



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole Doctorale : **Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique**

Institut Jean Lamour

Département **Chimie et Physique des Solides et des Surfaces****THESE**

Soutenue le 15 juillet 2020

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : physique de plasmas et applications

par

Vitalios NTOMPROUGKIDIS

Étude de l'interaction micro-décharge / surface métallique pour une meilleure compréhension des mécanismes de croissance lors du procédé PEO

Résumé étendu en français**Jury**

Rapporteurs	ARURAUULT Laurent	Professeur, CIRIMAT, Université de Toulouse
	LAVISSE Luc	Maître de conférence, HdR, ICB, Université de Bourgogne
Examineurs	CHAMPEAUX Corinne	Professeure, IRCER, Université de Limoges
	BESLAND Marie-Paule	Directrice de recherche, IMN, Université de Nantes
	VEYS-RENAUX Delphine	Maître de conférences HdR, Université de Lorraine
Directeur de thèse	HENRION Gérard	Directeur de recherche, IJL, Université de Lorraine
Co-directeur	MARTIN Julien	Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine

Préambule

Ce document résume, en français, le mémoire de thèse rédigé en anglais. Pour des raisons de cohérence et faciliter les renvois au texte d'origine, nous avons choisi de conserver les numérotations des figures, des tableaux et des références identiques à celles du document initial. La structure principale en chapitres du document d'origine est reprise dans ce résumé étendu.

Introduction générale

Les structures légères ont toujours été d'un intérêt particulier pour l'industrie manufacturière, notamment dans les domaines de l'aéronautique et de l'automobile. Aujourd'hui, plus que jamais, la nécessité de réduire le poids, et par conséquent la consommation de carburant et les émissions de gaz à effet de serre, impose la mise en œuvre d'alliages métalliques légers, tels que l'aluminium, le titane et le magnésium. Lorsqu'ils sont exposés aux conditions atmosphériques, notamment au contact de l'oxygène, ces matériaux forment une fine couche d'oxyde qui les protège de la corrosion. Dans leur forme pure, ils présentent des propriétés anticorrosion relativement bonnes. Toutefois, pour améliorer les propriétés mécaniques, on ajoute généralement à ces métaux légers des éléments d'alliage qui, à leur tour, dégradent leur résistance à la corrosion. En effet, l'incorporation de ces éléments d'alliage dans la matrice d'aluminium crée des défauts qui agissent comme des centres de nucléation de la corrosion. Ainsi, dans le but de combiner de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion en surface, des traitements de surface sont généralement appliqués afin de produire des revêtements protecteurs sur les alliages d'aluminium, de magnésium et de titane.

Depuis des décennies, des procédés d'anodisation (anodisation acide ou dure) sont utilisés pour produire des revêtements céramiques d'oxyde protecteur sur des alliages à base d'Al, de Mg et de Ti. Cela conduit à une amélioration significative de la résistance à la corrosion, mais à des changements limités des propriétés mécaniques. En outre, les technologies d'anodisation classiques posent de graves problèmes d'environnement et de santé car, dans la plupart des cas, elles impliquent l'utilisation de composés cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) (acides, borates, métaux lourds et chrome hexavalent), qui sont désormais interdits par les réglementations internationales, européennes en particulier [1, 2]. Bien que les traitements de surface en phase gazeuse, tels que le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), puissent permettre de surmonter ce problème, leur application est limitée à petite échelle et ne peut pas satisfaire les besoins de l'industrie dans le traitement de grandes surfaces. Il est donc nécessaire de trouver un procédé alternatif conforme aux réglementations européennes et aux exigences de l'industrie moderne.

L'oxydation par plasma électrolytique (PEO₁) peut apporter une solution aux problèmes susmentionnés. Le PEO est un procédé d'ingénierie de surface adapté aux métaux légers (Al, Mg, Ti) et à leurs alliages pour former des revêtements céramiques protecteurs [3]. Il est historiquement lié à l'anodisation car il présente des similitudes avec les installations expérimentales, telles que l'environnement de traitement liquide (électrolyte) et l'application d'un potentiel électrique entre deux électrodes, dont l'une est l'élément traité. Cependant, des différences majeures séparent l'anodisation conventionnelle du procédé PEO. Tout d'abord, le traitement PEO est effectué dans des électrolytes alcalins dilués, exempts de substances toxiques et de composés CMR, qui répondent aux récentes réglementations de l'UE concernant la santé et l'environnement. Deuxièmement, le procédé PEO fonctionne avec une tension et une densité de courant beaucoup plus élevées (respectivement des centaines de volts et des dizaines d'ampères par décimètre carré) que l'anodisation, ce qui permet un taux de croissance plus élevé ($\sim 100 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) des revêtements finaux dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs centaines de micromètres. En outre, l'application d'une haute tension entraîne des phénomènes de rupture diélectrique de la couche d'oxyde en croissance et l'apparition de micro-décharges (MD) sur la surface traitée qui favorisent la croissance du revêtement. Par conséquent, la croissance de l'oxyde se produit dans des conditions de plasma fortement hors équilibre.

Cette thèse vise à une meilleure compréhension des processus physico-chimiques qui gouvernent le procédé et contrôlent la croissance des couches PEO.

Chapitre I : état de l'art

Le procédé PEO peut fonctionner sous différentes conditions d'alimentation électrique. Historiquement, le mode potentiostatique DC était appliqué [10, 14]. Il est vite apparu qu'une tension constante entraîne à terme l'extinction des décharges, car l'épaisseur du revêtement augmente et, par conséquent, son impédance également, conduisant à l'arrêt progressif du procédé [14]. Pour pallier ce problème, il est courant actuellement d'utiliser le mode galvanostatique dans lequel le courant est régulé à une certaine valeur, la tension étant par conséquent ainsi constamment ajustée. Ces dernières années, les modes alternatifs et bipolaires pulsés sont privilégiés car ils permettent un meilleur contrôle du processus et se traduisent par une amélioration des revêtements produits [3].

Parmi les nombreux paramètres qui influent sur le fonctionnement du procédé PEO et les propriétés des couches d'oxyde qui en résultent (géométrie de l'installation, nature du matériau traité, composition et concentration de l'électrolyte), les paramètres électriques appliqués jouent un rôle crucial [19, 27-34]. En général, le PEO est associé à des micro-décharges dont le nombre et la taille diminuent progressivement avec le temps de traitement, ce qui entraîne leur intensification, une forte émission acoustique et une augmentation de la tension anodique et, par conséquent, des

¹ PEO pour *plasma electrolytic oxidation* est le terme couramment employé dans la littérature scientifique. Nous conserverons cet acronyme tout au long de ce résumé étendu.

effets néfastes sur le revêtement produit. Cependant, lors du fonctionnement en mode de courant bipolaire pulsé (PBC), il a été constaté que l'ajustement approprié de la forme d'onde appliquée, et plus particulièrement un choix judicieux du rapport entre les quantités de charges positives et négatives ($RCQ=Q_p/Q_n$), peut induire des changements drastiques du processus, conduisant au désormais bien établi « régime doux » (« soft regime » en anglais). Dans ces conditions, le processus devient plus doux car il subit une baisse significative de la tension anodique (fig. I-9), ainsi que de l'émission acoustique. De plus, la taille des micro-décharges et leur émission lumineuse sont réduites [19, 35].

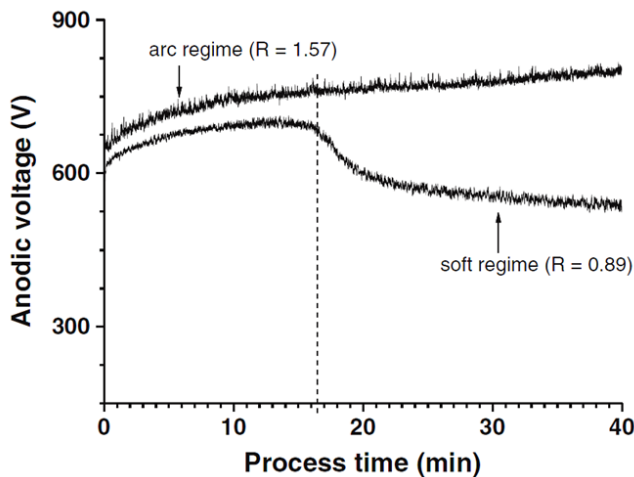


Figure I-9 : Variation de l'amplitude de la tension anodique au cours du temps de procédé pour deux régimes électriques appliqués : $RCQ = 1,57$ et $RCQ = 0,89$ [35].

Du point de vue du revêtement résultant, les couches d'oxyde produites par PEO présentent une épaisseur et une dureté supérieures et une meilleure adhérence au substrat que les couches anodisées. De plus, la phase d'oxyde bien cristallisée offre une meilleure résistance thermique, à l'usure et à la corrosion. En outre, lorsqu'ils sont utilisés dans des conditions de régime « doux », les revêtements produits présentent une structure compacte et dense, avec une porosité réduite et une épaisseur totale encore plus élevée.

Toutefois, et contrairement aux processus d'anodisation classiques, l'un des inconvénients de l'oxydation en plasma électrolytique reste la connaissance limitée des mécanismes fondamentaux qui régissent le procédé. Bien que les phénomènes de décharge aient été observés pour la première fois il y a plus d'un siècle par Sluginov, ils ont été systématiquement étudiés au cours des années 1960 et 1970, principalement par des équipes de recherche de l'ex-URSS. Ces dernières années, l'intérêt pour le traitement de PEO n'a cessé de croître et de grands efforts ont été faits pour comprendre et fournir un modèle descriptif des mécanismes de croissance. Cependant, son application industrielle plus large est encore limitée en raison de la forte consommation d'énergie et du manque de compréhension de l'interrelation entre les conditions de traitement, les caractéristiques de décharge et la microstructure du revêtement qui en résulte.

Cette thèse vise à contribuer à une meilleure compréhension des réactions physico-chimiques et des mécanismes de croissance qui régissent le processus. Pour ce faire, les approches expérimentales

adoptées ont consisté principalement à étudier le comportement et les propriétés des micro-décharges par rapport aux paramètres électriques appliqués afin de les corrélérer avec les revêtements d'oxyde résultants et de fournir un modèle descriptif du processus.

Chapitre II : considérations expérimentales

Le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse est une installation assez conventionnelle d'oxydation micro-arc, telle que représentée sur la figure II-1.

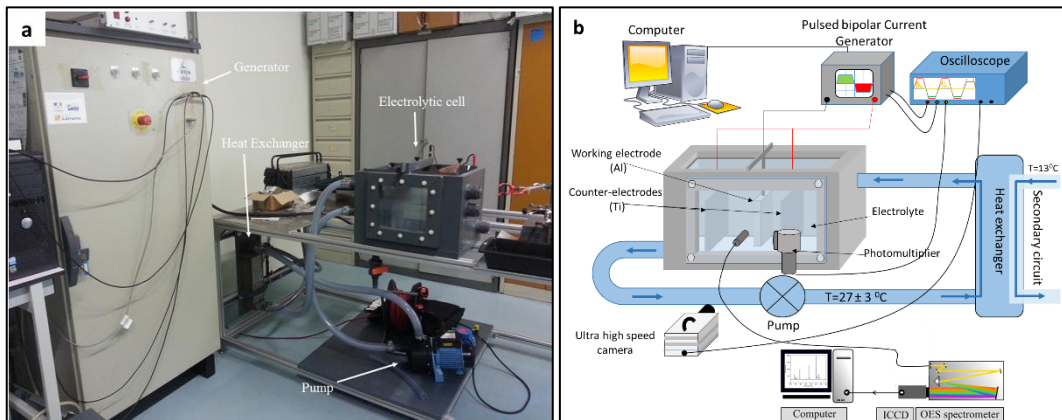


Figure II-1 : a) Photographie de l'ensemble du dispositif expérimental. b) Représentation schématique des différents éléments.

La spécificité de cette installation réside dans le choix d'utiliser un générateur de courant bipolaire pulsé pour alimenter les électrodes. Ce générateur permet de contrôler la forme d'onde du courant et en particulier les quantités de charges anodiques (Q_p) et cathodiques (Q_n) délivrées au système (fig. II-2).

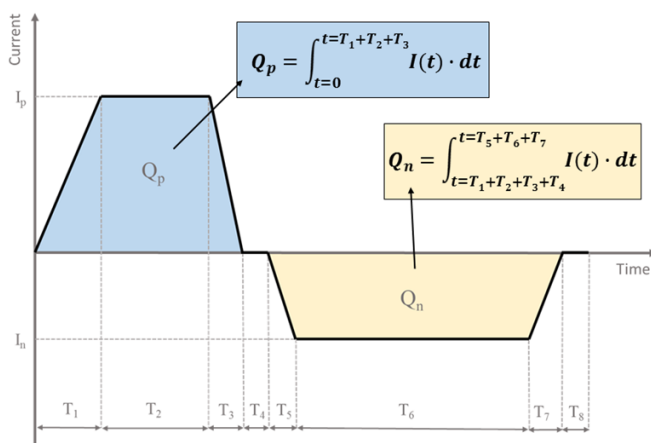


Figure II-2 : Représentation schématique de la forme d'onde du courant imposé

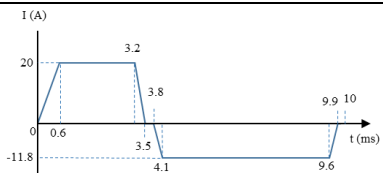
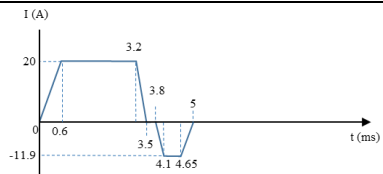
Le procédé et les micro-décharges sont caractérisés au moyen de mesures électriques et optiques. Ces dernières sont réalisées par spectroscopie d'émission optique résolue en temps, photométrie et par imagerie vidéo rapide. Les pièces traitées sont caractérisées par microscopie électronique à balayage (SEM-EDX), à transmission (TEM-STEM) et par diffraction des rayons X (XRD et GIXRD).

Les matériaux concernés par cette étude sont principalement des alliages d'aluminium Al 1050 et Al 2024. L'électrolyte de base utilisé est composé d'hydroxyde de potassium ($[KOH] = 0,018 \text{ mol.L}^{-1}$) et de silicate de sodium ($[Na_2SiO_3] = 0,014 \text{ mol.L}^{-1}$).

Chapitre III : PEO en traitement séquentiels

Ainsi que rappelé en introduction et au chapitre I, des travaux antérieurs ont mis en évidence que le rapport RCQ des quantités de charges anodiques et cathodiques imposées au système pouvait considérablement modifier le procédé, et en particulier le comportement des micro-décharges et, par conséquent, les propriétés des couches d'oxyde élaborées dans ces conditions [19, 20, 35]. Nous nous sommes alors intéressés à l'effet sur le procédé des modifications, en cours de traitement, de la valeur de RCQ . Il s'est agi alors de déterminer les facteurs ayant un rôle clé sur tous les aspects du procédé (caractéristiques des micro-décharges, propriétés des couches, cinétiques de croissance). L'idée principale a consisté à mener des expériences avec deux jeux de paramètres électriques différents, passant instantanément de l'un à l'autre au cours du procédé. Deux conditions électriques extrêmes ont été délibérément sélectionnées (tableau III-1). Une qui conduit à des conditions d'arcs électriques intenses (régime « d'arc », $RCQ = 6$), et une optimale qui favorise la transition vers le régime « doux » ($RCQ = 0,9$). Les traitements séquencés ont été réalisés en appliquant un premier jeu de paramètres électriques ($RCQ = 6$ ou $RCQ = 0,9$) pendant 20 minutes puis le second jeu (resp. $RCQ = 0,9$ ou $RCQ = 6$) pendant 30 minutes. A des fins de comparaison, des traitements de référence mono-séquence ont été réalisés pendant 20 et 50 minutes.

Tableau III-1 : paramètres électriques utilisés au cours de cette étude.

RCQ	Q _p (mC)	Q _n (mC)	Forme d'onde du courant
0,9	61	68,4	
6	61	10,4	

Etablissement du régime « doux » et retard d'apparition des micro-décharges

Les mesures électriques et optiques ont permis de suivre l'évolution de la tension et de l'émission lumineuse (présence et intensité des micro-décharges) selon les conditions des différentes séquences. Plusieurs résultats essentiels ont été démontrés. Tout d'abord, la réponse immédiate du système aux changements électriques traduite par un saut, positif ou négatif selon les cas, de la tension anodique simultanément au changement de séquence. Il a pu être noté également que, après

le changement de séquence, le système tend à se stabiliser vers l'état qu'il aurait eu en régime mono-séquence dans les conditions de la dernière séquence appliquée (fig. III-1). Ces résultats mettent également en évidence une transition vers le régime « doux » plus précoce en régimes séquencés. On note que le régime « doux » n'est pas atteint pour une séquence $RCQ = 0,9 \rightarrow RCQ = 6$.

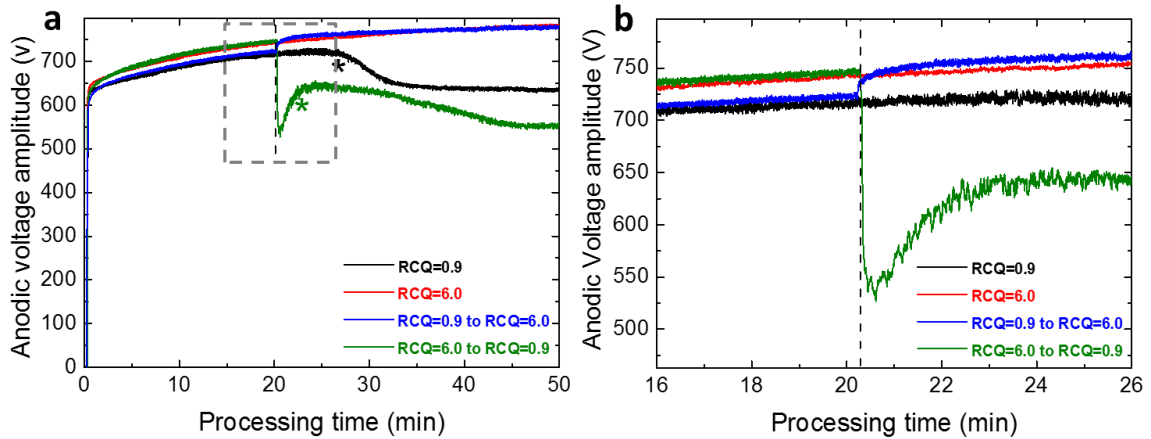


Figure III-1 : (a) évolution temporelle de l'amplitude de la tension anodique pour différentes conditions de traitement mono-séquence ou bi-séquence. (b) agrandissement au moment du changement de séquence. La ligne en pointillés indique le changement de paramètres électriques ($t = 20$ min). Les étoiles (*) indiquent le début de transition vers le régime « doux »

De même, l'évolution du retard à l'apparition des micro-décharges présente un comportement similaire selon les séquences imposées, à savoir une brusque variation positive ou négative lors du changement de séquence, puis une tendance à converger vers les valeurs obtenues en régime mono-séquence de la dernière séquence correspondante (fig. III-4).

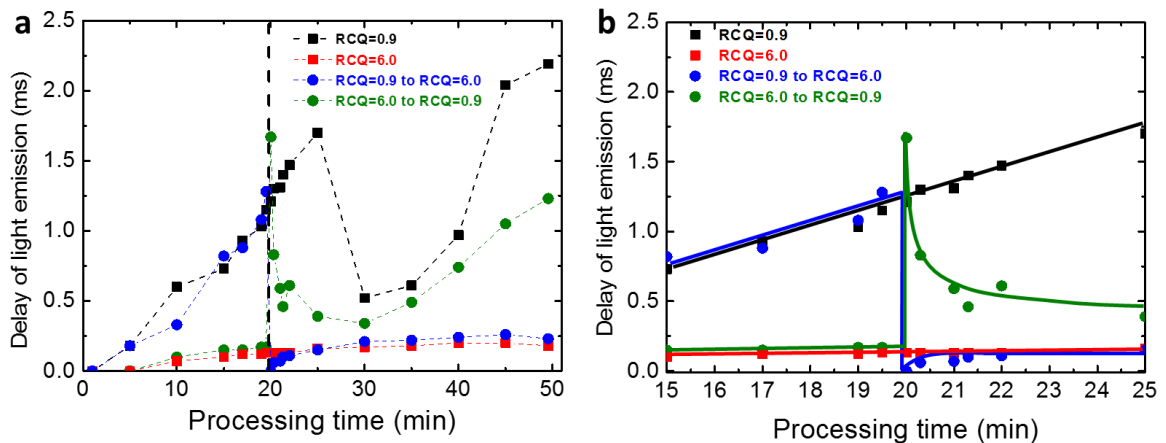


Figure III-4 : (a) évolution temporelle du retard d'apparition des micro-décharges pour différentes conditions de traitement mono-séquence ou bi-séquence. (b) agrandissement au moment du changement de séquence. La ligne en pointillés indique le changement de paramètres électriques ($t = 20$ min).

Caractérisation des couches d'oxyde en régime séquencé

Les caractérisations ex-situ des couches élaborées ont montré que, quelles que soient les conditions électriques (traitements de référence ou traitements séquencés), la morphologie des couches est similaire à ce qui est observé habituellement pour les traitements PEO à savoir une fine couche barrière à l'interface avec le métal, une couche interne épaisse plus ou moins dense et une couche externe très poreuse. Toutefois, les résultats ont mis en évidence l'effet des traitements séquencés sur la morphologie, la microstructure et la structure cristallographique des couches. Il a en particulier été montré qu'un traitement séquencé commençant avec une forte valeur de RCQ ($RCQ = 6$) suivi d'une séquence à RCQ plus faible ($RCQ = 0,9$) entraîne une croissance rapide dans un premier temps, puis un mécanisme de "réparation" au cours de la deuxième séquence, qui permet de remplir les cavités et d'améliorer considérablement le revêtement produit, en augmentant l'épaisseur totale (jusqu'à $\sim 40\%$) tout en maintenant une structure compacte et dense de la couche d'oxyde (fig. III-9). De même, le taux de porosité est essentiellement gouverné par les paramètres de la seconde séquence. Enfin, une étude sur la consommation énergétique spécifique de ces traitements PEO a été menée. Il a été démontré qu'il est possible d'augmenter l'efficacité du processus en optimisant la combinaison des conditions RCQ qui interviennent dans le traitement séquentiel. En particulier, dans le cas d'une transition d'un niveau élevé ($RCQ = 6,0$) à un niveau plus faible ($RCQ = 0,9$), il a été démontré qu'une diminution significative ($\sim 35\%$ par rapport à un traitement de référence à $RCQ = 0,9$ seul) de la consommation d'énergie spécifique peut être obtenue (tableau III-2).

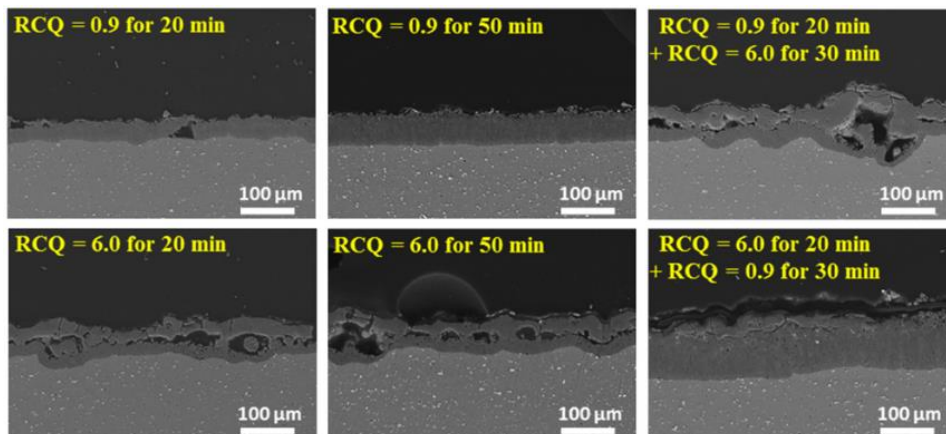


Figure III-9 : micrographies MEB de coupes transverses des échantillons traités dans les différentes conditions de cette étude.

Tableau III-2. Epaisseur moyenne, taux de porosité, apparition du régime « doux » et consommation énergétique spécifique pour les traitements PEO de référence et séquencés

	Séquence 1 de 0 à 20 min	Séquence 2 20 à 50 min	t_{SR}^* (min) (± 1 min)	Epaisseur ($\pm 5 \mu\text{m}$)	Vitesse de croissance moyenne ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Porosité ($\pm 3 \%$)	Consommation énergie spécifique ($\pm 1 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)
Références	RCQ = 0.9	-	-	35	1.75	7	12
	RCQ = 6.0	-	-	53	2.65	15	13
	RCQ = 0.9	RCQ = 0.9	32	62	1.24	3	17
	RCQ = 6.0	RCQ = 6.0	-	70	1.4	13	25
Séquencés	RCQ = 0.9	RCQ = 6.0	-	76	1.52	12	15
	RCQ = 6.0	RCQ = 0.9	21	109	2.18	5	11

* t_{SR} = Temps d'apparition du régime "doux"

Mécanisme d'accumulation de charges

Les résultats expérimentaux concernant le comportement des micro-décharges ont pu être expliqués à partir de la dynamique de la double couche électrique (EDL) qui s'établit dès que l'échantillon est immergé dans l'électrolyte et polarisé. Ainsi, l'établissement de cette double couche est fortement influencé par les charges accumulées à l'interface oxyde/électrolyte. Ces charges sont essentiellement des anions (OH^-) ou des cations (H^+). Ainsi, les anions (resp. cations) s'accumulent à la surface de l'électrode en polarisation anodique (resp. cathodique) et se relaxent lors de l'alternance cathodique (resp. anodique) suivante. Toutefois, les quantités de charges accumulées et celles relaxées dépendent des paramètres électriques du courant imposé, et plus particulièrement de l'amplitude et de la durée des courants anodiques et cathodiques. Ainsi, pour des durées d'alternance cathodique courts (cas $RCQ = 6$) les charges accumulées en alternance anodique ne sont pas toutes relaxées lors de l'alternance cathodique suivante. Il en résulte une augmentation des charges anodiques et par conséquent une augmentation plus rapide du champ électrique et donc un claquage diélectrique plus précoce conduisant à un retard d'amorçage réduit. Un raisonnement similaire peut être conduit pour les valeurs de RCQ faibles (durées cathodiques longues). Ces mécanismes d'accumulation de charge sont synthétisés sur la figure III-13.

Par ailleurs, les résultats ont montré que les traitements séquencés avaient également un effet significatif sur la morphologie des couches comparativement aux traitement en une seule séquence. Ainsi, les traitements qui démarrent avec une valeur de RCQ élevée connaissent une croissance rapide dès les premiers instants du traitement et les couches présentent de larges cavités. Au moment de la transition vers un régime RCQ faible, le régime « doux » qui s'établit instantanément contribue à boucher les cavités via des micro-décharges de "type D" telles que rapportées par Cheng

et al. [64, 104]. A l'inverse, la transition $RCQ = 0,9 \rightarrow RCQ = 6$ a un effet très néfaste sur la morphologie des couches. La couche d'oxyde compacte élaborée lors des 20 premières minutes de traitement à $RCQ = 0,9$ subit dès lors les intenses décharges du régime « d'arc » ($RCQ = 6$) qui créent alors des défauts et de larges cavités dans la couche (fig. III-9 et fig. III-13).

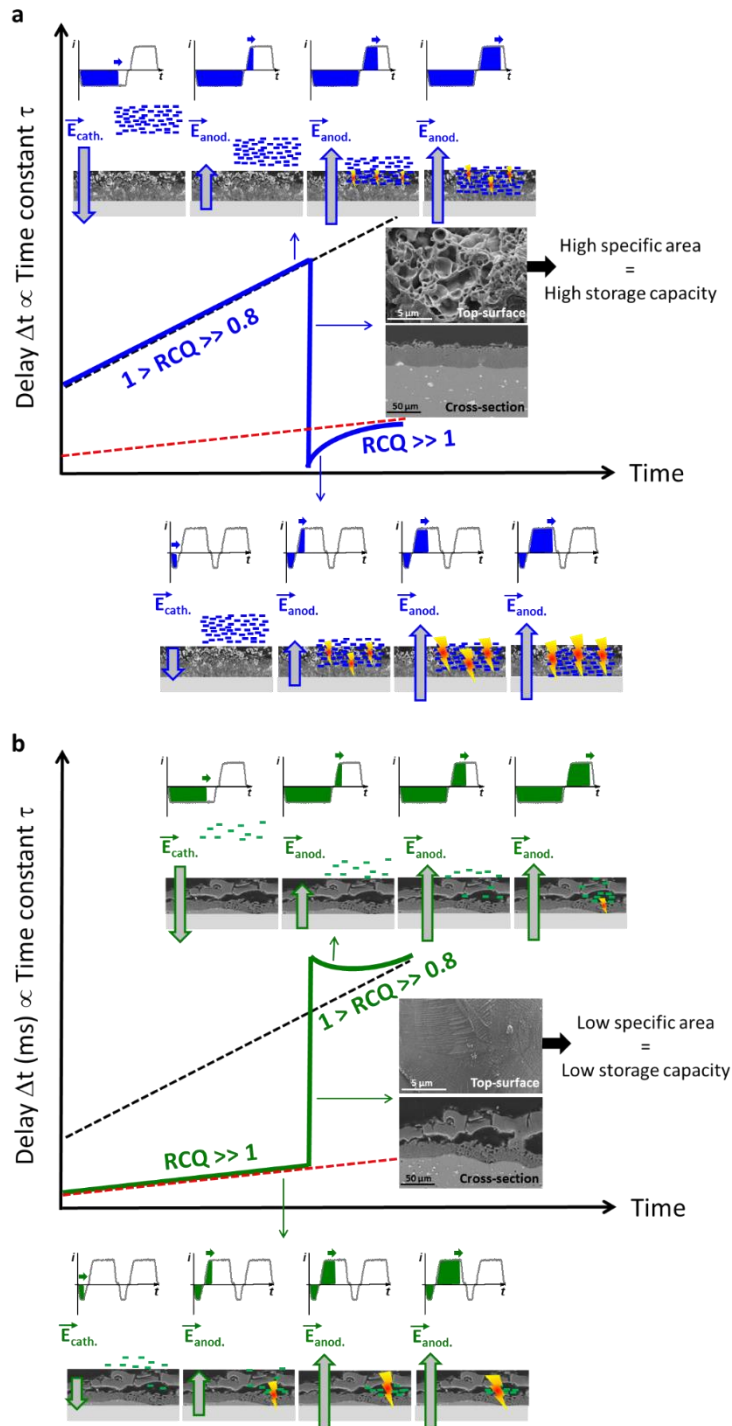


Figure III-13 : modèle schématique des effets des traitements séquencés sur les caractéristiques des micro-décharges et sur la morphologie des couches d'oxydes. Considération au moment du changement de séquence électrique. a) pour une transition $RCQ = 0,9 \rightarrow RCQ = 6$ (en bleu) et b) pour une transition $RCQ = 6 \rightarrow RCQ = 0,9$ (en vert).

Chapitre IV : compréhension du régime « doux »

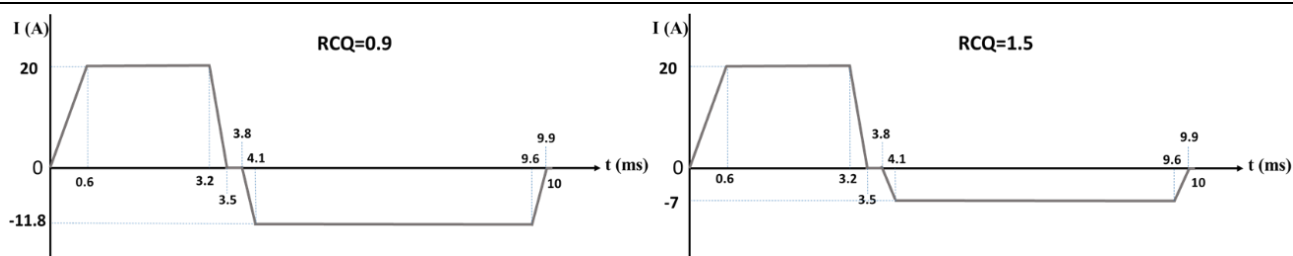
Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes des micro-décharges, principalement pendant le régime « doux », et est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à une étude comparative de traitements PEO réalisés sur deux type d'alliage d'aluminium (aluminium pur (Al 1050) et dopé au cuivre (Al 2024)) dans deux électrolytes différents dont les compositions et grandeurs caractéristiques sont données dans le tableau IV-1. Les paramètres électriques utilisés sont donnés dans le tableau IV-2. La deuxième partie se concentre sur les interactions entre les micro-décharges et leur environnement. Cette question est principalement abordée au moyen d'enregistrements par caméra vidéo à haute fréquence d'acquisition qui permettent de suivre simultanément les événements de décharge et la dynamique des bulles de gaz situées à proximité de la surface de l'échantillon traité. Cette approche indirecte nous permet de tirer des conclusions sur la nature des micro-décharges, à travers leur effet sur la dynamique des bulles de gaz.

Tableau IV-1. Nature, composition et propriétés physico-chimiques des électrolytes utilisés.

	[KOH]	[Na ₂ SiO ₃]	[Na ₆ P ₆ O ₁₈]	pH	Conductivity σ
Electrolyte 1	1 g/L [0.018 mol/L]	1,65 g/L [0.014 mol/L]	-	12.5	2,8 mS/cm
Electrolyte 2	-	2 g/L [0.016 mol/L]	10 g/L [0.016 mol/L]	11.3	6,5 mS/cm

Table IV-2. Formes d'onde du courant utilisées au cours de cette étude.

RCQ	Q _p (mC)	I _p (A)	T _p (ms)	Q _n (mC)	I _n (A)	T _n (ms)	f (Hz)
0,9	61	20	3,5	68,4	-11,7	6,1	100
1,5	61	20	3,5	40,7	-7	6,1	100



Effet de l'électrolyte sur le procédé

L'idée de cette étude était de modifier la teneur en espèces actives (anions, cations) qui, par des mécanismes d'accumulation de charges à la surface modifient les propriétés des micro-décharges et les mécanismes de croissance des couches. L'influence de la composition de l'électrolyte sur le comportement électrique du procédé est reporté sur la figure IV-1 qui met en évidence les points suivants :

- l'augmentation de la teneur en ions dans la solution, et donc de la conductivité, conduit à un abaissement de la tension de claquage et de la tension anodique d'environ 20 à 25 % ;
- la transition du régime « d'arcs » au régime « doux » semble plutôt affecté par la nature de l'alliage que par la composition de l'électrolyte. On note toutefois que après la transition « arcs » → « doux », la tension anodique décroît continuellement jusqu'à la fin du traitement (50 min dans le cas présent) sans se stabiliser ;
- la tension anodique après la transition est réduite de 50% dans le cas d'un électrolyte riche (électrolyte 2) par rapport à un électrolyte moins riche en anions et cations ;
- la tension cathodique est peu affectée par la composition de l'électrolyte, ni par la nature de l'alliage.

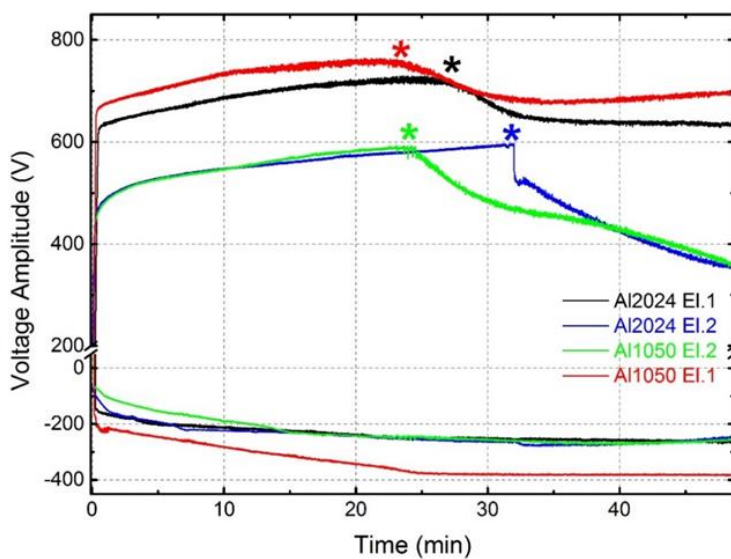


Figure IV-1 : évolution des courants anodique et cathodique pour les deux alliages et les deux compositions d'électrolyte détaillées dans le tableau IV-2. L'étoile indique le début de la transition entre les régimes « arcs » et « doux ».

Effet de l'électrolyte sur les couches d'oxyde

Dans le cas de l'électrolyte 2, plus concentré, une croissance homogène et plus rapide a été observée. Ceci s'explique par une concentration plus élevée en espèces anioniques et cationiques favorisant le développement des micro-décharges de manière plus homogène à la surface des pièces. De même cette plus forte concentration de charges a pour conséquence soit une augmentation de la densité surfacique des décharges, soit des décharges à plus longue durée de vie. Dans les deux cas, l'énergie apportée par les décharges contribuant à la croissance, il en résulte une croissance accélérée.

Effet de la nature de l'alliage sur les caractéristiques des micro-décharges

Des mesures par spectroscopie d'émission résolues en temps ont montré une émission lumineuse inhabituelle selon la nature de l'alliage utilisé. Tout d'abord, la présence d'un fond continu. Si une telle émission est courante en PEO, l'évolution de cette émission continue est très fortement dépendante de la nature de l'alliage utilisé. En effet, alors que pour un alliage de type Al 2024 cette émission continue disparaît progressivement au cours du traitement, elle persiste dans le cas d'un

alliage Al 1050 avec une disparition totale des raies d'émission atomiques et moléculaires dans ce dernier cas (fig. IV-5, IV-6).

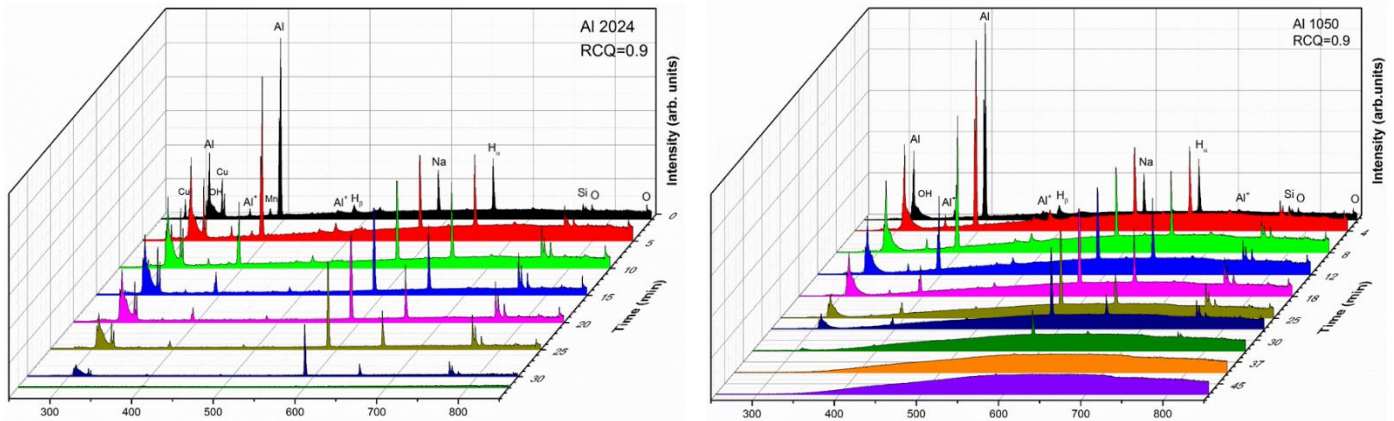


Figure IV-5, IV-6 : évolution du spectre d'émission optique au cours d'un traitement PEO dans l'électrolyte 1 en condition de régime « doux » pour un échantillon Al 2024 (à gauche) et un échantillon Al 1050 (à droite).

Selon de nombreux auteurs, l'origine de ce continuum d'émission serait associée à un phénomène de galvano-luminescence dû à la présence d'impureté et de défauts dans la couche d'oxyde en croissance [116-121]. L'hypothèse d'une émission de type Bremstrahlung ou de recombinaison radiative avancée par Klappiv *et al.* [24] est peu plausible dans le cas de l'alliage Al 1050. En effet, l'augmentation de l'intensité de ce continuum au cours du temps signifierait une augmentation de la densité électronique et/ou de la température électronique alors que ces grandeurs restent sensiblement constantes tout au long du procédé ainsi que nous le verrons ci-après.

De ces spectres d'émission, plusieurs grandeurs intrinsèques aux micro-décharges ont pu être étudiées. La densité électronique a été déterminée à partir de l'élargissement Stark des raies d'émission de différents atomes ou ions (H, Al, Al⁺) en utilisant les résultats de Descoedre [129]. De même, l'utilisation de tracés de Boltzmann a conduit à estimer la température électronique des micro-décharges alors que la température des espèces neutres a été déterminée à partir des spectres rotationnels du radical OH. Les résultats de ces déterminations sont reportés sur les figures IV-10, IV-12 et IV-13. On constate que la température des décharges n'évolue pas au cours du temps de traitement, de même que la densité électronique, ce qui permet de conclure que les micro-décharges sont peu influencées par l'épaisseur de la couche d'oxyde. On notera également que les températures ne sont plus mesurables dès lors que le système passe en régime « doux » pour lequel l'intensité lumineuse des décharges est trop faible pour pouvoir être exploitée. En revanche, l'existence de deux groupes de valeurs de densité électronique selon l'espèce utilisée pour la détermination semble révéler la présence de deux groupes d'électrons dans les micro-décharges, ainsi que cela a déjà été rapporté par d'autres auteurs [23, 38, 75, 76, 102, 104]. Rappelons toutefois que ces mesures sont des mesures moyennées dans le temps et sur un grand nombre de décharges et qu'une valeur moyenne des grandeurs des décharges serait plutôt attendue.

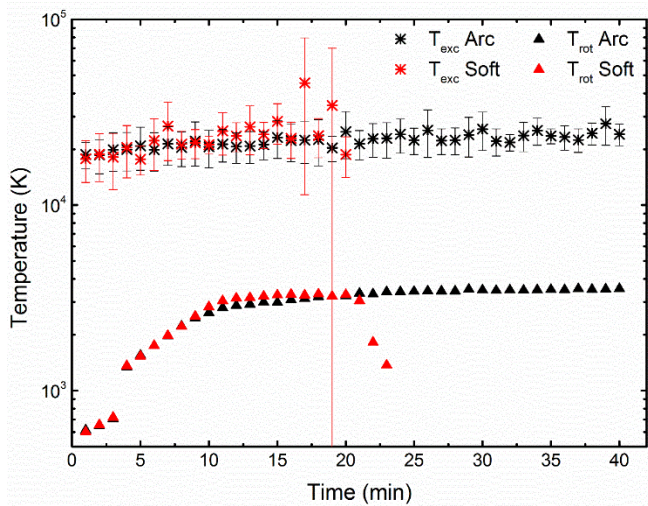


Figure IV-10 : évolution de la température électronique ($T_{exc} \approx T_e$) et de la température du gaz ($T_{rot} \approx T_{gaz}$) au cours d'un traitement PEO d'un alliage Al 2024, en régime « d'arc » et en régime « doux » dans l'électrolyte 1.

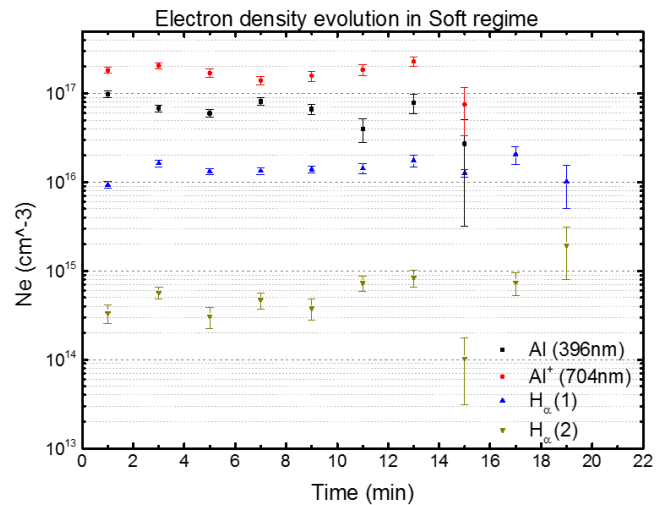
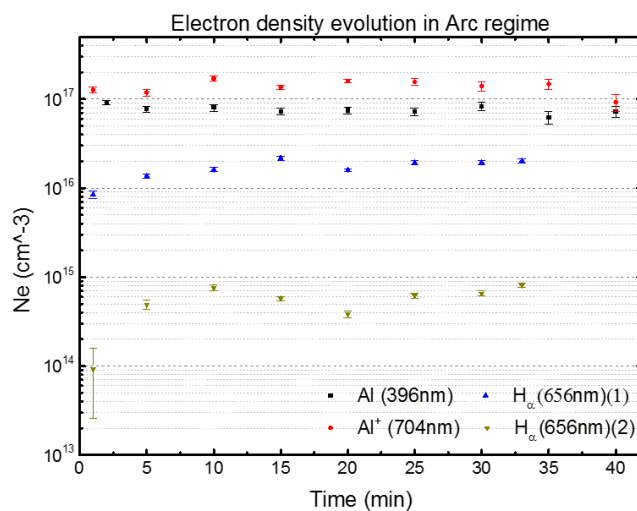


Figure IV-12, IV-13 : évolution de la densité électronique au cours d'un traitement PEO d'un alliage Al 2024, en régime « d'arc » (à gauche) et en régime « doux » (à droite) dans l'électrolyte 1.

Par ailleurs, des enregistrements vidéo rapides de la surface traitée pendant le régime « doux » ont révélé des allumages périodiques de points lumineux avec les impulsions de courant anodique, ce qui semble cohérent avec l'émission du continuum observé précédemment. Les enregistrements vidéo ont montré que ces taches lumineuses coexistent avec les micro-décharges intenses même pendant la phase des arcs et, en fait, s'amorcent plus tôt.

Enfin, en étudiant les interactions des micro-décharges avec le milieu environnant, une corrélation entre les événements de décharge et la dynamique des bulles de gaz a été établie. Cette étude indirecte a indiqué que la source des taches lumineuses, détectée pendant le régime « doux » sur l'aluminium pur, est localisée profondément à l'intérieur de la couche d'oxyde en croissance. Le mécanisme proposé suggère l'apparition de micro-décharges principalement internes (appelées de type-D [64, 104]) en régime « doux », qui alimentent le processus et permettent la poursuite de la croissance de l'oxyde.

Chapitre V : mécanismes de croissance des couches en régime « doux »

Le chapitre suivant présente le traitement PEO en régime « doux » bien établi et se concentre principalement sur la caractérisation structurale d'une microstructure particulière qui se forme pendant la transition du régime « d'arc » au régime « doux » dans la cavité « pancake ».

Les principaux résultats montrent que le début du régime « doux » est concomitant avec la formation d'un nano-composite lamellaire qui remplit progressivement la cavité de la structure du « pancake » (fig. V-6).

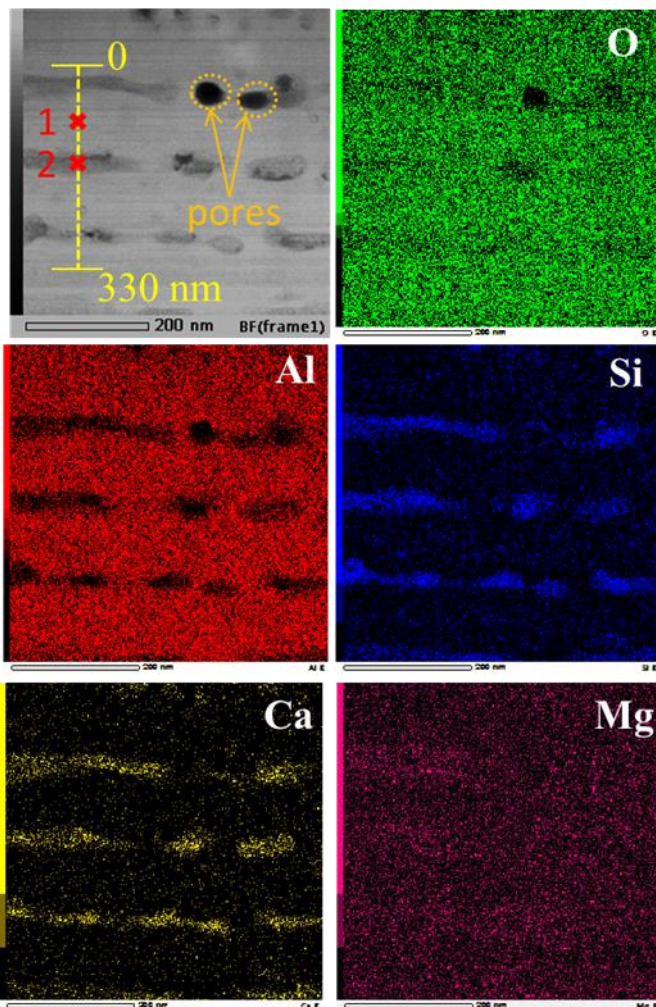


Figure V-6 : micrographie TEM en champ sombre et analyse EDX d'une structure « pancake » montrant la structure lamellaire.

Ce nano-composite est constitué de lamelles d' Al_2O_3 (≈ 90 nm d'épaisseur) qui alternent périodiquement avec des lamelles de mullite ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$) métastable 1:1 (≈ 30 nm d'épaisseur). A partir des mesures de température du gaz par spectroscopie d'émission pendant la transition vers le régime « doux », un mécanisme de croissance basé sur la voie de solidification métastable d'une fusion d'alumine enrichie en silicium est proposé à partir du diagramme de phases $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. V-12). Initialement à la température de l'électrolyte ($T_{elec} \approx 300$ K ; (1) sur la fig. V-12), le matériau subit

localement l'effet d'une micro-décharge (2). La brusque variation de température ($\approx 3 \times 10^8 \text{ K.s}^{-1}$) occasionne alors la fusion de l'alumine localement à une température supérieure à 3200 K. Du fait de la décomposition de l'électrolyte, l'alumine fondue s'enrichit en silicium provenant du bain (2) \rightarrow (3). A l'extinction de la décharge, le matériau fondu est brutalement refroidit ($\approx 3.3 \times 10^7 \text{ K.s}^{-1}$) et le processus de solidification suit une voie de non-équilibre (4). Il en résulte une séparation de phases consistant en un arrangement lamellaire à l'échelle nanométrique d'alumine pure et de lamelles de mullite 1:1.

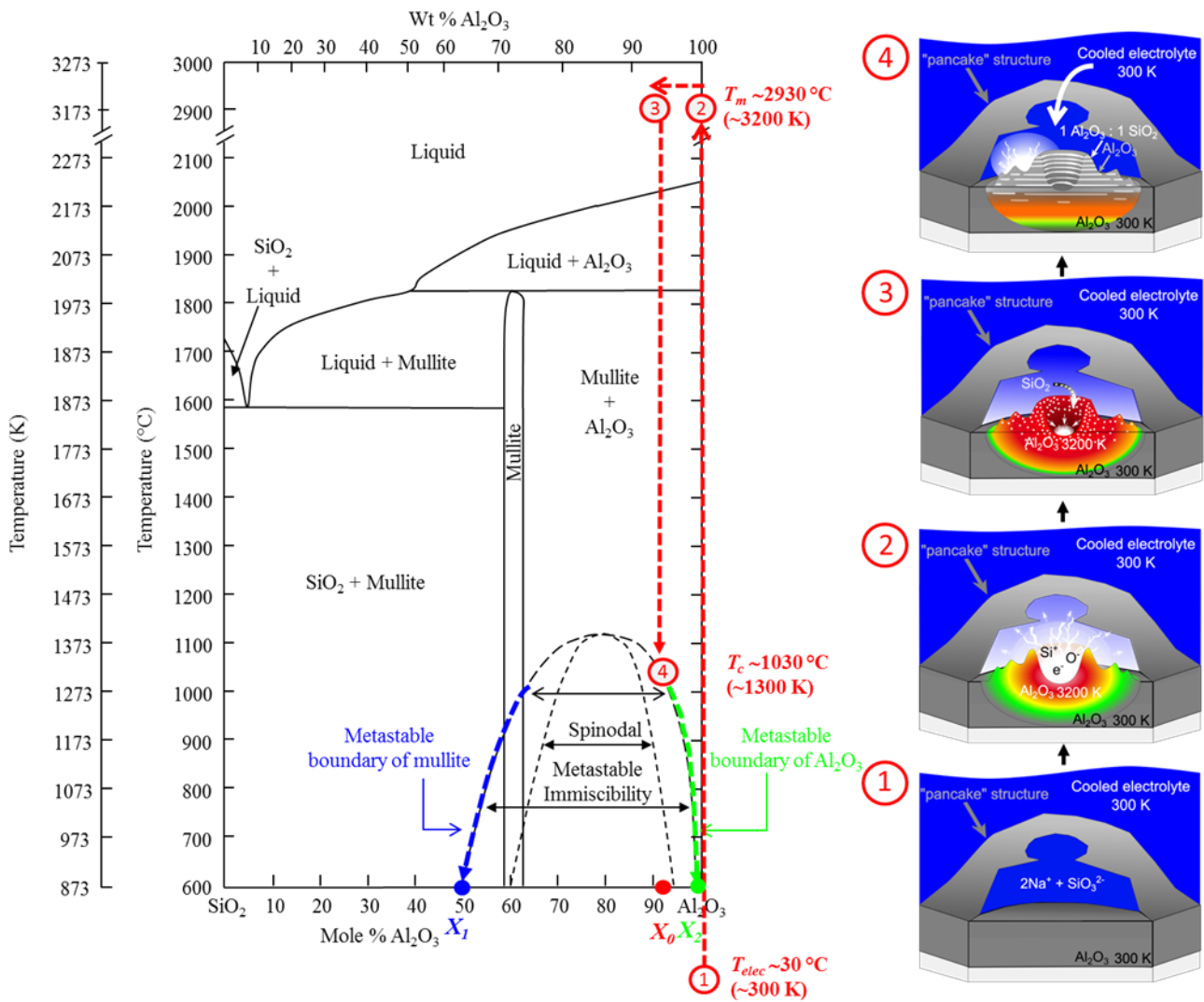


Figure V-12 : diagramme de phases du système binaire Al₂O₃-SiO₂ et représentation schématique des mécanismes de formation de la structure lamellaire à l'intérieur d'une cavité « pancake » en régime « doux » [144]. (1) décharge à l'intérieur de la cavité « pancake » associée au développement d'une onde de choc et à une augmentation brutale de température à d'environ 3200 K. (2) Fusion de l'alumine préexistante associée à l'enrichissement en silicium. (3) Refroidissement rapide à $\approx 3,3 \cdot 10^7 \text{ K.s}^{-1}$ par l'électrolyte environnant qui remplit la cavité « pancake ». (4) Formation de mullite à partir d'une transformation de phase métastable (température de solidification $\approx 1300 \text{ K}$) et génération d'une nouvelle décharge qui contribue à remplir la cavité.

Chapitre VI : nouvelles potentialités du procédé PEO

Le dernier chapitre de cette thèse se concentre sur les nouvelles opportunités potentielles du procédé PEO. Deux aspects sont principalement abordés et leur faisabilité est présentée. La première partie du chapitre est consacrée à l'étude de la production de particules d'oxyde métallique (micro- et nanoparticules) par le procédé PEO. La deuxième partie est consacrée à l'étude de la possibilité d'élaborer des revêtements protecteurs améliorés par l'utilisation d'un traitement de surface duplex faisant appel à la technique de projection à froid et au procédé PEO. Bien que l'objectif principal de ce chapitre soit d'ouvrir de nouveaux domaines pour le procédé PEO, il reste que l'examen des résultats expérimentaux permettra de mieux comprendre les mécanismes de croissance inhérents au procédé PEO.

Formation de particules métalliques.

Il est bien connu que lors des procédés d'électrolyse par plasma cathodique, des micro- et nanoparticules métalliques se forment à l'électrode polarisée négativement [163, 164]. Toutefois la formation de particules lors du procédé PEO n'a jamais été étudiée, bien que des dépôts de particules soient couramment observés dans les bains électrolytiques utilisés. L'étude de ces particules a porté sur des électrodes en aluminium (Al 1050, Al 2024) et en zirconium (Zr M5). Les traitements PEO ont été menés dans un électrolyte KOH dans des conditions de régime « doux » ($RCQ = 0,9$). Les résultats ont confirmé la formation de particules au cours du processus. La microstructure des particules a été caractérisée à différentes échelles, principalement par l'utilisation de la microscopie électronique à transmission. Quel que soit le matériau traité, les résultats montrent que les particules présentent la même morphologie, à savoir une forme sphérique creuse dont le diamètre est compris entre 100 nm et 10 μm (fig. VI-4). Elles sont constituées d'oxyde métallique poly-cristallin (η - et α - Al_2O_3 dans le cas des alliages d'aluminium et ZrO_2 monoclinique dans le cas de l'alliage de zirconium) (fig. VI-5).

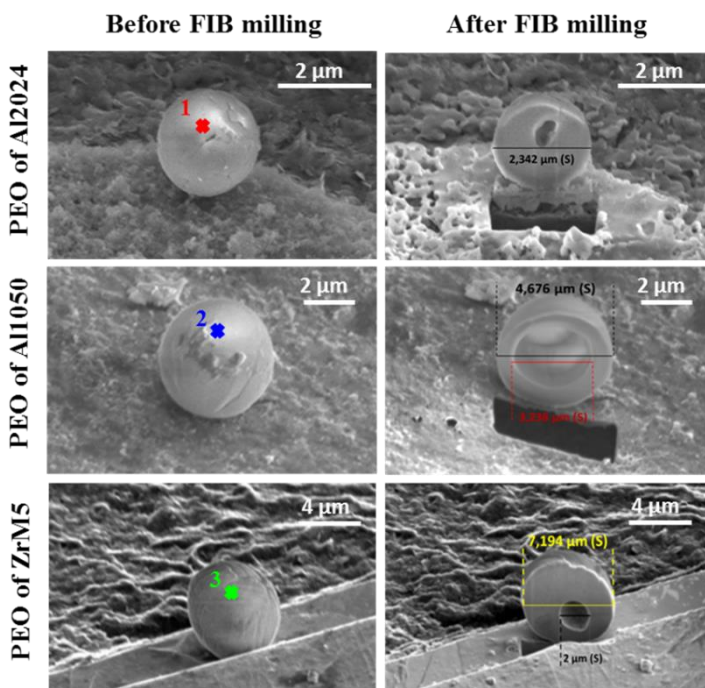


Figure VI-4 : micrographies MEB des particules formées sur Al 1050, Al 2024 et Zr M5 avant et après découpe FIB. Les analyses EDX présentées fig VI-5 ont été réalisées aux points numérotés.

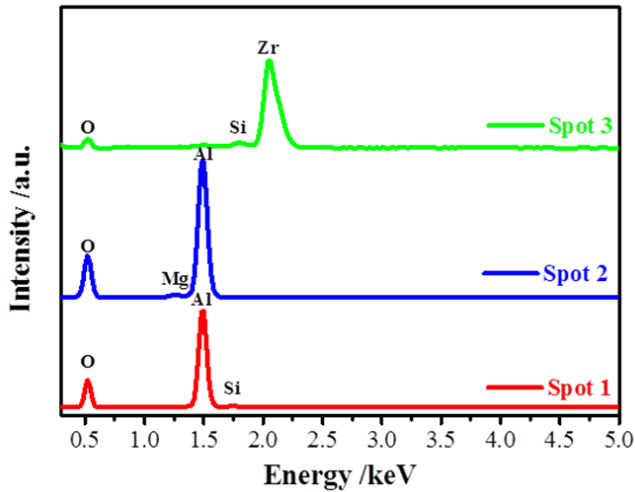


Figure VI-5 : spectres EDX enregistrés sur les particules formées sur Al 1050, Al 2024 et Zr M5. Les points de mesures sont indiqués fig. VI-4.

La microstructure des particules produites a ensuite été comparée à la microstructure des revêtements de PEO formés sur les substrats métalliques. Des similitudes ont été constatées entre la morphologie des particules et la structure typique en « pancake ». Sur cette base, un mécanisme descriptif expliquant la formation de ces particules a été proposé (fig. VI-10).

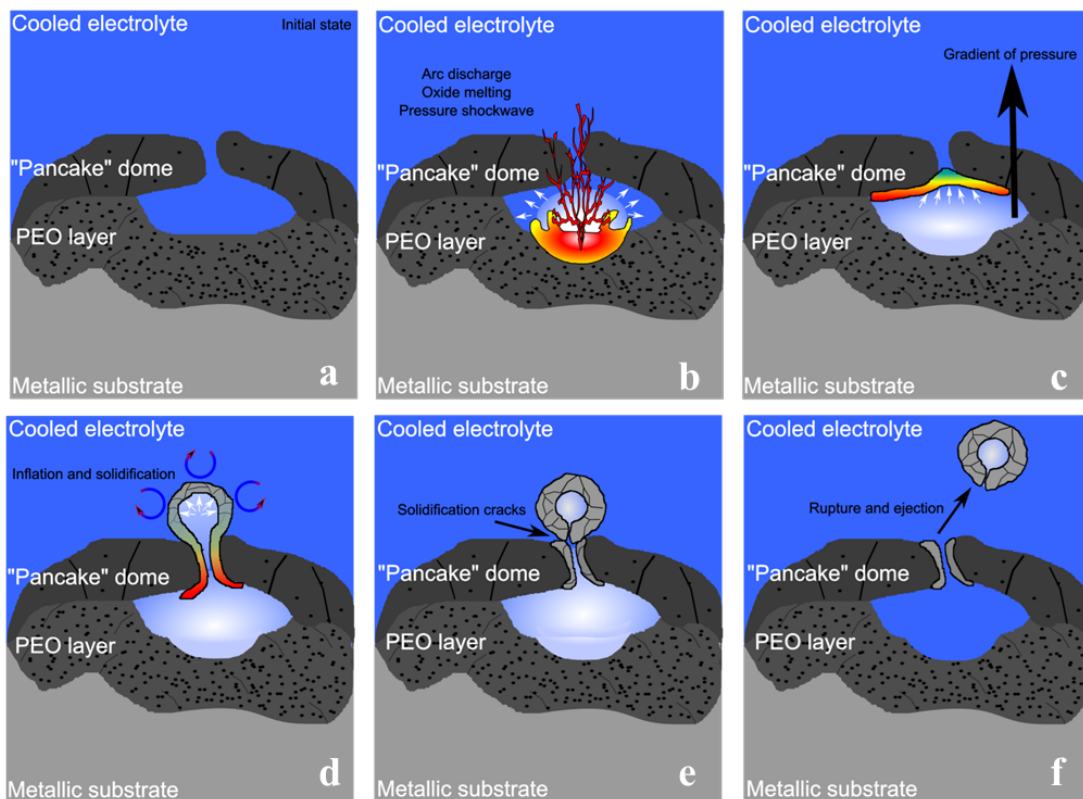


Figure VI-10 : description schématique de la formation des particules d'oxyde métallique lors du procédé PEO appliqué à des alliages métalliques.

L'ignition d'une micro-décharge à l'intérieur de la cavité « pancake » provoque une forte élévation de température qui entraîne la fusion locale de la couche d'oxyde en cours de croissance. Simultanément, une onde de choc de pression se développe et se propage, poussant l'oxyde fondu

à travers l'orifice du canal de décharge. L'oxyde fondu emprisonne un volume de gaz, créant ainsi une sphère creuse lors du refroidissement rapide de l'enveloppe extérieur de cette poche d'oxyde fondu qui est éjectée dans l'électrolyte.

Traitement duplex associant projection à froid et PEO.

L'idée de cette exploration était d'élargir les applications de l'oxydation par plasma électrolytique à des matériaux connus pour être inadaptés, comme les matériaux à base fer par exemple, ou pour lesquels les couches d'oxyde PEO sont peu adhérentes et présentent des propriétés mécaniques et électrochimiques médiocres, tel que cela est le cas pour les alliages de magnésium. L'étude s'est focalisée sur (i) la faisabilité d'un traitement duplex associant projection à froid suivie d'un traitement PEO et (ii) la caractérisation des couches ainsi obtenues sur un alliage de magnésium (Mg EV31) et un acier de structure (S235) dont les compositions sont données dans les tableaux VI-3 et VI-4.

Tableau VI-3: Composition de l'alliage de magnésium EV31

Eléments	Nd	Gd	Zn	Zr	Mg
wt.%	2,60	1,38	0,25	0,66	Balance

Tableau VI-4: Composition de l'acier S235

Eléments	Mn	C	Si	P	S	Fe
wt.%	1,4	0,17	0,05	0,035	0,035	Balance

Des dépôts d'aluminium (Al 1050) ont été réalisés par projection à froid sur des échantillons de magnésium et d'acier afin d'obtenir des couches d'aluminium d'épaisseur contrôlée dans une gamme comprise entre $66 \pm 15 \mu\text{m}$ et $190 \pm 25 \mu\text{m}$. Ces échantillons ont ensuite été traités par le procédé PEO dans un électrolyte alcalin ($\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) dans les conditions électriques de régime « doux » ($RCQ = 0,9$).

Du point de vue du comportement électrique du système, ces études ont montré deux particularités par rapport à un traitement d'aluminium seul. Tout d'abord, la tension anodique et la tension de claquage du diélectrique sont plus élevées pour les échantillons ayant subi un dépôt préalable. Si l'augmentation de la tension anodique peut s'expliquer, au moins partiellement, par la différence de résistivité électrique des matériaux considérés, la tension de claquage est une grandeur intrinsèque à la couche d'oxyde dont la nature est identique dans les trois cas. Son augmentation est donc le signe d'un changement dans les propriétés de la couche d'oxyde, probablement au niveau de la porosité comme cela a été proposé. Ensuite, la transition du régime « arc » au régime « doux » se produit plus précocement (fig. VI-12)

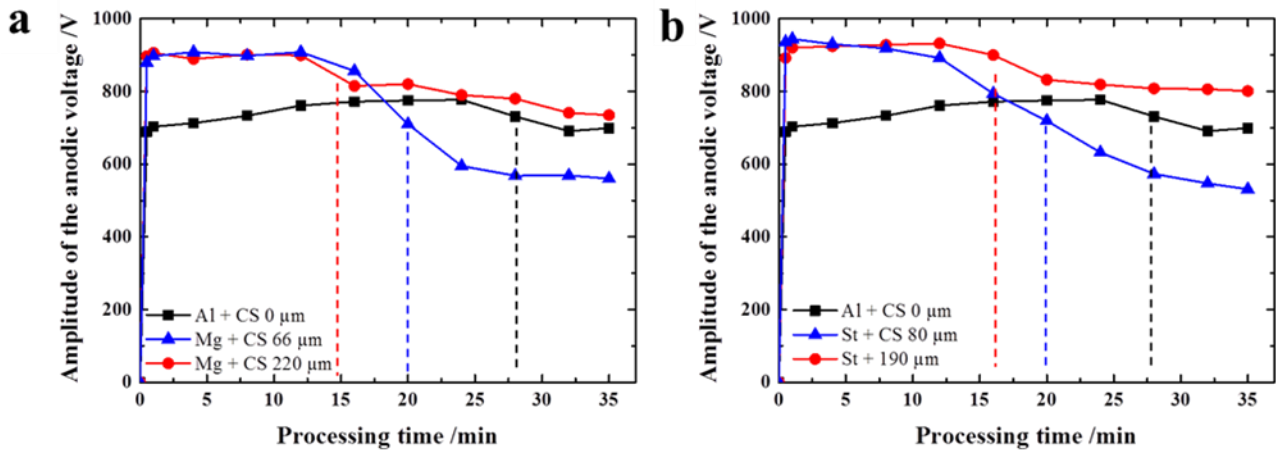


Figure VI-12 : variation de l'amplitude de la tension anodique au cours du temps de procédé pour différents substrats : (a) Al 1050 nu (Al + CS 0 μm) et Mg avec pré-dépôt de Al de 66 μm (Mg + CS 66 μm) et 220 μm (Mg + CS 220 μm) d'épaisseur ; (b) Al 1050 nu (Al + CS 0 μm) et S235 avec pré-dépôt de Al de 80 μm (St + CS 80 μm) et 190 μm (St + CS 190 μm) d'épaisseur. Les lignes en pointillés indiquent la transition du régime « arc » au régime « doux »

Outre de démontrer la faisabilité de réaliser une oxydation par plasma électrolytique sur des couches d'aluminium pré-déposées par projection à froid, ces études ont également révélé que les couches ainsi réalisées étaient similaires aux couches PEO élaborées sur aluminium pour ce qui concerne la structure, la microstructure et la cristallinité. Ces couches sont en effet structurées en une couche externe très poreuse, une couche interne plus compacte et, dans le cas du magnésium, une couche d'interface riche en Mg et O suggérant que le mécanisme d'oxydation s'est poursuivi à travers toute la couche pré-déposée. Les couches PEO sont des couches d'alumine contenant les deux phases α - et η - Al_2O_3 , ainsi que des traces d'oxyde de magnésium (MgO) et de forstérite (Mg_2SiO_4) dans le cas du magnésium, localisées à l'interface avec le matériau de base. Par ailleurs, aucune trace d'oxyde de fer n'a été détectée dans les couches PEO sur les échantillons S235. En revanche, quel que soit le matériau sur lequel des couches d'aluminium ont été pré-déposées par projection à froid, la vitesse de croissance des couches d'oxyde PEO est plus élevée (d'un facteur 2 à 4) sur les couches pré-déposées que sur l'aluminium pur (fig. VI-14). On constate sur la figure VI-14 que dans le cas du magnésium, la totalité de la couche pré-déposée a été convertie en oxyde et que le matériau sous-jacent a également subi l'oxydation PEO.

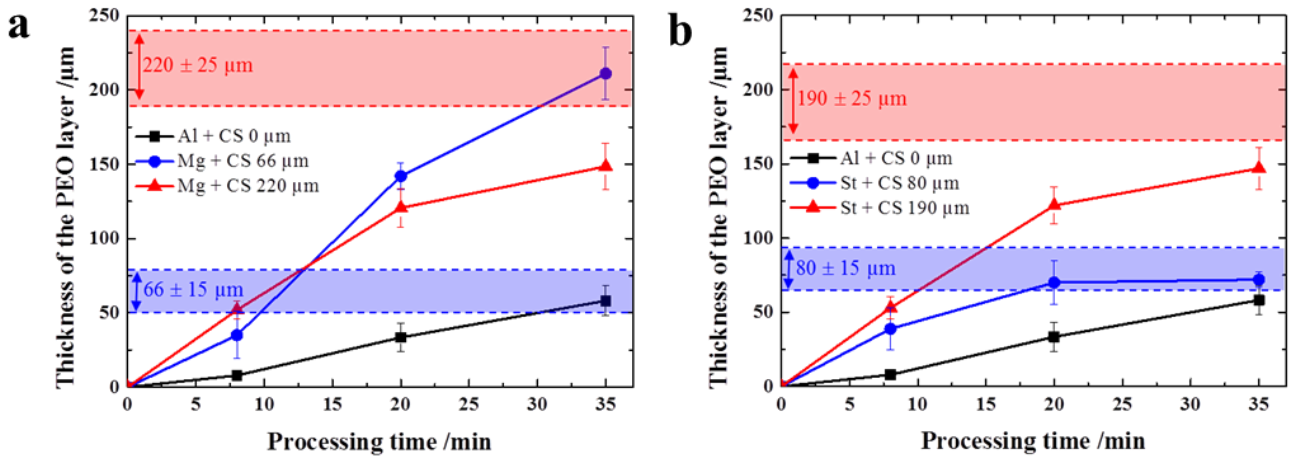


Figure VI-14 : variation de l'épaisseur des couches d'oxyde en fonction du temps de procédé PEO pour des échantillons (a) Al 1050 nu (Al + CS 0 µm) et Mg avec pré-dépôt de Al de 66 µm (Mg + CS 66 µm) et 220 µm (Mg + CS 220 µm) d'épaisseur ; (b) Al 1050 nu (Al + CS 0 µm) et S235 avec pré-dépôt de Al de 80 µm (St + CS 80 µm) et 190 µm (St + CS 190 µm) d'épaisseur. Les zones colorées indiquent l'épaisseur des couches d'aluminium pré-déposées par projection à froid sur Mg et S236.

Sur la base de ces résultats, un mécanisme de croissance des couches d'oxyde sur aluminium pré-déposé a pu être proposé. L'élément essentiel de ce mécanisme repose sur la porosité des couches déposées par projection à froid. Celles-ci présentent en effet de larges pores formant un réseau de cavités interconnectées. L'électrolyte peut ainsi s'infiltrer dans ce réseau et remplir les cavités. L'application du courant permet ainsi au procédé PEO de se développer non seulement à la surface extérieure, mais également à l'intérieur de ces cavités. Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la figure VI-21.

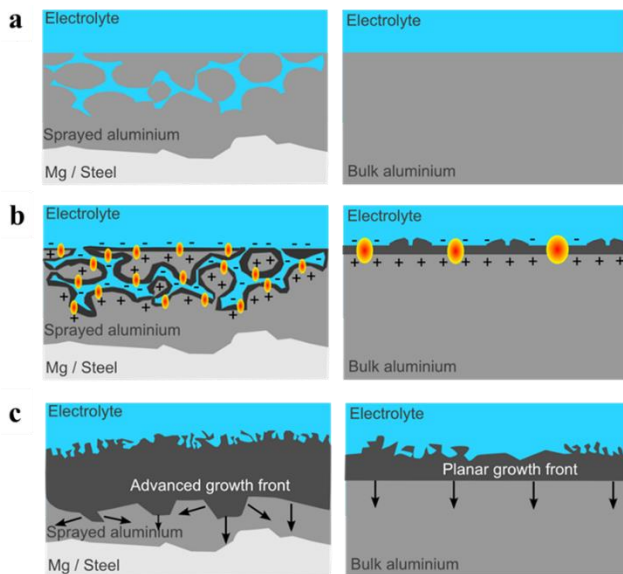


Figure VI-20 : description schématique de l'influence de la porosité des couches projetées sur la croissance des couches d'oxyde PEO. (a) avant application du courant aux électrodes ; (b) au cours des premières minutes de traitement PEO ; (c) après un long temps de procédé PEO

Conclusion

Cette thèse a permis une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux qui gouvernent le procédé d'oxydation en plasma électrolytique (PEO) et qui contrôlent la croissance des couches d'oxyde sur aluminium. Deux approches ont été adoptées. D'une part l'étude des mécanismes de claquage de la couche diélectrique, d'amorçage et de développement des micro-décharges a été réalisée en appliquant séquentiellement différents jeux de paramètres électriques. D'autre part l'étude de l'interaction des micro-décharges avec la surface du matériau et des mécanismes à l'interface métal/oxyde/électrolyte. De ces études, les conclusions suivantes peuvent être formulées :

- Le comportement des micro-décharges est gouverné par des mécanismes d'accumulation et de relaxation de charges à l'interface oxyde / électrolyte. Ces mécanismes dépendent non seulement des paramètres électriques appliqués, mais également de l'état de surface du matériau traité.
- L'application séquentielle de différents jeux de paramètres électriques judicieusement choisis permet d'accélérer et promouvoir l'apparition du régime « doux » par rapport à un traitement mono-séquence. Les couches d'oxyde élaborées dans ces conditions séquentielles présentent les caractéristiques combinées des deux traitements uni-séquence.
- Il en résulte une augmentation de la vitesse de croissance d'environ 40% comparée à des traitements uni-séquence.
- Les traitements séquentiels conduisent également à une forte réduction de la consommation énergétique du procédé.
- Des nanostructure composites alumine/mullite ont été observées. L'amorçage et l'extinction rapide des micro-décharges locales créent de forts gradients de température ($> 10^7 \text{ K.s}^{-1}$) lors de la phase de décharge et lors de la phase de refroidissement à l'extinction du plasma. Il en résulte un mécanisme de solidification hors d'équilibre à l'origine de ces nanostructures.
- Un mécanisme de formation de micro- et nano-particules sphériques d'oxyde métallique a été proposé sur la base des gradients de température et de la création d'une onde de choc concomitante à la décharge.
- Des traitements duplex combinant projection à froid et PEO ont montré leur efficacité pour élaborer des couches d'alumine protectrice sur des métaux moins adaptés au traitement PEO tels que le magnésium ou les aciers. Le rôle de la porosité sur la croissance de ces couche a été mis en évidence.

Bibliographie

- [1] A. Hartwig, D. Heederik, C.L. Klein, *et al.*, European Commission, S.A. and I. Directorate-General for Employment, SCOEL/REC/386 Chromium VI compounds: recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (2017)
- [2] R. Smith, Regulation (EC) No 764/2008 of the European Parliament and of the Council, in: Core EU Legislation, Macmillan Education UK, London (2015) 183–186
- [3] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 73–93
- [4] A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 86–87 (1996) 516–521
- [5] L.R. Krishna, A.S. Purnima, G. Sundararajan, Wear. 261 (2006) 1095–1101
- [6] J.A. Curran, H. Kalkanç, Yu. Magurova, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 8683–8687
- [7] K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2969–2973
- [8] E. Arslan, Y. Totik, E.E. Demirci, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 829–833
- [9] A. Günterschulze, H. Betz, Z. Physik 78 (1932) 196
- [10] W. McNeill, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 544
- [11] G.A. Makrov, G. A. Terleeva, E. K. Shulepko, Proc. Gupkin's Inst. Petrochem. Gas Ind., 185 (1985) 54-65
- [12] W. Krysmann, P. Kurze, K.-H. Dittrich, *et al.*, Cryst. Res. Technol. 19 (1984) 973–979
- [13] J. Yahalom, T.P. Hoar, Electrochim. Acta. 15 (1970) 877–884
- [14] S.D. Brown, K.J. Kuna, T.B. Van, J. Am. Cer. Soc. 54 (1971) 384–390.
- [15] X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 116–119 (1999) 1055–1060
- [16] H.F. Guo, M.Z. An, H.B. Huo, *et al.*, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 7911–7916
- [17] S. Xin, L. Song, R. Zhao, X. Hu, Thin Solid Films 515 (2006) 326–332
- [18] A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, R.V. Ashitkov, Ceram. Internat. 24 (1998) 1–6.
- [19] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 8677–8682
- [20] J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 221 (2013) 70–76
- [21] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 3410–3419
- [22] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 2110–2120
- [23] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, *et al.*, J. Physics D: Applied Physics 43 (2010) 105203
- [24] M.D. Klapkiv, H.M. Nykyforchyn, V.M. Posuvailo, Mater Sci. 30 (1995) 333–343
- [25] A. Vladimirovich Timoshenko, Y. V. Magurova, REVMETAL. 36 (2000) 323–330
- [26] T.W. Clyne, S.C. Troughton, Int. Mat. Rev. 64 (2019) 127–162
- [27] S.V. Gnedenkov, O.A. Khisanfova, A.G. Zavidnaya, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 123 (2000) 24–28
- [28] J. Martin, P. Leone, A. Nominé, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 269 (2015) 36–46
- [29] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 1659–1667
- [30] E.V. Parfenov, A. Yerokhin, A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2896–2904
- [31] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 199 (2005) 150–157.
- [32] L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, A. Pilkington, *et al.*, Electrochim. Acta. 49 (2004) 2085–2095
- [33] A. Nominé, A.V. Nominé, N.St.J. Braithwaite, *et al.*, Phys. Rev. Appl. 8 (2017) 031001
- [34] G.-H. Lv, H. Chen, W.-C. Gu, L. Li, *et al.*, J. Mat. Proc. Technol. 208 (2008) 9–13
- [35] A. Melhem, G. Henrion, T. Czerwiec, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) S133–S136
- [36] X. Ma, C. Blawert, D. Höche, *et al.*, Appl. Surf. Sci. 388 (2016) 304–312
- [37] V. Dehnavi, B.L. Luan, X.Y. Liu, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 269 (2015) 91–99
- [38] J. Jovović, S. Stojadinović, *et al.*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 113 (2012) 1928–1937

- [39] Q.B. Li, C.C. Liu, W.B. Yang, *et al.*, *Surf. Engin.* 33 (2017) 760–766
- [40] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 575–581
- [41] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, *et al.*, *Acta Biomaterialia*. 5 (2009) 1356–1366
- [42] S. Stojadinović, J. Radić-Perić, R. Vasilić, *et al.*, *Appl. Spectrosc.* 68 (2014) 101–112
- [43] R.H.U. Khan, A. Yerokhin, X. Li, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1679–1688
- [44] K. Wang, B.-H. Koo, C.-G. Lee, *et al.*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 19 (2009) 866–870
- [45] K.R. Shin, Y.G. Ko, D.H. Shin, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) S478–S481
- [46] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2416–2423
- [47] X. Lu, C. Blawert, K.U. Kainer, T. Zhang, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 352 (2018) 1–14
- [48] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 1165–1182
- [49] H. Duan, C. Yan, F. Wang, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3785–3793
- [50] M. O’Hara, S.C. Troughton, R. Francis, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 385 (2020) 125354
- [51] J. Michalska, M. Sowa, M. Piotrowska, *et al.*, *Mater. Sci. Engin. C* 104 (2019) 109957
- [52] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, *Surf. Coat. Technol.* 344 (2018) 528–533
- [53] J.-M. Wang, D.-S. Tsai, J.T.J. Tsai, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 321 (2017) 164–170
- [54] Y. Chen, X. Lu, C. Blawert, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 337 (2018) 379–388
- [55] M. Mohedano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, *Materials & Design.* 86 (2015) 735–744
- [56] D.V. Mashtalyar, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, *et al.*, *J. Mat. Sci. & Technol.* 33 (2017) 461–468
- [57] B.-S. Lou, Y.-Y. Lin, C.-M. Tseng, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 332 (2017) 358–367
- [58] E. Matykina, R. Arrabal, B. Mingo, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 1255–1264
- [59] A.V. Timoshenko, Yu.V. Magurova, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 135–140
- [60] P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3928–3935
- [61] X. Zhang, Y. Zhang, L. Chang, *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 909–915
- [62] A.B. Rogov, A. Yerokhin, A. Matthews, *Langmuir* 33 (2017) 11059–11069
- [63] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, *et al.*, *Plasma Processes Polym.* 6 (2009) 719–728
- [64] Y. Cheng, F. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, *et al.*, *Corr. Sci.* 59 (2012) 307–315
- [65] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, *et al.*, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 1987–1994
- [66] S. Stojadinović, J. Jovović, M. Petković, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 5406–5413
- [67] J. Martin, A. Nominé, F. Brochard, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 410 (2017) 29–41
- [68] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2207–2220
- [69] S.P. Sah, E. Tsuji, Y. Aoki, *et al.*, *Corr. Sci.* 55 (2011) 90–96
- [70] A. Melhem, PhD Thesis, INPL, Nancy (2011)
- [71] C.S. Dunleavy, J.A. Curran, T.W. Clyne, *Appl. Surf. Sci.* 268 (2013) 397–409
- [72] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 226–233
- [73] S. Stojadinović, M. Perić, J. Radić-Perić, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2905–2913
- [74] S. Stojadinović, M. Perić, M. Petković, *et al.*, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 10122–10129
- [75] X. Yang, L. Chen, Y. Qu, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 324 (2017) 18–25
- [76] R. Liu, J. Wu, W. Xue, *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 284–292
- [77] S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, *et al.*, *Corr. Sci.* 52 (2010) 3258–3265
- [78] Y. Wu, Z. Yang, R. Wang, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 351 (2018) 136–152
- [79] G. Sundararajan, L. Rama Krishna, *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 269–277
- [80] D.T. Asquith, A.L. Yerokhin, J.R. Yates, *et al.*, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1187–1191

- [81] R.H.U. Khan, A.L. Yerokhin, T. Pilkington, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1580–1586
- [82] P. Bala Srinivasan, C. Blawert, W. Dietzel, *Mater. Sci. Engin.: A.* 494 (2008) 401–406
- [83] R.H.U. Khan, A.L. Yerokhin, A. Matthews, *Phil. Mag.* 88 (2008) 795–807
- [84] K.E. Tillous, PhD Thesis, INPL, Nancy (2006)
- [85] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, *et al.*, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 6767–6778
- [86] J.-H. Lee, S.-J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017)
- [87] H. Kalkancı, S.C. Kurnaz, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 15–22
- [88] J.A. Curran, T.W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 177–183
- [89] X. Zhang, S. Aliasghari, A. Němcová, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 8801–8810
- [90] X. Yu, L. Chen, H. Qin, M. Wu, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 432–438
- [91] J.A. Curran, T.W. Clyne, *Acta Materialia.* 54 (2006) 1985–1993
- [92] O.A. Galvis, D. Quintero, J.G. Castaño, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 238–249
- [93] Y. Han, S.-H. Hong, K.W. Xu, *Surf. Coat. Technol.* 154 (2002) 314–318
- [94] B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 882–905
- [95] P. Bruggeman, C. Leys, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 053001
- [96] A. Hamdan, F. Kosior, C. Noel, *et al.*, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 213303
- [97] M.D. Klapkiv, *Mater Sci.* 31 (1996) 494–499
- [98] M.D. Klapkiv, *Mater. Sci.* 35 (1999) 279–283.
- [99] L.R. Krishna, A.S. Purnima, N.P. Wasekar, *et al.*, *Metall and Mat Trans A.* 38 (2007) 370–378
- [100] E. Matykina, R. Arrabal, D.J. Scurr, *et al.*, *Corrosion Science.* 52 (2010) 1070–1076
- [101] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, *Electrochim. Acta.* 112 (2013) 111–119
- [102] J. Jovović, S. Stojadinović, N.M. Šišović, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 24–28
- [103] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 100–107
- [104] Y. Cheng, Z. Xue, Q. Wang, *et al.*, *Electrochim. Acta.* 107 (2013) 358–378
- [105] Y. Cheng, M. Mao, J. Cao, Z. Peng, *Electrochim. Acta.* 138 (2014) 417–429
- [106] F. Jaspard, PhD Thesis, INPL, Nancy (2005)
- [107] A. Nominé, PhD Thesis, Université de Lorraine, Nancy (2014)
- [108] A. Nominé, J. Martin, C. Noël, *et al.*, *Langmuir.* 32 (2016) 1405–1409
- [109] A. Nominé, J. Martin, G. Henrion, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 131–137
- [110] V. Dehnavi, D.W. Shoesmith, B.L. Luan, *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* 161 (2015) 49–58
- [111] A. Ghasemi, V.S. Raja, C. Blawert, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1469–1478
- [112] A. Polat, M. Makaraci, M. Usta, *J. of Alloys and Compounds.* 504 (2010) 519–526
- [113] V. Dehnavi, X.Y. Liu, B.L. Luan, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 251 (2014) 106–114
- [114] W. Gębarowski, S. Pietrzyk, *Arch. of Metallurgy and Materials.* 59 (2014)
- [115] S. Ikonopisov, *Electrochim. Acta.* 22 (1977) 1077–1082
- [116] I.D. Belca, L.D. Zekovic, B. Jovanic, *et al.*, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 4059–4063
- [117] B. Kasalica, I. Belča, S. Stojadinović, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12315–12319
- [118] K. Shimizu, S. Tajima, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 309–311
- [119] S. Stojadinovic, I. Belca, B. Kasalica, *et al.*, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1621–1624
- [120] S. Stojadinovic, M. Tadic, I. Belca, *et al.*, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7166–7170
- [121] S. Stojadinović, R. Vasilić, B. Kasalica, *et al.*, *Luminescence During the Electrochemical Oxidation of Aluminum*, in: S.S. Djokić (Ed.), *Electrodeposition and Surface Finishing*, Springer (2014) 241–302

- [122] S. Tajima, K. Shimizu, N. Baba, *et al.*, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 845–849
- [123] NIST "Atomic Spectra Database": <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [124] P.J. Bruggeman, N. Sadeghi, D.C. Schram, *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014) 023001
- [125] P. Bruggeman, D.C. Schram, M.G. Kong, *et al.*, *Plasma Proc. Polym.* 6 (2009) 751–762
- [126] A. Rodero, M.C. García, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 198 (2017) 93–103
- [127] H. Nassar, S. Pellerin, K. Musiol, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1904–1916
- [128] M. Sarvan, J. Radić-Perić, B. Kasalica, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 254 (2014) 270–276
- [129] A. Descoedres, Thesis, EPFL, Lausanne (2006)
- [130] H. R. Griem, *Plasma spectroscopy*, New York: Mc Graw Hill (1964)
- [131] H.R. Griem, *Spectral line broadening by plasmas*, Academic Press, New York (1974)
- [132] C. Yubero, M.C. García, M.D. Calzada, *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* 61 (2006) 540–544
- [133] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, *et al.*, 9 (2009) 23-31
- [134] A.I. Osman, J.K. Abu-Dahrieh, D.W. Rooney, *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 307–315
- [135] D.-S. Tsai, C.-C. Chou, *Metals.* 8 (2018) 105
- [136] A. Nominé, S.C. Troughton, A.V. Nominé, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 125–130
- [137] D. Wang, X. Liu, Y. Wu, *et al.*, *J. Alloy Compd.* 798 (2019) 129–143
- [138] M.F. Al-Kuhaili, *Vacuum* 82 (2008) 623–629
- [139] E.M. Alkoy, P.J. Kelly, *Vacuum* 79 (2005) 221-230
- [140] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 115111
- [141] J.F. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 359–367
- [142] K. Santra, C.K. Sarkar, M.K. Mukherjee, *et al.*, *Thin Solid Films.* 213 (1992) 226–229
- [143] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, *et al.*, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 073505
- [144] R.H. Doremus, *Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*, Springer (2008).
- [145] W.K. Yeung, I.V. Sukhorukova, D.V. Shtansky, *et al.*, *RSC Adv.* 6 (2016) 12688–12698
- [146] P. Bruggeman, D. Schram, M.Á. González, *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009) 025017
- [147] P. Bruggeman, T. Verreycken, M.Á. González, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 124005
- [148] T. Belmonte, C. Noël, T. Gries, *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* 24 (2015) 064003
- [149] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Perić, *RSC Advances.* 4 (2014) 25759
- [150] C.S. Dunleavy, J.A. Curran, T.W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1051–1061
- [151] S.C. Troughton, A. Nominé, A.V. Nominé, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 405–411
- [152] S.C. Troughton, A. Nominé, J. Dean, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 260–269
- [153] I.A. Aksey, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 507–512
- [154] S.H. Risbud, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 61 (1978) 63–67
- [155] W.M. Kriven, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 649–654
- [156] T. Takamori, R. Roy, *J. Am. Ceram. Society.* 56 (1973) 639–644
- [157] Y.-M. Chiang, W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) c171–c172
- [158] R. Rossin, J. Bensen, G. Urbain, *CR Acad. Sci. Paris* 258 (1964) 562-564
- [159] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, *et al.*, *Surf. Interface Anal.* 42 (2009) 221–226
- [160] F. Tjiang, L.-W. Ye, Y.-J. Huang, *et al.*, *Ceram. Int.* 43 (2017) S567–S572
- [161] Y. Cheng, J. Cao, Z. Peng, *et al.*, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 453–466
- [162] Y. Cheng, J. Cao, M. Mao, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 291 (2016) 239–249
- [163] Y. Toriyabe, S. Watanabe, S. Yatsu, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 041501

- [164] T.A. Kareem, A.A. Kaliani, *Ionics*. 18 (2012) 315–327
- [165] Y. Cheng, E. Matykina, P. Skeldon, *et al.*, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8467–8476
- [166] R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, *J. Vac. Sci. Technol. A* 28 (2010) 766–773
- [167] R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, *J. Alloy Compd.* 541 (2012) 41–48
- [168] J. Martin, A. Nominé, V. Ntomprougkidis, *et al.*, *Materials & Design*. 180 (2019) 107977
- [169] J. Tian, Z. Luo, S. Qi, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 154 (2002) 1–7
- [170] X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* (2002) 7
- [171] L. Rama Krishna, K.R.C. Somaraju, G. Sundararajan, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 484–490
- [172] S.V. Gnedenkova, O.A. Khisanfova, A.G. Zavidnaya, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 145 (2001) 146–151
- [173] V. Champagne, D. Helfrich, *Int. Mater. Rev.* 61 (2016) 437–455
- [174] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, *et al.*, *Surf. Eng.* 30 (2014) 369–395
- [175] M.R. Rokni, S.R. Nutt, C.A. Widener, *et al.*, *J. Therm. Spray Tech.* 26 (2017) 1308–1355
- [176] N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 046202
- [177] T. Kaneko, K. Baba, T. Haraba, *et al.*, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 713–718
- [178] V.S. Burakov, E.A. Nevar, M.I. Nedel'ko, *et al.*, *Russ. J. Gen. Chem.* 85 (2015) 1222–1237

Towards a better understanding of the growth mechanisms within the PEO process by a deep investigation of the micro-discharge / metallic surface interaction.

Plasma electrolytic oxidation (PEO) is an electrochemical surface processing technique that allows the growth of protective oxide films on lightweight metals (Al, Ti, Mg). Contrary to conventional anodising, PEO operates at high current density and voltage which results in the ignition of micro-discharges (MDs) over the processed surface. The aim of this work was to investigate the characteristics of the MDs under different processing parameters and to correlate these characteristics with the microstructure of the produced oxide layers in order to better understand the oxide growth mechanisms. Firstly, PEO sequenced treatments were conducted by changing the electrical parameters in the course of a treatment. Results revealed a particular behaviour of the MDs which depends not only on the applied electrical parameters but also on the morphology of the growing layer. Results also evidenced an earlier transition to the beneficial “soft” sparking regime, contributing to a significant improvement of the microstructure of the oxide layer as well as process energy consumption. Time-resolved optical characterizations of the PEO process pointed out a correlation between ignition of MDs and the dynamic of the surrounding gas bubbles at the oxide / electrolyte interface. Particularly, results proved the existence of inner MDs during the “soft” sparking regime. Secondly, a multi-scale characterization of the typical “pancake” structure formed during the transition to the “soft” regime revealed the formation of a lamellar nanocomposite structure consisting of periodical alternations of alumina and metastable 1:1 mullite lamellae. Finally, two new opportunities for the PEO process were explored. The feasibility of duplex treatment involving cold-spray and PEO technologies was demonstrated and the possibility to produce metallic oxide (nano-) particles was proposed.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, Aluminium, Oxide coating, Micro-discharges

Etude de l'interaction micro-décharge/surface métallique pour une meilleure compréhension des mécanismes de croissance lors du procédé PEO

Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) un procédé électrochimique de traitement de surface permettant d'élaborer des couches d'oxydes protectrices à la surface d'alliages métalliques légers (Al, Ti, Mg). Contrairement aux procédés d'anodisation, le procédé PEO utilise une densité de courant et une tension élevées qui donnent lieu au développement de micro-décharges (MDs) sur la surface traitée. L'objectif de cette étude était d'étudier les caractéristiques de ces MDs sous différentes conditions opératoires et de les corrélés avec la microstructure des couches d'oxyde élaborées, pour *in fine* mieux comprendre les mécanismes de croissance. Tout d'abord, des traitements PEO séquencés ont été menés en changeant certains paramètres électriques en cours de traitement. Les résultats ont révélé un comportement particulier des MDs qui dépend non seulement des conditions électriques appliquées mais aussi de la morphologie de la couche en croissance. Les résultats ont également mis en évidence une transition anticipée vers le régime bénéfique de décharges « soft » contribuant ainsi à une amélioration significative de la microstructure de la couche d'oxyde et de la consommation énergétique du procédé PEO. Des mesures optiques résolues en temps ont permis d'établir une corrélation entre le développement des MDs et la dynamique des bulles de gaz à l'interface oxyde / électrolyte. Particulièrement, les résultats ont prouvé l'existence de MDs internes à la couche lors du régime de croissance « soft ». De plus, une caractérisation multi-échelle de la structure dite en « pancake », structure typique du régime « doux », a révélé la formation d'une structure lamellaire nanocomposite. Elle consiste en une alternance de lamelles d'alumine pure avec des lamelles de mullite 1 :1 métastable. Enfin, deux études prospectives ont été conduites autour du procédé PEO. La faisabilité de réaliser des traitements duplex combinant les procédés cold spray et PEO a été démontrée ainsi que la possibilité de produire des (nano-) particules d'oxyde métallique via le procédé PEO.

Mots-clés : Oxydation par plasma électrolytique, Aluminium, Couche d'oxyde, Micro-décharges