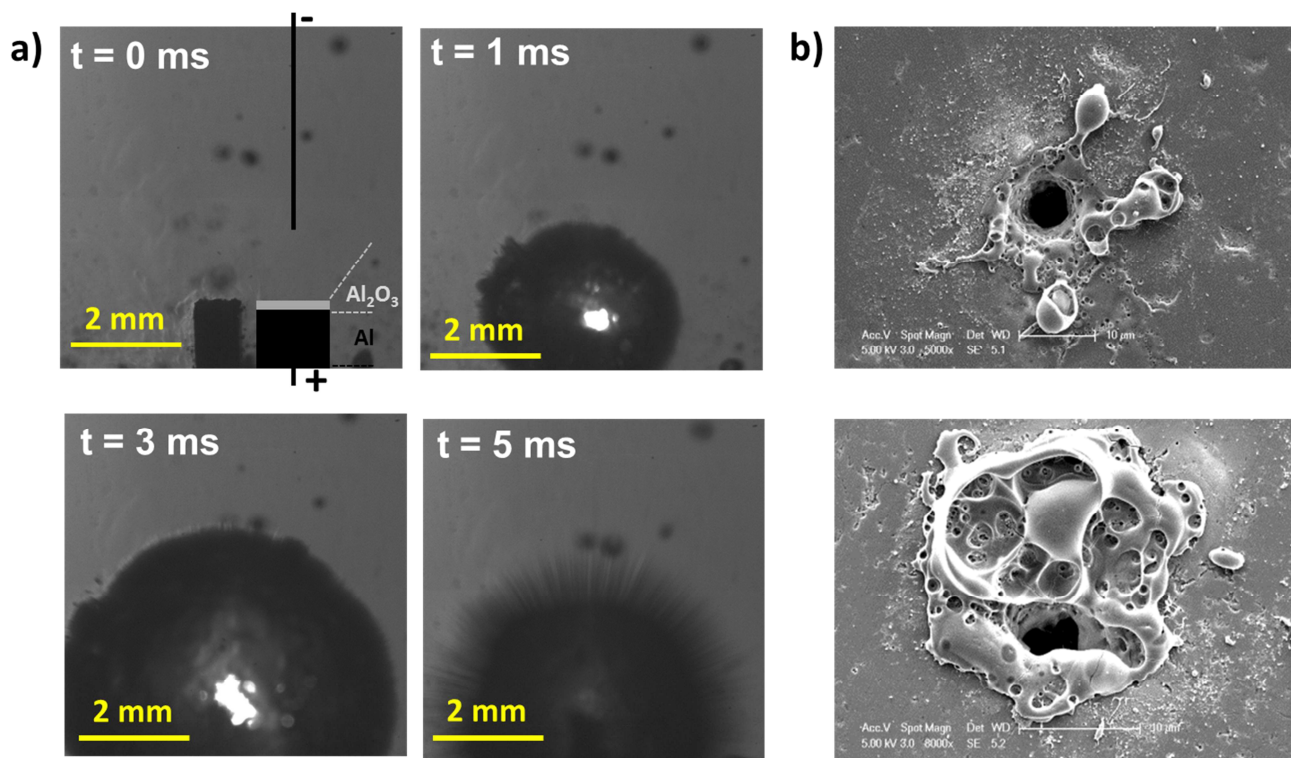


Figure 35 : a) Génération, développement et extinction d'une micro-décharge à la surface d'un oxyde d'aluminium plongé dans un liquide conducteur filmée par caméra rapide (1.10^4 images/s) et b) différents impacts créés à la surface de l'oxyde sous l'effet d'une micro-décharge. (Résultats issus du master d'Abderrahim Essofi)

Pour la troisième tâche, il s'agira d'étudier l'interaction entre une micro-décharge unique avec la surface d'un oxyde pré-déposé sur un substrat métallique. Particulièrement, la caractérisation morphologique, cristallographique et chimique de différents impacts formés sous l'effet de micro-décharges aux caractéristiques connues et contrôlées (au cours de la tâche 2) sera entreprise. Du

point de vue de la topologie de l'impact, la description de sa taille, de sa forme et de sa profondeur sera réalisée par l'utilisation de techniques courantes telles que la surfométrie optique, la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 35b). Pour des observations plus détaillées de la topologie d'un impact, la microscopie à force atomique (AFM) ainsi que des découpes FIB pourront être mises à contribution. Du point de vue de la caractérisation de la composition chimique de l'impact, des analyses seront menées par EDX et par EPMA (microsonde de Castaing). Pour des analyses élémentaires plus fines de l'extrême surface, un dispositif nano-SIMS pourra ponctuellement être utilisé. Du point de vue de la caractérisation des phases cristallographiques présentes dans la région de l'impact, la technique de (micro-) diffraction des rayons X (DRX) sera utilisée. Afin de vérifier la présence de ces phases mais aussi d'observer leur distribution à l'échelle micro- et nanométrique, des caractérisations microstructurales seront menées par microscopie électronique en transmission (MET). L'établissement des liens de causalité entre les caractéristiques morphologiques et microstructurales des impacts et les caractéristiques physico-chimiques des micro-décharges constituera une source riche d'informations sur les mécanismes qui régissent l'interaction entre la micro-décharge et la surface du matériau. En outre, et connaissant l'énergie électrique injectée dans le système électrochimique, ces liens de corrélation permettront de dresser un bilan énergétique détaillé de l'interaction entre une micro-décharge et le matériau. Particulièrement, ce bilan énergétique permettra de décrire comment l'énergie électrique se répartie parmi les mécanismes qui servent efficacement la croissance d'une couche d'oxyde protectrice (génération des espèces actives dans la phase plasma de la micro-décharge, oxydation du métal, transformation de phases cristallines haute température) et ceux qui dissipent infructueusement cette énergie (échauffement du liquide, dissolution du métal, création de bulles, propagation d'une onde de choc).

Afin de parvenir à ces objectifs, nous nous appuierons sur des compétences internes et externes à l'IJL. Tout d'abord, aux côtés de Frédéric Brochard, chercheur au CNRS au sein de l'équipe *physique des plasmas chauds* à l'IJL et spécialiste dans le diagnostic optique par caméra rapide de poussières dans les plasmas de fusion, nous développerons les montages par stéréoscopie et ombroscopie [115, 116]. La visualisation en 3 dimensions de la décharge et des bulles environnantes permettra d'estimer la vitesse d'expansion de l'onde de choc et la pression associée à la décharge. Nous serons également accompagnés par la société APREX Solutions²⁰ qui développe des algorithmes pour l'analyse d'images et de vidéo rapide et avec qui nous avons déjà travaillé au cours de la thèse de Vitalios Ntomprougkidis. Du point de vue de la caractérisation du plasma de la micro-décharge par spectroscopie d'émission optique, nous solliciterons les compétences du professeur Yann Cressault du laboratoire LAPLACE qui mène une recherche théorique et expérimentale sur le transfert radiatif et les propriétés de transport dans les plasmas des arcs électriques. Ses compétences seront très utiles pour la modélisation des spectres expérimentaux et le calcul des différentes composantes spectrales (profil des raies d'émission) [117, 118]. Elles permettront ainsi d'estimer l'évolution temporelle des espèces (électrons, ions, neutres) en fonction des variations de pression et de température induites lors des différentes phases d'amorçage, de développement et d'extinction de la micro-décharge.

La réalisation de cette action future a déjà été amorcée dès 2016 par le stage de master d'Abderrahim Essofi. Les premiers résultats ont permis de valider un premier montage expérimental (électrodes en configuration pointe/plan) ainsi qu'une procédure de préparation des

²⁰ <https://www.aprex-solutions.com/fr/>

échantillons (pré-dépôt d'alumine sur Al élaboré par PEO et PVD) (Figure 35). Le dépôt d'un projet de recherche JCJC²¹ dans le cadre de l'AAPG²² 2021 de l'ANR²³ permettra de se doter des ressources humaines et financières nécessaires à la poursuite de cette action future.

4.3. Elargir les études aux procédés par plasmas électrolytiques cathodiques

Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO), que nous avons étudié jusqu'alors, est une branche particulière de la famille des traitements assistés par des plasmas électrolytiques. Dans ce cas les micro-décharges qui assurent la croissance de la couche d'oxyde se produisent lorsque l'électrode de travail est polarisée positivement (régime anodique) [62]. Cependant, une seconde branche concerne les traitements assistés par des plasmas électrolytiques en régime cathodique (Cathodic Plasma Electrolysis CPE) au cours duquel l'électrode de travail est polarisée négativement [119]. Dans ce régime cathodique, les plasmas consistent en une décharge luminescente « stable » entre l'électrode de travail et l'électrolyte ce qui tranche singulièrement avec les micro-plasmas furtifs observés lors d'un traitement en régime anodique (cas du procédé PEO) [120]. De plus, contrairement au procédé PEO dédié aux alliages métalliques valves (Al, Mg, Ti, Zr), le procédé CPE autorise des traitements de surfaces sur de nombreux autres alliages métalliques, en particulier les aciers pour lesquels un traitement de surface est généralement nécessaire. Parmi les traitements CPE, nous pouvons citer les traitements permettant le nettoyage des surfaces métalliques (Cathodic Plasma Electrolytic Cleaning CPEC) [121, 122], la diffusion d'éléments interstitiels tels que le carbone, l'azote ou le bore (Cathodic Plasma Electrolytic Saturation CPES) [123-128], le traitement thermique [129, 130] ainsi que le dépôt de métaux et d'oxydes (Cathodic Plasma Electrolytic Deposition CPED) [131-134].

Si les travaux concernant les plasmas électrolytiques à des fins de traitement de surface sont relativement nombreux (> 10 000 articles au cours des 20 dernières années), la plupart concernent le procédé PEO (> 95 %). L'intérêt pour les procédés CPE reste donc limité alors même que les applications potentielles sont très variées. De surcroît, tous les travaux publiés autour des procédés CPE ont porté pour la plupart exclusivement sur les propriétés structurales et fonctionnelles des surfaces traitées. Seulement quelques travaux se sont intéressés au rôle joué par le plasma dans les effets recherchés à la surface du matériau traité (nettoyage, enrichissement en élément interstitiel, déposition...). Ils rapportent que la génération du plasma résulte de la vaporisation du liquide au voisinage de la surface créant une enveloppe gazeuse continue autour de la pièce traitée. L'augmentation progressive de la tension de polarisation au-dessus d'une valeur seuil provoque alors le claquage de cette enveloppe gazeuse [119, 120, 135, 136].

Même si ce mécanisme est repris par de nombreuses études, il reste spéculatif à bien des égards. En effet, le mécanisme proposé s'inspire d'une décharge luminescente habituellement initiée dans un gaz maintenu à basse pression ce qui est loin d'être vérifié pour celui contenu dans l'enveloppe gazeuse piégée dans un liquide à pression atmosphérique. De plus, le mécanisme proposé fait face à certaines contradictions expérimentales liées à l'instabilité de la décharge luminescente et à l'apparition soudaine de micro-décharges à la surface du matériau. Cela pose la question de la compétition entre le chauffage de l'électrolyte à la surface du matériau menant à son évaporation, la formation et la coalescence des bulles de gaz autour de la pièce traitée et le mécanisme de claquage de l'enveloppe gazeuse. En outre, le mécanisme proposé reste sujet à caution car il a été

²¹ JCJC : « Jeunes Chercheurs, Jeunes Chercheuses »

²² AAPG : « Appel A Projet Générique »

²³ ANR : « Agence Nationale de la Recherche »

initialement établi à partir du suivi électrique du procédé mais aucun diagnostic optique minutieux n'a été mis en œuvre pour le conforter. Ainsi, par exemple, la nature même du plasma autour de la pièce métallique immergée dans l'électrolyte reste mal caractérisée. De même l'interaction de cette enveloppe de plasma avec la surface reste à explorer.

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette action de recherche future est clairement d'apporter une justification rigoureuse aux mécanismes mis en jeu lors de la création de l'enveloppe gazeuse (coalescence des bulles de gaz), lors du maintien d'une décharge lumineuse (et lors d'éventuelle apparition de micro-décharges), de leur évolution respective au cours de traitements CPE ainsi que de leurs effets escomptés sur la surface du matériau (nettoyage, enrichissement et diffusion, déposition). De plus, une attention particulière sera portée sur les traitements CPES (Cathodic Plasma Electrolytic Saturation) qui permettent de nitrurer, carburer voire carbonitrurer un acier [123-128, 135, 136]. Le choix de ces traitements CPES s'est imposé par l'expertise existante au sein de l'équipe PPS en matière de traitements thermochimiques de diffusion par voie gazeuse qu'ils soient menés à haute température ou assistés par des plasmas à basse pression [47, 58]. Pour ces traitements particuliers, et en plus de mieux comprendre les mécanismes d'amorçage et d'entretien de la gaine de plasma, l'objectif est également de parvenir à identifier les sources d'enrichissement superficiels en azote ou carbone présentes dans la décharge lumineuse (radicaux NH_x , azote atomique, azote moléculaire excité...), sources de nature certainement très différente de celles observées traditionnellement sur une base d'équilibre thermodynamique.

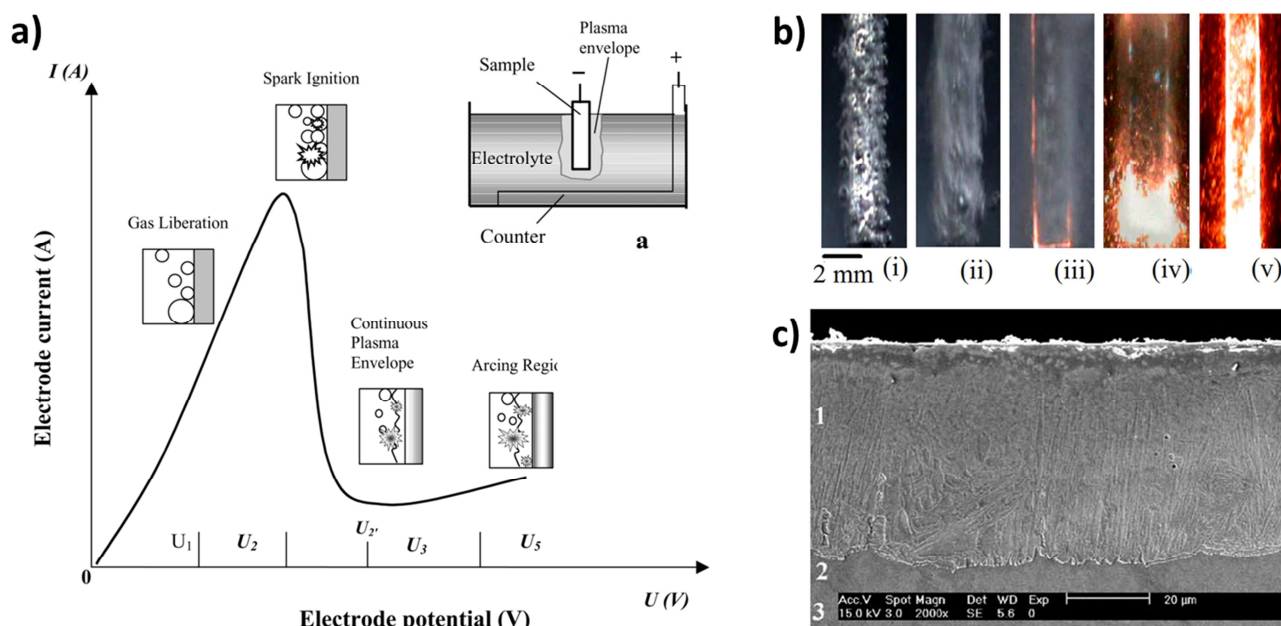


Figure 36 : a) Caractéristique courant/tension typique d'un traitement par plasma électrolytique cathodique [121], b) Photographies d'un échantillon de molybdène au cours d'un traitement d'oxydation par plasma électrolytique cathodique [137] et c) micrographie MEB d'une couche carburée sur un acier bas-carbone élaborée par le traitement de carburation par plasma électrolytique cathodique [130].

Pour parvenir à réaliser cet objectif, je propose de mettre à profit notre expérience dans la caractérisation et la compréhension des plasmas électrolytiques en régime anodique (cas du procédé PEO) au service de l'étude des plasmas électrolytiques en régime cathodiques. Je propose

également d'organiser le projet autour de trois tâches interactives : (i) étudier la formation de l'enveloppe gazeuse couvrant la pièce traitée, (ii) étudier les mécanismes d'initiation et de maintien de la décharge luminescente et (iii) étudier les interactions du plasma avec la surface du matériau.

Concernant la première tâche, il s'agira de comprendre la formation de l'enveloppe gazeuse en amont de son claquage et de l'apparition de la décharge luminescente. En faisant appel à l'imagerie rapide, nous visons l'observation, à l'échelle temporelle de la microseconde et à l'échelle spatiale de la dizaine de micromètres, de la dynamique de formation des bulles dans le liquide environnant la surface de l'échantillon ainsi que la dynamique de coalescence de ces bulles pour former une enveloppe couvrante. Spécifiquement, il est envisagé d'utiliser l'imagerie rapide dans deux configurations géométriques complémentaires, la première selon un montage par stéréoscopie et la seconde selon un montage par ombroscopie.

Pour la seconde tâche, et pour parvenir à remonter aux mécanismes de claquage, d'apparition et de maintien de la décharge luminescente à travers l'enveloppe gazeuse, il s'agira de caractériser le plasma de la décharge luminescente. L'utilisation de la spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps à l'échelle de quelques microsecondes permettra d'identifier et d'étudier le comportement des espèces présentes dans le plasma. Parmi les nombreux paramètres opératoires susceptibles de modifier la composition du plasma, la forme des signaux électriques imposés et la composition du bain électrolytique feront prioritairement l'objet d'investigations. En outre, un aspect crucial sera d'accéder à la température de surface nécessaire à la vaporisation de l'électrolyte et à la formation des bulles de gaz.

La troisième tâche s'intéressera à la caractérisation microstructurale et fonctionnelle des matériaux traités par les traitements CPE. En lien direct avec les deux tâches précédentes, cette dernière tâche permettra d'établir des corrélations entre les paramètres opératoires (électrique, chimie de l'électrolyte), les caractéristiques de l'enveloppe gazeuse, la nature du plasma de la décharge luminescente et les propriétés de surfaces du matériau traité. Particulièrement pour les procédés CPES de nitruration et de carburation, ces corrélations devraient contribuer à mieux identifier les mécanismes d'enrichissement en azote et en carbone dans la matrice métallique. A ce titre une comparaison étroite entre les couches nitrurées/carbonitrurées élaborées par les traitements CPES et des traitements plus conventionnels par voie gazeuse ou plasma basse pression sera conduite.

Concernant plus spécifiquement l'étude des espèces présentes dans l'enveloppe de plasma, nous serons en relation étroite avec les professeurs Rastko Vasilic et Stevan Stojadinovic de la Faculté de physique de l'université de Belgrade (Serbie). Ils sont spécialisés dans la caractérisation des plasmas électrolytiques par spectroscopie d'émission optique [137-140]. Leur expérience des plasmas électrolytiques nous permettra d'appréhender les mécanismes réactionnels dans la phase plasma de l'enveloppe gazeuse, en particulier les mécanismes de décomposition des espèces azotées et carbonées dans le cas des traitements de nitruration et de carburation. Cette collaboration est récente puisqu'elle a été initiée en 2020 par le projet commun PhoCAL-PEO²⁴ dans le cadre du partenariat Hubert Curien franco-serbe *Pavle Savić*. Enfin, à travers cette action de recherche future, nous souhaitons nous associer avec des professeurs Oksana Banakh et Pierre-Antoine Gay de l'équipe *ingénierie des surfaces* de la Haute-Ecole Arc (Suisse) qui sont spécialisés, entre autres, dans la caractérisation tribologique de couches minces élaborées selon différents procédés sous vide

²⁴ PhoCAL-PEO : « Probing PEO as a tool for preparing advanced multifunctional photoactive coatings »

(PVD, CVD, ALD) et en phase liquide (galvanoplastie) [141, 142]. Leur expérience dans ce domaine, en lien étroit avec le monde industriel, doit permettre d'évaluer in fine le potentiel de développement de ces nouveaux traitements CPES.

Afin de démarrer ce projet rapidement, une demande de financement a d'ores et déjà été adressée au Labex DAMAS afin de recruter un stagiaire de master pour février 2021. Enfin, nous sommes en contact étroit avec Fanny Deloye (chargée de projet) de l'IRT M2P²⁵ de Metz avec laquelle nous avons déposé, en 2019, un projet de recherche autour de l'étude de la nitruration assistée par des plasmas électrolytiques. Même si ce projet n'a pas été retenu, nous renouvelerons nos échanges collaboratifs avec l'IRT M2P afin d'apporter une dimension technologique appliquée à ces nouveaux traitements de surface par plasmas électrolytiques.

4.4. Appliquer les études à une problématique industrielle

Pour répondre aux besoins industriels en matière de traitement de surface de l'aluminium et de ses alliages, une solution alternative aux procédés conventionnels existants est le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO). Au-delà de l'utilisation d'un électrolyte non polluant, les couches céramiques élaborées par le procédé PEO présentent des caractéristiques de résistances mécaniques et chimiques nettement améliorées pour des temps de traitement plus courts que ceux de l'anodisation conventionnelle aux acides concentrés (OAS²⁶, OAD, OAC) [143, 144].

Par ailleurs, selon la composition des électrolytes utilisés dans le procédé PEO, des éléments issus de celui-ci, anions ou cations, peuvent être incorporés dans les couches formées, conduisant ainsi à des propriétés de résistance mécaniques et chimiques étendues, voire de nouvelles propriétés fonctionnelles de surface [145-147]. Il en est de même de micro- ou nano-particules qui peuvent être ajoutées en concentration variable dans l'électrolyte, étendant encore les propriétés fonctionnelles des couches ainsi réalisées [148, 149]. Parmi les nombreuses études qui se sont intéressées à l'incorporation de particules dans les couches micro-arc, certaines ont démontré la possibilité d'incorporer des nanotubes de carbone voire même des nano-fibres de carbone [150-153]. Cependant, tous les travaux réalisés dans ce domaine se focalisent sur quatre domaines : la stabilité chimique, protection contre la corrosion [154-157], les propriétés mécaniques et tribologiques [158, 159], les applications biomédicales [160, 161] et les applications liées au domaine de l'énergie [162, 163]. Si aujourd'hui, l'incorporation de particules dans les électrolytes du procédé PEO permet d'élaborer des couches protectrices aux propriétés variées, il n'en reste pas moins que certaines propriétés restent encore inaccessibles. C'est en particulier le cas des propriétés de conduction électrique. En effet, les couches d'oxydes élaborées par le procédé PEO sur aluminium sont des céramiques diélectriques (alumine Al_2O_3) bien connues pour leur fort caractère isolant ($\sigma < 10^{-14} \text{ S.m}^{-1}$). Aucuns travaux publiés ne traitent des propriétés de conduction électrique des couches d'alumines obtenue par conversion électrochimique.

Particulièrement dans le secteur industriel de la connectique qui produit les boîtiers de connecteurs électriques en alliages d'aluminium, les surfaces doivent non seulement résister à l'usure et à la corrosion mais également être conductrices de l'électricité. En plus de cette exigence sur les propriétés des surfaces, ce secteur industriel doit également faire face aux exigences sanitaires et environnementales actuelles car les traitements de surface appliqués jusqu'alors utilisent des composés (Cr^{6+} , Cd) désormais interdits par les réglementations récentes. Bien

²⁵ IRT M2P : « Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés »

²⁶ OAS : « Oxydation anodique sulfurique », OAD : « Oxydation anodique dure », OAC : « Oxydation anodique chromique »

qu'ayant réussi à obtenir une ultime autorisation d'utilisation de ces composés jusqu'en 2029, les industriels de la connectique, regroupés au sein du consortium CMG²⁷ se sont engagés conjointement à rechercher en urgence des traitements de surfaces alternatifs²⁸.

Ainsi, l'objectif du projet consiste à élaborer, par le biais du procédé PEO, des couches protectrices d'alumine à conductivité électrique significative sur des alliages d'aluminium de grande production (série 2XXX ou 6XXX). Ainsi, l'originalité du projet est de parvenir à satisfaire la double exigence imposée au secteur de la connectique électrique à savoir la possibilité d'élaborer des surfaces à la fois barrières (résistantes à l'usure et à la corrosion) et conductrices de l'électricité tout en utilisant un procédé électrochimique alternatif répondant aux exigences sanitaires et environnementales actuelles (électrolyte alcalin faiblement concentré et complètement dépourvu de métaux lourds et autres composés toxiques).

Pour atteindre l'objectif fixé, nous envisageons d'incorporer dans les couches d'oxyde PEO, via l'électrolyte, des particules fines (taille typique 0,1 – 20 μm), de faible résistivité (métalliques et/ou carbonées) afin de conférer à la couche d'oxyde une conductivité électrique superficielle et en volume. En exploitant le principe du dépôt par électrophorèse tel que cela est proposé dans la littérature [164-166], la stratégie consiste à combler la porosité des couches d'oxyde PEO par ces particules conductrices. Particulièrement, nous projetons de réaliser cette incorporation au cours du régime de croissance « soft », que nous maîtrisons par ailleurs et pour lequel la porosité est homogène dans l'épaisseur de la couche en croissance (Figure 37). Cela doit permettre d'atteindre le seuil de percolation dans toute l'épaisseur de la couche et atteindre des valeurs acceptables de conduction, compatibles avec les exigences des utilisateurs finaux ($\sigma \sim 10^3 \text{ S.m}^{-1}$).

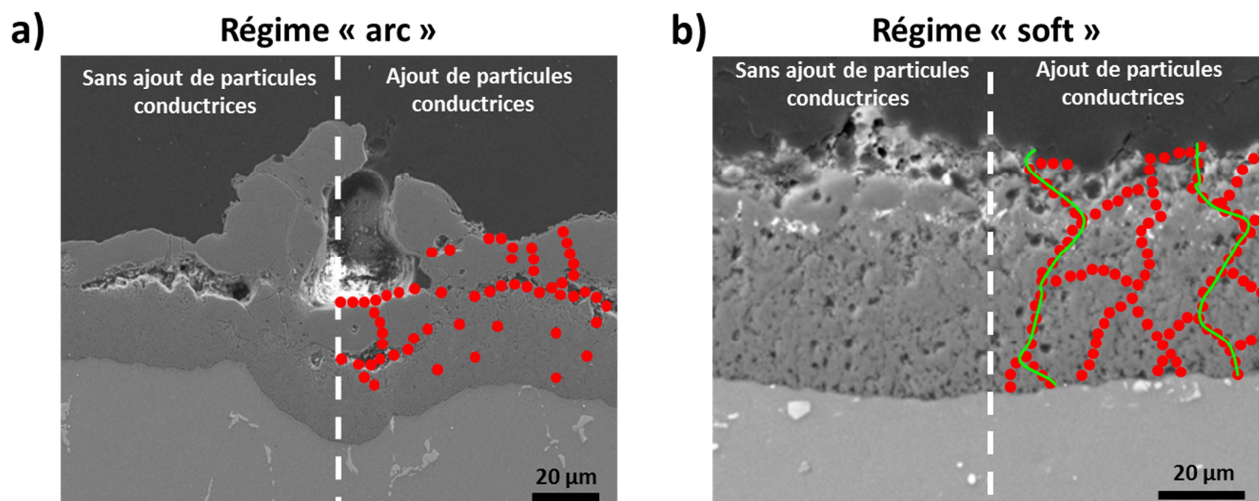


Figure 35 : Schéma de principe montrant l'incorporation de particules conductrices dans des couches PEO élaborées **a)** dans le régime d' « arc » et **b)** dans le régime « soft » et pour laquelle la porosité interne doit permettre d'atteindre le seuil de percolation nécessaire pour augmenter significativement la conductivité électrique de la couche d'alumine.

²⁷ CMG : « Connectors Manufacturers Group »

²⁸ https://www.amphenol-socapex.com/sites/default/files/wysiwyg/acsiel_cm_g_lettre_clients_jan2017_fr.pdf

Ainsi, les tâches à mener pour réaliser l'objectif principal peuvent se décliner selon la chronologie suivante : (i) explorer la faisabilité d'incorporer des particules conductrices dans les couches d'alumine PEO, (ii) comprendre les mécanismes d'incorporation des particules conductrices au cours de la croissance des couches et (iii) optimiser l'incorporation des particules conductrices pour atteindre un niveau de conduction électrique satisfaisant pour les applications envisagées.

Pour la première tâche, il s'agira de tester expérimentalement et de manière systématique la possibilité d'incorporer différents types de particules (métalliques ou carbonées, de taille variée et en concentrations variables). D'un point de vue pratique, et selon un plan d'expérience optimisé, une série de traitements PEO avec des compositions de bains électrolytiques différentes et contrôlées sera menée. L'incorporation et la distribution des particules dans l'épaisseur des couches PEO ainsi élaborées seront alors vérifiées par des analyses microstructurales et chimiques standards (MEB, EDX, DRX). Ce premier travail exploratoire couplé à des mesures ponctuelles de la conductivité des couches doit permettre d'orienter le choix d'un type de particules le plus à même d'être incorporé dans les couches d'alumine PEO.

Pour la seconde tâche, il s'agira de mettre à jour les mécanismes physico-chimiques qui conduisent à l'incorporation des particules sélectionnées lors de la première action. Pour cela, nous appliquerons notre approche expérimentale qui consiste à établir les relations de causalité entre les paramètres opératoires du procédé (suivi des signaux électriques), les caractéristiques microstructurales des couches élaborées (analyses multi-échelles par MEB et MET) et les caractéristiques physique des micro-décharges (photomultiplicateur, imagerie rapide et spectroscopie d'émission optique) qui apparaissent au cours d'un traitement PEO.

Pour la dernière tâche, et fort d'une meilleure connaissance des mécanismes d'incorporation des particules conductrices dans les couches PEO, il s'agira d'optimiser les paramètres électriques du procédé PEO afin d'incorporer efficacement les particules conductrices et ainsi atteindre des niveaux de conduction électrique proches de ceux attendus dans le secteur de la connectique ($> 10^2$ S/m). D'un point de vue expérimental, il s'agira de faire varier différents paramètres électriques (courant pulsé bipolaire d'amplitude, de fréquence et de rapport cyclique variable). Les couches élaborées seront caractérisées d'un point de vue microstructural mais également du point de vue de leurs propriétés barrières (résistance à l'usure par des tests pion-disque et scratch-test et résistance à la corrosion par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et des essais au brouillard salin) et de conduction électrique (sonde à effet Hall ou sonde à 4 pointes). A l'issue de cette tâche, il est envisagé d'élaborer des couches d'alumines conductrices « modèles » qui serviront de démonstrateurs auprès des différents industriels du secteur de la connectique, en particulier ceux du consortium CMG (Alliance Electronique ACSIEL) avec qui nous sommes en relation sur ce sujet depuis février 2019.

La réussite de ce projet reposera sur une collaboration pluridisciplinaire entre différentes équipes internes à l'IJL. L'équipe *Matériaux Carbonés* est spécialisée dans la synthèse et la caractérisation des matériaux carbonés. En particulier, Claire Hérold (directrice de recherche au CNRS) et Sébastien Fontana (maître de conférences) apporteront leurs compétences et savoir-faire dans l'intercalation de particules carbonés dans les matériaux et dans la fonctionnalisation de surface de ces particules afin de les maintenir dispersées dans l'électrolyte. L'équipe *Surface et Interface : Réactivité Chimique des Matériaux* est spécialisée dans l'étude des phénomènes de corrosion d'alliages métalliques et de dégradation des céramiques. En particulier, Emmanuel Rocca et

Delphine Veys-Renaux (maîtres de conférences HDR), qui mènent également des recherches sur le procédé PEO, apporteront leur expertise dans la caractérisation de la résistance à la corrosion des couches d'oxydes PEO contenant des particules conductrices.

Le présent projet de recherche est d'ores et déjà en cours puisqu'il a été retenu par notre institut et le pôle de recherche M4²⁹ de l'UL pour l'attribution d'un contrat doctoral à la rentrée universitaire 2020. En novembre 2019, j'ai soumis le projet de recherche doctoral ECOLO-PEO³⁰ auprès de la région Grand Est pour participer au co-financement de ce contrat doctoral. En parallèle, et afin de venir en appui au futur doctorant, un contrat de recherche avec le CMG permettra le financement d'un stage de master dès 2021 sur cette thématique. Enfin, le projet CAMFRE³¹ porté par Gérard Henrion, actuellement en instance d'évaluation auprès de l'ANR et auquel je participe, doit également permettre d'animer scientifiquement cette nouvelle thématique de recherche dans les années à venir avec la collaboration nouvelle de plusieurs membres de l'équipe de recherche *Revêtements et Traitements de Surface* du laboratoire CIRIMAT³², particulièrement le professeur Laurent Arurault et les maîtres de conférences Jérôme Roche et Pascal Lenormand.

²⁹ M4 « Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique »

³⁰ ECOLO-PEO « Elaboration de Couches d'Oxyde conductrices Lors de l'Oxydation par Plasma Electrolitique »

³¹ CAMFRE « Croissance d'AluMine à Faible Résistivité Electrique par oxydation micro-arc », APP Générique ANR 2020

³² CIRIMAT : « Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux », Université Toulouse 3 Paul Sabatier, UMR 5085 CNRS, Equipe RTS « Revêtements et Traitements de Surface »

CHAPITRE 5

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

5.1. Publication

- P26** J. Martin, P. Haraux, V. Ntomprougkidis, S. Migot, S. Bruyère, G. Henrion, *Synthesis of metal oxide micro/nanoparticles by plasma electrolytic oxidation of aluminium and zirconium alloys*, Surface and Coatings Technology, en révision, (2020)
- P25** J. Martin, K. Akoda, V. Ntomprougkidis, O. Ferry, A. Maizeray, A. Bastien, P. Brenot, G. Ezo'o, G. Henrion, *Duplex surface treatment of metallic alloys combining cold spray and plasma electrolytic oxidation technologies*, Surface and Coatings Technology, 392, 125756 (10 pages), (2020), doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125756
- P24** J. Martin, A. Nominé, V. Ntomprougkidis, S. Migot, S. Bruyère, F. Soldera, T. Belmonte, G. Henrion, *Formation of a metastable nanostructured mullite during Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium in “soft” regime condition*, Materials & Design, 180, 107977, (2019), doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107977
- P23** V. Ntomprougkidis, J. Martin, A. Nominé, G. Henrion, *Sequential run of the PEO process with various pulsed bipolar current waveforms*, Surface and Coating Technology, 374, 713-724, (2019), doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.057
- P22** J. Martin, A.V. Nominé, J. Stef, A. Nominé, J.X. Zou, G. Henrion, T. Grosdidier, *The influence of metallurgical state of substrate on the efficiency of plasma electrolytic oxidation (PEO) process on magnesium alloy*, Materials & Design, 179, 107859, (2019) doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107859
- P21** J. Martin, A. Nominé, F. Brochard, J.-L. Briançon, C. Noël, T. Belmonte, T. Czerwiec, G. Henrion, *Delay in micro-discharge appearance during PEO of Al: Evidence of a mechanism of charge accumulation at the electrolyte/oxide interface*, Applied Surface Science, 410, 29-41, (2017), doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.088
- P20** J. Martin, A. Martinavicius, S. Bruyère, H. P. Van Landeghem, C. Gendarme, F. Danoix, R. Danoix, A. Redjaimia, T. Grosdidier, T. Czerwiec, *Multiscale analysis of an ODS FeAl40 intermetallic after plasma-assisted nitriding*, Journal of Alloys and Compounds, 683, 418-426, (2016), doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.119
- P19** A. Nominé, J. Martin, C. Noël, G. Henrion, T. Belmonte, I.V. Bardin, P. Lukeš, *Surface charge at the oxide/electrolyte interface: Toward optimization of electrolyte composition for treatment of Aluminum and Magnesium by Plasma Electrolytic Oxidation*, Langmuir, 32, 1405–1409, (2016), doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03873
- P18** M. Ponçot, J. Martin, S. Chaudemanche, J.P. Tinnes, O. Ferry, T. Schenk, D. Charpon, I. Royaud, P., A. Dahoun, P. Bourson, *Complementarities of high energy WAXS and Raman spectroscopy measurements to study the crystalline phase orientation in polypropylene blends during tensile test*, Polymer, 80, 27-37, (2015), doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.040

- P17** T. Belmonte, C. Noël, T. Gries, **J. Martin**, G. Henrion, *Optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasma jets*, *Plasma Sources Science Technology*, 24, 064003, (2015), doi.org/10.1088/0963-0252/24/6/064003
- P16** A. Nominé, **J. Martin**, G. Henrion, T. Belmonte, *Effect of cathodic micro-discharges on oxide growth during Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)*, *Surface and Coating Technology*, 269, 131-137, (2015), doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.076
- P15** **J. Martin**, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, T. Belmonte, *Influence of electrolyte ageing on the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium*, *Surface and Coating Technology*, 269, 36-46, (2015), doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.001
- P14** A. Nominé, **J. Martin**, C. Noël, I.V. Bardin, V.L. Kovalev, T. Belmonte, A.G. Rakoch, G. Henrion, *The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation process*, *Applied Physics Letters*, 104, 081603, (2014) doi.org/10.1063/1.4866425
- P13** I. Shchedrina, A.G. Rakoch, G. Henrion, **J. Martin**, *Non-destructive methods to control the properties of MAO coatings on the surface of 2024 aluminium alloy*, *Surface and Coatings Technology*, 238, 27-44, (2014), doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.032
- P12** D. Veys-Renaux, E. Rocca, **J. Martin**, G. Henrion, *Initial stages of AZ91 Mg alloy micro-arc anodizing: Growth mechanisms and effect on the corrosion resistance*, *Electrochimica Acta* 124, 30-45, (2014), doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.023
- P11** **J. Martin**, A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwiec, T. Belmonte, *Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium*, *Surface and Coatings Technology*, 221, 70-76, (2013) doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.029
- P10** **J. Martin**, M. Ponçot, J.M. Hiver, P. Bourson, A. Dahoun, *Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene : a global overview of microstructural deformation mechanisms*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 44, 776-784, (2013), doi.org/10.1002/jrs.4244
- P09** M. Ponçot, **J. Martin**, J.M. Hiver, D. Verchère, A. Dahoun, *Study of the dimensional instabilities of laminated polypropylene films during heating treatments*, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 3385–3395, (2012), doi.org/10.1002/app.36450
- P08** S. Chaudemanche, M. Ponçot, **J. Martin**, J.M. Hiver, P. Bourson, A. Dahoun, *Study, by Raman spectroscopy, of the microstructure evolution of isotactic polypropylene during tensile test and relaxation: measuring the chains orientation*, *American Institute of Physics-Conference Proceedings*, 1353, 815-819, (2011), doi.org/10.1063/1.3589616
- P07** M. Ponçot, **J. Martin**, A. Dahoun, J.M. Hiver, P. Bourson, D. Verchère, *Shrinkage study of polypropylene films laminated on steel - influence of the confirmation processes*, *American Institute of Physics-Conference Proceedings*, 1353, 744-749, (2011), doi.org/10.1063/1.3589604
- P06** **J. Martin**, M. Ponçot, P. Bourson, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Study of the crystalline phase orientation in uniaxially stretched polypropylene by Raman spectroscopy: validation and use of a time-resolved measurement method*, *Polymer Engineering and Science*, 51, 1607-1616, (2011), doi.org/10.1002/pen.21944

- P05** J. Martin, M. Ponçot, P. Bourson, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Real-time tracking of polypropylene deformation*, *Plastics Research on-line*, Society of Plastics Engineering, (2011), [10.2417/spepro.003627](https://doi.org/10.2417/spepro.003627)
- P04** J. Martin, S. Margueron, M. Fontana, M. Cochez, P. Bourson, *Study of the molecular orientation heterogeneity in polypropylene injection-molded parts by Raman spectroscopy*, *Polymer Engineering and Science*, 50, 138-143, (2009)
doi.org/10.1002/pen.21524
- P03** J. Martin, P. Bourson, A. Dahoun, J.M. Hiver, *The β -spherulite morphology of isotactic polypropylene investigated by Raman spectroscopy*, *Applied Spectroscopy*, 63, 1377-1381, (2009), doi.org/10.1366/000370209790109067
- P02** T. Czerwiec, A. Andrieux, T. Thiriet, J. Martin, S. Tsareva, G. Marcos, *Structuration de surfaces par traitements de diffusion*, *Traitements & Matériaux*, 442, 1-28, (2016)
- P01** J. Martin, A. Dahoun, P. Bourson, J.M. Hiver, *Etude de l'influence des paramètres d'extrusion sur la morphologie du polypropylène isotactique par spectroscopie Raman*, *Matériaux & Techniques*, 97, 273-280, (2009), [doi :10.1051/mattech/2009040](https://doi.org/10.1051/mattech/2009040)

5.2. Communication orale invitée

- O65** G. Henrion, A. Hamdan, A. Nominé, A. Melhem, H. Kabbara, Q. Gotlieb, C. Tusch, S. Cuynet, J. Martin, C. Noël, T. Belmonte, *Plasmas et interfaces : diagnostic plasma en milieu multiphasique*, 1^{er} Rencontres plasmas froids – lasers, Toulouse (France), (2019)
- O64** J. Martin, V. Ntomprougkidis, A. Nominé, C. Noël, T. Belmonte, G. Henrion, *New insights into the electrical management of the PEO process with emphasis on energy saving*, 12th Asian European Plasma Surface Engineering (AEPSE), Jeju Island (Corée du Sud), (2019)
- O63** G. Henrion, V. Ntomprougkidis, J. Martin, A. Nominé, C. Noël, T. Belmonte, *Electrical sequencing to improve the plasma electrolytic processing of aluminium alloys*, 7th Int. Conf. on Advanced Plasma Technologies (ICAPT), Hue (Vietnam), (2019)
- O62** G. Henrion, J. Martin, V. Ntomprougkidis, C. Noël, A. Nominé, T. Belmonte, *What can we learn from plasma diagnostics of the PEO processing of light metallic alloys*, 25th Congress of Int. Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Xi'an (China), (2018)
- O61** G. Henrion, J. Martin, A. Nominé, C. Noël, T. Belmonte, *Oxydation micro-arcs : que recèlent les micro-décharges ?* Journée technique SGO-SST (Société Suisse de Traitement de surface), Bienne (Suisse), (2017)
- O60** G. Henrion, A. Nominé, J. Martin, C. Noël, T. Belmonte, *How investigation of the micro-discharges can help understanding what is going on during the plasma electrolytic oxidation process*, 6th Int. Conf. on Advanced Plasma Technologies (ICAPT), Siem Reap (Cambodge), (2016)
- O59** G. Henrion, A. Nominé, S.C. Troughton, J. Martin, A.V. Nominé, T.W. Clyne, T. Belmonte, *High time-resolution optical investigations of PEO discharges: towards a better understanding of what is going on during plasma electrolytic oxidation of light alloys*, 19th Int. summer school on Vacuum, Electron, and Ion Technology (VEIT), Sozopol (Bulgarie), (2015)

- O58** [J. Martin](#), A. Nominé, G. Henrion, T. Belmonte, *Innovative ceramic coatings on light-weight metallic alloys elaborated by the Plasma Electrolytic Oxidation process*, 1st China-France Workshop on Advanced Materials (CFWAM), Wuhan (Chine), (2014)
- O57** [G. Henrion](#), A. Melhem, [J. Martin](#), T. Czerwicz, T. Duchanoy, F. Brochard, J.L. Briançon, T. Belmonte, *Effect of geometrical and electrical parameters on the plasma electrolytic oxidation processing of aluminium alloys*, 12th European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT), Montpellier (France), (2011)
- O56** [M. Ponçot](#), [J. Martin](#), J.M. Hiver, A. Dahoun, M. Doux, D. Verchère, *A new method to evaluate the thermal stability of multimaterials during the ED-paint process*, 5th European Congress on Computational Mechanics (ECCM), Paris (France), (2010)
- O55** [J. Martin](#), G. Marcos, J. Dulcy, T. Grosdidier, T. Czerwicz, *Structuration de surface d'un alliage métallique léger par nitruration sélective assistée plasma*, 46^{ème} congrès annuel de l'A3TS, Lille (France), (2019)

5.3. Communication orale

- O54** [V. Ntomprougkidis](#), [J. Martin](#), I.V. Bardin, A. Nominé, C. Noël, G. Henrion, *Internal micro-discharges during the Plasma Electrolytic Oxidation process: evidence and effect on the coating formation*, 1st Plasma Thin Film International Union Meeting (PLATHINIUM), Antibes (France), (2019)
- O53** [G. Marcos](#), A. Pavlik, J. Vincent, M. Coulibaly, [J. Martin](#), S. Philippon, T. Czerwicz, *Plasma-assisted patterning on metal surfaces for tribological applications*, 1st Plasma Thin Film International Union Meeting (PLATHINIUM), Antibes (France), (2019)
- O52** [J. Martin](#), A.V. Nominé, J. Stef, A. Nominé, J.X. Zou, G. Henrion, T. Grosdidier, *Influence of the metallurgical state of a magnesium alloy substrate on the efficiency of the PEO process*, 33rd Int. Conf. on Surface Modification Technologies (SMT), Naples (Italie), (2019)
- O51** [T. Czerwicz](#), F. Laourine, J. Kadoc, [J. Martin](#), A. Trigi, J. Schmitt, G. Marcos, *How to make diffusion treatments of metallic materials more scientifically attractive?*, 10th EEIGM Int. Conf. on Advanced Materials Research (AMR), Moscou (Russie), (2019)
- O50** [V. Ntomprougkidis](#), [J. Martin](#), A. Nominé, C. Noël, G. Henrion, *Sequential run of the PEO process with various current waveforms*, 16th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), (2018)
- O49** [J. Martin](#), P. François, G. Marcos, S. Allain, T. Czerwicz, *On the uplift phenomena induced by plasma assisted nitriding of the lightweight intermetallic FeAl40 Grade 3 alloy*, 16th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), (2018)
- O48** [J. Martin](#), A. Nominé, J. Ghanbaja, S. Bruyère, C. Noël, T. Belmonte, G. Henrion, *Growth of a nono-structured coating during plasma electrolytic oxidation of Al in « soft »-regime condition*, 32th Int. Conf. on Surface Modification Technologies (SMT), San Sebastian (Espagne), (2018)
- O47** [V. Ntomprougkidis](#), [J. Martin](#), A. Nominé, G. Henrion, *PEO processing with sequential bipolar pulsed current waveforms*, 3rd Russian Scientific Forum – Science of the future, Nijni Novgorod (Russie), (2017)

- O46** [P. Bourson](#), D. Chapron, M. Veitmann, E. Dropsit, S. Saidi, S. Ogier, N. Brun, M. Ponçot, I. Royaud, A. Dahoun, [J. Martin](#), A. Durand, S. Hoppe, M.C. Chevrel, J. Guilment, N. Dupont, S. Devisme, S. Bizet, *Real time measurements of polymer properties by Raman spectroscopy*, FACSS-SCIX, Reno (USA), (2017)
- O45** [J. Martin](#), A. Nominé, V. Ntomprougkidis, C. Noël, T. Belmonte, T. Czerwicz, G. Henrion, *A possible explanation for the delay in micro-discharges appearance during PEO of Al*, Europ. Congress and Exhib. on Adv. Mater. & Process. (EUROMAT), Thessalonique (Grèce), (2017)
- O44** [J. Martin](#), A. Nominé, V. Ntomprougkidis, T. Czerwicz, T. Belmonte, G. Henrion, *Electrical management of the PEO process of Al to produce hard and thick α -alumina coatings*, 2nd International Conference on Structural Integrity (ICSI), Funchal (Portugal), (2017)
- O43** [J. Martin](#), A. Nominé, C. Noël, T. Czerwicz, T. Belmonte, G. Henrion, *Why is there a delay in micro-discharges breakdown during Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium?*, 31th Int. Conf. on Surface Modification Technologies (SMT), Mons (Belgique), (2017)
- O42** [A. Nominé](#), S. Troughton, A.V. Nominé, G. Henrion, [J. Martin](#), T.W. Clyne, *What is the energy really used for during the plasma electrolytic oxidation processing of aluminium?*, Anodize it!, Toulouse (France), (2017)
- O41** [A. Nominé](#), [J. Martin](#), J. Ghanbaja, S. Bruyère, C. Noël, T. Belmonte, G. Henrion, *Growth of nanostructured oxide coating by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)*, 15th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), (2016)
- O40** [J. Martin](#), A. Nominé, T. Czerwicz, G. Henrion, T. Belmonte, *Mechanism of charge accumulation during PEO of aluminium*, 5th Int. Conf. Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surface, Kostroma (Russia), (2016)
- O39** [J. Martin](#), A. Martinavicius, S. Bruyère, H.P. Van Landeghem, F. Danoix, R. Danoix, T. Grosdidier, T. Czerwicz, *Plasma-assisted nitriding of the FeAl40 Grade3 intermetallic alloy*, 43th Int. Conf. on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), San Diego C.A. (USA), (2016)
- O38** [A. Nominé](#), [J. Martin](#), J. Ghanbaja, T. Belmonte, G. Henrion, *Growth of Al₂O₃ / SiO₂ nanocomposite by plasma electrolytic oxidation*, 43th Int. Conf. on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), San Diego C.A. (USA), (2016)
- O37** [A. Nominé](#), S.C. Troughton, C. Noël, A.V. Nominé, G. Henrion, T. Belmonte, [J. Martin](#), T.W. Clyne, *Coupled OES and high speed video investigations of discharges during the plasma electrolytic oxidation process*, 20th Int. Colloquium on Plasma Processes (CIP), Saint Etienne (France), (2015)
- O36** [J. Martin](#), A. Nominé, A. Melhem, G. Henrion, T. Czerwicz, T. Belmonte, *Study of the micro-discharge ignition delay during the (AC)-Plasma Electrolytic Oxidation process of aluminium*, 29th Int. Conf. on Surface Modification Technologies (SMT), Copenhagen (Danemark), (2015)
- O35** [A. Nominé](#), G. Henrion, T. Belmonte, T.W. Clyne, A.V. Nominé, S.C. Troughton, N.S.J. Braithwaite, [J. Martin](#), C. Noël, *Micro-discharges in aqueous electrolytic media : the case of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)*, 2nd Annual Meeting of COST Action TD1208 "Electrical Discharges with liquids for Future Application", Barcelone (Espagne), (2015)

- O34** [A. Nominé](#), [J. Martin](#), G. Henrion, T. Belmonte, C. Noël, J. Ghanbaja, S. Migot, T.W. Clyne, *Plasma Electrolytic Oxidation : From coating growth to physics of plasma in liquids*, 2015 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco (USA), (2015)
- O33** [J. Martin](#), A. Nominé, G. Henrion, T. Belmonte, *Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium alloys to produce hard and thick α -alumina coatings*, 39th Int. Conf. and expo. on Advanced Ceramics and Composites (ICACC), Daytona Beach (USA), (2015)
- O32** [A. Nominé](#), [J. Martin](#), C. Noël, J. Ghanbaja, S. Migot, F. Soldera, G. Henrion, T. Belmonte, *Combined characterization of micro-discharges and oxide layers grown by Plasma Electrolytic Oxidation*, Kick-off Meeting of COST Action TD1208 “Electrical Discharges with liquids for Future Application”, Bochum (Allemagne), (2014)
- O31** [A. Nominé](#), G. Henrion, [J. Martin](#), C. Noël, T. Belmonte, I.V. Bardin, *Anodic and cathodic micro-discharges monitoring for a better understanding of the plasma electrolytic oxidation (PEO) process*, 16th Int. Conf. on Thin Film (ICTF), Dubrovnik (Croatie), (2014)
- O30** [J. Martin](#), A. Nominé, G. Henrion, C. Noël, J.L. Briançon, F. Brochard, T. Belmonte, *Influence of the current waveform on the micro-discharge appearance in the Plasma Electrolytic Oxidation process*, 14th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), (2014)
- O29** [J. Martin](#), M. Ponçot, J.M. Hiver, A. Dahoun, P. Bourson, *Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of semi-crystalline polymers*, Europ. Congress and Exhibition on Advanced Mater. And Process. (EUROMAT), Séville (Espagne), (2013)
- O28** [J. Martin](#), A. Nominé, I. Shchedrina, A.G. Rakoch, G. Henrion, T. Czerwiec, T. Belmonte, *Effects of some electrical parameters on the efficiency of the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium alloys*, Europ. Congress and Exhibition on Adv. Mater. And Process. (EUROMAT), Séville (Espagne), (2013)
- O27** [I. Shchedrina](#), G. Henrion, [J. Martin](#), D. Veys-Renaux, T. Czerwiec, T. Belmonte, *Influence of the electrolyte composition on the oxide layers grown on Mg alloy by the plasma electrolytic oxidation process*, 19th Int. Vacuum Congress. (IVC) Paris (France), (2013)
- O26** [J. Martin](#), A. Nominé, I. Shchedrina, A.G. Rakoch, G. Henrion, T. Czerwiec, T. Belmonte, *Effects of some electrical parameters on the efficiency of the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium alloys*, 7th EEIGM Int. Conf. on Advanced Materials Research (AMR), Lulea (Suède), (2013)
- O25** [J. Martin](#), A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwiec, T. Belmonte, *Effects of some electrical parameters on the plasma electrolytic oxidation of aluminium*, 26th Int. Conf. on Surface Modification Technologies (SMT), Ecully (France), (2012)
- O24** [G. Henrion](#), A.Melhem, T. Czerwiec, [J. Martin](#), J.L. Briançon, F. Brochard, T. Belmonte, *High-speed video investigation of the plasma electrolytic oxidation process: breakdown and growth mechanisms*, 13th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), (2012)

- O23** A.G. Rakoch, G. Henrion, V.L. Kovalev, A. Nominé, **J. Martin**, I.V. Bardin, *Study of the growth kinetics, microhardness and morphology of PEO coatings formed on Al 2024 alloy in alkaline-silicate electrolyte using different current waveforms*, 13th Int. Conf. Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), (2012)
- O22** **J. Martin**, A. Nominé, A. Melhem, G. Henrion, T. Duchanoy, T. Belmonte, T. Czerwicz, *Plasma Electrolytic Oxidation process to improve the surface properties of valve metals*, 6th EEIGM Int. Conf. on Advanced Materials Research (AMR), Nancy (France), (2011)
- O21** A. Melhem, T. Duchanoy, **J. Martin**, T. Czerwicz, G. Henrion, T. Belmonte, *Effect of process parameters on the oxide layer characteristics in plasma electrolytic oxidation of aluminum alloys*, 5th Int. Conf. on Innovations in Thin Films Processing and Characterization (ITFPC), Nancy (France), (2011)
- O20** G. Henrion, A. Melhem, **J. Martin**, T. Duchanoy, T. Czerwicz, T. Belmonte, *Effect of some process parameters on the resulting characteristics of oxide layers grown by the Plasma Electrolytic Oxidation process*, 10th Brazilian Meeting of the Material Research Society (MRS), Gramado (Brésil), (2011)
- O19** D. Duday, A. Melhem, V. Khetan, B. Girault, **J. Martin**, T. Czerwicz, N. Valle, T. Belmonte, G. Henrion, P. Choquet, *An overview on cold plasma processes to improve iron aluminide properties*, Congress FeAl 2011, Lanzarote (Iles Canaries), (2011)
- O18** P. Bourson, **J. Martin**, M. Ponçot, S. Chaudemanche, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Real time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene*, European Polymer Congress, Grenade (Espagne), (2011)
- O17** A. Melhem, G. henrion, T. Czerwicz, **J. Martin**, J.L. Briançon, F. Brochard, T. Belmonte, *Diagnostic of the plasma electrolytic oxidation process of aluminium by fast video imaging*, 18th Int. Colloquium on Plasma Processes (CIP), Nantes (France), (2011)
- O16** M. Ponçot, **J. Martin**, A. Dahoun, J.M. Hiver, P. Bourson, D. Verchère, *Shrinkage study of polypropylene films laminated on steel-influence of the conformation processes*, 14th Int. ESAFORM Conf. on Material Forming, Belfast (Irlande), (2011)
- O15** S. Chaudemanche, M. Ponçot, **J. Martin**, J.M. Hiver, P. Bourson, A. Dahoun, *Study by Raman Spectroscopy, of the microstructure evolution of isotactic polypropylene during tensile test and relaxation: measuring the chains orientation*, 14th Int. ESAFORM Conf. on Material Forming, Belfast (Irlande), (2011)
- O14** A. Melhem, G. Henrion, T. Czerwicz, **J. Martin**, F. Brochard, J.L. Briançon, T. Belmonte, *Changes induced by the process parameters in the oxide layers grown by PEO onto Al and Mg alloys*, 12th Int. Conf. Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), (2010)
- O13** **J. Martin**, P. Bourson, M. Fontana, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Study of the polypropylene deformation by Raman spectroscopy*, 17th Int. Conf. PolyChar (World Forum on Advanced Materials), Rouen (France), (2009)
- O12** M. Fontana, P. Bourson, I. Durickovic, **J. Martin**, M. Marchetti, R. Claverie, *Raman sensors: interests and applications*, 21th Int. Measurements Conference (IMEKO), Lisbonne (Portugal), (2009)

- O11** [P. Bourson](#), M. Fontana, [J. Martin](#), S. Margueron, T. Kauffmann, M. Marchetti, R. Claverie, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Raman sensors: interests and applications*, 5th Int. Conf. on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS), Melbourne (Australie), (2009)
- O10** [J. Martin](#), P. Bourson, M. Fontana, J.M. Chassot, R. Claverie, J.L. Terzi, F. Fradet, *La spectroscopie Raman pour le contrôle non-destructif de polymères au cours de leur mise en forme*, 9^{ème} Colloque Int. Francophone Contrôle et Mesures Optiques pour l'Industrie (CMOI), Nantes (France), (2008)
- O09** [T. Czerwiec](#), H. Michel, G. Geandin, [J. Martin](#), L. Hericher, *Plasma assisted nitriding of FeAl40 grade 3 intermetallic alloy*, 11th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), (2006)
- O08** [G. Henrion](#), V. Ntomprougkidis, [J. Martin](#), A. Nominé, C. Noël, *Oxydation micro-arc séquentielle à courant bipolaire variable*, 5^{ème} Colloque Matériaux, Strasbourg (France), (2018)
- O07** [A. Nominé](#), G. Henrion, [J. Martin](#), C. Noel, I.V. Bardin, P. Lukes, T. Belmonte, *Effets de charge à l'interface oxyde/électrolyte dans le procédé d'oxydation par plasma électrolytique*, 13^{ème} Colloque sur les Arcs Electriques (CAE XIII) et 3^{ème} Workshop Arcs et Contacts Electriques (ACE 2017), Nancy (France), (2017)
- O06** [A. Melhem](#), S. Bardin, F. Brochard, J-L Briançon, G. Henrion, T. Czerwiec, [J. Martin](#), J. Bougdira, T. Belmonte, *Analyse Automatisée de Films Vidéo Rapide : Application à Deux Situations Rencontrées en Physique des Plasmas*, 12^{ème} congrès de la Division Plasmas de la Société Française de Physique, Orléans (France), (2012)
- O05** [J. Martin](#), M. Ponçot, P. Bourson, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Caractérisation microstructurale in situ de la déformation uniaxiale du polypropylène par spectroscopie Raman*, 3^{ème} Colloque Matériaux, Nantes (France), (2010)
- O04** [J. Martin](#), P. Bourson, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Etude de la déformation du polypropylène par spectroscopie Raman*, 22^{ème} congrès du groupement français de la DEformation des POLymères Solides (DEPOS), La Colle-sur-Loup (France), (2009)
- O03** [J. Martin](#), P. Bourson, M. Fontana, A. Dahoun, J.M. Hiver, *La spectroscopie Raman pour la caractérisation microstructurale non destructive de polymères semi-cristallins*, Colloque National de Association pour l'Etude et l'Application des Matériaux Polymères et composites en Lorraine (APOLLOR), Nancy (France), (2009)
- O02** [M. Ponçot](#), [J. Martin](#), J.M. Hiver, A. Dahoun, P. Bourson, O. Godard, *Mécanismes de déformation plastique en traction et cisaillement de PET amorphe extrudé*, Colloque National de Association pour l'Etude et l'Application des Matériaux Polymères et composites en Lorraine (APOLLOR), Nancy (France), (2009)
- O01** [J. Martin](#), P. Bourson, M. Cochez, J.L. Terzi, F. Fradet, S. Margueron, M. Fontana, *Résolution par spectroscopie Raman de la structure coeur / peau développée lors de l'injection-moulage de polymères semi-cristallins*, 14^{ème} journées du Groupement Français de Spectroscopie Vibrationnelle (GFSV), Lyon (France), (2007)

5.4. Communication par affiche

- A24** C. Djerroud, F. Brochard, J. Moritz, E. Faudot, G. Marcos, J. Martin, L. Poucques, *Mechanisms and dynamics of unipolar arcs*, 17th Int. Conf. on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, Eindhoven (Pays-Bas), (2019)
- A23** J. Martin, A. Nominé, G. Henrion, T. Belmonte, *Electrolyte ageing: does it matter in the plasma electrolytic oxidation process?*, Anodize it!, Toulouse (France), (2017)
- A22** A. Nominé, S.C. Troughton, A.V. Nominé, J. Martin, I.V. Bardin, P. Lukes, T.W. Clyne, G. Henrion, T. Belmonte, *Cathodic discharges in plasma electrolytic oxidation: influence of frequency and electrolyte composition*, 43rd Int. Conf. Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), San Diego (USA), (2016)
- A21** A. Nominé, G. Henrion, J. Martin, J. Ghanbaja, T. Belmonte, *Study of the transition from arc to soft regime in the plasma electrolytic oxidation process*, 15th Int. Conf. Innovation in Thin Film Processing and Characterization (ITFPC), Nancy (France), (2015)
- A20** J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, T. Belmonte, *Evidence of the electrolyte aging in the Plasma Electrolytic Oxidation process and its effects on the micro-discharges and the elaborated coatings*, 14th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, (Allemagne), (2014)
- A19** J. Martin, G. Henrion, C. Noël, T. Belmonte, *Cathodic micro-discharges and combined breakdown regime in PEO process*, 14th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, (Allemagne), (2014)
- A18** A. Nominé, J. Martin, C. Noël, G. Henrion, T. Belmonte, I.V. Bardin, *Influence of electrolyte composition on the behaviour of micro-discharges during Plasma Electrolytic Oxidation*, The XXII Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG), Greifswald (Allemagne), (2014)
- A17** J. Martin, A. Nominé, A.G. Rakoch, G. Henrion, T. Czerwicz, T. Belmonte, *Effects of some electrical parameters on the efficiency of the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium alloys*, 19th Int. Vacuum Congress. (IVC), Paris (France), (2013)
- A16** A. Nominé, J. Martin, C. Noël, I.V. Bardin, V.L. Kovalev, T. Belmonte, A.G. Rakoch, G. Henrion, *Optical characterization of plasma micro-discharges during Plasma Electrolytic Oxidation of magnesium*, 31th Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), Grenade (France), (2013)
- A15** J. Martin, A. Melhem, T. Duchanoy, G. Henrion, T. Czerwicz, A. Nominé, T. Belmonte, *Influence of the current pulse frequency on both the micro-discharges and the processed materials during the plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys*, 13th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, (Allemagne), (2012)
- A14** I. Shchedrina, T. Toll-Duchanoy, G. Henrion, A. Nominé, J. Martin, T. Czerwicz, A.G. Rakoch, T. Belmonte, *Influence of the anodic current pulse density on the oxide layers grown on Al 2024 by the plasma electrolytic oxidation process*, 13th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, (Allemagne), (2012)

- A13** [M. Ponçot](#), [J. Martin](#), S. Chaudemanche, P. Bourson, A. Dahoun, *Investigation of the plastic deformation micromechanisms of polymers by using Raman micro-spectroscopy*, 15th Int. Conf. on Deformation, Yield and Fracture of Polymers (DYFP), Kerkrade (Pays-Bas), (2012)
- A12** [P. Bourson](#), A. Dahoun, [J. Martin](#), M. Poncot, S. Chaudemanche, *Real-time Raman spectroscopy measurements to study the molecular orientation of isotactic polypropylene*, 38th Annual Meeting of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies, Reno (Etats-Unis), (2011)
- A11** [A. Melhem](#), [J. Martin](#), F. Brochard, T. Czerwicz, J.L. Briançon, G. Henrion, T. Belmonte, *Fast video imaging investigation of the plasma electrolytic oxidation process*, Int. Conf. on Plasma Diagnostic, Pont-à-Mousson (France), (2010)
- A10** [J. Martin](#), P. Bourson, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Study of the crystalline phase orientation in polypropylene by Raman spectroscopy measurements: post mortem and in situ measurements*, 14th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers (DYFP), Kerkrade (Pays-Bas), (2009)
- A09** [J. Martin](#), P. Bourson, M. Cochez, J.L. Terzi, F. Fradet, S. Margueron, M. Fontana, *Study of the molecular orientation heterogeneity in polypropylene injection-molded parts by Raman spectroscopy: influence of shear stress at the wall of the mold*, Int. Symposium on shear behavior and mechanisms in materials plasticity (SHEAR), Nancy (France), (2007)
- A08** [J. Martin](#), P. Bourson, M. Cochez, J.L. Terzi, F. Fradet, S. Margueron, M. Fontana, *Discrimination of skin-core heterogeneity in injection-moulded iPP by Raman spectroscopy*, 12th Int. Conf. on Phonon Scattering in Condensed Matter, (PHONONS), Paris (France), (2007)
- A07** [J. Martin](#), P. Bourson, M. Cochez, J.L. Terzi, F. Fradet, S. Margueron, M. Fontana, *Discrimination of skin-core heterogeneity in injection-moulded isotactic polypropylene by Raman spectroscopy*, 3rd Franco-Russian Conf. on Materials (NAMES), Metz (France), (2007)
- A06** [G. Henrion](#), A. Nominé, S.C. Troughton, [J. Martin](#), C. Noël, A.V. Nominé, T. Belmonte, T.W. Clyne, *Etude spectroscopique et par vidéo rapide des micro-décharges inhérentes au procédé d'oxydation par plasma électrolytique*, 14^{ème} Congrès de la Division Plasma de la Société Française de Physique, Nancy (France), (2016)
- A05** [J. Martin](#), P. Bourson, M. Fontana, J.M. Chassot, R. Claverie, A. Dahoun, J.M. Hiver, *La spectroscopie Raman pour le contrôle non-destructif de polymères semi-cristallins au cours de leur mise en forme et de leur déformation*, 11^{ème} Journées de la Matière Condensée (JMC), Strasbourg (France), (2008)
- A04** [J. Martin](#), P. Bourson, M. Cochez, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Suivi par spectroscopie Raman de l'évolution morphologique du polypropylène isotactique étiré uniaxialement*, 11^{ème} Journées de la Matière Condensée (JMC), Strasbourg (France), (2008)
- A03** [J. Martin](#), M. Poncot, P. Bourson, M. Cochez, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Etude du développement de l'orientation moléculaire dans le polypropylène isotactique étiré uniaxialement : Résultats WAXS et spectroscopie Raman*, Colloque Nationale Plasticité, Nancy (France), (2008)

A02 [J. Martin](#), P. Bourson, M. Cochez, A. Dahoun, J.M. Hiver, *Mesures par spectroscopie Raman du développement de l'orientation moléculaire dans le polypropylène isotactique étiré uniaxialement*, 15^{ème} journées du Groupement Français de Spectroscopie Vibrationnelle (GFSV), Toulouse (France), (2008)

A01 [T. Czerwiec](#), G. Geandin, [J. Martin](#), H. Michel, *Nitruration assistée par plasma de l'alliage FeAl40 grade 3*, 2^{ème} Colloque Matériaux, Dijon (France), (2006)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics vol.1 : Crystal Structure, Morphology, Defect*, Academic Press, New York, (1976)
- [2] J. Schultz, *Polymer Material Science*, Printice-Hall, Englewood Cliffs, (1974)
- [3] L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers : Kinetics and Mechanisms*, Cambridge University Press, Cambridge, (2004)
- [4] C. G'Sell, A. Dahoun, *Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation*, *Materials Science and Engineering*, 175, 183-199, (1994)
- [5] J.M. Haudin, B. Escaig, C. G'Sell, *Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials*, Les Editions de Physique, Les Ullis, (1982)
- [6] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, *Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking*, *International Journal of Solids and Structures*, 39, 3857-3872, (2002)
- [7] F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell, J.M. Hiver, *Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene*, *Polymer*, 47, 4387-4399, (2006)
- [8] M. Ponçot, F. Addiego, A. Dahoun, *True intrinsic mechanical behaviour of semi-crystalline and amorphous polymers: Influences of volume deformation and cavities shape*, *International Journal of Plasticity*, 40, 126-139, (2013)
- [9] F.J. Padden, H.D. Keith, *Spherulitic crystallization in polypropylene*, *Journal of Applied Physics*, 44, 4674-4679, (1973)
- [10] D.R. Norton, A. Keller, *The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene*, *Polymer*, 26, 704-716, (1985)
- [11] D.C. Basset, R.H. Olley, *On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites*, *Polymer*, 25, 935-943, (1984)
- [12] R. Séguéla, *On the strain-induced crystalline phase changes in semi-crystalline polymers: mechanisms and incidence on the mechanical properties*, *Polymer Reviews*, 45, 263-287, (2005)
- [13] C. G'Sell, A. Dahoun, V. Favier, J.M. Hiver, M.J. Philippe, G.R. Canova, *Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation*, *Polymer Engineering and Science*, 37, 1702-1711, (1997)
- [14] L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Method in Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York, (1969)
- [15] R.J. Samuels, *Morphology of deformed polypropylene. Quantitative relations by combined X-ray, optical and sonic methods*, *Journal of Polymer Science*, 3, 1741-1763, (1964)
- [16] G. Farrow, *The measurement of crystallinity in polypropylene fibres by X-ray diffraction*, *Polymer*, 2, 409-417, (1961)
- [17] Z. Bartczak, A. Galeski, A.S. Argon, R.E. Cohen, *On the plastic deformation of amorphous component in semicrystalline polymers*, *Polymer*, 37, 2113-2123, (1996)

- [18] A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.G. Gryte, *Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in temperature gradient*, Journal of Polymer Science, 15, 641-656, (1977)
- [19] E.J. Addink, J. Beintema, *Polymorphism of crystalline polypropylene*, Polymer, 2, 185-193, (1961)
- [20] G.V. Fraser, P.J. Hendra, D.S. Watson, M.J. Gall, H.A. Willis, M.E.A. Cudby, *The vibrational spectrum of polypropylene*, Spectrochimica Acta, 29, 1525-1533, (1973)
- [21] M. Arruebarrena de Baez, P.J. Hendra, M. Judkins, *The Raman spectra of oriented isotactic polypropylene*, Spectrochimica Acta, 51, 2117-2124, (1995)
- [22] R.M. Khafagy, *In situ FT-Raman spectroscopic study of the conformational changes occurring in isotactic polypropylene during its melting and crystallization processes*, Journal of Polymer Science, Polymer Physics, 44, 2173-2182, (2006)
- [23] J.F. Agassant, P. Avenas, J.Ph. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, *La Mise en Forme des Matières Plastiques*, Lavoisier Tec & Doc, Paris, (1996)
- [24] M. Fujiyama, T. Wakino, Y. Kawasaki, *Structure of skin layer in injection-molded polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 35, 29-49, (1988)
- [25] S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, P. Jershow, W. Geymayer, E. Ingolic, *On the kinetics of shear induced crystallization in polypropylene*, International Polymer Processing, 10, 236-244, (1993)
- [26] G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, J.A. Kornfield, *Shear-induced crystallization in isotactic polypropylene. Part 1. Correspondence between in situ rheo optic and ex situ structure determination*, Macromolecules, 32, 7537-7547, (1999)
- [27] N. Brun, *Contrôle avancé de production de polystyrène par spectroscopie Raman*, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, (2013)
- [28] R. Jumeau, *Contrôle avancé de production de polyéthylène par spectroscopie Raman*, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, (2013)
- [29] S.J. Abbott, P.H. Gaskell, *Mass production of bio-inspired structured surfaces*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 221, 1181-1191, (2007)
- [30] Y. Xia, D. Qin, Y. Yin, *Surface patterning and its application in wetting/dewetting studies*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 6, 54-64, (2001)
- [31] M. Ma, R.M. Hill, *Superhydrophobic surfaces*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 11, 193-202, (2006)
- [32] D. Marchetto, A. Rota, L. Calabri, G.C. Gazzadi, C. Menozzi, S. Valeri, *Hydrophobic effect of surface patterning on Si surface*, Wear, 268, 488-492, (2010)
- [33] B. Bhushan, Y.C. Jung, *Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion and drag reduction*, Progress in Materials Science, 56, 1-108, (2011)
- [34] M.J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg, *Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery?*, Nature Reviews Materials, 1, 1-15, (2016)
- [35] T. Kim, R. Shin, M. Jung, J. Lee, C. Park, S. Kang, *Drag reduction using metallic engineered surfaces with highly ordered hierarchical topographies: nanostructures on micro-riblets*, Applied Surface Science, 367, 147-152, (2016)

- [36] S. Tawfick, M. De Volder, D. Copic, S.J. Park, C.R. Oliver, E.S. Polsen, M.J. Roberts, A.J. Hart, *Engineering of micro- and nanostructured surfaces with anisotropic geometries and properties*, *Advanced Materials*, 2, 1628-1674, (2012)
- [37] L. Galda, J. Sep, S. Prucnal, *The effect of dimples geometry in the sliding surface on the tribological properties under starved lubrication conditions*, *Tribology International*, 99, 77–84, (2016)
- [38] K.H. Zum Gahr, M. Mathieu, B. Brylka, *Friction control by surface engineering of ceramic sliding pairs in water*, *Wear*, 263, 920-929, (2007)
- [39] H.A. Abdel-Aal, *Functional surfaces for tribological applications: inspiration and design*, *Surface Topography: Metrology and Properties*, 4, 043001, (2016)
- [40] G. Liang, I. Mudawar, *Review of pool boiling enhancement by surface modification*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 128, 892-933, (2019)
- [41] D. Attinger, C. Frankiewicz, A.R. Betz, T.M. Schutzius, R. Ganguly, A. Das, C.J. Kim, C.M. Megaridis, *Surface engineering for phase change heat transfer: a review*, *MRS Energy & Sustainability*, 1, 1-40, (2014)
- [42] H.J. Cho, D.J. Preston, Y. Zhu, E.N. Wang, *Nanoengineered materials for liquid-vapour phase-change heat transfer*, *Nature Reviews Materials* 2, 216092, (2016)
- [43] C.J. Kang, S.C. Park, *Semiconductor patterning technologies for nano devices*, *Current Applied Physics*, 8, 656-658, (2008)
- [44] I. Etsion, *State of the art in laser surface texturing*, *Journal of Tribology*, 127, 248-253, (2005)
- [45] T. Czerwiec, G. Marcos, T. Thiriet, Y. Guo, T. Belmonte, *Austenitic stainless steel patterning by plasma assisted diffusion treatments*, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 5, 012012, (2009)
- [46] G. Marcos, S. Guilet, F. Cleymand, T. Thiriet, T. Czerwiec, *Stainless steel patterning by combination of micro-patterning and driven strain produced by plasma assisted nitriding*, *Surface and Coatings Technology*, 205, S275–S279, (2011)
- [47] T. Czerwiec, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel, *Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys*, *Plasma Processes and Polymers*, 6, 401-409, (2009)
- [48] M. Adjemout, A. Andrieux, J. Bouyer, N. Brunetière, G. Marcos, T. Czerwiec, *Influence of the real dimple shape on the performance of a textured mechanical seal*, *Tribology International*, 115, 409-416, (2017)
- [49] A. Pavlik, G. Marcos, M. Coulibaly, J. Vincent, T. Czerwiec, S. Philippon, *Improving the surface durability of patterned AISI 316LM steels by nitriding treatment for dry friction sliding*, *Tribology International* 146, 106232, (2020)
- [50] M.A. Munoz-Morris, C. Garcia Oca, D.G. Morris, *Microstructure and room temperature strength of Fe-40Al containing nanocrystalline oxide particles*, *Acta Materialia*, 51, 5187-5197, (2003)
- [51] F. Moret, R. Baccino, P. Martel, L. Guetaz, *Properties and applications of B2-FeAl intermetallic alloys*, *Journal de Physique IV*, 6, 281-289, (1996)

- [52] S. Revol, R. Baccino, F. Moret, *Industrial Applications of FeAl40Grade3, a high specific properties Iron Aluminides*, Dans *Intermetallics and Superalloys*, D.G. Morris, S. Naka, P. Caron, Wiley-VCH, Weinheim, (2000)
- [53] M.A.J. Somers, E.J. Mittemeijer, *Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26, 57-74, (1995)
- [54] E.J. Mittemeijer, M.A.J. Somers, *Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding*, *Surface Engineering*, 13, 483-497, (1997)
- [55] S.S. Hosmani, R.E. Schacherl, L.L. Dobrzynska, E.J. Mittemeijer, *The nitrogen-absorption isotherm for Fe-21.5 at.% Cr alloy: dependence of excess nitrogen uptake on precipitation morphology*, *Philosophical Magazine*, 88, 2411-2426, (2008)
- [56] R.E. Schacherl, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer, *The nitriding kinetics of iron-chromium alloys; the role of excess nitrogen: Experiments and modelling*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35, 3387-3398, (2004)
- [57] S.S. Hosmani, R.E. Schacherl, E.J. Mittemeijer, *Nitriding behavior of Fe4wt%V and Fe-2wt%V alloys*, *Acta Materialia*, 53, 2069-2079, (2005)
- [58] T. Czerwicz, N. Renevier, H. Michel, *Low-temperature plasma-assisted nitriding*, *Surface and Coatings Technology*, 131, 267-277, (2000)
- [59] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, J. Talbot, A. Michel, J. Bernard, *Métallurgie : Du minerai au matériau*, Collection Technique et ingénierie, Dunod, Paris, (2013)
- [60] J.S. Safrany, *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Edition Techniques de l'Ingénieur, Saint-Denis, (2008)
- [61] M. Ruimi, *Traitement de surface des matériaux par voie humide. Dysfonctionnements : origine, effets, solutions*, Collection PROFIL, EDP Science, Les Ulis, (2013)
- [62] 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)
- [63] E. Matykina, R. Arrabal, A. Pardo, M. Mohedano, B. Mingo, I. Rodríguez, J. González, *Energy-efficient PEO process of aluminium alloys*, *Materials Letters* 127, 13-16, (2014)
- [64] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium*, *Electrochimica Acta* 53, 1987-1994, (2007)
- [65] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, *Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36, 2110-2120, (2003)
- [66] A.L. Yerokhin L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, *Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy*, *Surface and Coatings Technology* 177, 779-783, (2004)
- [67] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne, *Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation*, *Surface and Coatings Technology*, 203, 3410-3419, (2009)
- [68] L.R. Krishna, A.S. Purnima, N.P. Wasekar, G. Sundararajan, *Kinetics and Properties of Micro Arc Oxidation Coatings Deposited on Commercial Al Alloys*, *Metallurgical Materials Transactions A* 38, 370-378, (2007)

- [69] 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 and Coatings Technology 205, S133-S136, (2011)
- [70] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, X.Y. Liu, S. Rohani, *Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behaviour*, Surface and Coatings Technology 226, 100-107, (2013)
- [71] A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, R.V. Ashitkov, *Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys*, Ceramics International 24, 1-6 (1998)
- [72] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium*, Electrochimica Acta 54, 6767-6778, (2009)
- [73] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, *An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing*, Electrochimica Acta 112, 111-119, (2013)
- [74] 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 D: Applied Physics 43, 105203, (2010)
- [75] M.D. Klapkiv, *State of an electrolytic plasma in the process of synthesis of oxides based on aluminum*, Materials Science 31, 494-499, (1996)
- [76] M.D. Klapkiv, *Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system*, Materials Science 35, 279-283, (1999)
- [77] S.C. Troughton, A. Nominé, A.V. Nominén G. Henrion, T.W. Clyne, *Synchronised electrical monitoring and high speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation*, Applied Surface Science, 359, 405-411, (2015)
- [78] S.D. Brown, K.J. Kuna, T.B. Van, *Anodic spark deposition from aqueous solutions of NaAlO_2 and Na_2SiO_3* , Journal of the American Ceramic Society 54, 384-390, (1971)
- [79] J. Yahalom, T.P. Hoar, *Galvanostatic anodizing of aluminium*, Electrochimica Acta. 15, 877-884, (1970)
- [80] W. Krysmann, P. Kurze, K.-H. Dittrich, H.G. Schneider, *Process characteristics and parameters of Anodic Oxidation by spark discharge (ANOF)*, Crystal Research & Technology 19, 973-979, (1984)
- [81] T.W. Clyne, S.C. Troughton, *A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals*, International Materials Reviews 64, 127-162, (2019)
- [82] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys*, Surface and Coatings Technology 203, 2207-2220, (2009)
- [83] C.S. Dunleavy, J.A. Curran, T.W. Clyne, *Time dependent statistics of plasma discharge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium*, Applied Surface Science 268, 397-409, (2013)
- [84] V. Dehnavi, B.L. Luan, X.Y. Liu, D.W. Shoesmith, S. Rohani, *Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode*, Surface and Coatings Technology 269, 91-99, (2015)

- [85] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, *Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process*, Surface and Coatings Technology 199, 150–157, (2005)
- [86] 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*, Surface and Coatings Technology 201, 8677–8682, (2007)
- [87] A.B. Rogov, A. Yerokhin, A. Matthews, *The role of cathodic current in Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium: phenomenological concepts of the “soft sparking” mode*, Langmuir 33, 11059-11069, (2017)
- [88] D. S. Tsai, G. W. Chen, C. C. Chou, *Probe the micro arc softening phenomenon with pulse transient analysis in plasma electrolytic oxidation*, Surface and Coatings Technology, 357, 235-243, (2019)
- [89] D.-S. Tsai, C.-C. Chou, *Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation*, Metals. 8, 105-127, (2018)
- [90] G. Parks, *The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems*, Chemical Reviews 65, 177-198, (1965)
- [91] M. Kosmulski, *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*, Journal of Colloid and Interface Science 337, 439-448, (2009)
- [92] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, P. Sunka, *The role of surface chemistry at ceramic/electrolyte interfaces in the generation of pulsed corona discharges in water using ceramic-coated rod electrodes*, Plasma Processes and Polymers 6, 719-728, (2009)
- [93] M. Sun, A. Matthews, A. Yerokhin, *Plasma electrolytic oxidation coatings on cp-Mg with cerium nitrate and benzotriazole immersion post-treatments*, Surface and Coatings Technology 344, 330-341, (2018)
- [94] M. Mohedano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, *Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy*, Surface and Coatings Technology 269, 145-154, (2015)
- [95] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electro-chemical Deposition*, Wiley, New-York, (1998)
- [96] C. Liu, Q. Zhao, L. Wang, J. Zhang, Y. Tian, Y. Meng, *One-step preparation of TiO₂ particles with controllable phase and morphology by plasma electrolysis*, RSC Advances 7, 39824-39832, (2017)
- [97] Y. Toriyabe, S. Watanabe, S. Yatsu, T. Shibayama, T. Mizuno, *Controlled formation of metallic nanoballs during plasma electrolysis*, Applied Physics Letters 91, 041501, (2007)
- [98] N. Barati, E.I. Meletis, F. Golestani Fard, A. Yerokhin, S. Rastegari, M.A. Faghihi-Sani, *Al₂O₃-ZrO₂ nanostructured coatings using DC plasma electrolytic oxidation to improve tribological properties of Al substrates*, Applied Surface Science 356, 927-934, (2015)
- [99] M. Tang, W. Li, H. Liu, L. Zhu, *Preparation Al₂O₃/ZrO₂ composite coating in an alkaline phosphate electrolyte containing K₂ZrF₆ on aluminium alloy by microarc oxidation*, Applied Surface Science 258, 5869-5875, (2012)
- [100] E. Matykina, R. Arrabal, F. Monfort, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions*, Applied Surface Science 255, 2830-2839, (2008)

- [101] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminium by AC plasma electrolytic oxidation*, Journal of Applied Electrochemistry 38, 1375-1383, (2008)
- [102] M.W. Barsoum, M. Radovic, *Elastic and mechanical properties of the MAX phases*, Annual Review of Materials Research 41, 195-227, (2011)
- [103] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, *The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials: Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight*, American Scientist 89, 334-343, (2001)
- [104] Z.M. Sun, *Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds*, International Materials Reviews 56, 143-166, (2013)
- [105] J. Ward, D. Bowden, E. Prestat, S. Holdsworth, D. Stewart, M.W. Barsoum, M. Preuss, P. Frankel, *Corrosion performance of Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and Cr_2AlC MAX phases in simulated primary water conditions*, Corrosion Science 139, 444-453, (2018)
- [106] V.D. Jovic, B.M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, *Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H_2SO_4* , Corrosion Science 48, 4274-4282, (2006)
- [107] M.A. El Saeed, F.A. Deorsola, R.M. Rashad, *Optimization of the Ti_3SiC_2 MAX phase synthesis*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 35, 127-131, (2012)
- [108] N.F. Gao, J.T. Li, D. Zhang, Y. Miyamoto, *Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering*, Journal of the European Ceramic Society 22, 2365-2370, (2002)
- [109] N.F. Gao, Y. Miyamoto, D. Zhang, *Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP*, Journal of Materials Science 34, 4385-4392, (1999)
- [110] Z.M. Sun, H. Hashimoto, W. Tian, Y. Zou, *Synthesis of the MAX phases by pulse discharge sintering*, International Journal of Applied Ceramic Technology 7, 704-718, (2010)
- [111] C. Tang, M. Klimenkov, U. Jaentsh, H. Leiste, M. Rinke, S. Ulrich, M. Steinbrück, H.J. Seifert, M. Stueber, *Synthesis and characterization of Ti_2AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex situ annealing*, Surface and Coatings Technology 309, 445-455, (2017)
- [112] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, *Phase stability of epitaxially grown Ti_2AlN thin films*, Applied Physics Letters 89, 074101, (2006)
- [113] A. Hamdan, F. Kosior, C. Noel, G. Henrion, J.-N. Audinot, T. Gries, T. Belmonte, *Plasma-surface interaction in heptane*, Journal of Applied Physics, 113, 213303, (2013)
- [114] T. Belmonte, A Hamdan, F. Kosior, C. Noël, G. Henrion, *Interaction of discharges with electrode surface in dielectric liquids: application to nanoparticles synthesis*, Journal of Physics D: Applied Physics 47, 224016, (2014)
- [115] A. Shalpegin, L. Vignitchouk, I. Erofeev, F. Brochard, A. Litnovsky, S. Bozhenkov, I. Bykov, N den Harder, G. Sergienko, *Fast camera observations of injected and intrinsic dust in TEXTOR*, Plasma Physics and Controlled Fusion, 57, 125017, (2015)
- [116] Z. Yang, K. Krieger, T. Lunt, F. Brochard, J.L. Briançon, R. Neu, R. Dux, A. Janzer, S. Potzel, T. Pütterich, The ASDEX Upgrade Team, *3D Trajectories re-construction of droplets ejected in controlled tungsten melting studies in ASDEX Upgrade*, Journal of Nuclear Materials 438, S846-S851, (2013)

- [117] M. Rong, L. Zhong, Y. Cressault, A. Gleizes, X. Wang, F. Chen, H. Zheng, *Thermophysical properties of SF₆-Cu mixtures at temperatures of 300-30000 K and pressures of 0.01-1.0 MPa: part 1. Equilibrium compositions and thermodynamic properties considering condensed phases*, Journal of Physics D: Applied Physics, 47, 495202, (2014)
- [118] X. Wang, L. Zhong, Y. Cressault, A. Gleizes, M. Rong, *Thermophysical properties of SF₆-Cu mixtures at temperatures of 300-30000 K and pressures of 0.01-1.0 MPa: part 2. Collision integrals and transport coefficients*, Journal of Physics D: Applied Physics, 47, 495201, (2014)
- [119] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, *Electrolytic plasma technology : Science and engineering-An overview*, Surface and Coatings Technology 201, 8746-8760, (2007)
- [120] M. Aliofkhazrai, A. Sabour Rouhaghdam, P. Gupta, *Nano-fabrication by cathodic plasma electrolysis*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 36, 174-190, 2011
- [121] E.I. Meletis, X. Nie, F.L. Wang, J.C. Jiang, *Electrolytic plasma processing for cleaning and metal coating of steel surfaces*, Surface and Coatings Technology 150, 246-256, (2002)
- [122] A. Yerokhin, A. Pilkington, A. Matthews, *Pulse current plasma assisted electrolytic cleaning of AISI 4340 steel*, Journal of Materials Processing Technology 210, 54-63, (2010)
- [123] F. Cavuslu, M. Usta, *Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron*, Applied Surface Science 257, 4014-4020, (2011)
- [124] P.N. Belkin, A. Yerokhin, S.A. Kusmanov, *Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon*, Surface and Coatings Technology 307, 1194-1218, (2016)
- [125] P. Taheri, C. Dehghanian, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, *Nanocrystalline structure produced by complex surface treatments: plasma electrolytic nitrocarburizing, boronitriding, borocarburizing, and borocarbonitriding*, Plasma Processes and Polymers 4, S721-S727, (2007)
- [126] B. Wang, X. Jin, W. Xue, Z. Wu, J. Du, J. Wu, *High temperature tribological behaviors of plasma electrolytic borocarburized Q235 low-carbon steel*, Surface and Coatings Technology 232, 142-149, (2013)
- [127] Y.F. Jiang, Y.F. Bao, K. Yang, *Effect of C/N concentration on formation of plasma electrolytic carbonitriding coating on Q235*, Journal of Iron and Steel Research International 19, 39-45, (2012)
- [128] M.K. Zarchi, M.H. Shariat, S.A. Dehghan, S. Solhjoo, *Characterization of nitrocarburized surface layer on AISI 1020 steel by electrolytic plasma processing in an urea electrolyte*, Journal of Materials Research and Technology, 2, 213-220, (2013)
- [129] S.F. Luk, T.P. Leung, W.S. Miu, I. Pashby, *Development of electrolytic heat-treatment in aqueous solution*, Journal of Materials Processing Technology 84, 189-192, (1998)
- [130] M. Tarakci, K. Korkmaz, Y. Gencer, M. Usta, *Plasma electrolytic surface carburizing and hardening of pure iron*, Surface and Coatings Technology 199, 205-212, (2005)
- [131] Y. Wang, Z. Jiang, X. Liu, Z. Yao, *Influence of treating frequency on microstructure and properties of Al₂O₃ coating on 304 stainless steel by cathodic plasma electrolytic deposition*, Applied Surface Science 255, 8836-8840, (2019)
- [132] P. Liu, X. Pin, W. Yang, K. Cai, Y. Chen, *Al₂O₃-ZrO₂ ceramic coatings fabricated on WE43 magnesium alloy by cathodic plasma electrolytic deposition*, Materials Letters 70, 16-18, (2012)

- [133] T. Paulmier, J.M. Bell, P.M. Fredericks, *Development of a novel plasma/electrolytic deposition technique, part 1: Production of titanium dioxide coatings*, Surface and Coatings Technology 201, 8761-8770, (2007)
- [134] T. Paulmier, J.M. Bell, P.M. Fredericks, *Development of a novel plasma/electrolytic deposition technique, part 2: Physico-chemical analysis of the plasma discharge*, Surface and Coatings Technology 201, 8771-8781, (2007)
- [135] X. Nie, C. Tsotsos, A. Wilson, A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews, *Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels*, Surface and Coatings Technology 139, 135-142, (2001)
- [136] X. Nie, L. Wang, Z.C. Yao, L. Zhang, F. Cheng, *Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitride cast iron and steel*, Surface and Coatings technology 200, 1745-1750, (2005)
- [137] S. Stojadinović, N. Tadić, N.M. Šišović, R. Vasilić, *Real-time imaging, spectroscopy, and structural investigation of cathodic electrolytic oxidation of molybdenum*, Journal of Applied Physics 117, 233305, (2015)
- [138] S. Stojadinovic, J. Radic-Peric, R. Vasilic, M. Peric, *Spectroscopic investigation of DC plasma electrolytic oxidation of zirconium in citric acid*, Applied Spectroscopy, 68(1), 101-112 (2014)
- [139] S. Stojadinovic, J. Jovovic, M. Petkovic, R. Vasilic, N. Konjevic, *Spectroscopic and real-time imaging investigation of tantalum plasma electrolytic oxidation (PEO)*, Surface and Coatings Technology, 205(23-24), 5406-5413 (2011)
- [140] S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, I. Belca, B. Kasalica, Z. Nedic, Lj. Zekovic, *Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate*, Corrosion Science, 52(10), 3258-3265 (2010)
- [141] P.A. Gay, J.M. Limat, P.A. Steinmann, J. Pagetti, *Characterisation and mechanical properties of electroless NiP-ZrO₂ coatings*, Surface and Coatings Technology 202, 1167-1171, (2007)
- [142] O. Banakh, L. Snizhko, T. Journot, P.A. Gay, C. Csefalvay, O. Kalinichenko, O. Gririn, L. Marger, S. Durual, *The influence of the electrolyte nature and PEO process parameters on properties of anodized Ti-15Mo alloy intended for biomedical applications*, Metals 8, 370-384, (2018)
- [143] A. Perez, *Analyse et optimisation du procédé d'oxydation électrolytique Micro-Arc pour le traitement de surface de l'aluminium et de ses alliages*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France (2002)
- [144] F. Mécuson, *Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, (2005)
- [145] R. Aliramezani, K. Raeissi, M. Santamaria, A. Hakimizad, *Characterization and properties of PEO coatings on 7075 Al alloy grown in alkaline silicate electrolyte containing KMnO₄ additive*, Surface and Coatings Technology 329, 250-261, (2017)
- [146] Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh, S. Ono, *Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – silicate mixture electrolytes*, Corrosion Science 88, 254-262, (2014)

- [147] G. Lv, W. Gu, H. Chen, W. Feng, M. Latif Khosa, L. Li, E. Niu, G. Zhang, S.-Z. Yang, *Characteristic of ceramic coatings on aluminium by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte*, Applied Surface Science 253, 2947-2952, (2006)
- [148] X.P. Lu, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, *Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition*, Corrosion Science 101, 201-207, (2015)
- [149] X.P. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K.U. Kainer, M.L. Zheludkevich, *Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions - A review*, Surface and Coatings Technology 307, 1165-1182, (2016)
- [150] K.M. Lee, J. Oh, E. Seok, B. Yoo, D.H. Shin, *Incorporation of carbon nanotubes into oxide layer on 7075 Al alloy by Plasma Electrolytic Oxidation*, Journal of the Electrochemical Society, 158, C325-C328, (2011)
- [151] K.M. Lee, Y.G. Ko, D.H. Shin, *Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: coating structure and corrosion properties*, Current Applied Physics 11, S55-S59, (2011)
- [152] K.M. Lee, Y.G. Ko, D.H. Shin, *Incorporation of carbon nanotubes into micro-coatings film formed on aluminium alloy via plasma electrolytic oxidation*, Materials Letters 65, 2269-2273, (2011)
- [153] M. Hwang, W. Chung, *Effects of a carbon nanotube additive on the corrosion-resistance and heat-dissipation properties of plasma electrolytic oxidation on AZ32 magnesium alloy*, Materials 11, 2438-2453, (2018)
- [154] S. Fatimah, M.P. Kamil, J.H. Kwon, M. Kaseem, Y.G. Ko, *Dual incorporation of SiO₂ and ZrO₂ nanoparticles into the oxide layer on 6061 Al alloy via plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties*, Journal of Alloys and Compounds 707, 358-364, (2017)
- [155] M. Ghafaripoor, K. Raeissi, M. Santamaria, A. Hakimizad, *The corrosion and tribocorrosion resistance of PEO composite coatings containing alpha-Al₂O₃ particles on 7075 Al alloy*, Surface and Coatings Technology 349, 470-479, (2018)
- [156] M. Kaseem, Y. G. Ko, *Electrochemical Response of Al₂O₃-MoO₂-TiO₂ Oxide Films Formed on 6061 Al Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation*, Journal of the Electrochemical Society 163, C587-C592, (2016)
- [157] M.A. Chen, Y.C. Ou, Y.H. Fu, Z.H. Li, J.M. Li, S.D. Liu, *Effect of friction stirred Al-Fe-Si particles in 6061 aluminum alloy on structure and corrosion performance of MAO coating*, Surface and Coatings Technology 304, 85-97, (2016)
- [158] Y. Chen, X.P. Lu, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, T. Zhang, F.H. Wang, *Formation of self-lubricating PEO coating via in-situ incorporation of PTFE particles*, Surface and Coatings Technology 337, 379-388, (2018)
- [159] B. Yin, Z.J. Peng, J. Liang, K.J. Jin, S.Y. Zhu, J. Yang, Z H. Qiao, *Tribological behavior and mechanism of self-lubricating wear-resistant composite coatings fabricated by one-step plasma electrolytic oxidation*, Tribology International 97, 97-107, (2016)
- [160] P. Cerchier, L. Pezzato, K. Brunelli, P. Dolcet, A. Bartolozzi, R. Bertani, M. Dabala, *Antibacterial effect of PEO coating with silver on AA7075*, Materials Science Engineering: C 75, 554-564, (2017)

- [161] L. Pezzato, P. Cerchier, K. Brunelli, A. Bartolozzi, R. Bertani, M. Dabala, *Plasma electrolytic oxidation coatings with fungicidal properties*, Surf. Eng. 35, 325-333, (2019)
- [162] Z.U. Rehman, M. Uzair, H.T. Lim, B.H. Koo, *Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO₂ nanoparticles-based PEO ceramic coatings on AZ91 Mg alloy*, Journal of Alloys and Compounds 726, 284-294, (2017)
- [163] S. Stojadinovic, R. Vasilic, *Eu²⁺ photoluminescence in Al₂O₃ coatings obtained by plasma electrolytic oxidation*, Journal of Luminescence 199, 240-244, (2018)
- [164] M. O'Hara, S.C. Troughton, R. Francis, T.W. Clyne, *The incorporation of particles suspended in the electrolyte into plasma electrolytic oxidation coatings on Ti and Al substrates*, Surface and Coatings Technology 385, 125354, (2020)
- [165] D.Sreekanth, N. Rameshbabu, *Development and characterization of MgO/hydroxyapatite composite coating on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition*, Materials Letters 68, 439-442, (2012)
- [166] K.M. Lee, K.R. Shin, S. Namgung, B.Y. Yoo, D.H. Shin, *Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation*, Surface and Coatings Technology 205, 3779-3784, (2011)

ANNEXE 1 : LETTRE DE RECOMMANDATION

Lettre de recommandation et d'engagement concernant l'inscription de
Monsieur Julien MARTIN
à l'Habilitation à Diriger des Recherches.

Nancy, le 14 septembre 2019

A qui de droit.

Depuis son recrutement à l'Université de Lorraine en qualité de Maître de conférences (2010), Julien Martin a centré ses activités de recherche sur l'étude du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) ou oxydation micro-arcs.

Très rapidement, Julien Martin s'est impliqué dans la thématique de l'oxydation par plasma électrolytique développée au sein de son équipe d'accueil. Sa formation initiale en science et ingénierie des matériaux a, dès lors, fortement bénéficié à la thématique et apporté une expertise sur le volet matériau complémentaire des aspects plasmas et procédés développés jusqu'alors sur ce sujet. Il a ainsi, dès son recrutement, contribué à l'encadrement de A. Melhem alors en troisième année de thèse. En parallèle, il a su acquérir des compétences en physique des plasmas et génie des procédés, nécessaires aux études du procédé PEO. Il s'est, entre autres, formé aux décharges dans les liquides, à la spectroscopie d'émission optique et à l'analyse d'image automatisée, élargissant ainsi son expertise sur tout le spectre des recherches sur l'oxydation micro-arc.

Par la suite, Julien Martin a codirigé la thèse d'A. Nominé (2011-2014) dans le cadre d'une cotutelle IJL - MISIS (Russie), et, plus récemment, celle de V. Ntomprougkidis dont la soutenance est prévue au tout début 2020.

Ses activités de recherche lui ont permis de répondre avec succès à plusieurs appels à projets de la Région Lorraine et de la Région Grand-Est, montrant ainsi son dynamisme et ses compétences à conduire des projets de recherche.

Depuis presque 10 ans, ses travaux ont fait l'objet de plus d'une vingtaine de publications dans des revues à comité de lecture et d'une cinquantaine de communications dont 7 sur invitation.

Très récemment, Julien Martin a reçu le *Young Scientist Award de l'AEPSE (Asian European Plasma Surface Engineering community)* pour ses travaux sur le procédé d'oxydation micro-arcs. Outre sa production scientifique, ce prix confirme le haut niveau des recherches menées par Julien Martin et la notoriété qu'il a acquise dans son domaine.

Le projet de recherche de Julien Martin est ambitieux et ouvre des potentialités d'application industrielles très larges, sur des domaines inexplorés jusqu'à présent, celui des traitements innovants par plasmas électrolytiques cathodiques et celui des céramiques conductrices. Il ne fait aucun doute qu'il saura y mettre ses compétences et son dynamisme.

Aussi est-ce sans aucune réserve que je soutiens la démarche de Julien Martin en vue de l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches ; il possède toutes les qualités attendues à cette étape de carrière, et c'est avec plaisir et conviction que je l'accompagnerai afin de mener à bien son projet.

Gérard Henrion
Directeur de recherche CNRS
Equipe Plasmas – Procédés - Surfaces



ANNEXE 2: PUBLICATIONS SIGNIFICATIVES

Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene: a global overview of microstructural deformation mechanisms

J. Martin,^{a,b} M. Ponçot,^b J.M. Hiver,^b P. Bourson^{a*} and A. Dahoun^b

ABSTRACT: Micro-Raman spectroscopy was used to investigate the main deformation micromechanisms of isotactic polypropylene uniaxially stretched at constant temperature ($T = 30^\circ\text{C}$) under a constant true strain rate ($\dot{\epsilon}_{zz} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$). To accurate measurements namely to be free of the recovering phenomenon which causes in most of the cases interference during *post-mortem* analysis, we introduced a new experimental setup combining a Raman spectrometer with a tensile machine piloted by the VidéoTraction™ system. Microstructure is described by essential parameters such as the crystallinity index, the macromolecular orientation both in the crystalline and the amorphous phase, and distribution of the internal stress at the chemical bonds scale. For each, a well-trying Raman spectral criterion was used. Cross-checking of these results, obtained with a minimum of tensile tests, allows a more complete understanding of the deformation micromechanisms of semi-crystalline polymer. Copyright © 2013 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: polymer; deformation micromechanisms; crystallinity index; macromolecular orientation; *in situ*

Introduction

Macroscopic properties of materials, such as the mechanical behaviour, are closely related to their own microstructures.^[1] In the case of semi-crystalline polymers, the crystallinity index and the macromolecular orientation in the crystalline and the amorphous phase are considered to be the essential parameters to understand this relationship and to optimize the end-use properties of such kind of materials.^[1–3] At the macroscopic scale, mechanical properties are determined on normalized sample shapes using conventional uniaxial tensile tests.^[4] At the microscopic scale, a number of indirect analytical techniques can be used to investigate the microstructure such as thermal analysis, microscopic observations, X-ray scattering, birefringence and nuclear magnetic resonance.^[5–7] By collecting both these macroscopic and microscopic data, numerous experimental works have attempted to associate one state of the deformation (such as a strain value) to one state of the microstructure (such as a macromolecular orientation level) in order to propose elementary descriptive models of the deformation micromechanisms.^[8–12] A good review of these deformations mechanisms has been published by Bowden and Young.^[13] In that vein, the papers of Peterlin^[9], focused on polyethylene and polypropylene, developed the first models showing how the crystalline structure are sheared, rotated and fragmented under uniaxial tension. Numerous studies have improved existing models by introducing the metallurgical concept of dislocation and glide systems involving slip within the lamellar crystals during the yielding.^[14–16] Contribution of the amorphous phase was then introduced by Treloar *et al.*^[17], Young *et al.*^[18] and Bartczak *et al.*^[19] and then computed by Van der Giessen *et al.*^[20] and G'Sell *et al.*^[21] by considering a composite approach of the material. Central role of the tie molecules localized inside the

amorphous interlamellar layers in the specific stages of viscoelastic and plastic deformation, and then in failure was evidenced in pioneering works by Nitta and Takayanagi.^[22,23] However, in many cases, interpretation of these mechanisms is debatable for two major experimental limits. (1) In the case of ductile materials which experience a pronounced necking due to their plastic instability (such as polymers), conventional mechanical tests used widely by the past and giving access to the nominal stress – strain curve are inappropriate to reveal their real mechanical behaviour at prescribed temperature and strain rate.^[24,25] In order to perform quantitative measurements, geometry variations in the necking zone of the stretched sample have to be taken into account along the entire course of the tensile test.^[26,27] (2) Furthermore, conventional analytical techniques suffer from a common difficulty related to their rather elaborate instrumental setup, often costly and bulky, which requires in most of the cases *post-mortem* analysis and destructive sampling procedure coupled with serious risks of structural damage. For accurate measurements, one has to consider the microstructural evolution in real time with the deformation especially to avoid the material recovering which occurs after sample unloading.^[17,28–30] The main purpose of this work is thus to

* Correspondence to: P. Bourson, Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, Université de Lorraine et Supélec, EA 4423, 2 rue Edouard Belin, 57070 Metz, France. E-mail: bourson@univ-metz.fr

a Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, Université de Lorraine et Supélec, EA 4423, 2 rue Edouard Belin, 57070 Metz, France

b Institut Jean Lamour, Département SI2M, UMR CNRS 7198, Nancy Université, Parc de Saurupt, 54011 Nancy, France

overcome these two experimental difficulties by coupling two original experimental instruments:

- i) On the one hand, by using a video-controlled testing device (called VidéoTractionTM), developed in our laboratory by G'Sell and Hiver^[31–33], the true constitutive mechanical behaviour of semi-crystalline polymers is determined under a constant true strain rate by taking into account the plastic instability of the polymer which occurs during the deformation.
- ii) On the other hand, a Raman spectrometer is coupling to the tensile test machine allowing *in situ* acquisitions. Due to its recent instrumental improvements in particular the advent of laser radiations and the development of couple charge device detectors, Raman spectroscopy is adapted for polymer microstructure characterization with reliability, rapidity and commodity.^[34–36] It gives access to the vibrational frequencies of the covalent chemical bonds of polymers and allows analysis of molecular species at different scales, from the chemical repetitive unit to the conformational architecture of the macromolecular chain.^[37,38]

In this paper, we propose to apply this experimental setup in a practical application, e.g. to follow the microstructural evolution of an isotactic polypropylene (iPP) in real time with its uniaxial stretching over a large true strain range, from the elastic to the stress hardening deformation domains. Major microstructural features are considered such as the crystallinity index, the macromolecular orientation (both in the crystalline and the amorphous phases) and the internal stress distribution at the chemical bonds scale. On this point, Colomban *et al.*^[39,40] reported some valuable *in situ* results performed on polyethylene terephthalate, polyamide 66 and iPP. However, these investigations are only based on the low-wavenumber spectral range of the Raman spectrum (collective modes), and the deformation domain under consideration was limited to the viscoelastic response of the polymers. Moreover, numerous studies relating Raman spectroscopy *in situ* measurements deal with the stress-induced Raman wavenumber shifts^[41–44] but only few papers about Raman bands intensity.^[45,46]

On the basis of previous elementary descriptive models, our results are principally discussed in terms of deformation micro-mechanisms which explain the narrow relationship between the polymer mechanical behaviour and its microstructure.

Experimental details

Material

The investigated polypropylene was manufactured by Atochem under the reference 3050 MN1. It is an iPP grade. The weight index of crystallinity, $\langle X_c \rangle$, is determined by differential scanning calorimetry measurements performed at a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Results show a melting point located at $T_m = 165^\circ\text{C}$ with an enthalpy of fusion, ΔH_m , equal to $109\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. This corresponds to a weight index of crystallinity of about 66% (the theoretical enthalpy of fusion considered for a perfect crystal of infinite size, $\Delta H_{t,m}$, is $165\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$).^[47,48] The glass transition temperature, T_g , is measured at 5°C . X-ray scattering measurements evidence the presence of the α -monoclinic form of the iPP crystals. Spherulites of about $55\mu\text{m}$ average diameter are observed by means of polarized optical microscopy.

Experimental setup and samples

To follow evolution of the iPP microstructure in real time with its uniaxial deformation, we customized a system coupling a video-controlled tensile machine with a Raman micro-spectrometer. A schematic view of this experimental setup is displayed in a previous paper.^[57] The video-controlled mechanical testing method used here the VidéoTractionTM system developed by G'Sell and Hiver.^[31] This device provides direct access to the true mechanical behaviour of polymers under uniaxial tension at prescribed temperature, T , and strain rate, ϵ_{zz} , up to very large levels of deformation locally in the neck. Along the entire course of a tensile test, geometry instabilities localized in the necking zone of the polymer sample are taken into account by video measurements. The VidéoTractionTM system is widely described in previous papers by G'Sell *et al.*^[32,33] and Addiego *et al.*^[49]

Raman spectra are collected in backscattered geometry using an iHR250[®] spectrometer developed by Horiba Jobin Yvon linked to a remote head of probe by means of two optic fibres: one fibre for sending the incident radiation to the sample and the second one for collecting and sending the backscattered radiation to the spectrometer. The head of probe, placed in face to face to the video-controlled system, is equipped with an Olympus long working distance objective lens ($\times 50$ as objective length, $\times 500$ as total magnification, 12mm as focal distance). Laser radiation coming from a diode laser, producing a $\lambda = 785\text{nm}$ wavelength radiation, is maintained focused onto the flat surface in the centre of the test sample where necking is expected. At maximum laser power (300mW), the probe typically delivers an illumination power density of about $15\text{mW}\cdot\mu\text{m}^{-2}$. The head of probe is also equipped with a linear polarizer and analyser which allow polarizing the incident laser beam and the Raman scattering radiation, respectively. Rayleigh scattered light is eliminated through a holographic Notch filter placed on the light path just before the diffraction grating ($1200\text{grooves}\cdot\text{mm}^{-1}$). The spectral resolution achieved is about 0.5cm^{-1} . Previously, the Raman shift is calibrated using a reference sample of pure silicon which shows a well-reported scattering band at 521cm^{-1} . A micro-computer interfaced with the spectrometer allows recording raw spectra by means of the Labspec[®] acquisition software (Horiba Jobin Yvon). A self-written fitting least-square procedure based on the Levenberg-Marquardt method is used to process raw data.^[50] Residual fluorescence background is eliminated by a polynomial baseline cutting procedure. A mixed Gaussian-Lorentz function is used to decompose each scattering band, and the final adjustment gives access to the useful spectral features such as position, ν (cm^{-1}), integrated intensity, I (a.u) and full width at half maximum (cm^{-1}).

All specimens are stretched at $T = 30^\circ\text{C}$ under a constant true strain rate $\epsilon_{zz} = 5.10^{-3}\text{s}^{-1}$ until their rupture at $\epsilon_{zz} = 1.6$. During the entire course of the tensile test, 40 Raman spectra are recorded. For each Raman spectrum, acquisition time is fixed at 5s . Note that results are based on the repetition of 10 tensile tests in exactly the same experimental conditions in order to ensure reproducibility.

Measurement procedures

To describe microstructure of iPP under deformation, four microstructural features are considered such as (1) the crystallinity index, (2) the orientation of macromolecules in the crystalline phase, (3) the orientation of macromolecules in the amorphous phase and (4) the distribution of internal stress at the chemical bonds

scale. For each, we adopted a particular Raman spectral criterion developed in our previous study^[51–56] on the basis of fundamental works on vibrational mode assignments.^[57–61] Table 1 summarized the vibrational mode assignments and the phase belonging (crystalline and/or amorphous) of the Raman scattering bands used to design these spectral criterions.

The crystallinity index noted $\langle X_c \rangle$ is deduced from depolarized Raman spectroscopy measurements by determining the criterion $R_c = (I_{809} + I_{842}) / (I_{835} + I_{809} + I_{842})$ of integrated intensity of scattering bands located at 809 (60% crystalline), 835 (0% crystalline) and 842 cm^{-1} (65% crystalline) (Table 1). Due to the fact that bands at 809 and 842 cm^{-1} are not pure crystalline bands, we proposed in a previous study to adjust R_c by balancing factors in order to estimate $\langle X_c \rangle$ according to the following matching relation:

$$\langle X_c \rangle = 0.81 R_c + 0.01 \quad (1)$$

The macromolecular orientation is estimated from Raman spectroscopy by performing measurements in a particular polarization geometry of the incident and scattered radiations noted $\mathbf{x}(\mathbf{z}\mathbf{z})\mathbf{x}$ (as Porto's notation^[62]) where both the incident and scattered radiations are polarized along the \mathbf{z} -stretching direction. In these conditions, we demonstrate in previous papers that the ratio $R_{\text{orient,c}} = I_{973} / I_{998}$ of the integrated intensity of the two particular Raman scattering bands at 973 (symmetric stretching mode of the C-C skeletal backbones in crystalline phase) and 998 cm^{-1} (rocking mode of CH_3 lateral alkyl groups in crystalline phase) enable to estimate orientation of crystalline phase chains in the \mathbf{z} -tensile direction. In uniaxial tension, G'Sell and Dahoun^[63] show the development of a fibrillar texture which can be characterized by the determination of only one orientation function, $F_{\mathbf{c}/\mathbf{z}}$, describing the spatial distribution of the crystallographic \mathbf{c} -axis towards the \mathbf{z} -tensile direction. A matching relation between $R_{\text{orient,c}}$ and $F_{\mathbf{c}/\mathbf{z}}$ was established as follow:

$$F_{\mathbf{c}/\mathbf{z}} = 0.135 R_{\text{orient,c}} - 0.18 \quad (2)$$

Keeping the same polarization configuration, $\mathbf{x}(\mathbf{z}\mathbf{z})\mathbf{x}$, we used the ratio $R_{\text{orient,am}} = I_{835} / I_{\text{tot}}$ of the unique band at 835 cm^{-1} (stretching mode of the C-C skeletal backbones in amorphous phase) as a spectral criterion of amorphous chains orientation. I_{tot} is the integrated intensity of the entire recorded spectrum. By the same reasoning, a linear relation was established between $R_{\text{orient,am}}$ and orientation function of the amorphous phase $F_{\text{am}/\mathbf{z}}$ describing the spatial distribution of amorphous macromolecules towards the \mathbf{z} -tensile direction.

Table 1. Vibrational and phase assignments for Raman scattering bands of iPP^[51–61]

Position ν (cm^{-1})	Intensity	Assignment	Phase
809	strong	$\nu_s(\text{C-C}), r(\text{CH}_2)$	Crystalline (60%) Amorphous (40%)
835	medium	$\nu_s(\text{C-C})$	Amorphous
842	strong	$r(\text{CH}_2)$	Crystalline (65%) Amorphous (35%)
973	strong	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C}), r(\text{CH}_3)$	Crystalline
998	strong	$r(\text{CH}_3)$	Crystalline

$$F_{\text{am}/\mathbf{z}} = 14.4 R_{\text{orient,am}} - 1 \quad (3)$$

The position dependence of Raman bands *versus* applied stress, commonly called stress-induced Raman shifts, is of fundamental importance in understanding how a macroscopic stress is distributed at the chemical bonds scale.^[39–44] These wavenumber shifts are interpreted on the basis of the anharmonicity of chemical bonds, stress inducing an interatomic distance alteration which changes the atomic vibration frequencies.^[40] Shifts are expected different according to the nature of the chemical bonds and their orientation towards the macroscopic applied stress direction. A shift towards the low wavenumbers means that bonds are under an extension stress while a shift towards the high ones is related to a compressive stress. In a depolarized configuration, we proposed to follow the normalized shift evolution, $R_s^{809} = \nu_{809} / \nu_{809}^0$, $R_s^{835} = \nu_{835} / \nu_{835}^0$ and $R_s^{842} = \nu_{842} / \nu_{842}^0$ of bands at 809, 835 and 842 cm^{-1} as a function of the true axial strain $\varepsilon_{\mathbf{z}\mathbf{z}}$. ν_{809}^0 is the reference position of the 809 cm^{-1} band reported for no applied stress. Objective is to explore the evolution of stress distribution both in crystalline (809 and 842 cm^{-1}) and amorphous phase (835 cm^{-1}) during the deformation.

Results

Mechanical behaviour

Uniaxial tension of the iPP was performed at $T = 30^\circ\text{C}$ remaining a constant axial true strain rate $\dot{\varepsilon}_{\mathbf{z}\mathbf{z}} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Evolution of the true axial stress – strain curve ($\sigma_{\mathbf{z}\mathbf{z}} - \varepsilon_{\mathbf{z}\mathbf{z}}$) is presented in a previous paper.^[56] Three different stages can be enlightened. The first one, $\varepsilon_{\mathbf{z}\mathbf{z}} = 0 - 0.09$, corresponds to the elasto-viscoelastic behaviour of the iPP. The initial slope of the curve corresponds to the elastic Young's modulus, $E = 1.7 \text{ GPa}$. The yield point is defined when stress $\sigma_{\mathbf{z}\mathbf{z}}^y$ achieves 36 MPa and passes through a round-off maximum at strain $\varepsilon_{\mathbf{z}\mathbf{z}}^y = 0.09$. The second stage, $\varepsilon_{\mathbf{z}\mathbf{z}} = 0.09 - 0.8$, corresponds to the stress-softening regime. At the beginning, stress is marked by a small but significant stress decrease while necking occurs and spreads towards the RVE. This is then followed by a symmetric propagation of the neck shoulders towards the specimen heads at almost constant stress, $\sigma_{\mathbf{z}\mathbf{z}} = 32 \text{ MPa}$ (easy plastic flow). The last stage, $\varepsilon_{\mathbf{z}\mathbf{z}} = 0.8 - 1.6$, termed as the plastic stress-hardening regime, shows a nearly exponential increase of the stress from 32 to 71 MPa.

Crystallinity index

Figure 1 shows fitted Raman spectra recorded in the useful spectral range 780 – 860 cm^{-1} at growing true axial strain level, $\varepsilon_{\mathbf{z}\mathbf{z}} = 0, 0.1, 0.8$ and 1.4. Intensity of bands at 809 and 842 cm^{-1} , which are characteristics of the crystalline phase, decreases regularly with the increasing deformation. On the contrary, intensity of one at 835 cm^{-1} , exclusively associated to the amorphous phase, increases with the increasing deformation. This observation evidences qualitatively a loss of the amount of crystallinity in iPP semi-crystalline microstructure along stretching. Chains initially present in the crystalline phase go through the amorphous one. On the same figure, we note shifts of bands. This point will be discussed further in details. Figure 2 presents evolution of the crystallinity index of iPP, $\langle X_c \rangle$, *versus* the axial true strain, $\varepsilon_{\mathbf{z}\mathbf{z}}$. It confirms the general decrease of the crystalline phase amount with the increasing deformation. Evolution marked a three-stage

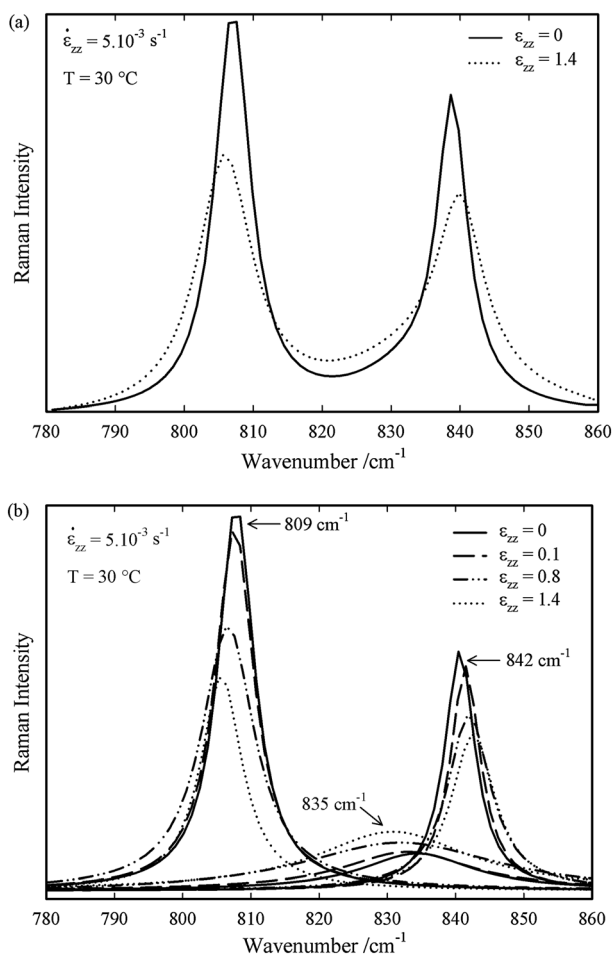


Figure 1. (a) Depolarized Raman spectra and (b) fitted scattering bands at 809, 835 and 842 cm^{-1} of iPP stretched at different strain levels.

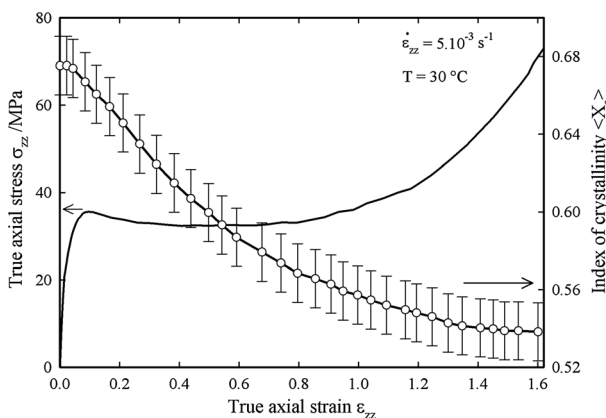


Figure 2. Evolution of the true axial stress, σ_{zz} , and the crystallinity index, $\langle X_c \rangle$, as a function of the true axial strain, ε_{zz} , of iPP uniaxially stretched at $T = 30^\circ\text{C}$ under a constant true strain rate $\dot{\varepsilon}_{zz} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

evolution corresponding to the three domains enlightened in the true mechanical behaviour curve: (1) in the elasto-viscoelastic regime, from 0 to 0.09, the crystallinity index is high and quite constant, $\langle X_c \rangle = 0.67$, (2) then drops drastically in the stress-softening deformation regime, from 0.09 to 0.8, passing from

$X_c \geq 0.67$ to 0.57 and (3) finally decreases softly in the stress-hardening regime, from 0.8 to 1.6. Just before rupture, the crystallinity index is low and equal to $\langle X_c \rangle = 0.54$.

Orientation of macromolecules in the crystalline phase

Figure 3 reports fitted Raman spectra recorded in polarized configuration, $\mathbf{x}(\mathbf{zz})\mathbf{x}$, at growing true axial strain level, $\varepsilon_{zz} = 0, 0.1, 0.8$ and 1.4. The spectral range under consideration, 950 – 1010 cm^{-1} , includes the useful scattering bands at 973 and 998 cm^{-1} required for estimating orientation of chains in the crystalline phase. Intensity of the band at 973 cm^{-1} (symmetric stretching vibration mode of the C-C bond of the skeletal backbones) increases with strain. This corresponds to a larger proportion of C-C skeletal backbones oriented in the \mathbf{z} -polarization direction parallel to the \mathbf{z} -stretching axis. Just the opposite is observed for band located at 998 cm^{-1} (rocking vibration mode of the CH_3 lateral alkyl groups) because number of CH_3 lateral groups becomes lower in the \mathbf{z} -stretching direction. Figure 4 shows the evolution of the orientation function of the crystalline phase, $F_{c/z}$, and the true axial stress σ_{zz} as a function of the true strain ε_{zz} from 0 to 1.6. Increasing evolution of $F_{c/z}$ with deformation is consistent with a gradual orientation of crystalline chains towards the \mathbf{z} -tensile direction and can be described into three major domains with respect to the true axial strain, ε_{zz} :

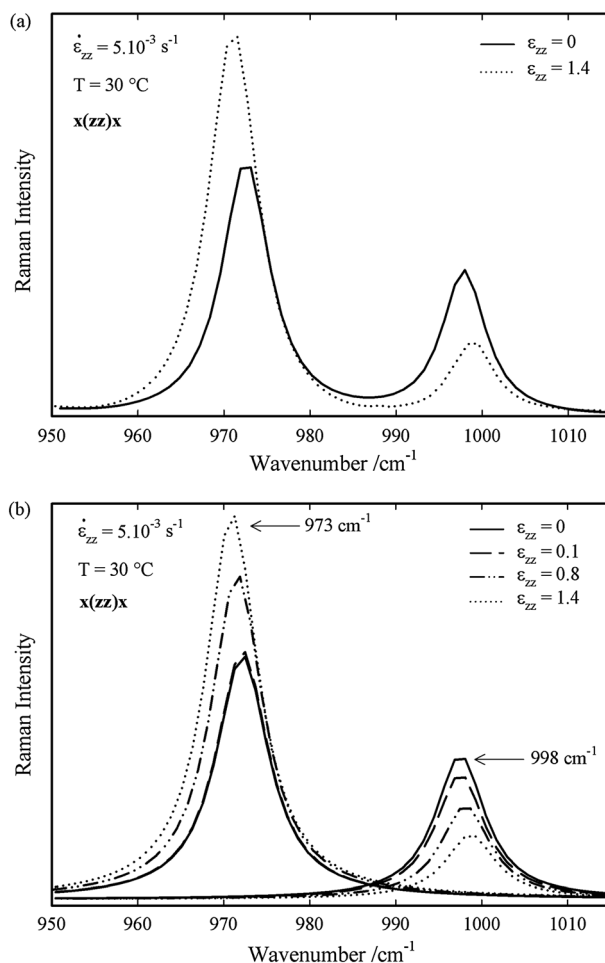


Figure 3. (a) Polarized $\mathbf{x}(\mathbf{zz})\mathbf{x}$ Raman spectra and (b) fitted scattering bands at 973 and 998 cm^{-1} of iPP stretched at different strain levels.

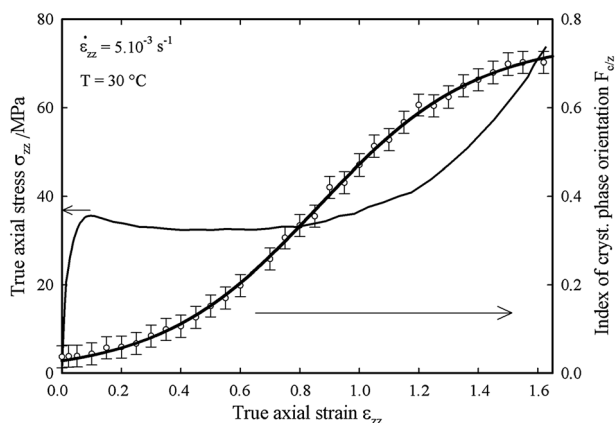


Figure 4. Evolution of the true axial stress, σ_{zz} , and the orientation function of the crystalline phase, $F_{c/z}$, as a function of the true axial strain, ϵ_{zz} , of iPP uniaxially stretched at $T = 30^\circ \text{ C}$ under a constant true strain rate $\dot{\epsilon}_{zz} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- i) In the elasto-viscoelastic regime, from 0 to 0.09, $F_{c/z}$ is low and quite constant, $F_{c/z} = 0.05$. It indicates that crystalline chains are still randomly oriented in the material.
- ii) In the stress-softening deformation regime, $F_{c/z}$ increases gradually from 0.05 to 0.48. This is related to the beginning of the crystalline chains orientation towards the \mathbf{z} -tensile direction. We can notice that the inflection point of the increasing evolution of the orientation function is localized at nearly $\epsilon_{zz} = 0.85$, $F_{c/z} = 0.36$. It suggests that the orientation mechanisms of crystalline chains take a predominant place for this particular strain level.
- iii) In the last stress-hardening regime, $F_{c/z}$ is still increasing but its progression becomes milder. Approaching the fracture, $F_{c/z}$ is maximal and quite constant $F_{c/z} = 0.74$ suggesting that crystalline chains have almost achieved their maximal orientation level before the material rupture.

Orientation of macromolecules in the amorphous phase

Figure 5 shows fitted Raman spectra recorded in polarized configuration, $\mathbf{x}(\mathbf{zz})\mathbf{x}$, at growing true axial strain level, $\epsilon_{zz} = 0, 0.1, 0.8$ and 1.4. In the spectral range considered, $780 - 880 \text{ cm}^{-1}$, is only plotted the useful polarized scattering band at 835 cm^{-1} which

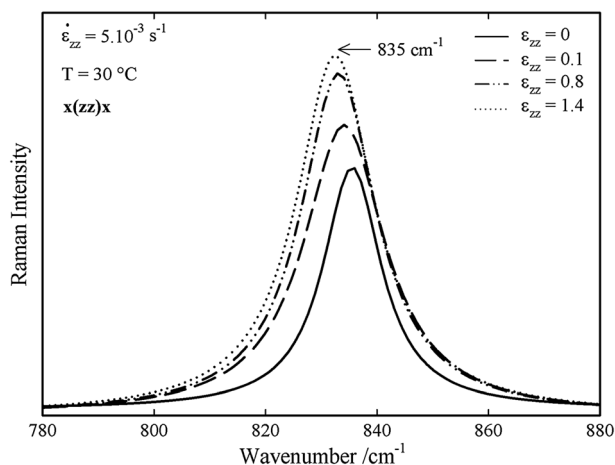


Figure 5. Fitted Raman scattering band at 835 cm^{-1} for different strain levels of iPP recorded in the $\mathbf{x}(\mathbf{zz})\mathbf{x}$ polarized light configuration.

allows calculation of the orientation function of the amorphous chains $F_{am/z}$ taking the \mathbf{z} -tensile direction as reference. Intensity of this band increases simultaneously with the deformation. This observation is interpreted by considering both the chemical bond associated to this scattering band, e.g. the symmetric stretching mode of the C-C skeletal backbones in the amorphous state and the polarization direction. An increasing intensity evidences an increase of C-C bond proportion oriented parallel to the \mathbf{z} -polarization direction which is also the stretching direction. Thus, chains of amorphous phase tend to be preferentially oriented along the \mathbf{z} -tensile direction. Figure 6 presents the evolution of the orientation function of the amorphous phase $F_{am/z}$ and the true axial stress σ_{zz} as a function of the true strain ϵ_{zz} from 0 to 1.6. Increasing evolution of $F_{am/z}$ with deformation confirms our preliminary observations: macromolecular chains tend to be oriented towards the \mathbf{z} -tensile direction. It can be delimited with respect to the true axial strain, ϵ_{zz} : (1) in the elasto-viscoelastic regime, from 0 to 0.09, chains are profoundly affected by the deformation since $F_{am/z}$ raises from 0.03 to 0.3; (2) in the stress-softening regime, from 0.09 to 0.8, orientation of amorphous is milder passing from $F_{am/z} = 0.3$ to 0.6 and (3) becomes more and more moderate $F_{am/z} = 0.6 - 0.7$ in the stress-hardening regime, from 0.8 to 1.6. Approaching the fracture deformation, $F_{am/z}$ exhibits a maximal and quite constant value, $F_{am/z} = 0.7$, suggesting that amorphous chains have almost achieved their maximal orientation level before rupture.

Stress distribution

In Figs. 1 and 3, we have noted that bands at $809, 835$ and 841 cm^{-1} exhibit opposite wavenumber shifts with deformation. Bands at 809 and 835 cm^{-1} possessing both a high contribution of the C-C skeletal backbones move towards low wavenumbers. This indicates that these chemical bonds experience an increasing extension stress with the increasing deformation as described by. On the contrary, crystalline band at 842 cm^{-1} , principally attributed to the CH_2 lateral groups, moves up to high wavenumbers. This evidences the compressive sollicitation that endures C-H lateral bonds during stretching. These observations are in good agreement with previous studies of Wool *et al.* [64] in case of polyethylene. Figure 7 shows evolution of the normalized position, ν/ν^0 of the crystalline bands at 809 and 842 cm^{-1} whereas Fig. 8 plots the amorphous one at 835 cm^{-1} . ν^0 represents position

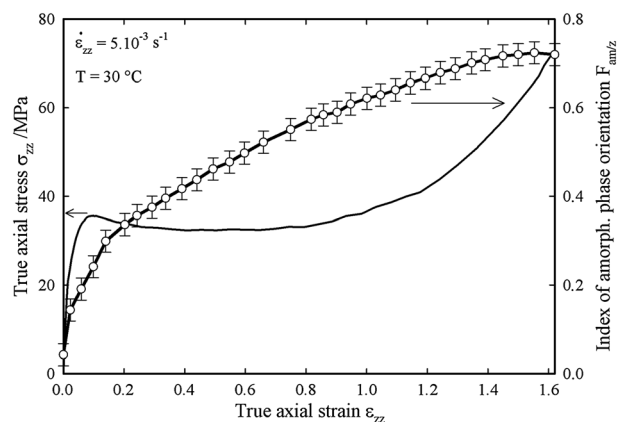


Figure 6. Evolution of the true axial stress, σ_{zz} , and the orientation function of the amorphous phase, $F_{am/z}$, as a function of the true axial strain, ϵ_{zz} , of iPP uniaxially stretched at $T = 30^\circ \text{ C}$ under a constant true strain rate $\dot{\epsilon}_{zz} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

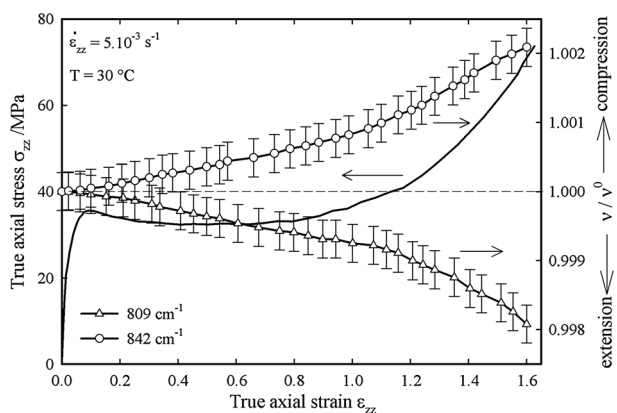


Figure 7. Evolution of the true axial stress, σ_{zz} , and the normalized position, v/v^0 , of crystalline bands at 809 (C-C) and 842 cm^{-1} (CH_2).

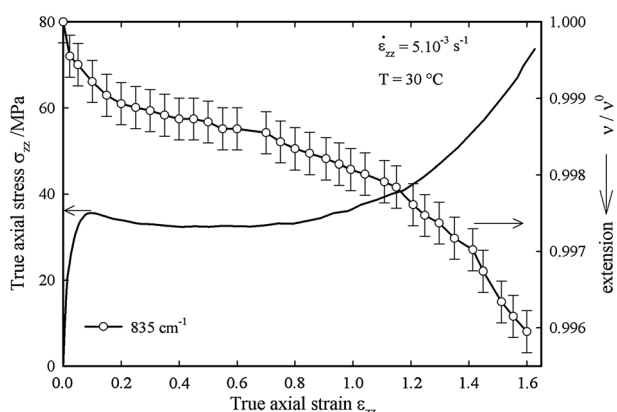


Figure 8. Evolution of the true axial stress, σ_{zz} , and the normalized position, v/v^0 , of amorphous band at 835 cm^{-1} (C-C) as a function of the true axial strain, ϵ_{zz} , of iPP uniaxially stretched at $T=30^\circ\text{C}$ under a constant true strain rate $\dot{\epsilon}_{zz} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

of bands for the non-deformed iPP. Despite that shift of crystalline bands at 809 and 842 cm^{-1} have an opposite behaviour, their evolutions are comparable as a function of the true axial strain, ϵ_{zz} :

- i) In the elasto-viscoelastic regime, from 0 to 0.09, normalized shifts of both bands are very low. This indicates that application of extension stress on the C-C skeletal backbones and compressive stress on C-H lateral bonds is weak as if crystalline chains are not yet regarded by the deformation.

- ii) In the stress-softening regime, from 0.09 to 0.8, positions of bands move gently meaning that stress is progressively applied on chemical bonds.
- iii) In the last stress-hardening regime, from 0.8 to 1.6, bands are strongly constrained since shifts exhibit important variations.

By comparing evolution of the extension stress on C-C bonds between crystalline (Fig. 7) and amorphous chains (Fig. 8), we note major differences particularly in the elasto-viscoelastic regime where amorphous C-C bonds are highly constrained while crystalline ones are not yet affected.

Discussion

Discussion focuses on the description of the deformation micro-mechanisms occurring in the semi-crystalline structure of iPP by clearly discerning the three different regimes of the true mechanical behaviour: (1) the elasto-viscoelastic regime, (2) the stress-softening regime and (3) stress-hardening regime. Discussion is based on the cross-checking of the results obtained previously and summarized in Table 2. Such a rigorous description has to take into account two special crystal features of the α -iPP spherulites: (1) the high dependence of the initial orientation of lamellae, distributed in equatorial, diagonal and polar regions of the spherulite, with respect to the macroscopic applied stress z -direction^[65]; (2) the cross-hatch type lamellar branching which exhibits radial ('mother') and tangential ('daughter') lamellae nearly oriented orthogonally one to the other.^[48] Radial lamellae correspond to the c_1 -crystallographic axis and the tangential ones to the c_2 -axis. This last point explains strongly the mechanical behaviour differences observed with the β -iPP spherulites which consist of broad, locally stacked radial lamellae, just as in spherulites of polyethylene.^[66,67] Under tensile loading, it has been shown that the α -iPP spherulites exhibit brittle behaviour whereas the β -ones deform plastically with little damage (occurrence of cavitation) up to strain of about $\epsilon_{zz} = 0.25$.

Elasto-viscoelastic regime

In the elasto-viscoelastic regime (Fig. 9), $\epsilon_{zz} = 0 - 0.09$, results demonstrate that it is only the amorphous phase which plays a major role in the deformation process: orientation of amorphous chains is high and accompanied by the application of an important extension-stress level on the amorphous C-C skeletal backbones. On the contrary, deformation mechanisms involving crystalline phase are not yet active: neither the crystalline chains orientation nor the

Table 2. Raman spectroscopy results on major microstructural aspects of iPP uniaxially stretched at $T=30^\circ\text{C}$ under a constant true strain rate $\dot{\epsilon}_{zz} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ from the elastic to the stress-hardening regime

Microstructural aspect	Descriptive parameter	Deformation regime		
		Elasto-viscoelastic regime	Stress-softening regime	Stress-hardening regime
		0.00 – 0.09	0.09 – 0.80	0.80 – 1.60
Crystallinity index	$\langle X_c \rangle$	0.67 – 0.67	0.67 – 0.57	0.57 – 0.54
Crystalline phaseorientation	$F_{C/Z}$	0.05 – 0.05	0.05 – 0.48	0.48 – 0.74
Amorphous phaseorientation	$F_{am/Z}$	0.03 – 0.30	0.30 – 0.60	0.60 – 0.70
Stress on C-C cryst.bonds	v_{809}/v_{809}^0	1.0000 – 1.0000	1.0000 – 0.9995	0.9995 – 0.9980
Stress on C-C amor. bonds	v_{835}/v_{835}^0	1.0000 – 0.9990	0.9990 – 0.9985	0.9985 – 0.9960
Stress on C-H cryst. bonds	v_{842}/v_{842}^0	1.0000 – 1.0000	1.0000 – 1.0005	1.0005 – 1.0020

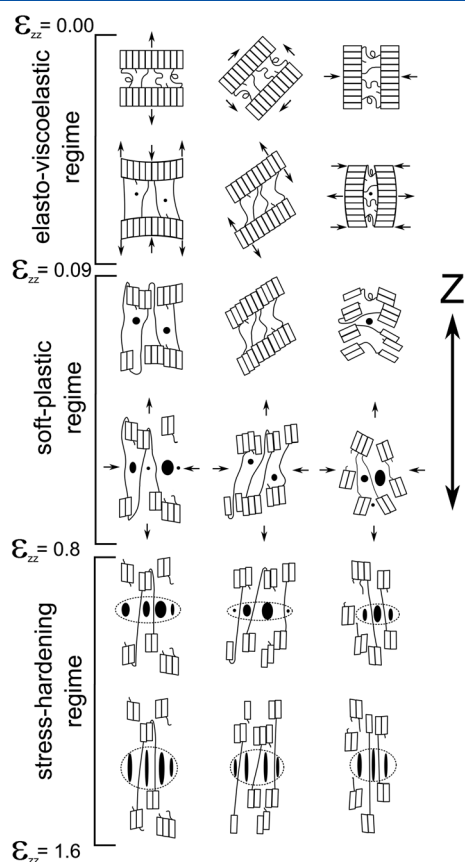


Figure 9. A schematic illustration of micro-structural mechanisms occurring in uniaxially stretched iPP during the initial elasto-viscoelastic regime, the stress-softening deformation regime and the stress-hardening regime.

crystallinity index changes. This is usually explained by considering the soft amorphous phase behaviour compared with the rigid crystalline blocks. In the analogous case of polyethylene, Schultz *et al.*^[10] show that the nanoscopic elastic modulus of one chain is 16 times higher than the macroscopic one evidencing the essential contribution of the soft amorphous phase. For $T > T_g$, the Van der Waals interactions are overcome, and the amorphous part exhibits a rubber-like behaviour. Initially, under an interpenetrating coils configuration, chains in the interlamellar layers have enough macromolecular mobility to orient themselves towards the z -tensile direction in order to accommodate the deformation. It involves disentanglement, extension and alignment of the tie molecules between two adjacent crystalline lamellae. This is particularly verified for stacked lamellae oriented perpendicularly to the stretching direction such as for the radial and the tangential ones in the equatorial and the polar regions, respectively. Adjacent lamellae are separated, and the average length of the amorphous interlamellar layer increases.^[13] The important extension stress measured on the amorphous C-C skeletal backbones is in good agreement with this interpretation. On the contrary, lamellae in polar regions undergo locally a compressive stress leading to move lamellae closer. Amorphous chains are confined in the interlamellar layer. Radial and tangential lamellae in diagonal regions, inclined at $\pm 45^\circ$ with respect to the macroscopic z -tensile direction, are locally subject to a shear stress which promotes lamellae sliding. This leads to a progressive extension and alignment of amorphous chains. Deformation of amorphous phase is always at least partially reversible in the elastic domain and time-dependent in the viscoelastic

one.^[17,18] This is due to the thermodynamic tendency of the stretched chains to return to their coiled geometry.

Stress-softening regime

In the stress-softening regime (Fig. 9), $\epsilon_{zz} = 0.09 - 0.8$, results show that orientation of the crystalline chains towards the z -tensile direction is dominant, the crystallinity index drops drastically, the macroscopic stress is more and more disseminated on the chemical bonds of the crystalline macromolecules and the volume damage is activated. These important changes noted for the crystalline phase signal clearly the activation of new deformation mechanisms differing from these encountered during the viscoelastic regime. After a critical stress is achieved corresponding to the yield point, amorphous phase cannot accommodate any more the increasing deformation because interlamellar extension and/or shearing process is limited by the finite extensibility of the highly entangled chains (or tie molecules). Therefore, these are crystals which are affected at their turn by dissipative deformation mechanisms as plastic flow and formation of micro-voids in the amorphous layers and / or at inter-spherulitic boundaries.^[13] In the true stress – strain curve of iPP, the stress drop occurring just past the yield point is caused by the catastrophic and cooperative failures of the lamellae accompanying deformation. In the equatorial regions, Nitta and Takayanagi^[22,23] proposed that the tie molecules linking two adjacent lamellae through the interlamellar amorphous zone support the external force and induce a local concentrated load at the lamellae surfaces leading to bending, as shown in Fig. 9. Moreover, the same authors show that under a critical bending stress value, calculating as a function of the tie molecules fraction, lamellae are broken up into smaller blocks. In parallel, our results on crystallinity show that a part of crystalline chains is pulled-out from the folded-chains lamellae. This is commonly termed as the mechanically induced melting process. At the same time, micro-crazes appear in the amorphous layers perpendicularly oriented to the stress direction, and they progressively transform themselves into cavities with the increasing deformation.^[12] In the polar regions, the existence of a local compressive stress induces also a lamellar bending in the meaning of Nitta and Takayanagi.^[22,23] Crystal blocks are at first pulled out of the lamellae, then rotate towards the z -tensile axis and are subject in part to destruction.^[10] Deformation mechanisms in diagonal regions are quite different since radial and tangential lamellae are oriented at $\pm 45^\circ$ versus the z -tensile axis which promotes fine crystallographic slips by generation and glide of dislocations leaving the lamellae intact.^[15,16] In uniaxially stretched iPP, it was demonstrated that minimum value of the critical resolved shear stress is first achieved for chain slip mode along the (100)[001], (010)[001], (110)[001] and (110)[001] glide systems.^[63] For further deformation, this crystal plasticity, that readily accommodates most of the applied deformation, leads to consecutive secondary effects such as (1) plastic tilt of crystallites towards the z -tensile axis, (2) lamellae fragmentation owing to coarse slip process, (3) crystalline phase destruction by chains pull-out process and (4) micro-voids formation in the amorphous layers.^[8–13] On this last point, it is worth to note that voiding appears earlier in the equatorial and polar regions of the spherulites where plastic slip is less favourable compared to the diagonal ones. These interpretations were assessed by previous microscopy studies on the transition from yielding to crazing in polypropylene concluding to a competition between crystal slip and voiding in governing the propagation of cavitation across the spherulite.^[68] In addition, the fact that voids occur at the same time in the

equatorial and polar regions is related to the cross-hatched structure of the α -iPP spherulites and gives credit to the assumption that radial lamellae in equatorial position deformed similarly as the tangential ones in the polar regions and *vice versa*. In the case of polyethylene and polybutene which present both only radial lamellae, Addiego *et al.*^[49] and Weynant *et al.*^[69] show, respectively, that the structural damage occurs first in the equatorial regions and long after in the polar ones.

Strain hardening regime

In the last strain-hardening domain (Fig. 9), $\varepsilon_{zz} = 0.8 - 1.6$, results show principally that deformation mechanisms involving crystalline and amorphous phase become stable: orientation of the crystalline and amorphous chains is less active, the loss of crystallinity slow down and volume strain achieves practically its maximum level. This means that mechanisms of plastic deformation are depleted, and the initial isotropic lamellar structure is transformed into a highly anisotropic and damaged micro-fibrillar structure oriented towards the tensile direction.^[13] Contrary to the stress-softening regime, deformation mechanisms in the strain-hardening one are quite identical in the equatorial, diagonal and polar regions of the α -iPP spherulite as illustrated in Fig. 9. The microstructure accommodates the continuing deformation only by the extension and the valence angle opening of the chemical bonds. The force required for displacing the C-C bonds from their equilibrium distance (related to the Morse's potential) is such important that the stress increases drastically in this last deformation regime. Our results showing important variations of the local stresses at the chemical bonds assesses this interpretation: C-C skeletal backbones of both the crystalline and amorphous macromolecules are more and more under extension since they are oriented in the tensile direction. In contrast, the C-H lateral bonds are more and more compressed since they are practically oriented towards the compressive direction of the uniaxial stress tensor. At large deformations, the ellipsoidal geometry of the voids observed in numerous microscopy studies is directly related to the application of a dilatation and a compaction stress (hydrostatic stress) along the axial and transversal directions, respectively. Approaching the polymer probe failure, crystalline and amorphous chains have achieved their maximal orientation level, the proportion of crystalline phase is low and degraded in favour of the amorphous one and microstructure is highly damaged by the generation of crazes resulting from the nucleation, growth and coalescence of micro-voids (cavity). When chemical bonds cannot support the applied stress anymore, rupture of the polymer occurs by the rapid propagation of a crack (having a critical size) breaking craze fibrils as it grows.^[70]

Conclusion

The deformation mechanisms of iPP during its uniaxial tension are investigated at the macroscopic scale by means of a 2D video extensometer (VidéoTractionTM) giving access to the intrinsic stress – strain curve of the polymer for a constant true strain rate at constant temperature, and at the microscopic scale by micro-Raman spectroscopy. The new combination of these both analysis techniques is introduced in this work and allows to characterize the polymer microstructure in real time with its deformation by being free of the microstructure relaxation widely observed during *post-mortem* analysis. By this means, we demonstrate that rapidity of the spectral acquisitions presents a particular advantage in

performing time-resolved measurements such as the 'step by step' following of the deformation micromechanisms. On the basis of the use of simple but reliable (previously validated) Raman spectral criterions appropriated for crucial features of the iPP microstructure (crystallinity index, chains orientation of both amorphous and crystalline phase and volume strain), we describe evolution of the iPP microstructure in a large deformation domain from its elastic response to its rupture. Deformation of the spherulite microstructure results from a number of mechanisms involving both amorphous and crystalline phase. Such mechanisms are highly dependent on the orientation of structural elements with respect to the stress axis (equatorial, diagonal and polar regions). Results evidence clearly the transformation of the initial isotropic lamellar structure into a highly anisotropic and damaged micro-fibrillar structure oriented towards the stress direction. The main results show:

- The major role played by the amorphous phase during the initial elasto-viscoelastic deformation regime leading to interlamellar and / or shearing mechanisms.
- The major role played by the crystalline phase during the stress-softening deformation regime such as crystal plasticity (for diagonal regions), lamellae destruction owing to a chains pulling-out mechanism, crystal tilting towards the stress direction, fragmentation and voids generation,
- The major role played by the chemical bonds in resisting to the deformation during the last strain-hardening regime.

Further works should be devoted to a closer examination of the amorphous and crystalline phase evolution during loading and unloading cycles in order to have a better understanding of structural mechanisms occurring at the time of the relaxation/recovering of the material microstructure.

References

- [1] I. M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley-Interscience, London, **1971**.
- [2] R. J. Samuels, *Structured Polymer Properties: The Identification, Interpretation, and Application of Crystalline Polymer Structure*, John Wiley & Sons, New York, **1974**.
- [3] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, New York, **1981**.
- [4] C. G'Sell, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Materials*, (Eds: B. Esgaig, C. G'Sell), Les Editions de Physique, Les Ulis, **1990**, pp. 13–25.
- [5] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics: Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York, **1973a**.
- [6] U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1995**.
- [7] A. J. de Vries, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Materials*, (Eds: B. Esgaig, C. G'Sell), Les Editions de Physique, Les Ulis, **1982**, pp. 329–344.
- [8] I. L. Hay, *Kolloid ZuZ Polym. Band* **1965**, *204*, 43–47.
- [9] A. Peterlin, *J. Mater. Sci.* **1971**, *6*, 490–508.
- [10] J. Schultz, *Polymer Materials Science*, Printice-Hall, Englewood Cliffs, **1974**.
- [11] J. Petermann, W. Kluge, H. Gleiter, *J. Polym. Sci.* **1979**, *17*, 1043.
- [12] K. Friedrich, in *Advances in Polymer Science, Crazing in Polymers 52/53*, (Eds: H. H. Kausch), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **1983**.
- [13] P. B. Bowden, R. J. Young, *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 2034–2051.
- [14] H. Gleiter, A. S. Argon, *Philos. Mag.* **1971**, *24*, 71.
- [15] A. Keller, D. P. Pope, *J. Mater. Sci.* **1971**, *6*, 453–478.
- [16] L. Lin, A. S. Argon, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 294–323.
- [17] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon, Oxford, **1975**.
- [18] R. J. Young, P. B. Bowden, J. M. Ritchie, J. G. Rider, *J. Mater. Sci.* **1973**, *8*, 23–26.
- [19] Z. Bartczak, A. Galeski, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Polymer* **1996**, *37*, 2113–2123.

- [20] P. D. Wu, E. Van der Giessen, *Mech. Res. Comm.* **1992**, *19*, 427–433.
- [21] C. G'Sell, A. Dahoun, *Mater. Sci. Eng.* **1994**, *175*, 183–199.
- [22] K. H. Nitta, M. Takayanagi, *J. Polym. Sci.* **1999**, *37*, 357–368.
- [23] K. H. Nitta, M. Takayanagi, *J. Polym. Sci.* **2000**, *38*, 1037–1044.
- [24] C. G'Sell, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Materials*, (Eds: B. Escaig, C. G'Sell), Les Editions de Physique, Les Ullis, **1982**, pp. 375–389.
- [25] M. Ponçot, F. Addiego, A. Dahoun, *Int. J. Plasticity* **2013**, *40*, 126–139.
- [26] C. G'Sell, J. J. Jonas, *J. Mater. Sci.* **1979**, *14*, 583–591.
- [27] C. G'Sell, N. A. Aly-Hellah, J. J. Jonas, *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 1731–1742.
- [28] R. H. Boyd, *Polymer* **1985**, *26*, 323–347.
- [29] C. Jourdan, J. Y. Cavaille, J. Perez, *J. Polym. Sci.* **1989**, *27*, 2361–2384.
- [30] B. Escaig, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Materials*, (Eds: B. Escaig, C. G'Sell), Les Editions de Physique, Les Ullis, **1982**, pp. 187–225.
- [31] C. G'Sell, J. M. Hiver, French Patent #010542100, Bull. Off. INPI, 23 April: **2001**.
- [32] C. G'Sell, J. M. Hiver, A. Dahoun, A. Souahi, *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 5031–5039.
- [33] C. G'Sell, J. M. Hiver, A. Dahoun, *Int. J. Solids Struct.* **2002**, *39*, 3857–3872.
- [34] D. L. Gerrard, W. F. Maddams, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1986**, *22*, 251–334.
- [35] S. J. Spels, *Characterization of Solid Polymers: New Techniques and Developments*, Chapman & Hall, London, **1994**.
- [36] G. Xue, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 317–388.
- [37] J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier Science, New York, **1999**.
- [38] D. I. Bower, W. F. Maddams, *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [39] P. Colomban, J. M. Herrera Ramirez, R. Paquin, A. Marcellan, A. Bunsell, *Eng. Fract. Mech.* **2006**, *73*, 2463–2475.
- [40] P. Colomban, *Compos. Sci. Tech.* **2009**, *69*, 1437–1441.
- [41] C. Galiotis, *Mater. Technol.* **1993**, *8*, 203–209.
- [42] P. J. Hendra, W. F. Maddams, in *Polymer Spectroscopy*, (Eds: A. H. Fawcett), John Wiley & Sons, Chichester, **1996**.
- [43] J. C. Rodriguez-Cabello, J. C. Merino, J. M. Pastor, *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 463–467.
- [44] R. J. Young, S. J. Eichorn, *Polymer* **2007**, *48*, 2–18.
- [45] J. Purvis, D. I. Bower, *J. Polym. Sci.* **1976**, *14*, 1461–1484.
- [46] M. Tanaka, R. J. Young, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 963–991.
- [47] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics: Crystal structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York, **1973b**.
- [48] B. Lotz, J. C. Wittman, *J. Polym. Sci.* **1986**, *24*, 1541–1558.
- [49] F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell, J. M. Hiver, *Polymer* **2006**, *47*, 4387–4399.
- [50] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.* **1944**, *2*, 164–168.
- [51] J. Martin, Ph. D. Thesis, Université Paul Verlaine, Metz, **2009**.
- [52] M. Ponçot, Ph. D., Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, **2009**.
- [53] J. Martin, S. Margueron, M. Fontana, M. Cochez, P. Bourson, *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 138–143.
- [54] J. Martin, P. Bourson, A. Dahoun, J. M. Hiver, *Appl. Spectrosc.* **2009**, *63*, 1377–1381.
- [55] M. Ponçot, J. Martin, J. M. Hiver, D. Verchère, A. Dahoun, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 3385–3395.
- [56] J. Martin, M. Ponçot, P. Bourson, A. Dahoun, J. M. Hiver, *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51*, 1607–1616.
- [57] R. G. Snyder, J. H. Schachtshneider, *Spectrochim. Acta A* **1964**, *20*, 853–869.
- [58] H. Tadokoro, M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, S. Murahashi, T. Torii, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1432–1448.
- [59] G. Zerbi, L. Piseri, *J. Chem. Phys.* **1964**, *49*, 3840.
- [60] G. V. Fraser, P. J. Hendra, D. S. Watson, M. J. Gall, H. A. Willis, M. E. A. Cudby, *Spectrochim. Acta A* **1972**, *29*, 1525–1533.
- [61] J. M. Chalmers, H. G. M. Edwards, J. S. Lees, D. A. Long, M. W. Mackenzie, H. A. Willis, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 613–618.
- [62] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* **1966**, *142*, 570–574.
- [63] C. G'Sell, A. Dahoun, V. Favier, J. M. Hiver, M. J. Philippe, G. R. Canova, *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1702–1711.
- [64] R. P. Wool, R. S. Bretzlaff, B. Y. Li, C. H. Wang, R. H. Boyd, *J. Polym. Sci.* **1985**, *24*, 1039–1066.
- [65] J. M. Haudin, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Materials*, (Eds: B. Escaig, C. G'Sell), Les Editions de Physique, Les Ullis, **1982**, pp. 291–311.
- [66] M. Aboulfaraj, C. G'Sell, B. Ulrich, A. Dahoun, *Polymer* **1995**, *36*, 731–742.
- [67] G. Castelein, G. Coulon, C. G'Sell, *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1694–1701.
- [68] Dijkstra P. T. S., Van Dijk D. J., Huetink J., *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 152–160.
- [69] E. Weynant, J. M. Haudin, C. G'Sell, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2677–2692.
- [70] E. J. Kramer, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Materials*, (Eds: B. Escaig, C. G'Sell), Les Editions de Physique, Les Ullis, **1982**, pp. 391–405.



Multiscale analysis of an ODS FeAl40 intermetallic after plasma-assisted nitriding



J. Martin^{a,*}, A. Martinavicius^{a,b}, S. Bruyère^a, H.P. Van Landeghem^a, C. Gendarme^a, F. Danoix^b, R. Danoix^b, A. Redjaimia^a, T. Grosdidier^a, T. Czerwiec^a

^a Université de Lorraine, Laboratoire d'Excellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures ('LabEx DAMAS'), Institut Jean Lamour (UMR CNRS 7198),

Laboratoire LEM3 (UMR CNRS 7239), Ile de Saulcy, F-57045 Metz, France

^b Université de Rouen, UMR CNRS 6634, Avenue de l'Université, F-76801 Saint Etienne du Rouvray, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 January 2016

Received in revised form

21 April 2016

Accepted 12 May 2016

Available online 14 May 2016

Keywords:

Intermetallic

Fe–Al alloy

Plasma nitriding

Discontinuous precipitation

Transmission electron microscopy

Atom probe tomography

ABSTRACT

The binary B2 (ordered bcc-type structure) FeAl40 Grade 3 aluminide containing 40 at.% Al was nitrided at 600 °C for 15 min with a pulsed DC plasma in a 95% N₂/5% H₂ gas mixture. The nitrided layer was described at the micro-, nano- and atomic scales. The nitrided layer consists of a thin outer sublayer (~1 μm in thickness) containing γ'-Fe₄N and having a moderate hardness (870 Hv) below which a thicker (~36 μm in thickness) and harder (1400 Hv) inner sublayer is formed. While the outer sublayer is completely depleted in Al, the inner sublayer is made of a mixture of hex. AlN and α-Fe phases regularly structured at different levels: i) At the micrometre scale, observations showed a network of α-Fe "wave-like" veins (~2 μm in length and ~100 nm in width) located at the grain boundaries and preferentially aligned parallel to the nitrided surface. ii) At the nanometre scale, observations evidenced that such veins are embedded in a "lamellar-like" morphology matrix alternately composed of α-Fe and α-Fe/hex. AlN lamellae (~300 nm in length and ~10 nm in width). iii) At the atomic scale, analysis pointed out that each α-Fe/hex. AlN lamella presents a finer structural arrangement in which hex. AlN-rich clusters (~4 nm in diameter) are trapped between thin α-Fe walls (~2 nm in thickness). The diversity of the morphologies evidenced in the present study highlights the complexity of the nitriding mechanisms of iron-based aluminides. The observations support however a mechanism of discontinuous precipitation in the inner nitrided sublayer which seems to be strongly promoted by the high amount of Al in the FeAl40 grade 3 alloy (40 at.%).

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Binary B2 iron aluminides (Fe–Al) are attractive intermetallic compounds as lightweight and structural materials [1]. However, they are rather brittle at room temperature and offer poor strength and creep resistance at high temperature. Efforts have been devoted to improve these properties for applications in the ambient to 600 °C temperature range [2]. A significant progress has consisted in developing an oxide dispersed strengthened (ODS) creep resistant version of the FeAl intermetallic, the FeAl Grade 3 alloy, from a powder metallurgy route involving ball milling followed by hot extrusion at 1100 °C [3]. From micro-alloying with Zr and B combined with the fine dispersion of the nanometre size Y₂O₃

resulting in a grain size reduction, the grain boundary strength was also optimised [3,4] while the oxidation resistance was improved [5,6]. Other processing powder metallurgy routes including consolidation by forging, rolling or swaging [7], spark plasma sintering [8,9], thermal spraying [10,11] and even additive manufacturing [12] have been attempted. The development of this new generation of Al-rich B2 FeAl alloys has raised some hopes for promising applications as a substitution material of steels and superalloys for the fabrication of transmission shafts, brakes or valves for the aerospace and automotive industries as well as protective coatings for heat exchangers or piping [3,13].

Although major progresses have been made in improving the mechanical properties of these B2 iron aluminides and despite some additional attempts to play with the microstructure for improving ductility [14] and/or texture for improving stiffness [15–17], these alloys often still suffer from a major lack of ductility due to (i) a well-known moisture induced environmental

* Corresponding author.

E-mail address: julien.martin@univ-lorraine.fr (J. Martin).

embrittlement [18,19], a high temperature brittle-to-ductile transition temperature (BDTT) at high (41–45 at%) Al contents [20] or a lack of cohesion at the former inter-particle boundaries in powder processed materials [21]. In addition, the wear resistance of iron aluminides remain poor due to the insufficient surface hardness [22,23]. This additional handicap could slow down their future applications in which high loads and strong surface contacts are applied to the FeAl structural material. Thus, several studies have proposed surface engineering approaches such as thermal oxidation [19,24,25], boronizing [26] and nitriding treatments (gaseous atmosphere, ion implantation, plasma-assisted) [27–29] to improve the surface hardness. At the same time, as was proved by mechanical tests on pre-oxidized samples of B2 iron aluminides [19,25], these techniques should provide a physical protecting layer to avoid the moisture-induced embrittlement originating from the interaction, at the crack tip, of the aluminium atoms with the hydrogen contained in the environment.

Among all the previously mentioned surface treatment processes, it has been shown that the nitriding treatments are the most promising for hardening and that they lead to thick and compact protective layers. In order to better understand the response of the B2 FeAl alloy to nitriding, particularly those containing large amounts of Al, few pioneer studies have been conducted to gain a deeper scientific understanding of the mechanisms involved during the growth of the nitride layers [27–29]. Owing to the complexity of the nitride microstructures in the B2 alloys, it is likely that the possible proposed mechanisms for nitriding remain still debateable mainly due to the fact that the nitrided FeAl microstructure has not yet been observed and described at very local scales. To this end, the present paper reports a detailed multi-scale description of the ODS FeAl (40 at. % Al), the FeAl40 grade 3 model alloy, nitrided at 600 °C for 15 min within a pulsed d.c. plasma nitrogen discharge. Complementary analytical techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), electron probe micro-analysis (EPMA), grazing-incidence X-ray diffraction (GIXRD), transmission electron microscopy (TEM) and atomic probe tomography (APT), were used to depict the chemical and morphological description of the nitrided layer at various scales, from the micrometre to the atomic scale. In addition, micro-hardness measurements were carried out to ensure that nitriding was successfully applied and to confirm the duplex nature of the nitride layer that was, in fact, depicted as two successive layers through the nitride depth.

2. Material and methods

The investigated material is an ODS aluminide intermetallic alloy manufactured using powder metallurgy route under the reference FeAl40 Grade 3 (Fe-40 at.% Al) [3]. Plasma nitriding was performed at 600 °C for 15 min using a 800 Hz pulsed d.c. discharge with a 0.8 duty cycle ratio [30]. The plasma was ignited in a 95% N₂–5% H₂ gas mixture under a 180 Pa pressure.

Mechanical properties of the nitrided layer were evaluated with hardness measurements using a Duramin micro-indenter (Struers). In-depth micro-hardness profiles were performed on cross-section using a constant load (100 g). Complementary to these cross-section measurements, the topmost surface hardness of the nitrided layer was also investigated by indenting the surface with increasing loads (50, 100, 300, 500 and 1000 g) and the recorded hardness were related to an equivalent penetration depth [31,32]. In this way, from top surface hardness measurement, it was possible to estimate, by extrapolation, the hardness of the very thin layer that formed at the top surface of the treated sample.

At the micrometre scale, the morphology of the nitrided layer was observed using a scanning electron microscope in back-scattered electron imaging mode (SEM – BSE mode) while the

elemental composition was quantitatively measured using an electron probe micro-analysis (EPMA). SEM observations were performed on a Philips XL30 S-FEG microscope operating in the backscattered electron imaging mode at an acceleration voltage of 25 kV. The EPMA measurements were carried out on a JEOL JXA 8530-F electron probe micro-analysis with an acceleration voltage at 15 kV and a probe current at 30 nA. Depth profiles were carried out to determine the elemental distribution of nitrogen (N), iron (Fe) and aluminium (Al) with depth. Profiles were performed directly on the cross-section of the sample, from the topmost surface of the nitrided layer to the substrate material with a step size of 1 µm. The analyser spectrometers were calibrated with standards before measurements: an Al₂O₃ standard was used to quantify the amount of Al while Fe and N were quantified using a γ'-Fe₄N standard. The conventional ZAF matrix correction procedure was used to calculate the weight and atomic compositions from the measured X-ray intensities [33]. The crystalline phase identification of the nitrided layer was carried out on a INEL CPS 120 diffractometer using a grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) geometry. The GIXRD measurements were conducted at various incidence angles ($\alpha = 6^\circ$ and 3°) using a Co-K α incident radiation ($\lambda = 0.17903$ nm). GIXRD patterns were recorded in the $2\theta = 30^\circ$ – 115° angular range, with a step size of 0.027° and 25 s per step.

At the micro- and nanometre scale, transmission electron microscopy (TEM) and atom probe tomography (APT) were conducted. Specimens for TEM and APT were prepared within the nitrided layer using a focused ion beam (FIB) microscope (Zeiss® NVision-40). For TEM, the foil was extracted from a mirror polished cross section of the nitrided specimen. It was prepared perpendicular to the specimen surface, at the midpoint between the surface and the bulk. Specimens for APT were lifted-out from the same cross-section, but parallel to the sample surface, at a depth of 3 ± 0.1 µm. These specimens were thinned to their final dimensions (<70 nm in thickness for the TEM foil, and to a final radius of curvature of about 50 nm for the APT tip) using 30 keV Ga⁺ ions [34,35]. A final milling step with 2 keV Ga⁺ ions was applied to reduce the ion damage on the TEM foil. TEM observations were carried out on a JEOL ARM 200 – cold FEG UHR transmission electron microscope operating at 200 kV and equipped with a Cs corrector. In scanning mode (STEM), EDS analyses (EDS elemental maps) were obtained using a DRY SD30VG energy-dispersive X-ray spectrometer with a probe size equal to 7 nm and a dwell time equal to 5 ms. The APT analyses were conducted on a CAMECA-LEAP 4000 HR, with a base temperature of 80 K, a pulse repetition rate of 200 kHz and an average detection rate of 0.1%. Several peak overlaps in APT mass spectra were encountered, and treated as follows: the common isobar between ⁵⁴Cr⁺⁺ and ⁵⁴Fe⁺⁺ was assigned to Fe, because of very low Cr concentration, and the possible overlap between ²⁷Al⁺ and ⁵⁴Fe⁺⁺ was neglected in favor of Fe, as the presence of ²⁷Al⁺ is marginal in Fe based materials. In addition, peaks at 14, 14.5 and 15 Da were assigned to N⁺ and N₂⁺⁺ ions. The presence of N₂⁺⁺, manifested by the (¹⁴N–¹⁵N)⁺⁺ peak at 14.5 Da, signifies that the peak at 14 Da is also composed of (¹⁴N–¹⁴N)⁺⁺ in addition to ¹⁴N⁺ ions. From the natural abundance of N isotopes, according to the procedure described in Ref. [36], 38% of counts in the main peak at 14 Da are due to (¹⁴N–¹⁴N)⁺⁺ ions. This correction was applied for the quantitative data in Table 1, but not on the illustrating concentration profiles provided in Fig. 7c. Also, the standard deviations indicated on concentration profiles are calculated from detection statistics [37], but do not include the uncertainty due to the presence of N₂⁺⁺ ions.

3. Results and discussion

The SEM micrograph in Fig. 1a reveals two distinct sublayers

Table 1
Atomic composition of the different morphologies observed at various scales in the FeAl40 grade 3 nitrated sample at 600 °C for 15 min in a 95% N₂ + 5% H₂ d.c. plasma.

	"Wave-like" region ^a	"Nodular-like" region ^a	α -Fe lamellae ^b	hex. AlN/ α -Fe lamellae ^b	
				Fe-rich walls	Fe-lean clusters
Fe	98 ± 1	100 ± 1	99.69 ± 0.02	79.82 ± 0.56	19.00 ± 0.28
Al	1 ± 1	–	0.03 ± 0.01	11.75 ± 0.16	48.28 ± 0.36
N	1 ± 1	–	0.28 ± 0.02	8.37 ± 0.14	32.31 ± 0.34
Cr	–	–	–	0.12 ± 0.04	0.23 ± 0.03
C	–	–	–	0.02 ± 0.02	0.18 ± 0.03

^a From STEM/EDS analysis in regions respectively reported in Fig. 5b.

^b From APT analysis in regions respectively marked A, B and C in Fig. 7b.

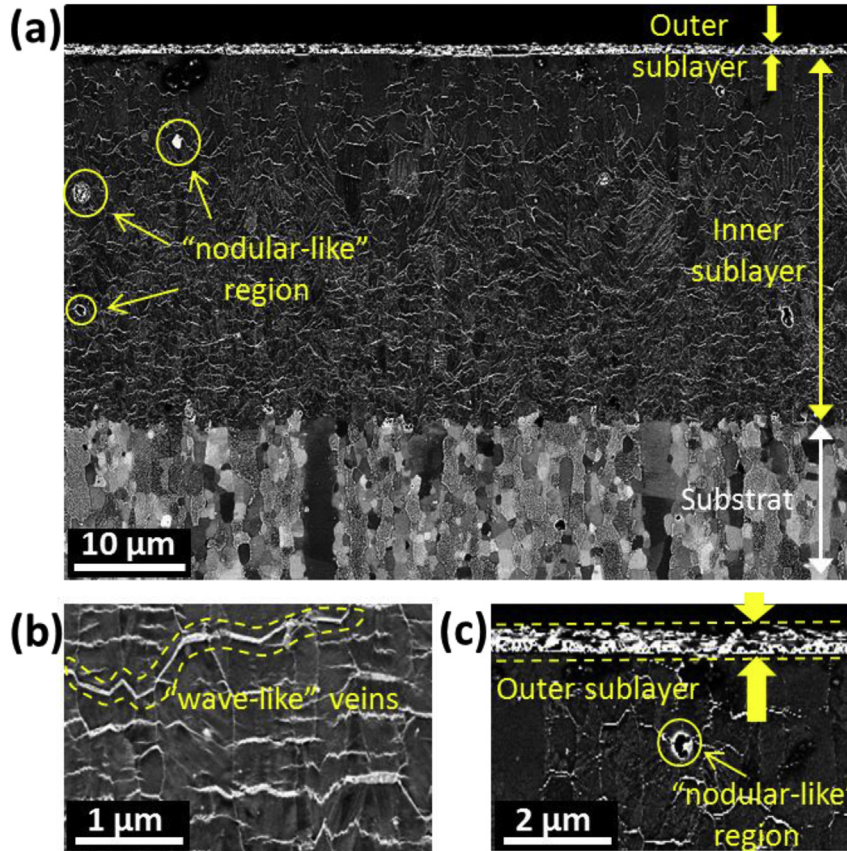


Fig. 1. (a) SEM cross-section micrograph of the FeAl40 grade 3 sample nitrated at 600 °C in 95% N₂ + 5% H₂ d.c. plasma for 15 min. showing a network of "wave-like" veins in the thick inner sublayer and the yellow circle indicates the presence of "nodular-like" segregated regions. (b) SEM cross-section micrograph evidencing the spatial distribution of the "wave-like" veins through the inner nitrated sublayer. (c) SEM cross-section micrograph highlighting the presence of "nodular-like" segregated domains through the inner nitrated sublayer. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

throughout the nitrated layer depth: a 1–2 µm-thick outer sublayer on the topmost surface (see close-up micrograph in Fig. 1c) and a 34–36 µm-thick inner sublayer directly in contact with the substrate. The first outer sublayer is thin and appears quite homogeneous within its thickness. The second inner sublayer is thick and presents two specific features which will be the subject of a close examinations in the present study: i) a network of light contrasted "wave-like" veins of 1–3 µm in length that mainly follow the grain boundaries and are preferentially extended parallel to the surface (Fig. 1b) and ii) some light contrasted segregated "nodular-like" domains of 500 nm–1 µm in diameter located in the inner nitrated layer (marked in Fig. 1a and c). It is also worth noting that the BSE imaging mode used here being strongly related to the atomic number of the probed elements, suggests that the brighter areas observed in Fig. 1a–c (the thin outer sublayer, the "wave-like" veins

and the "nodular-like" regions) are much richer in Fe than in Al.

Micro-hardness results carried out on the nitrated layer are given in Fig. 2a, b. As depicted in the experimental part, two hardness measurement protocols were used: a first which consisted in performing indentations on the sample surface with increasing loads (50, 100, 300, 500 and 1000 g) (Fig. 2a) and a second which consisted in carrying out an indentation line scan-profile on the sample cross-section at constant load (100 g) (Fig. 2b). The Fig. 2a highlights differences in the hardness between the topmost nitrated surface (about 870 Hv evaluated from the lowest indentation load of 50 g at the minimum penetration depth of 1.4 µm) and the remaining nitrated layer (about 1390 Hv evaluated with the highest indentation load of 1000 g at the maximum penetration depth of 5.2 µm). Such differences are caused by the presence of the thin outer sublayer (1–2 µm in thickness) which

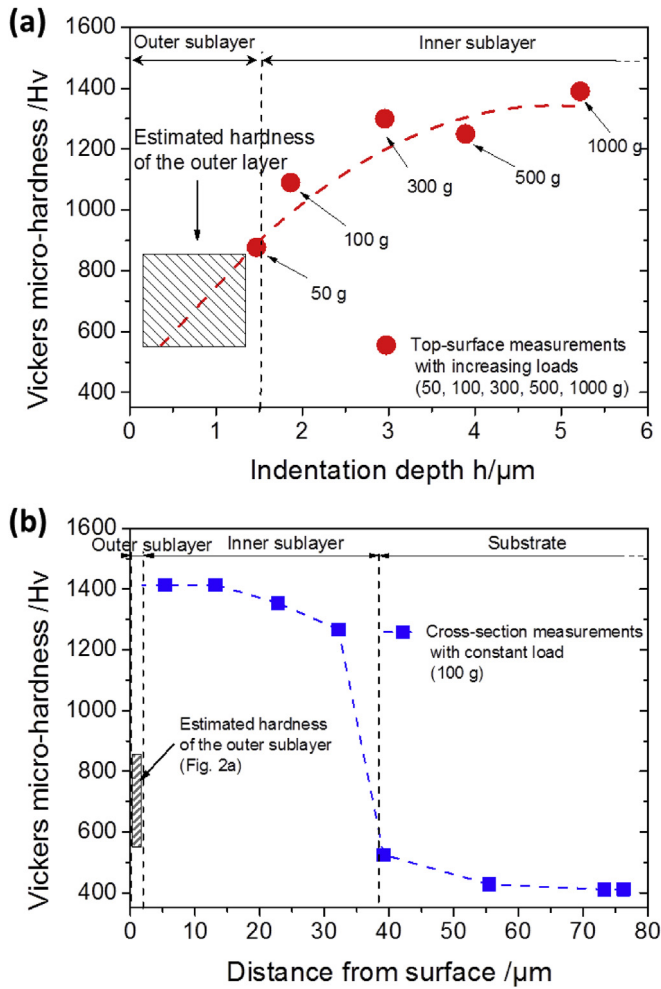


Fig. 2. Variation of the hardness with depth measured: on the top surface of the nitrided sample from 1 to 5 μm depth with increasing loads (50, 100, 300, 500 and 1000 g) and on the cross-section of the nitrided sample from 5 to 76 μm depth with a constant load of 100 g.

exhibits lower mechanical properties and surely different micro-structural characteristics compared to the inner nitrided sublayer. This point will be further explored within the next section. The micro-hardness line scan-profile given in Fig. 2b evidences the strong surface hardening of the FeAl40 Grade 3 iron aluminide when subjected to the nitriding treatment. While the hardness of the base material is about 410 Hv, the hardness of the inner nitrided layer is about 1400 Hv. It is also worth noting that a good agreement is observed between the two protocols of the micro-hardness measurement that were applied since the hardness value measured on the top surface using the maximum load ($Hv_{1000g} = 1390$ in Fig. 2a) is very close to the one measured within the inner layer ($Hv_{100g} = 1400$ in Fig. 2b).

EPMA-depth profiles recorded along the cross-section of the nitrided layer are given in Fig. 3. Concerning the outer sublayer, the EPMA analysis performed at 1 μm -depth show that the nitrided layer consists mainly in Fe and N and is totally depleted in Al. The strong presence of Fe and the absence of Al in the outer sublayer are consistent with the image contrast of the previous SEM observations carried out under the BSE imaging mode (Fig. 1). Moreover, the atomic ratio N/Fe is about 0.24 which is very close to the γ' -Fe₄N iron nitride composition. This is confirmed with the XRD patterns given in Fig. 4 which were recorded in grazing-incidence geometry on the nitrided surface. Indeed, the increase in the relative intensity

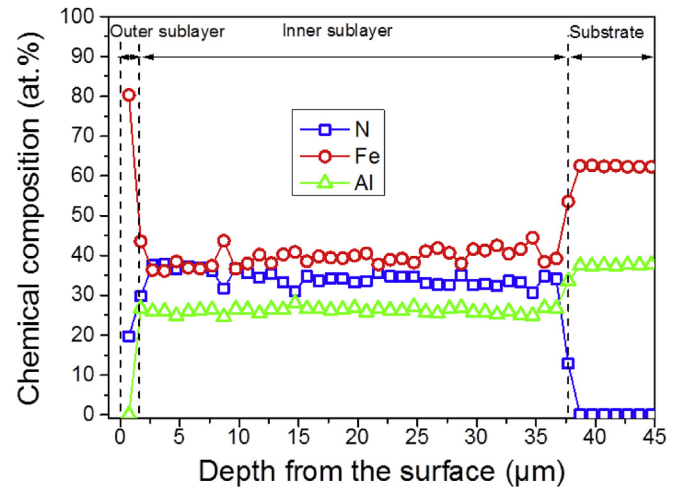


Fig. 3. Chemical composition (in at.% of Fe, Al and N) of the nitrided layer determined from an EPMA line scan.

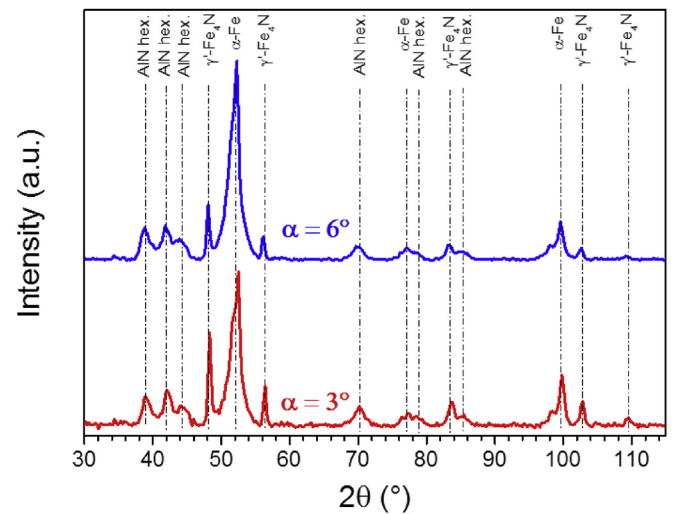


Fig. 4. Phase composition of the nitrided layer determined from grazing-incidence XRD measurements at various incidence angles $\alpha = 6^\circ$ and 3° .

of the γ' -Fe₄N peaks with the decrease in the incidence α -angle (from 6° to 3°) of the X-ray beam evidences that γ' -Fe₄N is preferentially located at the topmost surface of the nitrided material. The presence of the γ' -Fe₄N iron nitride in the thin outer sublayer explains the lower value in the hardness (870 Hv) measured at the topmost surface with the minimum indentation load (50 g). Interestingly, the extrapolation of the hardness data in Fig. 2a gives a hardness range between 500 and 800 Hv for this outer sublayer which is rather consistent with the values reported in the literature for the γ' -Fe₄N iron nitride [38,39]. In their pioneer work on the nitriding of a Fe-40 at.% Al alloy, the presence of the γ' -Fe₄N on the processed surface was also observed by Spies et al. [28]. Using a sufficiently high temperature to enable Fe atoms mobility ($>550^\circ\text{C}$) and a sufficiently high nitriding potential K_N (>1) to control the nitrogen supply at the surface, they propose that the diffusion of Fe atoms towards the nitrogen located at the surface is the main mechanism for the growth of such iron nitride layer at the topmost surface. The nitriding conditions used in the present study are close to those recommended by Spies et al. [28] since the nitriding temperature was set at 600°C and the pulsed dc-plasma nitriding process ensures a high nitrogen supply at the processed surface

[30]. More recently, the unusual formation of γ' -Fe₄N at the nitrided surface was also reported by Meka et al. [40] upon nitriding a Fe-4.75 at.% Al alloy. They proposed that the growth of the γ' -Fe₄N iron nitride is due to the negligible solubility of Al within γ' -Fe₄N in association with the obstructed precipitation of the AlN aluminium nitride in the α -Fe ferrite. This results in the nucleation and the growth of a γ' -Fe₄N needles which deeply penetrate the nitrided layer (up to about 40 μ m from the surface). Although this mechanism is well adapted to describe the formation of the γ' -Fe₄N phase during nitriding of Fe-Al alloys with low Al content (4.75 at.% Al), it remains debatable for Al-rich Fe-Al alloys for which γ' -Fe₄N is developed as a thin layer at the topmost surface (less than 2 μ m). In addition, it is not easy to explain where the aluminium atoms which are rejected from the γ' -Fe₄N superficial layer are going since no accumulation of Al is observed at the outer/inner sublayer interface. Finally, another possible explanation which could explain the absence of Al in the outer sublayer consists in considering the selective evaporation of this element due to a local higher temperature at the topmost surface of the processed sample compared to the bulk material (where the temperature probe is located). Indeed, it is quite possible that some “edge” effects take place at the extreme surface of the processed sample mainly due to the ionic bombardment of the surface and the local distribution of the electric field at the vicinity of the cylindrical processed sample. These “edge” effects are known to promote a slight increase of the temperature locally at the topmost surface. This last explanation should be the subject of further investigations.

Concerning the inner nitrided sublayer, the EPMA-depth profile given in Fig. 3 shows the presence of both the Fe, Al and N elements. A weak composition gradient is observed from the surface to the substrate (36–40 at.% Fe, 37 to 33 at.% N and 26 to 24 at.% Al). As discussed previously, and taking into account that γ' -Fe₄N is associated to the outer sublayer, the GIXRD patterns given in Fig. 4 tend to indicate that the inner sublayer consists in both the hex. AlN aluminium nitride and the α -Fe ferrite. As the atomic ratio N/Al is higher than 1, an excess in nitrogen is reported into the inner sublayer which contains more nitrogen than necessary for precipitation of all Al atoms as AlN together with the equilibrium saturation with nitrogen in the α -Fe solid solution. Although the storage of this amount of excess nitrogen is still the subject of discussion, a widespread explanation in the literature considers that the nitrogen atoms in excess could be trapped at dislocations, phase interfaces and within the strained α -Fe ferrite lattice [40,41,44–53]. As will be discussed hereafter, it is also possible that some excess N atoms form N₂ molecules that coalesce in residual porosity.

After crossing the nitrided layer/metal substrate interface, the N concentration drops sharply to zero while the Fe and Al amounts increase to reach the base composition of the FeAl40 Grade 3. Such a sharp decrease in the nitrogen content indicates that there is no diffusion zone or chemical gradient in the base substrate. Consequently, this suggests that the interaction of Al atoms in the B2 bcc-ordered matrix and the diffusing nitrogen is of a strong character, which is known to give rise to domains separated with a sharp diffusion boundary [28]. The combination of the Al and the N atoms to form the hex. AlN aluminium nitrides results in the decomposition of the ordered B2 FeAl base material structure and the appearance of the α -Fe ferrite structure as indexed on the GIXRD patterns provided in Fig. 4.

At a sub-micrometre scale, the TEM micrographs given in Fig. 5a show that the “wave-like” veins of about 100 nm in width are interconnected and join the segregated “nodular-like” domains. The STEM/EDS elemental maps shown in Fig. 5b and the quantitative elemental analysis reported in Table 1 evidence that the “wave-like” veins and the “nodular-like” domains are exclusively composed of Fe atoms which crystallized into the α -Fe ferrite bcc-

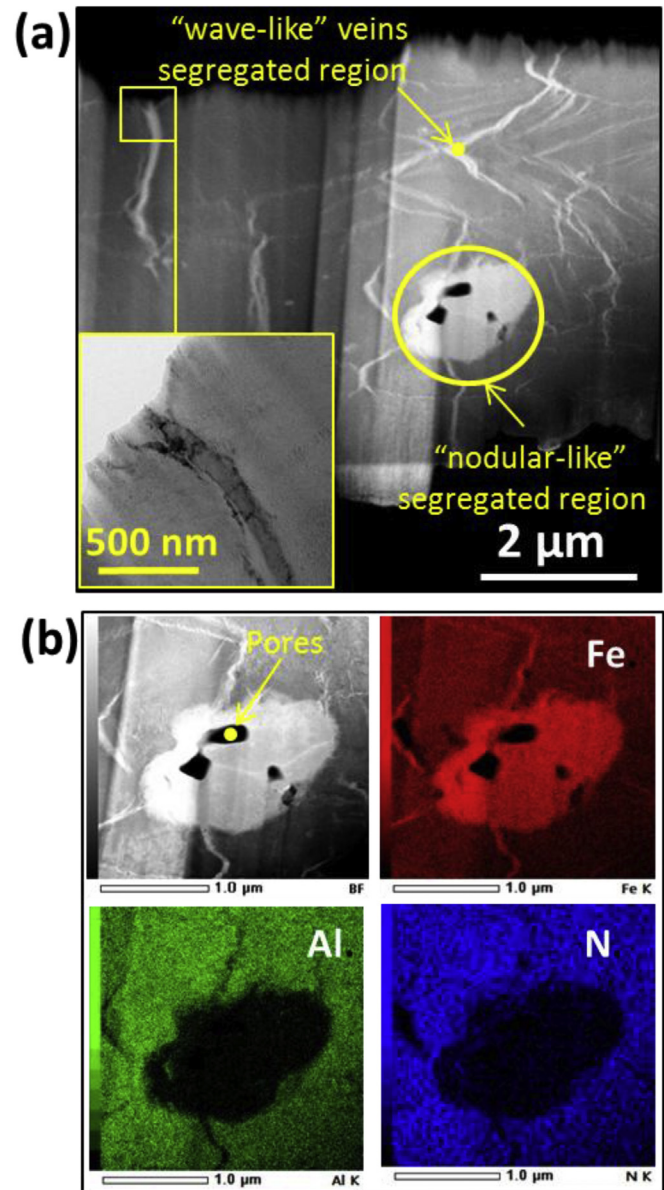
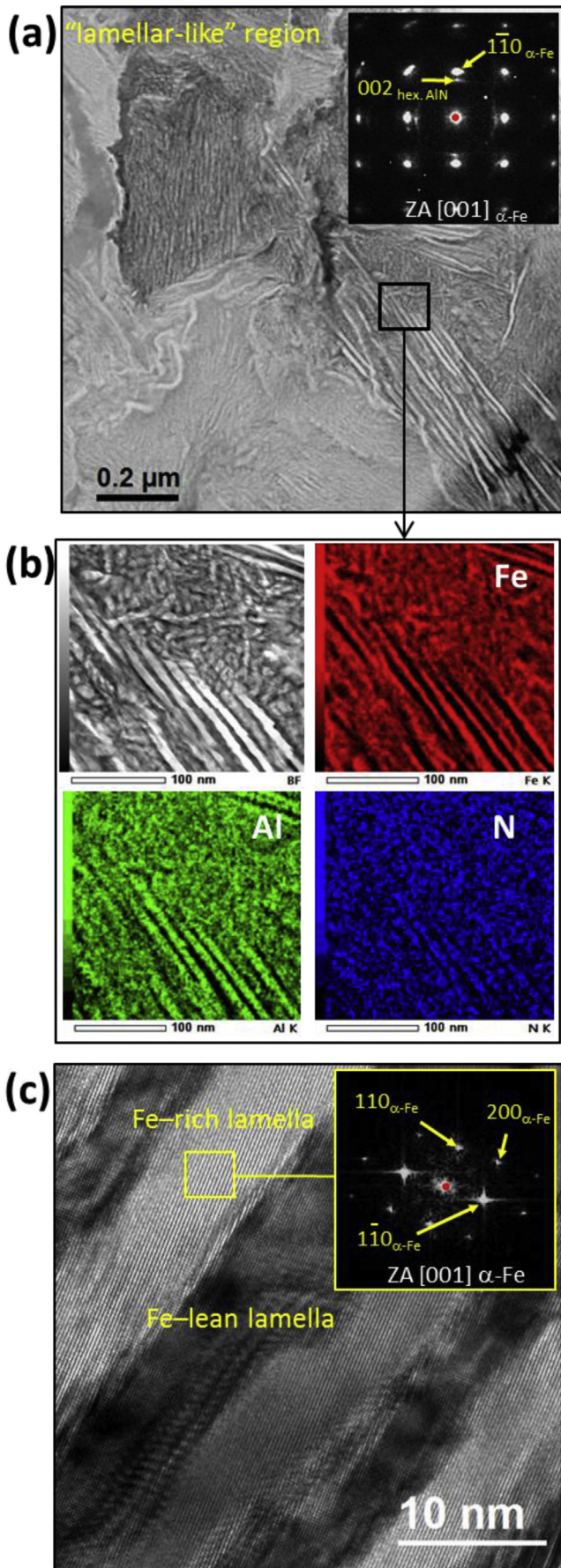


Fig. 5. (a) TEM micrographs of the FeAl40 grade 3 sample nitrided at 600 °C in 95% N₂ + 5% H₂ d.c. plasma for 15 min showing a network of segregated “wave-like” veins and the presence of a segregated “nodular-like” region. (b) STEM/EDS elemental maps showing the spatial distribution of Fe, Al and N over the segregated “wave-like” veins and “nodular-like” region.

structure consistently with the previous GIXRD phase identification (Fig. 4). Without having determined the crystallographic structure and the elemental composition of such “wave-like” veins, Spies et al. [28] were the first to report their presence within the nitrided layer of a Fe-40 at.% Al iron aluminide alloy. Recently, Zhang et al. [29] have shown that these veins are rich in Fe and they proposed a mechanism for their formation. Taking into account both the diffusion of N through the original FeAl grain boundaries and the strong interaction character between Al and N to form the aluminium nitride, they suggested that the N atoms preferentially located along the grain boundaries attract the Al atoms leaving behind the centre of the nitrided grains depleted in Al and enriched in Fe. Assuming this explanation, the Fe-rich “wave-like” veins should be located intragranularly and not at the grain boundaries. This is clearly not the case since SEM observations such as the micrographs given in Fig. 1b clearly evidence that: i) these α -Fe



“wave-like” veins are mainly located at the grain boundaries and ii) they are preferentially aligned parallel to the nitrided surface. Looking at the literature corresponding to other systems, the presence of similar intergranular veins was also observed in nitrided chromium-alloyed steels. Van Wiggeren et al. [41] were the first to report the presence of Fe₃C cementite at the grain boundaries of the steel matrix. With prolonged nitriding time, they showed that the percolation of these cementite domains results in veins preferentially aligned with respect to the nitrided surface. Shortly after, using quite the same type of alloyed steel and applying quite the same nitriding conditions, Barrallier et al. [42] and Traskine et al. [43] proposed a mechanism of formation of these oriented carbides. They established that the probability of the Fe₃C cementite precipitation is strongly dependent on the orientation of the grain boundary with respect to the local stress axis generated in the nitrided layer during the nitriding process. Specifically, they showed that the nucleation of the Fe₃C precipitates is promoted for the grain boundaries which are oriented parallel to the nitrided surface because they correspond to the macroscopic plane of the maximum compressive stress. The TEM micrographs in Fig. 5a and the STEM/EDS elemental maps in Fig. 5b show the presence of porosities of about 200 nm in diameter (appearing in dark under the dark field imaging in Fig. 5b) which are precisely located within the Fe-rich “nodular-like” region. In the case of nitriding of iron-based metallic alloys, and to the best of our knowledges, few authors have reported and discussed the formation of pores in nitrided layers [41,44,45]. They proposed that the formation of pores proceeds by the local recombination of N atoms initially dissolved in the α-Fe ferrite phase, to form N₂ molecules which coalesce and produce voids containing nitrogen gas. The fact that these pores are located within the Fe-rich “nodular-like” regions, often at the intersection of several α-Fe veins (Fig. 5a, b), suggest that this mechanism can also be valid for the nitriding of the investigated FeAl40 Grade3 alloy.

At the tens of nanometre scale, the TEM micrograph in Fig. 6a shows the presence of a “lamellar-like” morphology which fills the space between the α-Fe “wave-like” veins. The TEM micrographs also reveal the occurrence of many differently oriented colonies of lamellae which start from the original FeAl grain boundaries. The lamellae exhibit a length of about 300 nm on average (Fig. 6a) and a width of 10 nm (Fig. 6c). The STEM/EDS elemental maps given in Fig. 6b show that Fe-rich lamellae alternate periodically with Fe-lean lamellae, the latter being mainly composed of Al and N and in lower amount of Fe. This results was confirmed with the APT elemental quantification performed locally on each type of lamella and reported in Table 1. The selected area electron diffraction (SAED) pattern recorded on a colony of lamellae (Fig. 6a) reveals the presence of both the hex. AlN aluminium nitride and the α-Fe ferrite while the Fourier fast transform (FFT) pattern performed locally on a single Fe-rich lamella shows the exclusive presence of the α-Fe ferrite (Fig. 6c). Consequently, it could be deduced that the observed lamellar morphology consists in α-Fe lamellae which alternate periodically with AlN/α-Fe lamellae. The growth of such a “lamellar-like” morphology has been widely reported in the literature dealing with the nitriding of iron-based alloys, for example in the binary Fe-Cr and Fe-V alloys and the ternary Fe-Cr-C alloys

Fig. 6. (a) TEM micrographs of the FeAl40 grade 3 sample nitrided at 600 °C in 95% N₂ + 5% H₂ d.c. plasma for 15 min showing “lamellar-like” domains and the associated SAED pattern evidencing the presence of both α-Fe and hex. AlN. (b) STEM/EDS elemental maps showing the spatial distribution of Fe, Al and N over a “lamellar-like” domain. (c) High-resolution TEM micrographs of a “lamellar-like” domain and the associated FFT pattern showing a periodic alternation of α-Fe lamellae and α-Fe/hex. AlN lamellae.

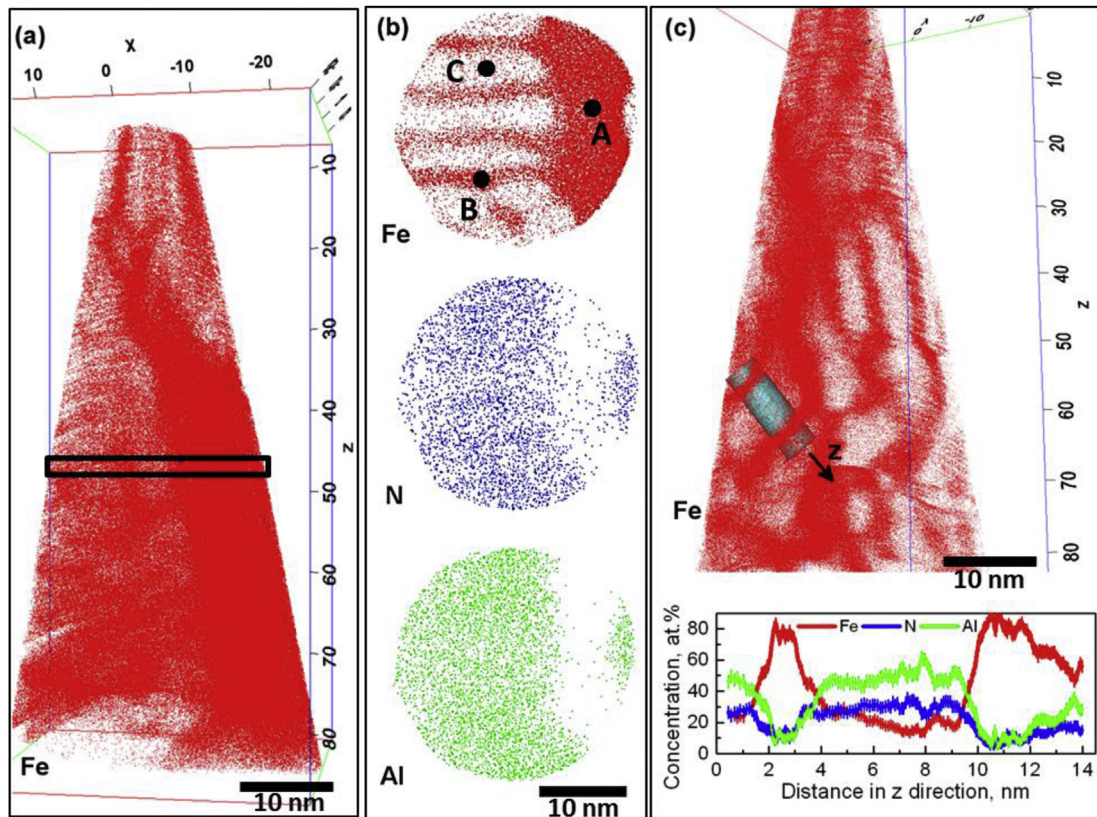


Fig. 7. (a) Reconstructed APT microstructure of the FeAl40 grade 3 nitrided at 600 °C in 95% N₂ + 5% H₂ d.c. plasma for 15 min. (b) Top-views of a 3 nm thick transverse section (indicated with a black rectangle in (a)) showing Al, Fe and N distribution. The black points referred as A, B and C line perimeter indicates regions for which the chemical composition is given in Table 1. (c) Composition profile of Al, Fe and N integrated through the cylindrical volume indicated in the Fe atoms 3D distribution (14 nm in length and 5 nm in diameter).

[46–48,53]. The similarity between the lamellar morphology observed in the nitrided Fe-1wt% Cr alloys forming CrN/ α -Fe lamellae or in the nitrided Fe-2 wt% V alloys forming VN/ α -Fe lamellae and the lamellar morphology observed in the present nitrided material strongly suggests that the nitriding of the FeAl40 Grade 3 alloy proceeds also through a mechanism of discontinuous precipitation. With the exception of Zhang et al. [29], who were recently the first to observe this lamellar morphology in the FeAl40 Grade 3 alloy but without mentioning the possibility of a discontinuous precipitation mechanism, the growth of this specific lamellar morphology has never been reported in the literature for the nitriding of the Fe-Al binary alloys [49–52]. This could be explained by the fact that most of the referenced studies remains focused on the nitriding of Fe-Al alloys with low amount of Al (a maximum of 4.75 at.% Al for Ref. [52]) for which the precipitation proceeds only according to a “continuous” mechanism. In comparison, in the case of iron-based alloys (Fe-Cr, Fe-V and Fe-Cr-C alloys), it has been established that the concentration in the alloying elements is the main factor that influences the amount of discontinuously transformed areas in the nitrided layer [47,48,53]. The larger the concentration in Cr or V alloying elements in the alloy, the larger the amount of discontinuous precipitation taking place in the ferritic matrix. For example, it has been demonstrated that below 1 wt% of Cr, the nitrided Fe-Cr alloy shows only a “continuous” precipitation morphology with dispersed coherent submicroscopic CrN “platelet-like” nitrides. Comparatively, in the range of 1–13 wt% of Cr, the “continuous” precipitation mechanism is concomitant with a “discontinuous” precipitation of CrN/ α -Fe lamellae, the latter occurring only in few grains of the nitrided layer. Finally, with amounts in Cr above 13 wt%, the nitriding

process involves only a “discontinuous” precipitation for which the resulting CrN/ α -Fe lamellar morphology covers the whole nitrided layer. In our case, these literature results suggest that the “discontinuous” precipitation is the main mechanism involved for the nitriding of the FeAl40 Grade 3 because of its high amount of Al.

At the nanometre and atomic scales, the APT analyses presented in Fig. 7a, b and reported in Table 1 were carried out in a probed volume spreading over a Fe-rich lamella and a Fe-lean lamella. Within the Fe-lean lamella, a finer structural arrangement is observed in which Fe-lean clusters are separated by Fe-rich walls. The detailed spatial distribution of Al, Fe and N species through a 3 nm thick cross-section described by the rectangle in solid lines in Fig. 7a supports the same description. This is shown in Fig. 7b where a Fe-rich region located on the left hand side corresponds actually to the α -Fe lamellae. On the right hand side, within the hex. AlN/ α -Fe lamellae, the Al and N species are localized in Fe-lean clusters (~6 nm in thickness) which are trapped between two successive thin Fe-rich walls (~2 nm in thickness) (Fig. 7c). Combined with the high resolution TEM results given in Fig. 6, it is reasonable to expect that these Fe-rich walls are composed of α -Fe phase while the Fe-lean clusters probably consists in a hex. AlN/ α -Fe mixture structured at the nanometric scale.

4. Conclusion

A binary B2 bcc-ordered FeAl40 Grade 3 iron aluminide was nitrided at 600 °C for 15 min with a pulsed DC plasma in a 95% N₂/5% H₂ gas mixture. The microstructure of the nitrided layer was fully described at the micro-, nano- and atomic scales in order to propose a better understanding of the nitriding mechanisms that

occurs in Al-rich Fe-Al alloy (40 at.% Al).

Within the nitriding conditions used, the nitrided layer consisted of two sublayers having very different characteristics:

- An outer sublayer forms at the top surface because of a sufficiently high nitriding temperature (600 °C) combined with the use of the pulsed-dc plasma nitriding technology which ensures a high nitrogen supply at the metal surface. This resulted in the formation of a thin outer sublayer composed of the γ' -Fe₄N iron nitride (~1–2 μm in thickness) which exhibits a moderate hardness (between 550 and 850 Hv).
- An inner sublayer which is thicker (36 μm in thickness) and harder (1400 Hv). Within this inner sublayer, the strong interaction character between the Al atoms with the diffusing N atoms results in the formation of the hex. AlN aluminium nitride and the decomposition of the B2 bcc-ordered structure (fully depleted in Al) into the α -Fe ferritic structure. An excess in nitrogen was revealed in this sublayer. In addition to possible N trapping at dislocations, interfaces or within the strained lattice the presence of porosity was revealed which was attributed to recombination of N atoms, initially present in the α -Fe ferrite phase, to form N₂ gas molecules and porosity exclusively located at the intersection of α -Fe veins.

The microstructure within the inner sublayer was rather complex and revealed a number of interesting additional features at different scales of analysis:

- The α -Fe phase formed during the nitriding process followed an intergranular network of α -Fe “wave-like” veins (1–3 μm in length, ~100 nm in width) that were essentially oriented along the grain boundaries parallel to the nitrided surface. It is suggested that they form specifically at these boundaries because they experience the maximum compressive stress.
- When submitted to nitriding, the FeAl40 Grade 3 containing high amount of Al (40 at.% Al) is subjected to a mechanism of “discontinuous” precipitation. This mechanism leads to the growth of a “lamellar-like” microstructure which starts from the grain boundaries and fills the space between the α -Fe “wave-like” veins. The lamellar morphology is composed of α -Fe lamellae which alternate periodically with AlN/ α -Fe lamellae (300 nm in length, 10 nm in thickness).
- The formation of lamellae containing both α -Fe and AlN is rather unusual. The observations conducted by high resolution transmission electron microscopy and atom probe tomography show that within an AlN/ α -Fe lamella, a finer structural arrangement is observed with the presence of AlN rich clusters (~6 nm in thickness) separated by thin α -Fe walls (~2 nm thick).

The diversity of the morphologies evidenced in the present study highlights the complexity of the nitriding mechanisms of iron-based aluminides, particularly those containing large amounts of Al. Further experiments and analysis should be undertaken to confirm the proposed mechanisms of formation of the multi-scale morphological features observed in the present study.

Acknowledgments

This work and the post-doctoral stay of A. Martinavicius were supported by the French Government through the program “Investissements d’avenir” operated by the French National Research Agency (ANR) and referenced to as ANR-11-LABX-0008-01 (LabEx DAMAS). The authors would like to thank Dr.-Ing. P. Boulet (Institut Jean Lamour, CC X-Gamma) for grazing incidence XRD measurements.

References

- [1] I. Baker, A review of the mechanical properties of B2 compounds, *Mater. Sci. Eng. A* 192–193 (1995) 1–13.
- [2] C.T. Liu, E.H. Lee, C.G. McKamey, An environmental effect as the major cause for room-temperature embrittlement in FeAl, *Scr. Metall.* 23 (1989) 875–880.
- [3] F. Moret, R. Baccino, P. Martel, L. Guetaz, Properties and applications of B2-FeAl intermetallic alloys, *J. Phys. IV* 6 (1996) 281–289.
- [4] M.A. Munoz-Morris, C. Garcia Oca, D.G. Morris, An analysis of strengthening mechanisms in a mechanically alloyed, oxide dispersion strengthened iron aluminide intermetallic, *Acta Mater.* 50 (2002) 2825–2836.
- [5] M.A. Montealegre, J.L. Gonzalez-Carrasco, Influence of the yttria content on the oxidation behaviour of the intermetallic Fe40Al alloy, *Intermetallics* 11 (2003) 169–175.
- [6] M. Berlanga, J.L. Gonzalez-Carrasco, M.A. Montealegre, M.A. Munoz-Morris, Oxidation behaviour of yttria dispersion strengthened Fe40Al alloy foils, *Intermetallics* 12 (2004) 205–212.
- [7] M.A. Munoz-Morris, C. Garcia Oca, D.G. Morris, Microstructure and room temperature strength of Fe-40Al containing nanocrystalline oxide particles, *Acta Mater.* 51 (2003) 5187–5197.
- [8] G. Ji, T. Grosdidier, F. Bernard, S. Paris, E. Gaffet, S. Launois, Bulk FeAl nanostructured materials obtained by spray forming and spark plasma sintering, *J. Alloys. Compd.* 434 (2007) 358–361.
- [9] T. Skiba, P. Hauslid, M. Karlik, K. Vanmeensel, J. Vleugels, Mechanical properties of spark plasma sintered Fe-Al intermetallics, *Intermetallics* 18 (2010) 1410–1414.
- [10] T. Grosdidier, G. Ji, N. Bozzolo, Hardness, thermal stability and yttrium distribution in nanostructured deposits obtained by thermal spraying from milled - Y2O3 reinforced - or atomized FeAl powders, *Intermetallics* 14 (2006) 715–721.
- [11] R. Musalek, O. Kovarik, T. Skiba, P. Hauslid, M. Karlik, J. Colmenares-Angulo, Fatigue properties of Fe-Al intermetallic coatings prepared by plasma spraying, *Intermetallics* 18 (2010) 1415–1418.
- [12] G. Rolink, S. Vogt, L. Sencekova, A. Weisheit, R. Poprawe, M. Palm, Laser metal deposition and selective laser melting of Fe-28 at% Al, *Mater. Res.* 29 (2014) 2036–2043.
- [13] Industrial Applications of FeAl40Grade3, a High Specific Properties Iron Aluminides. <http://dx.doi.org/10.1002/3527607285.ch52>.
- [14] T. Grosdidier, G. Ji, S. Launois, Processing dense hetero-nanostructured metallic materials by spark plasma sintering, *Scr. Mater.* 57 (2007) 525–528.
- [15] T. Grosdidier, E. Suzon, F. Wagner, Primary recrystallization in an ODS FeAl alloy: an effective way to modify texture and microstructure, *Intermetallics* 12 (2004) 645–654.
- [16] S. Guessasma, E. Suzon, T. Grosdidier, F. Wagner, Static recrystallisation in an ODS FeAl alloy: the effect of particles on texture and anisotropic grain growth developments, *Intermetallics* 16 (2008) 1013–1025.
- [17] D.G. Morris, M.A. Munoz-Morris, *Mater. Sci. Eng. A* 596 (2014) 165–169.
- [18] N.S. Stoloff, C.T. Liu, Review: environmental embrittlement of iron aluminides, *Intermetallics* 2 (1994) 75–87.
- [19] C.T. Liu, E.P. George, P.J. Maziasz, J.H. Schneibel, Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design, *Mater. Sci. Eng. A* 258 (1998) 84–98.
- [20] D. Risanti, J. Deges, L. Falat, S. Kobayashi, J. Konrad, M. Palm, B. Pöter, A. Schneider, C. Stallybrass, F. Stein, Dependence of the brittle-to-ductile transition temperature (BDTT) on the Al content of Fe-Al alloys, *Intermetallics* 13 (2005) 1337–1342.
- [21] G. Ji, F. Bernard, S. Launois, T. Grosdidier, Processing conditions, microstructure and mechanical properties of hetero-nanostructured ODS FeAl alloys produced by spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A* 559 (2013) 566–573.
- [22] H.E. Maupin, R.D. Wilson, J.A. Hawl, Deformation of ordered Fe-Al intermetallic alloys, *Wear* 162–164 (1993) 432–440.
- [23] J. Qiu, I. Baker, F.E. Kennedy, Y. Liu, P.R. Munroe, The effects of stoichiometry on the dry sliding wear of FeAl, *Intermetallics* 40 (2013) 19–27.
- [24] J. Xia, C.X. Li, H. Dong, Thermal oxidation treatment of B2 iron aluminide for improved wear resistance, *Wear* 258 (2005) 1804–1812.
- [25] K. Nowak, M. Gupta, The effect of pre-oxidation treatment on the plasticity behavior of B2 iron aluminide, *Vacuum* 90 (2013) 10–16.
- [26] E. Ekmekçiler, A. Polat, M. Usta, Hard boride coating on iron aluminide (FeAl), *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 6011–6015.
- [27] F. Pedraza, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut, Nitridation effects on the oxidation mechanisms of an ods Fe-Al intermetallic alloy, *Appl. Surf. Sci.* 233 (2004) 35–41.
- [28] H.J. Spies, H. Biermann, A. Fischer, Nitriding behaviour of the intermetallic alloy FeAl, *Z. Met.* 96 (2005) 781–786.
- [29] Z. Zhang, X. Li, H. Dong, Plasma-nitriding and characterization of FeAl40 iron aluminide, *Acta Mater.* 86 (2015) 341–351.
- [30] T. Czerwicz, H. Michel, E. Bergmann, Low pressure, high density plasma nitriding: mechanisms, technology and results, *Surf. Coat. Technol.* 108 (1998) 182–190.
- [31] S.K. Kang, J.Y. Kim, C.P. Park, H.U. Kim, D. Kwon, Conventional Vickers and true instrumented indentation hardness determined by instrumented indentation tests, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 337–343.
- [32] Y. Samih, G. Marcos, N. Stein, N. Allain, E. Fleury, C. Dong, T. Grosdidier, Microstructure modifications and associated hardness and corrosion

- improvements in the AISI 420 martensitic stainless steel treated by high current pulsed electron beam (HCPEB), *Surf. Coat. Technol.* 259 (2014) 737–745.
- [33] J.L. Pouchou, F. Pichoir, Surface film X-ray microanalysis, *Scanning* 12 (1990) 212–224.
- [34] L. Giannuzzi, F. Stevie, *Introduction to Focused Ion Beams, Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer, USA, 2005.
- [35] D.J. Larson, T.J. Prosa, R.M. Ulfig, B.P. Geiser, T.F. Kelly, *Local Electrode Atom Probe Tomography*, Springer New York, New York, NY, 2013.
- [36] M. Bachhav, F. Danoix, B. Hannoyer, J.M. Bassat, R. Danoix, Investigation of O-18 enriched hematite (α -Fe₂O₃) by laser assisted atom probe tomography, *Int. J. Mass. Spectrom.* 335 (2013) 57–60.
- [37] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel, D. Blavette, Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses—part II: 3D atom probe, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 739–743.
- [38] N. Granito, T. Aizawa, H. Kuwahara, Wear behavior on the nitride steels, in: *Proceedings of the 20th ASM Heat Treating Conference Proceedings, 2000*, pp. 347–352, 1–2.
- [39] J.C. Díaz-Guillén, G. Vargas-Gutiérrez, E.E. Granda-Gutiérrez, J.S. Zamarripa-Piña, S.I. Pérez-Aguilar, J. Candelas-Ramírez, L. Álvarez-Contreras, Surface properties of Fe₄N compounds layer on AISI 4340 steel modified by pulsed plasma nitriding, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 287–290.
- [40] S.R. Meka, E. Bischoff, R.E. Schacherl, E.J. Mittemeijer, Unusual nucleation and growth of γ' iron nitride upon nitriding Fe-4.75 at.% Al alloy, *Philos. Mag.* 92 (2012) 1083–1105.
- [41] P.C. Van Wigger, H.C.F. Rozendaal, E.J. Mittemeijer, The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 4561–4582.
- [42] L. Barrallier, V. Traskine, S. Botchenkov, Morphology of intergranular cementite arrays in nitride chromium-alloyed steels, *Mater. Sci. Eng. A* 393 (2005) 247–253.
- [43] V. Traskine, S. Botchenkov, Z. Skvortsova, L. Barrallier, Physicochemical mechanics of structural transformations in nitride steel, *Colloid J.* 67 (2005) 97–102.
- [44] M.A.J. Somers, E.J. Mittemeijer, Formation and growth of compound layer on nitrocarburizing iron: kinetics and microstructural evolution, *Surf. Eng.* 3 (1987) 123–137.
- [45] B. Schwarz, H. Göhring, S.R. Meka, R.E. Schacherl, E.J. Mittemeijer, Pore formation upon nitriding iron and iron-based alloys: the role of alloying elements and grain boundaries, *Met. Mater. Trans. A* 45 (2014) 6173–6186.
- [46] R.E. Schacherl, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer, Gaseous nitriding of iron-chromium alloys, *Z. Met.* 93 (2002) 468–477.
- [47] R.E. Schacherl, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer, The nitriding kinetics of iron-chromium alloys; the role of excess nitrogen: experiments and modelling, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 3387–3398.
- [48] S.S. Hosmani, R.E. Schacherl, E.J. Mittemeijer, Nitriding behavior of Fe₄wt%V and Fe-2wt%V alloys, *Acta Mater.* 53 (2005) 2069–2079.
- [49] M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer, S. Van Der Zwaag, Analysis of the nitrogen absorption isotherms of cold-rolled Fe-2 at. % Al specimens with different AlN precipitate dimensions, *Philos. Mag. A* 72 (1995) 931–947.
- [50] M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer, Crystal structure and morphology of AlN precipitating on nitriding of an Fe-2at.% Al alloy, *Philos. Mag.* 72A (1995) 1281.
- [51] S. Meka, S.S. Hosmani, A.R. Clauss, E.J. Mittemeijer, The emergence and disappearance of a high density of microcracks in nitrided Fe-4.65 at.% Al alloy, *Int. J. Mater. Res.* 99 (2008) 808–814.
- [52] S.R. Meka, E. Bischoff, S.S. Hosmani, E.J. Mittemeijer, Interrelationships of defects, nitride modification and excess nitrogen in nitrided Fe-4.75 at.% Al alloy, *Int. J. Mater. Res.* 105 (2014) 1057–1066.
- [53] S.S. Hosmani, R.E. Schacherl, L.L. Dobrzynska, E.J. Mittemeijer, The nitrogen-absorption isotherm for Fe-21.5 at.% Cr alloy: dependence of excess nitrogen uptake on precipitation morphology, *Philos. Mag.* 88 (2008) 2411–2426.



Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium

J. Martin ^{a,*}, A. Melhem ^a, I. Shchedrina ^{a,b}, T. Duchanoy ^a, A. Nominé ^{a,b}, G. Henrion ^a,
T. Czerwicz ^a, T. Belmonte ^a

^a Université de Lorraine, UMR CNRS 7198, Institut Jean Lamour – Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces, Parc de Saurupt – CS 50840, F-54011 Nancy cedex, France

^b National University of Science and Technology "MISIS", Department of Metal Protection and Surface Engineering, Leninsky prospect 4, 119049, Moscow, Russian Federation

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 October 2012

Accepted in revised form 24 January 2013

Available online 1 February 2013

Keywords:

Plasma electrolytic oxidation (PEO)

Micro-arc oxidation (MAO)

Pulsed bipolar current

Aluminium

Fast-video imaging

Micro-discharge

ABSTRACT

The plasma electrolytic oxidation (PEO) of aluminium alloys is investigated for different electrical working conditions using a pulsed bipolar current supply. A particular attention is paid to the effect of the anodic current density (from 10 to 90 A dm⁻²) and current pulse frequency (from 100 to 900 Hz) on the resulting oxide layer. Micro-discharges are characterized during the process by means of fast video imaging with a time and a space resolution of 8 μs and 0.017 mm², respectively. Correlations are established between the micro-discharge characteristics (surface density, lifetime and size) and the elaborated oxide layers (morphology, growth rate and surface roughness). The highest coating growth rate measured (2.1 μm min⁻¹) is achieved with the combination of the highest current density (75.7 A dm⁻²) and the highest current pulse frequency (900 Hz). Within these specific current conditions it is concluded that the detrimental effects of numerous micro-discharges are minimized. The results also show that the surface roughness may be largely affected by the presence of long-lived and large micro-discharges which develop over the processed surface. The strongest micro-discharges (live duration up to 0.3 ms and cross-sectional area up to 1 mm²) are mainly observed with the combination of the highest current density (75.7 A dm⁻²) and the lowest current pulse frequency (100 Hz).

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Plasma electrolytic oxidation (PEO), also known as micro-arc oxidation (MAO) is a particular technique to produce oxide ceramic coatings on light-weight valve metals (such as Al, Mg, Zr, Ti and their alloys). Growth of the oxide layer takes place at potentials above the dielectric breakdown voltage of the insulating oxide surface layer resulting in the development of a large number of short-lived micro-discharges (MDs) which move randomly over the processed surface [1–3]. The resulting coating exhibits improved surface performances in terms of hardness, wear protection and corrosion resistance [4–7]. Associated with the use of environmentally friendly diluted alkaline electrolytes, PEO process gains a growing interest in various industrial domains (transport, energy, medicine) to replace conventional chromic acid anodizing (CAA) or hard acid anodizing (HAA) [2,8].

Numerous studies on the growth mechanisms of PEO coatings have been carried out. All evidence the key role played by the MDs. Plasma during the PEO process has been investigated by using optical emission spectroscopy [9–13]. In this field, Konjević's research group reports several studies on the determination of the electron number densities N_e and electron temperature T_e in real time with the PEO process [14–17]. MDs have also been studied by video imaging in order to determine

their surface number density, lifetime and size at different stages of the treatment. Yerokhin et al. [18] recorded video images at 24 Hz (41 ms time resolution) when AC PEO processing of aluminium samples. Matykina et al. [19] observed the MDs on titanium with a time resolution of 10 ms, while Mécuson et al. [20] studied the MD behaviour during bipolar pulse PEO of aluminium using an exposure time of 2 ms. More recently, Melhem et al. [21,22] demonstrated the necessity of improving the time resolution to the microsecond range in order to get a more reliable estimation of the MD characteristics.

In the present work, MDs were examined during the bipolar pulse PEO treatment of Al alloys using fast-video imaging with a time resolution of 8 μs. Measurements allowed us to investigate the influence of the imposed bipolar current pulse on processed materials. A particular attention was paid to the current density and the current pulse frequency values which are known to have strong effects on the performances of the grown oxide layers [23,24]. The latter were characterized by roughness measurements and by scanning electron microscopy observations of both the top surface and coating cross sections. An attempt is made to draw close correlations between measurements on the MDs and material characteristics to better understand the growing mechanisms of the protective coatings.

2. Experimental procedure

The experimental set-up consists basically of an electrolysis tank containing an electrolytic solution made of KOH and Na₂SiO₃ diluted

* Corresponding author. Tel.: +33 383584 251.

E-mail address: julien.martin@univ-lorraine.fr (J. Martin).

Table 1
Chemical composition of 2214 and 1050 Al alloys (wt.%).

Al grade	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr
Al 2214	Balance	3.9–5	0.5–1.2	0.4–1.2	0.3	0.5–1.2	0.25	0.15	0.1
Al 1050	Balance	0.05	0.05	0.05	0.4	0.25	0.07	0.05	–

in distilled water in the range of 1 g l^{-1} . A cooling device allows us to maintain the temperature of the electrolytic solution below $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (303 K) during the process. The electrolyte electrical conductivity and pH are 2.8 mS cm^{-1} and 13, respectively. Two rectangular titanium counter-electrodes (cathodes) face both sides of the sample (anode). The electrode gap between each counter-electrode and the sample is 28.5 mm. A bipolar current pulse generator (Ceratronix® process [25]) working in galvanostatic mode is used to supply both the sample and the counter-electrodes. As reported by Mécuson et al., different shapes of the applied current waveform can be achieved by adjusting the current parameters (rising and fall time, frequency, amplitude, offset) over a wide range of values [10,11,20]. So, the amplitude of the positive (I_p) and negative (I_n) currents, the current pulse frequency (F) and the anodic to cathodic charge quantity ratio ($R = Q_p/Q_n$) can be adjusted to suitable values [20]. In particular, they established that applying a higher negative charge quantity than the positive one ($R = 0.89$ hereinafter referred to as “soft” regime) to the Al alloy sample greatly improves the resulting oxide layer properties by reducing the detrimental effects of strong arc discharges. With this particular soft regime conditions, the positive current density (J_p) and current pulse frequency (F) are investigated in the range 10 to 90 A dm^{-2} and 100 to 1000 Hz , respectively. Two grades of Al alloys were used as substrate in this work. The effect of the positive current density was investigated using 2214 grade Al alloy while 1050 grade Al alloy was used to study the effects of the current pulse frequency. The chemical composition of both Al alloys is given in Table 1. Samples have a rectangular shape of $50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$. Prior to be processed, samples are polished with 320 grit SiC abrasive papers, ultrasonically cleaned with acetone and dried. Samples in 2214 grade Al alloy were processed for 70 min while samples in 1050 grade Al alloy were treated for 40 min.

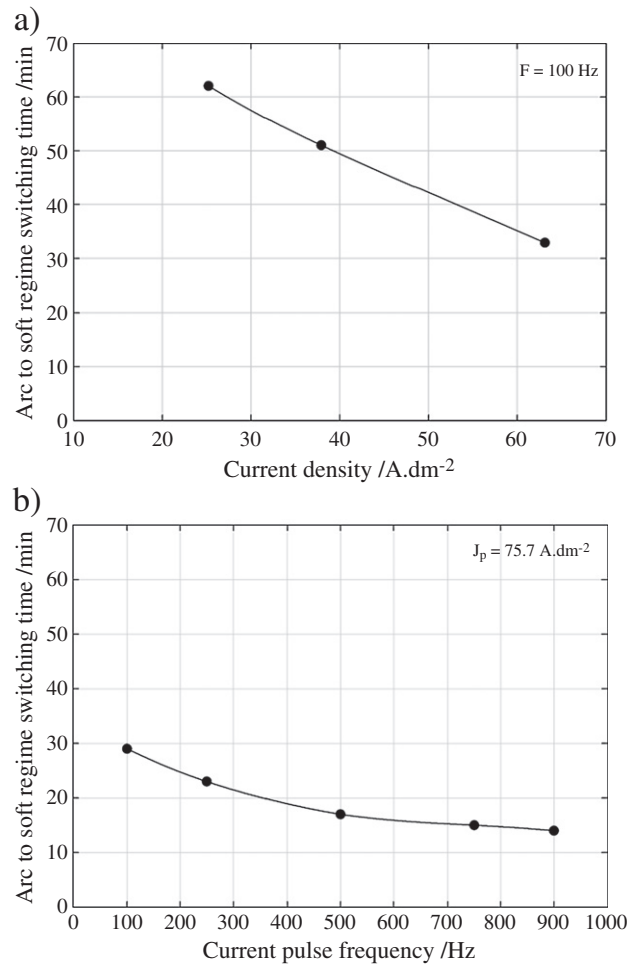


Fig. 2. “Arc” to “soft” regime switching time as a function of a) the current density J_p (for Al2214 alloy sample processed with $F = 100 \text{ Hz}$) and b) the current pulse frequency F (for Al1050 alloy sample processed with $J_p = 75.7 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$).

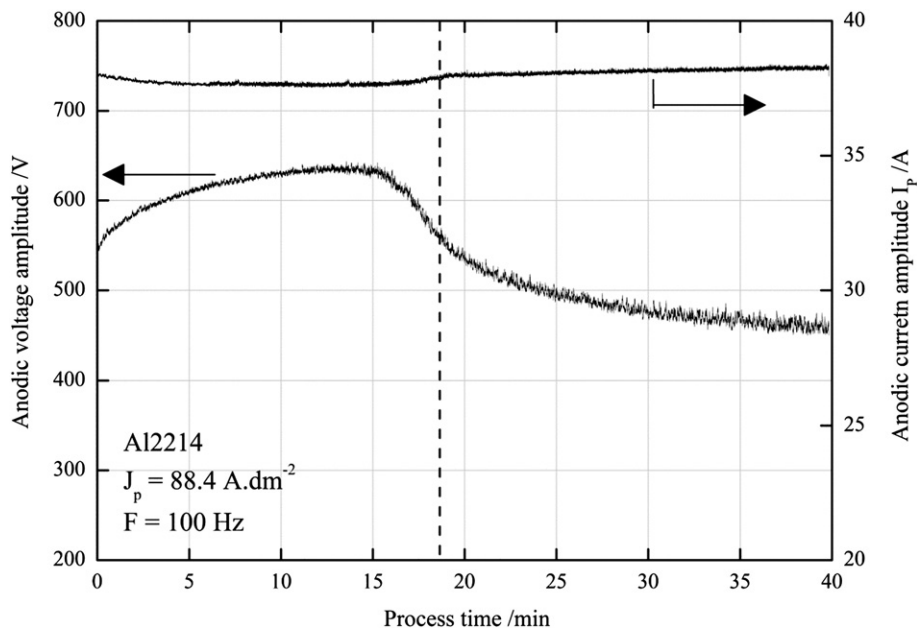


Fig. 1. Variation of the anodic current and voltage over the process time for Al2214 alloy sample processed with $J_p = 88.4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ and $F = 100 \text{ Hz}$. The vertical dash line corresponds to the “arc” to “soft” regime switching time.

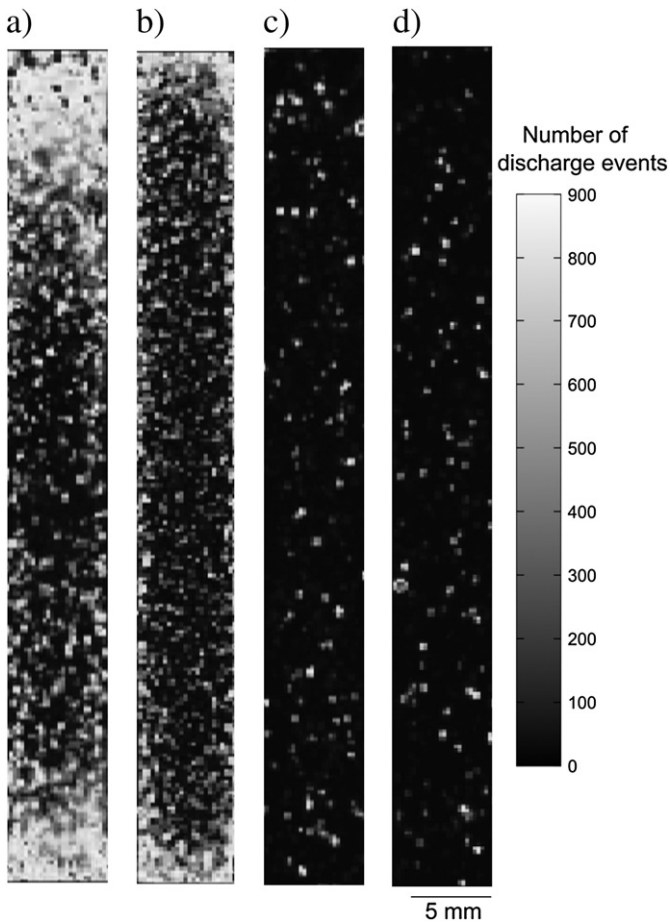


Fig. 3. Pictures of the spatial distribution of micro-discharges events over the surface of the Al1050 alloy sample processed with $J_p = 75.5 \text{ A dm}^{-2}$ and $F = 100 \text{ Hz}$ at various stages: a) 1 min; b) 5 min; c) 10 min and d) 15 min. Each picture corresponds to the integration of 11,250 successive images recorded over 90 ms (9 pulse periods).

Video images of the MDs during PEO processing are recorded using a Photron SA1.1 camera which allows us to study the MD evolution either along the current period or over the processing time. For the present study, the sampling rate is set at 125,000 frames per second (125 kfps) which corresponds to a time resolution of 8 μs . Under these specific recording conditions, the spatial resolution of the camera was set at 0.017 mm^2 which is much lower (by a factor of ~ 15) than the minimum area of MDs that was detected in the experiments. Automatic image processing is done using a homemade software [26,27] allowing us to follow the MD surface number density per unit time, the lifetime (ms) and the size (area in mm^2) distributions of the MDs on the surface as a function of the processing time.

Top views and cross-sections of the PEO-treated samples were examined by field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM – Philips XL30) working in backscattered electron mode. Prior to be examined, samples were cut, mounted in resin, polished through successive grades of SiC abrasive papers and finely polished to $1 \mu\text{m}$ with diamond paste. The centre and the edge of the treated samples were closely examined. The centre of the sample is defined as an investigated area ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) centred at the intersection of the two diagonals of the rectangular shape of the sample. Concerning the edge of the sample, the investigated area ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) is located at 1 mm from the centre of its longest side. In both regions, the coating thickness was determined as the average value of 20 measures taken on cross-section over 20 different positions (each $100 \mu\text{m}$). The average mean surface roughness of the coating, R_a (μm), was assessed using a Surfscan 3S profilometer

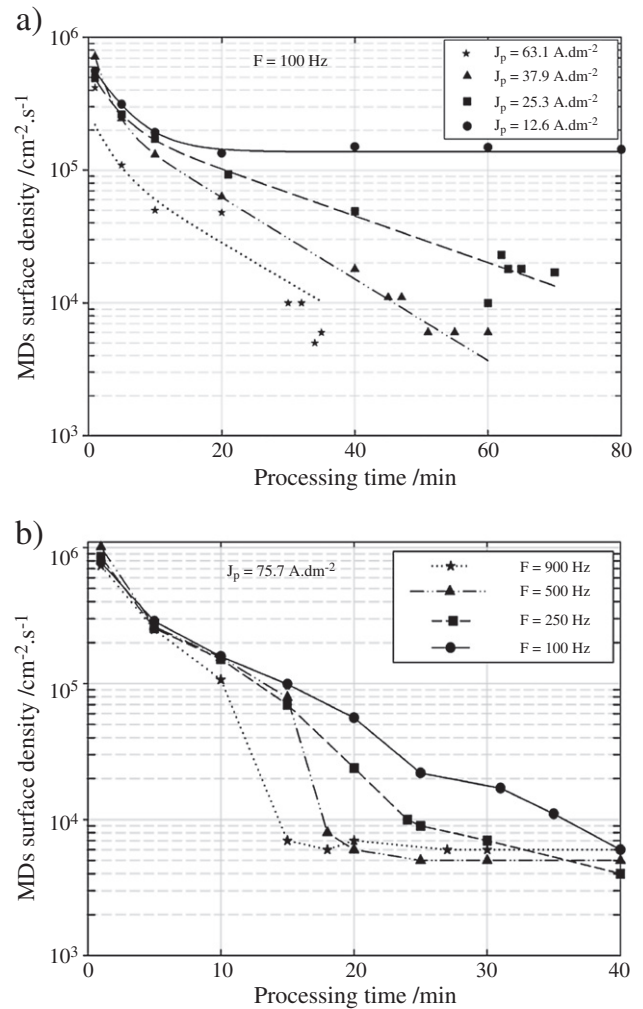


Fig. 4. Micro-discharge surface number density as a function of the PEO process time for various a) current densities J_p (for Al2214 alloy sample processed with $F = 100 \text{ Hz}$) and b) current pulse frequencies F (for Al1050 alloy sample processed with $J_p = 75.7 \text{ A dm}^{-2}$).

with lateral and depth resolutions of $8 \mu\text{m}$ and $0.1 \mu\text{m}$, respectively. Roughness of the samples before PEO treatment is $0.20 \mu\text{m}$.

3. Experimental results and discussion

3.1. Establishment of the “soft” sparking regime

In our previous studies, it was established that setting the anodic to cathodic charge quantity ratio R less than 1 leads to a total modification of the growth regime that switches from an “arcs” regime to a “softer” one [20,21]. The latter does not exhibit the strong arcs that were reported as detrimental to the oxide layer properties thus resulting in thicker, more dense and more homogeneous (in terms of thickness over the sample area) layers. The “arcs” to “soft” regime switching time is detected by the drop in the anodic voltage amplitude (Fig. 1) due to the change in the impedance of the substrate/layer system [20,28]. The dependence of the switching time on the anodic current density and current pulse frequency is plotted in Fig. 2a and b respectively. The higher the current density and the current pulse frequency, the earlier the process switches to “soft” regime. Transition appears at 62 min with 25.2 A dm^{-2} at 100 Hz and drops to 14 min with 75.7 A dm^{-2} at 900 Hz. It is also worth noting that after 100 min of treatment with the

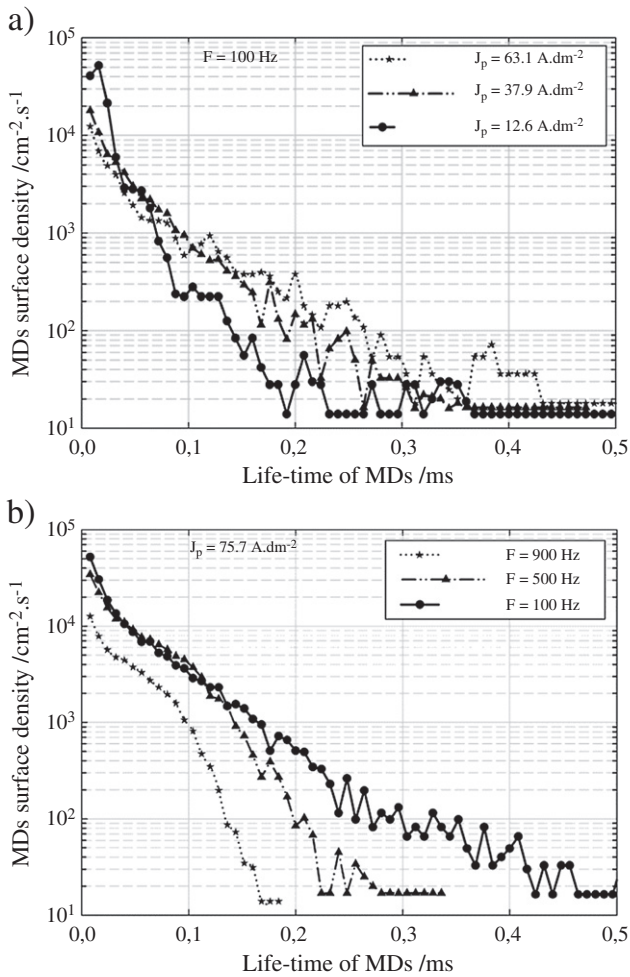


Fig. 5. Lifetime distribution of micro-discharges recorded at 10 min processing time (before “soft” sparking regime) for various a) current densities J_p (for Al2214 alloy sample processed with $F=100$ Hz) and b) current pulse frequencies F (for Al1050 alloy sample processed with $J_p=75.7$ A dm^{-2}).

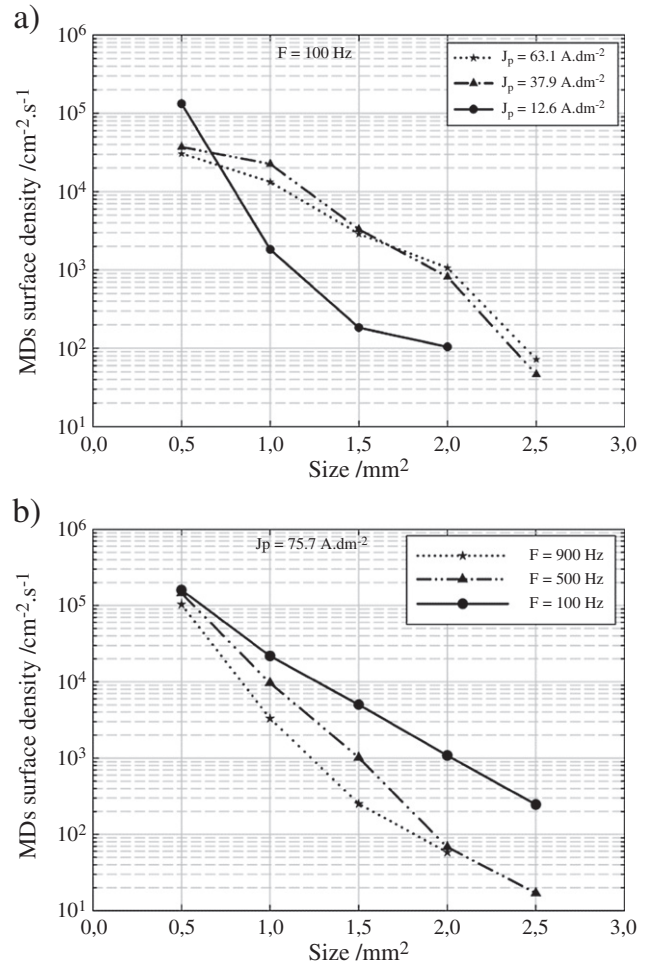


Fig. 6. Size distribution of micro-discharges recorded at 10 min processing time (before “soft” sparking regime) for various a) current densities J_p (for Al2214 alloy sample processed with $F=100$ Hz) and b) current pulse frequencies F (for Al1050 alloy sample processed with $J_p=75.7$ A dm^{-2}).

lowest investigated current density (12.5 A dm^{-2}) and pulse frequency (100 Hz), the “soft” regime is not reached.

3.2. Micro-discharge characteristics

Fig. 3 shows the spatial distribution of the MDs over the sample surface (at 75.5 A dm^{-2} and 100 Hz electrical conditions) at various processing times (1, 5, 10 and 15 min). Each plot consists of an integration of the 11,250 processed images over 9 periods of the current periods (90 ms). It clearly appears that the number of MDs which develop over the surface decreases progressively as the PEO process time increases. Moreover, at the beginning of the PEO treatment (especially before 5 min treatment time), the MDs do not cover the sample surface uniformly. Indeed, a large amount of MDs are preferentially located at the corners and at the edges of the sample. Such kind of non-uniformity of the PEO treatment has already been reported by Melhem et al. [21] within similar processing conditions.

Fig. 4 shows the evolution of the surface number density of MDs determined by means of video-imaging as a function of the PEO processing time for the different anodic current densities (Fig. 4a) and current pulse frequencies that were investigated (Fig. 4b). Whatever the electrical conditions used MD surface density at the beginning of the process (after 1 min treatment time) is higher than 5.10⁵ cm⁻² s⁻¹. As the PEO process goes on, the surface density of MDs decreases nearer to 10⁴ cm⁻² s⁻¹ at

longer treatment times (up to 50 min). The decrease is much stronger as the current density and the current frequency get higher. It is worth noting that with the specific electrical conditions (12.6 A dm^{-2} ; 100 Hz), the process does not switch to the soft regime. Consequently, the surface density of MDs remains quite high ($\sim 1.10^5$ cm⁻² s⁻¹), even at long treatment times.

The fitting of the experimental data points using a double exponential decay law (solid line in Fig. 4a) clearly points out that the decay of the MD number on the surface results from two distinct phenomena which are likely due to the breakdown mechanisms and consequently to the layer thickness and dielectric properties. However, further works are needed to clearly identify these mechanisms.

The lifetime distributions of MDs were determined for the various electrical conditions investigated. Such distributions recorded at 10 min processing time and before the establishment of the “soft” sparking regime are plotted in Fig. 5. It shows the surface density of MDs as a function of the MD life-time. Integration of this distribution curve allows us to determine the arithmetic average of the MD life-time. Irrespective of the applied electrical conditions, most of the MDs last less than 200 μs . The MD lifetime increases with the increase in the current density with an average duration of ~ 21 , ~ 41 and ~ 56 μs at 12.6, 37.9 and 63.1 A dm^{-2} , respectively. Long-lived MDs are observed at high current density. The lifetime of MDs decreases with increasing the current pulse frequency with an average duration

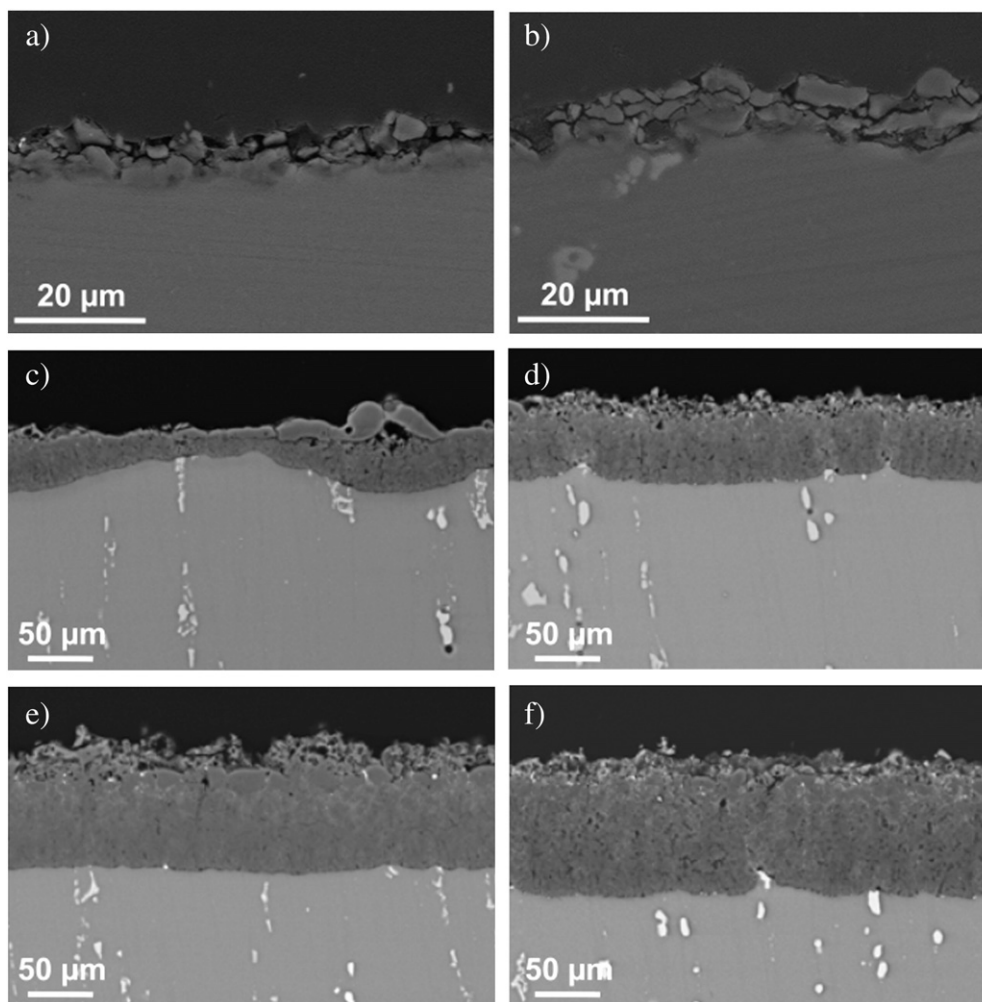


Fig. 7. Backscattered electron micrographs of the cross-sections of PEO processed samples:

- a) Al2214 – 100 min – 12.6 A dm⁻² – 100 Hz – at the centre of the sample
- b) Al2214 – 100 min – 12.6 A dm⁻² – 100 Hz – at the edge of the sample
- c) Al1050 – 40 min – 75.5 A dm⁻² – 100 Hz – at the centre of the sample
- d) Al1050 – 40 min – 75.5 A dm⁻² – 100 Hz – at the edge of the sample
- e) Al1050 – 40 min – 75.5 A dm⁻² – 900 Hz – at the centre of the sample
- f) Al1050 – 40 min – 75.5 A dm⁻² – 900 Hz – at the edge of the sample.

of ~49, ~47, and ~38 μs at 100, 500 and 900 Hz, respectively. Long-lived MDs are produced at low frequencies.

Fig. 6 is the distribution in size of MDs recorded at 10 min processing time for three different current density values (Fig. 6a) and three different pulse frequencies (Fig. 6b). It shows the surface density of MDs as a function of the MD size. It can be seen that whatever the processing conditions used a large amount of MDs exhibit a small size (area) between 0.5 and 1 mm². Fig. 6a illustrates the influence of the current density on the size distribution of MDs. It shows that the large MDs are promoted at high current density. The arithmetic average size calculated from the integration of the size distribution curve is about ~0.54 mm², ~0.72 mm² and ~0.76 mm² at 12.6, 37.9 and 63.1 A dm⁻², respectively. At very low current density (12.6 A dm⁻²) size of the MDs doesn't exceed 2.0 mm². Fig. 6b illustrates the effect of the current pulse frequency on the size distribution of MDs. It can be seen that size of the MDs tends to decrease with increasing the current pulse frequency with an average size of ~0.77 mm², ~0.63 mm² and ~0.56 mm² at 100, 500 and 900 Hz, respectively. Large size MDs are promoted when working at low current pulse frequencies.

3.3. Discussion about the elaborated oxide layer characteristics

Fig. 7a–f shows scanning electron microscopy micrographs of cross-section of PEO layers achieved within different electrical conditions. Micrographs in Fig. 7a–b were taken at the centre (Fig. 7a) and at the edge (Fig. 7b) of Al2214 sample processed for 100 min at low current density (12.6 A dm⁻²) and low current pulse frequency (100 Hz). Whatever the location on sample, the oxide layer consists of plates and appears as non-homogeneous with an irregular metal-oxide interface. It is rather thin with large porosities. This morphology, which is characteristic of a PEO discharge regime made of “arcs”, can be explained by the fact that no transition from “arcs” to “soft” regime was observed for these specific electrical conditions (see Fig. 2a). Jaspard-Mécuson et al. [20] demonstrated that under “arcs” regime, such thin and damaged coating results from a competition between oxidation and erosion mechanisms which are both assisted by numerous arc discharges. This is consistent with our previous observations regarding the surface number density of MDs which remains high even after long treatment duration for these specific conditions (Fig. 4a). Fig. 7c–d shows micrographs of Al1050 sample

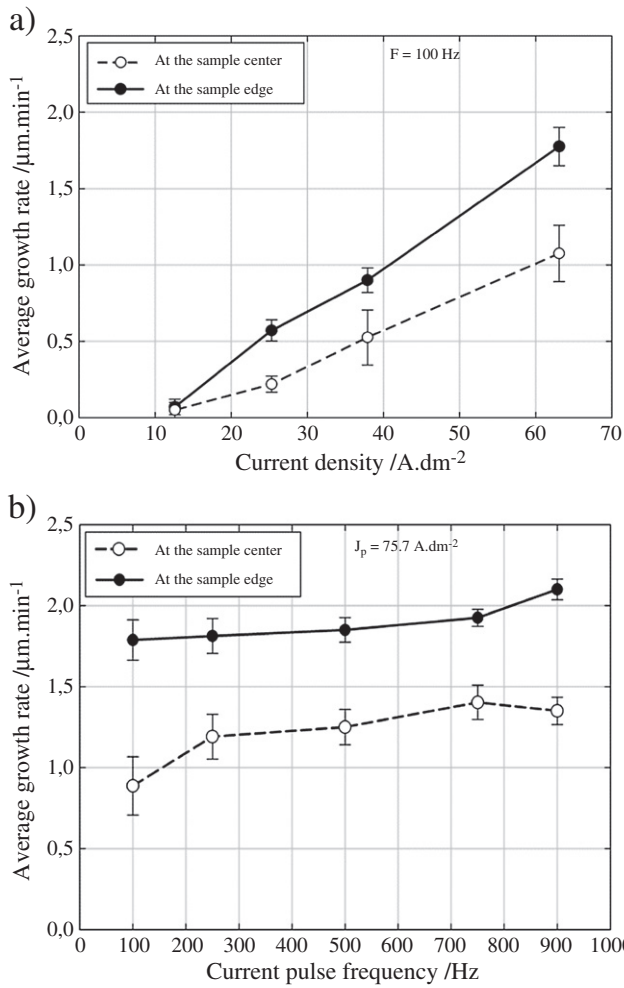


Fig. 8. Dependence of the average growth rate of the oxide layer at the centre and the edge of PEO processed samples on a) the current density J_p (for Al2214 alloy sample processed with $F = 100$ Hz, after 70 min treatment) and b) the current pulse frequency F (for Al1050 alloy sample processed with $J_p = 75.7$ A dm^{-2} , after 40 min treatment).

treated for 40 min at high current density 75.5 A dm^{-2} and low current pulse frequency (100 Hz). Observations were done at the centre (Fig. 7c) and at the edge (Fig. 7d) of the sample. Whatever the location on sample, micrographs evidence that increasing the anodic current density improves the coating thickness and morphology. This trend is closely connected to the “arcs” to “soft” regime transition which occurs earlier with higher current density leading to an earlier decrease in the MD surface number density (Fig. 4a). The oxide layer thus elaborated is typical of a PEO treatment under “soft” regime conditions and can be divided into two sub-layers as described in the literature: an outer layer constituted of fine pores and an inner, more compact layer [10,20]. Fig. 7c–d also illustrates that the oxide layer in the centre (Fig. 7c) and in the edge (Fig. 7d) of the sample exhibits different morphology. Thickness of the oxide layer is thicker at the edge than at the centre. Homogeneity of the thickness is also improved at the edges than at the centre where it can be observed some residual large discharge channels and a plate-like layer at the top surface. This variation in the oxide layer morphology is related to the spatial gradient in the MD number observed previously in Fig. 3. At the edge, where MDs are numerous at the beginning of the PEO treatment, oxide layer is thicker and more compact than at the centre where less numerous MDs have been observed. Influence of the current pulse frequency on the oxide layer morphology is illustrated in Fig. 7e–f that shows cross-sections of Al1050 sample processed for 40 min at high current pulse frequency 900 Hz at the

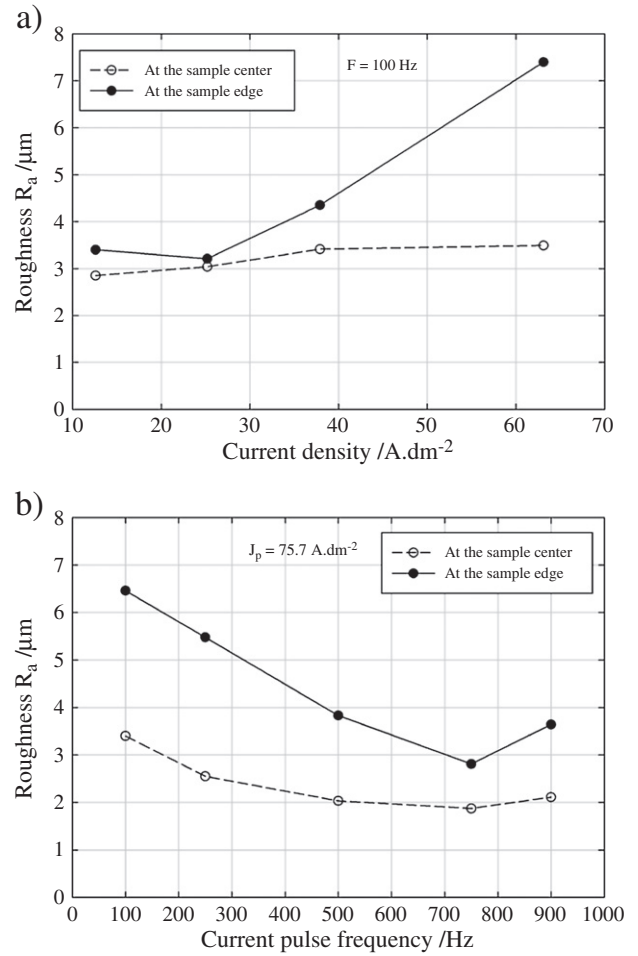


Fig. 9. Dependence of the roughness of the oxide layer at the centre and the edge of PEO processed samples on a) the current density J_p (for Al2214 alloy sample processed with $F = 100$ Hz, after 70 min treatment) and b) the current pulse frequency F (for Al1050 alloy sample processed with $J_p = 75.7$ A dm^{-2} , after 40 min treatment).

centre (Fig. 7e) and at the edge (Fig. 7f). It can be clearly seen that the coatings become thicker and more compact as the working frequency increases which matches the earlier occurrence of the “soft” PEO treatment regime (Fig. 4). It is also accompanied by a more regular oxide layer/substrate interface and a more homogeneous treatment over the sample surface.

The average coating growth rate of the PEO coatings determined under different current densities and different current pulse frequencies is presented in Fig. 8a and b, respectively. Such average growth rate is calculated by dividing the final layer thickness by the treatment time. In the range of the investigated electrical conditions, the current density seems to have a more pronounced influence on the growth rate than the current pulse frequency parameter. It is also noteworthy that there is an enhancement of the average growth rate with the increase in both the current density and the current pulse frequency. For example, the highest coating growth rate observed (2.1 μm min^{-1}) is achieved with the combination of the highest current density (75.7 A dm^{-2}) and the highest current pulse frequency (900 Hz). In contrast, the lowest oxidation kinetics is attributed to the lowest current density (12.5 A dm^{-2}) and the lowest current pulse frequency (100 Hz). This result is closely correlated to the MDs which become less numerous earlier and earlier as the surface is processed for higher current densities and higher current pulse frequencies. This promotes the occurrence of the “soft” regime transition as described above (Figs. 2 and 4). Fig. 8a and b also illustrates another interesting feature: irrespective of the electrical conditions used, the average growth kinetics is always higher at the edge of the sample

than at the centre. Nevertheless, it can be noted that this spatial gradient in the coating growth rate is more pronounced when working with high current density and low current pulse frequency.

Fig. 9 reports on the dependence of the surface roughness of the oxide layers on the current density (Fig. 9a) and current pulse frequency (Fig. 9b). Fig. 9a shows that roughness increases with the increase in current density while Fig. 9b evidences a decrease in roughness with the increase in current pulse frequency. This dependence can be associated with the strength of the MDs in terms of lifetime and size as discussed above which exhibits a similar tendency: MDs last longer and are larger for both higher current density and lower current pulse frequency. Roughness may be at least partly a consequence of the long-lived and large size MDs which have detrimental effects on the growing oxide surface. Within the electrical conditions used, Fig. 9 shows that roughness measurements exhibit differences between the centre and the edge of the treated samples. Roughness is always higher at the edge of the sample than at the centre. Moreover, such spatial gradient in the roughness is stronger at high current density and low current pulse frequency.

4. Conclusion

In this study, the effects of the anodic current density (from 10 to 80 A dm⁻²) and the current pulse frequency (from 100 to 900 Hz) on the resulting oxide layer in the bipolar PEO processing of aluminium alloys have been investigated. Correlations between the micro-discharges characteristics (surface density, lifetime and size) and the processed material (thickness, homogeneity and roughness) have been discussed.

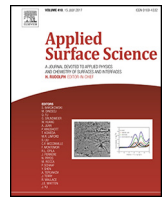
- Firstly, results show that fast-video imaging with a time resolution of 8 μs makes it possible to accurately investigate the micro-discharges in real-time over the PEO process.
- Secondly, it has been found that the increase in the anodic current density and the pulse frequency provides a qualitative improvement in the coating growth rate and homogeneity. This is explained by the surface number density of micro-discharges which falls down more rapidly with higher current density and higher frequency, leading to an earlier “soft” regime occurrence.
- Thirdly, results evidence that long-lived and large size micro-discharges (up to 0.3 ms and 1 mm², respectively) observed for high current density and low current pulse frequency are detrimental to the oxide layer roughness. On the contrary, short-lived and small size micro-discharges (down to 0.2 ms and 0.5 mm², respectively) measured at low current densities and high pulse frequency appears to have less detrimental effect on the material roughness.
- Finally, within the PEO process parameters investigated, our results indicate a spatial heterogeneity in morphology over the PEO processed sample area which becomes more pronounced at high current density and low current pulse frequency. Average growth rate and roughness are higher at the edge than at the centre of the samples.

Acknowledgments

Financial support of the European Commission under grant agreement no. 270589 is greatly acknowledged. We also greatly acknowledge financial support from the Conseil Régional de Lorraine for granting A. Nominé's PhD work.

References

- [1] P. Kurze, W. Krysmann, H.G. Schneider, *Cryst. Res. Technol.* 21 (1986) 1603.
- [2] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 73.
- [3] F. Monfort, A. Berkani, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C382.
- [4] A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, M.S. Donley, J.S. Zabinski, *Surf. Coat. Technol.* 86–87 (1996) 516.
- [5] S.V. Gnedenkov, O.A. Khrisanova, A.G. Zavidnaya, S.L. Sinebrukhov, P.S. Gordienko, S. Iwatsubo, A. Matsui, *Surf. Coat. Technol.* 145 (2001) 146.
- [6] L. Rama Krishna, K.R.C. Somaraju, G. Sundararajan, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 484.
- [7] X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 149 (2002) 245.
- [8] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8746.
- [9] M.D. Klavkiv, H.M. Nykyforchyn, V.M. Posuvailo, *Mater. Sci.* 30 (1995) 333.
- [10] F. Mécuson, T. Czerwiec, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, G. Henrion, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 804.
- [11] F. Mécuson, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2005) (in French).
- [12] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2207.
- [13] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3410.
- [14] S. Stojadinović, R. Vasilčić, I. Belča, M. Petković, B. Kasalica, Z. Nedić, J. Leković, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3258.
- [15] J. Jovović, S. Stojadinović, N.M. Šišović, N. Konjević, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 24.
- [16] S. Stojadinović, M. Perić, M. Petković, R. Vasilčić, B. Kasalica, I. Belča, J. Radić-Perić, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 10122.
- [17] J. Jovović, S. Stojadinović, N.M. Šišović, N. Konjević, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 113 (2012) 1928.
- [18] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 779.
- [19] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1987.
- [20] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, J. Beauvir, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8677.
- [21] A. Melhem, G. Henrion, T. Czerwiec, J.L. Briançon, T. Duchanoy, F. Brochard, T. Belmonte, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) S133.
- [22] A. Melhem, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2011) (in French).
- [23] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 150.
- [24] P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3928.
- [25] J. Beauvir, Patent WO 01/81658 A1 (2001).
- [26] S. Bardin, J.-L. Briançon, F. Brochard, V. Martin, Y. Zayachuk, R. Hugon, J. Bougdira, *Contrib. Plasma Phys.* 51 (2011) 246.
- [27] Y. Zayachuk, F. Brochard, S. Bardin, J.L. Briançon, R. Hugon, J. Bougdira, *Rev. Sci. Instrum.* (submitted for publication) arXiv:1010.3432v1.
- [28] A. Melhem, F. Brochard, G. Henrion, J.L. Briançon, T. Czerwiec, T. Belmonte, 63rd Gaseous Electronic Conference (GEC) and 7th Int. Conf. Reactive Plasmas (2010) Paris, 2010.



Full Length Article

Delay in micro-discharges appearance during PEO of Al: Evidence of a mechanism of charge accumulation at the electrolyte/oxide interface



J. Martin^{a,b,*}, A. Nominé^a, F. Brochard^a, J.-L. Briançon^a, C. Noël^a, T. Belmonte^a,
T. Czerwicz^{a,b}, G. Henrion^{a,b}

^a Institut Jean Lamour, CNRS-Université de Lorraine, UMR CNRS 7198, Parc de Saurupt – CS 50840, F-54011 Nancy cedex, France

^b Laboratoire d'Excellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (LabEx DAMAS), Université de Lorraine, Ile du Saulcy, F-57045 Metz cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 October 2016

Received in revised form 7 March 2017

Accepted 8 March 2017

Available online 10 March 2017

Keywords:

Plasma electrolytic oxidation (PEO)

Pulsed bipolar current

Micro-discharges

Light emission detection

Transient analysis

Equivalent circuit

ABSTRACT

PEO was conducted on Al by applying a pulsed bipolar current. The role of the cathodic polarization on the appearance of micro-discharges (MDs) and on the subsequent formation of the PEO oxide layers is investigated. Various ratios of the charge quantity $RCQ = Q_p/Q_n$ (defined as the anodic Q_p to cathodic Q_n charge quantity ratio over one current pulse period) in the range [0.5; 6.0] were selected by changing the waveform parameters of the cathodic current while keeping the waveform of the anodic current unchanged. Results show that the appearance of MDs is delayed with respect to the rising edge of the anodic current; this delay strongly depends on both the processing time and the applied cathodic charge quantity. It is also evidenced that shorter delays promoted by high RCQ values ($RCQ > 1$) are associated with stronger MDs (large size and long life) that have detrimental effects on the formed PEO oxide layers. Thicker and the more compact oxide layer morphology is achieved with the intermediate RCQ value ($RCQ = 0.9$) for which the delay of the MDs appearance is high and the MDs softer. Low RCQ ($RCQ < 0.9$) results in an earlier extinction of the MDs as the process goes on, which leads to poorly oxidized metal. A mechanism of charge accumulation taking place at the oxide/electrolyte interface and arising before the occurrence of dielectric breakdown is proposed to explain the ignition of MDs during pulsed bipolar PEO of aluminium. A close examination of the voltage–time response which can be adequately simulated with an equivalent RC circuit evidences the capacitive behaviour of the oxide layer and therefore confirms this proposed mechanism of charge accumulation.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) is a plasma-assisted electrochemical conversion process of metallic surfaces to produce protective ceramic coatings. [1–4]. PEO is particularly dedicated to light-weight metals (Al, Mg, Ti) and their alloys. When applied to aluminium alloys, the resulting PEO coating exhibits improved thermal-, wear- and corrosion-resistance because thick, hard, compact and adherent crystalline oxide layers can be achieved [5–10]. By applying high voltages to the electrodes, usually beyond the critical dielectric breakdown threshold of the growing oxide layer, the PEO process is characterized by the generation of numerous tiny and short-lived micro-discharges (MDs) that occur continuously over the processed surface [11–15]. As the PEO process can be con-

ducted in diluted alkaline electrolytes and therefore complies with the recent environmental and health regulations, it gains considerable promises in various technological and industrial domains to replace conventional acid anodizing processes. Nevertheless, one of the main drawbacks of the PEO process, which restricts its use at the industrial level, lies in the relatively high costs of the treatment arising from high electric energy consumption associated with the application of high current densities (typ. 10–60 A/dm²) and voltages (up to 400–700 V). Research works devoted to improve the energy efficiency of the PEO process are abundant in the literature and the main ways that are proposed consist in adopting an engineering approach by adjusting the PEO processing parameters such as the electrolyte composition [16–21] and the applied electrical signal [22–29]. For example, when a pulsed bipolar current is applied to the electrodes, Jaspard-Mécuson et al. established that the right setting of the current waveform parameters and the right control of both the anodic and cathodic charge quantity delivered to the electrodes over one current pulse period is crucial to pro-

* Corresponding author at: Institut Jean Lamour, CNRS-Université de Lorraine, UMR CNRS 7198, Parc de Saurupt – CS 50840, F-54011 Nancy cedex, France.

E-mail address: julien.martin@univ-lorraine.fr (J. Martin).

mote the rapid formation of compact and thick oxide layers [23], thus reducing the energy consumption.

On the other hand, the large-scale application of the PEO process is also limited because there is still no clear understanding of the physical mechanisms that are responsible for the oxide growth during PEO, even if progresses have been made over the past few years in proposing phenomenological description. In this context, few authors have provided mechanisms of PEO coating formation. It is also generally accepted that such mechanisms can be divided into two categories, those that tend to explain the oxidation of the metal under the presence of the MDs [30–35] and those that tend to describe the dielectric breakdown of the growing oxide immersed in a conductive electrolyte, which results in the MDs ignition [36–41]. In the first category, by considering the metal/oxide/electrolyte system, Klapkiv proposed a one-discharge model directly inspired from the model of steam and gas vial [30,31]. Later, on the basis of experimental data, Sundararajan et al. have proved that the growth of oxide layers results from the molten material that is subsequently oxidized during ejection from the discharge channel, rapidly solidified by the surrounding electrolyte and re-deposited on the processed surface [32,33]. Yerokhin et al. considered two concomitant mechanisms of oxidation including electrochemical surface oxidation and plasma chemical oxide synthesis in discharge channels [34]. Matykina et al. used the ^{18}O isotope as a tracer to explain the oxidation mechanism within PEO conditions [35]. They showed that transport of oxygen is performed owing to two mechanisms including diffusion of oxygen in the solid state and decomposition of water molecules trapped in small defects (porosities and cracks) to form ions and radicals under the plasma. Concerning the second category of mechanisms, i.e. those describing the ignition of MDs during PEO, Hussein et al. [36,37] proposed a multi-discharge model involving three types of MDs occurring at different places and times through the oxide thickness: A-type MDs occur in relatively small holes or impurities near the topmost surface of the oxide layer, B-type MDs develop throughout the overall thickness of the oxide layer and C-type MDs ignite in the micro-pores of oxide layer. On the basis of optical emission spectroscopy results performed during PEO of aluminium, Jovović et al. confirmed the presence of these three types of MDs [38]. In the case of PEO in silicate electrolyte, Dehnavi et al. show that A-type MDs occurring at the topmost surface of the oxide layer are due to silicon anions adsorbed on the metal surface [39]. More recently, Cheng et al. modified Hussein's model by adding two other types of MDs (D- and E-type) in order to take into account the presence of an outer porous layer and an inner compact layer separated by large porosity regions filled with electrolyte [40–42]. Concerning the appearance of MDs recorded under AC PEO conditions, Arrabal et al. were the first to report a delay between their detection and the anodic current pulse, MDs occurring later with respect to the rising edge of the current [43]. Though the authors observed slight differences in the delay as a function of the nature of the magnesium alloys that were studied, no thorough investigation into the origin of such phenomena has been conducted since then. By using a pulsed bipolar current, Mehlem also observed that MDs events are delayed with respect to the rising edge of the anodic current [44]. Nevertheless, clear explanations about the origin of such phenomena are still pending and more systematic investigations are needed.

Based on the use of pulsed bipolar PEO conditions on aluminium, the present study focuses on the influence of the anodic to cathodic charge quantity ratio on the delay of the MDs appearance in order to better understand the mechanisms that are responsible for the dielectric breakdown of the growing oxide and therefore for MDs ignition. To this purpose, the collected results from the *in situ* PEO process characterization (voltage- and current-time responses, light emission and MDs parameters) and from the *ex situ* PEO coat-

Table 1

Pulse parameters for PEO of Al. (Anodic pulse waveform is kept unchanged, $Q_p = 62 \pm 2\text{C}$, $t_{\text{anod.}} = 4\text{ms}$, $I_{\text{anod.}} = 20 \pm 0.5\text{A}$).

Ratio of charge quantity $RCQ = Q_p/Q_n$	Cathodic charge quantity Q_n (C)	Cathodic pulse duration $t_{\text{cat.}}$ (ms)	Cathodic pulse current $I_{\text{cat.}}$ (A)
0.5	123.0	6	-21
0.9	68.5	6	-12
1.5	41.0	6	-7
1.6	38.5	3.5	-12
6.0	10.3	1.2	-12

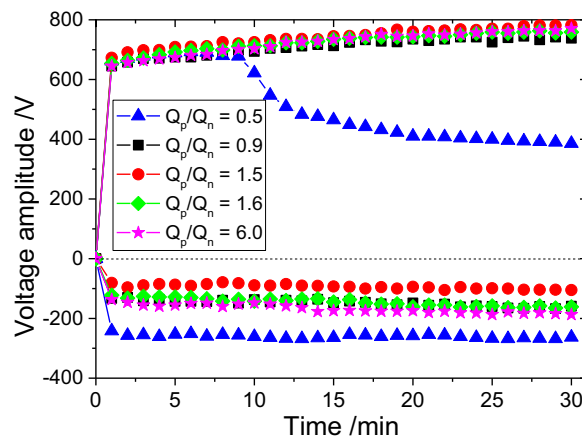


Fig. 1. Evolution of the anodic and cathodic voltage amplitudes with the processing time for different values of the charge quantity ratio RCQ .

ings characterization (morphology, elemental and crystallographic composition) are firstly introduced. Secondly, based on the discussion of the collected results, a mechanism of charge accumulation occurring at the electrolyte/oxide layer interface is proposed.

2. Experimental

2.1. Material and PEO treatments

A commercial 2214 grade aluminium alloy was used as substrate (content in weight%, 3.9–5 Cu, 0.5–1.2 Mg, 0.4–1.2 Mn, 0.5–1.2 Si, 0.5 Fe, 0.5 Ti, 0.25 Zn, Al as balance). Prior to process, all the samples ($50 \times 30 \times 6\text{mm}^3$ in size) were ground with 1200 SiC paper, ultrasonically degreased in acetone, dried in warm air, and then immersed in the electrolyte. The PEO process was run in a solution of potassium hydroxide ($[\text{KOH}] = 1\text{gL}^{-1} \cong 0.018\text{molL}^{-1}$) and anhydrous sodium silicate ($[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 1.65\text{gL}^{-1} \cong 0.014\text{molL}^{-1}$) diluted in deionised water. The measured pH of the fresh electrolyte is 12.5. Two titanium plates of $200 \times 200 \times 1\text{mm}^3$ in size were used as counter-electrodes. They were symmetrically located at 90 mm apart from the aluminium sample. A cooling device allowed the electrolyte temperature to be kept in the range of $[25\text{--}30^\circ\text{C}]$. As suggested in Ref. [45], after each treatment, the aged electrolyte was removed from the electrolysis tank and replaced with a fresh one in order to limit the ageing effect of the electrolyte. The PEO treatments were conducted by using a pulsed bipolar current from an electrical generator working in current control mode (Ceratronic® process [46]). An asymmetrical quasi-square current waveform was applied to the processed samples. As depicted in Ref. [23], all the waveform parameters can be adjusted over a wide range of values. The charge quantity ratio (RCQ) is defined as the ratio of the anodic (Q_p) to cathodic (Q_n) charge quantity [23]. As reported in Table 1 and as illustrated in Fig. S1 in Supplementary data, various values of the anodic to cathodic charge quantity ratio ($RCQ = 0.5; 0.9; 1.5; 1.6$ and 6) were tuned and applied to the elec-

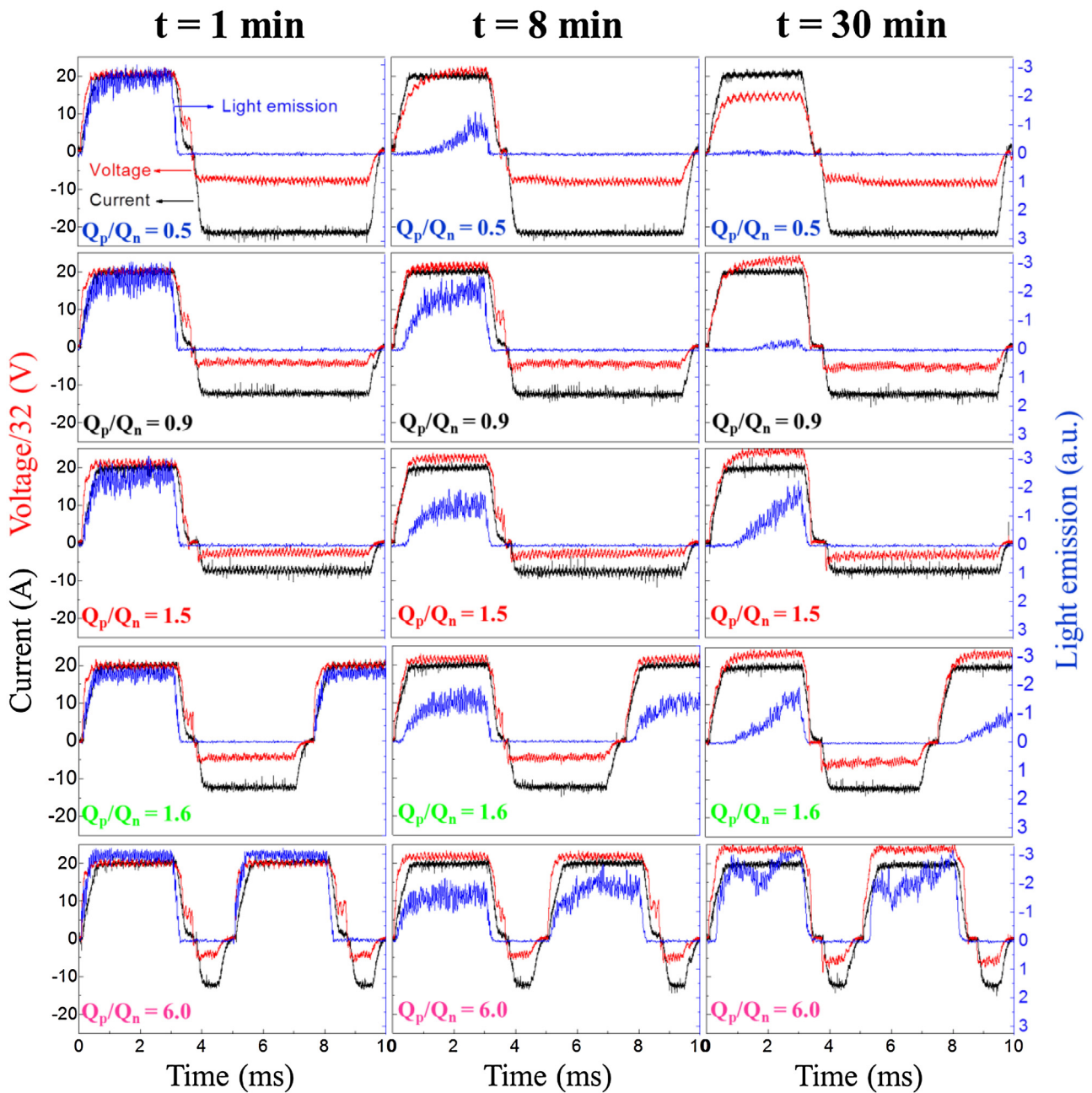


Fig. 2. Evolution of the light emission (blue lines) with the corresponding current (black lines) and voltage (red lines) signals recorded over 10 ms for different values of the charge quantity ratio RCQ and at various processing time. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

trodes. They were designed by adjusting either the cathodic current amplitude $I_{cath.}$ (from -7 to -21 A) or the cathodic period duration $t_{cath.}$ (from 1.2 to 6 ms). For all RCQ values, the anodic current waveform was unchanged. The anodic current density was set at $I_{anod.} = 20$ A, which corresponds to an anodic current density of 50.5 A dm^{-2} . The anodic period duration was set at $t_{anod.} = 3.4$ ms. Duration of the PEO process was set at 30 min for each sample.

2.2. Material characterization

The grown oxide layers were observed by scanning electron microscopy (FEG-SEM Philips XL30). Top views of the processed surfaces and cross-section views of the oxide layers were examined in SE (secondary electron) and BSE (back-scattered electron)

mode, respectively. Prior to their characterization, samples were cut, mounted in resin, polished with successive grades of SiC abrasive papers and finely polished with a $1 \mu\text{m}$ diamond paste. The phase composition of the layers was investigated by X-ray diffraction measurements (XRD) using a Bruker D8 ADVANCE (Cu- $K_{\alpha 1}$ radiation $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ at 40 kV and 30 mA) instrument operated in Bragg-Brentano geometry with a step size of 0.005° and a scan range from 10 to 100° . XRD measurements were performed on the surface of all the processed samples. The relative content of corundum phase ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) in the oxide layer was deduced from XRD peak adjustment and calculated from the integrated intensity of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ peaks compared with the integrated ones of both α - and $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [45].

2.3. PEO process characterization

The light emitted by the micro-discharges (MDs) was detected with a Hamamatsu R928 photomultiplier whose output signal was amplified by a 300 MHz bandwidth current amplifier (Standford Research Systems SR445). The photomultiplier signal, together with current and voltage waveforms, were collected and recorded using a 1 GHz bandwidth oscilloscope (Agilent 54832B) over more than 20 periods of the current. As a complement, videos of the MDs during PEO processing were recorded using a Photron SA1.1 high speed camera, which allowed us studying the MDs evolution with time. As described in a previous work [45], only half-part of the sample is filmed over an area of 7.5 cm² (30 mm × 25 mm). For the present study, the sampling rate was set at 125,000 frames per second (125 kfps) which corresponds to a time resolution of 8 μs. Under these specific recording conditions, the spatial resolution of the camera was set at 0.017 mm² which is at least three times lower than the average area of MDs that was detected in the experiments. Automatic image processing was done using the TRACE software to discriminate MDs and to follow some of their characteristics as a function of the processing time such as their spatial distribution, surface density (per unit time), lifetime (μs) and size (cross-sectional area in mm²) [47,48].

3. Experimental results

3.1. In situ characterization of the PEO process

Fig. 1 shows the evolution of the anodic and the cathodic voltage amplitudes as a function of the processing time for the different RCQ investigated. The voltage-time responses of the PEO treatments reveal quite similar trends for all the investigated RCQ. In current control mode, as the PEO process starts, a sharp increase in the voltage occurs during the first seconds, which is then followed by a much reduced voltage increase rate. The anodic potential, at which slope changes, is designated as the sparking potential and is usually associated with the ignition of the first MD over the processed surface [2,16,40,45]. Increasing the RCQ value from 0.5 to 6.0 results in a higher anodic breakdown voltage from 625 V to 652 V, respectively. In the specific case of the lowest value (RCQ=0.5), a decrease in the anodic voltage amplitude is observed after 8 min. Although this electrical behaviour can be interpreted as the occurrence of the “soft” regime, the fact remains that it does not result in the formation of a thick and homogeneous covering oxide layer as shown below. However this specific electrical condition will be considered throughout the study because its contribution supports the proposed mechanism of charge accumulation which will be discussed hereinafter.

Chronograms in Fig. 2 show the evolutions of the light emission as a function of the corresponding current and voltage waveforms recorded over 10 ms for the different RCQ investigated and after 1, 8 and 30 min of the process. As usually encountered within the processing conditions used in this study, MDs appear only during the anodic polarization. At the beginning of the treatment (1 min) and for all investigated RCQ light emission is detected simultaneously with the anodic current pulse. This suggests that at the beginning of the process, the delay between the MDs appearance and the rising edge of the anodic current is null. However, after 8 min and depending on the RCQ value, light emission is detected after delay ranging from a few microseconds to a few hundreds of microseconds with respect to the rising edge of the current. It appears that the delay in the MDs appearance is longer for lower RCQ values. As the process goes on, the delay increases for all the investigated RCQ. At the end of the process (30 min), no light emission is detected for the lowest RCQ=0.5, which suggests an extinction of the MDs

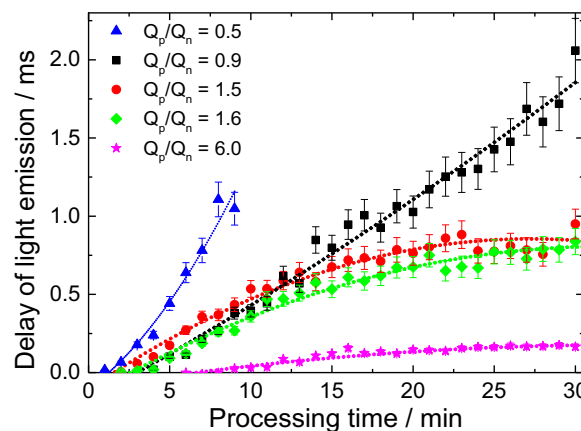


Fig. 3. Evolution of the delay of light emission with the processing time for various values of the charge quantity ratio RCQ.

during the PEO treatment. Concerning the voltage-time response, once the current starts, the voltage increase rate is not constant. Moreover, the voltage-time response varies as the process goes on and it strongly depends on the RCQ value. Indeed, the increase in the voltage is slower for greater processing time and for lower RCQ. This point will be investigated in detail hereinafter.

Fig. 3 shows the variation of the delay in the MDs appearance as a function of the processing time for the different RCQ that were investigated. As the process starts, Fig. 3 confirms that no delay is detected between light emission and the rising edge of the anodic current. At the end of the process (30 min), the highest value of the delay (2.06 ms) is recorded for the sample processed with the intermediate RCQ=0.9 while the lowest value (0.18 ms) is obtained for the highest RCQ=6.0. Until the thirteenth minute of the process, the evolution of the delay for the intermediate ratios RCQ=0.9, 1.5, 1.6 follow a similar trend. After that, the delay increases almost linearly for R=0.9 while for the two other close ratios R=1.5 and 1.6, the delay stabilizes to an almost constant value at 0.8 ms. In addition, Fig. 3 also evidences that in the specific case of the lowest RCQ=0.5, the delay increases rapidly with the processing time and extinction of the MDs occurs after 8 min, which coincides with the onset of the anodic voltage decrease observed in Fig. 1. It is also worth noting that evolutions of the delay for the RCQ=1.5 and RCQ=1.6 conditions are close to each other even though they were obtained by varying two different parameters of the cathodic current waveform (see Fig. S1 in Supplementary data). This confirms that RCQ is an important parameter in controlling the process.

Fig. 4 shows the spatial distribution of the MDs over the samples processed with various RCQ at various processing times (1, 8 and 30 min). Each plot consists of an integration of the 475 processed images spanning over the anodic half period duration (3.8 ms). Regardless of the RCQ applied to the sample, the number of MDs that develop over the processed surface gradually decreases as the PEO process goes on. At the beginning of the process (1 min), MDs are numerous and they are preferentially located at the corners and at the edges of the sample, while from 8 min on, they gradually cover the centre of the sample leaving the corners and the edges depopulated. Parfenov et al. showed that this edge effect can be explained by considering the electric field distribution over the rectangular geometry of the sample, the strength of the electric field being stronger at corners than on a flat surface [49]. At the end of the process (30 min), MDs have completely disappeared from the surface of the sample processed with the lowest RCQ=0.5 while they are more and more grouped together in some locations of the surface as the RCQ value gets higher. This is particularly evident for the sample processed with the highest RCQ=6.0. A recent study by Nominé et al. evidenced that MDs occur in “cascades” at spe-

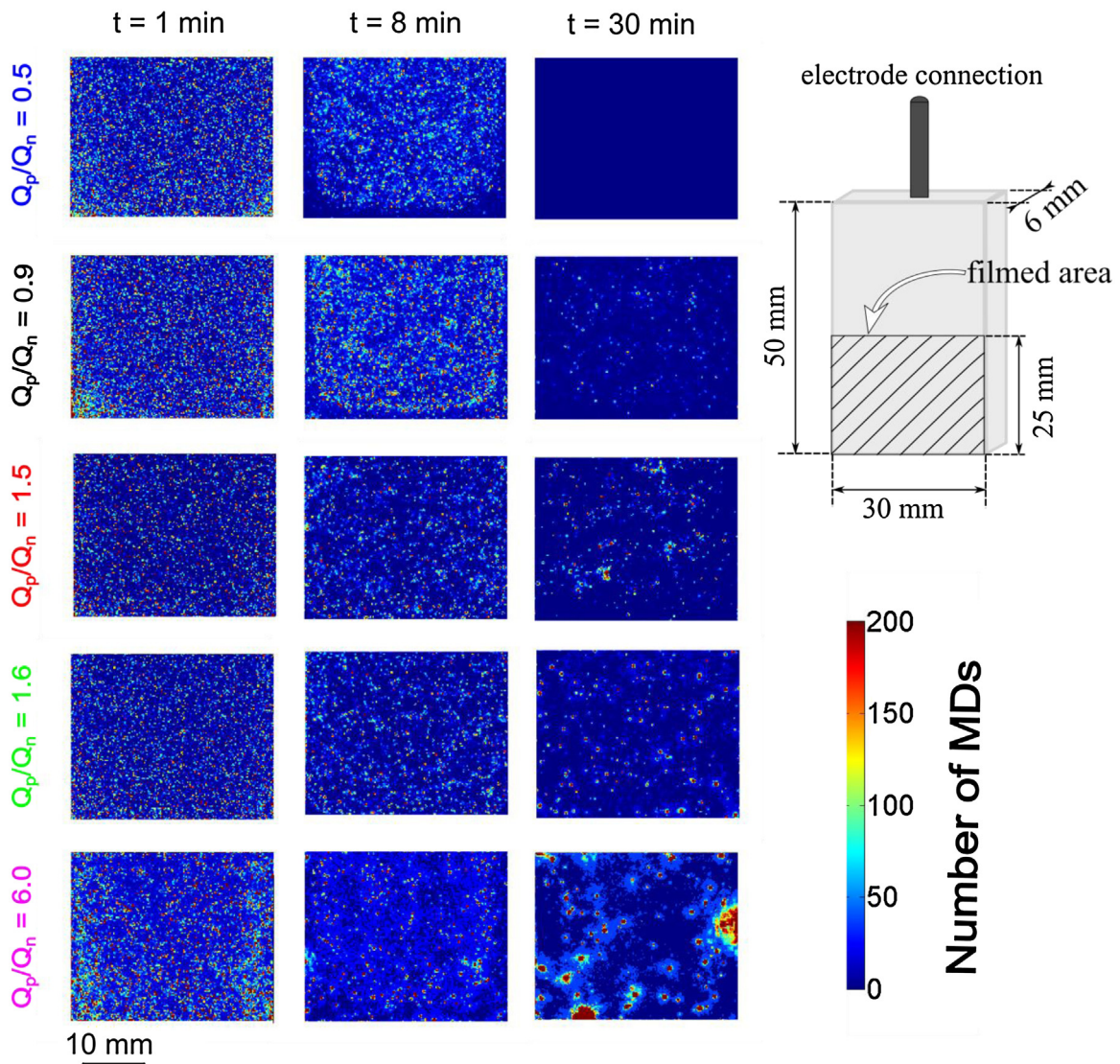


Fig. 4. Spatial distribution of the micro-discharges over the processed surface for different values of the charge quantity ratio RCQ and at various processing time. Each picture corresponds to the integration of 475 successive images spanning over the anodic current half-period (3.8 ms). Coloured scale bar indicates the number of micro-discharges events that were detected.

cific locations over the processed surface during the anodic regime [50,51]. This seems to be in good agreement with Fig. 4 which also suggests that i) this mechanism of localized MDs appearance is accentuated as the process goes on and ii) the number of MDs involved at each particular location becomes higher for higher RCQ .

For the different RCQ values investigated, Fig. 5 depicts the evolution of some characteristics of the MDs as a function of the processing time such as their surface density (Fig. 5a), their average size (Fig. 5b) and their average lifetime (Fig. 5c). Whatever the RCQ condition, the surface density at the beginning of the process (<1 min) is high in a narrow range around $1000 \text{ cm}^{-2} \text{ ms}^{-1}$. As the PEO process goes on, the surface density of MDs decreases by one order of magnitude to reach an almost constant low value around $100 \text{ cm}^{-2} \text{ ms}^{-1}$ at the end of the process. Except for the specific case of the lowest $RCQ=0.5$ for which MDs disappear after 8 min of process, the surface density of MDs decreases much faster as the RCQ gets higher. The surface density stabilizes at a constant low value $\sim 100 \text{ cm}^{-2} \text{ ms}^{-1}$ after ~ 5 , ~ 17 , ~ 17 and ~ 30 min for the samples processed with ratio $RCQ=6.0$, 1.6, 1.5 and 0.9, respectively. Then, during the entire course of the PEO process, the sample processed with the intermediate $RCQ=0.9$ undergoes

much more MDs than the other samples. Fig. 5b shows that the average size of the MDs increases with the processing time and the RCQ . From 30 s to ~ 9 min of process, the mean size of the MDs increases gradually from $\sim 0.045 \text{ mm}^2$ to $\sim 0.060 \text{ mm}^2$ and no difference is observed between the samples processed with different RCQ . After 9 min, the average size increases more rapidly for high RCQ values than for the low ones. As the process approaches the end, at 25 min, the average size is about $\sim 0.059 \text{ mm}^2$, $\sim 0.078 \text{ mm}^2$, $\sim 0.101 \text{ mm}^2$ and $\sim 0.140 \text{ mm}^2$ at $R=0.9$, 1.5 and 1.6 and 6.0, respectively. Thus, Fig. 5b evidences that large MDs are promoted at high RCQ conditions while lower charge quantity ratio results in smaller MDs. Fig. 5c shows that irrespective of the applied electrical conditions, the average lifetime of the MDs increases with the processing time. During the first minutes of treatment, from 30 s to 9 min, no significant differences are observed between the different processed samples, the average lifetime increasing gradually from $22 \mu\text{s}$ to around $30 \mu\text{s}$, respectively. Nevertheless significant deviations occur from the ninth minute since the average lifetime increases more rapidly for the high RCQ values than for the low ones. At 25 min, the longest average lifetime ($49 \mu\text{s}$) was measured for the sample processed with the highest $RCQ=6.0$ while

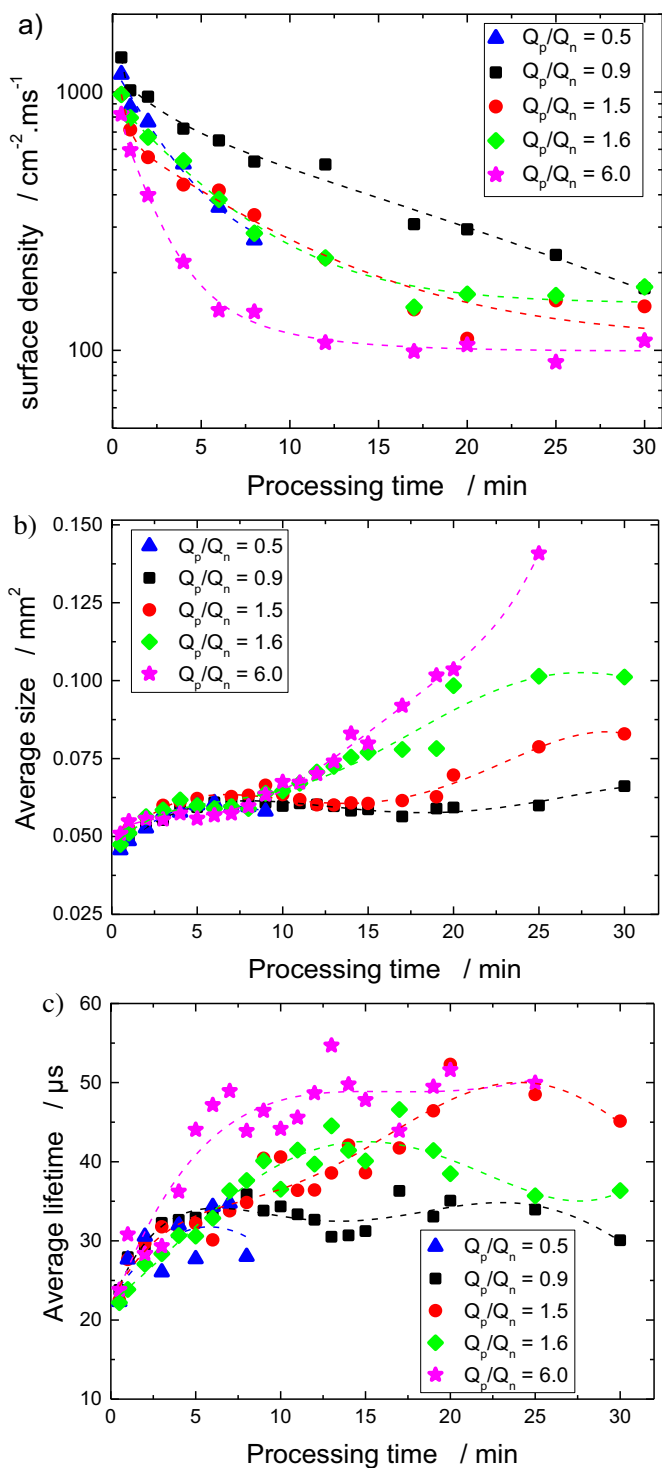


Fig. 5. a) Evolution with the processing time for different values of the charge quantity ratio RCQ of a) the surface density of the micro-discharges. b) The average size of the micro-discharges with the processing time for different values of the charge quantity ratio RCQ . c) The average lifetime of the micro-discharges.

the shortest average lifetime ($34 \mu\text{s}$) was measured for the sample processed with the intermediate ratio $RCQ=0.9$. Thus, Fig. 5c evidences that long-duration MDs are promoted at high RCQ . In addition, for $RCQ=1.5$ and $RCQ=1.6$, MDs characteristics in terms of size and lifetime are quite different despite close RCQ conditions (Fig. 5b and c). This is in contrast with the observations done on the MDs appearance (see Fig. 3) and surface density (see Fig. 5a). This suggests that the RCQ plays certainly a major role in the MDs

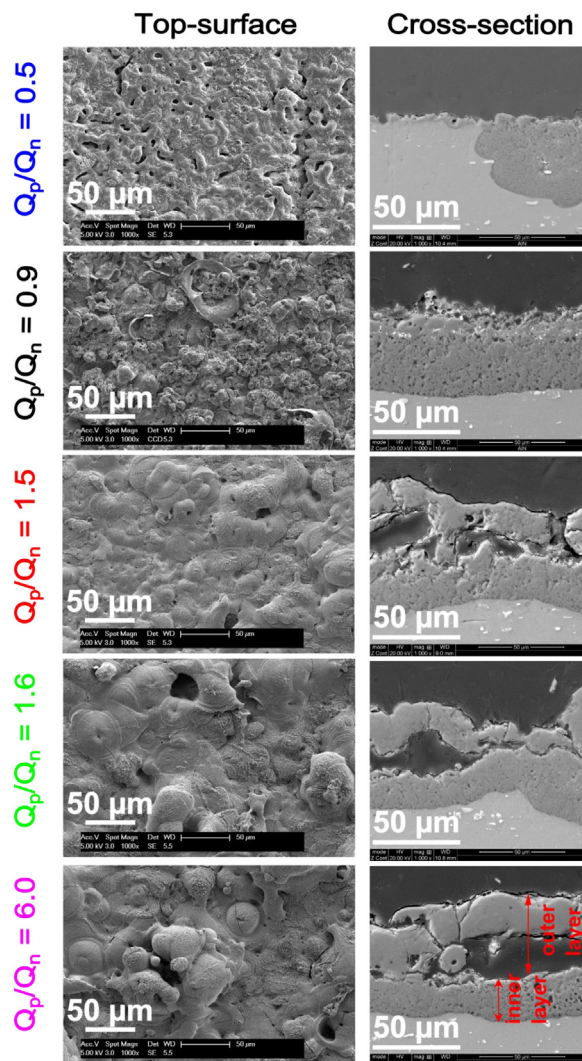


Fig. 6. SEM micrographs of the topmost surfaces and cross-sections of the PEO oxide layers fabricated for 30 min under different values of the charge quantity ratio RCQ .

ignition, while the size and lifetime of the MDs seem to be more affected by the cathodic current amplitude I_{cath} and duration t_{cath} . However, further works are needed to clearly decouple the respective influence of each parameter of the current waveform on the MDs behaviour.

3.2. Ex situ characterization of the PEO coatings

Fig. 6 shows top-view and cross-section SEM micrographs of the PEO oxide layers grown for 30 min within the different RCQ conditions. They were recorded at the centre of the samples. The surfaces exhibit the typical morphology of the PEO coatings consisting in a mixture of pancake-like structures surrounded by a sponge-like structure [24]. The pancake-like structure is the usual feature of PEO layers grown on aluminium substrates. It is associated with a discharge channel ($5\text{--}30 \mu\text{m}$ in diameter) usually localized at the centre of the “pancake” structure and is considered as an open pore. In contrast, the sponge-like structure known to incorporate elements from the electrolyte (e.g. Si, Na, K) is characterized by thinner pores with diameters in the range of $0.1 \mu\text{m}\text{--}1 \mu\text{m}$. The topmost surfaces of the oxide coatings grown with RCQ greater than 1.5 are largely dominated by the pancake-like structure surrounded by a few sponge-like structures. In contrast, by applying the intermediate $RCQ=0.9$, these large open pores disappear concomitantly with

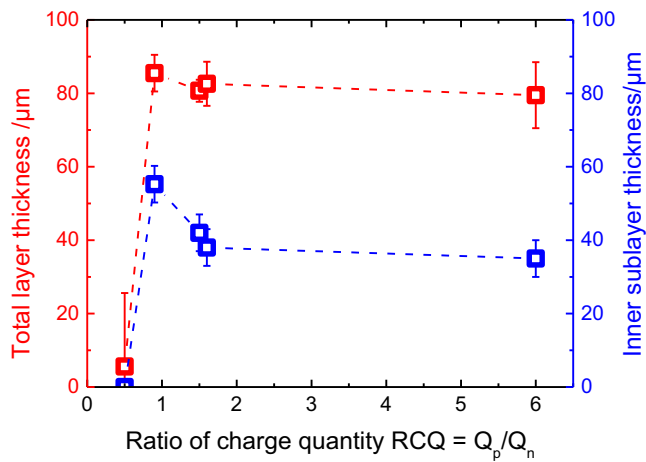


Fig. 7. Variations of the average total thickness of the PEO oxide layer and of the average thickness of the inner layer with fine porosities as a function of the charge quantity ratio RCQ . Measurements are performed at the centre of the processed samples.

the disappearance of large discharge channels and the sponges-like structure is more developed and cover the whole processed surface. From the cross-section SEM micrographs, all the generated PEO coatings exhibit two distinct sublayers that are characteristic of PEO layers grown on aluminium alloy: an inner sublayer adjacent to the aluminium substrate which is recognizable from its thin pores (down to $1 \mu\text{m}$ in diameter) homogeneously distributed throughout the layer and an outer sublayer that consists of cracked plates and large open pores (up to $10 \mu\text{m}$ in diameter). In Fig. 7, the overall thickness is observed to be quite the same for all the processed samples ($\sim 82 \mu\text{m}$) except for $RCQ=0.5$. However, the proportion of each sublayer in the total coating thickness strongly depends on the RCQ value. The presence of the outer sublayer with large open pores is promoted by high RCQ values while low RCQ conditions promote the thickening of the inner layer with thin porosity. For the highest $RCQ=6.0$, the thickness of the inner sublayer is below $\sim 36 \mu\text{m}$. In contrast, for the intermediate $RCQ=0.9$, the thickness of the inner sublayer is higher than $\sim 53 \mu\text{m}$. Concerning the lowest $RCQ=0.5$ and even though the sample was also processed for 30 min, the morphology of the topmost surface looks as if it has been poorly processed. The oxide layer is thin and does not cover homogeneously the metal surface. At some locations over the processed surface, the oxide layer seems to have been removed.

Fig. S2 in Supplementary data shows the X-ray diffraction patterns recorded on the PEO layers grown for 30 min with various RCQ conditions. All coatings are predominantly composed of crystalline α and η Al_2O_3 phases. The presence of aluminium peaks is due to the incident X-ray beam that crosses the entire PEO coating and reaches the aluminium metallic substrate. As proposed by Xue et al. [6], the relative intensity of (113) α - Al_2O_3 (at 43.6°) and (400) η - Al_2O_3 (at 45.96°) peaks are used to estimate the relative α - and η - Al_2O_3 content in the oxide layer. Fig. S2b, shows that such a relative intensity of the α - and η - Al_2O_3 peaks increases noticeably with the increase in RCQ value. This means that the proportion of the α - Al_2O_3 phase increases at the expense of the η phase as the RCQ gets higher as shown in Fig. S2c. With the lowest $RCQ=0.5$, the α - Al_2O_3 content is about 5% while it reaches about 37% with the highest $RCQ=6.0$. The α - Al_2O_3 content abruptly increases from about 5% to about 35% when the RCQ value increases from 0.5 to 1.6. Above $RCQ=1.5$, the α - Al_2O_3 content seems to stabilize to an almost constant value at 37%. For the intermediate $RCQ=0.9$, the α - Al_2O_3 content takes an intermediate value at about 30%.

4. Discussion

Fig. 8 is the schematic diagram of the proposed mechanism of charge accumulation which takes place at the oxide – electrolyte interface during pulsed bipolar PEO process of aluminium. This mechanism of charge accumulation which was experimentally evidenced by varying the RCQ conditions is described over 1 period of the current according to 3 subsequent stages: (i) in the course of the cathodic regime (stage 0 to stage 1), (ii) during the transition from the cathodic to the anodic regime (stage 1 to stage 2) and (iii) in the course of the anodic regime (stage 2 to stage 3). Effect of the RCQ conditions on this mechanism is also illustrated in Fig. 8 by considering 3 extreme ranges: low ($RCQ \ll 0.9$), intermediate ($RCQ = 0.9$) and high ($RCQ \gg 0.9$). In each case, a schematic morphology directly issued from the cross-section SEM micrographs in Fig. 6 is also considered: a thin oxide layer with thin open porosity for $RCQ \ll 0.9$, a thick oxide layer with a network of thin porosities for intermediate $RCQ = 0.9$ and a thick oxide layer with large open pores for $RCQ \gg 0.9$. To start the description of the proposed mechanism of charge accumulation and due to the basicity of the electrolyte ($\text{pH} = 12.5$), it is assumed that the initial state of the description (referred to as stage 0 in Fig. 8) is characterized by the presence of an excess of hydroxide anion OH^- and a low proportion of proton ions H^+ at the vicinity of the electrolyte/oxide interface. Depending on the substrate bias polarization, cations (H^+) and anions (OH^-) are expected to be the most important species in terms of number density and mobility that can accumulate. When applying an external electric field, the ionic migration can be oriented in one direction or the other depending on the charge sign with respect to the direction of the applied electric field.

4.1. In the course of the cathodic regime

In the course of the cathodic regime (from stage 0 to stage 1 in Fig. 8), the processed substrates are negatively biased. The direction of the cathodic electric field is oriented locally from the electrolyte to the substrate. As a consequence, negative charges, in particular hydroxide anions OH^- , are extracted from the electrolyte/coating interface towards the surrounding electrolyte while positive charges, mainly the cations H^+ move towards the electrolyte/coating interface. It would be reasonable to expect that the magnitude of such a negative charge extraction process strongly depends on the duration t_{cath} and the current amplitude I_{cath} of the cathodic regime (schematically represented by a more or less broad arrow of the electric field in Fig. 8). In the case of low RCQ for which a strong cathodic regime holds (high amplitude and/or long duration of the cathodic current), the dynamic of the extraction process is strong and the negative charges are repelled far from the electrolyte/coating interface. This results in a large double layer which separates OH^- anions and H^+ cations. In contrast, this extraction of anionic charges from the interface is much more limited with higher RCQ , negative charges remaining therefore closer to the electrolyte/coating interface. In this case, the formed double layer is therefore very thin. For $RCQ=0.9$, the extraction process of the negative charges is moderate which leads to the formation of an intermediate double layer. Following this mechanism, at the end of the cathodic half-period, the density of charges accumulated at the vicinity of the electrolyte/coating interface is directly affected by the magnitude of the cathodic phenomena that occurred just before, the density of OH^- ions remaining high when the charge transport was limited. Such differences have crucial effects on the subsequent anodic regime and consequently on both the MDs behaviour and the PEO oxide layers.

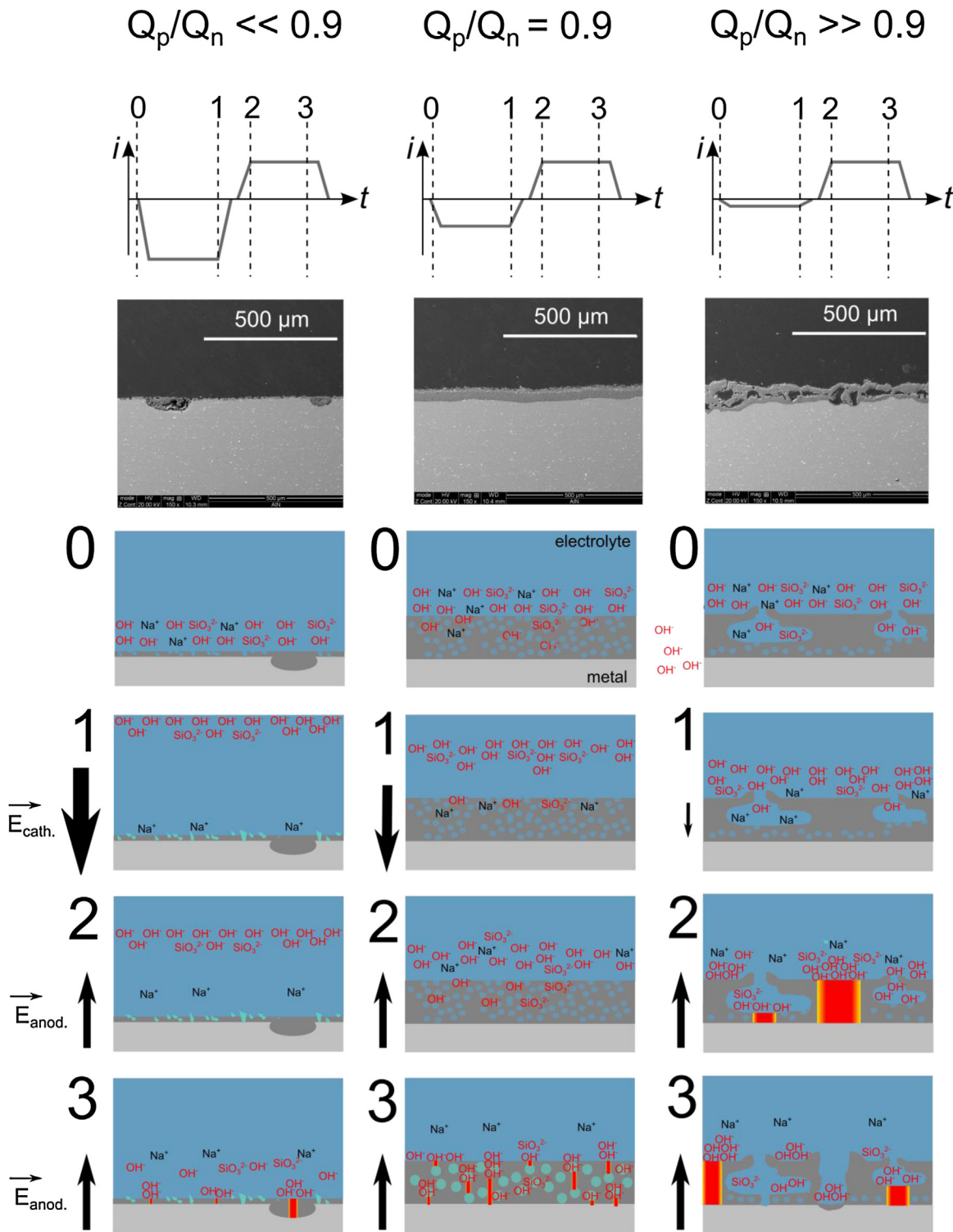


Fig. 8. Schematic description (over 1 current pulse period) of the mechanism of charge accumulation which takes place at the oxide/electrolyte interface during the PEO process of aluminium for three extreme ratios of charge quantity: $RCQ \ll 0.9$, $RCQ = 0.9$ and $RCQ \gg 0.9$.

4.2. Transition from the cathodic to the anodic regime

As the current polarity switches from negative to positive values (from stage 1 to stage 2 in Fig. 8), the direction of the applied electric field is reversed. Therefore negative charges, SiO_3^{2-} and mainly OH^- anions, are now attracted towards the electrolyte/coating interface while positive charges, mainly Na^+ cations, are repelled from this interface toward the bulk electrolyte. For the sample

processed with high $RCQ \gg 0.9$, the dynamic of the charge accumulation at this interface is strong. Indeed, OH^- charges that stayed close to the oxide coating at the end of the prior low cathodic half period, move rapidly through the thin double layer and reach rapidly the oxide interface. As a consequence, once the anodic current starts to increase, the value of the local electric field reaches rapidly the breakdown field value of the oxide layer. This explains why the delay of the MDs ignition is short for high $RCQ \gg 0.9$ (see

Figs. 2 and 3). In addition, it is also worth considering that accumulation of charges takes place at certain insulating zones of the oxide, where the matter is dense and the electrical conductivity is low. In contrast, the accumulation of charges in open pores is lower due to the presence of the conductive electrolyte that fills the pores. For high $RCQ \gg 0.9$, the proportion of areas of dense oxide where the accumulation proceeds is considerably reduced because of large discharge channels and large open pores that are observed all over the surface. Consequently, the MDs number density is small (Fig. 5a) and these MDs are grouped together in bundles at given locations on the surface (Fig. 4). There, the mechanism of charge accumulation is locally so strong that dielectric breakdown is associated to MDs with high intensity which are known to cause local damage to the PEO oxide layer. This is in good agreement with the experimental results on MDs and on the grown oxide layers, which evidences that high $RCQ \gg 0.9$ promote long-life and large-size MDs (Fig. 5b and c). This results in the formation of large discharge channels and the development of large open porosity (Figs. 6 and 7). The increase in the α - Al_2O_3 content in the oxide coating coincides with the use of high RCQ values and the occurrence of intense MDs (Fig. S2 in Supplementary data). It is reasonable to claim that the thermal heating enhanced by these powerful MDs promote the $\eta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 phase transition inwards from the wall of the discharge channels. Inversely, for the sample processed with intermediate $RCQ = 0.9$, the dynamic of the anionic charge accumulation at the electrolyte/coating interface is much more moderate. This can be explained by the joint effect of a high extraction of electric charges occurring in the course of the prior cathodic regime and a high dissipation of electric charges through the network of the thin porosity filled with electrolyte. Consequently, once the anodic current starts, the local electric field throughout the oxide coating has not yet reached its breakdown value. This is evidenced experimentally by the fact that MDs are delayed with respect to the rising edge of the anodic current (See Figs. 2 and 3). Such a delay corresponds to the required period during which the value of the breakdown field of the as-formed dielectric layer is locally reached. Concerning the particular case of low $RCQ \ll 0.9$, and for similar reasons as those described for the intermediate $RCQ = 0.9$, the mechanism of charge extraction that occurs during the previous cathodic half period is so strong that no sufficient anionic charges are accumulated at the electrolyte/oxide interface during the subsequent rise of the anodic current pulse and no MDs appear. At this point, these findings may be cross correlated with results obtained by S.P. Sah. et al. who applied a single burst of anodic/cathodic/anodic voltage pulses on a pre-anodized coating [52]. Although their experimental conditions were quite different than those presented here – in particular the use of voltage pulses instead of continuous current waveforms as depicted in Table 1 and in Fig. S1 – both findings converge to the conclusion that a long duration cathodic pulse may suppress the subsequent anodic breakdown.

4.3. In the course of the anodic regime

In the course of the anodic regime (from stage 2 to stage 3 in Fig. 8) and whatever the electrical condition applied to the processed samples, OH^- anions accumulate at the electrolyte/coating interface. For samples processed with high $RCQ \gg 0.9$, the layer breakdown that occurred earlier during the anodic regime induced a local contact between the metallic electrode and the electrolyte. A large amount of anionic charges accumulated close to that breakdown location hence flows through the discharge channel, oxidizes locally the aluminium metallic substrate and thus limits locally further charge accumulation. The next dielectric breakdown of the oxide layer has therefore a low probability to occur in the vicinity of the formerly-created open channel. Consequently, because coatings grown at high RCQ values present numerous large open

pores that behave as shortcuts, the new charge accumulation holds at other dense and thick locations over the processed surface, far from the aforementioned discharge channels. This explains that MDs do not cover the processed surface homogeneously and are more localized at some spots of the surface with higher RCQ conditions (Fig. 4). At these new unaffected locations, until the end of the anodic half-period, the dynamic of the anion accumulation continues to be high and MDs that are ignited follow the similar detrimental behaviour that has been described in the previous part. In the case of the sample processed with intermediate $RCQ = 0.9$, for which the breakdown value of the as-formed coating could not be reached during the first step of the anodic alternation, the two mechanisms of negative charge accumulation and charge dissipation through thin pores continue in the course of the anodic regime. At this point, it is worth noting that although pores are thin in the oxide layer, they are quite homogeneously distributed throughout the coating thickness and the level of porosity remains high (Fig. 6). This implies that walls of dense oxide, localized between adjacent pores, are numerous and thin. In the course of the anodic regime, electric charges accumulated on both sides of such walls reach the breakdown electric field and MDs appear. Because thickness of oxide walls is thin, the required charges to induce breakdown is low. Consequently, in the case of the samples processed with intermediate $RCQ = 0.9$, it would be reasonable to expect MDs to follow a smooth behaviour which is known to have a beneficial effect on the growing oxide coating. This assumption is in good agreement with experimental results on both MDs and the as-grown oxide coating. Indeed, results evidenced that MDs exhibit the smallest size and the shortest lifetime and they are quite homogeneously distributed over the processed surface (See Figs. 4 and 5). SEM observations showed that within such a soft MDs regime, the morphology of the resulting oxide layer is improved. Oxide layer is thicker, covers homogeneously the metal and the coating – substrate interface is smoother (Fig. 6). It is also worth noting that the moderate content of the α - Al_2O_3 phase in the oxide coating can be related to the moderate intensity of the MDs that induces a limited local heating of the oxide layer (Fig. S2 in Supplementary data). In the critical case of the sample processed with very low $RCQ \ll 0.9$, extraction of electric charges occurs far away from the electrolyte – coating interface during the prior cathodic half-period. The magnitude of this phenomenon is so high that the subsequent process of anionic charge accumulation at the electrolyte/oxide interface is made inefficient during the subsequent anodic polarization. The dielectric breakdown value of the thin oxide layer is therefore difficult to reach in the course of the anodic half-period. As a result, very few, if any, MDs are expected to occur over the processed surface. This assumption was experimentally verified since extinction of MDs discharge is observed after 8 min (Fig. 3). The fact that MDs stop definitively suggests that the mechanism of charge accumulation that takes place during the anodic regime does not compensate for the effects of charge extraction during the prior cathodic regime. As a consequence, no visible MDs are ignited over the processed surface and the growth of the protective oxide coating is therefore inhibited and stopped. This is consistent with the fact that, for low $RCQ \ll 0.9$, the processed sample appears as shortly processed, or even unprocessed at some locations (Fig. 6).

4.4. Evidence of the capacitive behaviour of the PEO oxide layer

The proposed mechanism of charge accumulation that takes place before dielectric breakdown, and thus before MDs, is related to the capacitive behaviour of the growing PEO oxide layer. This capacitive behaviour can be evidenced from the deep analysis of the voltage-time response of the system, which is composed of the electrolyte/oxide/metal stack. Whatever the applied conditions, chronograms in Fig. 2 clearly show that the voltage signal exhibits

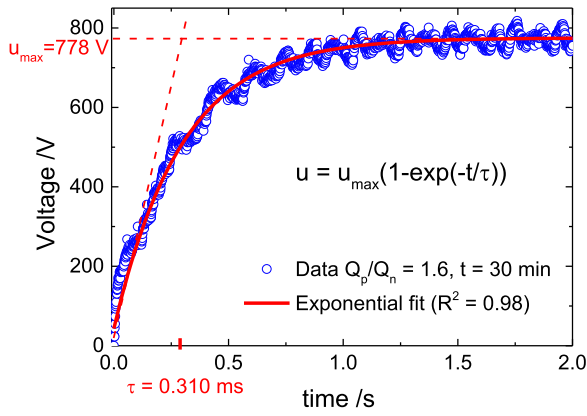


Fig. 9. Example of the curve fitting for the transient anodic voltage-time response ($RCQ = 1.5$, $t = 30$ min) using the exponential function defined in Eq. (1).

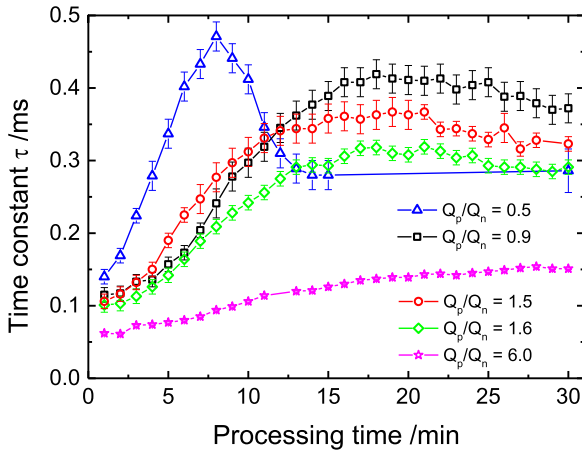


Fig. 10. Evolution of the time constant τ with the processing time for various values of the charge quantity ratio RCQ . (Time constant is deduced from the fitted anodic voltage-time response using Eq. (1)).

a transient regime during the first milliseconds after the start of the anodic polarization. One example of anodic voltage-time response is depicted in more detail in Fig. 9. The experimental data of the anodic voltage can be adequately fitted by the exponential function of Eq. (1):

$$u = u_{max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (1)$$

Table 2 reports some results of the fitting procedure performed at various processing time (1, 8 and 30 min) for the different RCQ investigated. Fit of the experimental data using Eq. (1) gives access to the amplitude of the anodic voltage u_{max} for which the asymptotic regime is reached and also to the time constant τ of the transient regime. From Table 2 and Fig. 10, it can be seen that the time constant increases gradually with the processing time. After about ten minutes and except for the sample processed with $RCQ = 0.5$ for which τ falls after 8 min, this time constant remains constant and is clearly higher for lower RCQ .

Previous works from Gao et al. [53] and Fatkullin et al. [54] propose a simplest equivalent RC circuit to describe the relaxation of the PEO electrolyser system during the anodic voltage pulse-off period which includes capacitor discharging. In this work, which is focused on the voltage-time response during the voltage pulse-on period, one can also consider a simplest equivalent RC circuit supplied by a current generator to describe the voltage-time response of the electrolyser system. This circuit is given in Fig. 11a. It consists of the electrolyte resistance R_{el} in series with the parallel combina-

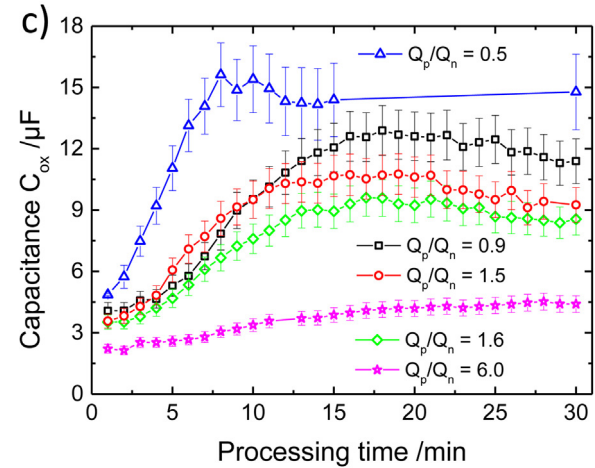
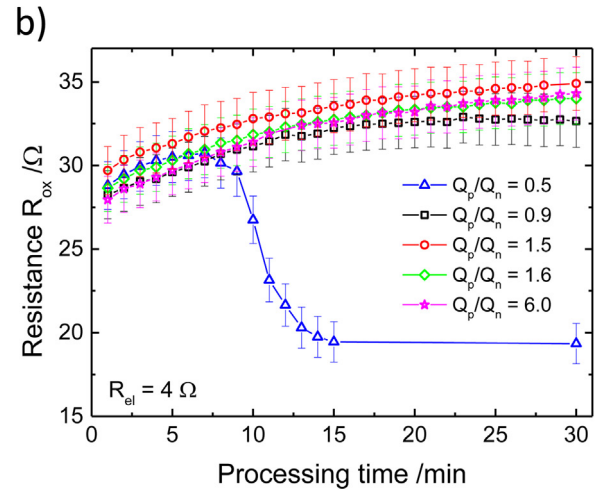
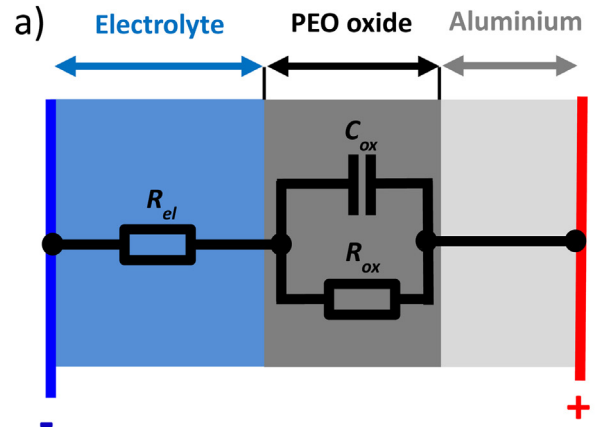


Fig. 11. a) Equivalent circuit proposed as a physical interpretation of the transient anodic voltage-time response of the PEO electrolyser system during pulsed bipolar PEO of aluminium. Evolution of the circuit parameters with the processing time for various values of the ratio of charge quantity RCQ : b) Resistance of the PEO oxide layer R_{ox} (deduced from Eq. (4)) and c) Capacitance of the PEO oxide layer C_{ox} (deduced from Eq. (5)).

tion of the oxide coating resistance R_{ox} and its capacitance C_{ox} for which the voltage-time response follows Eq. (2):

$$u = (R_{el} + R_{ox} (1 - e^{-\frac{t}{R_{ox} \cdot C_{ox}}})) \cdot i \quad (2)$$

The resistance of the electrolyte $R_{el} = 4 \pm 1 \Omega$ is assumed constant with time and for the different processing conditions

Table 2

Approximation parameters (u_{\max} and τ) of the transient voltage recorded at different processing times (1, 8 and 30 min) during PEO of Al in various RCQ conditions (0.5, 0.9, 1.5, 1.6 and 6.0). The transients have been approximated by a non-linear squares method using Eq. (1).

RCQ	Proc. Time (min)	u_{\max} (V)	Δu_{\max} (V)	τ ($\times 10^{-4}$ s)	$\Delta\tau$ ($\times 10^{-5}$ s)	R^2
0.5	1	656	4	1.4	1	0.966
	8	683	6	4.7	2	0.984
	30	467	5	2.9	3	0.942
0.9	1	645	5	1.2	1	0.941
	8	694	8	2.4	2	0.971
	30	733	6	3.7	2	0.979
1.5	1	674	4	1.1	1	0.937
	8	725	7	2.8	2	0.961
	30	778	5	3.2	1	0.985
1.6	1	653	4	1.0	1	0.924
	8	707	5	2.1	1	0.963
	30	760	4	2.9	1	0.981
6.0	1	639	4	0.6	1	0.892
	8	696	3	0.9	1	0.951
	30	766	5	1.5	1	0.959

used. It is calculated by solving Eq. (3), which involves the aluminium/counter-electrodes distance ($D=9$ cm), the electrolyte conductivity ($\sigma_{el}=4 \times 10^{-3}$ S cm $^{-1}$) and the cross-section area of the current flow between the aluminium and the counter-electrodes ($S=255$ cm 2).

$$R_{el} = \frac{D}{\sigma_{el} \cdot S} \quad (3)$$

Then, from the identification of terms between the fitted voltage-time response in Eq. (1) and the voltage-time response of the proposed equivalent RC circuit in Eq. (2), the oxide layer resistance R_{ox} and its capacitance C_{ox} can be calculated using Eqs. (4) and (5), respectively.

$$R_{ox} = \frac{u_{max} - R_{el} \cdot i}{i} \quad (4)$$

$$C_{ox} = \frac{\tau}{R_{ox}} \quad (5)$$

The oxide layer resistance R_{ox} is related to the thickness of the oxide layer and also to the permeability of the oxide coating to the conductive electrolyte. The oxide layer capacitance C_{ox} is usually associated with the surface area available for the electric charge storage. Particularly for PEO oxide coatings, which exhibit a high porosity level, the oxide capacitance is directly associated with the specific surface area of porosities. Table 3 gives the circuits parameters R_{ox} and C_{ox} determined at various processing times (1, 8 and 30 min) for the different investigated RCQ conditions. The evolution of R_{ox} and C_{ox} with processing time is shown in Fig. 11a and b, respectively. As the PEO process starts, R_{ox} and C_{ox} increase with time. This mainly reflects the gradual thickening of the oxide layer and the gradual development of small pores through the thickness, respectively. From about 10 min, although the oxide resistance still increases with time (except in the specific case of the sample processed with RCQ=0.5), the oxide capacitance tends to stabilize at a constant value that depends on the applied RCQ value until the end of the process. This means that the gradual thickening of the PEO oxide layer continues after about 10 min while the density of thin pores that store charges through the oxide layer remains constant as the process goes on. This is in good agreement with the morphology of the generated oxide layers observed in Fig. 6 and measurements in Fig. 7. The fact that the capacitive behaviour is higher for the intermediate RCQ=0.9 is explained by the formation of a thicker oxide layer, completely filled by a network of thin pores (Fig. 7). In contrast, the capacitive behaviour is the lowest for the oxide layer formed under the highest RCQ=6.0 because the overall oxide layer consists mainly in large open pores for which the specific surface area necessary to store charges is lower than numerous and fine pores (Fig. 7). In the specific case of the sample processed

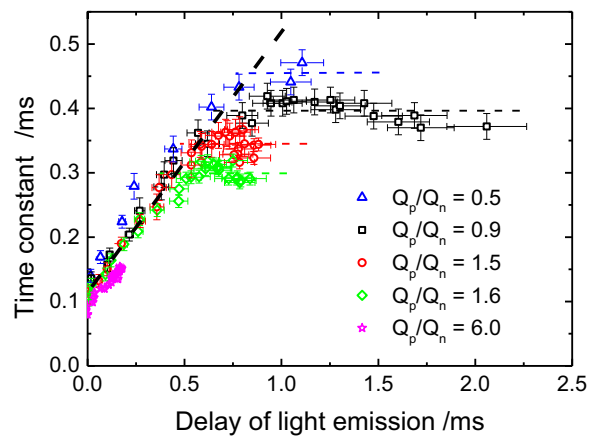


Fig. 12. Correlation between the delay in the micro-discharges appearance (delay between the rising edge of the anodic current and the light emission) and the time constant of the electrolyser system during the anodic polarization of a pulsed bipolar PEO of aluminium.

under the lowest RCQ=0.5, the time constant decreases distinctly at 8 min mainly because of the sharp decrease in the oxide resistance. It suggests that during the first minutes of the treatment, an oxide layer grows up over the metal substrate, which becomes gradually degraded, thinner and less impermeable to the electrolyte after 8 min. This is in good agreement with cross-section micrograph in Fig. 6 where the presence of a very thin and a porous oxide layer which does not even seem to cover the metal substrate at some locations is observed. In this specific condition, RCQ=0.5, the mechanism that takes place after 8 min and that is responsible of the gradual degradation of the oxide layer grown during the first minutes of the PEO treatment is not well understood and should be the subject of further investigation.

The variation of the time constant τ of the voltage-time response versus the delay in light emission is plotted in Fig. 12. The linear correlation variation observed for low values of the delay confirms that charge accumulation is the main mechanism inducing the MDs ignition. Nevertheless, it appears that after a certain delay, depending on the RCQ used, τ remains constant while the delay in the MDs appearance still increases. Even if this point should be the object of further investigations, it can be explained by the development of inner MDs through thin pores before the appearance of external (*i.e.* visible) MDs. For short treatment times for which the delays of MDs appearance are short, the good correlation with the time constant means that accumulation of charge throughout the oxide layer is the main mechanism responsible for the dielectric breakdown of the oxide layer and thus the MDs appearance. For longer

Table 3
Component values of the equivalent circuit in Fig. 11a determined at different processing times (1, 8 and 30 min) in various RCQ conditions (0.5, 0.9, 1.5, 1.6 and 6.0).

RCQ	Proc. Time (min)	R_{el} (Ω)	ΔR_{el} (Ω)	R_{ox} (Ω)	ΔR_{ox} (Ω)	C_{ox} ($\times 10^{-6}$ F)	ΔC_{ox} ($\times 10^{-6}$ F)
0.5	1	4	1	28.8	1.5	4.8	0.1
	8	4	1	30.2	1.5	15.6	1.5
	30	4	1	19.4	1.2	14.8	1.8
0.9	1	4	1	28.3	1.4	4.1	0.4
	8	4	1	30.7	1.6	7.9	0.8
	30	4	1	32.7	1.6	11.4	1.1
1.5	1	4	1	29.7	1.4	3.6	0.3
	8	4	1	32.3	1.5	8.6	0.8
	30	4	1	34.9	1.6	9.2	0.8
1.6	1	4	1	28.7	1.4	3.5	0.3
	8	4	1	31.4	1.5	6.7	0.6
	30	4	1	34.0	1.6	8.6	0.8
6.0	1	4	1	27.9	1.4	2.2	0.2
	8	4	1	30.8	1.4	3.1	0.3
	30	4	1	34.3	1.6	4.4	0.4

processing time, as the time constant τ remains constant while the delay in MDs still increases, we infer that the gradual development of small pores in the oxide tends to gradually promote the development of inner and not detectable MDs through the pore network. The presence of internal MDs, already discussed in literature but never experimentally highlighted, will need a particular attention in the future, especially to explain the growth of PEO oxide layers generated under the “soft”-regime during which MDs disappear from the external surface of the processed sample.

5. Conclusion

The influence of the cathodic regime on the pulsed bipolar PEO of a 2214 aluminium alloy has been investigated. Various ratios of charge quantity $RCQ=Q_p/Q_n$ (defined as the ratio between the anodic Q_p to cathodic Q_n charge quantity) in the range [0.5–6.0] were investigated by changing only the magnitude of cathodic regime. The following conclusions can be drawn from the presented results:

- Occurrence of micro-discharges (MDs) is delayed with respect to the rising edge of the anodic current. By applying too low $RCQ=0.5$, ignition of MDs is highly delayed (1.11 ms at 8 min) and progressively inhibited in the course of the process. With intermediate $RCQ=0.9$, the delay is also high (2.06 ms at 30 min) and no extinction was observed until the end of the process. The delay is the lowest for the highest RCQ (0.18 ms at 30 min for $R=6.0$).
- The behaviour of the MDs is affected by the RCQ conditions. Size and lifetime of MDs increase with the increase in the RCQ value. By using the intermediate $RCQ=0.9$, even though MDs remain numerous over the processed surface, they are homogeneously distributed and exhibit small size and short lifetime (~ 0.059 mm² average size and ~ 34 μ s average lifetime at 25 min). In contrast, by applying higher RCQ values, MDs are bigger and present longer lifetime (~ 0.140 mm² average size and ~ 49 μ s average lifetime at 25 min for $R=6.0$).
- Characteristics of the as-formed oxide coating depend on the RCQ condition. Using the intermediate $RCQ=0.9$ results in the formation of a thick oxide layer with thin pores. By using too low $RCQ=0.5$, the surface of the processed sample appears as if shortly processed. It appears that, in the course of the treatment (after 8 min), the PEO oxide layer grown during the first minutes is gradually degraded. The mechanism responsible of such degradation is not well understood and will be the subject of further investigation. The use of $RCQ > 0.9$ results in oxide layers with large open pores.

- A mechanism of electrical charge accumulation taking place at the electrolyte/coating/substrate system until dielectric breakdown occurs is proposed to explain the collected results from the *in situ* process characterization and from the *ex situ* PEO oxide layers characterization. The close correlation established between the delay in the MDs appearance with respect to the current and the time constant of the transient regime of the anodic voltage-time response supports the proposed mechanism of charge accumulation which takes place at the electrolyte/oxide interface.

Funding sources

We greatly acknowledge the Conseil Régional de Lorraine for granting A. Nominé's PhD work under decision 11CP-769. This work has been made in the frame of the COST TD1208 network.

This work was also supported by the French Government through the program “Investissements d'avenir” operated by the French National Research Agency (ANR) and referenced to as ANR-11-LABX-0008-01 (LabEx DAMAS).

Acknowledgments

The authors would like to thank Dr.-Ing. P. Boulet (Institut Jean Lamour, CC X-Gamma) for XRD measurements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.088>.

References

- A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 73–93.
- P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3928–3935.
- F. Monfort, A. Berkani, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, A Tracer Study of Oxide Growth during Spark Anodizing of Aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C382–C387.
- E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompson, Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1987–1994.
- A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, M.S. Donley, J.S. Zabinski, Characterization of wear protective AlSiO coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment, *Surf. Coat. Technol.* 86–87 (1996) 516–521.
- W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen, Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1365–1368.

- [7] L.R. Krishna, A.S. Purnima, G. Sundararajan, A comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings, *Wear* 261 (2006) 1095–1101.
- [8] J.A. Curran, H. Kalkanci, Yu. Magurova, T.W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8683–8687.
- [9] K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, L. Hericher, G. Geandier, Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on aluminium and its alloys 2214-T6 and 7050-T74, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2969–2973.
- [10] E. Arslan, Y. Totik, E.E. Demirci, Y. Vangolu, A. Alsaran, I. Efeoglu, High temperature wear behavior of aluminum oxide layers produced by AC micro arc oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 829–833.
- [11] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 2110–2120.
- [12] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 779–783.
- [13] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3410–3419.
- [14] C.S. Dunleavy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1051–1061.
- [15] C.S. Dunleavy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Time dependent statistics of plasma discharge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Appl. Surf. Sci.* 268 (2013) 397–409.
- [16] L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, A. Pilkington, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2085–2095.
- [17] H.F. Guo, M.Z. An, H.B. Huo, S. Xu, L.J. Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solution, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7911–7916.
- [18] Q. Cai, L. Wang, B. Wei, Q. Liu, Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91 D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3727–3733.
- [19] C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel, H.M. Nykyforchyn, M. Klappkiv, Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8709–8714.
- [20] J. Liang, P. Bala Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3842–3850.
- [21] Y. Cheng, F. Wu, J. Dong, X. Wu, Z. Xue, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Comparison of plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in silicate- and aluminate-based electrolytes and wear properties of the resulting coatings, *Electrochim. Acta* 85 (2012) 25–32.
- [22] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 150–157.
- [23] 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, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8677–8682.
- [24] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6767–6778.
- [25] E.V. Parfenov, A. Yerokhin, A. Matthews, Small signal frequency response studies for plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2896–2904.
- [26] P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3928–3935.
- [27] A. Melhem, G. Henrion, T. Czerwiec, J.L. Brianchon, T. Duchanoy, F. Brochard, T. Belmonte, Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) S133–S136.
- [28] R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy, *J. Alloys Comp.* 541 (2012) 41–48.
- [29] J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwiec, T. Belmonte, Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 221 (2013) 70–76.
- [30] M.D. Klappkiv, State of an electrolytic plasma in the process of synthesis of oxides based on aluminum, *Mater. Sci.* 31 (1996) 494–499.
- [31] M.D. Klappkiv, Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system, *Mater. Sci.* 35 (1999) 279–283.
- [32] G. Sundararajan, L. Rama Krishna, Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 269–277.
- [33] L.R. Krishna, A.S. Purnima, N.P. Wasekar, G. Sundararajan, Kinetics and properties of micro arc oxidation coatings deposited on commercial Al alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 370–378.
- [34] A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, R.V. Ashitkov, Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys, *Ceram. Int.* 24 (1998) 1–6.
- [35] E. Matykina, R. Arrabal, D.J. Scurr, A. Baron, P. Skeldon, G.E. Thompson, Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using ¹⁸O tracer, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1070–1076.
- [36] 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, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 105203.
- [37] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochim. Acta* 112 (2013) 111–119.
- [38] J. Jovović, S. Stojadinović, N.M. Šišović, N. Konjević, Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 24–28.
- [39] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, X.Y. Liu, S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behaviour, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 100–107.
- [40] Y. Cheng, F. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2, *Corros. Sci.* 59 (2012) 307–315.
- [41] Y. Cheng, Z. Xue, Q. Wang, X. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 358–378.
- [42] Y. Cheng, M. Mao, J. Cao, Z. Peng, Plasma electrolytic oxidation of an Al–Cu–Li alloy in alkaline aluminate electrolytes: a competition between growth and dissolution for the initial ultra-thin films, *Electrochim. Acta* 138 (2014) 417–429.
- [43] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2207–2220.
- [44] A. Mehlem, Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2009 (in French).
- [45] J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, T. Belmonte, Influence of electrolyte ageing on the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 36–46.
- [46] J. Beauvir, Patent WO 01/81658 A1 (2001).
- [47] S. Bardin, J.-L. Brianchon, F. Brochard, V. Martin, Y. Zayachuk, R. Hugon, J. Bougdira, Investigating transport of dust particles in plasmas, *Contrib. Plasma Phys.* 51 (2011) 246–251.
- [48] N. Endtasser, F. Brochard, V. Rohde, M. Balden, T. Lunt, S. Bardin, J.-L. Brianchon, R. Neu, Video tracking and post-mortem analysis of dust particles from all tungsten ASDEX Upgrade, *J. Nucl. Mater.* 415 (2011) S1085–S1088.
- [49] E.V. Parfenov, A. Yerokhin, R.R. Nevyantseva, M.V. Gorbatkov, C.-J. Liang, A. Matthews, Towards smart electrolytic plasma technologies: an overview of methodological approaches to process modelling, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 2–22.
- [50] A. Nominé, S.C. Troughton, A.V. Nominé, G. Henrion, T.W. Clyne, High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 125–130.
- [51] S.C. Troughton, A. Nominé, J. Dean, T.W. Clyne, Effect of individual discharge cascades on the microstructure of plasma electrolytic oxidation coatings, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 260–269.
- [52] S.P. 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 in AC plasma electrolytic oxidation, *Corros. Sci.* 55 (2012) 90–96.
- [53] Y. Gao, A. Yerokhin, E. Parfenov, A. Matthews, Application of voltage pulse transient analysis during plasma electrolytic oxidation for assessment of characteristics and corrosion behaviour of Ca- and P-containing coatings on magnesium, *Electrochim. Acta* (2014) 218–230.
- [54] A.R. Fatkullin, E.V. Parfenov, A. Yerokhin, D.M. Lazarev, A. Matthews, Effect of positive and negative pulse voltages on surface properties and equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process, *Surf. Coat. Technol.* 284 (2015) 427–437.



Formation of a metastable nanostructured mullite during Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium in “soft” regime condition

J. Martin^{a,b,*}, A. Nominé^{a,c}, V. Ntomprougidis^{a,b}, S. Migot^a, S. Bruyère^a, F. Soldera^d, T. Belmonte^a, G. Henrion^{a,b}

^a Université de Lorraine, UMR 7198 CNRS, Institut Jean Lamour, Campus Artem, 2 allée André Guinier, F-54011 Nancy, France

^b Laboratoire d'Excellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (‘LabEx DAMAS’), CNRS, Université de Lorraine, Ile du Saulcy, F-57045 Metz, France

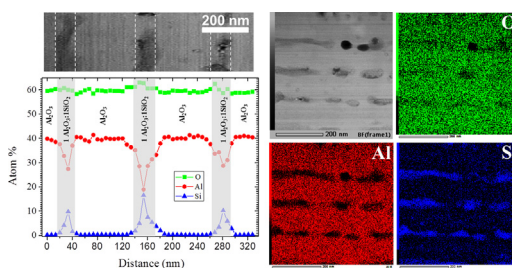
^c Department of Nanophotonics and Metamaterials, ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia

^d Department for Materials Science, Functional Materials, Saarland University, Saarbrücken D-66123, Germany

HIGHLIGHTS

- PEO in “soft” regime produces a 1:1 mullite/alumina lamellar nanocomposite
- The nanocomposite fills the “pancake” structure during the transition to “soft” regime
- Formation proceeds by a metastable solidification of a silicon-enriched alumina melt
- A better understanding of PEO coating formation in “soft”-regime is achieved.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 February 2019

Received in revised form 19 June 2019

Accepted 25 June 2019

Available online 27 June 2019

Keywords:

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

Micro-arcs oxidation (MAO)

Aluminium

Mullite

Transmission electron microscopy (TEM)

Optical emission spectroscopy (OES)

Data availability:

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author, JM, upon reasonable request.

ABSTRACT

This paper demonstrates the possibility of producing a lamellar ceramic nanocomposite at the top-most surface of oxide coatings grown with the Plasma Electrolytic Oxidation process (PEO). PEO was conducted on aluminium in a silicate-rich electrolyte under the so-called “soft” regime. Nanoscale characterisation showed that the transition from the “arcs” to the “soft” regime was concomitant with the gradual formation of a 1:1 mullite/alumina lamellar nanocomposite (≈ 120 nm thick) that filled the cavity of the PEO “pancake” structure. Combined with plasma diagnostic techniques, a three-step growth mechanism was proposed: (i) local melting of alumina under the PEO micro-discharges (≈ 3200 K at high heating rate $\approx 3 \times 10^8$ K·s⁻¹); (ii) progressive silicon enrichment of the melt coming from the electrolyte; and (iii) quenching of the melt at a cooling rate of $\approx 3.3 \times 10^7$ K·s⁻¹ as the micro-discharge extinguishes. Under such severe cooling conditions, the solidification process was non-equilibrium as predicted by the metastable SiO₂ – Al₂O₃ binary phase diagram. This resulted in phase separation where pure alumina lamellae alternate periodically with 1:1 mullite lamellae.

© 2019 Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

In a context of increasing demand in structure lightening, Al, Mg, Ti and their respective alloys are gaining a growing interest in various industrial domains, mainly the transport industry. However, their poor

* Corresponding author at: Université de Lorraine, UMR 7198 CNRS, Institut Jean Lamour, Campus Artem, 2 allée André Guinier, F-54011 Nancy, France.
E-mail address: julien.martin@univ-lorraine.fr (J. Martin).

surface performance in terms of wear and corrosion resistance still limits their use as critical parts in aeronautics or automotive industries. For decades, conventional anodising processes (acid or hard anodising) have been used to grow protective oxide ceramic coatings on Al, Mg and Ti based alloys. However, conventional anodising technology has reached some technical limits (e.g. low growth rate, limited thickness), and faces environmental and health issues because of the use of hazardous carcinogenic, mutagenic and reprotoxic (CMR) compounds (e.g. highly concentrated acids, borates, heavy metals, hexavalent chromium). To overcome these limitations, the Plasma Electrolytic Oxidation process (PEO) appears as a credible alternative to grow protective coatings on Al, Mg and Ti alloys [1–5]. Indeed, PEO is conducted in a diluted alkaline electrolyte (typically NaOH, KOH) free of hazardous compounds. In the case of aluminium, the resulting PEO layers exhibit improved hardness (1500 HV) and wear resistance ($1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) properties since the index of crystallinity of the grown aluminium oxide is close to 100%, compared with amorphous alumina in the case of conventional acid anodising. The PEO coatings on aluminium contain a significant proportion of high-temperature phases such as $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6,7]. This is mainly due to the high temperature of non-equilibrium micro-discharges that develop over the processed surface. However, high energy consumption and lack of understanding of the interrelationships between processing conditions, discharge characteristics and resulting coating microstructure are the main restrictions for PEO coatings achieving a wider range of applications.

In this context, a pioneer work from Jaspard-Mécuson et al. [8] has shown that the suitable setting of the current waveform parameters promotes the appearance of a particular “soft” regime that occurs after a certain initial period of conventional PEO “arcs” regime. The “soft” regime is always associated with a gradual decrease in the electrical voltage, a lower intensity of the optical emission due to the gradual disappearance of micro discharges (MDs) and a reduction in the acoustic emission [8–10]. Despite the gradual disappearance of visible MDs during “soft” regime, advantages of PEO process are kept and some are even enhanced (e.g. higher growth rate, higher proportion of high temperature crystalline phases, lower porosity). The appearance of this “soft” regime is mainly promoted by the use of a bipolar current at the electrodes for which the ratio of positive to negative charge quantities (Q_p/Q_n) is lower than one, preferably in the range 0.8–1 [11]. Even in these conditions, the “soft” regime appears only after a delay that mainly depends on the current density and frequency [9,12]. On the other hand, the “arcs” regime designates either a treatment conducted with $Q_p/Q_n \approx 1$ or the period prior to “soft” regime for $Q_p/Q_n < 1$. Growing attention has been paid to this “soft” regime, even though only few MDs are visible. This regime is associated with an increase in growth rate and a reduction of the oxide layer porosity [13,14], while the process energy consumption is reduced by 20–30%. Nevertheless, the mechanisms that govern the transition from the detrimental “arcs” regime to the beneficial “soft” regime are not well understood yet. More specifically, the relationships that exist between the PEO processing conditions and the discharge mechanisms in the formation of the PEO coatings are still under debate [15–21].

Based on optical emission spectroscopy observations, Hussein et al. [15] and Jovicic et al. [16] proposed a PEO mechanism involving several types of discharges with different physical properties. As a continuation of these works, Cheng et al. [17–19] proposed the existence of “inner” discharges that would remain confined within the coating, in the open (unsealed) discharge channels (also called “pancake” structure). Therefore, these discharges would be invisible to an outside observer or to any optical sensor, but would affect the coating growth. In particular, they demonstrated that discharges occurring in the “pancake” cavity and referred to as D-type by Hussein et al. [15] and Cheng et al. [17–19] fill the cavity with a solidified material that contains a significant amount of electrolyte species, thus improving the wear resistance of the coatings. More recently, Rogov et al. [20,21] suggested that cathodic polarization could cause local acidification of the oxide/electrolyte interface (the

electrical double layer (EDL)). This would result in a decrease in the EDL potential, an increase in the electrical conductivity of the coating under the subsequent anodic polarization and a decrease in the probability of discharge ignition. However, although these mechanisms describe some specific behaviours of the PEO process conducted in the “soft” regime conditions, the typical microstructure of the PEO coatings prepared within this particular “soft” regime conditions is still not accurately characterised at the sub-micrometer scale.

Though it is generally established that PEO processing of aluminium results in the formation of different crystallographic phases of aluminium oxide (mainly γ -, η - and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in various proportions depending on the process conditions), some studies reported the additional presence of a 3:2 mullite phase ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) especially when using silicate-rich alkaline electrolytes [22–26]. Curran et al. [22] demonstrated that these mullite-based PEO coatings offer considerable promise as thermal barriers ($K \approx 0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) compared to pure alumina PEO coatings ($K \approx 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). From a mechanical point of view, Kalkanci et al. [23] pointed out that mullite-based PEO coatings exhibit a low global stiffness ($\approx 40 \text{ GPa}$) compared to pure alumina PEO coatings ($\approx 170 \text{ GPa}$), which reduces the magnitude of thermally-induced stresses in the coating whose resistance to spallation during thermal cycling increases. Using glancing angle X-ray diffraction measurements, Dehnavi et al. [24–26] showed that this mullite phase was mainly localised at the top surface of the PEO coatings. Nevertheless, among these works, no study reported a detailed microstructural description of this specific PEO mullite phase that could give clues to understand the mechanism responsible for its growth and thus help optimising mullite-based PEO coatings for thermal-barrier applications.

Based on an experimental approach which combined material and optical characterisation, this present paper focuses on the formation of mullite-based PEO coatings grown on aluminium in a silicate-rich electrolyte within the “soft” regime conditions. The microstructure of the mullite-rich PEO coatings is described at atomic scale using high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). To complement, optical emission spectroscopy (OES) was carried out to analyse the light emitted by the micro-discharges to estimate the gas temperature that could explain phase transitions induced by the discharges. Finally, a mechanism is proposed for the formation of a metastable mullite during PEO of aluminium in the “soft”-regime condition using a silicate rich-electrolyte.

2. Experimental procedure

A 5 mm thick plate of Al2024 aluminium alloy (3.8–4.9 at.% Cu, 1.2–1.8 at.% Mg, 0.3–0.9 at.% Mn, balance Al) was cut into parallelepipedic samples with dimensions of $50 \times 30 \times 5 \text{ mm}$ (working area of 38 cm^2). The samples were PEO processed in a solution of potassium hydroxide ($[\text{KOH}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and anhydrous sodium silicate ($[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 1.65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) diluted in deionized water. The electrolyte temperature T_{elec} was maintained at 300 K using a cooling system. PEO treatments were conducted by applying a square bipolar current to the electrodes. The use of a current controlled power supply made it possible to optimally set and control the anodic and the cathodic current amplitude, and therefore to control the respective charge quantities delivered to the electrolyser system. In this work, the positive to negative charge quantities ratio (Q_p/Q_n) was kept at 0.9 in order to allow the occurrence of the “soft” regime [8–11]. The current frequency and the anodic current density were set at 500 Hz and $40 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, respectively.

At the micrometer scale, the PEO oxide layers produced were observed by scanning electron microscopy (SEM) using a Phillips XL30 FEG instrument equipped with an EDX detector (TSL). For each processed sample, the top-most surface and the cross-section were examined using secondary electrons (SE; 5 kV accelerating voltage) and backscattered electrons (BSE; 25 kV accelerating voltage) detection modes. Cross-sections were prepared as follows: samples were cut, mounted in resin, polished with successive grades of SiC abrasive papers and polished

with a 1 μm diamond paste. Prior to SEM observations, the samples were coated with gold. For each sample, a minimum of 10 different SEM cross-section views were considered to determine an average coating thickness. The elemental composition of samples was determined by EDX measurements at different locations on the top-most surface of the coatings (25 kV accelerating voltage). Phase identification of the oxide layers was performed by X-ray diffraction (XRD) measurements using a Bruker D8 ADVANCE diffractometer (Cu-K_α incident radiation, λ = 0.15056 nm) operating in the θ/2θ Bragg-Brentano geometry with a step size of 0.02° over a scan range from 30 to 70°. The relative volume content of the α-Al₂O₃ phase with respect to the η-Al₂O₃ was deduced from XRD peak adjustments and calculated from the integrated intensity of α-Al₂O₃ peaks compared to the integrated ones of both α- and η- Al₂O₃ [27]. It must be mentioned here that, from a crystallographic point of view, γ- and η- Al₂O₃ belong to the same space group (Fd $\bar{3}$ m) and exhibit the same lattice parameter (0.790 nm) making it difficult to discriminate each other by conventional XRD measurements conducted in θ/2θ Bragg-Brentano geometry. In the present study, in a better accordance with the JCPDS cards, the η- Al₂O₃ is suggested to be present in the produced PEO coating instead of the γ- Al₂O₃. Additionally, the phase characterisation of the top-most surface region of the oxide layers was carried out on an INEL CPS 120 diffractometer (Co-K_α incident radiation, λ = 0.17903 nm) operating in the grazing incidence X-ray diffraction geometry (GIXRD). GIXRD measurements were conducted with an incidence angle of 3° and the GIXRD patterns were recorded with a step size of 0.027° over the range 20–110°.

At the micro- and nanometre scales, the structure of the produced oxide layers was investigated by high-resolution transmission electron

microscopy (HR-TEM). The specimen for HR-TEM was a cross-section slice of the oxide coating prepared by means of a focused ion beam (FIB) technique on a SEM dual beam facility (FEI Helios 600). The slice was extracted at an acceleration voltage of 30 kV and different ion currents. The last polishing step was done at 5 kV in order to reduce possible material amorphisation and defect formation. A JEOL ARM 200F – cold FEG UHR – transmission electron microscope operating at 200 kV and equipped with a Cs corrector was used for HR-TEM observations. In scanning mode (STEM), EDX analyses were obtained using a JEOL CENTURIO energy-dispersive X-ray spectrometer with a probe size of 1 nm. The quantification limit of the EDS detector is ±1 at.%. EDX element distribution maps recorded over an area of 512 nm × 512 nm (1 measurement point per nm) were produced by using an acquisition time of 1 ms per data point and by repeating 20 scans over the same area. In addition, an EDX line-scan profile consisting of 40 measurements points distributed over a line of 330 nm in length was also recorded with an acquisition time of 1 min per measurement point.

In addition, optical emission spectroscopy (OES) measurements were performed during the PEO process, using a 550 mm focal length monochromator (Jobin-Yvon TRIAX 550) equipped with a 1800 g/mm grating (resolution of 0.02 nm) and coupled to an ICCD detector. Optical emission spectra were recorded within the wavelength range 200–900 nm. To ensure that the maximum light intensity was collected and to avoid absorption of near-UV wavelength radiations by the glass window of the PEO treatment cell, an appropriate optical fibre connected to the entrance slit of the spectrometer was immersed in the electrolyte and located at 30 mm from the sample.

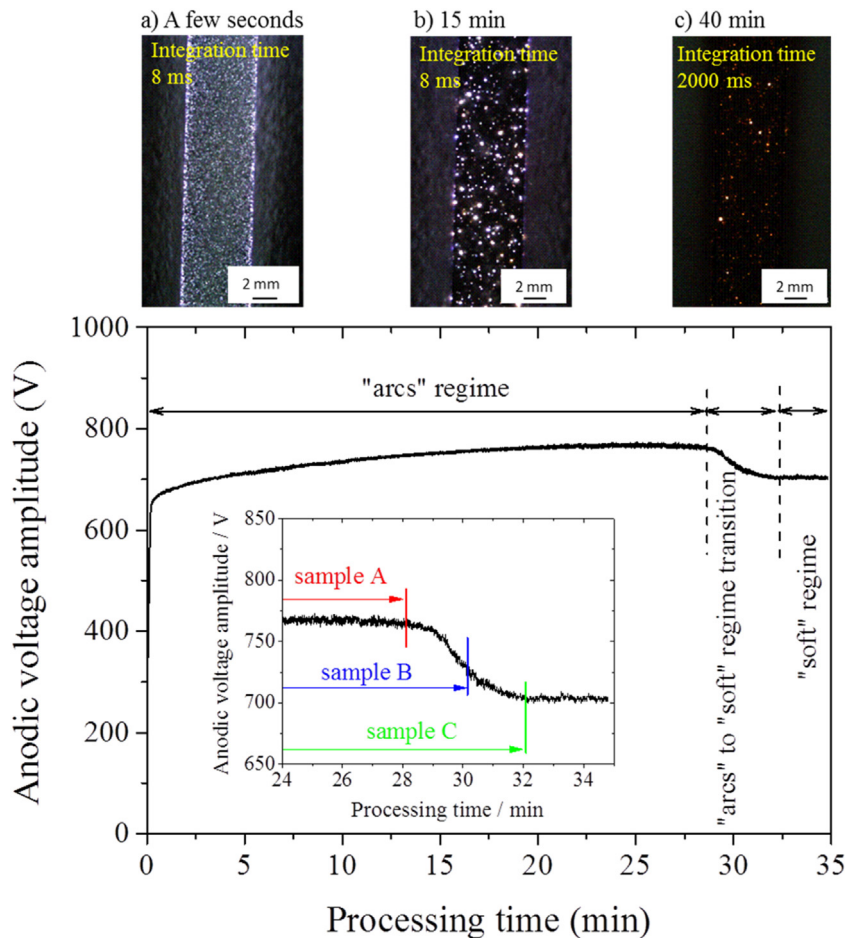


Fig. 1. Voltage-time response of an Al2024 aluminium alloy PEO processed within the "soft" regime electrical conditions ($Q_p/Q_n = 0.9$, $F = 500$ Hz, $j = 40$ A.dm⁻²). Inset depicts the processing time of the samples A, B and C. Pictures recorded in similar PEO conditions illustrate the evolution of the micro-discharges aspects with time [8].

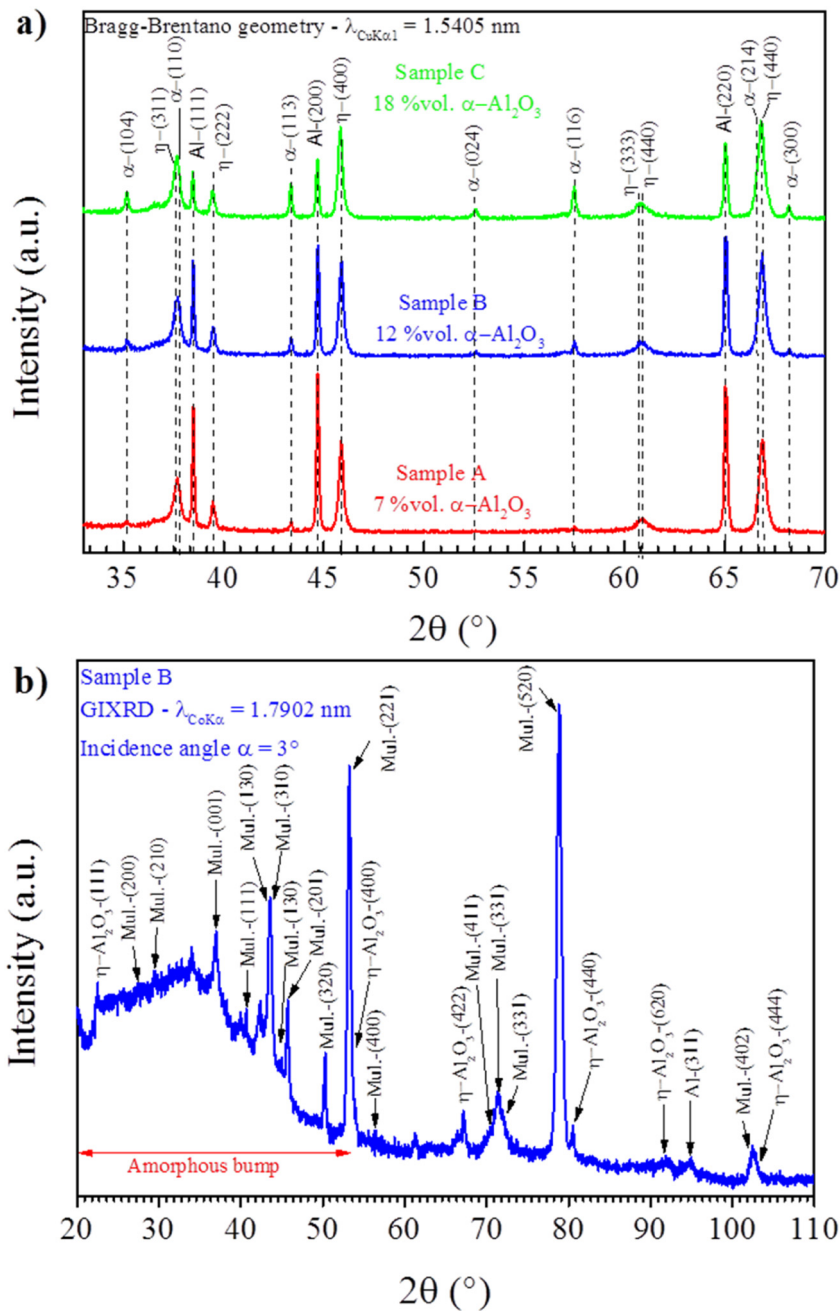


Fig. 2. a) XRD patterns of the processed samples with the calculated α - Al_2O_3 content (in vol%), and b) GIXRD pattern of the processed sample B. (Al for aluminium, α for α - Al_2O_3 , η for η - Al_2O_3 ; Mul. for mullite).

3. Results

3.1. Voltage-time response

Fig. 1 shows the anodic voltage-time response of the system as a function of the PEO processing time. Four successive stages can be distinguished. During the first seconds, a barrier-type anodic film developed on the surface by conventional anodising mechanisms with a rapid increase in voltage amplitude ($\approx 40 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$). Then, the process suddenly entered in a discharge mode characterised by the appearance of white-orange discharges over the processed surface. During this “arcs” regime that ranged from 10 s to 28 min, the slope of the voltage-time curve reduced to $0.04 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. The third stage, ranging from 28 min to 32 min, corresponded to the “arcs” to “soft” regime transition, which was

characterised by a gradual drop of the anodic voltage amplitude. This phenomenon is typical of bipolar PEO of aluminium conducted in “soft” regime conditions [8–11]. This voltage transition was directly correlated with a change of the optical and acoustic behaviour of the discharges that gradually turned to increasingly tiny discharges with shorter lifetimes, which limit the detrimental effects on the PEO layers [8,9]. Finally, the fourth regime (“soft” regime), was observed after 32 min of processing time. This ultimate regime had a constant and lower working voltage amplitude. Based on the voltage-time response presented in Fig. 1, three samples were processed differently. Sample A was processed till the end of the “arcs” regime (process stopped at 28 min). Sample B was processed until the “arcs” was changing to the “soft” regime (stopped at 30 min). Sample C was processed until the “soft” regime was fully established (stopped at 32 min).

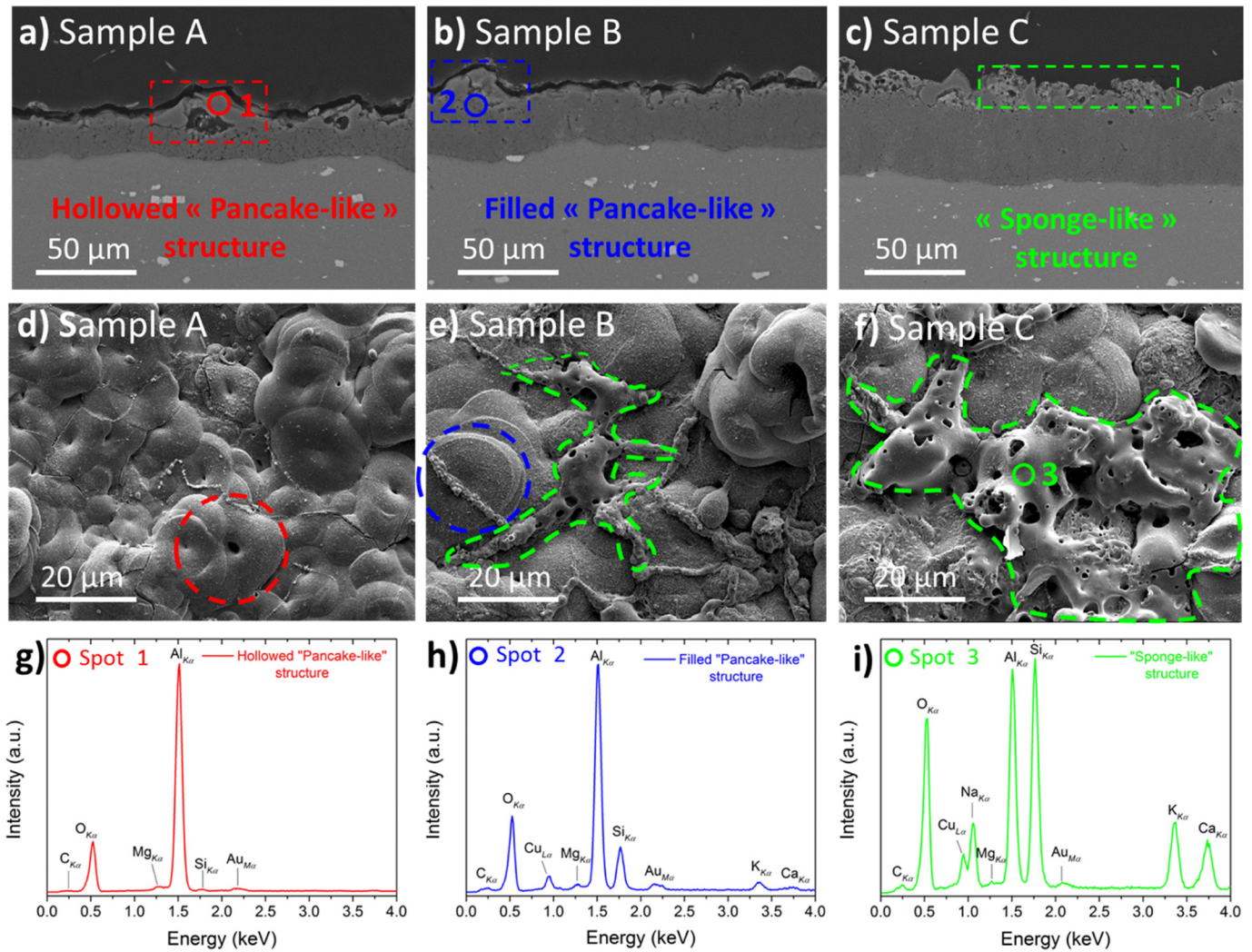


Fig. 3. SEM-BSE micrographs of the cross-sections (first row) and SEM-SE micrographs of the top-most surfaces (second row) of the samples processed: (a) and (d) just before the “soft” regime appearance (sample A), (b) and (e) transition of “arcs” to “soft” regime (sample B), (c) and (f) after the complete establishment of the “soft” regime (sample C). EDX spectra: (g) of the hollow “pancake”-like structure (red spot 1), (h) of the filled “pancake”-like structure (blue spot 2), and (i) of the “sponge”-like structure (green spot 3).

3.2. Multi-scale characterisation of the PEO oxide layers

Indexing the XRD patterns in Fig. 2a revealed that oxide coatings were composed of crystalline aluminium oxides α - Al_2O_3 (JCPDS card 00-010-0173) and η - Al_2O_3 (JCPDS card 01-077-0396) in various proportions. The transition to the “soft” regime was concomitant with the appearance of α - Al_2O_3 diffraction peaks whose intensity increased gradually as the “soft” regime proceeded. Indeed, just before the appearance of the “soft” regime (sample A), the coating was mainly composed of η - Al_2O_3 (7 ± 3 vol% α - Al_2O_3), while the one grown until the “soft” regime was completely established (sample C), exhibited the highest content of α - Al_2O_3 (18 ± 3 vol% α - Al_2O_3). This observation is in good agreement with previous studies which also showed a gradual enrichment in α - Al_2O_3 through the inner sublayer of the PEO coating when PEO process switched from the “arcs” to the “soft” regime [10,13]. The usual explanation considered the difference in the discharge behaviour before and after occurrence of the “soft” regime. In “arcs” regime (sample A), the B-type micro-discharges crossed the whole coating and therefore the major heat transfers occurred from the discharge to the substrate and the cooled electrolyte. Inversely, in the “soft” regime (sample C), the incomplete propagation of the inner D-type micro-discharges confined a significant part of heat within the coating rather than in the electrolyte, promoting the gradual transformation of the

metastable η - Al_2O_3 into the thermodynamically stable α - Al_2O_3 . The Al-peaks on the XRD patterns (JCPDS card 00-004-0787) were due to the scattering of the aluminium substrate under the oxide layer. When the “soft” regime started, the intensity of the Al-peaks started to decrease, suggesting that the oxide coating became thicker and more compact as the “soft” regime occurred. The grazing incidence XRD (GIXRD) pattern recorded on sample B is presented in Fig. 2b. The disappearance of Al-peaks on the GIXRD pattern in Fig. 2b confirmed that Al peaks detected on the XRD pattern in Fig. 2a originated from the substrate and showed that no crystalline aluminium existed in the PEO coating. In addition, the GIXRD pattern in Fig. 2b shows that the top-most surface of the grown oxide layer was composed of amorphous material and crystallised phases. These crystalline phases consisted of a mixture of alumina and mullite, the latter being a solid solution phase of η - Al_2O_3 (alumina) and SiO_2 (silica) in the Al_2O_3 - SiO_2 binary system [28]. The presence of mullite in PEO coatings was reported by Dehnavi et al. [24–26] who also showed that the mullite phase was mainly located in the outer sublayer of the PEO coatings.

SEM micrographs of the cross-sections and the top-most surface of the processed samples are shown in Fig. 3. With the transition from “arcs” to “soft” regime, the morphology of the PEO coatings gradually transformed into a more compact and thicker oxide layer (26 ± 8 μm , 31 ± 5 μm , 55 ± 5 μm thick for samples A, B and C, respectively). For

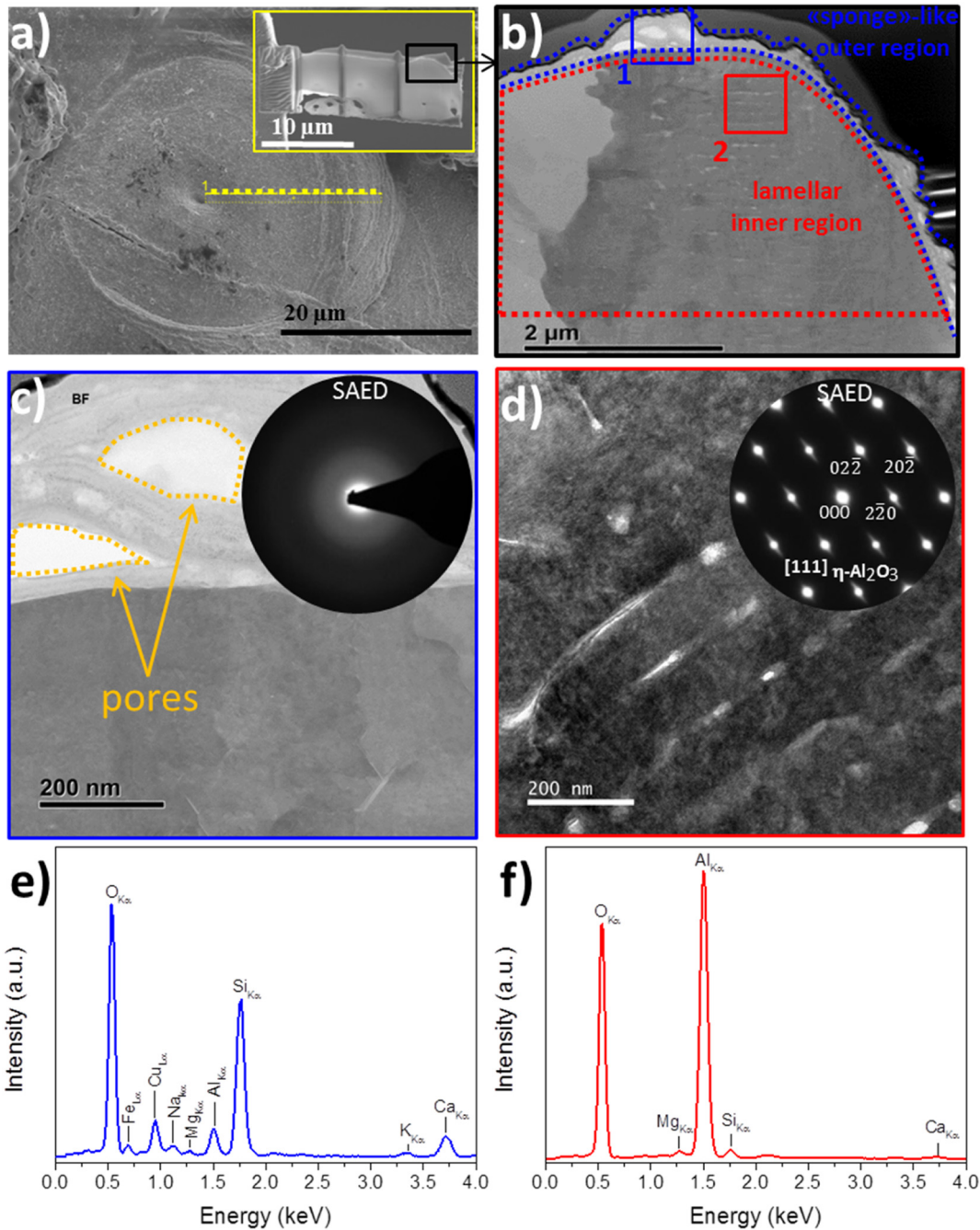


Fig. 4. (a) SEM-BSE micrograph of the top-most surface of the sample B. Dotted line shows the location of the extraction of the FIB foil cross-section. (b–d) Bright field STEM micrographs of the “pancake”-like structure and the associated SAED patterns. Integrated EDX spectra for: (e) outer porous sublayer located on the dome of the “pancake”-like structure (blue square) and (f) filled cavity of the “pancake”-like structure (red square).

sample A, processed before the occurrence of the “soft” regime (Fig. 3a and d), the morphology was characterised by large and unfilled oxide layer bulges. These bulges, commonly referred to as “pancake” structures [13], are typical of PEO coatings grown within the “arcs” regime and they are caused by strong electrical MDs. The EDX spectra recorded on the dome of a hollow “pancake” structure showed it mainly consisted of Al (≈ 31 at.%) and O (≈ 67 at.%) (Fig. 3g), which is consistent with the detection of alumina from GIXRD measurements (Fig. 2b). A small amount of Si (≈ 1 at.%) coming from the electrolyte was also detected while the presence of Au (≈ 1 at.%) was due to the gold sputtered coating of the surface prior to SEM observations. For sample B (Fig. 3b and e), collected during the transition from the “arcs” regime to “soft” regime, the cavity of the “pancake” structures

was mainly filled with some solidified material. The EDX spectra recorded on this filler material showed it consisted mainly of Al (≈ 24 at.%) and O (≈ 63 at.%), but also Si (≈ 7 at.%), Ca (≈ 1 at.%), K (≈ 1 at.%), Na (≈ 1 at.%) Cu (≈ 1 at.%), Mg (≈ 1 at.%) and Au (≈ 1 at.%) (Fig. 3h). At the same time, the growth of an interconnected network of a “sponge”-like morphology was observed around and across “pancake” structures on the topmost surface of sample B (Fig. 3e). This “sponge”-like morphology, highly porous and with filaments, seemed to incorporate elements from both the electrolyte e.g. O (≈ 54 at.%), Si (≈ 13 at.%), Ca (≈ 5 at.%), K (≈ 2 at.%) and Na (≈ 1 at.%) and from the Al substrate e.g. Al (≈ 18 at.%), Cu (≈ 4 at.%) and Mg (≈ 2 at.%) (Fig. 3i). This observation is in good agreement with previous studies that showed that the formation of this “sponge”-like structure usually

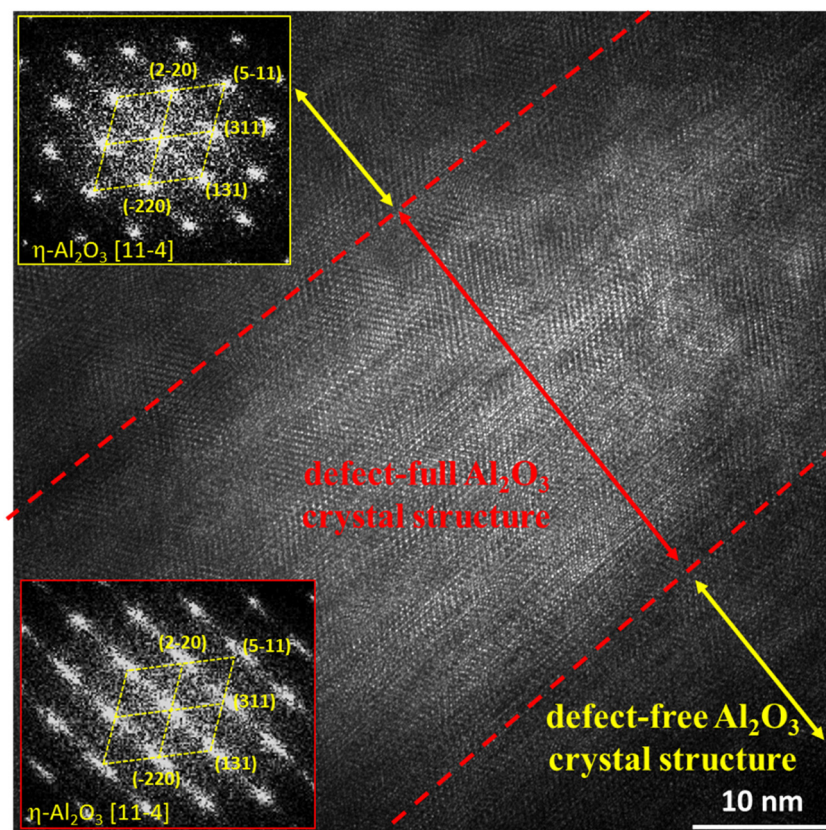


Fig. 5. High resolution TEM micrograph of the lamellar structure observed in the filled “pancake”-like structure of the processed sample B and the FFT patterns associated with the bright (red central region) and the dark lamellae (yellow lateral regions).

appears concomitantly with the transition to “soft” regime, whatever the processing conditions applied [9,10,13,29,30]. For sample C, when the “soft” regime was fully established (Fig. 3c and f), this “sponge” structure still continued to grow until it covered the entire surface of the sample as already reported [29,30]. Consequently, the previous “pancake” structure was progressively modified into a porous outer sublayer as the process went on. Although this “sponge” structure exhibits poor mechanical properties in terms of hardness and wear resistance due to its high porosity, several studies reported an interest in this porous outer sublayer. Particularly, some authors demonstrated that this “sponge” structure promoted the *in situ* incorporation of (nano-) particles from the electrolyte to the oxide layers, and can endow the PEO coatings with new functionalities such as hydrophobicity and biocompatibility [31–33]. The microstructure of sample B was thoroughly characterised at a sub-micrometer scale using TEM. For this, a thin slice of ≈ 60 nm in thickness was prepared from the surface using a FIB facility. This thin foil was vertically extracted through a filled “pancake” structure, as illustrated in Fig. 4a. The bright-field STEM (BF-STEM) micrograph in Fig. 4b shows two regions: a thin “sponge” like outer sublayer that seemed to cover the dome of the “pancake” structure (identified by blue dashed lines in Fig. 4b) and a thick denser inner sublayer (identified by red dashed lines in Fig. 4b). Indexing the selected area electron diffraction (SAED) pattern revealed that the “sponge”-like outer sublayer was completely amorphous (Fig. 4c). The EDX spectrum collected in this “sponge”-like region showed Si and O in large amounts (Fig. 4e), while other elements from the electrolyte (e.g. Na, K and Ca) and from the aluminium alloy substrate (e.g. Al, Cu, Mg and Fe) were in lower amounts. The formation of a thin Si-rich amorphous border on the top-most surface of the “pancake” structure was consistent with the detection of an amorphous phase with the GIXRD measurements (Fig. 2b). In contrast, indexing the SAED pattern

recorded for the filled cavity of the “pancake” structure indicated the presence of the crystalline η -Al₂O₃ phase (Fig. 4d), suggesting that the crystalline α -Al₂O₃ phase, identified by XRD measurements (Fig. 2a), was located deeper in the PEO coating. This observation is in good agreement with experimental results by Tillous et al. [7] who showed from micro-focused X-ray synchrotron diffraction measurements that the α -Al₂O₃ phase was preferentially located under the “pancake” structures. These results were partly explained by Yerokhin et al. [34] who simulated the temperature field in a cylindrical discharge channel by taking into account the heat dissipation into the adjacent oxide layer, the presence of the bulk Al substrate and the cooled electrolyte. With similar electrical conditions to those used here, they predicted that the η - to α -Al₂O₃ phase transition was more likely to occur in the internal sublayer than in the outer one, the latter being subject to a higher cooling rate. In addition, the SAED pattern in Fig. 4d also shows that each bright diffraction spot had a diffuse streak, suggesting the presence of defects in the η -alumina crystal structure. The BF-STEM micrograph of the filled cavity of the “pancake” structure revealed nanoscale lamellae (Fig. 4d). Bright and thin lamellae alternated periodically with dark and thick lamellae. The EDX spectrum in Fig. 4f, integrated over this lamellar arrangement, showed the presence of Al and O in large amounts and Si, Ca and Mg in lower amounts. Fig. 5 shows an HR-TEM micrograph of this lamellar structure and the associated FFT patterns recorded on both the bright and the dark lamellae. Indexing the FFT patterns confirmed crystallised η -alumina. However, the presence of long and diffuse streaks on the FFT pattern recorded on the bright lamellae clearly shows that η -alumina lamellae had numerous crystallographic defects, while dark lamellae were weakly-faulted crystals, confirmed by the presence of well-defined circular spots on the corresponding FFT pattern. For this particular lamellar arrangement, a closer examination of the element distribution was done with STEM/EDX analyses. The latter

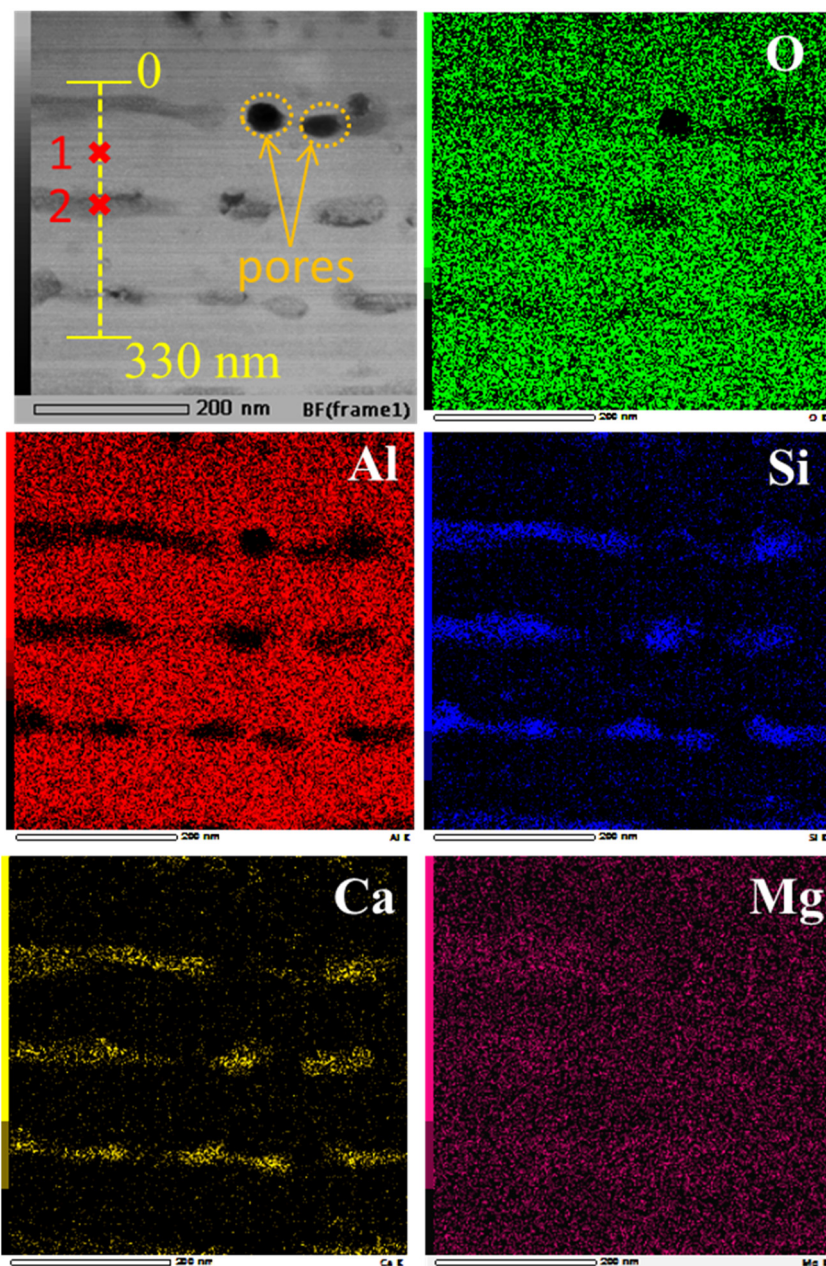


Fig. 6. Dark-field STEM (DF-STEM) micrograph recorded over a $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ square area in the filled “pancake”-like structure of the processed sample B and the associated STEM/EDX elemental maps.

were performed over a $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ square area as defined in the dark-field STEM (DF-STEM) micrograph in Fig. 6. The thin and faulted lamellae were enriched in Si, Ca and Mg, while the thick and weakly-faulted lamellae were depleted in these elements. The EDX spectrum given in Fig. 7a was recorded in the weakly-faulted alumina lamellae (spot #1 in Fig. 6). The associated amount in each element is also given in Fig. 7a. The presence of Mg, Si, and Ca can be neglected, since their respective amount is in the same range as the quantification limit of the EDX detector ($\pm 1 \text{ at.}\%$). Thus, weakly-faulted lamellae consisted mainly of O (59.7 at.%) and Al (39.3 at.%), close to stoichiometric Al_2O_3 . In contrast, the EDX spectrum given in Fig. 7b and recorded in the faulted lamellae (spot #2 in Fig. 6) shows that they mainly contained O (62.8 at.%), Al (18.9 at.%) and Si (16.5 at.%). This result clearly suggests that the faulted lamellae likely consisted of the mullite phase as previously detected with GIXRD measurements in Fig. 2b. Indeed, the presence of stacking faults in the HR-TEM micrograph in Fig. 5 and the diffuse streaks on each electron diffraction spot in

Fig. 4d can be attributed to the formation of the mullite phase. It can be explained by considering the η -alumina structure that consists of chains of AlO_6 octahedra cross-linked with chains of AlO_4 tetrahedra. When the mullite phase is forming, SiO_4 tetrahedra randomly replaced AlO_4 tetrahedra through the initial η -alumina structure, giving rise to structural defects and a distorted η -alumina structure [28]. From the STEM/EDX elemental line-scan defined on the DF-STEM micrograph in Fig. 6, the average periodicity of this lamellar nanocomposite structure was estimated at about 120 nm (Fig. 8). The average thickness of each type of lamella was determined at 30 nm for the thin and faulted Si-rich lamellae, and 90 nm for the thick and weakly-faulted Si-poor lamellae.

3.3. Optical characterisation of the micro-discharges (OES)

The accurate determination of the temperature inside the micro-discharges is needed in order to describe the microstructure formation

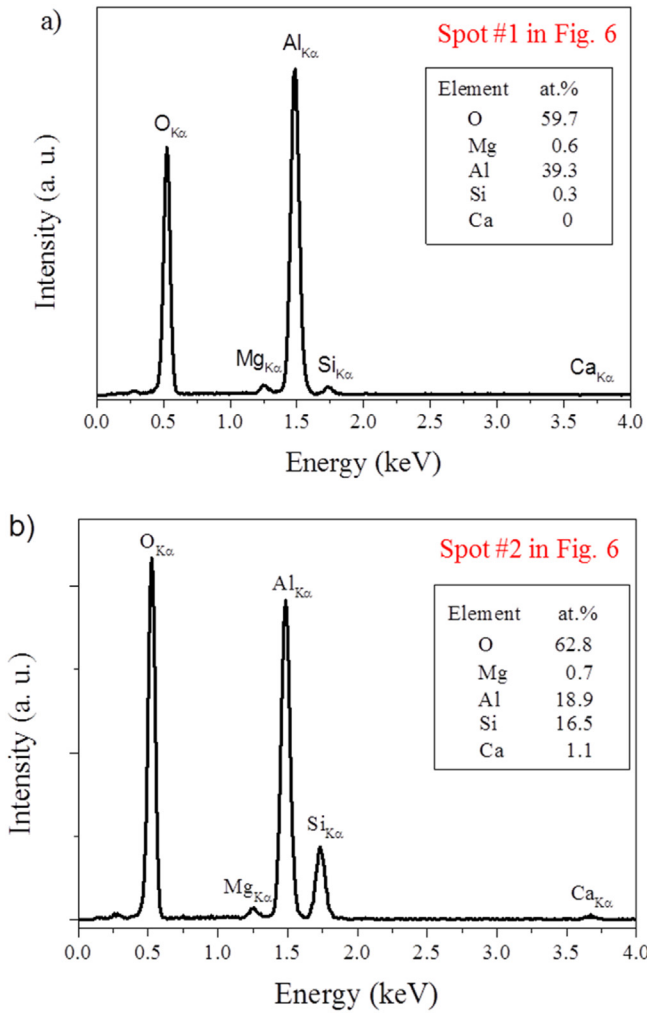


Fig. 7. EDX spectra and the associated element quantification recorded a) on the thick and defect-free lamellae (spot 1) and b) on the thin and defect-full alumina lamellae (spot 2). Locations of the spot #1 and the spot #2 are defined in the DF-STEM micrograph in Fig. 6.

during PEO. Its value can be estimated in part by conducting optical emission spectroscopy (OES) measurements as described by Bruggeman et al. [35,36] and Belmonte et al. [37]. Fig. 9 shows the OES spectrum recorded during the PEO processing of the aluminium alloy in a KOH/Na₂SiO₃-containing electrolyte. This spectrum was collected during the transition from the “arcs” to the “soft” regime. It shows emission lines of the electrolyte species (e.g. Na, H_α, H_β, K, OH, O) and some others from the aluminium alloy substrate (e.g. Al, Cu). Analysis of this spectrum allows determining the excitation temperature T_{exc} using the Boltzmann plot method [35–37]. This excitation temperature T_{exc} is similar to the electron temperature T_e , provided the plasma is in thermodynamic equilibrium, at least in local thermodynamic equilibrium (LTE). The latter can be reasonably assumed for PEO discharges that consist of arc discharges. However, depending on the emission lines that are used, different values of T_e can be obtained. For instance, Jovović et al. [16] estimated T_e to ≈ 4000 K from Mg emission lines, while during the same treatment T_e has been estimated at $\approx 33,000$ K when using O⁺ lines. This effect was observed in the present case where T_e determined from Al⁺ lines was $10,000$ K \pm 2000 K, while the same determination using O⁺ lines gave an average value of $40,000$ K \pm $10,000$ K (Fig. 10). These two temperature values can be due either to the presence of two groups of discharges with different properties, or to discharges composed of two regions, a hot and dense core and a colder and less dense outer region. All OES measurements were integrated over the whole sample surface and over several periods of the applied current.

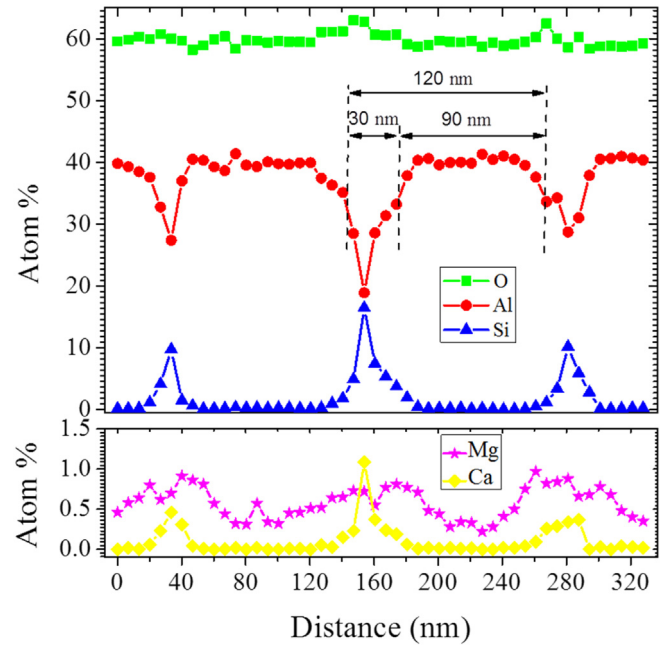


Fig. 8. STEM/EDX element line-scan profile through the lamellar nanocomposite morphology observed in the filled “pancake”-like structure. The location of the line-scan is defined in the DF-STEM micrograph in Fig. 6.

Therefore, reported T_e values were averaged values and the determination of two T_e values is still under debate in the PEO community. If T_e is usually considered as valuable information on the physical processes taking place within the plasma, it only characterises the electrons inside the plasma and reflects neither the gas, nor the surface temperature; it is therefore unsuitable to support the possibility of phase transitions in the solid in contact with the plasma.

However, in presence of molecules in the plasma, OES makes it possible to measure vibrational T_v and rotational T_r temperatures. Since rotational levels are very sensitive to Brownian motion, rotational temperature gives an excellent estimate of the gas temperature [38]. The OES spectrum during PEO processing of aluminium revealed only two molecular bands, corresponding to the transitions AlO ($B^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow A^2X^+, v = 0$) at 484.2 nm and OH ($A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v = 0$) at 306.8 nm. In the present study, the OH band was chosen because of the strong interference between H_β line and AlO band which would

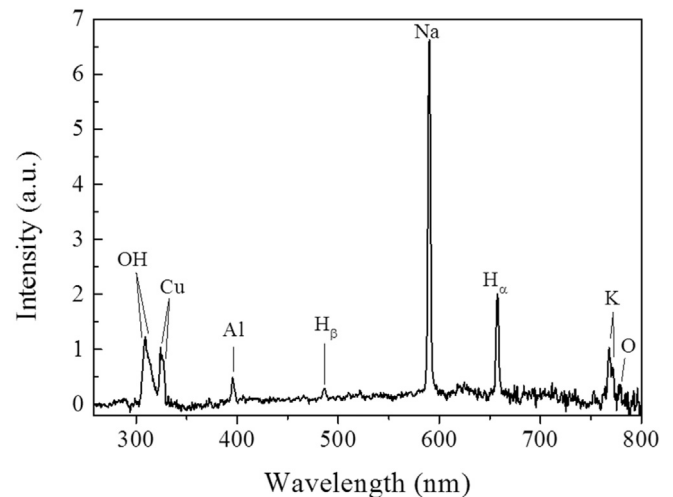


Fig. 9. Typical low resolution emission spectrum (260 nm–800 nm) of the microdischarges recorded during PEO of aluminium (Al2024) in silicate-rich electrolyte.

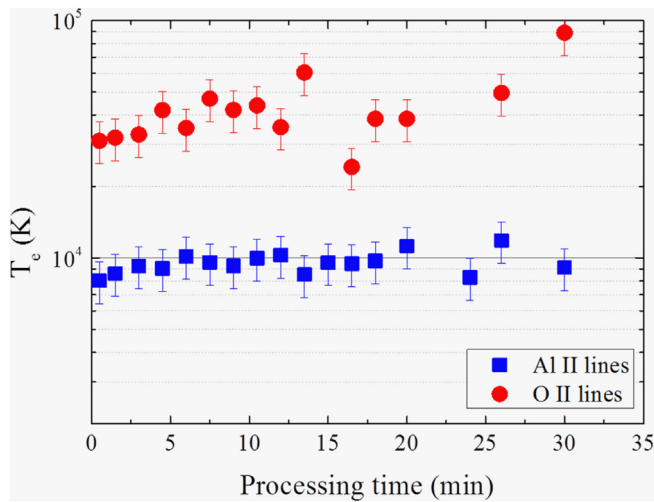


Fig. 10. Variation of the excitation temperature (assumed to be close to the electron temperature T_e) in the micro-discharges as a function of treatment time. Temperatures were estimated from the Boltzmann plots of the Al⁺ lines (Al II) and the O⁺ lines (O II).

have jeopardised the band profile fitting. The spectrum of the OH rotational bands given in Fig. 11 was fitted with the rotational temperature as a fitting parameter. The best fit was obtained for a temperature of 3200 K, which is consistent with that obtained by Stojadinovic et al. (3500–4000 K) [39,40].

4. Discussion

The discussion hereafter focuses on the description of a melting/solidification route to explain the formation of the 1:1 mullite/alumina lamellar nanostructure that gradually filled the “pancake” cavity during the PEO “soft” regime. Estimation of key parameters determining the development of such a nanostructure was needed first, as detailed in the following sections. Estimation of the heating rate HR experienced by the solidified material under the micro-discharges, estimation of the cooling rate (CR) experienced by the alumina-siliceous melt in contact with the cooled surrounding

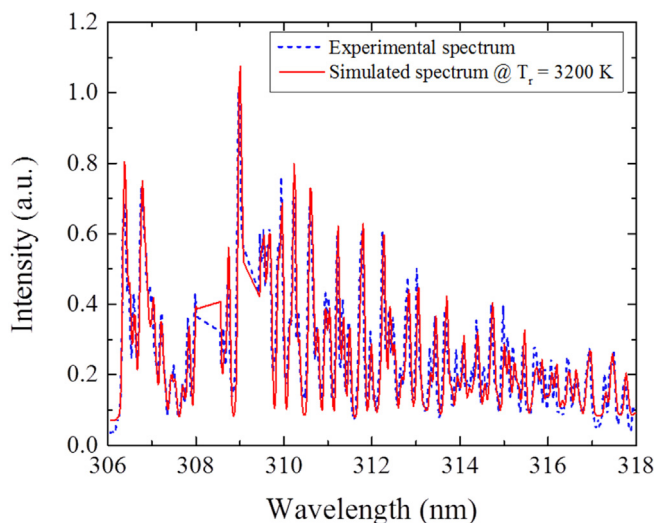


Fig. 11. Emission spectrum of the molecular OH ($A^2\Sigma^+, v = 0 \rightarrow X^2\Pi, v = 0$) band from the micro-discharges recorded during PEO of aluminium in silicate-rich electrolyte (dotted blue line). Simulated emission spectrum for a rotational temperature $T_r = 3200$ K (red line). Emission lines of Al (transition multiplet at 308,217 nm, 309,271 and 309,284 nm) were deliberately removed from the spectrum before applying the adjustment procedure.

electrolyte and estimation of the crystallisation temperature (T_c) at which the material solidification starts were successively conducted. These key thermodynamic parameters were estimated based on the combined results from the multi-scale characterisation of the “pancake” structure and from the optical characterisation of the micro-discharges. In addition, and as a first assumption, this interpretation was exclusively based on the phase transitions predicted by the SiO₂ - Al₂O₃ binary phase diagram [28] because Al, Si and O were the main elements detected in the lamellar nanocomposite, while Mg and Ca can be considered as negligible (Fig. 7).

4.1. Estimation of the heating rate (HR)

Estimation of the heating rate (HR) experienced by the solidified material under the micro-discharge was based on the optical emission spectroscopy results. As discussed above, the rotational temperature T_r of the OH molecules in the plasma of the micro-discharge can reasonably be assumed equal to the gas temperature T_{gas} , $T_{gas} \approx T_r \approx 3200$ K. This temperature was therefore a good estimate of the temperature the material experienced within the micro-discharge. Considering the SiO₂ - Al₂O₃ binary phase diagram reproduced in Fig. 12 [28], and no matter the SiO₂ fraction in Al₂O₃, the material is liquid at that temperature. Therefore, the PEO alumina coating, initially in a solid state at the electrolyte temperature $T_{elec} \approx 300$ K, is locally melted within the micro-discharge and reaches the gas temperature $T_{gas} \approx 3200$ K. Additionally, previous studies using ultra-fast video imaging established that the average lifetime of the micro-discharges, Δt_{MD} , is in the range of 10 μ s [41–46]. Thus, the heating rate HR can be estimated as:

$$HR \approx \frac{\Delta T_{heat}}{\Delta t_{MD}} \quad (1)$$

where $\Delta T_{heat} \approx T_{gas} - T_{elec}$. Using the above values for T_{gas} , T_{elec} and Δt_{MD} gave $HR \approx 3 \times 10^8$ K·s⁻¹. This value was probably underestimated, since the high temperature reached in the micro-discharges did not hold over the entire MD lifetime. Indeed, Δt_{MD} includes the ignition and the extinction time during which the gas temperature was lower.

4.2. Estimation of the crystallisation temperature (T_c)

Estimation of the crystallisation temperature, T_c , at which the material solidification started was based on the nanoscale characterisation of the 1:1 mullite/alumina lamellar arrangement that filled the “pancake” structure.

First, the volume fraction of alumina lamellae, V_{Alum} , (accordingly $V_{Mul} = 1 - V_{Alum}$ is the volume fraction of 1:1 mullite lamellae) in the nanocomposite arrangement was estimated using HR-TEM image analysis according to the parallelepipedic shape of mullite identified in literature [47–49]. In the nanostructured region in Fig. 4d, a minimum of 10 different views (400 nm \times 400 nm) were considered for the estimation of the surface fraction of alumina lamellae. Thus, V_{Alum} was in the range of 75 to 85 vol% (accordingly V_{Mul} is in the range of 15 to 25 vol%). From V_{Alum} , the weight fraction of the alumina lamellae W_{Alum} in the nanocomposite arrangement (where W_{Mul} is the weight fraction of the 1:1 mullite lamellae) was calculated according to:

$$W_{Alum} = \frac{\rho_{Al_2O_3} V_{Alum}}{\rho_{Al_2O_3} V_{Alum} + \rho_{1:1 Mul} V_{Mul}} \quad (2)$$

where $\rho_{Al_2O_3} = 3.96$ g·cm⁻³ and $\rho_{1:1 Mul} = 3.05$ g·cm⁻³ are the density of pure alumina and 1:1 mullite phases, respectively. Hence, W_{Alum} was estimated in the range of 79 to 88 wt% (accordingly W_{Mul} is in the range of 12 to 21 wt%). From W_{Alum} , the molar fraction of the alumina lamellae M_{Alum} in the nanocomposite arrangement (where M_{Mul} is the molar

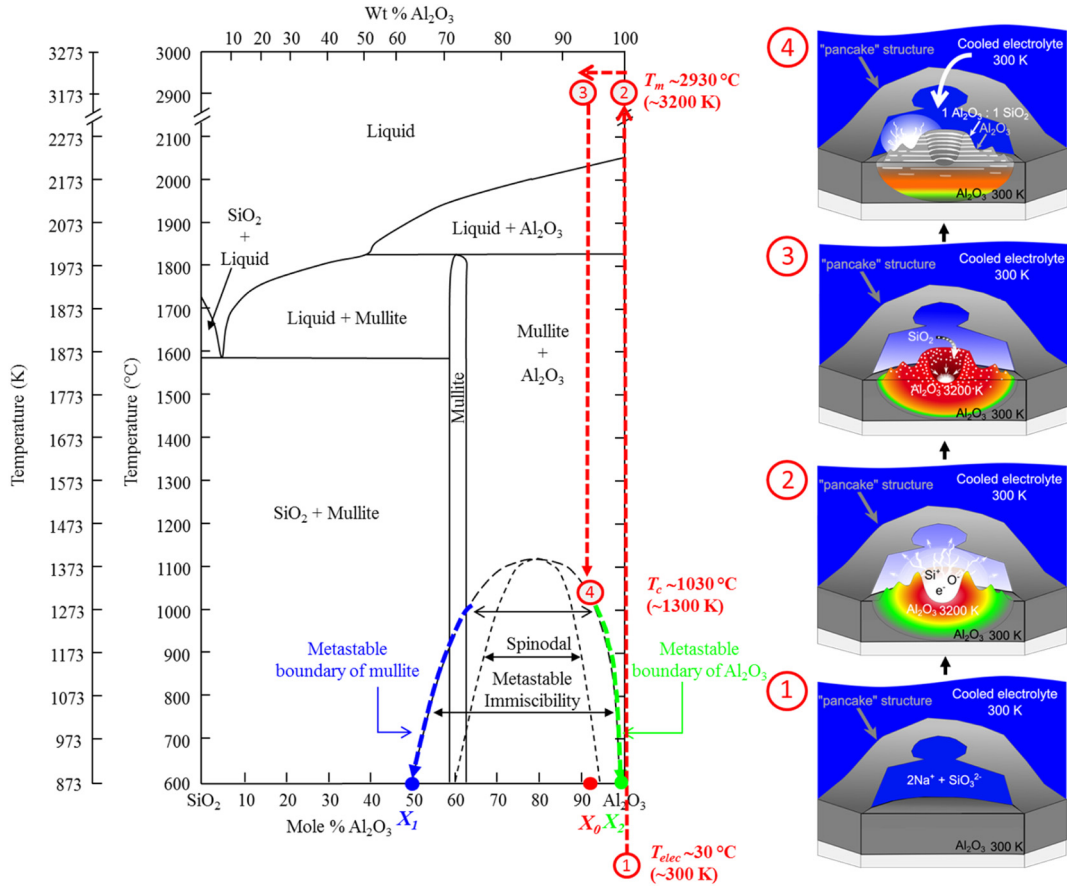


Fig. 12. Phase diagram for the Al_2O_3 - SiO_2 binary system showing metastable regions in the mullite/ Al_2O_3 domain and the proposed schematic representation of the formation of nanostructured metastable mullite in the pancake cavity during PEO of aluminium in “soft” regime condition [28]. 1: Arc discharging inside the pancake cavity that is associated with the propagation of a shock wave and the development of a spatial gradient of temperature from about 3200 K. 2: Melting of the pre-existing solidified alumina associated with the enrichment in Si. 3: Rapid quenching at about $3.3 \times 10^7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ due to the cooled surrounding electrolyte that filled the pancake cavity. 4: Mullite formation from a metastable phase transformation (solidification temperature at about 1300 K) and generation of new arc discharging which gradually leads to the filling of the pancake cavity.

fraction of the 1:1 mullite lamellae) was calculated using:

$$M_{Alum} = \frac{W_{Alum}/A_{Al_2O_3}}{W_{Alum}/A_{Al_2O_3} + (1 - W_{Alum})/A_{1:1\ Mul}} \quad (3)$$

where $A_{Al_2O_3} = 101.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $A_{1:1\ Mul} = 162.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ are the molar weights of pure alumina and 1:1 mullite phases, respectively. Thus, M_{Alum} was estimated in the range of 86 to 92 mol% (accordingly M_{Mul} is in the range of 8 to 14 mol%).

Second, the amounts of O, Al and Si in the pure alumina lamellae were $C_{O/Alum} = 59.7 \text{ at. \%}$, $C_{Al/Alum} = 39.3 \text{ at. \%}$ and $C_{Si/Alum} = 0.3 \text{ at. \%}$, respectively. The amount of Si was very low and lower than the accuracy of the EDX, about 1 at.%, so it was reasonable to assume that the alumina lamellae mainly consisted of pure crystallised Al_2O_3 . Thus, using the SiO_2 - Al_2O_3 binary phase diagram [28], the molar fraction of Al_2O_3 in the alumina lamellae at room temperature (X_2 in Fig. 12) is 100 mol%. In contrast, EDX of the 1:1 mullite lamellae shows that the amounts of the O, Al and Si were $C_{O/Mul} = 62.8 \text{ at. \%}$, $C_{Al/Mul} = 18.9 \text{ at. \%}$ and $C_{Si/Mul} = 16.5 \text{ at. \%}$, respectively. From the amount of Si in the mullite lamellae, the molar fraction of the Al_2O_3 phase in the mullite lamellae (X_1 in Fig. 12) was estimated at 50.47 mol. % following Eqs. (4)–(8). The amount of Si in mullite can be expressed as a function of the number of Si, Al and O atoms in the 1:1 mullite lamellae according to:

$$C_{Si/Mul} = \frac{N_{Si/Mul}}{N_{Si/Mul} + N_{Al/Mul} + N_{O/Mul}} \quad (4)$$

where $N_{Si/Mul}$, $N_{Al/Mul}$ and $N_{O/Mul}$ can be expressed as a function of the

molar fraction of the Al_2O_3 phase in the mullite lamellae (X_1) and the Avogadro’s number (noted \mathcal{N}_A):

$$N_{Si/Mul} = \frac{1}{3}(1 - X_1)\mathcal{N}_A \quad (5)$$

$$N_{Al/Mul} = \frac{2}{5}X_1\mathcal{N}_A \quad (6)$$

$$N_{O/Mul} = \frac{2}{3}(1 - X_1)\mathcal{N}_A + \frac{3}{5}X_1\mathcal{N}_A \quad (7)$$

X_1 was then determined from Eqs. (4)–(7):

$$X_1 = 1 - 3C_{Si/Mul} \quad (8)$$

Third, the nominal molar fraction of Al_2O_3 in the molten material at 3200 K (X_0 in Fig. 12) can be estimated from the lever rule:

$$M_{Alum} = \frac{X_0 - X_1}{X_2 - X_1} \quad (9)$$

Thus, X_0 was estimated in the range of 93 to 96 mol%.

Finally, by considering both the estimated molar fraction of Al_2O_3 in the nominal composition of the molten material and a metastable solidification route due to the high cooling rate experienced by the molten material (Section 4.3), the crystallisation temperature of the lamellar nanocomposite was estimated at about $T_c = 1300 \text{ K}$. On the SiO_2 - Al_2O_3 binary phase diagram reproduced in Fig. 12 [28], this

crystallisation temperature corresponds to the boundary of the liquid miscibility gap between mullite and alumina at the nominal composition of the alumina-siliceous molten material.

4.3. Estimation of the cooling rate (CR)

The cooling rate, CR, experienced by the alumina-siliceous melt in contact with the cooled surrounding electrolyte required to form the metastable 1:1 mullite/alumina nanocomposite arrangement can be estimated according to:

$$CR \approx \frac{\Delta T_{cool}}{\tau_{Si}} \quad (10)$$

where $\Delta T_{cool} = T_c - T_{elec} = 1000$ K is the difference between the crystallisation temperature and the electrolyte temperature, and $\tau_{Si} \approx 3 \times 10^{-5}$ s is the diffusion time constant of Si in the solid Al_2O_3 . τ_{Si} was calculated from the average diffusion length $\bar{\delta} \approx 60$ nm, measured from the STEM/EDX profile in Fig. 8:

$$\bar{\delta} = \sqrt{2 \cdot D_{Si/Al_2O_3}(T) \cdot \tau_{Si}} \quad (11)$$

where $D_{Si/Al_2O_3}(T) = 7 \times 10^{-11}$ m²/s is the diffusion coefficient of Si in the Al_2O_3 phase at the metastable crystallisation temperature and at the corresponding estimated nominal composition X_0 between 93 and 96 mol% [50,51]. As suggested by Takamori et al. [50] and Chiang et al. [51], this diffusion coefficient can be calculated from the Stokes-Einstein equation:

$$D_{Si/Al_2O_3}(T) = \frac{kT}{6\pi r_{Si} \mu} \quad (12)$$

with $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹ the Boltzmann constant, $\mu = 0.1$ Pa·s, the estimated dynamic viscosity at liquidus temperature for the nominal composition X_0 [52] and $r_{Si} = 1.36 \times 10^{-10}$ m the equivalent radius of Si estimated from:

$$r_{Si} = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{M,Si}}{N_A} \right)^{1/3} \quad (13)$$

where $V_{M,Si} = 12 \times 10^{-6}$ m³·mol⁻¹ is the molar volume of Si, and $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol⁻¹ the Avogadro's constant. Hence, the cooling rate was estimated at $C \approx 3.3 \times 10^7$ K·s⁻¹, which is in good agreement with the calculation of Yerokhin et al. (10⁷ K·s⁻¹) [34].

4.4. Mechanism of melting/solidification route resulting in the lamellar nanocomposite

The mechanism proposed hereafter only focuses on the formation of the lamellar nanostructures observed inside the pancake cavity, and does not claim to be a full description of the growth mechanisms of PEO layers. Therefore, some precautions are needed and the discussion draws some assumptions. Firstly, it is assumed that the material transformations discussed here result from the ignition of a single micro-discharge. Hence, the combined effect of several micro-discharges that could appear at the same time in a close vicinity, especially the collective thermal effect, is not taken into account. For that, further studies are needed to introduce refinements of the proposed mechanism. Secondly, the discussion focuses on the exclusive presence of O, Al and Si elements that are distributed in various proportions through the 1:1 mullite/alumina lamellar nanocomposite. Indeed the amounts measured for Mg and Ca ($C_{Mg/Alum} = 0.6$ at.%, $C_{Mg/Mul} = 0.7$ at.%) and calcium ($C_{Ca/Alum} = 0.0$ at.%, $C_{Ca/Mul} = 1.1$ at.%) elements being within the detection limit of the STEM/EDX (1 at.%), the presence of Mg and Ca can be reasonably neglected. Consequently, the discussion is based on the SiO₂ - Al₂O₃ binary phase diagram that also shows metastable phases (Fig. 12) [28]. The schematic model in Fig. 12 illustrates the proposed mechanism of formation of the metastable

1:1 mullite/alumina lamellar nanocomposite observed into the cavity of the "pancake" structure.

First of all, although the electrical parameters fulfil the "soft" regime conditions, it is well established that the PEO process always starts conventionally with an "arcs" regime [10,13]. The PEO process gradually switches to the "soft" regime only after a certain processing time, usually after 10 to 30 min depending of the other process parameters. The "arcs" regime is characterised by visible and intense micro-discharges (mainly with strong B-type micro-discharges according to Hussein et al. [15]) which occur throughout the thickness of the PEO coating and induce large and unfilled discharge channels ("pancake" structure). In contrast, with the gradual appearance of the "soft" regime, visible and intense micro-discharges progressively change to tiny micro-discharges which develop inside the discharge channels that fill the "pancake" cavities. According to Cheng et al. [17–19] these tiny discharges are mainly of D-type. Consequently, with the appearance of the "soft" regime, the ignition of D-type discharges increasingly occurs inside the "pancake" cavity. With the ignition of a D-type micro-discharge, the solidified material that initially consisted of quite pure Al₂O₃ previously formed during the "arcs"-regime is locally and rapidly heated above $T_{gas} \approx 3200$ K with a heating rate of $HR \approx 3 \times 10^8$ K·s⁻¹. At this temperature, the pure alumina solid phase transforms into liquid. In addition, the elements present in the electrolyte can be more easily accepted into the coating through the surface discharging process. The SiO₃²⁻ anions present in the electrolyte enter the discharge channels through electrophoresis under the strong electric field, and undergo various excitation and dissociation processes in the micro-discharges. Dehnavi et al. [24–26] showed that SiO₃²⁻ anions dissociated into Si atoms in the plasma core. Klapkiv [53] described the transport in the channel of O and Si atoms from the core to the shell of the plasma due to temperature gradients. After about 10 μs, which is the average lifetime of the PEO micro-discharges in "soft" regime, the micro-discharge extinguishes and the plasma transport stops suddenly. The atomic species recombine to form gaseous O₂ and liquid SiO₂. Ultimately, just before the cooling step starts, the molten Al₂O₃ and the freshly formed SiO₂ combine in a liquid phase, resulting in an alumina-siliceous melt (Fig. 12). It is also worth noting that after one micro-discharge, it is expected that the melt is quite exclusively composed of alumina ($X_2 \approx 100$ mol. %). In turn, after repetitive ignition/extinction cycles of micro-discharges that are known to appear in successive bursts at the same location over the substrate [45], the alumina-siliceous melt is gradually enriched in SiO₂ and reaches the estimated nominal molar fraction of Al₂O₃ between 93 and 96 mol%.

As the micro-discharges extinguish, the pressure in the "pancake" cavity decreases and the cooled electrolyte enters into the open discharge channel. Consequently, the alumina-siliceous melt is quenched at cooling rate $CR \approx 3.3 \times 10^7$ K·s⁻¹. Within such severe cooling conditions, the solidification is expected to follow a non-equilibrium route as predicted by the SiO₂-Al₂O₃ phase diagram (Fig. 12) [28]. For a nominal molar fraction of Al₂O₃ in the range of 93 to 96 mol%, the solidification of the alumina-siliceous melt starts at the critical solidification temperature $T_c \approx 1300$ K as it is defined by the boundaries of the mullite/Al₂O₃ metastable immiscibility dome in Fig. 12. Therefore, a mechanism of phase separation takes place due to the precipitation of metastable mullite lamellae that alternate with metastable alumina lamellae. Close to the crystallisation temperature, the metastable mullite lamellae freshly formed are enriched in alumina (≈ 65 mol% Al₂O₃; ≈ 35 mol% SiO₂). Oppositely, the metastable alumina lamellae that are freshly formed are not 100% pure and contains a significant amount of SiO₂, up to 5 mol%. As the cooling process continues, and as predicted by the metastable branches of mullite and Al₂O₃ (blue-coloured and green-coloured in Fig. 12), the metastable mullite lamellae are progressively enriched in SiO₂ while the metastable alumina lamellae are gradually depleted in SiO₂ due to diffusion in the solid state [47–49]. At 870 K (limit of the phase diagram in Fig. 12 [28]), the alumina lamellae consists of Al₂O₃ ($X_2 \approx 100$ mol%), while the mullite lamellae contains about 50 mol% SiO₂ (50 mol% in Al₂O₃) that corresponds to the metastable 1:1 mullite. The molar fraction of the alumina lamellae M_{Alum} is also

higher (in the range of 86 to 92 mol%) than the molar fraction of the metastable 1:1 mullite M_{Mull} (in the range of 8 to 14 mol%). Finally, the microstructure predicted at 870 K by the proposed solidification mechanism remains close to the microstructure observed and characterised at room temperature in the present study.

5. Conclusions

A 2024 aluminium alloy was PEO processed in a KOH/ Na_2SiO_3 electrolyte within the well-established “soft” regime electrical conditions. The microstructure of the “pancake” structure formed during the transition from the “arcs” regime to the “soft” regime was fully described. The cavity of the “pancake” structure was closely examined using high-resolution transmission electron microscopy. The main result showed that the beginning of the “soft”-regime was concomitant with the formation of a lamellar nanocomposite that gradually filled the cavity of “pancake” structure. This nanocomposite consisted of Al_2O_3 lamellae (≈ 90 nm in thickness) that periodically alternated with a metastable 1:1 mullite lamellae (≈ 30 nm in thickness). Combined with optical emission spectroscopy measurements performed during the transition to “soft” regime, a growth mechanism based on the metastable solidification route of a silicon-enriched alumina melt was proposed. Under the micro-discharge, alumina was locally melted above ≈ 3200 K at a high heating rate $\approx 3 \times 10^8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. It was then gradually enriched in silicon due to the electrolyte decomposition and then cooled by the electrolyte at a high cooling rate $\approx 3.3 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ after the micro-discharge extinction. Within such severe cooling conditions, the solidification process followed a non-equilibrium route as predicted by the metastable $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ phase diagram. It resulted in a phase separation consisting in a nanoscale lamellar arrangement of pure alumina (≈ 90 nm thick) and 1:1 mullite lamellae (≈ 30 nm thick).

CRedit authorship contribution statement

J. Martin: Supervision, Validation, Conceptualization, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **A. Nominé:** Supervision, Validation, Conceptualization, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **V. Ntomprougkidis:** Conceptualization, Investigation, Writing - review & editing. **S. Migot:** Investigation, Writing - review & editing. **F. Bruyère:** Investigation, Writing - review & editing. **S. Soldera:** Investigation, Writing - review & editing. **T. Belmonte:** Supervision, Validation, Writing - review & editing. **G. Henrion:** Supervision, Validation, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare no competing financial interests.

Acknowledgements

- We greatly acknowledge the Conseil Regional de Lorraine for granting A. Nominé's PhD work under decision 11CP-769.
- This work was carried out as part of the COST TD1208 network.
- This work was supported by the French Government through the program “Investissements d'avenir” operated by the French National Research Agency (ANR) and referred to as ANR-11-LABX-0008-01 (LabEx DAMAS).
- The authors are grateful to Dr.-Ing. P. Boulet (Institut Jean Lamour, CCX-Gamma) for XRD measurements and Prof. N. St. J. Braithwaite for fruitful discussions.

References

- [1] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 73–93.
- [2] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhaezrai, P. Hamghalam, N. Valizade, Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications, *J. Magnes. Alloy* 5 (2017) 74–132.
- [3] M. Toorani, M. Aliofkhaezrai, Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment, *Surf. Interface* 14 (2019) 262–295.
- [4] Y. Cheng, T. Wang, S. Li, Y. Cheng, J. Cao, H. Xie, The effects of anion deposition and negative pulse on the behaviours of plasma electrolytic oxidation (PEO) – a systematic study of the PEO of a Zirlo alloy in aluminate electrolytes, *Electrochim. Acta* 225 (2017) 47–68.
- [5] A. Mathis, E. Rocca, D. Veys-Renaux, J. Tardelli, Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential, *Electrochim. Acta* 202 (2016) 253–261.
- [6] L.R. Krishna, A.S. Purnima, G. Sundararajan, A comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings, *Wear* 261 (2006) 1095–1101.
- [7] K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, L. Hericher, G. Geandier, Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on aluminium and its alloys 2214-T6 and 7050-T74, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2969–2973.
- [8] F. Jaspard-Mecuson, T. Czerwicz, 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, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8677–8682.
- [9] J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwicz, T. Belmonte, Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 221 (2013) 70–76.
- [10] T.W. Clyne, S.C. Troughton, A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, *Int. Mater. Rev.* 64 (2019) 127–162.
- [11] J. Martin, A. Nominé, F. Brochard, J.-L. Briançon, C. Noël, T. Belmonte, T. Czerwicz, G. Henrion, Delay in micro-discharges appearance during PEO of Al: evidence of a mechanism of charge accumulation at the electrolyte/oxide interface, *Appl. Surf. Sci.* 410 (2017) 29–41.
- [12] F. Tjiang, L.W. Ye, Y.J. Huang, C.C. Chou, D.S. Tsai, Effect of processing parameters on soft regime behavior of plasma electrolytic oxidation of magnesium, *Ceram. Int.* 43 (2017) S567–S572.
- [13] D.S. Tsai, C.C. Chou, Review of the soft sparking regime issues in plasma electrolytic oxidation, *Metals* 8 (2018) 105.
- [14] D.S. Tsai, G.W. Chen, C.C. Chou, Probe the micro arc softening phenomenon with pulse transient analysis in plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 357 (2019) 235–243.
- [15] 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, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010), 105203.
- [16] J. Jovovic, S. Stojadinovic, N.M. Sisovic, N. Konjevic, Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 113 (2012) 1928–1937.
- [17] Y.L. Cheng, Z.G. Xue, Q. Wang, X.Q. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 358–378.
- [18] Y.L. Cheng, J. Cao, Z. Peng, Q. Wang, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Wear resistant coatings formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 453–466.
- [19] Y.L. Cheng, J. Cao, M. Mao, H. Xie, P. Skeldon, Key factors determining the development of two morphologies of plasma electrolytic oxidation coatings on an Al-Cu-Li alloy in aluminate electrolytes, *Surf. Coat. Technol.* 291 (2016) 239–249.
- [20] A.B. Rogov, V.R. Shayapov, The role of cathodic current in PEO of aluminium: influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharge optical emission spectra, *Appl. Surf. Sci.* 394 (2017) 323–332.
- [21] A.B. Rogov, A. Yerokhin, A. Matthews, The role of cathodic current in Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium: phenomenological concepts of the “soft sparking” mode, *Langmuir* 33 (2017) 11059–11069.
- [22] J.A. Curran, H. Kalkanci, Y. Magurova, T.W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8683–8687.
- [23] H. Kalkanci, S.C. Kurnaz, The effect of process parameters on mullite-based plasma electrolytic oxide coatings, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 15–22.
- [24] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, X.Y. Liu, S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behaviour, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 100–107.
- [25] V. Dehnavi, X.Y. Liu, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, S. Rohani, Phase transformation in plasma electrolytic oxidation on 6061 aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 251 (2014) 106–114.
- [26] V. Dehnavi, B.L. Luan, X.Y. Liu, D.W. Shoesmith, S. Rohani, Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminium under unipolar pulsed DC mode, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 91–99.
- [27] J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, T. Belmonte, Influence of electrolyte ageing on the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 36–46.
- [28] D.J. Duval, S.H. Risbud, J.F. Shackelford, Mullite, in: J.F. Shackelford, R.H. Doremus (Eds.), *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Springer US, New-York, NY 2008, pp. 41–48.
- [29] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6767–6778.

- [30] W. Gebarowski, S. Pietrzyk, Growth characteristics of the oxide layer on aluminium in the process of plasma electrolytic oxidation, *Arch. Metall. Mater.* 59 (2014) 407–411.
- [31] X. Lu, M. Moledano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K.U. Kainer, M. Zheludkevich, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – a review, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 1165–1182.
- [32] E. Matykina, R. Arrabal, B. Mingo, M. Moledano, A. Pardo, M.C. Merino, In vitro corrosion performance of PEO coated Ti and Ti6Al4V used for dental and orthopaedic implants, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 1255–1264.
- [33] W.K. Yeung, I.V. Sukhorukova, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, I.Y. Zhitnyak, N.A. Gloushankova, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, M.I. Petrzhik, A. Matthews, A. Yerokhin, *RSC Adv.* 6 (2016) 12688–12698.
- [34] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 2110–2120.
- [35] P. Bruggeman, D. Schram, M.A. Gonzalez, R. Rego, M.G. Kong, C. Leys, Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy, *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009), 025017.
- [36] P. Bruggeman, T. Verreycken, M.A. Gonzalez, J.L. Walsh, M.G. Kong, C. Leys, D.C. Schram, Optical emission spectroscopy as a diagnostic for plasmas in liquids: opportunities and pitfalls, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010), 124005.
- [37] T. Belmonte, C. Noel, T. Gries, J. Martin, G. Henrion, Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 24 (2015), 064003.
- [38] P.J. Bruggeman, N. Sadeghi, D.C. Schram, V. Linss, Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review, *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014), 023001.
- [39] S. Stojadinović, J. Jovović, M. Petković, R. Vasilic, N. Konjević, Investigation of plasma electrolytic oxidation on valve metals by means of molecular spectroscopy – a review, *RSC Adv.* 4 (2014) 25759–25789.
- [40] S. Stojadinović, M. Perić, J. Radić-Perić, R. Vasilic, M. Petković, L. Zeković, Luminescence of the $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ band system of MgO during plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2905–2913.
- [41] C.S. Dunleavy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Time dependent statistics of plasma discharge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Appl. Surf. Sci.* 268 (2013) 397–409.
- [42] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3410–3419.
- [43] C.S. Dunleavy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1051–1061.
- [44] A. Nomine, S.C. Troughton, A.V. Nomine, G. Henrion, T.W. Clyne, High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 125–130.
- [45] S.C. Troughton, A. Nomine, A.V. Nomine, G. Henrion, T.W. Clyne, Synchronised electrical monitoring and high speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 405–411.
- [46] S.C. Troughton, A. Nomine, J. Dean, T.W. Clyne, Effect of individual discharge cascades on the microstructure of plasma electrolytic oxidation coatings, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 260–269.
- [47] I.A. Aksey, J.A. Pask, Stable and metastable equilibria in the system $SiO_2-Al_2O_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 507–512.
- [48] S.H. Risbud, J.A. Pask, Mullite crystallization from $SiO_2-Al_2O_3$ melts, *J. Am. Ceram. Soc.* 61 (1978) 63–67.
- [49] W.M. Kriven, J.A. Pask, Solid solution range and microstructures of melt-grown mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 649–654.
- [50] T. Takamori, R. Roy, Rapid crystallization of $SiO_2-Al_2O_3$ glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 639–644.
- [51] Y.M. Chiang, W.D. Kingery, Spinodal decomposition in a $K_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) C171–C172.
- [52] R. Rossin, J. Bersan, G. Urbain, Viscosité de la silice fondue et de laitiers liquides appartenant au système $SiO_2-Al_2O_3$, *CR Acad. Sci. Paris* 258 (1964) 562–564.
- [53] M.D. Klapkiv, Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system, *Mater. Sci.* 35 (1999) 279–283.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat

Duplex surface treatment of metallic alloys combining cold-spray and plasma electrolytic oxidation technologies

J. Martin^{a,b,*}, K. Akoda^{a,b}, V. Ntomprougkidis^{a,b}, O. Ferry^a, A. Maizeray^{a,b,c}, A. Bastien^c, P. Brenot^c, G. Ezo'o^c, G. Henrion^{a,b}

^a Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

^b Université de Lorraine, Laboratoire d'Excellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures ('LabEx DAMAS'), F-57045 Metz, France

^c CRITT METALL 2/ICAR, Campus ARTEM, 2 allée André Guinier, 54000 Nancy, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Duplex treatment
Cold-spray deposition
Plasma electrolytic oxidation (PEO)
Aluminium
Magnesium
Ferrous metals

ABSTRACT

Plasma electrolytic oxidation (PEO) is widely used to improve the corrosion and wear resistance of lightweight metals such as aluminium alloys by the formation of a ceramic oxide coating. However, the PEO process remains ineffective for ferrous metals and, when applied to magnesium alloys, oxide coatings are usually thin and porous. To overcome these limitations, the feasibility of applying a duplex treatment combining cold-spray deposition (CS) and PEO is investigated. Cold-sprayed aluminium coatings are deposited on magnesium (EV31) and steel (S235) substrates prior to PEO processing. Investigation of this duplex process evidences the efficiency of such a two-steps process to form thick, dense and crystalline alumina coatings on both magnesium and steel substrates. The growth kinetic of the duplex CS-PEO oxide layer is enhanced by a factor of 3 compared to single-step PEO processing of bulk aluminium substrates. Results are discussed by considering the effect of the porosity through the cold-sprayed aluminium coating on the mechanism of oxidation during the subsequent PEO treatment.

1. Introduction

Plasma electrolytic oxidation (PEO), also referred to as micro-arc oxidation (MAO), is a plasma-assisted electrochemical technology to synthesize protective ceramic-like oxide coatings on lightweight metals like aluminium, titanium and magnesium alloys [1–4]. PEO process is gaining a growing interest in various industrial domains (transport, energy, medicine) to replace conventional chromic acid anodizing (CAA) or hard acid anodizing (HAA) [5,6]. Indeed, PEO results in improved wear and corrosion resistance together with enhanced thermal stability and biocompatibility properties. The use of environmentally friendly alkaline electrolytes is an asset as well [6–8]. PEO process is carried out at a voltage slightly higher than the breakdown voltage of the growing oxide layer. Consequently, PEO coatings grow under a sparking regime leading to the gradual conversion of the processed metal to a crystalline oxide layer [9–12]. The growth mechanisms of the protective PEO coatings remain complex due to the combination of both electrochemical, thermal and plasma phase reactions that simultaneously occur in a small affected volume (few tens of μm^3) [13–17].

In the case of aluminium alloys, PEO process parameters are well controlled to form thick and compact oxide achieving a long-term protection. Numerous studies were devoted to the electrolyte

composition according the requested coating properties [5,6,18]. Especially, the addition of (micro-) particles in the electrolyte aims at forming composite oxide layers (metal/oxide, oxide/oxide), that endows the protective layer with new functionalities [19–22]. In parallel, other studies sought the optimization of the electrical conditions, such as the applied supplying mode (AC, DC, bipolar, etc.), the current and/or voltage amplitude, or the frequency and duty cycle of the applied voltage or current [23–26]. Using a pulsed bipolar current to supply the electrodes promotes the appearance of a particular “soft” regime that occurs after a certain period of processing time [27–29] provided the current waveform parameters are suitably set. The occurrence of this “soft” regime is associated with the gradual decrease in the voltage response, the gradual disappearance of visible discharges as well as an increase in the growth rate and a lowering of the oxide coating porosity [30].

Although the PEO process of aluminium alloys is now well controlled, PEO processing of magnesium alloys faces some issues and PEO layers grown on magnesium are generally thin and porous, poorly adherent to the substrate and often need additional post-treatments [31,32]. Sealing method based on cerium and phosphate appears to be the most effective way to significantly improve the corrosion properties of PEO coatings on magnesium [33–35]. In addition, the PEO process is

* Corresponding author at: Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France.

E-mail address: julien.martin@univ-lorraine.fr (J. Martin).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125756>

Received 29 February 2020; Received in revised form 6 April 2020; Accepted 7 April 2020

Available online 08 April 2020

0257-8972/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

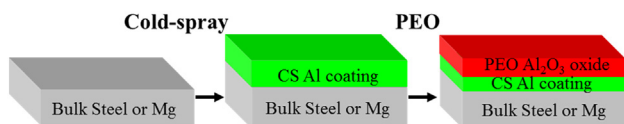


Fig. 1. Schematic description of the duplex surface treatments performed on S235 steel and EV31 magnesium substrates combining cold-spray (CS) and plasma electrolytic oxidation (PEO) processes.

Table 1
Elemental composition of the commercial EV31 magnesium substrate.

Elements	Nd	Gd	Zn	Zr	Mg
in wt%	2.60	1.38	0.25	0.66	Balance

Table 2
Elemental composition of the commercial S235 steel substrate.

Elements	Mn	C	Si	P	S	Fe
in wt%	1.4	0.17	0.05	0.035	0.035	Balance

Table 3
Elemental composition of the commercial 1050 aluminium used as substrate and as cold-sprayed powder.

Elements	Fe	Si	Zn	Cu, Mg, Mn, Ti	Al
in wt%	0.40	0.25	0.07	< 0.05	Balance

Table 4
Conditions of elaboration of the different samples using cold-spray (CS) and plasma electrolytic oxidation (PEO) processes.

Substrate	CS process (thickness of Al 1050)	PEO process (processing time)	Reference name
Al (1050)	0 μm	8 min	Al + CS0μm + PEO8min
Al (1050)	0 μm	20 min	Al + CS0μm + PEO20min
Al (1050)	0 μm	35 min	Al + CS0μm + PEO35min
Mg (EV31)	66 ± 15 μm	0 min	Mg + CS66μm + PEO0min
Mg (EV31)	66 ± 15 μm	8 min	Mg + CS66μm + PEO8min
Mg (EV31)	66 ± 15 μm	20 min	Mg + CS66μm + PEO20min
Mg (EV31)	66 ± 15 μm	35 min	Mg + CS66 μm + PEO35min
Mg (EV31)	220 ± 25 μm	0 min	Mg + CS220μm + PEO0min
Mg (EV31)	220 ± 25 μm	8 min	Mg + CS220μm + PEO8min
Mg (EV31)	220 ± 25 μm	20 min	Mg + CS220μm + PEO20min
Mg (EV31)	220 ± 25 μm	35 min	Mg + CS220μm + PEO35min
Steel (S235)	80 ± 15 μm	0 min	St + CS80μm + PEO0min
Steel (S235)	80 ± 15 μm	8 min	St + CS80μm + PEO8min
Steel (S235)	80 ± 15 μm	20 min	St + CS80μm + PEO20min
Steel (S235)	80 ± 15 μm	35 min	St + CS80μm + PEO35min
Steel (S235)	190 ± 25 μm	0 min	St + CS190μm + PEO0min
Steel (S235)	190 ± 25 μm	8 min	St + CS190 μm + PEO8min
Steel (S235)	190 ± 25 μm	20 min	St + CS190μm + PEO20min
Steel (S235)	190 ± 25 μm	35 min	St + CS190μm + PEO35min

Table 5
Parameters of the cold-spray (CS) process.

Parameters	Values
Sprayed powder	Commercial 1050 aluminium alloy
Powder shape	Spherical
Powder size	10 ± 3 μm
Carrier gas type	Nitrogen (N ₂)
Gas pressure	2.4 MPa
Gas temperature	340 °C
Nozzle traverse speed	90 mm.s ⁻¹
Nozzle stand-off distance	30 mm

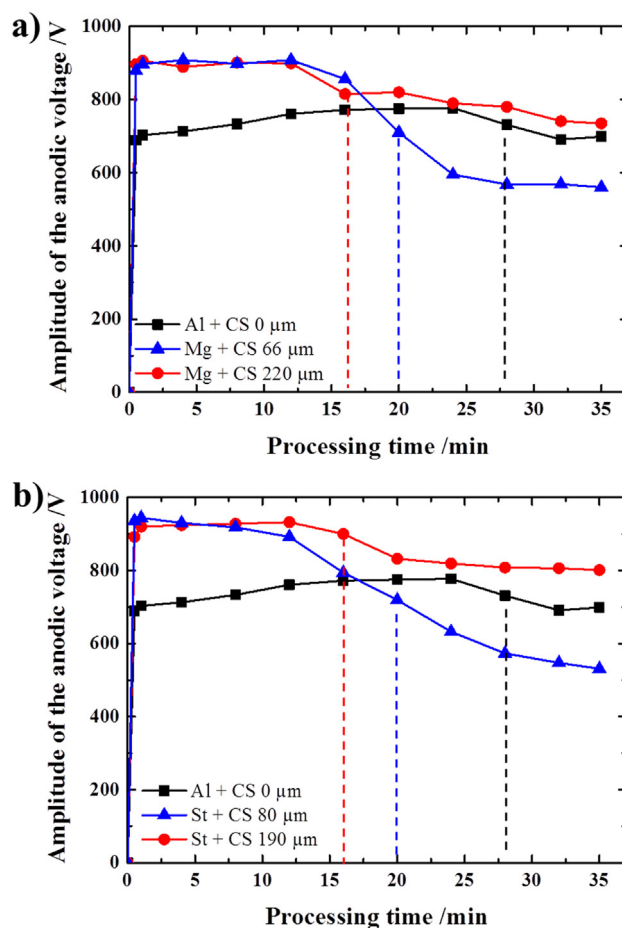


Fig. 2. Evolutions of the anodic voltage amplitude as a function of the PEO processing time a) for Al 1050 substrate (without cold-sprayed Al coating) and Mg substrates (with 66 and 220 μm cold-sprayed Al coatings) and b) for Al 1050 substrate (without cold-sprayed Al coating) and steel substrates (with 80 and 190 μm cold-sprayed Al coatings). Vertical dash lines indicate the PEO processing time at which the “soft” regime occurs. Reference name of each sample is given in Table 4.

strictly limited to aluminium, titanium, magnesium and zirconium alloys and it remains ineffective on other metals [5,6]. For example, it does not allow surface protection of ferrous metals for which electrodeposition of Zn- and Ni-based alloys are still widely used at the industrial scale. However, electrodeposition technologies use concentrated acids (e.g. boric acid) or alkaline electrolytes containing toxic cyanides compounds [36].

In this context, duplex treatments can address these issues and widen the use of the PEO process. In this paper, it is proposed to investigate the feasibility of a duplex surface treatment combining cold-spray deposition and PEO technology. Studies reporting on the combination of cold-spray and PEO are scarce in the literature, and to the knowledge of the authors, only two recently published works mentioned its use on an AZ91 magnesium alloy [37,38]. Although, improvements in the corrosion and wear resistance were observed, the effect of this duplex treatment on the growth mechanisms of the PEO coatings has not been considered as well as the feasibility to apply such duplex treatment on another magnesium alloy and also on a steel substrate.

2. Experimental procedure

As illustrated in Fig. 1, the process consists in first cold-spraying an aluminium coating on a metallic substrate that will be converted into

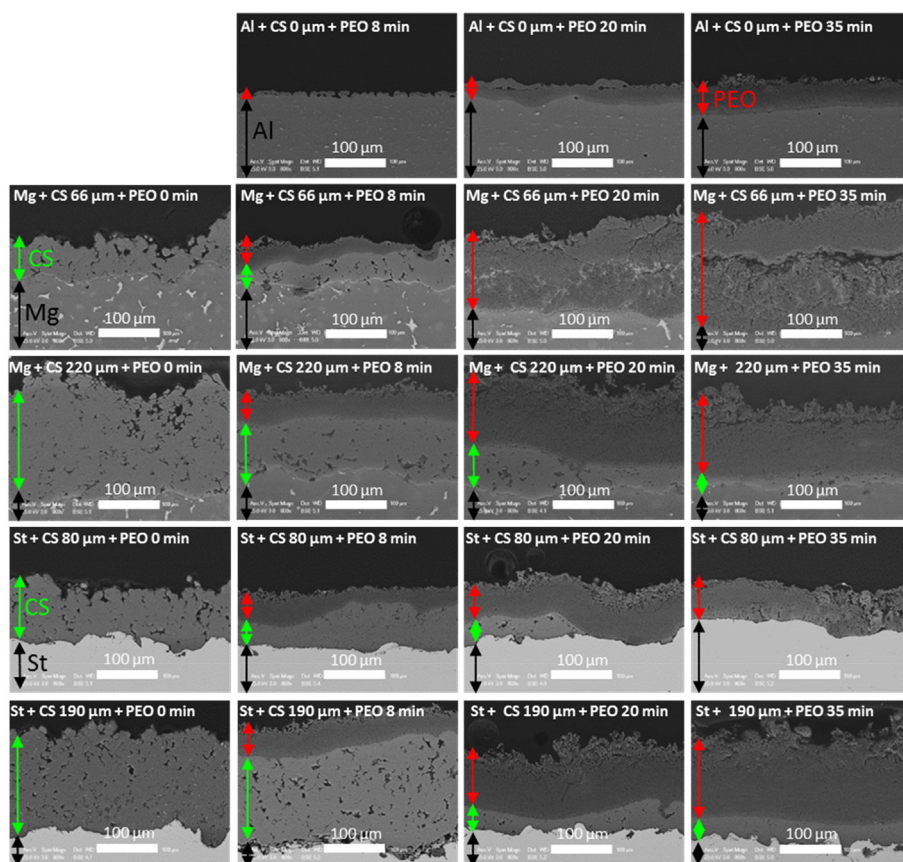


Fig. 3. Cross-section SEM micrographs of the cold-sprayed and PEO processed samples for different PEO processing time. Reference name of each sample is given in Table 4. Black arrows indicate the substrate (Al, Mg or Steel), green arrows indicate the cold-sprayed Al coating and red arrows indicate the PEO coating. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

aluminium oxide by the use of the PEO process in a second step. For comparison reasons, bulk aluminium substrates were also processed using the same PEO conditions.

2.1. Materials

A commercial EV31 grade magnesium alloy and a commercial S235 steel were used as substrates. The chemical composition of Mg EV31 and S235 steel is given in Tables 1 and 2, respectively. All samples had a rectangular shape of $45 \times 25 \times 6 \text{ mm}^3$. Prior to be processed, the surface of the samples was shot blasted with corundum particles under 5 bars pressure. It allowed cleaning the surfaces (e.g. removal of organic contaminations or oxidation residues) as well as providing a sufficient roughness level to ensure adhesion of the aluminium sprayed coating. The resulting surface roughness R_a of the prepared samples was $R_a = 25 \pm 5 \mu\text{m}$ and $R_a = 17 \pm 5 \mu\text{m}$ for the magnesium and for the steel substrates, respectively. PEO coatings on pre-deposited aluminium were compared with PEO layers achieved on pure aluminium (Al 1050) bulk substrate using the same PEO conditions. The composition of Al 1050 grade material is given in Table 3. Table 4 summarizes the different samples that were processed for this study.

2.2. Cold-spray conditions

In the cold-spray (CS) process, also known as cold gas-dynamic spraying (CGDS), coatings are applied in the solid state by spraying metal powder at a high velocity on a substrate at greatly reduced temperatures compared to thermal spray techniques [39–41]. A schematic view of a typical cold-spray facility is presented in reference [40]. A carrier gas, usually nitrogen or helium, at pressure as high as 6 MPa and temperature ranging from 100 to 1100 °C, is expanded to supersonic speed through a converging-diverging De Laval nozzle. Particles are introduced in this gas flow at the inlet of the nozzle. Depending of

the processing conditions applied, as well as on the morphology and the density of the sprayed particles, the metallic particles are accelerated through the nozzle at speeds exceeding $1600 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. The particles impact the substrate located approximately between 20 and 100 mm from the exit of the nozzle and form a more or less dense metal coating depending on the velocity of the particles. Thickness of the sprayed coating is also adjusted by repeated scans over the same area. Table 5 gives the main parameters of the cold-spray process that were used in the present study. The sprayed metallic powder consisted in a commercial 1050 grade aluminium for which the chemical composition is given in Table 3. Two different ranges of pre-coating thickness were prepared on both magnesium and steel substrates. For magnesium substrates, thicknesses of the aluminium layer deposited by cold-spray were $66 \pm 15 \mu\text{m}$ and $220 \pm 25 \mu\text{m}$ (see Table 4). For the steel substrate, thicknesses were $80 \pm 15 \mu\text{m}$ and $190 \pm 25 \mu\text{m}$.

2.3. Plasma electrolytic oxidation conditions

A schematic view of a typical PEO treatment unit is presented in reference [5]. PEO treatments were run in a solution of potassium hydroxide ($[\text{KOH}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \cong 0.018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and anhydrous sodium silicate ($[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 1.65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \cong 0.014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) diluted in deionised water. The measured pH and conductivity of the fresh electrolyte were 12.5 and $2.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively. In order to limit the ageing effect of the electrolyte, a fresh electrolyte was renewed for each substrate. Two titanium plates $200 \times 200 \times 1 \text{ mm}^3$ in size were used as counter-electrodes. They were systematically located at 90 mm apart from the working electrode (Al1050, Mg EV31 and Steel S235). All the PEO treatments were performed using a pulsed bipolar current generator within the “soft” regime conditions [30]. The anodic to cathodic charge quantity ratio, $\text{RCQ} = Q_p/Q_n$, was set at a value of 0.9. The current pulse frequency (f) and the anodic current density (j_a) were set at 100 Hz and $48 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ respectively. As reported in Table 4, the

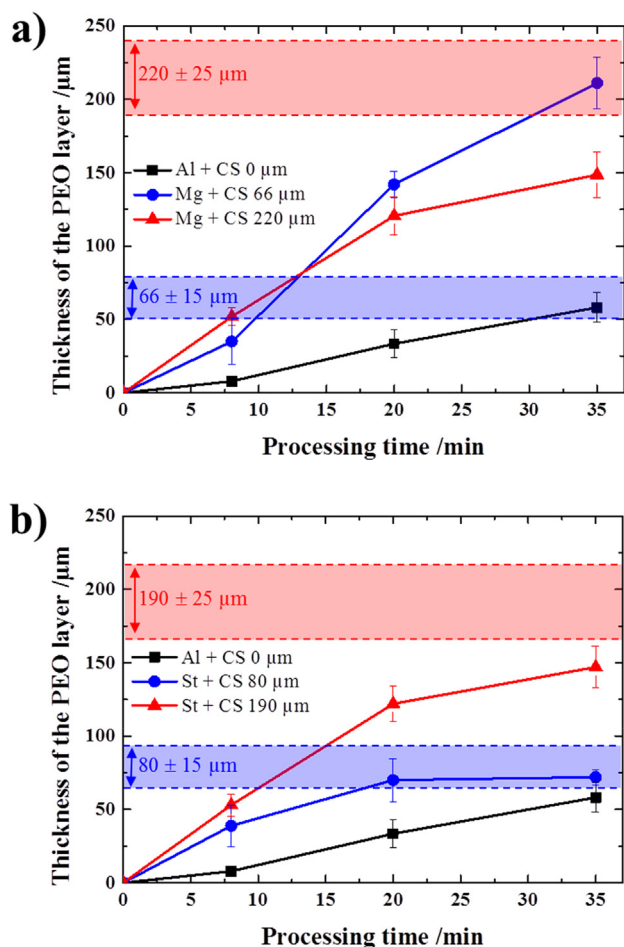


Fig. 4. Evolutions of the PEO oxide layer thickness as a function of the PEO processing time a) for Al 1050 and Mg substrates and b) for Al 1050 and steel substrates. Coloured boxes indicate thickness range of the different pre-deposit cold-sprayed Al coatings. Reference name of each sample is given in Table 4.

duration of the PEO treatments was set at 8, 20 and 35 min. After the PEO treatment, the processed sample was rinsed with ethanol, dried and stored in a dry environment before *ex-situ* characterization. The voltage-time response was recorded using a 1 GHz bandwidth oscilloscope (Agilent 54832B).

2.4. *Ex-situ* characterization of the coatings

Cross-sections of the treated samples were examined by SEM (FEG-SEM Philips XL 30S) working in backscattered electron mode (25 kV accelerating voltage). Prior to SEM observations, specimens with $5 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$ in size were cut, mounted in resin and finely polished with 1 μm diamond paste. SEM investigations were systematically done at the centre of the sample in order to avoid possible artefact due to edge effect. The coating thickness was determined as an average value of 10 measures taken on cross-section over 10 different positions (every 100 μm). Chemical composition and distribution of elements in the synthesized duplex coatings were determined by EDX analyses. The phase composition of the coatings was determined by X-ray diffraction (XRD) measurements in Bragg-Brentano geometry using the $\text{Cu-K}\alpha_1$ radiation at $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ (Bruker D8 ADVANCE diffractometer). The step size and the scan range were set at 0.005° and from 20 to 90° , respectively. For XRD, specimens with $5 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$ in size were used. Finally, some X-ray micro-computed tomography (μCT) measurements were carried out to characterize porosities through the cold-sprayed aluminium coatings as well as through the PEO oxide

layers. A Phoenix Nanotom X-ray μCT facility was used to characterize the morphology and the space distribution of pores in both the cold-sprayed and PEO coatings. Rectangular specimens with $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ in size were characterized by μCT . The μCT procedure was based on the acquisition of a series of X-ray radiographs of a sample that rotated step by step around a vertical axis perpendicular to the incident X-ray beam. Images were recorded over a period of 6 s. A total of 1440 images were recorded for a scan duration of 144 min. A mathematical algorithm was used to reconstruct the internal 3D volume structure of the samples. The final resolution of the 3D-images was voxels of dimensions $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ }\mu\text{m}^3$. Below these dimensions, porosities were not detected.

3. Results

3.1. Establishment of the “soft” sparking regime

Fig. 2 shows the evolution of the anodic voltage amplitude as a function of the PEO processing time for the different duplex treatments summarized in Table 4. As previously reported, the “arc” to “soft” regime switching time is usually detected by the gradual drop in the anodic voltage amplitude during the PEO process [12,22,26]. The time at which “soft” regime occurs is usually determined at the inflexion point of the voltage curve. During the first minutes of treatment, *i.e.* in the “arc” sparking regime, Fig. 2 shows that the presence of a cold-sprayed aluminium coating on magnesium and steel substrates has a significant influence on the voltage amplitude compared to the reference PEO treatment performed on the bulk aluminium substrate. For instance, at $t = 5 \text{ min}$, the anodic voltage amplitude is higher than 900 V for the duplex treatments while it is lower than 760 V for the reference PEO treatment performed on the bulk aluminium. Moreover, for this reference treatment, transition from the “arc” to the “soft” regime appears at about 28 min. In contrast, Fig. 2 evidences that all the duplex treatments performed on magnesium and steel substrates result in an earlier appearance of the “soft” sparking regime. This is particularly obvious for the thicker cold-sprayed aluminium coatings for which transition occurs before 18 min. For the thinner pre-deposited aluminium coatings, it is also apparent that the establishment of the “soft” regime is accompanied with a sharp drop in the anodic voltage amplitude ($> 300 \text{ V}$).

3.2. Morphology and growth kinetic of the coatings

Fig. 3 shows the cross-sectional SEM micrographs of the PEO oxide layers grown within the different conditions as defined in Table 4. Cross-sectional views of the pre-deposited aluminium coatings on the magnesium and steel substrates are also presented in Fig. 3 (left-hand side column). The latter show that all the cold-sprayed aluminium coatings studied here are porous. For the bulk aluminium substrate, the cross-sectional SEM micrographs show the typical morphology of PEO coatings produced on aluminium alloys during the “arc” regime (at 8 and 20 min) and the “soft” regime (at 35 min). The pancake-like structure is the usual feature of PEO layers grown under the “arc” regime while a sponge-like structure known to incorporate elements from the electrolyte (*e.g.* Si, Na and K) is more developed over the top-surface under the “soft” regime. It is also apparent that with the transition from the “arc” to the “soft” sparking regime that occurs at about 28 min for the bulk aluminium substrate, the morphology gradually transforms into a more compact and a thicker oxide layer.

Interestingly, Fig. 3 clearly demonstrates the possibility to grow a PEO oxide layer through a cold-sprayed aluminium coating previously applied on magnesium and steel substrates. Whatever the nature of the metallic substrate (*i.e.* magnesium or steel), the thickness of the cold-sprayed aluminium coating and the PEO processing time, the duplex treatments result in thicker and more compact PEO oxide layers than those grown by PEO on pure aluminium substrate. Additionally, the

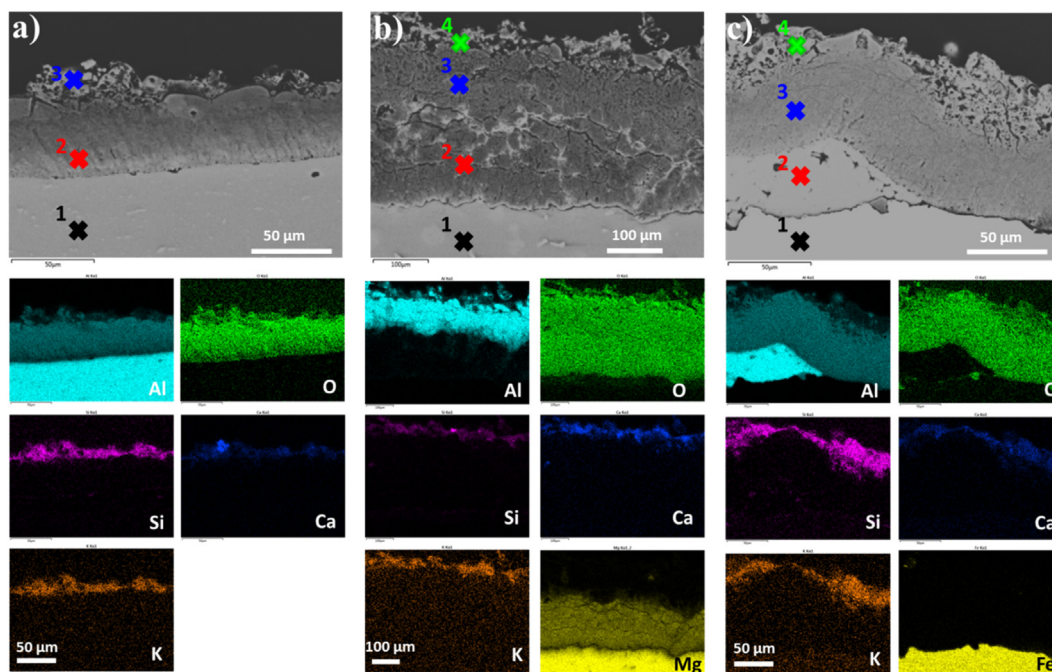


Fig. 5. Cross-sections SEM micrographs and the corresponding EDX element maps for the duplex coatings grown on **a)** bulk Al 1050 (Al + CS0 μ m + PEO35min), **b)** Mg EV31 (Mg + CS66 μ m + PEO20min) and **c)** S235 steel substrate (St + CS80 μ m + PEO20min). Coloured crosses indicate the localization of EDX measurements and element quantification given in Fig. 6 and Tables 6, 7 and 8.

top-surface of the PEO oxide layers grown for 20 min or more already exhibits the particular sponge-like structure achieved under the “soft” sparking regime. This agrees well with the voltage-time responses (Fig. 2) that show an earlier transition to the “soft” regime by using duplex treatments.

Concerning the cold-sprayed aluminium coatings < 80 μ m in thickness, growth of the PEO oxide layers is different depending on the processed substrate. In the case of the magnesium substrate, after 20 min processing time, the thickness of the PEO oxide layer reaches and then exceeds the thickness of the pre-deposited aluminium coating (samples Mg + CS66 μ m + PEO20min and Mg + CS66 μ m + PEO35min in Fig. 3). This suggests that the magnesium substrate is PEO converted in magnesium oxide beyond the total conversion of the sprayed Al layer. This is particularly obvious at 35 min where signs of delamination can be observed exactly at the location of the former aluminium/magnesium interface. In contrast, for the steel substrate, the PEO oxide layer reaches the aluminium / steel interface at about 20 min after which growth of the oxide layer seems to stop (samples St + CS80 μ m + PEO20min and St + CS80 μ m + PEO35min in Fig. 3). Interestingly, after 35 min, no delamination is observed at the interface between the elaborated PEO coating and the steel substrate. This can be explained by the initial high level of roughness over the steel surface that ensures an efficient anchor of the coating.

Fig. 4 depicts the evolution of the average thickness of the overall PEO oxide layer with the processing time for the different treatments summarized in Table 4. Fig. 4 evidences an enhancement of the growth kinetic of the PEO oxide layer, by a factor 3 or more, when applying duplex treatments ($\sim 6 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) than using one-step PEO process ($\sim 1.5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). For thinner cold-sprayed aluminium coatings (down to 80 μ m in thickness), and as previously observed in Fig. 3, a difference in the growth kinetic is pointed out between the magnesium and the steel substrates. Indeed, for the magnesium substrate, the final thickness of the PEO oxide layer ($215 \pm 20 \mu\text{m}$ at 35 min) clearly exceeds the thickness of the sprayed aluminium coating ($66 \pm 15 \mu\text{m}$). Thus, it confirms the fact that the magnesium substrate is PEO converted in magnesium oxide beyond the total conversion of the cold-spray

deposited Al layer. Oppositely, for the steel substrate, once the sprayed aluminium coating is PEO converted, at about 20 min, growth of the PEO oxide layer stops. Finally, for the thicker cold-sprayed aluminium coatings (up to 190 μ m in thickness), and whatever the processed substrate (Mg or steel), a slight decrease in the growth kinetic is observed after about 20 min ($\sim 4 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.3. Chemical and crystallographic compositions of the coatings

Fig. 5 shows specific cross-sectional SEM views and the associated EDX elemental map distributions (Al, O, Si, Ca, K, Mg and Fe elements) throughout the coatings synthesized using a single 35 min PEO process on a bulk aluminium substrate (sample Al + CS0 μ m + PEO35min) and using the duplex treatments on magnesium and steel alloys (samples Mg + CS66 μ m + PEO20min and St + CS80 μ m + PEO20min). In complement, Fig. 6 shows EDX spectra recorded at different locations over the sample cross-sections (indicated by coloured crosses in Fig. 5). The corresponding quantifications in elements are given in Tables 6, 7 and 8. First of all, whatever the processed substrate (Al, Mg or steel), these element maps evidence an outer sponge-like structure that incorporates elements from the electrolyte e.g. O, Si, Ca and K. This is usually encountered for PEO treatments conducted on aluminium under the “soft” sparking regime. In addition, for the bulk aluminium substrate, Fig. 5a shows that the inner sublayer exclusively consists of Al and O (Table 6). For the magnesium substrate with a thin aluminium pre-coating (Mg + CS66 μ m + PEO20min), the synthesized PEO coatings consist of (i) a sponge-like outer sublayer enriched in Si, Ca and K, (ii) a denser intermediate sublayer rich in Al and O, and (iii) an inner sublayer rich in Mg and O close to the magnesium substrate (Fig. 5b). This inner sublayer exhibits cracks that mainly develop parallel to the metal/oxide interface. The element quantification performed in this inner sublayer clearly suggests the presence of a magnesium oxide and the absence of an aluminium oxide (Table 7). In the case of the steel substrate (St + CS80 μ m + PEO20min) (Fig. 5c), the PEO coating shows a thick sponge-like outer sublayer and a compact inner sublayer rich in Al and O (Table 8). It is also worth mentioning that the EDX measurements do not show the presence of oxidized iron even close to

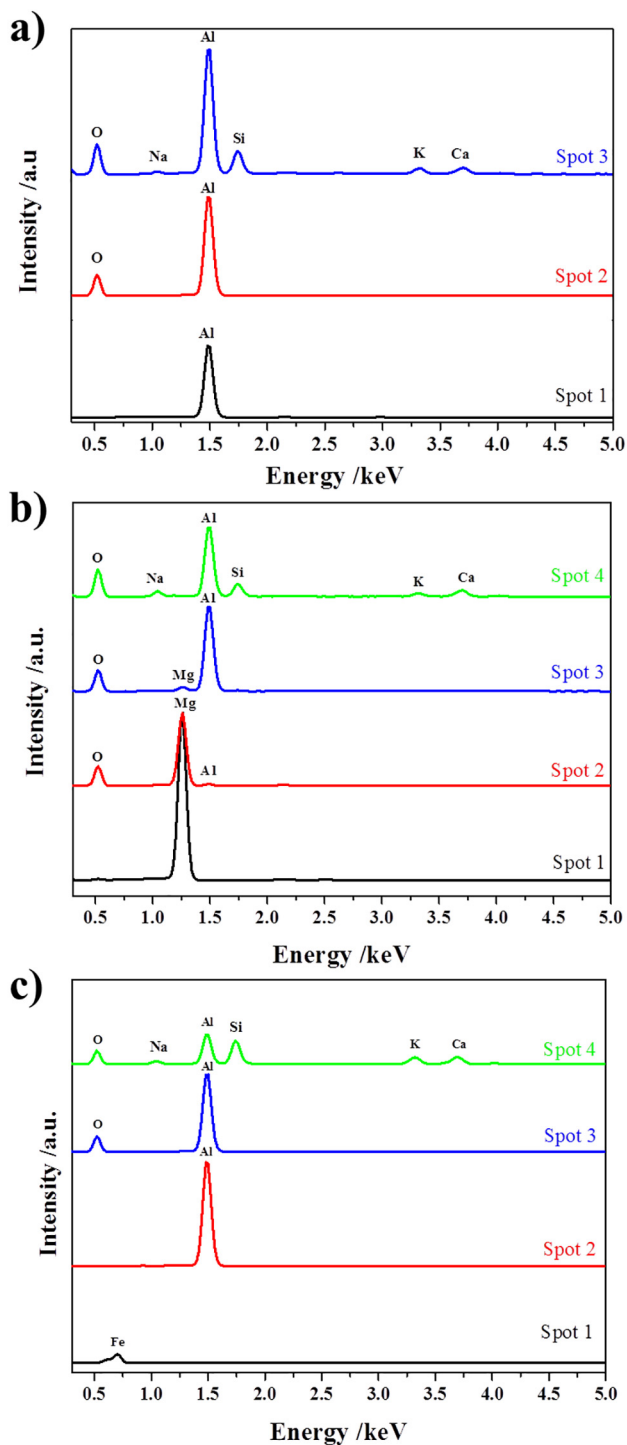


Fig. 6. EDX spectra recorded at different locations over the cross-section of the coatings grown on a) bulk Al 1050 (Al + CS0 μ m + PEO35min), b) Mg EV31 (Mg + CS66 μ m + PEO20min) and c) S235 steel substrate (St + CS80 μ m + PEO20min). Location of the different spots is defined in the SEM cross-section micrographs in Fig. 5.

the steel interface.

XRD analyses of the processed samples point out the presence of Al as well as crystalline α - and η -alumina peaks (Fig. 7). The Al peaks originate from the aluminium substrate or from the cold-sprayed aluminium coating. The presence of α - and η -alumina is usual for PEO oxide layers grown on aluminium. The transition from the “arc” to the “soft” sparking regime is known to be concomitant with an increase in the α -alumina proportion in the PEO layer. This is confirmed by the

Table 6

Elemental composition from EDX measurements performed at different locations over the cross-section of the processed Al1050 substrate (without cold-sprayed Al coating).

Elements	Al	O	Si	Ca	K	Na
Spot 1* (in wt%)	100	–	–	–	–	–
Spot 2 (in wt%)	57	43	–	–	–	–
Spot 3 (in wt%)	39	41	12	3	3	2

* Location of the different spots is defined in the SEM cross-section in Fig. 5a.

Table 7

Elemental composition from EDX measurements performed at different locations over the cross-section of the processed Mg EV31 substrate (with cold-sprayed Al coating).

Elements	Mg	Al	O	Si	Ca	K	Na
Spot 1* (in wt%)	100	–	–	–	–	–	–
Spot 2 (in wt%)	58	3	39	–	–	–	–
Spot 3 (in wt%)	2	54	44	–	–	–	–
Spot 4 (in wt%)	–	32	45	9	6	4	4

* Location of the different spots is defined in the SEM cross-section in Fig. 5b.

Table 8

Elemental composition from EDX measurements performed at different locations over the cross-section of the processed S235 steel substrate (with cold-sprayed Al coating).

Elements	Fe	Al	O	Si	Ca	K	Na
Spot 1* (in wt%)	100	–	–	–	–	–	–
Spot 2 (in wt%)	–	100	–	–	–	–	–
Spot 3 (in wt%)	–	56	44	–	–	–	–
Spot 4 (in wt%)	–	27	42	16	6	6	3

* Location of the different spots is defined in the SEM cross-section in Fig. 5c.

relative increase in the intensity of the α -alumina peaks with the processing time compared to the intensity of the η -alumina peaks. For the magnesium substrate with a pre-deposited aluminium coating (Fig. 7b), XRD patterns also show the presence of magnesium oxide (MgO) and forsterite (Mg₂SiO₄) peaks after 20 min processing time. It definitively confirms that the oxidation of the magnesium substrate takes place after the complete oxidation of the pre-deposited aluminium coating. Their low peak intensity is due to the fact that the MgO- and Mg₂SiO₄-containing sublayer is located beneath the thick aluminium oxide outer sublayer as observed in Fig. 5b. Interestingly, by using a duplex treatment involving cold-spray and PEO processes on a magnesium substrate, this result also demonstrates the possibility to produce a composite ceramic-based multilayer on a lightweight metal. Finally, for the steel substrate on which an aluminium pre-coating was sprayed, XRD patterns in Fig. 7c only show the presence of Al peaks as well as crystalline α - and η -alumina peaks. For longer PEO processing time, although growth of the PEO coating stops, the relative intensity of the α -alumina peaks seems to increase compared to the intensity of the η -alumina peaks. This suggests the gradual transformation of the η -alumina into α -alumina for longer PEO processing time. This point needs however further detailed investigations. In addition, Fig. 7c also confirms the absence of oxidized iron through the PEO coating.

4. Discussion

The discussion hereafter focuses on the influence of the porosity on the PEO process of aluminium. Particularly, a descriptive mechanism is proposed to explain the role played by the porosities through a pre-deposited aluminium coating on the subsequent growth of a PEO oxide layer. Indeed, results have shown that growth kinetic of PEO oxide layers is greatly enhanced (by a factor up to 3) when applied to cold-

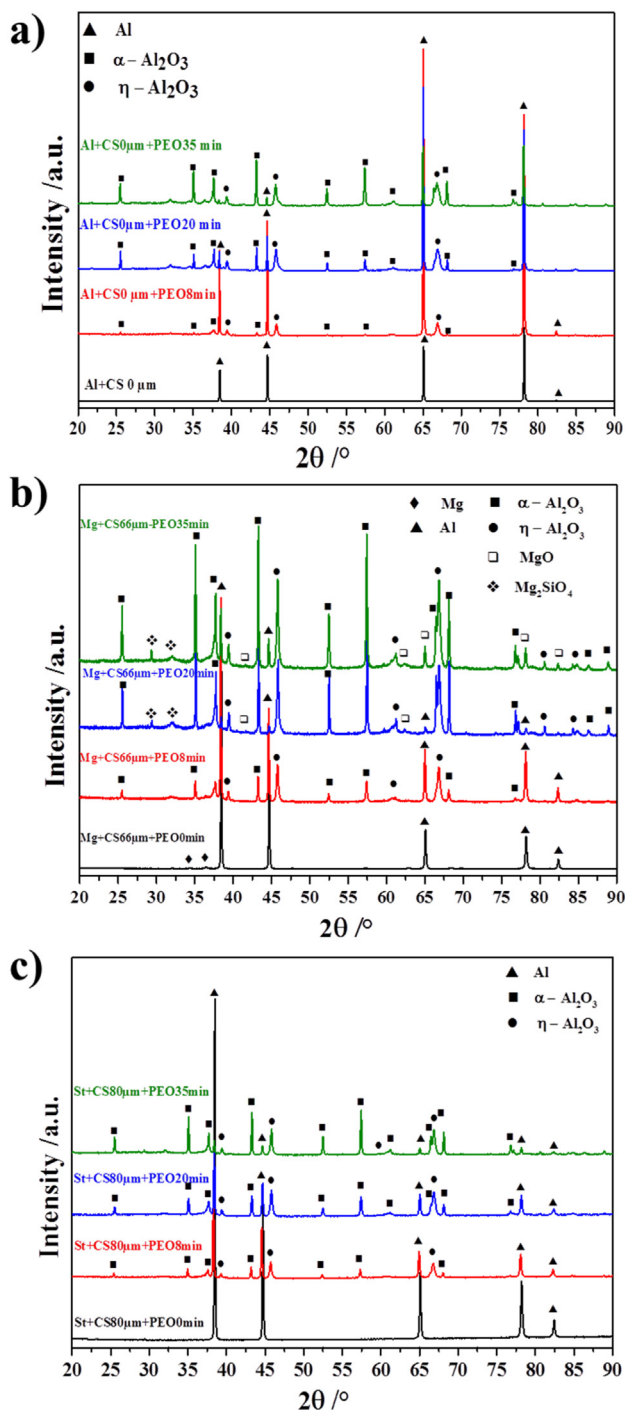


Fig. 7. XRD patterns (using Bragg-Brentano geometry) of the coatings synthesized using cold-spray and PEO treatments at different processing time (0, 8, 20 and 35 min) for a) Bulk Al 1050 substrate, b) Mg EV31 substrate and c) S235 steel substrate. Reference name of each sample is given in Table 4.

sprayed aluminium coatings compared with a bulk aluminium substrate. At the same time, results also show that the cold-sprayed aluminium coatings exhibit a high level of porosity throughout their thickness (see Fig. 3). This is particularly obvious in the cross-sectional SEM view of a steel substrate covered with a cold-sprayed aluminium coating ($80 \pm 15 \mu\text{m}$ in thickness) that was then shortly PEO processed (for 8 min processing time) (Fig. 8). Large and extended pores up to $50 \mu\text{m}$ in length are observed through the pre-deposited aluminium coating.

In complement to these SEM observations, X-ray micro-computed

tomography (μCT) measurements were also carried out to characterize these porosities in both the cold-sprayed aluminium coatings and the grown PEO oxide layers. Fig. 9 shows the μCT visualizations of pores into the PEO coating elaborated on a cold-spray coated steel substrate (St + CS190 μm + PEO35min). The associated schema in Fig. 9 allows localizing the μCT probed volume. The PEO outer sublayer consists in small numerous pores while the cold-sprayed aluminium coating exhibits fewer but larger pores. The size of pores into the PEO oxide layer is $< 1.5 \mu\text{m}$ in length, which is the detection limit of the μCT equipment ($< 3.38 \times 10^{-9} \text{mm}^3$ in volume). For the cold-sprayed coating, the length path of the detected porosities varies between 10s and 100 s of μm while the average volume ranges between 10^{-8} and 10^{-5}mm^3 . Interestingly, and contrary to observations performed on cross-sectional SEM micrographs, the μCT visualizations in Fig. 9 evidence the presence of interconnected pores through the cold-sprayed aluminium coating forming a network of large porosities. At the beginning of the PEO process, when the sample is immersed into the electrolyte, it would be reasonable to expect that the presence of such open porosities allow the electrolyte to fill in the porosities and deeply penetrate into the cold-sprayed aluminium coating.

The EDX element maps in Fig. 8 confirm this statement since elements from the electrolyte, especially Si and O, are detected into the porosities of the pre-deposited aluminium coating. These elements are found far advanced from the front line of the aluminium oxidation. For these advanced sites, it suggests that conversion of aluminium into alumina has already started. This is confirmed in Fig. 10 where oxidized regions ahead from the PEO oxidation front line are observed. Interestingly, these oxidized regions clearly exhibit the same shape and size than the porosities detected by μCT through the cold-sprayed aluminium coatings.

Based on these observations, a growth mechanism of PEO coating in porous aluminium is schematically depicted in Fig. 11 and described hereafter. Before applying the current to the electrodes, the sample is immersed in the electrolyte. This electrolyte penetrates into the connected porosities of the cold-sprayed aluminium layer. When applying the current, and during the first seconds of treatment, the voltage increases rapidly due to the growth a thin insulating oxide layer over the processed surface. In the case of the sprayed coatings that exhibit open porosities, breakdown value appears at higher voltage than for the bulk aluminium substrate (see Fig. 2) due to higher specific surface. Indeed, accumulated charges throughout the insulating layer that are needed to reach the dielectric breakdown voltage remain higher with a higher specific surface. As the PEO process continues, the “arc” regime takes place first and arcs appear over the processed surface. Strong arcs ignite but, in the case of the sprayed aluminium coatings, they turn earlier into tiny or even not visible micro-discharges whose behaviour is comparable to the inner D-type micro-discharges appearing inside the PEO coating during the “soft” regime [2,12,30]. On this point, although the high level of porosity through the cold-sprayed aluminium coating seems to be responsible, it remains that further investigations are needed to better understand the earlier occurrence of the “soft” regime in the case of a duplex treatment (see Fig. 2). Once the “soft” regime is established, a sponge-like phase enriched in elements from the electrolyte grows at the top-surface of the PEO coatings. This can explain that, after just ten minutes of PEO treatment, a well-developed sponge-like structure is observed at the top surface of the duplex coating. In contrast, for the bulk aluminium, this sponge like structure grows later, after about 20 min (see Fig. 3). Inner micro-discharges that appear inside porosities of the pre-deposited aluminium coating gradually convert the surrounding aluminium into alumina. Thus, the growth front of the PEO oxide layer extends not only vertically as observed for the bulk aluminium but also laterally. As the process progresses, the porosities are gradually filled with aluminium oxide trapping elements from the electrolyte inside the inner dense PEO oxide sublayer. This explains the presence of such elements, mainly Si, throughout the overall PEO coatings (see Fig. 8). In contrast, for the PEO process of the

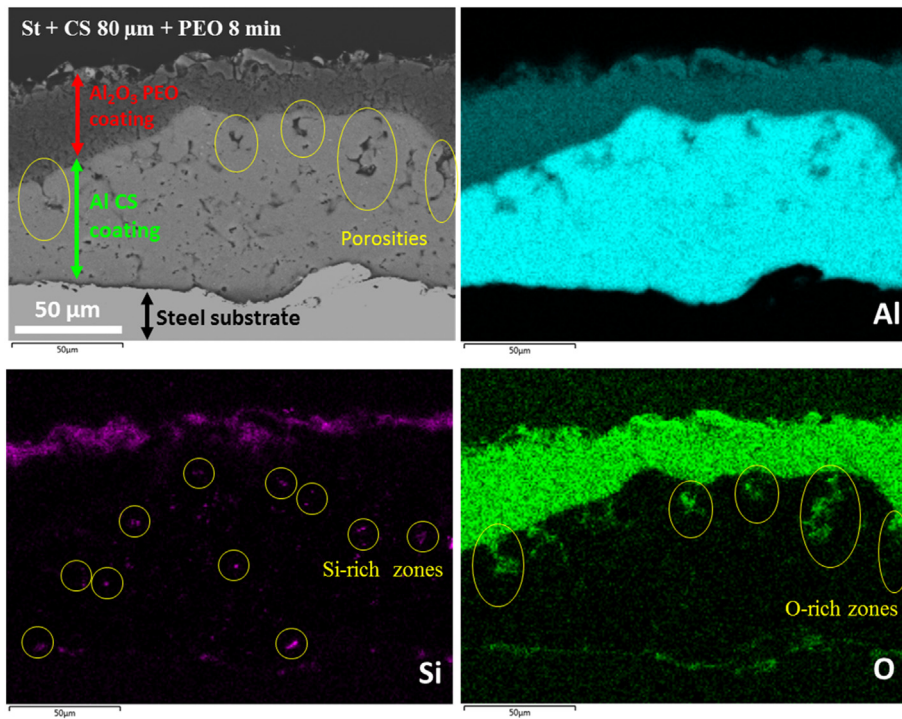


Fig. 8. Cross-sections SEM micrographs and corresponding EDX element maps (Al, Si and O) of a PEO coating grown on a pre-deposited steel substrate (St + CS80µm + PEO8min).

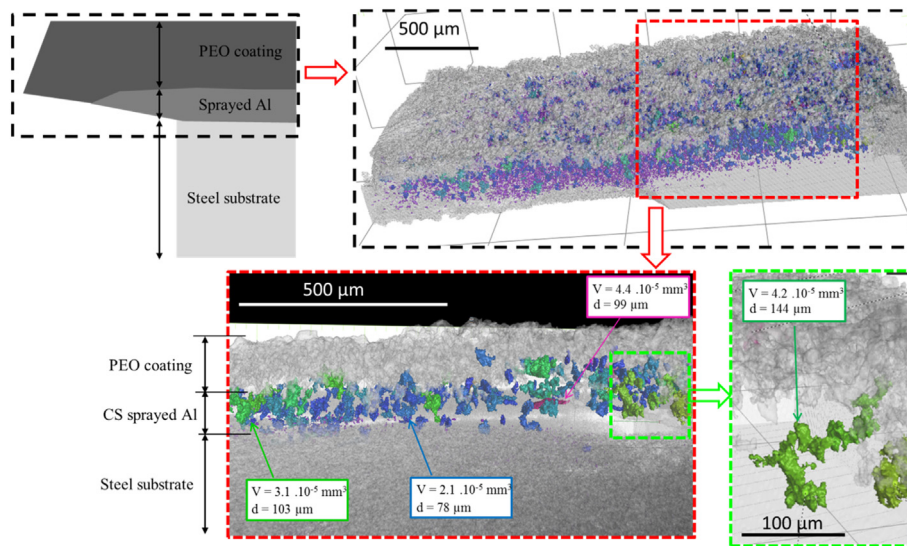


Fig. 9. X-ray micro-tomography images of a PEO coating grown on a steel substrate (St + CS190µm + PEO35min). V is the volume of porosities. d is the path length of the porosities.

bulk aluminium, the inner oxide sublayer is depleted in such elements. Finally, for the duplex treatments, the oxidized areas that consist in advanced fronts of oxidation overlap with the adjacent ones forming a thicker PEO coating compared to those observed for the PEO process of bulk aluminium.

5. Conclusions

The feasibility of duplex surface treatments involving cold-spray (CS) and plasma electrolytic oxidation (PEO) techniques was investigated. For this purpose, cold-sprayed aluminium coatings with various thicknesses were pre-deposited on magnesium and steel substrates and they were then PEO processed during various processing

time. Results clearly demonstrate the possibility to grow an alumina PEO coating on magnesium and steel substrates cold-sprayed with porous aluminium. Compared to conventional PEO treatments performed on bulk aluminium substrates, growth kinetic of the PEO oxide layer is greatly enhanced by using a duplex treatment. While porosities in the cold-sprayed coatings are generally undesired, they seem here to have a very positive effect on the PEO growth kinetics. A descriptive growth mechanism was proposed. Such a duplex treatment offers new opportunities to protect surface of magnesium alloys and ferrous metals for which direct PEO process remains tricky and even not possible. Further investigations are now needed to study the properties of such duplex coatings such as wear resistance and corrosion resistance.

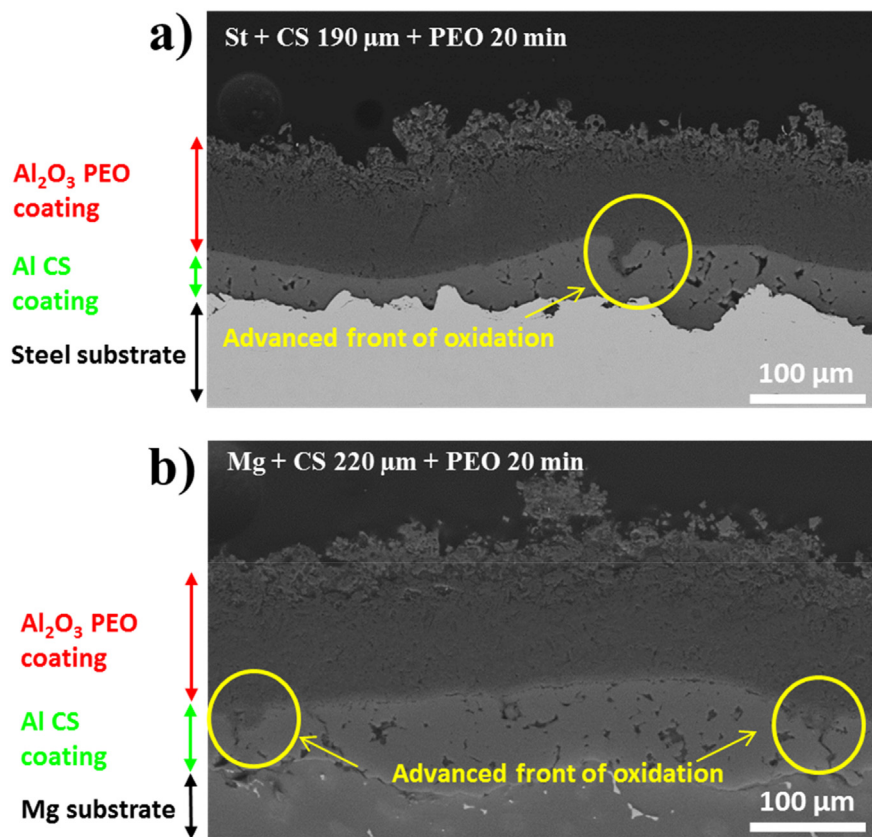


Fig. 10. Cross-section SEM micrographs of the cold-sprayed and PEO processed samples (for 20 min) for **a)** a steel substrate with 190 μm cold sprayed Al coating and **b)** a Mg substrate with 220 μm cold-sprayed Al coating. Yellow rings indicate advanced fronts of the oxidation. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

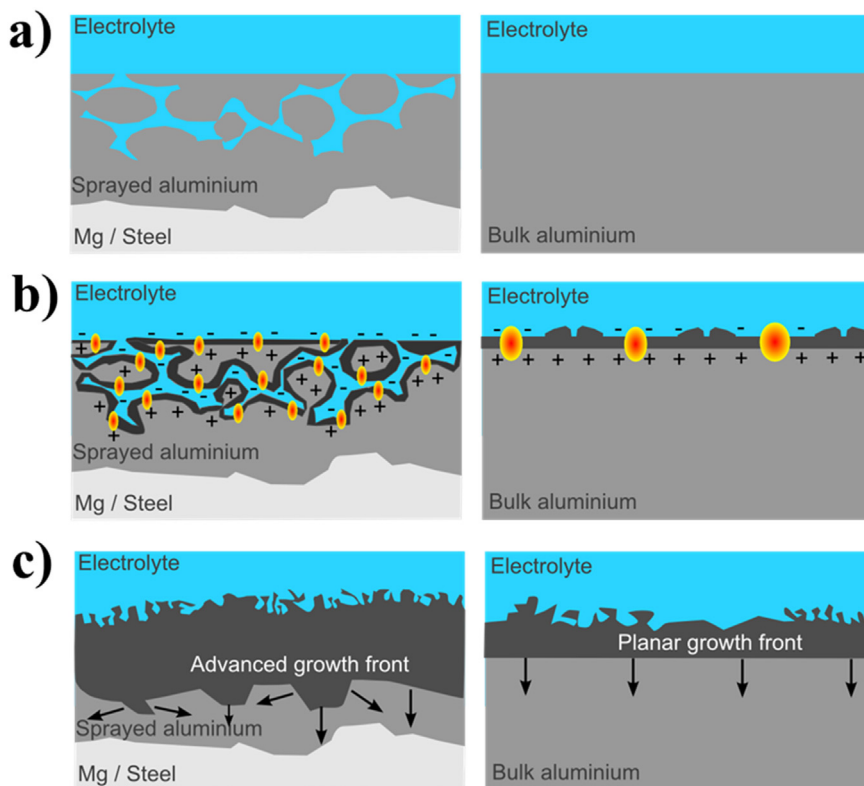


Fig. 11. Schematics of the influence of the porosities inside a cold-sprayed aluminium coating on the growth of a PEO oxide layer, **a)** before applying the current to the electrodes, **b)** during the first minutes of the PEO process and **c)** after longer PEO processing time.

CRedit authorship contribution statement

J. Martin: Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Writing - original draft, Supervision, Writing - review & editing. **K. Akoda:** Investigation, Formal analysis, Writing - review & editing. **V. Ntomprougkidis:** Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing. **O. Ferry:** Formal analysis, Writing - review & editing. **A. Maizeray:** Writing - original draft, Writing - review & editing. **A. Bastien:** Formal analysis, Writing - review & editing. **P. Brenot:** Conceptualization, Supervision, Writing - review & editing. **G. Ezo'o:** Conceptualization, Supervision, Writing - review & editing. **G. Henrion:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing - review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare no competing financial interests.

Acknowledgments

- This work was supported by the French Government through the programme “Investissements d’avenir” operated by the French National Research Agency (ANR) and referenced to as ANR-11-LABX-0008-01 (‘LabEx DAMAS’).
- This work was also partly supported by ICÉEL Carnot Institute through the project “SOPRODSYSE”
- The authors would like to acknowledge contributions of the following:
 - Mr. P. Boulet and the competence cluster on X-ray diffraction (CC-X_γ) at Institut Jean Lamour for providing advices in XRD measurements and analyses.
 - Mrs. S. Mathieu and the competence cluster on electron microscopy (CC 3 M) at Institut Jean Lamour for providing advices in SEM observations and EDX analyses.

Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author,

J. Martin, upon reasonable request.

Authorship statement

The submission of the manuscript has been approved by all co-authors.

References

- [1] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhaezai, P. Hamghalam, N. Valizade, Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications, *J. Magnesium Alloy*. 5 (2017) 74–132.
- [2] Y.L. Cheng, J. Cao, M. Mao, H. Xie, P. Skeldon, Key factors determining the development of two morphologies of plasma electrolytic coatings on an Al-Cu-Li alloy in aluminate electrolytes, *Surf. Coat. Technol.* 291 (2016) 239–249.
- [3] Y.L. Cheng, J. Cao, Z. Peng, Q. Wang, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Wear resistant coatings formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 453–466.
- [4] A. Mathis, E. Rocca, D. Veys-Renaux, J. Tardelli, Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential, *Electrochim. Acta* 202 (2016) 253–261.
- [5] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 73–93.
- [6] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, Electrolytic plasma technology: science and engineering - an overview, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8746–8760.
- [7] J.A. Curran, T.W. Clyne, Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 168–176.
- [8] J.A. Curran, H. Kalkanci, Y. Magurova, T.W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8683–8687.
- [9] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompson, Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1987–1994.
- [10] F. Monfort, A. Berkani, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte, *Corros. Sci.* 49 (2007) 672–693.
- [11] V. Dehnavi, X.Y. Liu, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, S. Rohani, Phase transformation in plasma electrolytic oxidation on 6061 aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 251 (2014) 106–114.
- [12] J. Martin, A. Nominé, V. Ntomprougkidis, S. Migot, S. Bruyère, F. Soldera, T. Belmonte, G. Henrion, Formation of a metastable nanostructured mullite during plasma electrolytic oxidation of aluminium in “soft” regime condition, *Mater. Design* 180 (2019) 107977.
- [13] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) 2110–2120.
- [14] 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, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 105203.
- [15] J. Jovović, S. Stojadinović, N.M. Šišović, N. Konjević, Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* 113 (2012) 1928–1937.
- [16] S. Stojadinović, J. Jovović, M. Petković, R. Vasilčić, N. Konjević, Investigation of plasma electrolytic oxidation on valve metals by means of molecular spectroscopy – a review, *RSC Adv.* 4 (2014) 25759–25789.
- [17] T.W. Clyne, S.C. Troughton, A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, *Int. Mater. Rev.* 64 (2019) 127–162.
- [18] F. Simchen, M. Sieber, T. Lampke, Electrolyte influence on ignition of plasma electrolytic oxidation processes on light metals, *Surf. Coat. Technol.* 315 (2017) 205–213.
- [19] E. Matykina, R. Arrabal, F. Monfort, P. Skeldon, G.E. Thompson, Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2830–2839.
- [20] X. Lu, M. Moledano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K.U. Kainer, M.L. Zheludkevich, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – a review, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 1165–1182.
- [21] B.S. Lou, Y.Y. Lin, C.M. Tseng, Y.C. Lu, J.G. Duh, J.W. Lee, Plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31 magnesium alloys with Si₃N₄ nanoparticles additives, *Surf. Coat. Technol.* 332 (2017) 358–367.
- [22] X. Tu, C. Miao, Y. Zhang, Y. Xu, J. Li, Plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy AZ31B in electrolyte containing Al₂O₃ sol as additives, *Materials* 11 (2018) 1618–1629.
- [23] J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwiec, T. Belmonte, Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 221 (2013) 70–76.
- [24] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, X.Y. Liu, S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behaviour, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 100–107.
- [25] V. Dehnavi, B.L. Luan, X.Y. Liu, D.W. Shoesmith, S. Rohani, Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminium under unipolar pulsed DC mode, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 91–99.
- [26] V. Ntomprougkidis, J. Martin, A. Nominé, G. Henrion, Sequential run of the PEO process with various pulsed bipolar current waveforms, *Surf. Coat. Technol.* 374 (2019) 713–724.
- [27] F. Jaspard-Mecuson, 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, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8677–8682.
- [28] A.B. Rogov, A. Yerokhin, A. Matthews, The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminium: phenomenological concepts of the “soft sparking” mode, *Langmuir* 33 (2017) 11059–11069.
- [29] D.S. Tsai, G.W. Chen, C.C. Chou, Probe the micro arc softening phenomenon with pulse transient analysis in plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 357 (2019) 235–243.
- [30] J. Martin, A. Nominé, F. Brochard, J.L. Briançon, C. Noël, T. Belmonte, T. Czerwiec, G. Henrion, Delay in micro-discharges appearance during PEO of Al: evidence of a mechanism of charge accumulation at the electrolyte /oxide interface, *Appl. Surf. Sci.* 410 (2017) 29–41.
- [31] J. Dou, Y. Chen, H. Yu, C. Chen, Research status, of magnesium alloys by micro-arc oxidation: a review, *Surf. Eng.* 33 (2017) 731–738.
- [32] M. Toorani, M. Aliofkhaezai, Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment, *Surf. Interface* 14 (2019) 262–295.
- [33] U. Malayoglu, K.C. Tekin, S. Shrestha, Influence of post-treatment on the corrosion resistance of PEO coated AM50B and AM60B Mg alloys, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1793–1798.
- [34] M. Sun, A. Matthews, A. Yerokhin, Plasma electrolytic oxidation coatings on cp-Mg with cerium nitrate and benzotriazole immersion post-treatments, *Surf. Coat. Technol.* 344 (2018) 330–341.
- [35] M. Moledano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 145–154.
- [36] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electro-Chemical Deposition*, Wiley, New-York, 1998.
- [37] L. Rama Krishna, G. Poshal, A. Jyothirmayi, G. Sundararajan, Compositionally modulated CGDS + MAO duplex coatings for corrosion protection of AZ91 magnesium alloy, *J. Alloys Comp.* 578 (2013) 355–361.
- [38] O. Tazegul, F. Muhaffel, O. Meydanoglu, M. Baydogan, E. Sabri Kayali, H. Cimenoglu, Wear and corrosion characteristics of novel alumina coatings

- produced by micro arc oxidation on AZ91D magnesium alloy, Surf. Coat. Technol. 258 (2014) 168–173.
- [39] V. Champagne, D. Helfrich, The unique abilities of cold spray deposition, Int. Mater. Rev. 61 (2016) 437–455.
- [40] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao, Cold spray coating : review of material systems and future perspectives, Surf. Eng. 30 (2014) 369–395.
- [41] M.R. Rokni, S.R. Nutt, C.A. Widener, V.K. Champagne, R.H. Hrabec, Review of relationship between particle deformation coating microstructure, and properties in high pressure cold spray, J. Therm. Spray Technol. 26 (2017) 1308–1355.

