



HAL
open science

Incorporation de nanotubes de carbone dans les couches d'oxyde formées par le procédé d'oxydation par plasma électrolytique de l'aluminium en vue d'élaborer des couches d'oxyde conductrices

Corentin Tusch

► **To cite this version:**

Corentin Tusch. Incorporation de nanotubes de carbone dans les couches d'oxyde formées par le procédé d'oxydation par plasma électrolytique de l'aluminium en vue d'élaborer des couches d'oxyde conductrices. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0282 . tel-04539473

HAL Id: tel-04539473

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04539473>

Submitted on 9 Apr 2024

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

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>

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

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

Laboratoire : **Institut Jean Lamour**

Mention : **Science des matériaux**

par **Corentin DA SILVA TOUSCH**

Sous la direction de **Thierry CZERWIEC** et **Julien MARTIN**

Incorporation de nanotubes de carbone dans les couches d'oxyde formées par le procédé d'oxydation par plasma électrolytique de l'aluminium en vue d'élaborer des couches d'oxyde conductrices.

Le 12 Octobre 2023

Membres du jury :

Présidente du jury :	Mme. Marie-Pierre PLANCHE	Professeure, Université de Technologie de Belfort Montbéliard, site de Sevan, 90010 Belfort Cedex, France
Directeurs de thèse :	M. Thierry CZERWIEC	Professeur, Institut Jean Lamour, Campus Artem 2 allée André Guinier, 54011 Nancy, France
	M. Julien MARTIN	Enseignant-Chercheur, Institut Jean Lamour, Campus Artem 2 allée André Guinier, 54011 Nancy, France
Rapporteurs :	Mme. Marjorie OLIVIER	Professeure, Université de Mons 56 rue de l'Espagne, 7000 Mons, Belgique
	M. Pierre Antoine GAY	Professeur, Haute Ecole Arc 11 Espace de l'Europe, 2000 Neuchâtel, Suisse
Examineurs :	M. Jérôme ROCHE	Enseignant-Chercheur, CIRIMAT-CHIMIE Université de Toulouse 3 – Paul Sabatier 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France
Membres invités :	M. Gérard HENRION	Directeur de recherche, Institut Jean Lamour, Campus Artem 2 allée André Guinier, 54011 Nancy, France

Remerciements

Tout d'abord, il me faut remercier mes encadrants : **Julien Martin**, **Thierry Czerwiec** mais également **Gérard Henrion**. En acceptant ma candidature, vous avez exprimé votre confiance en ma capacité à mener à bien ce projet de recherche. Je vous suis très reconnaissant des enseignements que j'ai pu tirer de vos conseils et de vos encouragements dans les moments de doute. Merci de m'avoir embarqué dans ce projet et d'avoir entretenu un environnement de travail sain et adéquat mais surtout, merci de m'avoir soutenu pendant les périodes difficiles, tant sur le plan professionnel que personnel.

Une pensée spéciale s'adresse à **Grégory Marcos**, avec qui j'ai longuement échangé, tant sur les aspects scientifiques que personnels. Merci pour ton soutien et ton implication, merci pour ces journées d'analyses animées par des conversations profondes et stimulantes et merci pour tout le reste.

Ma gratitude s'étend bien évidemment à tous les membres de l'équipe « plasmas-procédés-surfaces », **Stéphane Cuynet**, **Cédric Noël**, **Régis Peigner** et **Thomas Gries** pour n'en citer que quelques-uns, qui m'ont accueilli, aidé et soutenu. Également, à l'équipe « matériaux carbonés » notamment **Claire Hérold**, **Sébastien Fontana** et **Sébastien Cahen** ; qui ont fourni une aide précieuse pour l'approvisionnement et la caractérisation des nanoparticules de carbone. Aussi, je remercie l'équipe « surface et interface, réactivité chimique des matériaux », notamment **Delphine Veys-Renaux**, **Louise Colin** et **Lionel Aranda** pour leur aide concernant la caractérisation électrochimique et les mesures par analyse thermogravimétrique. Merci également à **Isabelle Royaud** pour son aide concernant l'analyse diélectrique dynamique.

Ma gratitude s'adresse également aux doctorants et post-doctorants de l'équipe 201. **Anna Nominé**, ce fut un plaisir de partager un bureau avec toi dès notre arrivée au laboratoire. Merci de m'avoir écouté et accompagné dans les périodes difficiles, surtout pendant les premières années. **Alexis Garcia Wong**, alias M. Atypique, tu es probablement la personne la plus drôle, amicale et charismatique que j'ai rencontré pendant ces dernières années. J'admire ta bonne humeur et ta franchise, et je suis très heureux de savoir que nous aurons l'occasion de continuer à travailler ensemble. **Lucas Magniez**, ce fut un plaisir de collaborer avec toi, d'échanger et de partager sur nos sujets d'étude très similaires. Je te souhaite beaucoup de réussite. **Ronny Jean-Marie-Désirée**, j'ai beaucoup de respect pour ta dévotion et ton implication dans tes travaux. Toujours un sourire au visage et toujours très amical, tu es quelqu'un de très chaleureux avec qui je me suis vite senti à l'aise. **Lucile Pentecoste-Cuynet**, je suis heureux d'avoir pu te rencontrer, même si ce fut quelques peu bref mais j'ai eu un grand plaisir à organiser la sortie estivale de l'équipe avec toi. Merci également à **Kilian Henry**, **Mariam Martirosyan**, **Loris Raspado**, **Clovis Lapointe** et **Corentin Pfaff** pour nos excellentes séances d'escalades et autres aventures toujours remplies de rires et de bonne humeur. Merci à vous tous et à tous les autres doctorants avec qui j'ai partagé les vicissitudes de la vie de thésard mais surtout de nombreux moments de rire et de complicité.

Dans la même lancée, je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes qui permettent au laboratoire de fonctionner. Bien entendu, cela inclut les différents centres de compétences comme le CC3M avec **Erwan Etienne**, **Stéphanie Bruyère**, **Christine Gendarme**, **Sylvie Migot** et **Jaafar Ghanbaja** qui fournissent une grande aide et contribuent à rendre utile et accessible la microscopie. Cela inclut également le CCOL, notamment avec **Sébastien Hupont** et toute l'aide qu'il a pu fournir sur la spectroscopie Raman. Sans oublier le CCermione, le personnel administratif et les techniciens d'entretien qui assurent le sain fonctionnement du laboratoire et, sans qui, le travail de tout le monde au laboratoire serait rendu plus complexe et laborieux.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à mes amis les plus proches. **Quentin** et **Juliette**, merci de m'avoir hébergé quand je n'avais pas encore d'appartement, merci pour les week-ends, les soirées, les sorties qu'on a partagés et pour tous les délicieux petits plats que vous nous avez préparés. **Guillaume**, merci pour les week-ends, les vacances, les randonnées et tous les moments de complicité passés ensemble. J'ai beaucoup de chance de vous avoir, toi et Quentin, pour amis ; même si, j'ai certainement perdu quelques neurones au passage, particulièrement pendant nos ateliers « matériaux au lycée ». Les moments que nous avons passés ensemble ont toujours été source de réconfort, et j'ai hâte de continuer à construire cette amitié. **Lucie** et **Dorra**, merci pour votre bonne humeur, votre oreille attentive pendant toutes les pauses café et moments de détente qui durent toujours plus longtemps que prévu. A vous tous, je serai à jamais reconnaissant de vous avoir rencontrés, de pouvoir partager votre enthousiasme, votre joie de vivre et, par occasion, de nous perdre dans des discussions existentielles de jeunes adultes qui font face à des périodes de transition parfois effrayantes, déstabilisantes mais toujours enrichissantes. Je ne pourrais que souhaiter d'avoir encore beaucoup de moments à partager avec vous et j'espère avoir pu vous apporter quelque chose en retour. Merci du fond du cœur.

Un profond merci revient bien évidemment à ma petite famille. Cela apparaît comme une évidence mais rien de tout cela n'aurait été possible sans leur soutien perpétuel, leur écoute, leur implication et leur bienveillance. Malgré les difficultés et complications personnelles qu'ils ont pu connaître, ils n'ont jamais manqué d'être à l'écoute et de faire tout ce qui était en leur pouvoir pour apporter leur aide. **Aurélie**, je suis à la fois reconnaissant et fier de t'avoir pour sœur. Tu as toujours su me soutenir, surtout dans les moments les plus difficiles et j'admire ta gentillesse et ta bienveillance. **Adrien**, merci de m'avoir accueilli et aidé ces dernières années, je suis sincèrement heureux que tu fasses partie de la famille (qui ne devrait pas tarder à s'agrandir). Merci pour tout !

A ma **maman**, partie en septembre 2022, merci pour tout ton amour, ta bienveillance et ton soutien. Il n'existe pas de mots assez forts pour exprimer à quel point je te suis reconnaissant. Je sais que tu es là, à mes côtés car j'ai encore tous les beaux souvenirs que tu m'as laissés. Tu feras toujours partie de ma vie, de mes échecs et de mes réussites.

Sommaire

Abréviations (ordre alphabétique)	8
Introduction générale	10
Chapitre I : État de l'art	14
I.1 Introduction	14
I.2 L'aluminium et son traitement électrochimique d'anodisation	14
I.3 Oxydation micro arc / Oxydation plasma électrolytique	18
I.3.1 Historique et terminologie	18
I.3.2 Phénoménologie	20
I.3.3 Conditions de traitement et paramètres principaux	22
I.3.4 Les traitements PEO avec incorporation de particules	34
I.4 Les traitements PEO avec ajout de nanotubes de carbone	44
I.4.1 Les nanotubes de carbone	44
I.4.2 Amélioration des propriétés intrinsèques au revêtement PEO	47
I.4.3 Émergence de nouvelles propriétés par l'incorporation des CNTs	50
Références du chapitre I	52
Chapitre II : Considérations expérimentales et techniques d'analyse	74
II.1 Introduction	74
II.2 Mise en œuvre des traitements PEO	74
II.2.1 Présentation du dispositif de traitement PEO	74
II.2.2 Les électrodes	76
II.2.3 Préparation des électrolytes	76
II.2.4 Alimentation électrique	79
II.3 Techniques de caractérisation	82
II.3.1 Diagnostic in-situ du procédé PEO	82
II.3.2 Caractérisation ex-situ des couches d'oxyde PEO	85
II.4 Conclusion du chapitre II	95
Références du chapitre II	97
Chapitre III : Mise en évidence de l'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde PEO	98
III.1 Conditions spécifiques de traitement	98
III.2 Caractérisation in-situ	99
III.2.1 Suivi de la tension pendant le traitement	99
III.3 Caractérisation ex-situ des couches PEO	100
III.3.1 Aspect des échantillons après PEO	100
III.3.2 Morphologie des couches PEO	102
III.3.3 Analyses chimiques	109
III.4 Discussion	114
III.5 Conclusion	119
Références du chapitre III	120
Chapitre IV : Influence des paramètres électriques du procédé PEO sur l'incorporation des CNTs dans les couches d'oxyde	122
IV.1 Conditions spécifiques de traitement	122
IV.2 Caractérisation in-situ	124

IV.2.1 Suivi de la tension pendant le traitement	124
IV.2.2 Estimation du déplacement par électrophorèse des CNTs à partir des signaux de tension	126
IV.3 Caractérisation ex-situ des couches PEO	133
IV.3.1 Aspect des échantillons après PEO	133
IV.3.2 Morphologie des couches PEO	134
IV.3.3 Étude approfondie de l'incorporation des CNTs dans la couche PEO	143
IV.4 Discussion	148
IV.5 Conclusion	149
Références du chapitre IV	151
Chapitre V : Influence des nanotubes de carbone sur les traitements en régime « soft »	152
V.1 Conditions spécifiques de traitement	152
V.2 Caractérisation in-situ	153
V.2.1 Suivi de la tension pendant le traitement	153
V.2.2 Étude de la distribution des micro-décharges	156
V.3 Caractérisation ex-situ des couches PEO	159
V.3.1 Aspect des échantillons après PEO	159
V.3.2 Morphologie des couches PEO	163
V.3.3 Composition cristallographique des couches PEO	169
V.4 Discussion	171
V.5 Conclusion	176
Références du chapitre V	177
Chapitre VI : Étude des propriétés fonctionnelles des couches PEO	178
VI.1 Propriétés électriques des couches PEO	178
VI.1.1 Mesures de conductivité en courant continu	178
VI.1.2 Mesures de conductivité en courant alternatif	183
VI.2 Propriétés électrochimiques des couches PEO	186
VI.3 Conclusion	191
Références du chapitre VI	193
Chapitre VII : Conclusion et perspectives	194
VII.1 Conclusion	194
VII.2 Perspectives	197
Références du chapitre VII	201
Annexe 1 : Erreur sur le courant fourni par le générateur	202
Annexe 2 : Caractérisation de la poudre de CNTs	206
Références annexe 2	214
Annexe 3 : Spectrométrie de décharge lumineuse	216
Références annexe 3	218
Résumé	220
Abstract	221

Abréviations (ordre alphabétique)

AC : Courant alternatif (Alternative current)

CCVD : Dépôt chimique en phase vapeur avec catalyse (Catalytic Chemical Vapor Deposition)

CMM : Composite à matrice métallique (Metallic matrix composite => MMC)

CMR : cancérigène, mutagène et toxique

DC : Courant continu (Direct current)

HA : hydroxyapatite ou hydroxylapatite (Hydroxyapatite)

MEB : Microscope électronique à balayage (Scanning electron microscope => SEM)

MET : Microscope électronique en transmission (Transmission electron microscope => TEM)

MWCNT : Nanotube de carbone multi-parois/multi-feuillet (Multi-walled carbon nanotube)

CNT : Nanotube de carbone (Carbon nanotube)

OMA : Oxydation micro-arc (Micro-arc oxidation => MAO)

PEO : Oxydation plasma électrolytique (Plasma electrolytic oxidation)

PTFE : Polytétrafluoroéthylène (Polytetrafluoroethylene)

RCQ : Rapport de charge (Ratio of charge quantity)

SDL : Spectrométrie de décharge lumineuse (Glow discharge optical emission spectroscopy => GDOES)

SDS : Dodécylsulfate de sodium (Sodium dodecyl sulfate)

SWCNT : Nanotube de carbone mono-paroi/mono-feuillet (Single-walled carbon nanotube)

Introduction générale

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant de la croûte terrestre [Yaro2006] et le métal non-ferreux le plus largement utilisé dans l'industrie à ce jour. Avec plus de 65 millions de tonnes d'aluminium primaire produites en 2020 [Idoi2022], et des tendances toujours à la hausse, le marché de l'aluminium est voué à rester un pilier majeur de l'industrie. De plus, du point de vue écologique, l'aluminium est recyclable à près de 100 % sans pertes de ses propriétés, ce qui présente un large avantage vis à vis des enjeux liés au développement de l'économie circulaire. Ainsi, l'aluminium recyclé permet de fortement réduire les émissions de CO₂ comparé à l'aluminium primaire : les émissions sont estimées à seulement 0,5 tonnes de CO₂ / tonne d'aluminium recyclé contre 6 à 20 tonnes de CO₂/tonne d'aluminium primaire [EAA2020]. L'intérêt avéré de l'aluminium ne s'explique pas seulement par son abondance mais également par ses propriétés : il fond à une température basse comparé aux autres métaux de transition (660 °C contre 1500 °C pour un acier), possède une faible masse volumique (2,7 g.cm⁻³ contre 7,8 g.cm⁻³ pour l'acier) et des propriétés de conduction électrique et thermique excellentes (seuls l'or, l'argent et le cuivre sont meilleurs conducteurs). Du point de vue mécanique, l'aluminium ne peut rivaliser avec l'acier (module d'élasticité de 72 GPa contre 210 GPa pour l'acier) mais la faible masse volumique de l'aluminium lui trouve un grand nombre d'applications où le poids est un facteur critique de performance (automobile, aviation, aérospatial). Fort de ces propriétés physico-chimiques, l'aluminium est très largement employé dans tout type d'applications et de secteurs industriels (énergie, bâtiment, matériel de sport, biens de consommation...). Du point de vue chimique, l'aluminium est un métal qui s'oxyde au contact avec l'air : un film d'oxyde d'aluminium, de quelques nanomètre d'épaisseur, se forme sur la surface de l'aluminium. Cependant, une fois que cette pellicule d'oxyde est formée, elle protège le métal sous-jacent contre les agents oxydants et l'oxydation stoppe spontanément.

L'alumine est le nom usuel donné à l'oxyde d'aluminium. Ce matériau céramique présente des propriétés radicalement différentes du métal correspondant. La liaison de l'aluminium et de l'oxygène étant particulièrement stable, l'alumine est un solide réfractaire et fragile avec une dureté très élevée (9/10 sur l'échelle de Mohs faisant de l'alumine une des substances naturelles les plus dures). Du point de vue électrique, l'alumine est un excellent isolant et, en termes de propriétés thermiques, l'alumine présente une température de fusion particulièrement élevée à 2050 °C avec une conductivité thermique moyenne pour une céramique.

Un procédé de traitement de surface spécifique aux alliages d'aluminium communément employé pour améliorer le pouvoir protecteur de l'alumine en surface du métal est le traitement par anodisation en bain acide (acide sulfurique ou chromique). Ce traitement de conversion électrochimique vise à former une couche d'alumine protectrice dont l'épaisseur est bien supérieure à celle qui se forme spontanément en contact avec l'oxygène : les couches générées par anodisation peuvent atteindre quelques dizaines de microns. Au-delà d'améliorer la tenue en corrosion, la surface de la pièce traitée voit sa dureté augmenter et présente ainsi une meilleure résistance à l'usure et à l'abrasion. L'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium résultant du traitement d'anodisation entraîne une perte de la conductivité électrique de contact des pièces d'aluminium anodisées : l'alumine fortement résistive s'oppose au

passage d'un courant électrique. Dans un certain nombre d'application, il est nécessaire de protéger la surface des pièces d'aluminium, tout en conservant leurs propriétés de conduction électrique. A cet effet, le traitement d'anodisation doit être couplé à un second traitement électrolytique menant à la formation de couches successives de nickel, cadmium et chrome dans les zones où le maintien de la conduction électrique de contact est nécessaire.

Malgré ses très nombreux avantages, ce procédé de traitement de l'aluminium doit être soumis à des réglementations très exigeantes en matière de mesures de protection des personnels vis-à-vis des bains acides, du traitement des déchets et des rejets. L'arrêté ministériel du 30 juin 2006 prescrit les normes relatives à la gestion des eaux, l'aménagement des ateliers et les limites de concentration pour les éléments susceptibles d'être rejetés. La consommation totale d'eau est, elle aussi, limitée par la loi, ce qui incite à optimiser et recycler/régénérer les bains de traitement. Certains éléments critiques employés dans l'industrie des traitements d'anodisation en bain acide font l'objet de surveillance accentuée : les métaux lourds et notamment le chrome hexavalent qui a été listé par l'agence européenne de la chimie (ECHA) et les réglementations REACH (registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals) qui prévoient l'interdiction du chrome hexavalent au sein de l'UE en raison de sa nature très carcinogène, mutagène et reprotoxique (CMR) ainsi que, de manière plus générale, le danger qu'il représente sur la nature et les environnements aquatiques.

Il existe un autre type de traitement de conversion électrochimique susceptible de remplacer l'anodisation acide dans certains secteurs d'application. En effet, le traitement d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) apparaît comme une alternative potentielle au traitement de conversion de la surface de l'aluminium (et d'autres métaux légers comme le titane, le zirconium et le magnésium) en l'oxyde correspondant. Ce traitement diffère notamment de l'anodisation en bain acide sur deux aspects principaux. D'une part, l'électrolyte employé est une solution alcaline faiblement concentrée, généralement à base d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium. Il est intéressant de noter ici que le problème d'effluents acides concentrés et de produits classifiés CMR est évité par le procédé PEO. Cet avantage permet de facilement se plier aux exigences et réglementations imposées par ECHA sans menace potentielle à venir sur des substances aujourd'hui controversées mais sur lesquelles les organismes de régulation n'ont pas encore statué. D'autre part, les courants et tensions employés sont bien plus élevés. L'emploi de forts couples courant/tension permet une croissance accélérée des couches, au prix cependant d'un rendement énergétique globalement moins intéressant que pour l'anodisation conventionnelle.

Notamment, les tensions utilisées produisent des champs électriques capables d'induire le claquage diélectrique de la couche d'oxyde en croissance. Cela se traduit par l'apparition de cascades de micro-décharges (MD) à la surface de la pièce en traitement et c'est à ce phénomène de claquage que se doit le nom « oxydation plasma électrolytique » (PEO) ou aussi « oxydation micro-arc » (OMA). De ce fait, la croissance de l'oxyde est entretenue dans des conditions radicalement hors équilibre et les mécanismes complexes de formation de la couche relèvent des interactions physico-chimiques au sein ou en périphérie de canaux d'ionisation que sont les micro-décharges. Ainsi, les conditions de croissance de l'oxyde permettent la formation d'une couche généralement plus épaisse, plus dure et plus adhérente au substrat d'aluminium [Voev1996] [Kris2006] [Curr2007] [Till2009] [Arsl2009].

Il y a cependant un certain nombre d'inconvénients. Le premier, mentionné précédemment, concerne la faible efficacité énergétique du procédé et les spécificités en matière de générateurs de courant nécessaires au traitement, qui freinent fortement l'adoption du procédé dans un plus large champ d'application du point de vue industriel. Aussi, contrairement à l'anodisation en bain acide, la complexité des phénomènes intervenant dans les traitements PEO et le nombre comparativement réduit d'études implique que la compréhension des mécanismes fondamentaux de croissance de la couche sont encore aujourd'hui débattus. Un autre inconvénient résulte du très vaste champ de conditions de traitement possibles et le manque de modèles reliant les paramètres électriques et électrolytiques à la morphologie et aux propriétés des couches obtenues. De récents progrès ont été fait quant à la corrélation entre les paramètres électriques, les caractéristiques des décharges et les couches résultantes. Aussi, il est aujourd'hui documenté que la composition de l'électrolyte affecte les couches formées et que les éléments dissous sont susceptibles d'être incorporées dans l'oxyde formé.

Un récent développement a également vu un intérêt grandissant dans la communauté des traitements PEO : l'incorporation de particules solides pendant la croissance de la couche. En effet, la dispersion de micro et nanoparticules solides dans le bain électrolytique permet, dans certaines conditions de traitement, de former des couches d'oxydes où se retrouvent incorporées ces particules solides. Ainsi, il est possible de générer des revêtements composites en enrichissant la couche d'oxyde d'aluminium par ces particules solides. Cette possibilité confère au traitement PEO le potentiel de générer des couches d'oxyde fonctionnalisées dont certaines propriétés sont améliorées par les particules introduites.

Outre l'amélioration du rôle de protection que joue déjà la couche d'alumine, ce travail s'intéresse à la possibilité de faire émerger d'autres propriétés, notamment des propriétés de conduction électrique. En effet, le revêtement des pièces d'aluminium par traitement électrochimique permet de manière indéniable d'améliorer la résistance à la corrosion, à l'usure et la dureté grâce aux propriétés intrinsèques de l'oxyde d'aluminium. Cependant, un tel revêtement est fortement résistif et une épaisseur de quelques microns est suffisante pour augmenter significativement la résistance de contact de la pièce traitée au point où l'aluminium se retrouve entouré d'une couche isolante empêchant le passage de courants électriques. Il est ainsi question d'étudier la possibilité de maintenir les propriétés protectrices intrinsèques de la couche d'oxyde d'aluminium et d'introduire des propriétés de conduction de courant par l'incorporation de particules pendant le traitement PEO. Ce travail ne connaît pas d'antécédent et constitue une étude de faisabilité, principalement concentrée sur l'étude des mécanismes d'incorporation des particules et leur impact sur la croissance des couches. Ce travail s'inscrit comme une première étude dans un projet impliquant différents acteurs amenés à poursuivre et approfondir les recherches sur différents types de particules et différents dispositifs expérimentaux. Ainsi, l'étude ci-après s'est concentrée sur l'incorporation de nanotubes de carbone dans les couches PEO formées sur de l'aluminium.

Le premier chapitre approfondit l'état de l'art sur l'aluminium, l'alumine et son traitement électrochimique. Puis, les différents aspects du procédé d'oxydation plasma électrolytique sont détaillés avant de se concentrer sur les traitements impliquant la dispersion de particules dans l'électrolyte en vue de leur incorporation dans la couche. Les

particules étudiées ici sont des nanotubes de carbone et la description de ces nano-structures carbonées constitue la seconde partie de ce premier chapitre. Le chapitre se clôture sur les traitements PEO en présence de nanotubes de carbone et dévoile les apports de la littérature existante ainsi que l'intérêt particulier de ces nano-particules dans la formation de couches d'oxyde par traitement PEO.

Le second chapitre détaille le développement du montage expérimental, les considérations et protocoles de traitement ainsi que la caractérisation des matériaux de base et des solutions employées. Le chapitre se termine par la description des techniques de caractérisation employées et développées ainsi que les méthodes de traitement des données.

Le troisième chapitre dévoile les résultats expérimentaux obtenus à partir d'échantillons préparés avec différentes concentrations en nanotubes de carbone afin de préciser le mécanisme d'incorporation des nanotubes de carbone et l'impact de la concentration sur la morphologie des couches formées.

Le quatrième chapitre s'intéresse à l'impact des conditions électriques sur le comportement des particules, leur incorporation et la morphologie des couches obtenues. Il aborde l'effet d'un courant alternatif asymétrique sur le déplacement électrophorétique des particules en solution et l'incorporation des nanotubes de carbone sous différentes conditions de traitement.

Le cinquième chapitre porte sur l'impact des particules sur la transition au régime « soft ». A partir d'observations effectuées dans le chapitre précédent, une étude approfondie est menée pour des traitements avec particules sous un régime de décharge particulier. La caractérisation in-situ du procédé et ex-situ des couches permet d'améliorer la compréhension des mécanismes menant à la transition vers le régime « soft » pendant les traitements PEO.

Le sixième chapitre porte sur les propriétés fonctionnelles des couches PEO et notamment sur le comportement électrique et l'impact des nanotubes de carbone sur la conductivité pour différentes conditions de traitement PEO.

Pour finir, une conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail ainsi que les limites et interrogations qui subsistent en proposant des pistes qui permettraient d'apporter des éléments de réponse. Aussi, le dernier chapitre énonce également les perspectives jugées les plus intéressantes à explorer et les possibilités de développement du procédé en vue de générer des couches d'oxyde conductrices par traitement PEO.

Chapitre I : État de l'art

I.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à dresser l'état de l'art approfondi du traitement par oxydation de surface de l'aluminium et à préciser les différences entre l'anodisation et l'oxydation par plasma électrolytique. Sont présentées dans ce chapitre les notions nécessaires à une compréhension détaillée des paramètres expérimentaux et des mécanismes impliqués dans l'oxydation par plasma électrolytique ainsi que les récents avancements dans la compréhension de ce procédé complexe. En fin de chapitre, le cas des traitements PEO avec ajout de particules solides dans l'électrolyte est approfondi. Les considérations générales associées aux traitements PEO dans des dispersions de particules sont expliquées et certains exemples applicatifs sont détaillés.

I.2 L'aluminium et son traitement électrochimique d'anodisation

L'aluminium est un métal pauvre présentant un point de fusion faible comparé aux métaux de transition : 660 °C [Lide2009]. Sa masse volumique est elle aussi remarquablement faible pour un métal à 2,7 g.cm⁻³ (à 25 °C) soit près du tiers de celle de l'acier ou du cuivre [Lide2009]. L'aluminium admet une structure cristalline cubique à face centrée avec un paramètre de maille de 4,047 Å [Tott2018], ses propriétés mécaniques sont bien inférieures à celles de l'acier avec un module d'élasticité de 70 GPa [Tech2005] [Euro1998], une limite d'élasticité de 100 MPa dans son état non-allié [Norm2016] [Norm2018]. Pour pallier cela, de nombreux alliages d'aluminium ont été développés [Norm2005] [ISO2007]. Ainsi, les différentes séries d'alliage permettent à l'aluminium allié de trouver de nombreuses applications dans le bâtiment, les transports, l'aérospatial et les réservoirs. De ce fait, les alliages d'aluminium jouent un rôle majeur dans l'allègement des structures et des moyens de transports. Les propriétés de conduction thermique et électrique de l'aluminium sont excellentes : à 25 °C, l'aluminium présente une conductivité thermique de 237 W.m⁻¹.K⁻¹, une effusivité de 2,37 10⁴ J.m⁻².K⁻¹.s^{-1/2} et une diffusivité de 9,1 10⁻⁵ m².s⁻¹, ce qui en fait un matériaux idéal pour les applications d'échange de chaleur (dissipateur, échangeurs de chaleur, ustensiles de cuisine). L'aluminium est un également excellent conducteur de courant avec une résistivité de 2,7 10⁻⁸ Ω.m [Tech2005]. Du point de vue chimique, l'aluminium est un métal fortement réducteur qui s'oxyde au contact avec l'air. En quelques picosecondes, un film d'oxyde d'aluminium, de quelques nanomètre d'épaisseur, se forme sur la surface de l'aluminium en contact avec l'eau ou l'air [Pete1997].

L'alumine est le nom usuel donné à l'oxyde d'aluminium et ses propriétés physico-chimiques contrastent particulièrement avec celles du métal correspondant. L'alumine se trouve, à l'état cristallin, sous différentes formes polymorphiques (α , γ , δ , η , θ , κ , et χ) [Levi2005] [Wefe1987] mais on la trouve également sous forme de solide amorphe, ce qui est notamment le cas de l'alumine formée par anodisation en bain acide [EIMa1983] [Bour1984]. Aussi, les différents polymorphes ont chacun un domaine de stabilité à différentes températures. La forme la plus

stable de l'alumine est l'alumine α (également appelée corindon) qui s'obtient à des températures supérieures à 1100 °C adoptant alors une structure trigonale-rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ et de la plus grande densité parmi les formes polymorphiques à 3,9 g.cm⁻³ [Euze2008] [Kond2008] Par simplification, l'alumine α est souvent décrite comme ayant une structure hexagonale compacte au vu de l'agencement des ions oxygènes dans la structure. L'alumine présente une dureté très élevée allant de 12 à 18 GPa (Vickers) [Cala2015]. En ce qui concerne son comportement mécanique à 25 °C, l'alumine est un composé au mode de rupture fragile avec un module d'Young aux alentours de 400 GPa et une résistance en flexion allant jusqu'à 480 MPa et une résistance en compression pouvant atteindre des grandeurs de l'ordre de 4 GPa [Tech2005] [Gitz1970]. A température ambiante, la conductivité électrique de l'alumine est dictée par la présence d'impuretés de type donneurs ou accepteurs et, à 25 °C, la conductivité électrique de l'alumine est comprise entre 10⁻¹² et 10⁻¹⁵ S.m⁻¹ en fonction de la pureté et de la microstructure du solide étudié [Will1992]. En terme de caractéristique diélectrique, la rigidité diélectrique est comprise entre 20 et 40 kV.mm⁻¹ [DiMa2016] [Thor1990]. Ces propriétés mettent en avant que l'alumine est un excellent isolant qui présente un fort intérêt dans l'industrie électronique. En ce qui concerne ses propriétés thermiques, l'alumine présente une température de fusion particulièrement élevée à 2050 °C [Patn2002] [Ye2017]. Ces propriétés, en combinaison avec sa stabilité chimique, permettent à l'alumine de trouver de nombreuses applications industrielles en tant que matériau réfractaire pour les creusets et les parois de fours industriels. La stabilité chimique de l'alumine est remarquable : seul le fluor réagit spontanément avec l'alumine. Vis-à-vis des solutions aqueuses, l'alumine est un composé amphotère : son effet passivant sur l'aluminium s'étend sur des valeurs de pH intermédiaires mais pour des solutions acides (pH < 3), ou basiques (pH > 12), l'alumine se dissout. La figure I.1 représente le diagramme de Pourbaix de l'aluminium et de l'eau à 25 °C et permet de comprendre les capacités de protection qu'apporte l'alumine. Ainsi, l'alumine procure un fort pouvoir protecteur dans les milieux secs ou humides et neutres en pH mais ne constitue pas une barrière efficace à la corrosion face à des solutions fortement acides ou basiques.

En revanche, l'aluminium est très sensible à la corrosion par couplage galvanique, ce qui constitue une préoccupation particulière dans l'assemblage de structures d'alliages d'aluminium, en milieu marin, par des rivets, boulons ou autres éléments de jointure qui ne sont eux-mêmes pas en aluminium. Il convient de prévenir l'apparition et la propagation des piqûres en s'assurant que la couche protectrice en surface comprend un minimum de défauts [Tech(2)2005].

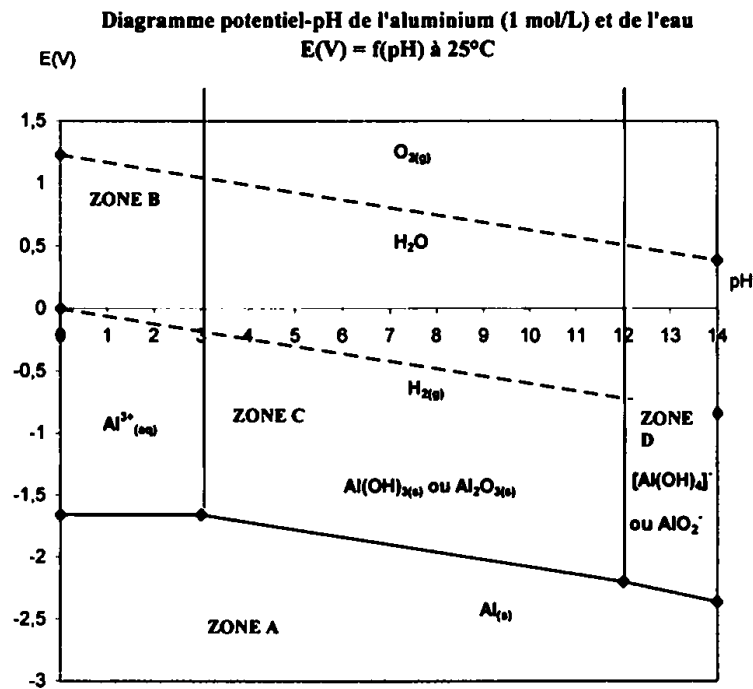


Figure I.1. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 25 °C à 1 mol.L⁻¹ et domaines de l'oxygène, l'eau et le dihydrogène. [El-Ra2020]

Un procédé de traitement de surface spécifique aux alliages d'aluminium et communément employé pour améliorer le pouvoir protecteur de l'alumine en surface du métal est le traitement par anodisation en bain acide (acide sulfurique ou chromique) [Shea2001]. Ce traitement de conversion électrochimique vise à former, en surface des pièces traitées, une couche d'alumine protectrice d'épaisseur bien supérieure à celle qui se forme spontanément en contact avec l'oxygène : la couche naturelle ne fait que quelques nanomètres d'épaisseur alors que les couches générées par anodisation atteignent quelques dizaines de microns [Tech2001]. Au-delà d'améliorer la tenue en corrosion par épaissement de l'alumine, la surface de la pièce traitée voit sa dureté augmenter et ainsi présente une meilleure résistance à l'usure et à l'abrasion.

Le procédé d'anodisation est basé sur l'électrolyse de l'eau en présence d'une anode (la pièce en aluminium) et d'une cathode soumises à une différence de potentiel qui engendre l'oxydation de l'anode et la formation de dihydrogène en surface de la cathode. Lors d'un traitement à tension continue fixe, l'oxyde d'aluminium formé agit rapidement comme une barrière résistive au passage des électrons et à la diffusion des ions Al³⁺, O²⁻ et OH⁻ : si le milieu électrolytique ne présente aucune action dissolvante sur l'oxyde (pH entre 4 et 9), le courant chute rapidement et tends vers des valeurs nulles : la réaction est auto-équilibrante. La couche formée par ce procédé est dite de type barrière car elle s'oppose rapidement au passage des électrons. Elle est dense et ne comporte pas de porosités mais présente une épaisseur finale limitée qui dépend de la tension appliquée initialement. En première approximation il est possible d'estimer l'épaisseur limite e par la relation suivante [Hass1950] :

$$e(\text{nm}) = 1,25 \times U(\text{V}) \quad (I.1)$$

où U est la tension appliquée initialement. Ce type d'anodisation ne permet donc de générer que des couches d'épaisseur très limitée.

Pour que la réaction d'oxydation puisse se poursuivre et former des couches plus épaisses, il est nécessaire de mener la réaction dans des solutions acides (ou basiques mais c'est moins commun). Ainsi émergent des phénomènes compétitifs de croissance et de dissolution de l'oxyde en formation : l'acide permet de dissoudre localement la couche d'oxyde et relancer la réaction d'oxydation en favorisant le passage des électrons et tant que la vitesse de formation de l'oxyde dépasse celle de dissolution, la couche peut croître.

La couche formée comprend donc de nombreuses porosités et l'épaisseur apparente de la couche est bien supérieure à l'épaisseur de la couche barrière comme l'illustre la figure I.2. Il est possible de faire varier l'épaisseur de la couche barrière, celle des parois des pores et les dimensions des cellules hexagonales en modulant la tension de travail, la température et la composition du bain électrolytique. La modification de ces paramètres affecte ainsi les propriétés de dureté, de résistance à l'usure et à la corrosion et doivent donc être adaptés en fonction des applications recherchées.

L'épaisseur maximale de croissance de la couche est néanmoins limitée car la résistance électrique de la couche augmente progressivement, ce qui réduit le courant d'anodisation et amène à un équilibre où la croissance de la couche est compensée par sa dissolution.

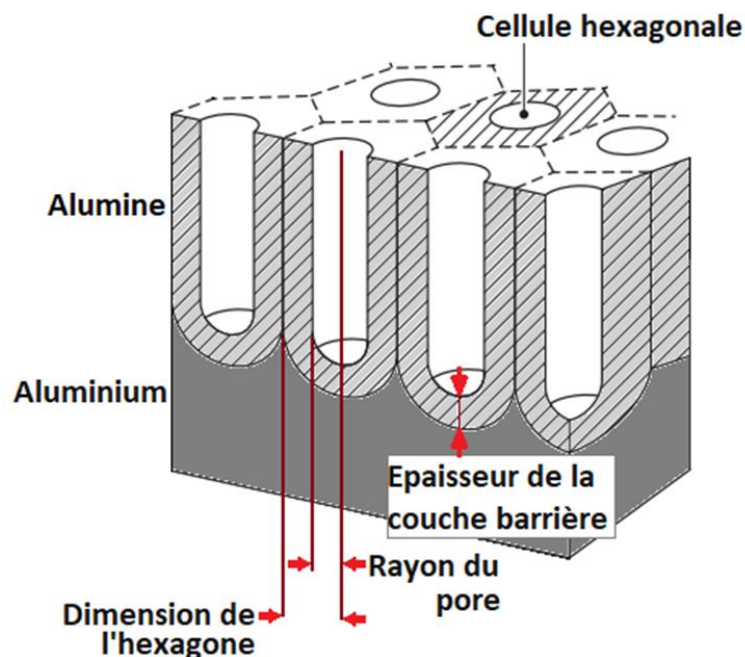


Figure I.2. Représentation de la couche d'oxyde poreuse formée par anodisation en bain acide.

Le procédé d'anodisation est généralement suivi par une opération de colmatage qui a pour but d'obstruer les pores de la couche anodique obtenue. Il s'agit d'un procédé qui tend à convertir l'alumine formée en une forme monohydratée qui augmente le volume des parois de la couche anodique et permet ainsi de refermer les pores. Ce procédé est généralement conduit dans de l'eau déminéralisée de pH 6 chauffée à 95 °C. Il est ici critique d'employer une

solution très pauvre en ions (effet particulièrement nuisible des ions silicate, phosphate, fluorures et chlorures) et donc très résistive. La réaction est lente mais nécessaire pour atteindre des propriétés de protection optimales.

Ce traitement engendre également la perte de conductivité électrique de surface de la pièce : l'épaisseur de la couche d'alumine formée est suffisante à empêcher le passage d'un courant électrique depuis la surface vers le métal sous-jacent. Lorsqu'il est nécessaire de maintenir la conductivité électrique de surface de certaines parties des pièces d'aluminium traitées, ces dernières sont masquées pendant l'anodisation puis traitées par dépôt successifs d'une couche de nickel, d'une couche de cadmium électrolytique et d'une couche passivante de chrome. Ces deux dernières couches sont générées par traitement électrolytique au cadmium et par passivation dans une solution au chrome hexavalent. Hors, ces composés sont classés CMR et soumis à des interdictions en Europe par la législation ECHA. Il est alors très intéressant de se pencher sur la possibilité de produire des couches protectrices et conductrices par un procédé en une seule étape et n'employant pas de solutions acides fortement concentrées ni de substances interdites par la législation européenne. C'est là que réside le potentiel de l'oxydation par plasma électrolytique en alternative au traitement duplex par anodisation et dépôt de nickel, cadmium, chrome.

1.3 Oxydation micro arc / Oxydation plasma électrolytique

1.3.1 Historique et terminologie

Le phénomène de micro-décharge sur la surface d'une anode métallique lors de l'électrolyse de l'eau a été rapporté dès 1880 par Sluginov [Slug1880] et étudié plus en détail en 1937 par Günterschultze et Betz [Günt1937]. Ce phénomène de décharge est alors attribué aux propriétés des métaux dits « valve » (terme désuet qui provient des parallèles faits entre l'électricité et l'hydraulique et qui assimile une diode électrique à une valve hydraulique) comme l'aluminium, le magnésium, le titane, le zirconium ou le tantale. Cette observation s'explique par la croissance d'une couche d'oxyde dense, insoluble, cohésive et résistive, lorsque ces métaux sont employés comme anode, et qui s'oppose ainsi au passage d'un courant électrique. Le film d'oxyde formé pour ces métaux dits « valve » présente de surcroît une énergie de liaison très élevée, et de manière concomitante, une grande enthalpie de formation, une température de fusion élevée et un gap électronique élevé qui le rendent fortement résistif à température ambiante [Vijh1971]. Ainsi en tension continue, la couche d'oxyde s'oppose au passage du courant, la réaction d'oxydation de l'anode est stoppée et le film cesse de croître. En conséquence de ce phénomène, l'augmentation de la tension permet de poursuivre quelque peu l'anodisation et d'accroître légèrement l'épaisseur du film mais le caractère fortement résistif de l'oxyde formé implique qu'il existe un seuil, une tension au-dessus de laquelle des décharges commencent à apparaître en surface de l'anode par claquage diélectrique de l'oxyde. L'application de ce phénomène au traitement de métaux n'a pas été exploité avant les années 60, quand McNeill et ses collaborateurs déposent un premier brevet pour la formation de niobate de cadmium sur une électrode de cadmium dans un bain contenant du niobium, puis un second brevet pour un procédé de traitement de surface d'un métal par décharge anodique [McNe1958] [McNe1966]. Ce phénomène était auparavant considéré comme néfaste aux procédés d'anodisation car le claquage de la couche

était jugé comme ayant des effets délétères sur les couches d'oxyde formées et susceptible d'écailler ou de délaminer le film anodique. L'intérêt des décharges selon McNeill est que ces dernières sont nécessaires à la formation du niobate de cadmium et, dans son second brevet, il étend le procédé à de nombreux métaux en insistant sur la possibilité de former différentes couches d'oxyde en fonction de l'électrolyte et du substrat métallique qui ne sont pas généralement réalisables par anodisation traditionnelle. Les conditions d'apparition de décharges anodiques pour différents métaux « valves » ont été répertoriées et identifiées comme étant étroitement liées à l'énergie de liaison, au gap électronique et à l'inverse de la constante diélectrique de l'oxyde formé [Wood1967] [Alwi1969]. Ces premières études se référaient à ce phénomène selon le nom « spark anodisation » et visaient principalement à expliquer les limites d'épaisseur de croissance des oxydes par anodisation de différents métaux ainsi que les différents rendements énergétiques. De plus, du point de vue chimique, la réaction de l'oxygène avec l'aluminium notamment, présente une énergie de Gibbs très négative et la courbe de la réaction d'oxydation $4/3 \text{ Al}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_{3(s)}$ dans le diagramme de Ellingham se situe en dessous de la majorité des autres métaux. C'est notamment cette propriété qui explique que le traitement PEO de l'aluminium est possible : dans des conditions de décharge, à très haute température, la formation d'oxyde d'aluminium est favorable devant l'oxydation de l'hydrogène pour former de l'eau, ce qui explique en partie pourquoi le procédé PEO est si bien approprié à l'aluminium [Clyn2019].

Les années 70 voient l'implication d'acteurs russes [Mark1976] [Niko1977], Allemands [Krys1984], Britanniques [Yaha1970] et Américains [Brow1971] dans ce domaine d'étude mais les termes employés pour désigner le procédé restent encore divers comme : « anodic oxidation by spark discharge », « anodic spark deposition » ou « galvanostatic spark anodizing » ce qui reflète l'absence d'une communauté de chercheur travaillant simultanément sur un procédé au nom établi et universellement accepté. Ces travaux se concentrent sur les relations entre les paramètres expérimentaux et les propriétés des couches obtenues. Qui plus est, les traitements PEO étaient particulièrement étudiés par les chercheurs russes alors que l'URSS ne communiquait pas ses travaux de recherche. Il a ainsi fallu attendre l'explosion de l'URSS puis l'avènement d'internet et des technologies de communication et de partage de l'information, ce qui a fourni un immense élan au domaine de la recherche sur le plan international, et ce, tous secteurs confondus. Ce changement de paradigme a permis une explosion de collaborations, de publications et d'établir des lexiques partagés dans chaque communauté, ce qui facilite l'indexation et la recherche bibliographique. Aujourd'hui, différentes appellations subsistent mais les termes « oxydation micro-arc » (en anglais : « micro-arc oxidation » => MAO) [Till2009] [Arsl2009] et « oxydation plasma électrolytique » (en anglais « plasma electrolytic oxidation » => PEO) [Yero1998] [Dunl2009] [Yero2003] [Huss2010] regroupent depuis plus de 20 ans la grande majorité des articles publiés à ce sujet, illustré par la figure I.3.

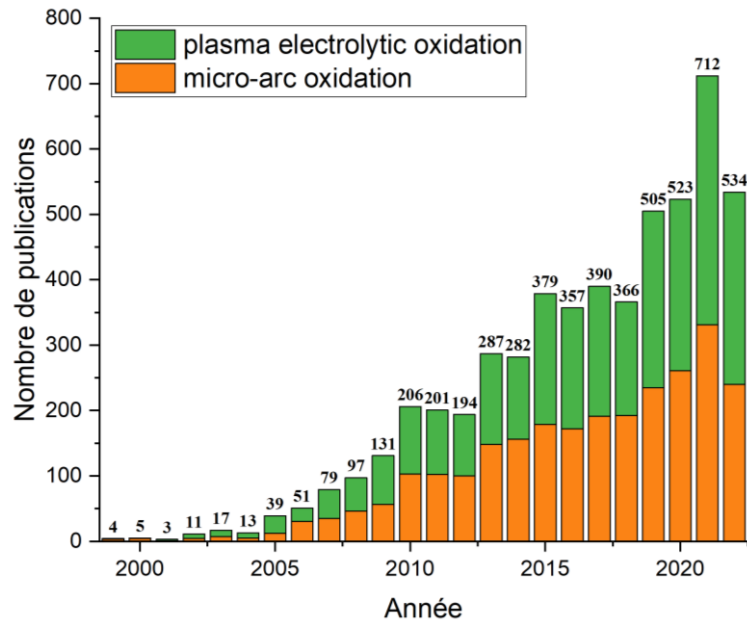


Figure I.3. Résultats de recherche sur ScienceDirect indiquant le nombre de publications annuelles sur les termes « micro-arc oxidation » et « plasma electrolytic oxidation » entre 1999 et Août 2022 montrant l'augmentation du nombre de publications ainsi que la proportion d'utilisation de chaque terme.

I.3.2 Phénoménologie

Le procédé repose en premier lieu sur les réactions d'oxydoréduction qui se déroulent aux électrodes lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse. Ainsi, le montage expérimental comprend deux électrodes reliées électriquement à un dispositif de génération de tension (ou courant) et ces électrodes sont immergées dans une solution électrolytique. En fonction de la nature des électrodes et de la composition de la solution électrolytique, différentes réactions d'oxydoréduction peuvent avoir lieu à l'interface entre chacune des électrodes et le bain électrolytique mais, de manière succincte, les réactions intervenant principalement dans ce contexte sont : la formation de gaz par électrolyse des molécules d'eau (O_2 et/ou H_2 gazeux) et l'oxydation/la réduction de l'électrode. Les réactions ayant lieu dépendent évidemment des potentiels d'oxydoréduction des couples oxydant/réducteurs mis en jeu au sein du dispositif. Dans le cadre d'un dispositif relié à un générateur unipolaire, on distingue les deux électrodes en fonction de leur polarisation : l'électrode chargée positivement, qui attirera les anions de l'électrolyte, constitue l'anode alors que l'électrode chargée négativement, qui attirera les cations de l'électrolyte, constitue la cathode. Le sens du courant dans un tel montage implique que l'anode est le site de réactions d'oxydation alors que la cathode est le site de réactions de réductions. Ainsi, l'anode est le site de production de dioxygène et/ou d'oxydation du matériau constituant l'anode ; et la cathode est le site de production de dihydrogène et/ou de réduction du matériau constituant la cathode. La réaction qui présente un intérêt particulier dans le contexte des traitements PEO et des traitements d'anodisation est la réaction d'oxydation du métal à l'anode. Ainsi, lorsque on emploie une anode en aluminium, le potentiel réducteur de l'aluminium métallique et la très forte énergie de liaison entre l'aluminium et l'oxygène rend sa réaction d'oxydation thermodynamiquement favorable et mène à la formation d'une couche

d'oxyde d'aluminium. La croissance de cette couche est également encouragée par la différence de potentiel appliquée par le générateur mais comme énoncé précédemment, l'oxyde d'aluminium généré forme une couche dense qui recouvre la surface de l'échantillon et s'oppose au passage du courant, ce qui a pour effet de mettre fin à la réaction d'oxydation.

La caractéristique principale qui distingue le procédé PEO des procédés d'anodisation réside dans le couple courant/tension qui est employé. En effet, là où l'anodisation est limitée par le passage d'électrons à travers la fine couche d'oxyde et la lente diffusion de l'oxygène, le procédé PEO fait appel à des tensions suffisamment élevées pour déclencher le claquage diélectrique de la couche d'oxyde résistive permettant ainsi de continuellement alimenter les réactions d'oxydation. Les étapes du procédé se résument comme suit :

- **1** : Lors des tout premiers instants de traitement, la couche barrière croît comme dans un traitement d'anodisation sans apparition de décharges.
- **2** : Après quelques secondes, l'épaisseur grandissante de la couche atteint une valeur limite où la croissance s'arrête généralement à cause de la grande rigidité diélectrique de l'aluminium [Vijh1969] [Vijh1971]. Dans le contexte des traitements PEO, la puissance délivrée au système est suffisamment élevée pour atteindre la tension de claquage de la couche barrière d'oxyde. Les premières micro-décharges, de petite taille et en très grand nombre, commencent à apparaître sporadiquement sur la surface de l'échantillon.
- **3** : La croissance de la couche se poursuit graduellement et la taille, le nombre et la couleur des micro-décharges visibles évoluent en fonction du temps de traitement et des paramètres électriques. De manière générale, les micro-décharges réduisent en nombre mais augmentent en taille. Leur couleur vire d'une teinte blanche, légèrement bleutée à une teinte orangée (la couleur des décharges est également affectée par les éléments d'alliage présent dans le substrat et les éléments présents dans l'électrolyte).
- **4** : Pour de longs temps de traitement, les micro-décharges visibles deviennent beaucoup moins nombreuses mais spatialement plus étendues.

La figure I.4 dévoile une courbe typique de l'amplitude de tension anodique en courant bipolaire ainsi que des images des micro-décharges visibles à la surface de la pièce d'aluminium traitée aux différentes étapes du procédé. Dans le cas d'un traitement régulé en courant, la tension augmente de plusieurs centaines de volts par minute dans les premiers instants de traitement avant d'atteindre la tension de claquage de la couche barrière formée. L'apparition des décharges est marquée par une rupture de pente dans le signal de tension : la tension cesse de croître aussi rapidement et la courbe admet une forme concave. Après plusieurs minutes de traitement, l'évolution de la tension reprend une allure linéaire avec une pente de quelques volts par minute seulement. Sous ces conditions, le signal de tension est étroitement relié à l'épaisseur et à la morphologie des couches : plus la couche est épaisse, plus la tension tend à augmenter et la pente du signal de tension peut parfois être reliée à la vitesse de croissance de la couche mais les conditions de traitement importent fortement et il n'y a, à ce jour, pas de modèle établi.

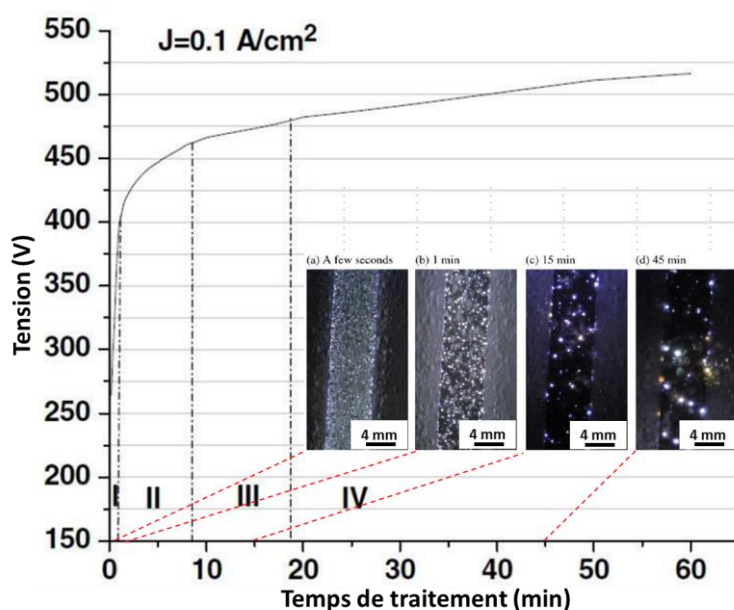


Figure I.4. Courbe typique de l'évolution de la tension en fonction du temps de traitement pour un traitement régulé en courant (densité de courant $J = 0,1 \text{ A.cm}^{-2}$) détaillant les différentes étapes de traitement [Huss2010] et photographies de la répartition et taille des micro-décharges au différentes étapes [Jasp2007].

L'apparition des phénomènes décrits peut varier en fonction des paramètres de traitement et de nombreux facteurs entrent en jeu dans les mécanismes observés lors d'un traitement PEO.

1.3.3 Conditions de traitement et paramètres principaux

Les traitements PEO reposent sur un grand nombre de facteurs qui peuvent être répartis en 3 catégories principales : les paramètres électriques, la nature et composition de l'électrolyte et le matériau traité.

1.3.3.a Paramètres électriques

Du point de vue des paramètres électriques, on distingue les traitements potentiostatiques/dynamiques (la tension appliquée est prédéterminée et l'intensité du courant varie au cours du traitement) et les traitements galvanostatiques/dynamiques (l'intensité du courant est prédéterminée et la tension varie au cours du traitement). Les traitements sous régime potentiostatiques présentent des temps de traitement limités : la tension étant fixée, le courant décroît graduellement avec l'épaississement de la couche d'oxyde et donc avec l'augmentation de la résistance électrique. De ce fait, lorsque la couche atteint une épaisseur limite pour laquelle la tension appliquée n'est plus suffisante au claquage diélectrique de la couche, les micro-décharges s'éteignent et le procédé prend fin alors que le courant mesuré tend vers 0 A [Brow1971]. Ce système est, de ce fait, moins utilisé en raison des limitations imposées sur le temps de traitement et l'épaisseur maximale des couches formées. Il est possible de contourner ce phénomène en passant en régulation potentiodynamique où la tension est périodiquement augmentée pour entretenir la réaction [McNe(2)1958]. Une autre solution, généralement préférée, est la régulation galvanostatique/dynamique

où le courant est prédéterminé et le générateur adapte continuellement la tension pour maintenir le courant désiré. Ce système présente également l'avantage de pouvoir plus simplement raisonner en termes de densité de courant, paramètre particulièrement important dans tout procédé électrochimique. Aussi, les traitements PEO peuvent être conduits sous courant continu (DC) ou sous courant alternatif (AC). Le courant continu n'est cependant pas idéal à la formation de couches fonctionnelles car il entraîne l'apparition de micro-décharges très énergétiques et localisées/stagnantes qui résultent généralement en la formation d'une couche comprenant un grand nombre de défauts qui en réduisent significativement les propriétés protectrices [Yero1999] [Vlad2000]. Il est possible de travailler en courant unipolaire pulsé afin de limiter les effets délétères du régime DC en provoquant périodiquement l'extinction des décharges. Cela permet de limiter la puissance fournie au système et d'empêcher les phénomènes d'emballement thermique. Les traitements sous régime alternatif offrent une plus large liberté de conditions opératoires notamment dans les systèmes permettant le réglage des intensités positives et négatives ainsi que le réglage des demi-périodes anodiques et cathodiques similairement à un signal pulsé bipolaire. L'inversion de polarité permet de limiter les phénomènes d'accumulation de charges aux interfaces de la couche d'oxyde, qui sont susceptibles de déclencher des micro-décharges plus intenses. Aussi, les traitements sous régulation galvano-statique avec un signal alternatif ou pulsé permettent à la fois de régler la densité de courant et la durée de la période anodique, ce qui influence l'échauffement généré par les micro-décharges : une densité de courant plus élevée permet une croissance de la couche plus rapide [Sniz2004] [Khan2010] et contribue à générer un échauffement plus important ; à l'inverse, limiter la période anodique par un régime pulsé ou AC permet cette fois de limiter l'échauffement/l'emballement thermique en éteignant périodiquement les décharges et en permettant l'évacuation de la chaleur générée. Ainsi, différentes études sur l'influence de la fréquence employée sous un régime DC pulsé ont pu mettre en avant une réduction de la rugosité de surface des couches et des améliorations microstructurales des couches formées à plus haute fréquence [Lu2008] [Bala2010] et, dans le cas de l'aluminium, une vitesse de croissance plus élevée pour les traitements à haute fréquence et haute densité de courant [Mart2013]. Qui plus est, l'échauffement induit par des micro-décharges plus intenses et plus longues (basse fréquence) peut amener à favoriser la formation de l'alumine α (forme stable à haute température), qui présente une dureté et une stabilité supérieure à l'alumine amorphe ou à d'autres formes d'alumine.

Dans le cas des traitements en régime bipolaire, un nouveau paramètre, déterminant dans le comportement du traitement PEO, est à considérer. Il s'agit du rapport de charge (RCQ) défini comme le rapport de la quantité de charges fournies pendant la demi-période anodique sur la quantité de charges fournies pendant la demi-période cathodique¹ (fig.I.5).

¹ Par convention, et dans tout le reste du document, le courant de signe positif représente une polarisation anodique de l'échantillon, c'est à dire la demi-période active du point de vue de l'oxydation, et le courant de signe négatif représente une polarisation cathodique de l'échantillon.

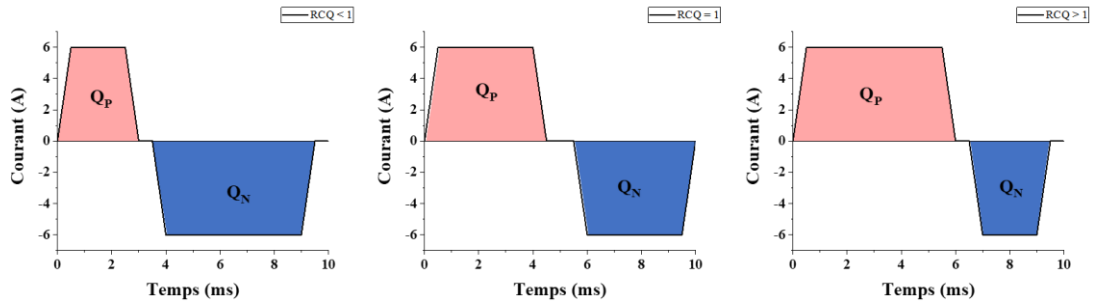


Figure I.5. Représentation de différents signaux de courant bipolaires pour différents RCQ. Le RCQ peut être modulé en modifiant l'intensité relative des courants positifs et négatifs et/ou la durée relative des alternances anodiques et cathodiques.

Il est possible de régler le RCQ en modifiant l'intensité relative du courant anodique et du courant cathodique ou en modifiant la durée relative des demi-périodes anodiques et cathodiques. Jaspard-Mécuson *et al.* [Jasp2007] et Martin *et al.* [Mart2017] ont décrit comment ce paramètre influence les mécanismes de croissance des couches et les propriétés des micro-décharges. Ces auteurs ont introduit le concept de retard à l'apparition des décharges qui correspond au délai entre l'application du courant anodique et la détection lumineuse enregistrée par une caméra synchronisée avec le signal de courant. La figure I.6 reporte les résultats de l'étude de Martin *et al.* .Pour des traitements à $RCQ \gg 1$ le retard d'apparition des décharges est faible tout au long du traitement (inférieur à $250 \mu s$ à $RCQ = 6$), les décharges sont de plus en plus larges ($> 0,1 \text{ mm}^2$ après 20 min à $RCQ = 6$) mais moins nombreuses (densité surfacique de $100 \text{ MD.cm}^{-2}.\text{ms}^{-1}$ à $RCQ = 6$) et leur durée de vie est plus grande (environ $50 \mu s$ à $RCQ = 6$) : cela correspond à des micro-décharges plus énergétiques. A l'inverse, pour un $RCQ < 1$, le retard d'apparition des décharges est plus long (augmente linéairement de $50 \mu s.\text{min}^{-1}$ à $RCQ = 0,9$), les décharges sont plus nombreuses ($> 200 \text{ MD.cm}^{-2}.\text{ms}^{-1}$ à $RCQ = 0,9$) mais plus petites ($< 0,06 \text{ mm}^2$ à $RCQ = 0,9$) et leur durée de vie est plus limitée ($30 \mu s$ à $RCQ = 0,9$). Martin *et al.* proposent une explication reposant sur l'accumulation et le relargage de charges à l'interface oxyde/électrolyte pendant les demi-périodes anodique et cathodique. Aussi, les signaux de tension mesurés sont modélisés par un comportement de circuit équivalent $R_{\text{électrolyte}} - (R_{\text{oxyde}} C_{\text{oxyde}})$. Un $RCQ \gg 1$ entraîne une plus grande accumulation d'anions à l'interface oxyde/électrolyte pendant la phase anodique et un très faible relargage en solution pendant la phase cathodique. Ainsi, cette accumulation de charge amplifie localement le champ électrique à travers la couche, entraînant rapidement l'apparition de décharges lors de la polarisation anodique et générant des décharges très énergétiques et de longue durée. A l'inverse, pour des $RCQ < 1$, les charges anioniques accumulées pendant la demi-période anodique sont plus efficacement évacuées en solution pendant la demi-période cathodique. Ainsi, à chaque polarisation anodique, l'interface oxyde/électrolyte étant appauvrie en charges anionique, une première étape d'accumulation de charge est nécessaire à permettre le claquage de la couche et l'apparition des décharges admet donc un retard plus important. Aussi, la densité de charges étant plus faible, les décharges résultantes sont moins intenses et leur durée de vie est réduite.

De plus, la morphologie des couches obtenues sous différents RCQ diffère de manière significative entre les traitements à $RCQ > 1$ et à $RCQ < 1$. Les décharges plus larges, intenses et persistantes observées pour les traitements

à $RCQ > 1$ conduisent à la formation d'une couche d'oxyde qui se distingue en une sous-couche interne poreuse mais d'allure homogène et généralement cohésive au métal en contact avec le substrat métallique sous-jacent, et une sous-couche externe dense (appelée couche en plaque) qui est fissurée et, par endroits, séparée de la sous-couche interne par de larges défauts et pores. Aussi, de nombreux et larges canaux résiduels de décharge sont observés. La surface externe dévoile que ces canaux traversant la couche présentent une structure de type pancake/volcans qui résulte de la fonte locale de la matière par échauffement lors de la décharge. En contraste, les traitements à $RCQ < 1$ permettent la formation de couches d'épaisseur apparente supérieure dont la partie interne apparaît plus compacte avec des pores de diamètre inférieur au micron et la partie externe irrégulière et présentant de larges pores débouchant sur la surface. La surface externe présente cette fois une apparence plus irrégulière et « spongieuse » avec un nombre réduit de structures de type « pancakes »/ « volcans » dont le diamètre est également réduit.

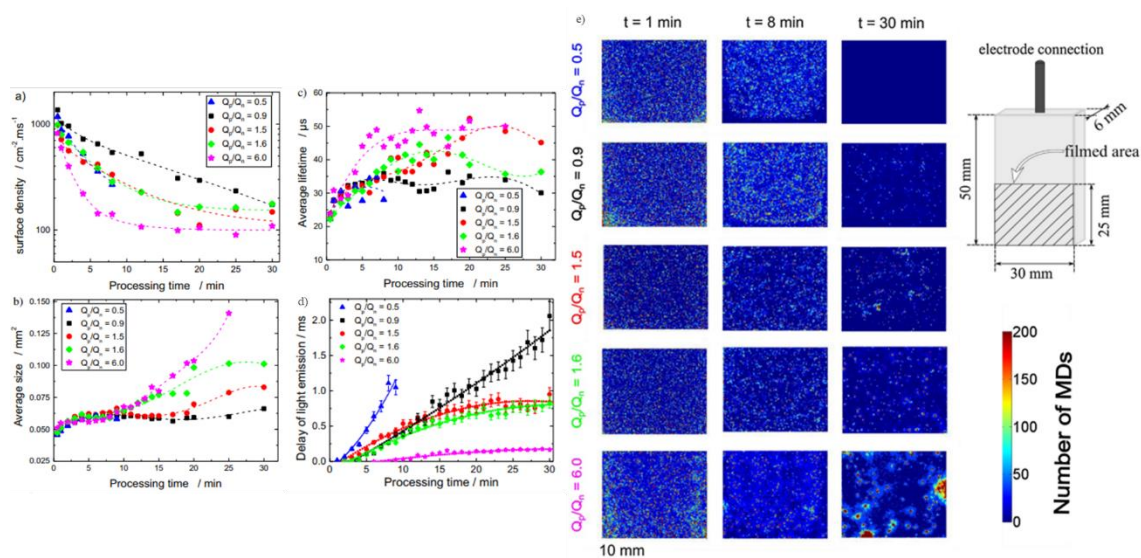


Figure 1.6. Évolution des caractéristiques des micro-décharges pour des traitements PEO sous différents RCQ a) densité surfacique des MDs, b) taille moyenne des MDs, c) durée de vie moyenne des MDs, d) retard à l'apparition des MDs, e) répartition surfaciques et décompte des MDs [Mart2017].

1.3.3.b Le régime « soft » ou régime « d'autorégulation »

Les travaux de Jaspard-Mecuson *et al.* ont introduit le concept de régime « soft », encore appelé régime « d'autorégulation » [Jasp2007]. Afin de former des revêtements compacts, homogènes et aux performance adéquates du point de vue de la protection contre l'usure et la corrosion, il est important de limiter les effets néfastes des micro-décharges très intenses qui apparaissent pour des longs temps de traitement, notamment en régime continu. Lors de l'étude de l'impact du RCQ pour les traitements en régime bipolaire, il a été observé que lors de traitements à $RCQ < 1$ exclusivement et après une durée dépendant de différentes conditions électriques et expérimentales [Melh2011] [Tsai2018], le traitement PEO évolue vers un régime « soft » ou régime « d'autorégulation ». Cette transition est marquée par trois événements : une diminution de la tension, la réduction progressive de l'intensité lumineuse des micro-décharges visibles à la surface de l'échantillon et la réduction de l'intensité sonore du bruit

généralisé par le traitement. Ces changements n'engendrent pas pour autant l'arrêt de la croissance de la couche d'oxyde en surface du substrat. Au contraire, la morphologie de la couche change significativement au profit d'un oxyde microporeux et d'apparence relativement homogène.

La compréhension de ce phénomène passe également par la compréhension du rôle du courant cathodique pour les traitements sous régime alternatif. Plusieurs études se sont intéressées au rôle de la polarisation cathodique [Timo2000] [Nomi2016] [Rogo2017] [Rogo2019]. Timoshenko et Magurova [Timo2000] furent les premiers à s'intéresser aux courbes de tension en fonction du courant et à pointer des phénomènes d'hystérésis dans ces courbes. Ils distinguent le traitement en quatre étapes : (I) sans décharge, (II) apparition des décharges, (III) micro-arc et (IV) arc. Dès les premières minutes de traitement, la formation d'une barrière de Schottky à l'interface métal-oxyde induit une tension mesurée en polarisation cathodique inférieure à la tension mesurée en polarisation anodique pour des courants opposés (-4 A vs 4 A). Effectivement, l'oxyde d'aluminium s'assimile alors à un semi-conducteur de type N qui rectifie partiellement la tension sous régime AC [Duan2012]. L'étape (I) du traitement est très brève et ne montre pas d'hystérésis : la tension augmente très rapidement et la pièce métallique n'est pas encore totalement recouverte d'un film d'oxyde, ou bien le film comporte encore des défauts qui permettent des fuites de courant. L'étape (II) se distingue par l'apparition des premières micro-décharges et un léger ralentissement de l'augmentation de la tension. Une très légère hystérésis apparaît à la fois en polarisation anodique et cathodique et la tension anodique devient beaucoup plus grande que la tension cathodique. L'étape (III) micro-arc représente la grande majorité du traitement : la taille et l'intensité des décharges augmente et l'hystérésis observée dans les courbes tension-courant augmente fortement également, aussi bien en polarisation anodique que cathodique. L'étape (IV) est généralement évitée car les décharges plus énergétiques commencent à dégrader l'oxyde et l'hystérésis est moins importante. Les auteurs discutent de la formation de zones d'accumulation de charges positives et négatives à l'interface métal-oxyde pendant l'étape (II) et que la transition vers l'étape (III) marque le déplacement de cette zone d'accumulation de charges vers l'intérieur du revêtement en croissance dont la résistivité augmente avec son épaisseur. Pendant l'étape (III), lorsque le système passe d'une polarisation cathodique à une polarisation anodique, la polarisation cathodique précédente avait fourni des charges négatives à l'oxyde et ainsi augmenté sa conductivité, ce qui explique que l'augmentation du courant (en rouge dans la figure I.7.C) n'est pas aussi rapide que dans les étapes précédentes. Pendant la période anodique, la croissance de l'oxyde se poursuit. La tension atteint une valeur maximale et les charges négatives injectées par la précédente polarisation cathodique sont totalement évacuées. L'absence de charges négatives induit une plus grande résistivité de l'oxyde et de ce fait, la diminution de la tension (en bleu dans la figure I.7.C) suit donc un chemin différent et amène ainsi une importante hystérésis anodique. Ces observations mettent en avant des phénomènes d'accumulation et de déplétion de charges qui sont engendrés par les inversions de polarisation.

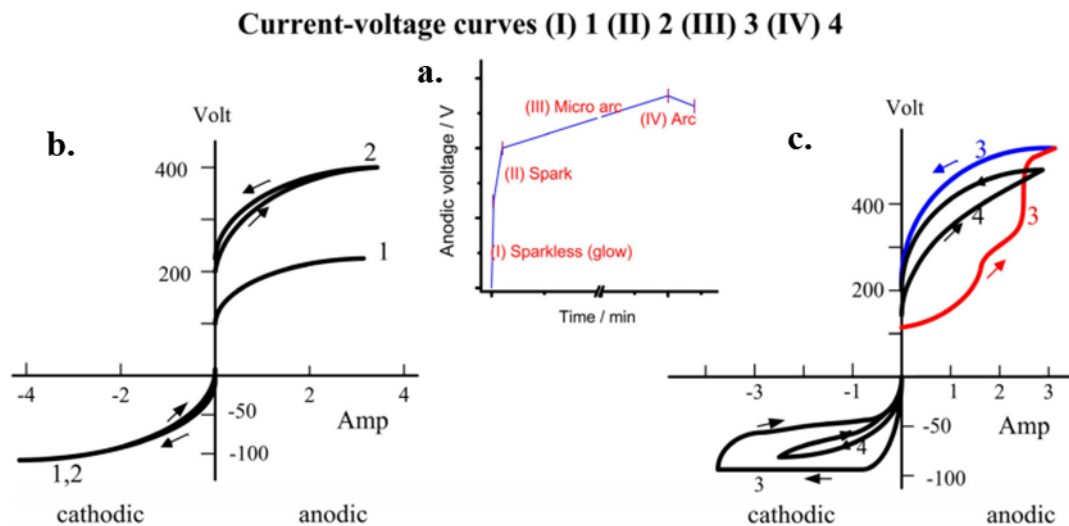


Figure I.7. Courbes tension-courant des 4 étapes du traitement PEO en régime AC, définies par Timoshenko et Magurova. (a) La courbe tension-temps de traitement illustrant les 4 étapes de traitement. (b) Courbe courant-tension pour les étapes (I) et (II). (c) Courbe courant-tension pour les étapes (III) et (IV) [Timo2000].

Selon Timoshenko et Magurova, la polarisation cathodique permet de réduire la résistivité de l'oxyde avant chaque polarisation anodique en permettant l'injection de charges négatives dans la couche en croissance sur le substrat métallique.

Le phénomène d'accumulation et de relargage des ions précédemment discuté est également un important élément qui alimente l'explication de ce phénomène. Aussi, dans d'autres travaux de Martin *et al.*, l'effet du vieillissement de l'électrolyte sur la transition au régime « soft » est étudié en vieillissant un électrolyte silicaté pendant 8 h de traitement PEO. L'étude montre que le régime « soft » apparaît plus tôt lorsqu'un électrolyte vieilli est utilisé [Mart2015]. Cette observation s'explique par la diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte vieilli, résultat de l'appauvrissement en espèce ioniques, ce qui influe fortement sur les dynamiques de formation des micro-décharges et la composition des revêtements formés : les couches formées dans des électrolytes vieillis contiennent une plus importante proportion d'alumine α . D'autre part, Matykina *et al.* ont montré qu'un pré-traitement d'anodisation du substrat d'aluminium dans une solution d'acide sulfurique permettait de favoriser la transition au régime « soft » en formant préalablement au traitement PEO un film de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur [Maty2009] [Maty2010]. Il ressort de ces études qu'un film d'oxyde de plus de 20 μm d'épaisseur, formé pendant l'étape de pré-anodisation, est nécessaire à faire rapidement apparaître le régime « soft » au cours du traitement PEO. Aussi, un pré-traitement de dépôt d'une couche d'aluminium par procédé cold-spray sur un substrat de magnésium permet une transition plus rapide vers le régime « soft ». Le revêtement cold-spray étant poreux, il permet l'infiltration de l'électrolyte, ce qui accélère grandement la cinétique de croissance de l'oxyde [Mart2020].

L'influence de considérations expérimentales sur l'apparition du régime soft sont précisées par la figure I.8 [Melh2011]. Il en ressort que la durée de traitement nécessaire à l'apparition de ce phénomène augmente selon une allure non-linéaire (type amortissement fort, asymptote à environ 18 min) pour des distances inter-électrodes plus

grandes : 12 min pour $D_{\text{inter elec}} = 10 \text{ mm}$ contre 18 min pour $D_{\text{inter elec}} = 90 \text{ mm}$. En revanche, l'apparition du régime « soft » décroît linéairement avec l'augmentation de la densité de courant et/ou de la fréquence. Le rapport de charge joue lui-même un rôle : plus il est faible, plus le régime soft apparaît rapidement.

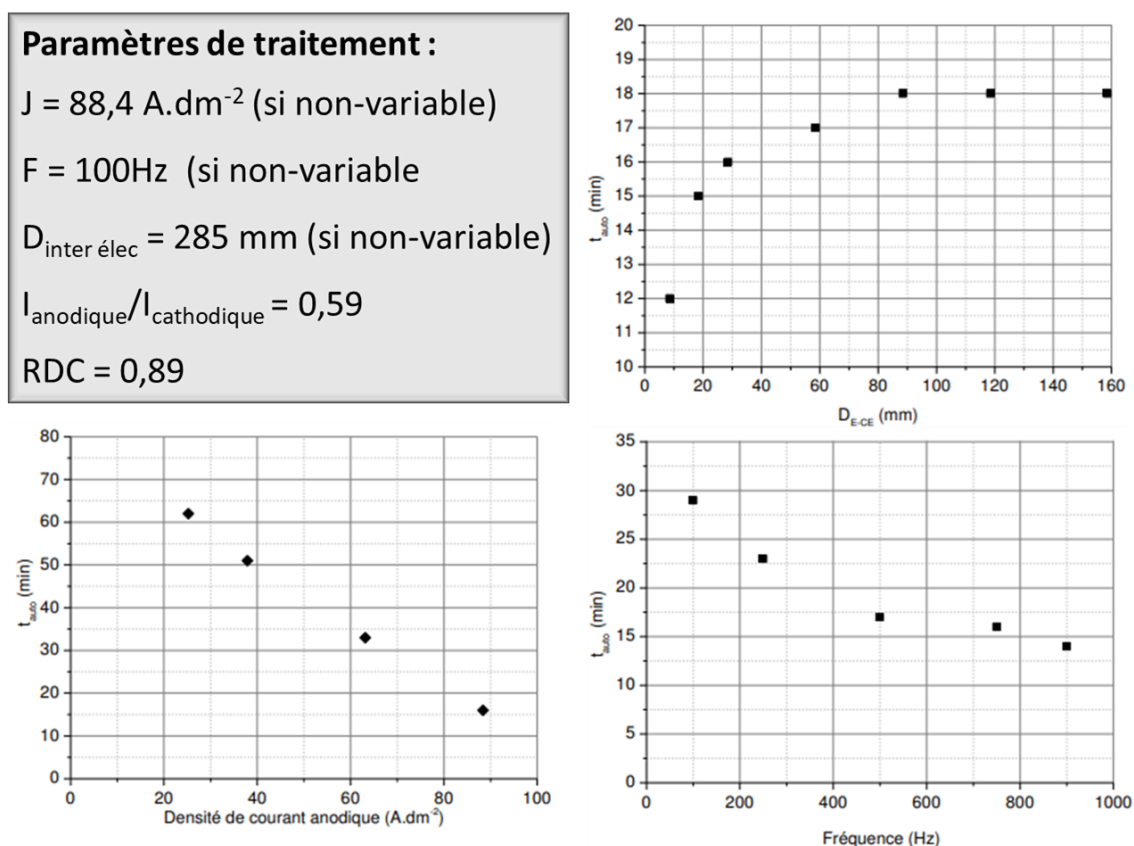


Figure I.8. Influence des paramètres expérimentaux sur le temps de traitement nécessaire à l'apparition du régime « soft » ou régime d'autorégulation [Melh2011].

La plupart des études portant sur l'apparition du régime « soft » ont été conduites dans des électrolytes à base de silicate de sodium ou d'aluminate de sodium et sur des substrats en aluminium et en magnésium [Huss2011] [Arra2009] [Tjia2017]. Il a également été proposé par Kamil *et al.* que des électrolytes contenant certains composés organiques pouvaient potentiellement favoriser la transition au régime « soft » [Kami2017].

1.3.3.c Propriétés des micro-décharges

La croissance, la morphologie et les propriétés de l'oxyde sont largement dictées par les propriétés des micro-décharges. Leur caractérisation est importante pour la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du procédé et constitue ainsi un domaine d'étude plus fondamental du procédé. Comme mentionné précédemment, ces caractéristiques évoluent tout au long du traitement, et cette évolution est principalement dictée par les paramètres électriques mis en jeu (fig.I.6).

Les caractéristiques spatiales des micro-décharges sont généralement évaluées par imagerie rapide synchronisée avec le générateur de courant. Les traitements en régime continu ou avec des RCQ très élevés dévoilent une tendance

à l'augmentation de la taille des décharges couplée à une diminution de la densité surfacique de micro-décharges avec le temps de traitement [Mart2017]. En effet, dans ces conditions, les micro-décharges deviennent rapidement localisées et très intenses, ce qui mène à la formation de couches comprenant de larges défauts [Maty2007]. La localisation des décharges affecte également la structure cristalline de l'oxyde formé : la formation de phases stables à haute température est généralement favorisée pour des temps de traitement longs en conséquence de l'échauffement local important provoqué par les décharges intenses et localisées [Chen2012].

Du point de vue temporel, pour les traitements en régime alternatif ou bien en régime pulsé, la demi-période anodique limite la durée d'apparition des micro-décharges : lors de l'inversion de polarisation ou l'annulation du courant, les décharges s'éteignent complètement sur la surface de l'échantillon. L'analyse optique des décharges semble révéler des durées de vie très variables allant de quelques dizaines de microsecondes pour les régimes alternatifs ou pulsés à quelques centaines de millisecondes pour les traitements en courant continu [Yero2003] [Arra2009] [Maty2007] [Maty2006]. Aussi, l'analyse des signaux électriques semble indiquer que les micro-décharges apparaissent typiquement par avalanches de micro-décharges de durée individuelle de l'ordre de la dizaine à la centaine de microsecondes. Ces avalanches de décharges localisées peuvent, elles, durer plusieurs dizaines de millisecondes, ce qui est illustré par les travaux de Dunleavy *et al.* en figure I.9 [Dunl2009].

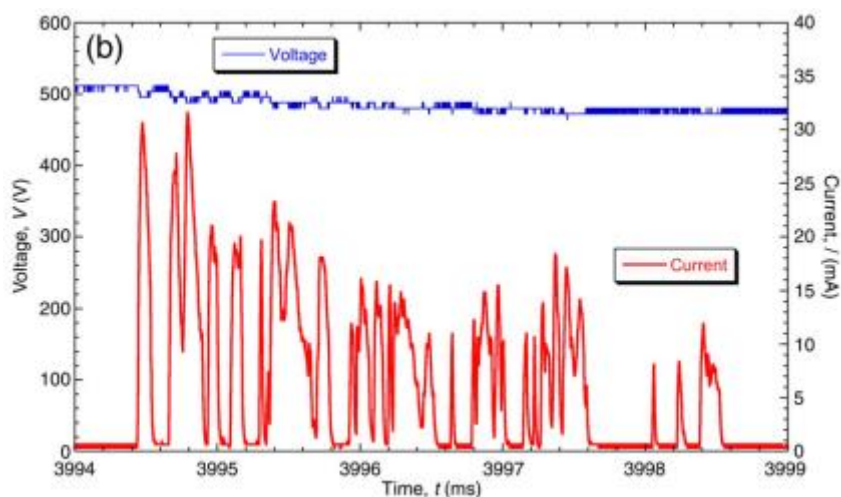


Figure I.9. Mesures de tension enregistrées pendant le traitement PEO d'aluminium 6082 et mesure de courant à travers une zone restreinte de $500 \mu\text{m}$ de diamètre traitée en parallèle d'un échantillon plus large de 30 mm de diamètre montrant des pics de courant en rapide succession associés aux cascades de décharges [Dunl2009].

En parallèle de la vidéo rapide, la spectroscopie d'émission optique est un outil privilégié pour étudier les propriétés physico-chimique des micro-décharges. En effet, l'étude du spectre d'émission des micro-décharges permet d'identifier les espèces présentes dans la décharge et leur état d'excitation, ainsi que d'extrapoler des grandeurs telles que la densité électronique ou les températures (excitation, rotation, électronique). Les éléments détectés sont principalement présents sous forme atomique, ionique ou radicalaire et la spectroscopie d'émission optique appliquée aux traitements PEO révèle à la fois la présence d'espèces provenant du substrat métallique et celles provenant de l'électrolyte [Jasp2005]. La détection des raies correspondant aux éléments provenant de l'électrolyte ne dépend

typiquement pas du substrat métallique ni du régime électrique employé : on retrouve de manière systématique les éléments hydrogène et oxygène. En ce qui concerne le substrat métallique en revanche, il apparaît que, dans le cas de l'aluminium ou du magnésium qui présentent des températures de fusion relativement faibles (respectivement 660 °C et 650 °C), différentes raies provenant du métal apparaissent systématiquement [Huss2010] [Jovo2012] [Stoj2011] [Stoj2012] alors que pour le tantale qui présente une température de fusion beaucoup plus élevée (environ 3020 °C), aucune raie correspondant au métal n'est observée [Stoj(2)2011]. Ainsi, Stojadinović *et al.* mentionnent que la température de fusion et, par incidence, la température de vaporisation du métal explique la détection des raies relatives au substrat métallique traité. Pour les métaux présentant des températures de fusion intermédiaires comme le titane ou le zirconium, il apparaît que la composition de l'électrolyte influe sur l'apparition des raies correspondant aux éléments provenant du substrat métallique [Stoj2013] [Stoj(3)2011].[Stoj2014] [Stoj(2)2012].

Hussain *et al.* ont proposé un modèle phénoménologique comprenant trois types de décharges afin d'expliquer les résultats de leurs calculs de températures. Ainsi, ils distinguent les décharges ayant lieu dans le gaz piégé dans les micropores de la couche externe, les décharges ayant lieu à l'interface avec l'électrolyte et favorisant les réactions impliquant les éléments de l'électrolyte (comme la formation de silice pour les électrolytes silicatées) et enfin les décharges traversant l'oxyde et interagissant directement avec le substrat métallique. Ces dernières sont typiquement plus intenses pour les longs temps de traitement ce qui engendre des pics de températures, et elles sont associées aux structures en forme de « pancake » ou « volcan » caractéristiques des revêtements PEO [Huss2010]. Liu *et al.* ont également proposé un modèle distinguant cette fois seulement deux types de décharges en fonction de leur intensité (faible et forte) [Liu2014]. Selon leur modèle, au début du traitement, alors que l'épaisseur de l'oxyde est encore faible et que le claquage de cette fine couche est plus aisé, seules des décharges de faible intensité mais en très grand nombre sont observées. Le claquage de la couche diélectrique nécessite de plus en plus d'énergie au fur et à mesure de sa croissance, ce qui mène à l'apparition de décharges moins nombreuses mais plus intenses. Alors que la croissance de l'oxyde se poursuit, les décharges se localisent dans les défauts de la couche et les décharges très intenses tendent à disparaître au profit de décharges moins intenses aux points faibles de l'oxyde. Un modèle avec cinq types de décharges a été avancé par Cheng *et al.* en s'appuyant sur le modèle de Hussain *et al.* et en ajoutant deux types de décharges supplémentaires (fig.I.10) [Chen2013]. En considérant la morphologie des couches qui présente souvent une large séparation entre la sous-couche externe et la sous-couche interne, ils proposent l'existence de décharges qui ne traversent que partiellement l'oxyde : un type de décharge visible depuis la surface et qui ne traverse que la partie externe de la couche, et un autre type de décharge, typiquement non-détectable depuis la surface et traversant uniquement la partie interne de la couche en contact avec le substrat métallique. Ces décharges participent à expliquer la croissance différente de la couche externe et de la couche interne et dans le cas de traitements en régime « soft », il est suspecté que les décharges non-visibles depuis la surface externe participent à continuer la croissance et la densification de la couche.

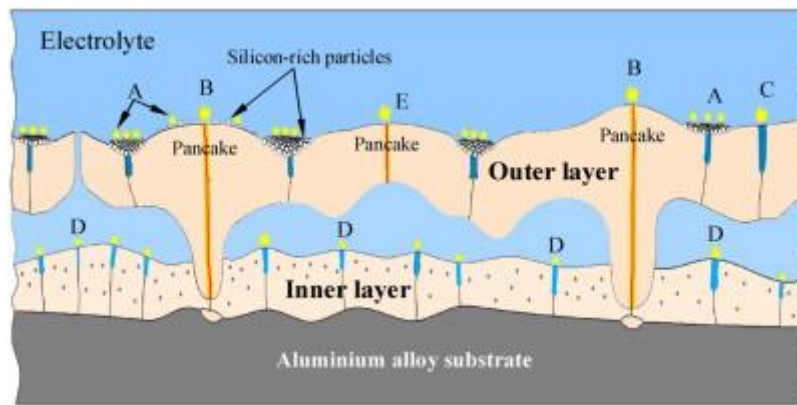


Figure 1.10. Représentation schématique des différents types de décharges proposées par Chen *et al.* en s'appuyant sur les travaux de Hussein *et al.* [Huss2010] [Chen2013].

Concernant l'extrapolation des températures caractéristiques du plasma à partir des spectres d'émission optique, il est difficile de généraliser les résultats tant les conditions de traitement entre les différentes études peuvent différer. En effet, les paramètres électriques, les caractéristiques de l'électrolyte et le type de substrat sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés des micro-décharges et, par incidence, la mesure de température. L'extrapolation de la température électronique est menée sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local en étudiant l'intensité relative de différentes raies spectrales correspondant à différents états d'excitation d'un élément (souvent le substrat métallique quand il apparaît clairement sur les spectres) [Stoj(2)2014]. Les travaux sur le traitement PEO de l'aluminium sous régime DC par Hussein *et al.* et par Klapiv *et al.* ont proposé des températures électroniques similaires dans l'intervalle entre 4500 K et 10000 K [Huss2010] [Huss(2)2010] [Klap1995]. Ces mesures ont été précisées dans une autre étude qui place la température électronique dans l'intervalle entre 4000 K et 7000 K pour le traitement sous régime DC et dans l'intervalle entre 4000 K et 5500 K pour le traitement sous régime AC [Huss(3)2010]. Les très larges intervalles rapportés font écho aux différents types de décharges proposées qui, étant plus ou moins intenses au cours du procédé, amènent à la détermination de températures très variables. Une autre étude du traitement d'aluminium de série 2024 par Liu *et al.* rapporte des températures électroniques entre 3500 K et 7200 K avec une température maximale après 15 minutes de traitement [Liu2014].

En ce qui concerne la température de l'oxyde en périphérie des micro-décharges, différentes études se basent sur le point de fusion et les températures de transition des composés de la couche. Lee *et al.* comparent l'incorporation de nanoparticules de ZrO_2 ou de TiO_2 lors du traitement PEO du magnésium et expliquent que les particules de ZrO_2 sont observées inaltérées dans l'oxyde alors que les particules de TiO_2 sont bien moins fréquemment observées malgré la présence de Ti dans l'oxyde [Lee2012]. Ils attribuent ces différences à la température de fusion respective des nanoparticules (2098 K pour TiO_2 et 2897 K pour ZrO_2) et supposent que la température au sein de la couche est suffisamment élevée pour faire fondre les particules de TiO_2 et former des phases complexes $Mg_xTi_yO_z$ mais pas celles de ZrO_2 . Aussi, les nanoparticules de ZrO_2 dans l'oxyde ont conservé leur structure tétragonale/orthorhombique qui correspond à la phase stable dans l'intervalle de température entre 1443 K et 2643 K, ce qui les amène à estimer la température au sein de l'oxyde entre 2116 K et 2643 K. Similairement, Matykina *et al.*

ont étudié l'incorporation de nanoparticules de ZrO_2 monoclinique, phase basse température (< 1443 K), lors du traitement PEO de l'aluminium et rapporte que les nanoparticules incorporées à l'oxyde ont subi une transformation vers la phase tétragonale/orthorhombique. A nouveau, il est suggéré ici que la température au sein de l'oxyde doit être comprise entre 1443 K et 2643 K [Maty2008]. Dans la même logique, Lu *et al.* ont montré que le traitement PEO d'un alliage de magnésium dans un électrolyte contenant des particules de Si_3N_4 mène à l'incorporation des particules sans qu'elles n'aient été altérées, ce qui indique que la température de la couche en croissance n'excède pas 2173 K, la température de fusion des particules en question [Lu2013].

Liu *et al.* et Yang *et al.* ont étudié l'évolution du degré d'ionisation de l'aluminium en fonction du temps de traitement et ce paramètre tend à stagner pendant les premières minutes de traitement puis à augmenter avec la durée du traitement [Liu2014] [Yang2017]. Cette tendance est corrélée aux observations concernant la taille, l'intensité et la température des micro-décharges qui tendent toutes à augmenter avec le temps de traitement, ce qui explique que ces décharges plus énergétiques dans les dernières étapes de traitement engendrent des degrés d'ionisation des micro-décharges plus élevés. Liu *et al.* présentent des valeurs aux alentours de $2,0 \cdot 10^{-5}$ pendant les premières minutes puis une augmentation graduelle pour atteindre $7,2 \cdot 10^{-3}$ après 600 s alors que Yang *et al.* indiquent des valeurs aux alentours de $3,5 \cdot 10^{-8}$ pendant les premières minutes puis une rapide augmentation pour atteindre $7,5 \cdot 10^{-3}$ après 1000 s. Il apparaît que des valeurs très similaires sont atteintes après plusieurs minutes de traitement lorsque les décharges moins nombreuses mais plus intenses commencent à apparaître sur la pièce en traitement.

1.3.3.d Paramètres électrolytiques

En parallèle du large choix de paramètres électriques à définir pour les traitements PEO, le conditionnement, la composition et le vieillissement de l'électrolyte sont autant de paramètres à surveiller tant leur influence sur les couches d'oxyde PEO formées est important. D'un point de vue procédé, les traitements PEO impliquent des puissances de plusieurs kilowatts et l'échauffement de l'électrolyte entraîne la nécessité d'employer des systèmes de régulation thermique, tant pour maintenir des conditions stables au cours du traitement que pour garantir la sécurité du système et des opérateurs. La température de l'électrolyte influence la vitesse de croissance de la couche d'oxyde : des températures plus élevées tendent à ralentir la vitesse de croissance de la couche en accélérant la dissolution chimique de l'oxyde par l'électrolyte [Rama2003] [Raj2009].

La composition de l'électrolyte impacte très fortement le traitement et les propriétés des couches formées. Bien que les traitements PEO en solution acide soient possibles [Stoj(3)2011] [Stoj2014], les solutions alcalines sont généralement préférées pour leur impact généralement moins nocif sur l'environnement. Ainsi, les électrolytes employés présentent généralement un pH aux alentours de 13 (en dehors du domaine de passivation de l'aluminium) et il est possible de distinguer [Yero1999] :

- les solutions qui dissolvent rapidement l'aluminium ($NaCl$, $NaClO_3$, $NaOH$),
- les solutions qui dissolvent lentement l'aluminium (H_2SO_4 , Na_2SO_4),
- les solutions qui permettent la passivation dans un intervalle réduit de tensions ($NaCH_3COO$, H_3PO_4),

- les solutions permettant une légère passivation du métal,
- les solutions permettant une forte passivation du métal (phosphates de métaux alcalins, polymères inorganiques i.e. : silicates, aluminates, tungstates...).

Parmi ces différents types d'électrolyte, différentes contributions peuvent être apportées à la formation de la couche d'oxyde :

- celles qui n'encouragent pas l'incorporation d'autres éléments dans la couche,
- celles qui permettent l'incorporation d'éléments dans la couche qui se trouvent sous forme anionique dans l'électrolyte,
- celles qui permettent l'incorporation d'éléments dans la couche qui se trouvent sous forme cationique dans l'électrolyte,
- celles qui contiennent des particules solides.

Ainsi, il est fort intéressant d'envisager l'incorporation d'éléments dans les couches d'oxyde en sélectionnant la composition de l'électrolyte et les concentrations des différents éléments introduits. Les électrolytes les plus communément employées dans le procédé PEO appliqué aux substrats d'aluminium sont à base d'aluminate et/ou de silicate qui promeuvent la croissance de la couche en permettant l'incorporation d'alumine et/ou de silice provenant de l'électrolyte ; et pour augmenter la conductivité et le pH de la solution, il est commun d'ajouter de l'hydroxyde de sodium ou de potassium [Han2007].

Pour chaque substrat métallique adapté aux traitements PEO, outre les modifications chimiques apportées par l'électrolyte, la cinétique de croissance, la réponse électrique et la morphologie des couches formées sont autant de propriétés impactées par l'électrolyte ; la figure I.11 illustre l'impact de la composition de l'électrolyte sur la morphologie de la surface des couches PEO [Khan2010] [Wang2009] [Shin2011] [Shok2012].

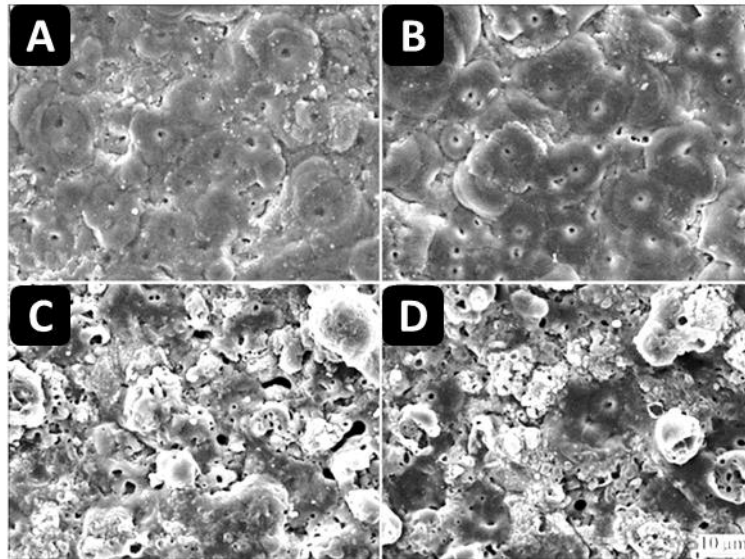


Figure I.11. Micrographies MEB de la surface d'une couche PEO sur un alliage d'aluminium 6061 dans différents électrolytes (a) et (b) à base d'aluminate de sodium, (c) et (d) à base de silicate de sodium [Wang2009].

Plus récemment, un intérêt grandissant est porté sur les traitements PEO dans des électrolytes où sont dispersées des nanoparticules avec pour objectif d'incorporer ses dernières à l'oxyde en croissance pour améliorer certaines propriétés des couches.

1.3.4 Les traitements PEO avec incorporation de particules

Les premières motivations relatives à l'incorporation in-situ de particules solides pendant la croissance de la couche d'oxyde générée par le traitement PEO reposent sur l'intérêt de combler la porosité intrinsèque du revêtement. En effet, cette dernière contribue à diminuer les propriétés protectrices de la couche en créant des chemins d'infiltration de substances corrosives et diminue les propriétés mécaniques du revêtement. Ainsi, en plus de contrôler la chimie du bain électrolytique en vue d'incorporer dans la couche des éléments présents sous forme ionique, il devient intéressant d'introduire directement des composés solides dont les dimensions sont suffisamment faibles pour qu'ils puissent se retrouver incorporés à l'oxyde tout au long de sa croissance. D'un point de vue terminologique, il convient de distinguer deux types d'incorporations, illustrés par la figure I.12:

- l'incorporation inerte : les particules solides initialement dispersées dans l'électrolyte se retrouvent incorporées dans la couche après traitement sans modification notable de leurs dimensions, composition ou structure (ex : des nano-particules de WO_2 sphériques se retrouvent inaltérées dans la couche formé),
- l'incorporation réactive : les particules solides initialement dispersées dans l'électrolyte subissent une transformation physique (changement de dimensions ou de structure, fusion totale ou partielle) ou chimique (changement de la composition ou décomposition totale ou partielle en d'autres composés) en résultat de leur incorporation à la couche d'oxyde formée (ex : des particules de SiC initialement

dispersées dans l'électrolyte se retrouvent sous forme d'oxyde SiO_2 après incorporation dans la couche formée).

Il est préférable d'aborder le type d'incorporation comme une tendance majoritaire plutôt qu'un absolu : l'incorporation de particules peut être partiellement réactive en cela que la surface des particules ou qu'une certaine proportion seulement des particules sont altérées lors de leur incorporation, alors qu'une autre partie se retrouve intactes dans la couche d'oxyde formée à l'issue du traitement. Pour un système donné, le type d'incorporation dépend d'abord de la nature et des propriétés des particules (*e.g.* température de fusion, taille, concentration) mais également des paramètres de traitement (*e.g.* électriques, électrolytiques, procédé). En effet, la température de fusion des particules ainsi que leur taille régissent l'énergie nécessaire pour faire fondre ces dernières : les particules plus larges et/ou présentant un point de fusion très élevé sont moins susceptibles de fondre et sont donc incorporées de manière inerte [Lu2016] [Lu2015] [Lee2012] [Blaw2012]. Aussi, pour les particules présentant un point de fusion plus faible, les conditions électriques peuvent encourager ou inhiber l'incorporation réactive de ces dernières. Les paramètres électriques dictent l'énergie des micro-décharges et l'échauffement qui en résulte, ce qui permet d'encourager l'incorporation réactive dans des conditions de traitement avec des décharges très énergétiques et inversement [Arra2008] [Lu(2)2016] [Raph2016].

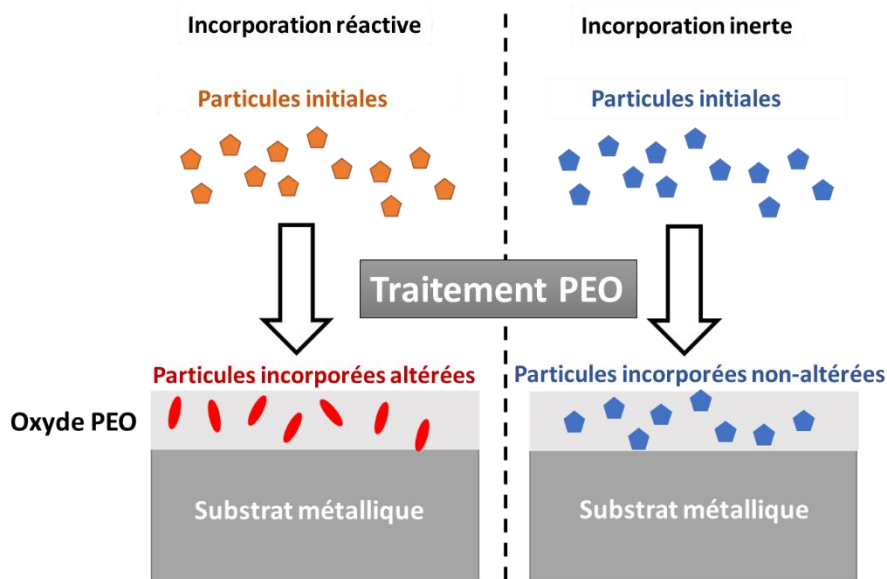


Figure I.12. Illustration du mode d'incorporation réactif comparé au mode d'incorporation inerte dans le cadre des traitements PEO avec addition de particules solides.

1.3.4.a Type de particule et application recherchée

La littérature des traitements PEO avec addition de particules recense une très large variété de matériaux, listés dans le tableau I.1. Dans ce recensement, il apparaît que très peu de particules métalliques sont employées, Ag, Co et Cu étant les seuls éléments sous forme métallique qui constituaient l'objet d'études. Aussi, à l'exception du polytétrafluoroéthylène (PTFE), les matériaux organiques sont absents de la liste. L'intérêt du PTFE réside dans son

impressionnante stabilité face à toutes sortes d'agents chimique, son caractère hydrophobe ainsi que son très faible coefficient de frottement. Ainsi, son application à la formation de revêtements composites par procédé PEO vise à générer des couches présentant une meilleure résistance à la corrosion par colmatage des pores et une meilleure résistance à l'usure en réduisant le coefficient de frottement de la surface. Le recensement des particules ajoutées aux traitements PEO de l'aluminium, du magnésium et du titane comprend de manière très majoritaire des oxydes métalliques : les études portant sur les particules Al_2O_3 , SiO_2 , MnO_2 , TiO_2 et ZrO_2 sont nombreuses. Aussi, en observant les applications visées pour chaque type de particule, il est possible de distinguer les deux catégories suivantes :

- Amélioration des propriétés directement reliées au domaine d'application des revêtements PEO :
 - o Cela comprend principalement la protection contre l'usure, la dureté, la résistance à la corrosion et l'aspect de surface. Ici, les particules ont pour seul rôle de rendre le revêtement plus performant qu'un revêtement similaire sans particules. Il est donc ici question d'incorporer des particules avec une dureté élevée et une stabilité chimique importante sans dégrader les performances de l'oxyde provenant du substrat traité.
- Émergence de propriétés additionnelles qui visent à élargir le domaine d'application des revêtements PEO :
 - o Cela comprend tous les traitements où les particules jouent un rôle principal, c'est-à-dire que les propriétés que présentent le revêtement avec particules sont inexistantes dans un revêtement similaire sans particules. Peuvent être cités dans cette catégorie les particules qui apportent des propriétés antibactériennes, des propriétés ferromagnétiques ou encore une certaine activité catalytique par exemple.

Souvent, pour les traitements avec des particules qui visent à introduire de nouvelles propriétés, il est attendu que l'incorporation de ces dernières ne dégrade pas significativement les propriétés existantes du revêtement. Aussi, certaines particules permettent à la fois de faire émerger de nouvelles propriétés tout en améliorant certaines propriétés existantes des revêtements PEO. Il est ainsi plus simple de les catégoriser comme des particules qui visent à introduire de nouvelles propriétés avec l'avantageux effet secondaire d'améliorer certaines propriétés existantes, ce qui évite toute confusion dans la classification proposée.

Tableau I.1. Recensement des différentes particules utilisées dans les traitements PEO de l'aluminium, du magnésium et du titane et propriétés recherchées par l'ajout de particules.

Particule	Catégorie	Propriété recherchée	Références
Ag	Nouvelle fonctionnalité	Antibactérien	[Han2021] [Necu2009]
Al ₂ O ₃	Amélioration performances	Dureté, isolant électrique, stabilité chimique	[Ping2018] [Zhao2020] [Caga2018] [Wang2014] [Lale2010] [Li2012] [Arra2015] [Zhan2013]
Argile	Nouvelle fonctionnalité	Hydrophile, remplissage de pores	[Blaw2012] [Lu(2)2015] [Raph2016]
CeO ₂ / CeO ₃	Amélioration performances	Stabilité chimique	[UrRe2017] [Mohe2015] [Lim2012]
Co	Nouvelle fonctionnalité	Ferromagnétisme	[Rudn2015] [Gned2012]
Cu	Nouvelle fonctionnalité	Anti-encrassement, antibactérien	[Cerc2020] [Yao2014]
Fe / Fe ₂ O ₃	Nouvelle fonctionnalité	Ferromagnétisme, remplissage des pores,	[Soej2011] [Jin2006]
Graphite/graphène	Amélioration performances	Lubrification solide, stabilité chimique, obstruction des pores	[Wu2008] [Ma2014] [Mu2012]
Hydroxyapatite	Nouvelle fonctionnalité	Biocompatibilité	[Bai2010] [Ma(2)2014] [Lin2014] [Sree2012] [Yeun2016] [Seyf2013] [Guo2009]
MnO ₂ / Mn ₂ O ₃	Nouvelle fonctionnalité	Activité catalytique	[Vasi2012] [Vasi2010]
MoS ₂	Amélioration performances	Lubrification solide	[Mu2013] [Lou2018]
Nanotubes de carbone	Amélioration performances	Propriétés mécaniques et thermiques, lubrification solide, résistance à la corrosion	[Kim2015] [Yüre2015]
NiO	Nouvelle fonctionnalité	Activité catalytique	[Vasi2010] [Vasi2012]
PTFE	Amélioration performances	Diminution du coefficient de friction, stabilité chimique, hydrophobie	[Ren2019] [Zhan2016]
SiC	Améliorations performances	Propriétés mécaniques, dureté, point de fusion élevé	[Yang2010] [Yang(2)2010] [Xue2009] [Arra(2)2009] [Yu2015] [Shok2016]
Si ₃ N ₄	Amélioration performances	Propriétés mécaniques, tribologique, résistance à la corrosion	[Lou2017] [Lu2013]
SiO ₂	Amélioration performances	Résistance à l'usure, résistance à la corrosion	[Lu2016] [Lu(2)2016] [Liu2009] [Shok2016]
TiN	Amélioration performances	Propriétés mécaniques, dureté, résistance à la corrosion	[Mash2017]
TiO ₂	Amélioration performances	Résistance à la corrosion	[Lian2007] [Bahr2015] [Daro2016] [Li(2)2012] [Tang2011]
YAG :Ce ³⁺	Nouvelle fonctionnalité	Activité photocatalytique	[Jian2011]
ZrO ₂	Amélioration performances	Résistance à la corrosion	[Sama2011] [Wang2016] [Hu2014] [Tang(2)2011] [Arra(2)2008] [Lee2011] [Maty2008] [Maty(2)2008] [Arra2008] [Lee2012]

Il apparaît alors que les particules visant uniquement à améliorer les propriétés déjà existantes du revêtement sont les plus documentées : les différents oxydes, carbures et nitrures recensés ont typiquement pour seule application d'améliorer les performances du revêtement. En effet, leur choix est principalement basé sur leur dureté, leur stabilité chimique et leur résistance mécanique qui surpassent parfois celles de l'oxyde formé par traitement PEO standard. Aussi, dans certains cas, les particules de SiO_2 ou d'argile dont la dureté et la résistance mécanique ne dépassent pas celles de l'oxyde métallique provenant de la conversion du substrat sont employées. Ces particules jouent souvent un rôle de colmatage ou d'obstruction de la porosité intrinsèque des couches générées par traitement PEO. Ainsi, bien que les particules elles-mêmes ne présentent pas des propriétés supérieures à l'oxyde métallique provenant du substrat, leur incorporation peut mener à la formation d'une couche plus compacte et comprenant moins de défauts, ce qui contribue à augmenter les performances du revêtement composite comparé au revêtement standard sans particules.

Concernant l'autre catégorie de particules, celles qui visent à introduire de nouvelles propriétés, la diversité des particules est grande mais le nombre d'études pour chacune d'entre elles est plus réduit. A titre d'exemple, l'hydroxyapatite ou hydroxylapatite (HA) est une particule qui connaît un très grand intérêt, notamment dans le contexte de la formation de revêtements biocompatibles par traitement PEO du magnésium et du titane. Ce minéral présente ainsi un intérêt très important dans l'industrie des implants, et plus spécifiquement pour les implants dentaires car l'HA stimule l'ostéogénèse [Zhou2014] [Wu2014] [Surm2014] [Sul2008]. Le traitement PEO du titane couplé à l'incorporation de HA présente l'avantage de générer un revêtement biocompatible et poreux sur des pièces de toute géométrie et de toutes tailles. Il apparaît ici que les particules d'HA permettent bien d'étendre le champ d'application des traitements PEO en introduisant des propriétés favorisant la prolifération ostéoblastique, comme reporté sur la figure I.13 rapportant l'activité phosphatase alcaline de revêtements PEO de TiO_2 sans et avec ajout de micro- ou nano-hydroxyapatite [Yeun2016].

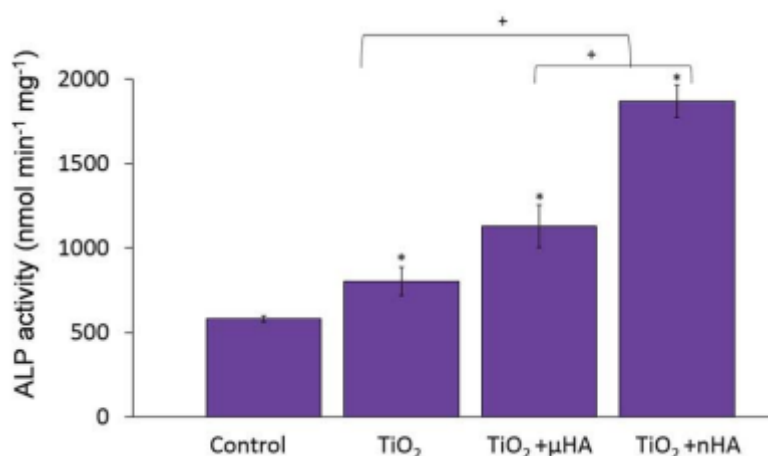


Figure I.13. Mesures de l'activité phosphatase alcaline, indicateur de prolifération ostéoblastique sur du titane non traité (contrôle), du titane ayant subi un traitement PEO et du titane ayant subi un traitement PEO avec ajout de micro- ou nanoparticules d'hydroxyapatite [Yeun2016].

1.3.4.b Incorporation des particules dans l'oxyde pendant le traitement

Plusieurs hypothèses sont proposées concernant les mécanismes par lesquels les particules sont incorporées dans l'oxyde formé pendant le traitement PEO. En effet, deux phénomènes sont principalement mis en avant dans les différentes études : l'afflux de particules vers l'échantillon traité et le piégeage des particules au sein de la couche d'oxyde en croissance.

Ainsi, l'afflux de particules vers l'échantillon est principalement attribué à l'agitation mécanique de l'électrolyte pendant le traitement (lorsqu'il y en a) mais également à la migration par électrophorèse des particules dispersées [Lee2011]. La migration électrophorétique se réfère au déplacement de particules dispersées dans un fluide et présentant une charge de surface résultant de leur double couche ionique/électrique, lorsque le fluide est soumis à un champ électrique. En effet, comme illustré par la figure I.14, dans les suspensions colloïdales, les particules solides peuvent présenter une charge de surface résultant de l'adsorption d'anions ou de cations qui mène à la formation d'une couche de Stern directement à l'interface et d'une couche diffuse de Gouy-Chapman en périphérie de la couche de Stern. La nature de cette double couche électrique dépend majoritairement du type de particule solide, de la composition de la solution et de son pH. Une mesure de cette double couche électronique se fait par l'intermédiaire du potentiel ζ (zêta) qui correspond à la différence de potentiel entre la couche de Stern et le liquide (potentiel entre les deux limites de la couche diffuse de Gouy-Chapman). Le signe du potentiel zêta indique la nature cationique (+) ou anionique (-) de la double couche électrique et sa valeur est un indicateur de la répartition des charges anioniques/cationiques à l'interface de la particule solide : plus la valeur est élevée plus il y a de charges ioniques adsorbées en surface de la particule.

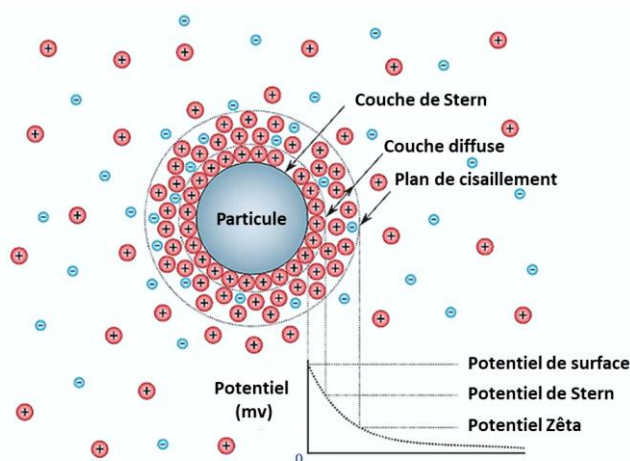


Figure I.14. Représentation schématique de l'organisation de la couche de Stern et de la couche diffuse autour d'une particule solide dans une solution ionique et évolution du potentiel électrique en périphérie de la particule.

Ainsi, cette double couche électrique présente un intérêt double dans le cas des dispersions de particules : d'une part, elle permet de stabiliser les dispersions en induisant des forces électrostatiques répulsives entre les particules qui présentent des charges de surface de même signe, et d'autre part, la nature de la double couche (indiquée par le potentiel zêta) dicte le sens de déplacement des particules lorsque la solution est soumise à un champ électrique. Le

signe du potentiel zêta dépend de la nature cationique ou anionique des charges adsorbées. De ce fait, il dépend fortement du pH de la solution : dans les solutions acides, le potentiel zêta admet généralement des valeurs positives et dans les solutions basiques, des valeurs négatives. Ainsi, il existe un point isoélectrique qui correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule. Les solutions présentant un pH proche du point isoélectrique sont généralement instables : les forces répulsives entre les particules ne sont pas suffisamment fortes pour combattre l'agrégation et la sédimentation. Aussi, il est généralement accepté que la solution est considérée comme étant physiquement stable pour un potentiel zêta dont la valeur absolue est supérieure à 30 mV : les interactions répulsives permettent de lutter contre l'agrégation et la sédimentation [McFa1993] [Lars2012]. Le potentiel zêta est souvent déterminé à partir de la mobilité électrophorétique des particules étudiées. En effet, la technique repose sur la mesure par effet Doppler laser, de la vitesse de déplacement de la particule en solution lorsqu'elle passe dans un capillaire entre deux électrodes à l'intérieur d'une cuvette dédiée à la mesure [Dana2018]. Le potentiel zêta est alors déterminé par l'intermédiaire de l'équation de Smoluchowski [Hong1978] [Egor1994] [Hunt2013]

$$\mu = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{6\pi\eta} (1 + \kappa r) \quad (\text{I.2})$$

Avec μ la mobilité électrophorétique, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative de la solution, ζ le potentiel zêta, η la viscosité de l'eau, r le rayon de la particule et κ le paramètre de Debye-Hückel. Cette relation peut être simplifiée en négligeant le terme κr ($\ll 1$), ce qui donne :

$$\mu = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{3\eta} \quad (\text{I.3})$$

Il est aussi possible d'utiliser l'équation de Henry pour relier la mobilité électrophorétique au potentiel zêta [Henr1931] [Salg2012] :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (\text{I.4})$$

Avec $f(Ka)$ la fonction de Henry qui vaut 1,5 pour les solutions aqueuses modérément concentrées (approximation de Smoluchowski) ou 1 pour les solutions à solvant apolaire (approximation de Huckel). La mobilité électrophorétique permet également de déterminer la vitesse de migration des particules lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique par la formule :

$$\bar{v} = \mu \bar{E} \quad (\text{I.5})$$

Avec v la vitesse de migration et E l'amplitude du champ électrique. En ce qui concerne le sens de déplacement, il est donné relativement à l'orientation du champ électrique : une double couche électrique résultant de l'adsorption d'anions engendre un potentiel zêta et donc une mobilité électrophorétique négative, ce qui implique un déplacement qui s'oppose au sens du champ électrique. Dans le cas de l'électrophorèse appliquée aux traitements PEO, ces derniers sont généralement conduits dans des électrolytes basiques et le potentiel zêta des particules dispersées admet donc généralement un signe négatif. Cela implique que les particules, sous l'effet du champ électrique généré pendant

le traitement, vont migrer dans le sens inverse à ce champ électrique, c'est à dire vers l'anode constituée par le métal à traiter. Ce phénomène électrophorétique participe donc à assurer l'afflux des particules dispersées dans l'électrolyte vers l'échantillon en train d'être traité.

Concernant le piégeage des particules dans la couche en croissance, les pores de surface apparaissent comme des chemins permettant l'incorporation des particules dans la couche. Cependant, une condition nécessaire à ce mécanisme est que les dimensions des particules soient inférieures aux dimensions des pores de surfaces. Ainsi, les particules de taille nanométrique sont plus susceptibles d'être incorporées par les pores externes de la couche et peuvent les colmater alors que les particules de taille micrométrique vont principalement se déposer en surface et boucher les pores externes.[Lu2016] [Yeun2016] [Lee2011] [Seyf2013]. Étant donné que la majorité des études se focalisent principalement sur les propriétés tribologiques et anti-corrosion des revêtements, seul un nombre plus restreint de publications explorent en détail les mécanismes d'incorporation en profondeur du revêtement. Aussi, les décharges en surface jouent un rôle important dans l'incorporation des particules : elles sont responsables de la différence entre l'incorporation inerte et l'incorporation réactive. En effet, la morphologie et la porosité de la couche sont principalement dictées par les micro-décharges. De plus, ces dernières engendrent également d'importantes variations locale de la pression hydrodynamique, ce qui provoque des ondes de choc et des mouvements locaux de l'électrolyte [Trou2015]. Ainsi, le rôle des décharges apparaît comme primordial dans l'incorporation en profondeur des particules dispersées dans l'électrolyte.

1.3.4.c Effet des particules sur les caractéristiques et propriétés de l'oxyde formé

Face à la très grande diversité de conditions de traitement possibles et rapportées dans la littérature, il est difficile d'établir des généralisations concernant l'effet de l'incorporation des particules sur les caractéristiques et propriétés de la couche. En effet, le type de particules, les conditions électriques, le temps de traitement, le substrat métallique et la composition de l'électrolyte sont autant de paramètres à définir sans qu'il n'existe de standards, ce qui implique de prendre des précautions dans la comparaison entre différentes études. Parfois même, des études se concentrant sur un même type de particules rapportent des résultats opposés en conséquence des différences relatives aux autres paramètres.

La comparaison des signaux électriques des traitements conduits sans et avec particules démontre systématiquement des différences. En effet, certaines particules sont susceptibles de diminuer la conductivité de l'électrolyte et leur présence dans la couche en croissance augmente la barrière au passage du courant, ce qui entraîne une augmentation des signaux de tension mesurés en cas de traitement avec régulation en courant et une diminution du courant en cas de traitements avec une régulation en tension [Lu2016]. Li *et al.* rapportent que le signal de tension augmente avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules de TiO₂ dans le traitement PEO d'un substrat de magnésium AZ91D sous régime pulsé régulé en courant [Li(2)2012]. Dans ce cas, les particules rendent le système plus résistif, mais l'effet inverse peut également être observé lorsque les particules employées favorisent le passage du courant [Wang2015] [Nasi2016]. L'effet sur les signaux électriques semble être principalement influencé par la

composition de l'électrolyte et le type de particules employées : les particules intrinsèquement résistives ayant tendance à s'opposer au passage du courant.

En ce qui concerne la composition des couches, l'incorporation réactive de particules peut mener à la formation d'oxydes mixtes : par exemple, la formation d'oxyde mixte Al_3TiO_5 pendant le traitement PEO de l'aluminium dans une solution comprenant du titane [Tang2011] ou la formation d'oxyde mixte $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ résultant du traitement du magnésium dans une solution contenant des particules de ZrO_2 [Arra2008] [Arra(2)2008] [Tang(2)2011].

De manière majoritaire, l'ajout de particules présente un effet sur la morphologie des couches formées : la dimension des pores et le taux de porosité, l'épaisseur, la régularité et la cohésion de la couche au substrat sont altérés. L'ajout de particules dans l'électrolyte peut diminuer le nombre et les dimensions des porosités de surface, que ce soit par colmatage lors de l'incorporation réactive ou par remplissage lors de l'incorporation inerte, et ce pour différents types de particules, substrats et conditions de traitement [Lina2007] [Lala2010] [Lu2016] [Lee2011] [Sun2016] [Blaw2012] [Zhan2013] [Daro2016]. Cependant, ce phénomène n'est pas universellement observé et dans certains cas, l'ajout de particules peut augmenter la porosité de la couche d'oxyde [Wang2014]. Concernant l'épaisseur des couches, à nouveau les observations sont fortement dépendantes des conditions opératoires : certaines études rapportent des épaisseurs équivalentes avec et sans particules [Lee2012] [Lim2012] [Lee2011], d'autres mettent en avant la formation de couches plus compactes et donc moins épaisses [Lu2016] [Mohe2015] et d'autres encore observent que la présence de particules augmente l'épaisseur des couches formées [Maty(2)2008] [Maty2008] [Wang2016]. Une corrélation entre la différence d'épaisseur et la différence en matière de réponse électrique du système est souvent proposée mais cette observation n'est pas universellement vérifiée à travers les différentes études et ne permet donc pas d'établir une relation de causalité fiable.

L'objectif initial de l'incorporation de particules reste l'amélioration des propriétés applicatives des couches : la dureté, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion peuvent être améliorées par l'incorporation de particules. En ce qui concerne la dureté, on peut distinguer l'augmentation de dureté apportée par l'incorporation inerte de particules dont la dureté intrinsèque est supérieure à celle du revêtement [Wang2014] et l'augmentation de dureté provoquée par l'incorporation réactive et/ou la modification des phases cristallines qui sont présentes dans la couche d'oxyde [Arra2015]. Dans le premier cas, l'augmentation de la dureté est principalement observée sur la partie externe de la couche, plus riche en particules incorporées de façon inerte alors que dans le second, la modification des phases cristallines en faveur des phases plus dures peut s'exprimer plus en profondeur de la couche. Pour ce qui est relatif au comportement en test d'usure, le coefficient de friction peut être substantiellement réduit par l'ajout de particules présentant des propriétés de lubrification solide telles que le PTFE, MoS_2 ou les composés graphitiques, ce qui participe à améliorer la résistance à l'usure en réduisant les volumes abrasés/arrachés, comme illustré par la figure I.15 [Guo2009] [Mu2013] [Wu2008] [Ma2014] [Mu2012]. La protection du substrat métallique contre la corrosion est, elle aussi, susceptible d'être améliorée par l'incorporation de particules. Cette amélioration est principalement amenée par mécanisme de densification des couches, colmatage et/ou de remplissage des porosités intrinsèques de la couche [Li(2)2012] [Lian2007] [Bahr2005] [Lee(2)2011] [Lim2012] [Lee2011] [Mohe2015].

Cette amélioration peut également survenir de la formation de phases plus stables par incorporation réactive [Li(2)2012] [Tang(2)2011] ou encore par protection active en réaction aux agents corrosifs par des inhibiteurs [Sun2016] ou par des précurseurs tels que l'hydroxyapatite qui mène à la formation d'apatite [Seyf2013] [Sree2012] [Lin2014].

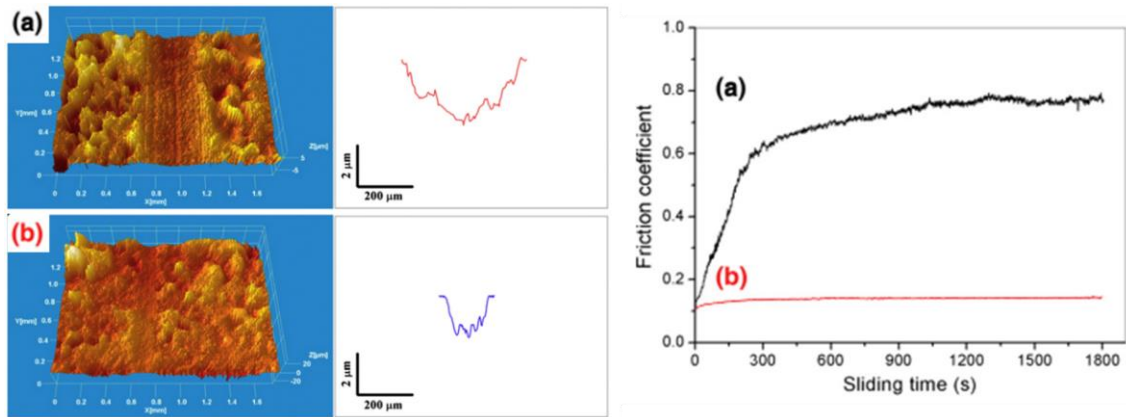


Figure I.15. Profils d'usure et coefficient de frottement de revêtements générés sur du titane par traitement (a) sans particules et (b) avec particules de MoS_2 [Mu2013].

Il apparaît également que certaines études ont exploité certaines caractéristiques des particules incorporées pour extrapoler des informations sur le procédé. En effet, comme présenté plus en détails précédemment, les particules d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconium ont amené à une estimation des températures mises en jeu au sein du revêtement et des décharges en s'intéressant à la fusion ou aux changements de phase cristallographique des particules [Lee2012] [Maty2008] [Lu2013]. L'incorporation de particules dans les revêtements PEO peut ainsi amener à une meilleure compréhension des mécanismes et phénomènes régissant la croissance des couches d'oxyde pendant le traitement PEO.

Dans le cadre des traitements PEO avec addition de particules visant à faire émerger de nouvelles propriétés, Han *et al.* montrent que le traitement PEO du magnésium avec addition de particules d'argent permet la formation de revêtement présentant une activité antibactérienne de 99 % alors que le revêtement de référence (sans Ag) ne présente pas de propriété antibactérienne [Han2021]. Cette propriété provient de la forte concentration en particules d'argent en extrême surface du revêtement, ce qui est illustré par la figure I.16. Gnedenkow *et al.* montrent que le traitement PEO du titane dans une dispersion de particules de cobalt permet la formation de couches magnéto-active présentant un champ coercitif de 514 Oe à 300 K et 1024 Oe à 2 K, alors que le revêtement de référence (sans Co) ne montre aucune propriété magnétique intrinsèque [Gned2012]. Il apparaît ici que le traitement PEO avec ajout de particules rend possible l'addition de propriétés nouvelles, ne provenant pas d'une modification de l'oxyde formé mais résultant exclusivement des propriétés des particules incorporées. Il en ressort également que ce phénomène concerne très majoritairement des traitements PEO avec particules où les particules subissent une incorporation inerte dans l'intérêt de conserver leurs propriétés intrinsèques une fois incorporées dans la couche d'oxyde.

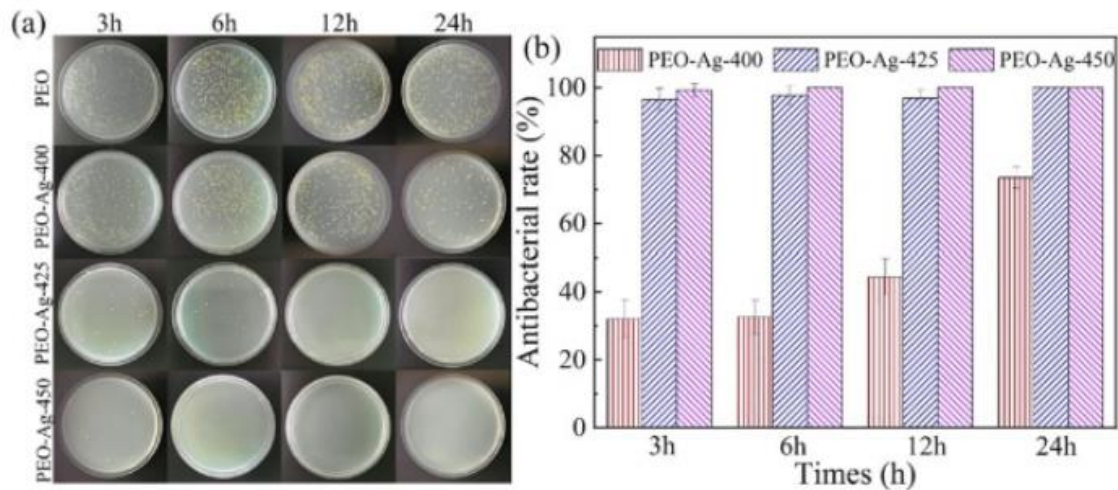


Figure 1.16. Évaluation de l'activité antibactérienne de revêtements PEO sur du magnésium traité sans et avec nanoparticules d'argent à différentes tensions. Le revêtement PEO sans argent ne présente aucune propriété antibactérienne alors que les revêtements PEO comprenant de l'argent présentent une activité antibactérienne qui augmente à mesure que la quantité d'argent incorporé augmente [Han2021].

1.4 Les traitements PEO avec ajout de nanotubes de carbone

1.4.1 Les nanotubes de carbone

Il convient de définir un nanotube de carbone comme une structure cylindrique issue de l'enroulement de plans de graphène. Il faut alors distinguer les nanotubes issus de l'enroulement d'un unique feuillet de graphène, les nanotubes mono-paroi/mono-feuillet (en anglais : « single wall carbon nanotube (SWCNT) ») et les nanotubes issus de l'enroulement concentrique de plusieurs feuillets de graphène, les nanotubes multi-parois/multi-feuillets (en anglais : « multi-walled carbon nanotube (MWCNT) »). Leur diamètre peut varier de quelques nanomètres pour les SWCNT à quelques dizaines de nanomètres pour les MWCNT et leur longueur peut s'étendre sur plusieurs dizaines, voire centaines de microns. La distance inter-paroi des MWCNT est de 0,34 nm (très proche de la distance inter-planaire du graphite à 0,335 nm) et le nombre de parois peut être de plusieurs dizaines.

1.4.1.a Propriétés des nanotubes de carbone

La structure particulière de type graphénique des nanotubes de carbone amène des propriétés théoriques extrêmement intéressantes, du point de vue mécanique, électrique, magnétique, thermique et chimique. Les propriétés des nanotubes de carbone sont fortement dépendantes du type de nanotube (mono-paroi vs multi-parois) ainsi que de la qualité cristalline/la densité de défauts structurels, ce qui implique que les valeurs mesurées expérimentalement sont inférieures aux valeurs théoriques calculées pour des nanotubes parfaits. Néanmoins, ces dernières restent tout de même exceptionnelles comme en attestent les propriétés répertoriées dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Propriétés physiques principales des nanotubes de carbone mesurées expérimentalement.

	Propriété	Grandeur associée	Référence
Mécanique	Module d'Young	0,4 TPa - 4,15 TPa	[Trea1996]
		1,3 TPa	[Kris1998]
		0,81 TPa	[Salv1999]
	Résistance mécanique	14 GPa	[Salv(2)1999]
		11 GPa - 63 GPa	[Wong1997]
Allongement à la rupture	< 12%	[Yu2000]	
Électrique	Résistivité	$5,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ - $5,8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$	[Ebbe1996]
	Densité maximale de courant	$4 \cdot 10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	[Hong2007]
Thermique	Conductivité thermique axiale	$3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	[Kim2001]
		$2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	[Yu2005]
	Conductivité thermique radiale	$1,52 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	[Sinh2005]

Concernant les propriétés électriques, les SWCNT sont composés d'atomes de carbone étant sous hybridation sp^2 , où le quatrième électron de valence reste délocalisé et est responsable de la conductivité électrique des SWCNT [Tans1997]. Les MWCNT en revanche sont typiquement composés de plusieurs SWCNT de chiralité différente, ce qui ne leur confèrent pas un comportement strictement semi-conducteur ou métallique [Scho1999]. Une méthode de mesure de résistivité quatre points sur des MWCNT individuels par Ebbesen *et al.* a permis de mesurer des valeurs de résistivité allant de $5,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ à $5,8 \Omega \cdot \text{cm}$ [Ebbe1996]. Théoriquement, les nanotubes au comportement métallique sont susceptibles de supporter des densités de courant très importantes de l'ordre de $4 \cdot 10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [Hong2007].

Outre leurs propriétés mécaniques et électriques très avantageuses, les nanotubes de carbone excellent également en matière de propriétés thermiques. En effet, Kim *et al.* ont mesuré la conductivité thermique le long de l'axe principal de MWCNT individuels aux alentours de $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [Kim2001]. Cependant, comme pour les propriétés électriques, les mécanismes de conduction thermique engendrent une très grande anisotropie : la conductivité thermique radiale d'un SWCNT a été évaluée à seulement $1,52 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [Sinh2005].

1.4.1.b Domaines d'application des nanotubes de carbone

Actuellement, les secteurs des matériaux, de la médecine, de l'électronique et du stockage d'énergie présentent de nombreuses applications pour les nanotubes de carbone. C'est principalement en tant que renfort dans des matériaux composites que les nanotubes de carbone sont employés dans le secteur des matériaux. Plus précisément, l'industrie des composites à matrice polymère renforcée par des nanotubes de carbone représente le domaine d'application majeur des nanotubes de carbone. De manière générale, les composites à matrice polymère répondent à un très large champ d'applications grâce à la possibilité de moduler les propriétés mécaniques, thermiques ou

électriques par l'ajout de nanotubes de carbone [Mitt2015]. Un intérêt majeur des nanotubes de carbone en tant que renforts de composite à matrice polymère, est la possibilité de rendre conducteurs électriques ces matériaux qui présentent généralement un comportement fortement résistif. En effet, l'émergence de ces propriétés dans le matériau composite repose sur le phénomène de percolation [Kirk1973]. La percolation désigne le phénomène statistique de création de réseaux continus de particules interconnectés par répartition spatialement aléatoire de particules dans un volume donné. Le seuil de percolation désigne la concentration en particules à partir de laquelle apparaissent les premiers réseaux interconnectés de particules reliant les extrémités du volume concerné. Ce phénomène est illustré par la figure I.17 qui donne l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique en particule dans un volume donné pour différentes géométries de particules. Ce phénomène est particulièrement intéressant dans le cas des nanotubes de carbone, notamment grâce à leur facteur de forme très élevé. Le concept du volume d'exclusion d'une distribution statistique de particules donne un seuil de percolation statistique inversement proportionnel au facteur de forme de la particule choisie [Balb1984]. Ainsi, dans le cas de particules sphériques distribuées de manière aléatoire, le seuil de percolation statistique se situe aux alentours de 16 % volumique alors que pour des particules au facteur de forme très élevé, le seuil de percolation statistique descend très rapidement à des valeurs de l'ordre de 10^{-2} % volumique.

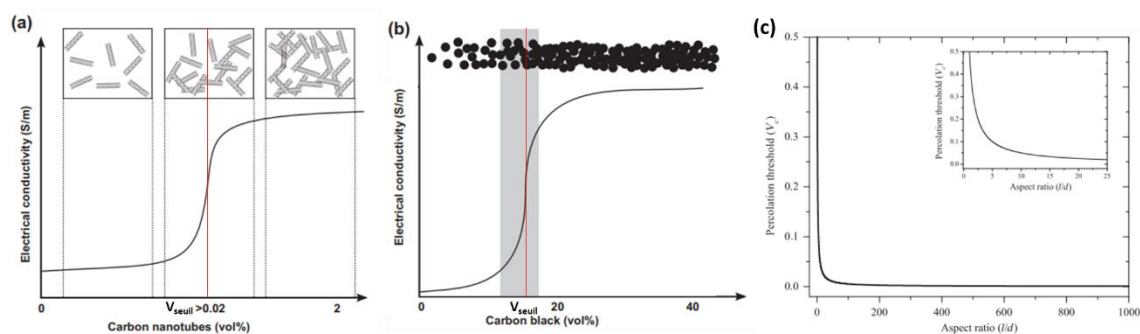


Figure I.17. Représentation schématique du seuil de percolation par évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de particules et du facteur de forme. (a) Particules à haut facteur de forme ($\gg 1$) comme les nanotubes de carbone. (b) Particules à faible facteur de forme ($= 1$) comme le noir de carbone. (c) Évolution du seuil de percolation statistique en fonction du facteur de forme [Loos2015].

De nombreuses études portant sur la fabrication de composites à matrice polymère chargée en nanotubes de carbone proposent des seuils de percolation allant de 10^{-2} % volume à 1 % volume [Bauh2009]. Ces études confirment donc le très grand intérêt des nanotubes de carbone pour atteindre les seuils de percolation à des fractions volumiques très faibles.

Un nombre restreint de publications concerne les traitements PEO avec incorporation de nanotubes de carbone dans l'électrolyte. La première publication de Lee *et al.* date de 2011 et depuis, seuls une vingtaine d'articles ont été publiés sur les traitements PEO avec nanotubes de carbone dont moins d'une dizaine portant sur le traitement de l'aluminium. Ces articles s'intéressent de manière très majoritaire à la contribution de l'ajout de CNTs sur les propriétés tribologiques, la dureté et la résistance à la corrosion de la couche d'oxyde formée. En effet, ici, les

nanotubes sont employés comme des particules ayant le potentiel d'améliorer les propriétés déjà existantes de la couche d'oxyde générée.

1.4.2 Amélioration des propriétés intrinsèques au revêtement PEO

1.4.2.a Influence des CNTs sur le comportement en corrosion

Lee *et al.* ont procédé au traitement d'un alliage d'aluminium 7075 dans un électrolyte contenant KOH, Na₂SiO₃ et KF avec et sans dispersion de CNTs, en courant continu à 150 mA.cm⁻² pendant 10 minutes [Lee(2)2011] [Lee(3)2011]. Pendant le traitement, ils observent que l'ajout de CNTs fait diminuer la tension mesurée et que l'oxyde formé présente un aspect plus dense, avec un nombre réduit de porosités. Des mesures sous polarisation potentiodynamique dans une solution de NaCl montrent que l'échantillon traité avec CNTs présente un potentiel de corrosion plus élevé et un courant de corrosion plus faible que l'échantillon traité sans CNTs, ce qui reflète une meilleure résistance à la corrosion. Cette augmentation de la résistance à la corrosion est attribuée à la réduction de la porosité apparente de l'échantillon traité avec CNTs. Cependant, Sabouri *et al.* rapportent des observations inverses : ils procèdent au traitement d'un substrat d'aluminium de série 1XXX dans un électrolyte de KOH, NaAlO₂ et Na₄P₂O₇ avec et sans dispersion de CNTs préalablement fonctionnalisés (4 h, 80 °C, H₂SO₄ + HNO₃), en tension continue à 520 V pendant 5 minutes et observent une augmentation des défauts et de la porosité de la couche formée avec CNTs comparé à la couche formée sans CNTs [Sabo2018]. Pendant le traitement, ils notent une diminution de la tension de claquage pour l'expérience avec CNTs, ce qui est en accord avec les observations de Lee *et al.* et attribuent cela à la capacité des CNTs d'agir comme des accumulateurs de charges. En ce qui concerne la résistance à la corrosion dans une solution de NaCl, ils observent cette fois une diminution de la résistance à la corrosion comparé à l'échantillon traité sans CNTs : selon les auteurs, l'augmentation du nombre de défauts et de pores facilite la diffusion des éléments corrosifs vers le substrat d'aluminium, ce qui réduit la capacité qu'à la couche à protéger le substrat métallique. Enfin, Yu *et al.* ont procédé au traitement d'un alliage d'aluminium ADC12 à haute teneur en silicium, dans un électrolyte de Na₂SiO₃, NaOH, NaF, H₂O₂ et triéthanolamine, sans et avec CNTs à différentes concentrations, sous régime alternatif potentiodynamique (+ 400 V / - 400 V, 400 Hz, pulse positif : 35 %, pulse négatif : 20 %) pendant 20 minutes (fig.I.18) [Yu2022]. Ils observent une augmentation de la taille des pores avec des concentrations plus élevées en CNTs, ainsi qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche formée. En ce qui concerne la résistance à la corrosion dans une solution de NaCl, la concentration en CNTs fait fortement varier les résultats : l'échantillon traité avec 1,5 g.L⁻¹ de CNTs présente la meilleur résistance à la corrosion alors que l'échantillon traité avec 2 g.L⁻¹ de CNTs présente une résistance à la corrosion inférieure à celle de l'échantillon traité sans CNTs (fig.I.18).

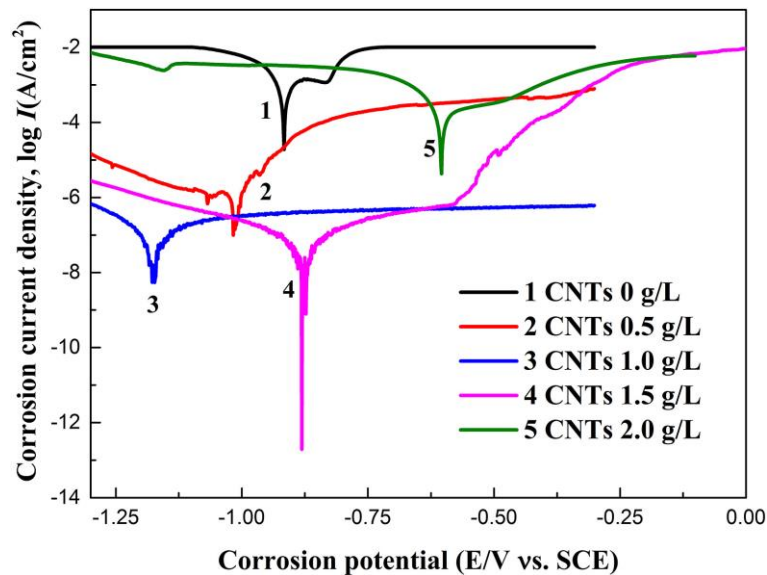


Figure I.18. Courbes potentiodynamiques des revêtements PEO préparés avec différentes concentrations en CNTs : (1) 0 g.L⁻¹; (2) 0,5 g.L⁻¹; (3) 1,0 g.L⁻¹; (4) 1,5 g.L⁻¹; (5) 2,0 g.L⁻¹ [Yu2022].

Du fait des très nombreuses combinaisons possibles de conditions de traitement, de type de substrat et de composition de l'électrolyte, il est difficile de tirer des conclusions générales sur l'impact de l'ajout de CNTs aux couches PEO, à la fois sur la morphologie et sur les propriétés de résistance à la corrosion du revêtement enrichi en CNTs. Des études de traitement PEO de substrats de titane et de magnésium dans une dispersion de CNTs rapportent également une potentielle amélioration de la résistance à la corrosion suite à l'incorporation de CNTs dans les couches. L'amélioration des propriétés du revêtement est attribuée à une densification de l'oxyde formé dans l'électrolyte comprenant les CNTs comparé aux échantillons traités sans CNTs [Guo2022] [Hwan2018] [Kara2022].

1.4.2.b Influence des CNTs sur le comportement tribologique

Yürektürk *et al.* ont procédé au traitement PEO d'un alliage d'aluminium 6082, dans un électrolyte de KOH et Na₂OAl₂O₃, sans et avec 2 g.L⁻¹ de CNTs, sous régime alternatif potentiostatique (+ 400 V / - 80 V, 60 % temps effectif, 500 Hz) pendant 2, 5 et 10 minutes [Yüre2015]. Pendant les traitements, la mesure de l'évolution du courant anodique montre que l'ajout de CNTs induit des courants anodiques plus élevés et plus stables tout au long du traitement. Cette observation est attribuée à la faible augmentation de conductivité de l'électrolyte après dispersion des CNTs et à l'augmentation de la conductivité de la couche en croissance provoquée par la présence des CNTs. Du point de vue de la cristallographie, les échantillons traités avec CNTs présentent une proportion plus élevée de α -Al₂O₃ que l'échantillon traité sans CNTs, ce qui est attribué à un échauffement plus important résultant d'un courant anodique plus élevé pour les traitements avec CNTs. Les auteurs observent que l'échantillon traité dans la dispersion de CNTs présente une épaisseur légèrement inférieure à l'échantillon sans CNTs : 19 μ m sans CNTs contre 17 μ m avec CNTs pour un traitement de 10 minutes. Aussi, l'ajout de CNTs entraîne un front de croissance de l'oxyde plus irrégulier ainsi qu'une rugosité de surface beaucoup plus élevée : 1 μ m sans CNTs contre 1,7 μ m avec CNTs pour 10 minutes de traitement. Du point de vue de la dureté de surface, comme l'illustre la figure I.19, le revêtement formé

dans la dispersion de CNTs présente une dureté légèrement plus élevée à $1535 \pm 217 \text{ HV}_{0,01}$ contre $1344 \pm 191 \text{ HV}_{0,01}$ pour l'échantillon traité sans CNTs, mais également une meilleure reprise élastique. Ces deux observations sont attribuées à la plus forte proportion d'alumine α dans le revêtement avec CNTs. Du point de vue de l'usure en frottement contre une bille de Si_3N_4 , ici aussi, la performance du revêtement avec CNTs dépasse celle du revêtement sans CNTs : la perte de volume par abrasion est moins grande que pour l'échantillon traité sans CNTs.

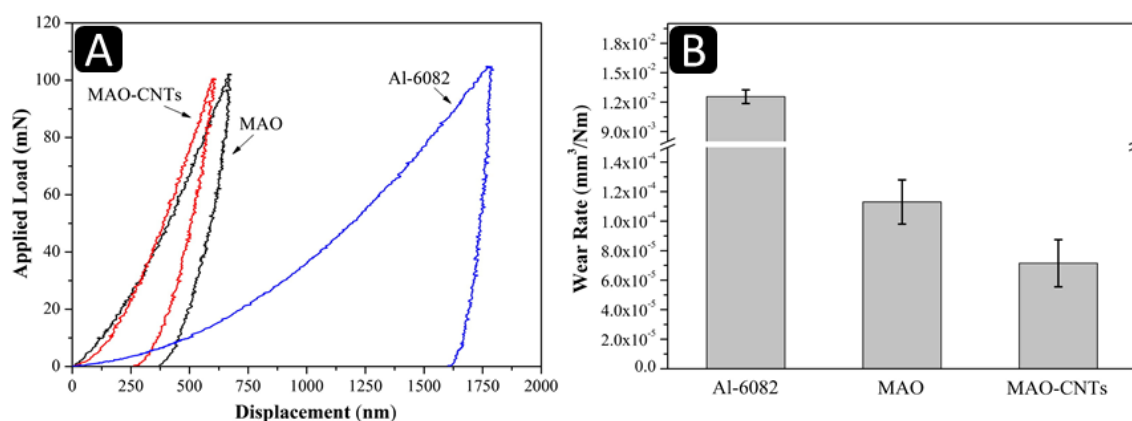


Figure I.19. (A) Courbes de charge-déformation issues des essais de dureté par indentation effectués sur le substrat d'aluminium 6082 non traité et traité par PEO sans et avec CNTs. (B) Taux d'usure des mêmes échantillons sous essai en frottement sec sous une bille de nitrure de silicium Si_3N_4 à température ambiante [Yüre2015].

Similairement, Zhang *et al.* ont procédé à un traitement duplex combinant le procédé de dépôt par technique cold-spray et le traitement électrochimique PEO. Un substrat métallique d'alliage de magnésium AZ91 est d'abord recouvert d'une couche cold-spray de poudre d'aluminium mélangée ou non à de la poudre de CNTs, puis cette couche cold-spray est soumise à un traitement PEO afin de convertir l'aluminium de la couche cold-spray en oxyde [Zhan2022]. Les revêtements cold-spray sont effectués à partir de deux poudres d'aluminium : une poudre d'aluminium pur de granulométrie $34 \mu\text{m}$ et une poudre d'aluminium mélangée à des CNTs à 1 % masse. Le traitement PEO est ensuite mené dans un électrolyte de NaAlO_2 , KOH , EDTA-2Na et $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sous régime alternatif contrôlé en courant (+ 0,6 A, - 0,3 A, 20 % temps effectif, 2000 Hz) pendant 10 minutes. Au début du traitement PEO, la mesure de l'évolution du signal de tension indique que le revêtement cold-spray Al-MWCNT présente une tension de claquage légèrement inférieure au revêtement cold-spray Al_{pur} puis la réponse en tension devient très similaire pour les deux échantillons pendant le reste du traitement. L'épaisseur de la couche PEO formée sur l'échantillon Al-CNT atteint $25 \mu\text{m}$ contre $18 \mu\text{m}$ sans CNTs. Similairement aux observations de Yütrektürk *et al.* [Yüre2015], la rugosité de surface et la dureté du revêtement avec CNTs sont plus élevées que celles de l'échantillon sans CNTs. Également, la perte de volume par abrasion est réduite pour l'échantillon avec CNTs. Ils attribuent ce résultat à l'effet de lubrification solide généré par la présence de CNTs dans la couche qui réduit le coefficient de frottement.

I.4.3 Émergence de nouvelles propriétés par l'incorporation des CNTs

Au-delà d'améliorer les propriétés intrinsèques au revêtement PEO généré sur les substrats métalliques, les CNTs présentent le potentiel de faire émerger de nouvelles propriétés pour l'oxyde formé. La littérature sur le sujet est très pauvre. La préoccupation principale des traitements PEO dans des dispersions de particules réside dans le potentiel d'améliorer les propriétés existantes de l'oxyde. Cependant, Kim *et al.* et Hwang *et al.* ont exploré l'intérêt du traitement PEO avec incorporation de CNTs dans l'amélioration des propriétés de dissipation de la chaleur du revêtement formé [Kim2015] [Hwan2018]. Dans ces deux études, l'incorporation de CNTs dans la couche d'oxyde formée mène à une augmentation du coefficient d'émissivité thermique ainsi que du transfert de chaleur à travers le revêtement, grâce aux propriétés intrinsèques des CNTs incorporées au revêtement (fig.I.20).

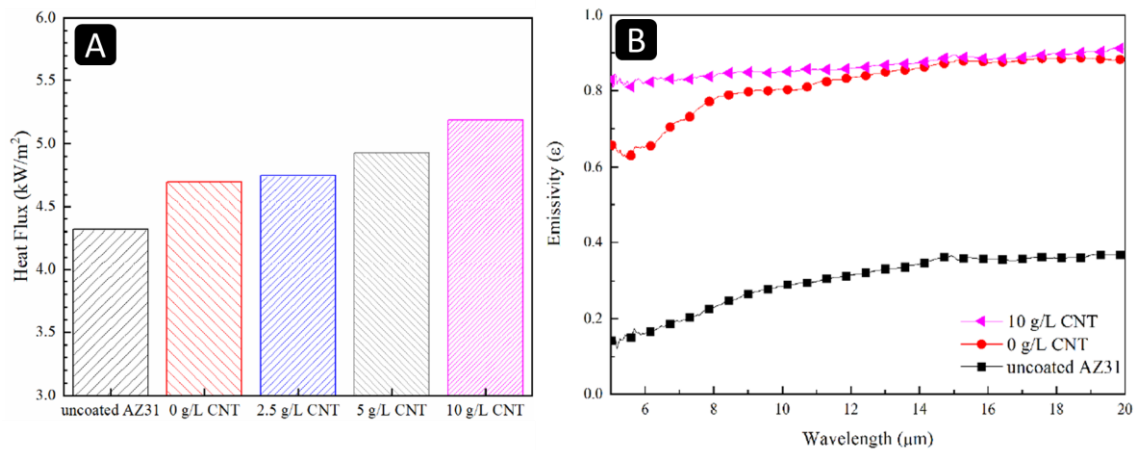


Figure I.20. (A) Propriétés thermiques et optiques des échantillons de magnésium AZ31 traités par PEO avec différentes concentrations de CNTs. (A) Flux de chaleur par radiation du substrat nu et des échantillons traités par PEO. (B) Mesure du coefficient d'émissivité en fonction de la longueur d'onde du substrat nu et du substrat traité sans et avec 10 g.L⁻¹ de CNTs [Hwan2018].

A ce jour², ces études représentent les seules publications abordant la possibilité d'introduire de nouvelles propriétés aux revêtements PEO par incorporation de CNTs. Cependant, ce domaine d'étude présente un intérêt particulier, notamment face au potentiel démontré des CNTs comme renforts dans des structures composites. En effet, le domaine d'étude des composites à matrice polymère a démontré l'intérêt particulier des nanotubes de carbone dans l'introduction de propriétés de conduction du courant électrique dans des polymères intrinsèquement isolants électriques. Forts d'un facteur de forme très élevé, d'une surface spécifique élevée et d'une conductivité électrique très intéressante, les nanotubes de carbone permettent d'atteindre la percolation électrique à des fractions massiques inférieures ou égales à 1 % masse [Skak2005] [Blan2003] [Koer2005] [Chen2008] [Bauh2009]. Il est alors intéressant

² 08/03/2023

de faire le parallèle entre les composites à matrice polymère chargés en nanotubes de carbone et les revêtements d'oxyde PEO dans lesquels sont incorporés des nanotubes de carbone. Comme les polymères, les revêtements d'oxyde PEO présentent une résistivité intrinsèque très élevées et sont ainsi de très bons isolants électriques. Cependant, l'incorporation de particules conductrices offre l'opportunité de créer des chemins de conduction électrique par mécanisme de percolation et de faire émerger des propriétés non-présentes dans le matériau de base. De fait, il existe d'autres procédés (sol-gel, frittage de poudres) menant à la formation de structures composites alumine-CNTs mettant en avant la possibilité d'atteindre la percolation électrique et de diminuer significativement la résistivité du composite comparé à l'alumine seule. Zhu *et al.* observent qu'un composite alumine-MWCNT préparé par procédé sol-gel avec 2 % masse de CNTs présente une conductivité entre 10^{-2} S.m^{-1} et 10^{-5} S.m^{-1} en fonction de l'alignement des CNTs, comparé à $10^{-15} \text{ S.m}^{-1}$ pour l'alumine préparée sans CNTs [Zhu2007]. Similairement, Rul *et al.* ont étudié l'évolution de la conductivité électrique d'un composite à base d'alumine et de SWCNTs et observent que le seuil de percolation est atteint à une fraction volumique inférieure à 1 % volume (10^{-5} S.m^{-1}) et que pour des fractions plus élevées, la conductivité suit les modèles de la percolation pour atteindre 1 S.m^{-1} à 8 % volume [Rul2004].

Cet intérêt que présentent les CNTs dans la fabrication d'alumine présentant des propriétés de conduction du courant électrique peut ainsi être étendu aux revêtements d'oxyde PEO. En effet, l'incorporation des CNTs au sein des pores, des fissures et de la matrice d'oxyde présente le potentiel de conduire à la formation de revêtements d'oxyde à la fois capables de protéger le substrat métallique de l'usure et de la corrosion, tout en maintenant des propriétés de transport du courant électrique, ce qui permet d'élargir le champ d'application des traitements PEO au secteur de la connectique électronique par exemple. Cependant, aucune des études portant sur l'incorporation de CNTs dans les revêtements PEO n'explore en détail la distribution et la répartition des CNTs au sein de la couche d'oxyde. En effet, les caractéristiques morphologiques, les propriétés en milieu corrosif et le comportement en test d'usure sont bien documentés mais très peu d'informations existent sur la répartition des CNTs à travers la couche. Hors, cette information est capitale pour assurer un phénomène de percolation et permettre le passage d'un courant électrique à travers le revêtement PEO.

Ainsi, ces travaux s'intéressent à l'incorporation de nanotubes de carbone dans les couches d'oxyde préparées par le procédé d'oxydation plasma électrolytique de l'aluminium en vue d'étudier la possibilité de générer des revêtements conducteurs du courant électrique.

Références du chapitre I

[Agur2018] L. Agureev, S.Savushkina, A.Ashmarin, A.Borisov, A.Apelfeld, K.Anikin, N.Tkachenko, M.Gerasimov, A.Shcherbakov, V.Ignatenko, N.Bogdashkina, Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites, Metals, 2018, Vol. 8, p. 459.

[Alwi1969] R.S. Alwitt, A.K. Vijn, Sparking Voltages Observed on Anodization of Some Valve Metals, Journal of The Electrochemical Society, 1969, Vol. 116, No. 3, p.388-389.

[ANSE2011] Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Janvier 2011. <http://www.anses.fr/ET/PPN8FFE.html>

[Arra2008] R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, G.E. Thompson, M.C. Merino, AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles, Applied Surface Science, 2008, Vol. 254, p. 6937-6942.

[Arra(2)2008] R. Arrabal, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Incorporation of zirconia particles into coatings formed on magnesium by plasma electrolytic oxidation, Journal of Materials Science, 2008, Vol. 43, p. 1532-1538.

[Arra2009] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, Surface and Coatings Technology, 2009, Vol. 203, p. 2207-2220.

[Arra(2)2009] R. Arrabal, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Coating formation by plasma electrolytic oxidation on ZC71/SiC/12p-T6 magnesium metal matrix composite, Applied Surface Science, 2009, Vol. 255, p. 5071-5078.

[Arra2015] R. Arrabal, M. Mohedano, E. Matykina, A. Pardo, B. Mingo, M.C. Merino, Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated α -Al₂O₃ particles, Surface and Coatings Technology, 2015, Vol. 269, p. 64-73.

[Arsl2009] 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, Surface and Coatings Technology, 2009, Vol. 204, p. 829-833 .

[Baha2021] R. Bahador, N. Hosseinabadi, A. Yaghtin, Effect of Power Duty Cycle on Plasma Electrolytic Oxidation of A356-Nb₂O₅ Metal Matrix Composites, Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, Vol. 30, p. 2586-2604.

[Bahr2015] A. Bahramian, K. Raeissi, A. Hakimizad, An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating, Applied Surface Science, 2015, Vol. 351, p. 13-26.

[Bai2010] Y. Bai, I.S. Park, H.H. Park, T.S. Bae, M.H. Lee, Formation of bioceramic coatings containing hydroxyapatite on the titanium substrate by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition, *Journal of Biomedical Materials Research Section B*, 2010, Vol. 95, p. 365-373.

[Bala2010] 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 phosphatebased plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy, *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 256, p. 3928–3935.

[Balb1984] I. Balberg, Excluded volume and its relation to the onset of percolation, *Physical Review Section B*, 1984, Vol. 30, No. 7, p. 3933–3943.

[Bauh2009] W. Bauhofer, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Composite Science and Technology*, 2009, Vol. 69, p. 1486-1498.

[Blan2003] G.B. Blanchet, C.R. Fincher, F. Gao, Polyaniline nanotube composites: a high-resolution printable conductor, *Applied Physics Letters*, 2003, Vol. 82, No. 8, p. 1290-1292.

[Blaw2012] C. Blawert, S.P. Sah, J. Liang, Y. Huang, D. Höche, Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2012, Vol. 213, p. 48-58.

[Bour1984] A.J. Bourdillon, S.M. El-Mashri, A.J. Forty, Application of TEM Extended Electron Energy Loss Fine Structure to the Study of Aluminum Oxide Films, *Philosophical Magazine A*, 1984, Vol 49, No. 3, 341-352.

[Brev1886] P.L.T. Héroult, Procédé électrolytique pour la séparation de l'aluminium, Brevet d'invention n°175,711 - 23/04/1886

[Brow1971] S.D. Brown, K.J. Kuna, T.B. Van, Anodic spark deposition from aqueous solutions of NaAlO_2 and Na_2SiO_3 , *J. Am. Cer. Soc.* 54 (1971) 384–390.

[Caga2018] D. Cagatay, A. Aysun, The influence of Nano- TiO_2 and Nano- Al_2O_3 Particles in Silicate Based Electrolytes on Microstructure and Mechanical Properties of Micro Arc Coated $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ Alloy, *Materials Research*, 2018, Vol.21, No. 5.

[Cala2015] H. L. Calambás Pulgarín, M.P.Albano, Sintering and Microstrusture of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Ceramics, *Procedia Materials Science*, 2015, Vol. 8, p. 180-189

[Cerc2020] P. Cerchier, L. Pezzato, C. Gennari, E. Moschin, I. Moro, M. Dabalà, PEO coating containing copper: A promising anticorrosive and antifouling coating for seawater application of AA 7075, *Surface and Coatings Technology*, 2020, Vol. 393, p. 125774.

[Chen2008] Q. Cheng, J. Wang, K. Jiang, Q. Li, S. Fan, Fabrication and properties of aligned multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites, *Journal of Materials Research*, 2008, Vol. 23, No. 11, p. 2975–2983.

[Chen2012] 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, *Corrosion Science*, 2012, Vol. 59, p. 307–315.

[Chen2013] 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, *Electrochimica Acta*, 2013, Vol. 107, p. 358-378.

[Clyn2018] T.W. Clyne, S.C. Troughton, A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, *International Materials Reviews*, 2019, Vol. 64, p. 127-162.

[Curr2007] J.A. Curran, H. Kalkanci, Yu. Magurova, T.W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications, *Surface and Coatings Technology*, 2007, Vol. 201, p. 8683–8687.

[Dana2018] M. Danaei, M. Kalantari, M. Raji, H. Samareh Fekri, R. Saber, G. P. Asnani, S. M. Mortazavi, M. R. Mozafari, B. Rasti, A. Taheriazam, Probing nanoliposomes using single particle analytical techniques: effect of excipients, solvents, phase transition and zeta potential, *Heliyon* 4, 2018, Vol. 4, e01088.

[Daro2016] M. Daroonparvar, M.A.M. Yajid, N.M. Yusof, H.R. Bakhsheshi-Rad, Preparation and corrosion resistance of a nanocomposite plasma electrolytic oxidation coating on Mg-1%Ca alloy formed in aluminate electrolyte containing titania nano-additives, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, Vol. 688, p. 841-857.

[DiMa2016] D. Di Marco, K. Drissi, N. Delhote, O. Tantot, P.M. Geffroy, S. Verdeyme, T. Chartiera, Dielectric properties of pure alumina from 8 GHz to 73 GHz, *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, Vol. 36, No. 14, p. 3355-3361.

[Duan2012] H. Duan, Y. Li, Y. Xie, S. Chen, Transient voltage-current characteristics: New insights into PEO process of aluminum alloy, *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, Vol. 7, p. 7619–7630.

[Dunl2009] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 2009, Vol. 203, p. 3410–3419.

[EAA2020] European Aluminium Association (EAA), Circular aluminium action plan : A strategy for achieving aluminium's full potential for circular economy by 2030, European Aluminium Association (EAA), 2020, www.european-aluminium.eu, (consulté le 05 août 2022)

[Ebbe1996] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature*, 1996, Vol. 382, p. 54–56.

[Egor1994] E.M. Egorova, The validity of the Smoluchowski equation in electrophoretic studies of lipid membranes, *Electrophoresis*, 1994, Vol. 15, No. 1, p. 1125-1131.

[ElMa1983] S.M. El-Mashri, R.G. Jones, A.J. Forty, An Electron-Yield EXAFS Study of Anodic Oxide and Hydrated Oxide Films on Pure Aluminum, *Philosophical Magazine A*, 1983, Vol.48, No. 5 p. 665-683.

[El-Ra2020] M.M. El-Rabiei, G.M.A El-Hafez, A.H. Ali, Effects of alloying elements (Ti and xAl) on the electrochemical corrosion behaviour of iron based alloys in corrosive solutions of different pH, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2020, Vol. 6, p. 27.

[Euro1998] CEN, Eurocode 9: Conception et dimensionnement des structures en aluminium - Partie 1-1: Règles générales et règles pour les bâtiments, p. 30-35, ENV 1999-1-1:1998, (1998)

[Euze2008] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet, C. Froidefond, *Handbook of Porous Solids, Alumina*, p. 1591–1677, Editions Wiley-VCH Verlag GmbH, (2008).

[Fish2012] C. Fisher, A.E. Rider, Z.J. Han, S. Kumar, I. Levchenko, K.K. Ostrikov, Applications and nanotoxicity of carbon nanotubes and graphene in biomedicine. Review, *Journal of Nanomaterials*, 2012, Vol. 2012, p. 315185.

[Frie2006] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology*, p. 329, Springer-Verlag, Berlin, Germany (2006).

[Gitz1970] W.H. Gitzen, *Alumina as a Ceramic Material* éd.1 , Wiley-American Ceramic Society, (1970).

[Gned2012] S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, I.A. Tkachenko, D.V. Mashtalyar, A.Y. Ustinov, A.V. Samokhin, Y.V. Tsvetkov, Magnetic properties of surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2012, Vol. 3, p. 151-156.

[Guo2009] J. Guo, L. Wang, S.C. Wang, J. Liang, Q. Xue, F. Yan, Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy, *Journal of Materials Science*, 2009, Vol. 44, p. 1998-2006.

[Guo2022] Y. Guo, L. Xu, J. Luan, Y. Wan, R. Liac, Effect of carbon nanotubes additive on tribocorrosion performance of micro-arc oxidized coatings on Ti6Al4V alloy, *Surfaces and Interfaces*, 2022, Vol. 28, p. 101626.

[Günt1937] A. Günterschultze, H. Betz *Electrolytkondensatoren*, Krayn, Berlin, (1937), (en Allemand).

[Haba1988] F. Habashi, A hundred years of the Bayer Process for alumina production, *Historical Metallurgy Notes*, 1988, Vol. 91, No. 909, pp. 70-74.

[Han2007] I. Han, J.H. Choi, B.H. Zhao, H.K. Baik, I. Lee, Micro-arc oxidation in various concentration of KOH and structural change by different cut off potential, *Current Applied Physics*, 2007, Vol. 7, p. 23–27.

[Han2021] Q. Han, Y. Li, X. Lu, D. Mei, Q. Chen, T. Zhang, F. Wang, Fabrication of Ag containing antibacterial PEO coatings on pure Mg, *Materials Letters*, 2021, Vol. 293, p. 129731.

[Hass1950] G. Hass, N.W. Scott, On the structure and properties of some metal and metal oxide films, *Le Journal de Physique et le Radium*, 1950, Vol. 11, p. 394-402.

[Henr1931] D.C. Henry, The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of cataphoresis, *Proceedings of the Royal Society of London Section A*, 1931, Vol. 133, No. 821, p. 106-129.

[Hong1978] K.M. Hong, J. Noolandi, Solution of the Smoluchowski equation with a Coulomb potential. I. General results, *Journal of Chemistry and Physics*, 1978, Vol. 68, No. 11, p. 5163-5171.

[Hong2007] S. Hong, S. Myung, Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility, *Nature Nanotechnology*, 2007, Vol. 2, No. 4, p. 207–208.

[Hu2014] C.J. Hu, M.H. Hsieh, Preparation of ceramic coatings on an Al–Si alloy by the incorporation of ZrO₂ particles in microarc oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 2014, Vol. 258, p. 275-283.

[Hunt2013] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, vol. 2, Academic Press, (2013).

[Huss2010] 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 Section D: Applied Physics*, 2010, Vol. 43, p. 105203.

[Huss(2)2010] R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process, *Journal of Vacuum Science and Technology Section A: Vacuum, Surfaces, Film*, 2010, Vol. 28, p. 766-773.

[Huss(3)2010] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure, *Surface and Coatings Technology*, 2010, Vol. 205, p. 1659-1667.

[Huss2011] R.O. Hussein, P. Zhang, X. Nie, Y. Xia, D.O. Northwood, The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62, *Surface and Coatings Technology*, 2011, Vol. 206, p. 1990-1997.

[Hwan2018] M. Hwang, W. Chung, Effects of a Carbon Nanotube Additive on the Corrosion-Resistance and Heat-Dissipation Properties of Plasma Electrolytic Oxidation on AZ31 Magnesium Alloy, *Materials*, 2018, Vol. 11, No. 12, p. 2438.

[ISO2007] Organisation internationale de normalisation, ISO 209:2007 : Aluminium and aluminium alloys — Chemical composition, ICS 77.150.10 Produits en aluminium, (2007).

[Idoi2022] N.E. Idoine, E.R. Raycraft, R.A. Shaw, S.F. Hobbs, E.A. Deady, P. Everett, E.J. Evans, A.J. Mills, World Mineral Production 2016-20., British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, (2022).

[Jasp2005] F. Jaspard-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, 2005.

[Jasp2007] F. Jaspard-Mécuson, 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, Surface and Coatings Technology, 2007, Vol. 201, p. 8677–8682.

[Jin2006] F. Jin, P.K. Chu, H. Tong, J. Zhao, Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation, Applied Surface Science, 2006, Vol. 253, p. 863-868.

[Jian2011] X. Jiang, Y. Wang, C. Pan, Micro-arc oxidation of TC4 substrates to fabricate TiO₂/YAG:Ce³⁺ + compound films with enhanced photocatalytic activity, Journal of Alloys and Compounds, 2011, Vol. 509, p. 137-141.

[Jovo2011] J. Jovovic, S. Stojadinovic, N.M. Sisovic, N. Konjevic, Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium, Surface and Coatings Technology, 2011, Vol. 206, p. 24-28.

[Jovo2012] J. Jovovic, S. Stojadinovic, N.M. Sisovic, N. Konjevic, Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2012, Vol. 113, No. 15, p. 1928-1937.

[Kami2017] M.P. Kamil, M. Kaseem, Y. Gun, Soft plasma electrolysis with complex ions for optimizing electrochemical performance, Scientific Reports, 2017, Vol. 7, p. 44458.

[Kara2022] R. Kara, H. Zengin, Tribological and Electrochemical Corrosion Properties of CNT-Incorporated Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on AZ80 Magnesium Alloy, Acta Metallurgica Sinica, 2022, Vol. 35, p. 1195–1206.

[Khan2010] R.H.U. Khan, A. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews, Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration, Surface and Coatings Technology, 2010, Vol. 205, p. 1679–1688.

[Kim2001] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, Physical Review Letters, 2001, Vol. 87, , No. 21, p. 215502.

[Kim2015] Y.S. Kim, H.W. Yang, K.R. Shin, Y.G. Ko, D.H. Shin, Heat dissipation properties of oxide layers formed on 7075 Al alloy via plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 2015, Vol. 269, p. 114-118.

[Kim(2)2015] Y. S. Kim, H. W. Yang, K. R. Shin, Y. G. Ko, D. H. Shin, Heat dissipation properties of oxide layers formed on 7075 Al alloy via plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 2015, Vol. 269, p. 114-118.

[Kirk1973] S. Kirkpatrick, Percolation and conduction, *Review of Modern Physics*, 1973, Vol. 45, No. 4, p. 574-588.

[Klap1995] M.D. Klapkiv, H.M. Nykyforchyn, V.M. Posuvailo, Spectral analysis of an electrolytic plasma in the process of synthesis of aluminum oxide, *Materials Science*, 1995, Vol. 30, p. 333-343.

[Koer2005] H. Koerner, W.D. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R.A. Vaia, Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer*, 2005, Vol. 46, No. 12, p. 4405-4420.

[Kond2008] S. Kondo, K. Tateishi, N. Ishizawa, Structural Evolution of Corundum at High Temperatures, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, Vol. 47, No. 1, p. 616-619.

[Kris1998] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, Young's modulus of single-walled nanotubes, *Physical Review B*, 1998, Vol. 58, No. 20, p. 14013-14019.

[Kris2006] L.R. Krishna, A.S. Purnima, G. Sundararajan, A comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings, *Wear*, 2006, Vol. 261, No. 10, p. 1095-1101.

[Krys1984] W. Krysmann, P. Kurze, K.H. Dittrich, H.G. Schneider, Process characteristics and parameters of Anodic Oxidation by spark discharge (ANOF), *Crystal Research and Technology*, 1984, Vol. 19, p. 973-979.

[Lale2010] M. Laleh, A.S. Rouhaghdam, T. Shahrabi, A. Shanghi, Effect of alumina sol addition to micro-arc oxidation electrolyte on the properties of MAO coatings formed on magnesium alloy AZ91D, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, Vol. 496, p. 548-552.

[Lars2012] M. Larsson, A. Hill, J. Duffy, Suspension stability: why particle size, zeta potential and rheology are important, *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 2012, Vol. 20, p. 209-214.

[Lee1996] J.C. Lee, J.I. Lee, H.I. Lee, Methodologies to observe and characterize interfacial reaction products in (Al₂O₃)pAl and SiCpAl composites — Using SEM, XRD, TEM, *Scripta Materialia*, 1996, Vol. 35, No. 6, p. 721-726.

[Lee2011] K.M. Lee, K.R. Shin, S. Namgung, B. Yoo, D.H. Shin, Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 2011, Vol. 205, p. 3779-3784.

[Lee(2)2011] 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*, 2011, Vol. 11, p. 55-59.

[Lee(3)2011] K.M. Lee, Y.G. Ko, D.H. Shina, Incorporation of carbon nanotubes into micro-coatings film formed on aluminum alloy via plasma electrolytic oxidation, *Materials Letters*, 2011, Vol. 65, No. 14, p. 2269-2273.

[Lee2012] K.M. Lee, B.U. Lee, Y.S. Il, E.S. Lee, B. Yoo, D.H. Shin, Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles, *Electrochimica Acta*, 2012, Vol. 67, p. 6-11.

[Levi2005] I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, Vol. 81, No. 8, p. 1995-2012.

[Li2012] X. Li, B.L. Luan, Discovery of Al₂O₃ particles incorporation mechanism in plasma electrolytic oxidation of AM60B magnesium alloy, *Materials Letters*, 2012, Vol. 86, p. 88-91.

[Li(2)2012] W. Li, M. Tang, L. Zhu, H. Liu, Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, 2012, Vol. 258, p. 10017-10021.

[Lian2007] J. Liang, L. Hu, J. Hao, Preparation and characterization of oxide films containing crystalline TiO₂ on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Electrochimica Acta*, 2007, Vol. 52, p. 4836-4840.

[Lide2009] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90e éd.*, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL., (2009).

[Lim2012] T.S. Lim, H.S. Ryu, S.H. Hong, Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation, *Corrosion Science*, 2012, Vol. 62, p. 104-111.

[Lin2014] X. Lin, X. Wang, L. Tan, P. Wan, X. Yu, Q. Li, K. Yang, Effect of preparation parameters on the properties of hydroxyapatite containing micro-arc oxidation coating on biodegradable ZK60 magnesium alloy, *Ceramics International*, 2014, Vol. 40, p. 10043-10051.

[Liu2009] J. Liu, Y. Lu, X. Jing, Y. Yuan, M. Zhang, Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol, *Materials and Corrosion*, 2009, Vol. 60, p. 865-870.

[Liu2014] R. Liu, J. Wu, W. Xue, Y. Qu, C. Yang, B. Wang, X. Wu, Discharge behaviors during plasma electrolytic oxidation on aluminum alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 2014, Vol. 148, p. 284-292.

[Liu2015] R. Liu, N. Weng, W. Xue, M. Hua, G. Liu, W. Li, Analyses of reinforcement phases during plasma electrolytic oxidation on magnesium matrix composites, *Surface and Coatings Technology*, 2015, Vol 269, p. 212-219.

[Loos2015] M. Loos, Carbon Nanotube Reinforced Composites, *Fundamentals of Polymer Matrix Composites Containing CNT*, p. 125–170, Elsevier Inc, (2015).

[Lou2017] 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 nanoparticle additives, *Surface and Coatings Technology*, 2017, Vol. 332, p. 358-367.

[Lou2018] B.S. Lou, J.W. Lee, C.M. Tseng, Y.Y. Lin, C.A. Yen, Mechanical property and corrosion resistance evaluation of AZ31 magnesium alloys by plasma electrolytic oxidation treatment: Effect of MoS₂ particle addition, *Surface and Coatings Technology*, 2018, Vol. 350, p. 813-822.

[Lu2008] G.H. Lu, H. Chen, W.C. Gu, L. Li, E.W. Niu, X.H. Zhang, S.Z. Yang, Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology, *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, Vol. 208, p. 9–13.

[Lu2013] X. Lu, C. Blawert, N. Scharnagl, K.U. Kainer, Influence of incorporating Si₃N₄ particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013, Vol. 1, p. 267-274.

[Lu2015] X. Lu, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition, *Corrosion Science*, 2015, Vol. 101, p. 201-207.

[Lu(2)2015] X. Lu, S.P. Sah, N. Scharnagl, M. Störmer, M. Starykevich, M. Mohedano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition, *Surface and Coatings Technology*, 2015, Vol. 269, p. 155-169.

[Lu2016] X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovri, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles, *Electrochimica Acta*, 2016, Vol. 187, p. 20-33.

[Lu(2)2016] X. Lu, C. Blawert, K.U. Kainer, M.L. Zheludkevich, Investigation of the formation mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy AM50 using particles, *Electrochimica Acta*, 2016, Vol. 196, p. 680-691.

[Ma2014] K.J. Ma, M.M.S. Al Bosta, W.T. Wu, Preparation of self-lubricating composite coatings through a micro-arc plasma oxidation with graphite in electrolyte solution, *Surface and Coatings Technology*, 2014, Vol. 259, p. 318-324.

[Ma(2)2014] X. Ma, S. Zhu, L. Wang, C. Ji, C. Ren, S. Guan, Synthesis and properties of a bio-composite coating formed on magnesium alloy by one-step method of micro-arc oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, Vol. 590, p. 247-253.

[Mark1976] G.A. Markov, G.V. Markova, USSR Patent 526 961, *Bul. Inv.* 32, September 30, 1976.

[Mart2013] 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*, 2013, Vol. 221, p. 70–76.

[Mart2015] 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 Coatings Technology*, 2015, Vol. 269, p. 36-46.

[Mart2017] 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, *Applied Surface Science*, 2017, Vol. 410, p. 29-41.

[Mart2020] 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*, 2020, Vol. 392, p. 125756.

[Mash2017] D.V. Mashtalyar, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, I.M. Imshinetskiy, A.V. Puz, w, *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, Vol. 33, p. 461-468.

[Maty2006] E. Matykina, G. Doucet, F. Monfort, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompson, Destruction of coating material during spark anodizing of titanium, *Electrochim. Acta*, 2006, Vol. 51, p. 4709-4715.

[Maty2007] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompson, Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochimica Acta*, 2007, Vol. 53, p. 1987–1994.

[Maty2008] 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*, 2008, Vol. 255, p. 2830-2839.

[Maty(2)2008] 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*, 2008, Vol. 38, p. 1375-1383.

[Maty2009] E. Matykina, R. Arrabal, A. Mohamed, P. Skeldon, G.E. Thompson, Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium, *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, p. 2897-2905.

[Maty2010] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Belenguer, AC PEO of aluminium with porous alumina precursor films, *Surface and Coatings Technology*, 2010, Vol. 205 (2010), pp. 1668-1678.

[McFa1993] P.E. McFadyen, D.A. Fairhurst, Zeta potentials of nano ceramic materials measurement and interpretation, *British Ceramic Proceedings*, Institute of Ceramics, 1993.

[McNe1958] W. McNeill, G.F. Nordblom, US Patent 2 854 390, September 30, 1958.

[McNe(2)1958] W. McNeill, The Preparation of Cadmium Niobate by an Anodic Spark Reaction, *Journal of the Electrochemical Society*, 1958, Vol. 105, p. 544.

[McNe1966] W. McNeill, L.L. Gruss, US Patent 3 293 158, December 20, 1966.

[Melh2011] A. Melhem, G. Henrion, C. Czerwiec, Oxydation par plasma électrolytique : influence des paramètres du procédé sur le comportement des micro-décharges et conséquences sur les couches d'oxydes, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011.

[Mitt2015] G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.J. Park, W.R. Lee, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, Vol. 21, p. 11–25.

[Mohe2015] M. Mohedano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, Silicate-based plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy, *Materials & Design*, 2015, Vol. 86, p. 735-744.

[Mu2012] M. Mu, X. Zhou, Q. Xiao, J. Liang, X. Huo, Preparation and tribological properties of self-lubricating TiO₂/graphite composite coating on Ti6Al4V alloy, *Applied Surface Science*, 2012, Vol. 258, p. 8570-8576.

[Mu2013] M. Mu, J. Liang, X. Zhou, Q. Xiao, One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, 2013, Vol. 214, p. 124-130.

[Nasi2016] H. Nasirivatan, R. Ebrahimi-kahrizsangi, M.K. Asgarani, Tribological performance of PEO-WC nanocomposite coating on Mg Alloys deposited by plasma electrolytic oxidation, *Tribology International*, 2016, Vol. 98, p. 253-260.

[Necu2009] B.S. Necula, L.E. Fratila-Apachitei, A. Berkani, I. Apachitei, J. Duszczuk, Enrichment of anodic MgO layers with Ag nanoparticles for biomedical applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009, Vol. 20, p. 339-345.

[Niko1977] A.V. Nikolaev, G.A. Markov, B.I. Peshchevitskij, *Izvestiya Akademi Nauk, Seriya Khimicheskaya*, 1977, Vol.5, No. 12, p. 32 (in Russian).

[Nomi2016] A. Nominé, J. Martin, C. Noël, G. Henrion, T. Belmonte, I.V. Bardin, P. Lukes, Surface Charge at the Oxide/Electrolyte Interface: Toward optimization of electrolyte composition for treatment of aluminum and magnesium by plasma electrolytic oxidation, *Langmuir*, 2016, Vol. 32, p. 1405-1409.

[Norm2005] National standards and national normative documents, NF EN 573-1 : Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - Partie 1 : système de désignation numérique, ICS 77.120.10 Aluminium et alliages d'aluminium / 77.150.10 Produits en aluminium, Clas.Ind. A02-120-1, (2005).

[Norm2016] National standards and national normative documents, NF EN 755-2: Aluminium and aluminium alloys - Extruded rod/bar, tube and profiles - Part 2 : Mechanical properties, ICS : 77.150.10 Aluminium products, Clas. Ind. A50-630-2, (2016).

[Norm2018] National standards and national normative documents, NF EN 485-2+A1: Aluminium and aluminium alloys - Sheet, strip and plate - Part 2 : mechanical properties, ICS : 77.150.10 Aluminium products, Clas. Ind. A50-420-2, (2018).

[Odom2000] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry Section B*, 2000, Vol. 104, p. 2794-2809.

[Patn2002] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, New York, (2002).

[Pete1997] P. Atkins, *Physical Chemistry 6e éd.*, W.H. Freeman and Company, New York, (1997).

[Ping2018] W. Ping, Effect of Al₂O₃ Particle Concentration on the Characteristics of Microarc Oxidation Coatings Formed on Pure Titanium, *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, Vol. 13, p. 8995-9006.

[Raj2009] V. Raj, M. Mubarak Ali, Formation of ceramic alumina nanocomposite coatings on aluminium for enhanced corrosion resistance, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, Vol. 209, No. 12–13, p. 5341-5352.

[Rama2003] L. Rama Krishna, K.R.C. Somaraju, G. Sundararajan, The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 2003, Vol. 163-164, p. 484-590.

[Raph2016] G. Rapheal, S. Kumar, N. Scharnagl, C. Blawert, Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives, *Surface and Coatings Technology*, 2016, Vol. 289, p. 150-164.

[Ren2019] L. Ren, T. Wang, Z. Chen, Y. Li, L. Qian, Self-Lubricating PEO-PTFE Composite Coating on Titanium, *Metals*, 2019, Vol. 9, No. 2, p. 170.

[Rogo2017] A.B. Rogov, A. Yerokhin, A. Matthews, The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: phenomenological concepts of the “soft sparking” mode, *Langmuir*, 2017, Vo. 33, p. 11059-11069.

[Rogo2019] A.B. Rogov, A. Matthews, A. Yerokhin, Role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of Al: A quantitative approach to in-situ evaluation of cathodically induced effects, *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 317, p. 221-231.

[Rudn2015] V.S. Rudnev, I.V. Lukiyanchuk, M.V. Adigamova, V.P. Morozova, I.A. Tkachenko, The effect of nanocrystallites in the pores of PEO coatings on their magnetic properties, *Surface and Coatings Technology*, 2015, Vol. 269, p. 23-29.

[Rul2004] S. Rul, F. Lefèvre-Schlick, F. Capria, C. Laurent, A. Peigney, Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites, *Acta Materialia*, 2004, Vol. 52, No. 4, p. 1061-1067.

[Sabo2018] M. Sabouri, S.M. Mousavi Khoei, Plasma electrolytic oxidation in the presence of multiwall carbon nanotubes on aluminum substrate: Morphological and corrosion studies, *Surface and Coatings Technology*, 2018, Vol. 334, p. 543-555.

[Sain1854] H. Sainte-Claire Deville, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* du 6 février 1854.

[Sain1855] H. Sainte-Claire Deville, *Recherches sur les métaux et en particulier sur l'aluminium et sur une nouvelle forme de silicium*, *Annales de chimie et de physique*, 1855, pp. 5-36.

[Sain1859] H. Sainte-Claire Deville, *De l'aluminium. Ses propriétés, sa fabrication et ses applications*, Mallet-Bachelier, Paris, (1859).

[Salg2012] S. Salgin, U. Salgin, S. Bahadir, Zeta potentials and isoelectric points of biomolecules: the effects of ion types and ionic strengths, *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, Vol. 7, No. 12, p. 12404-12414.

[Salv1999] J.P. Salvétat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forro, Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, 1999, Vol. 11, No.2, p. 161-165.

[Salv(2)1999] J.P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stöckli, N.A. Burnham, L. Forro, Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes, *Physical Review Letters*, 1999, Vol. 82, No.5, p. 944-947.

[Sama2011] F. Samanipour, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H.R. Zargar, A.R. Mirhabibi, V. Shoaie-Rad, S. Abbasi, Innovative fabrication of ZrO₂-HAp-TiO₂ nano/micro-structured composites through MAO/EPD combined method, *Materials Letters*, 2011, Vol. 65, p. 926-928.

[Scho1999] C. Schonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, L. Forro, Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes, *Applied Physics Section A*, 1999, Vol. 69, p. 283-295.

[Seyf2013] A. Seyfoori, S. Mirdamadi, Z.S. Seyedraoufi, A. Khavandi, M. Aliofkhazraei, Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 2013, Vol. 142, p. 87-94.

[Shea2001] P.G. Sheasby, R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys*, 6e éd., Finishing Publications Ltd. and ASM International, (2001).

[Shin2011] K.R. Shin, Y.G. Ko, D.H. Shin, Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, Vol. 509, p. 478-481.

[Shok2012] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran, Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II, *Applied Surface Science*, 2012, Vol. 258, p. 2416-2423.

[Shok2016] M. Shokouhfar, S.R. Allahkaram, Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles, *Surface and Coatings Technology*, 2016, Vol. 291, p. 396-405.

[Shve2009] A.A. Shvedova, E.R. Kisin, D. Porter, P. Schulte, V.E. Kagan, B. Fadeel, V. Castranova, Mechanisms of pulmonary toxicity and medical applications of carbon nanotubes: two faces of Janus?, *Pharmacology and Therapeutics*, 2009, Vol. 121, No. 2, p. 192-204.

[Sing2012] B.G.P. Singh, C. Baburao, V. Pispati, H. Pathipati, N. Muthy, S.R.V. Prassana, B.G. Rathode, Carbon nanotubes. A novel drug delivery system, *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, 2012, Vol. 2, No. 2, p. 523-532.

[Sinh2005] S. Sinha, S. Barjami, G. Iannacchione, A. Schwab, G. Muench, Off-axis thermal properties of carbon nanotube films, *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, Vol. 7, No. 6, p. 651-657.

[Skak2005] V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA, *Synthetic Metals*, 2005, Vol. 152, p. 349-352.

[Slug1880] N.P. Sluginov, Electric discharges in water, *Journal of Russian Physics and Chemistry Society*, 1880, Vol. 12, p. 193, (en Russe).

[Sniz2004] 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, *Electrochimica Acta*, 2004, Vol. 49, p. 2085–2095.

[Soej2011] T. Soejima, H. Yagyu, S. Ito, One-pot synthesis and photocatalytic activity of Fe-doped TiO₂ films with anatase–rutile nanojunction prepared by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Materials Science*, 2011, Vol. 46, p. 5378-5384.

[Sree2012] D. Srekanth, N. Rameshbabu, Development and characterization of MgO/hydroxyapatite composite coating on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition, *Materials Letters*, 2012, Vol. 68, p. 439-442.

[Stoj2011] S. Stojadinovic, M. Peric, M. Petkovic, R. Vasilic, B. Kasalica, I. Belca, J. Radic-Peric, Luminescence of the B₂S⁺–X₂S⁺ band system of AlO during plasma electrolytic oxidation of aluminum, *Electrochimica Acta*, 2011, Vol. 56, No. 27,, p. 10122-10129.

[Stoj(2)2011] 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*, 2011, Vol. 205, No. 23–24, p. 5406-5413.

[Stoj(3)2011] S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, L. Zekovic, Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids, *Surface and Coatings Technology*, 2011, Vol. 206, p. 575-581.

[Stoj2012] S. Stojadinovic, M. Peric, J. Radic-Peric, R. Vasilic, M Petkovic, L. Zekovic, Luminescence of the B₁S⁺ – X₁S⁺ band system of MgO during plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2012, Vol. 206, No. 11-12, p. 2905-2913.

[Stoj(2)2012] S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, I. Belca, B. Kasalica, M. Peric, L. Zekovic, Luminescence During the Anodization of Zirconium, *Electrochimica Acta*, 2012, Vol. 79, p. 133-140.

[Stoj2013] S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, B. Kasalica, I. Belca, A. Zekic, L. Zekovic, Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate, *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 265, p. 226-233.

[Stoj2014] S. Stojadinovic, J Radic-Peric, R. Vasilic, M. Peric, Spectroscopic investigation of direct current (DC) plasma electrolytic oxidation of zirconium in citric acid, *Applied Spectroscopy*, 2014, Vol. 68, No. 1, p. 101-112.

[Stoj(2)2014] S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Peric, Investigation of plasma electrolytic oxidation on valve metals by means of molecular spectroscopy-a review, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, Vol. 4, p. 25759-25789.

[Sul2008] Y.T. Sul, E. Byon, A. Wennerberg, Surface Characteristics of Electrochemically Oxidized Implants and Acid-Etched Implants: Surface Chemistry, Morphology, Pore Configurations, Oxide Thickness, Crystal Structure, and Roughness, *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 2008, Vol. 23, No. 4, p. 631–640.

[Sun2016] M. Sun, A. Yerokhin, M.Y. Bychkova, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, A. Matthews, Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy, *Corrosion Science*, 2016, Vol. 111, p. 753-769.

[Surm2014] R.A. Surmenev, M.A. Surmeneva and A.A. Ivanova, Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis--a review, *Acta Biomaterialia*, 2014, Vol. 10, p. 557-579.

[TAA2015] The Aluminum Association, *Aluminum Design Manual 10e éd.*, The Aluminum Association, (2015).

[Tang2011] M. Tang, W. Li, H. Liu, L. Zhu, Influence of titania sol in the electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating formed on 2A70 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2011, Vol. 205, p. 4135-4140.

[Tang(2)2011] M. Tang, H. Liu, W. Li, L. Zhu, Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium, *Materials Letters*, 2011, Vol. 65, p. 413-415.

[Tans1997] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, *Nature*, 1997, Vol. 386, p. 474-477.

[Tans1998] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature*, 1998, Vol. 393, p. 49-52.

[Tech2001] J.S. Safrany, *Techniques de l'ingénieur : Traitement des métaux, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Réf. M1630 V2, (2001).

[Tech2005] C. Varggel, *Techniques de l'ingénieur : Matériaux Étude et propriétés des métaux, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages*, Réf. M4661 V1, (2005).

[Tech(2)2005] M. Reboul, *Techniques de l'ingénieur : Matériaux : résistance à la corrosion et au vieillissement, Corrosion des alliages d'aluminium*, Réf. COR325 V1, (2005).

[Tech2012] M. Garat, Techniques de l'ingénieur : Fonderie et moulage des alliages, Fusion des alliages d'aluminium, Réf. M3635 V2, (2012).

[Thor1990] J.S. Thorp, M. Akhtaruzzaman, D. Evans, The dielectric properties of alumina substrates for microelectronic packaging, Journal of Materials Science, 1990, Vol. 25, p. 4143–4149.

[Till2009] 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, Surface and Coatings Technology, 2009, Vol. 203, p. 2969–2973.

[Timo2000] A.V. Timoshenko, Y.V. Magurova, Application of oxide coatings to metals in electrolytic solutions by microplasma methods. Revista de Metalurgica, 2000, Vol. 36, p. 323–330.

[Tjia2017] 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, Ceramics International, 2017, Vol. 43, p. S567-S572.

[Tott2018] G.E. Totten, M. Tiryakioglu, O. Kessler, Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys, Nakashima, Philip N.H., The Crystallography of Aluminum and Its Alloys, p. 488–586, CRC Press, Boca Raton, FL., (2018).

[Trea1991] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, Nature, 1996, Vol. 381, p. 678-680.

[Trou2015] S.C. Troughton, A. Nominé, A.V. Nominé, 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, 2015, Vol. 359, p. 405-411.

[Tsai2018] D.S. Tsai, C.C. Chou, Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation. Metals, 2018, Vol. 8, No. 2, p. 105–127.

[UrRe2017] Z. Ur 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, 2017, Vol. 726, p. 284-294.

[Vasi2010] M.S. Vasil'eva, V.S. Rudnev, I.A. Korotenko, A.Y. Ustinov, Producing and investigating oxide coatings containing manganese and nickel compounds on titanium from electrolyte suspensions, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2010, Vol. 46, p. 593-598.

[Vasi2012] M.S. Vasilyeva, V.S. Rudnev, I.A. Korotenko, P.M. Nedozorov, Producing and studying oxide coatings containing manganese and nickel compounds on titanium from electrolyte suspensions, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2012, Vol. 48, p. 106-115.

[Vijh1969] A.K. Vijh, Solid-state properties and electrochemical behaviour: Anodic oxide films, *Electrochimica Acta*, 1969, Vol. 14, No. 9, p. 921-923.

[Vijh1971] A.K. Vijh, Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunnelling, *Corrosion Science*, 1971, Vol. 11, No. 6, p. 411-417.

[Vlad2000] A. Vladimirovich Timoshenko, Y. Vladimirovna Magurova, Application of oxide coatings to metals in electrolyte solutions by microplasma methods, *Revista de Metalurgica*, 2000, Vol. 36, No. 5, p. 323–330 .

[Voev1996] A.A. Voevodin, A.L. Yerokin, V.V. Lyubimov, M.S. Donley, J.S. Zabinski, Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment, *Surface and Coatings Technology*, 1996, Vol. 86–87, p. 516–521.

[Wang2009] K. Wang, B.H. Koo, C.G. Lee, Y.J. Kim, S.H. Lee, E. Byon, Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, Vol. 19, p. 866–870.

[Wang2013] Y. Wang, X. Wang, K. Wu, F. Wang, Role of Al₁₈B₄O₃₃ Whisker in MAO Process of Mg Matrix Composite and Protective Properties of the Oxidation Coating, *Journal of Materials Science and Technology*, 2013, Vol. 29, No. 3, p. 267-272.

[Wang2014] Y. Wang, D. Wei, J. Yu, S. Di, Effects of Al₂O₃ nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy, *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, Vol. 30, p. 984-990.

[Wang2015] S.Y. Wang, N.C. Si, Y.P. Xia, L. Liu, Influence of nano-SiC on microstructure and property of MAO coating formed on AZ91D magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (Eng. Ed.)*, 2015, Vol. 25, p. 1926-1934.

[Wang2016] P. Wang, J. Li, Y. Guo, J. Wang, Z. Yang, M. Liang, The formation mechanism of the composited ceramic coating with thermal protection feature on an Al₁₂Si piston alloy via a modified PEO process, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, Vol. 682, p. 357-365.

[Wefe1987] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper No. 19, Alcoa Laboratories, Pittsburgh, PA, (1987).

[Will1992] F.G. Will, H.G. Lorenzi, K.H. Janora, Conduction Mechanism of Single-Crystal Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, Vol. 75, No. 2, p. 295–304.

[Wong1997] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science*, 1997, Vol. 277, p. 1971-1975.

[Wood1967] G. C. Wood, C. Pearson, Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals, *Corrosion Science*, 1967, Vol. 7, No.2, p. 119-126.

[Wu2008] X. Wu, W. Qin, Y. Guo, Z. Xie, Self-lubricative coating grown by micro-plasma oxidation on aluminum alloys in the solution of aluminate-graphite, *Applied Surface Science*, 2008, Vol. 254, p. 6395-6399.

[Wu2014] S. Wu, X. Liu, K. W. K. Yeung, C. Liu and X. Yang, Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2014, Vol. 80, p. 1-36.

[Wu2022] T. Wu, C. Blawert, M. Serdechnova, P. Karlova, G. Dovzhenko, D.C.F. Wieland, M.L. Zheludkevich, PEO processing of AZ91Nd/Al₂O₃ MMC-the role of alumina fibers, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, Vol. 10, No. 2, p. 423-439.

[Xue2006] W. Xue, X. Shi, M. Hua, Y. Li, Features of film growth during plasma anodizing of Al 2024/SiC metal matrix composite, *Applied Surface Science*, 2006, Vol. 252, No. 18, p. 6195-6200.

[Xue2009] W. Xue, Q. Jin, Q. Zhu, M. Hua, Y. Ma, Anti-corrosion microarc oxidation coatings on SiCP/AZ31 magnesium matrix composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 482, p. 208-212.

[Yaha1970] J. Yahalom, T.P. Hoar, Galvanostatic anodizing of aluminium, *Electrochimica Acta*, 1970, Vol. 15, p. 877-884.

[Yang2010] Y. Yang, H. Wu, Effects of current frequency on the microstructure and wear resistance of ceramic coatings embedded with SiC nano-particles produced by micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloy, *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, Vol. 26, p. 865-871.

[Yang(2)2010] Y. Yang, Y. Liu, Effects of current density on the microstructure and the corrosion resistance of alumina coatings embedded with SiC nano-particles produced by micro-arc oxidation, *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, Vol. 26, p. 1016-1020.

[Yang2017] X. Yang, L. Chen, Y. Qu, R. Liu, K. Wei, W. Xue, Optical emission spectroscopy of plasma electrolytic oxidation process on 7075 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2017, Vol. 324, p. 18-25.

[Yao2014] X. Yao, X. Zhang, H. Wu, L. Tian, Y. Ma, B. Tang, Microstructure and antibacterial properties of Cu-doped TiO₂ coating on titanium by micro-arc oxidation, *Applied Surface Science*, 2014, Vol. 292, p. 944-947.

[Yaro2006] A.A. Yaroshevsky, Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust, *Geochemistry International*, 2006, Vol. 44, No. 1, pp. 48-55.

[Ye2017] N. Ye, J.Y. Wang, R.I. Boughton, M.C. Hong, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, Chapter 20 - Functional Crystals, p. 575-611, Elsevier, (2017).

[Yero1998] A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, R.V. Ashitkov, Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys, *Ceramics International*, 1998, Vol. 24, p. 1–6.

[Yero1999] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, 1999, Vol. 122, p. 73–93.

[Yero2003] 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 Section D: Applied Physics*, 2003, Vol. 36, p. 2110–2120.

[Yeun2016] 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, Characteristics and in vitro response of thin hydroxyapatite-titania films produced by plasma electrolytic oxidation of Ti alloys in electrolytes with particle additions, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2016, Vol. 6, p. 12688-12698.

[Yu2000] M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff, Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Physical Review Letters*, 2000, Vol. 84, p. 5552-5555.

[Yu2005] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, A. Majumdar, Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube, *Nano Letters*, 2005, Vol. 5, p. 1842.

[Yu2015] L. Yu, J. Cao, Y. Cheng, An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles, *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 276, p. 266-278.

[Yu2022] L. Yu, P. Jia, Y. Song, B. Zhao, Y. Pan, J. Wang, H. Cui, R. Feng, H. Li, X. Cui, Z. Gao, X. Fang, L. Zhang, Effect of carbon nanotubes on the microstructure and properties of plasma electrolytic oxidized ceramic coatings on high silicon aluminum alloy, *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, Vol. 18, p. 3541-3552.

[Yüre2015] Y. Yürektürk, F. Muhaffel, M. Baydogan, Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes, *Surface and Coatings Technology*, 2015, Vol. 269, p. 83-90.

[Zhan2013] D. Zhang, Y. Gou, Y. Liu, X. Guo, A composite anodizing coating containing superfine Al₂O₃ particles on AZ31 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2013, Vol. 236, p. 52-57.

[Zhan2016] R.H. Zhang, J. Zhao, J. Liang, A novel multifunctional PTFE/PEO composite coating prepared by one-step method, *Surface and Coatings Technology*, 2016, Vol. 299, p. 90-95.

[Zhan2020] Y. Zhang, Q. Wang, R. Ye, C. S. Ramachandran, Plasma electrolytic oxidation of cold spray kinetically metallized CNT-Al coating on AZ91-Mg alloy: Evaluation of mechanical and surficial characteristics, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, Vol. 892, p. 162094.

[Zhao2020] Z. Zhao, M. Chen, C. You., W. Li, D. Tie, H. Liu, Effect of α -Al₂O₃ additive on the microstructure and properties of MAO coatings prepared on low carbon steel, *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, Vol. 9, p. 3875-3884.

[Zhou2014] R. Zhou, D. Wei, S. Cheng, W. Feng, Q. Du, H. Yang, B. Li, Y. Wang, D. Jia, Y. Zhou, Structure, MC3T3-E1 Cell Response, and Osseointegration of Macroporous Titanium Implants Covered by a Bioactive Microarc Oxidation Coating with Microporous Structure, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, Vol. 6, p. 4797-4811.

[Zhu2007] Y.F. Zhu, L. Shi, C. Zhang, X.Z. Yang, J. Liang, Preparation and properties of alumina composites modified by electric field-induced alignment of carbon nanotubes, *Applied Physics Section A*, 2007, Vol. 89, p. 761–767.

Chapitre II : Considérations expérimentales et techniques d'analyse

II.1 Introduction

Ce chapitre présente les conditions dans lesquelles ont été réalisés les traitements PEO d'un l'alliage d'aluminium de la série Al 1050 en présence de nanotubes de carbones multi-parois préalablement dispersés dans le bain électrolytique. Dans la première partie du chapitre, un accent particulier est mis sur la description de la cellule de traitement qui a connu plusieurs modifications afin de satisfaire aux contraintes imposées par l'utilisation de nanoparticules. Cette première partie met également l'accent sur la méthodologie de préparation des électrolytes avec dispersion de nanotubes de carbone ainsi que les conditions électriques particulières imposées aux électrodes. La seconde partie de ce chapitre décrit les conditions dans lesquelles ont été réalisées le suivi électrique et optique *in-situ* du procédé PEO ainsi que la caractérisation *ex-situ* des couches d'oxyde élaborées. Cette dernière a été réalisée par le couplage de différentes techniques principalement la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la micro-spectroscopie Raman.

II.2 Mise en œuvre des traitements PEO

II.2.1 Présentation du dispositif de traitement PEO

La figure II.1.A présente le dispositif expérimental traditionnellement utilisé pour réaliser des traitements PEO à l'Institut Jean Lamour. Il est constitué d'une cuve volumineuse de 40 L contenant l'électrolyte dans lequel sont immergées les électrodes, d'un circuit de thermorégulation de l'électrolyte ainsi que d'un générateur électrique qui alimente les électrodes. Particulièrement, le circuit de thermorégulation consiste à faire circuler l'électrolyte dans un échangeur de chaleur à plaques par le biais d'une pompe hydraulique. L'intérêt d'un tel circuit est double puisqu'il permet, d'une part de stabiliser la température de l'électrolyte à environ 30 °C pendant le traitement et d'assurer, d'autre part, l'homogénéisation de sa composition chimique par un brassage efficace.

Cependant, dans le cadre de la présente étude et avec l'ajout de nanotubes de carbone dans l'électrolyte, ce dispositif standard de traitement PEO fait face à deux problématiques majeures. La première concerne le volume important de sa cuve (40 L) qui nécessite pour chaque traitement une consommation excessive de nanotubes de carbone, particules coûteuses et difficilement récupérables. Le prix des sels ioniques communément utilisés dans la préparation de l'électrolyte ne présente pas un impact financier important. En revanche, le coût massique des particules est, lui, un obstacle à la poursuite d'un tel protocole expérimental. En effet, le prix au kilogramme des nanotubes de carbone varie de quelques milliers à plusieurs centaines de milliers d'euros, ce qui incite fortement à

réduire les quantités consommées et non récupérables pour chaque traitement. La seconde concerne la présence de nanoparticules dans l'électrolyte qui fait courir un risque de contamination voire d'obturation du circuit de thermorégulation. Pour contourner ces deux problématiques majeures, le dispositif standard de traitement PEO tel qu'il est présenté à la figure II.1.A a dû être repensé.

La figure II.1.B présente le dispositif expérimental modifié et utilisé au cours des travaux de thèse pour tenir compte de la dispersion des nanotubes de carbone dans l'électrolyte. Tout d'abord, le volume de l'électrolyte a été diminué par l'utilisation d'un bûcher de 2 L permettant ainsi de réduire la consommation en nanotubes de carbone. De plus, afin d'assurer le refroidissement de l'électrolyte sans utiliser la pompe hydraulique et l'échangeur de chaleur, un serpentin en cuivre dans lequel circule de l'eau réfrigérée à 17 °C est plongé dans l'électrolyte. Comme indiqué à la figure II.1.B, le serpentin est placé entre l'électrode de travail (l'échantillon traité en aluminium) et les contre-électrodes. Ajoutons que ce serpentin est solidement fixé de manière à éviter le contact électrique avec les électrodes environnantes. Enfin, et malgré le fait de plonger l'ensemble dans un bain d'eau glacée, la réduction trop importante du volume de l'électrolyte cumulée à la faible surface d'échange entre l'électrolyte et le serpentin et au faible débit d'eau réfrigérée dans le serpentin limitent le refroidissement efficace de l'électrolyte. Dans ces conditions, la température n'a pu être maintenue qu'entre 45 et 60 °C contre 30 °C avec le dispositif traditionnel.

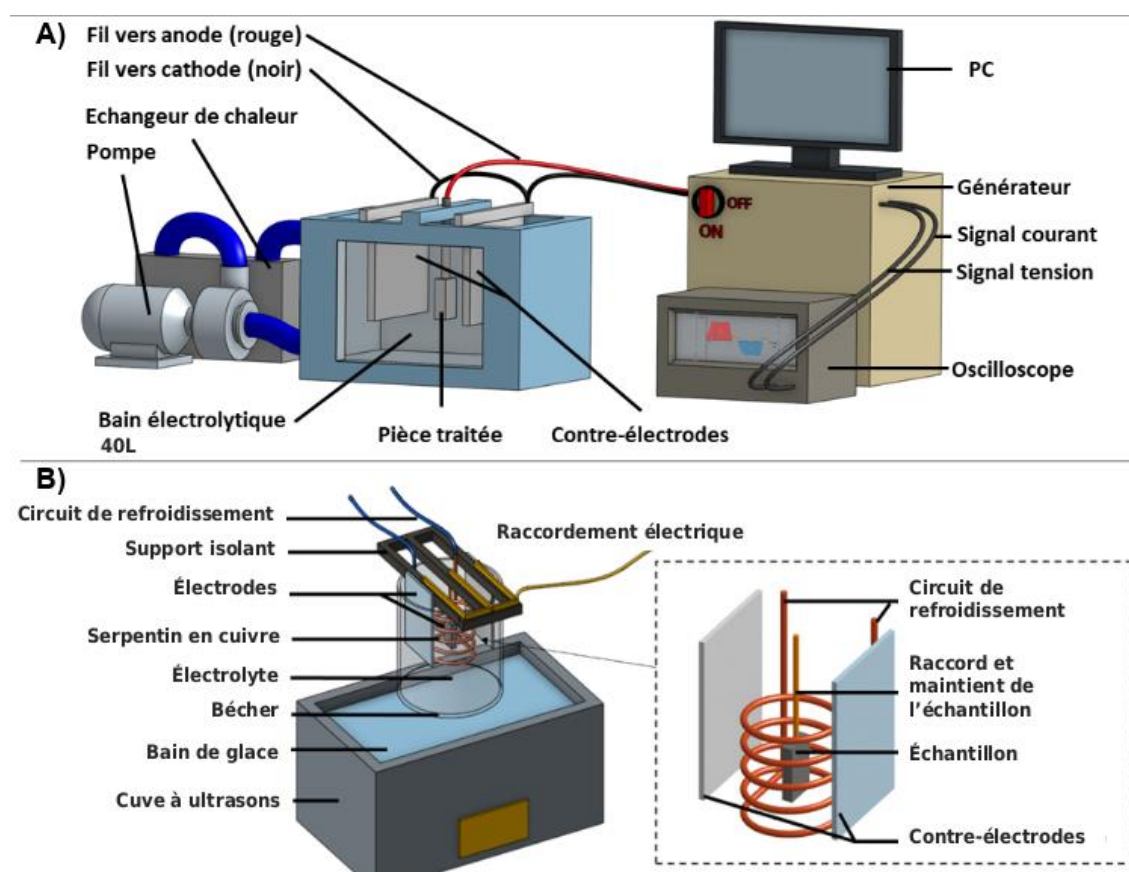


Figure II.1. Illustrations (A) du dispositif standard de traitement PEO abandonné au profit du (B) : dispositif développé au cours des travaux de thèse pour la mise en œuvre de traitements PEO en présence de particules dispersées dans l'électrolyte.

II.2.2 Les électrodes

Comme présenté à la figure II.1.B, le dispositif comprend une électrode de travail placée en position centrale, face à face avec deux contre-électrodes. L'espace entre l'électrode de travail et chaque contre-électrode est maintenu constant à 4 cm. Comme indiqué précédemment, le serpentin en cuivre nécessaire au refroidissement de l'électrolyte est placé dans cet espace, entre l'électrode de travail et chaque contre-électrode. Les contre-électrodes sont des plaques en titane de dimensions $1 \times 5 \times 20 \text{ cm}^3$. Elles sont nettoyées et séchées entre chaque traitement. Concernant l'électrode de travail, il s'agit de l'échantillon soumis à l'oxydation se produisant lors du traitement PEO. Sauf mention contraire, il s'agit d'une plaquette d'aluminium de série 1050 dont la composition est donnée dans le tableau II.1. Dans le cadre de cette première étude à caractère exploratoire, le choix s'est porté sur un alliage d'aluminium faiblement allié afin de s'affranchir d'une quelconque influence de la nature du matériau sur l'incorporation de charges carbonées dans les couches d'oxydes PEO. Les dimensions des échantillons sont : $5 \times 15 \times 50 \text{ cm}^3$. Préalablement à chaque traitement, il est important de noter que l'échantillon d'aluminium est finement poli (papier au carbure de silicium 1200) afin d'obtenir une faible rugosité de surface ($R_a < 1 \mu\text{m}$), identique pour chaque expérience. Enfin, à l'issue de ce polissage, la plaquette est dégraissée à l'acétone, nettoyée à l'éthanol dans un bain à ultrasons puis finalement séchée à l'air chaud.

Tableau II.1. Composition chimique de l'aluminium de série 1050 utilisé dans le cadre de ce projet.

Cu (%masse)	Mg (%masse)	Mn (%masse)	Si (%masse)	Fe, Ti, Zn (%masse)	Al (%masse)
0,05	<0,05	<0,05	<0,25	<0,5	Complément

II.2.3 Préparation des électrolytes

II.2.3.a Nanotubes de carbone (CNTs)

Les nanotubes de carbone utilisés en vue de leur dispersion dans le bain électrolytique sont des nanotubes de carbone multi-parois. Ils ont été fournis par la société Arkema sous la référence Graphistrength™ C100. Ils ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) [Homm2003] [Dupu2005] [Magr2010]. Il est à noter que pour des raisons économiques les nanotubes de carbone multi-parois ont été préférés aux nanotubes mono-paroi (noté SWCNTs pour « Single-walled carbon nanotubes »). En effet le caractère exploratoire de cette étude de faisabilité ne justifiait pas l'utilisation des SWCNTs dont les propriétés mécaniques et électriques restent, certes, supérieures à celles des MWCNTs mais dont le coût peut être de 10 à 1000 fois supérieur. Le tableau II.2 ci-dessous donne les principales caractéristiques des MWCNTs employés dans ce projet, caractéristiques fournies soit par le

fabricant, soit par des mesures réalisées au laboratoire. On peut voir que le procédé CCVD permet d'élaborer des nanotubes de carbone de haute pureté (> 92 % en masse de carbone) avec une faible teneur en catalyseurs métalliques (nanoparticules de fer). Les analyses menées au début de l'étude par microscopie électronique en transmission ont permis de confirmer les dimensions moyennes des nanotubes fournis, à savoir un diamètre externe moyen entre 12 et 30 nm et une longueur moyenne entre 0,1 et 10 μm .

Tableau II.2. Principales caractéristiques des nanotubes de carbone multi-parois dispersés dans l'électrolyte du procédé PEO. (Caractéristiques collectées partiellement auprès du fournisseur et par des analyses internes réalisées à l'Institut Jean Lamour)

Propriété	Informations fournisseur	Analyse interne (Technique)
Fournisseur	Arkema - Graphistrength® MWCNT	N.A.
Méthode de synthèse	CCVD (catalyseur : nano-Fe)	N.A.
Dimension des agrégats	200 - 500 μm	200 - 1000 μm (MEB)
Pureté (% masse carbone)	> 95%	> 92 % (ATG)
Diamètre externe	10-15 nm	12 - 30 nm (MET)
Longueur	0,1 - 10 μm	0,1 - 10 μm (MET)

Comme illustré à la figure II.2, les CNTs ont été conditionnés sous la forme d'une poudre sèche composée, à une échelle plus fine, d'agrégats de nanotubes enchevêtrés, semblables à des pelotes sphériques de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. Bien que cette agrégation réduise nettement la volatilité des particules, il n'en reste pas moins que des précautions particulières ont été prises concernant leur conditionnement et leur manipulation. Ainsi, conformément aux directives de l'ANSES sur l'utilisation des poudres solides de nanoparticules [ANSES2011], les manipulations effectuées sur la poudre de CNTs ont été réalisées sous hotte aspirante équipée d'un filtre adapté aux nanoparticules, avec port de la blouse, de lunettes, de gants et d'un masque filtrant FFP3.

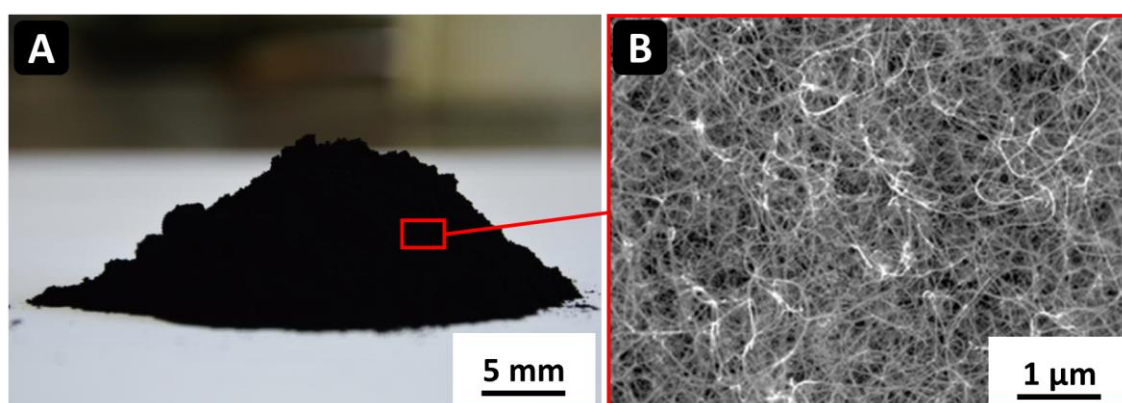


Figure II.2. (A) Photographie d'un amas de poudre de nanotubes de carbone et (B) micrographie d'une pelote de nanotubes de carbone enchevêtrés par observation en microscopie électronique à balayage.

II.2.3.b *Électrolytes avec dispersion de nanotubes de carbone*

Sur la base des précédentes études menées à l'Institut Jean Lamour, l'électrolyte standard traditionnellement utilisé consiste en une solution basique faiblement concentrée. Elle est obtenue après dissolution dans de l'eau dé-ionisée de 1 g.L⁻¹ d'hydroxyde de potassium KOH et de 1,65 g.L⁻¹ de silicate de sodium anhydre Na₂SiO₃ [Jasp2005] [Melh2011] [Ntom2020]. Son pH est de 12,8 et sa conductivité de 7,5 mS.cm⁻¹.

A partir de cet électrolyte standard sont préparés différents électrolytes contenant des nanotubes de carbone en quantité variable et dont la concentration précise sera donnée en début de chaque chapitre. Sur ce point, il est utile de mentionner que, du fait de leur forte tendance à l'agrégation (comportement très hydrophobe) et à l'enchevêtrement (facteur de forme élevé > 100), atteindre une dispersion homogène des CNTs dans l'électrolyte s'est avéré une tâche délicate. Cette tâche a été menée dès le début de l'étude. Comme cela est illustré à la figure II.3, pour parvenir à une dispersion homogène des CNTs, il est nécessaire non seulement de briser les agrégats de nanotubes enchevêtrés mais surtout de stabiliser dans le temps cet état de dispersion afin d'éviter leur réagrégation (les nanotubes de carbone présentent un comportement fortement hydrophobe) et leur sédimentation au fond du bécher.

Dans un premier temps, pour parvenir à un niveau de dispersion acceptable des CNTs dans l'électrolyte, la méthode choisie a consisté à briser mécaniquement les agrégats par la propagation dans l'électrolyte d'ondes acoustiques énergétiques fournies par une sonotrode (modèle Hielscher UP 200ST). La durée du traitement de dispersion par la sonotrode a été fixée à 90 min à une puissance réglée à 200 W et une fréquence de 26 kHz. L'analyse par microscopie électronique en transmission de l'état dispersé (après séchage) a permis de vérifier un état de dispersion acceptable à l'échelle micrométrique et ainsi valider ce protocole de dispersion par la sonotrode (fig.II.3).

Dans un second temps, pour parvenir à stabiliser dans le temps cet état de dispersion, la méthode retenue a consisté à utiliser un agent anionique (surfactant) permettant de réduire le caractère hydrophobe des nanotubes de carbone. Le surfactant utilisé est le dodécylsulfate de sodium (SDS) de formule chimique CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na. Il est introduit progressivement dans l'électrolyte lors du traitement par sonotrode. Sa concentration précise sera également donnée en début de chaque chapitre. Enfin, toujours avec le souci de s'assurer de la stabilité de la suspension au cours des traitements PEO, le bécher est placé dans une cuve à ultra-sons (modèle BPAC 28 L).

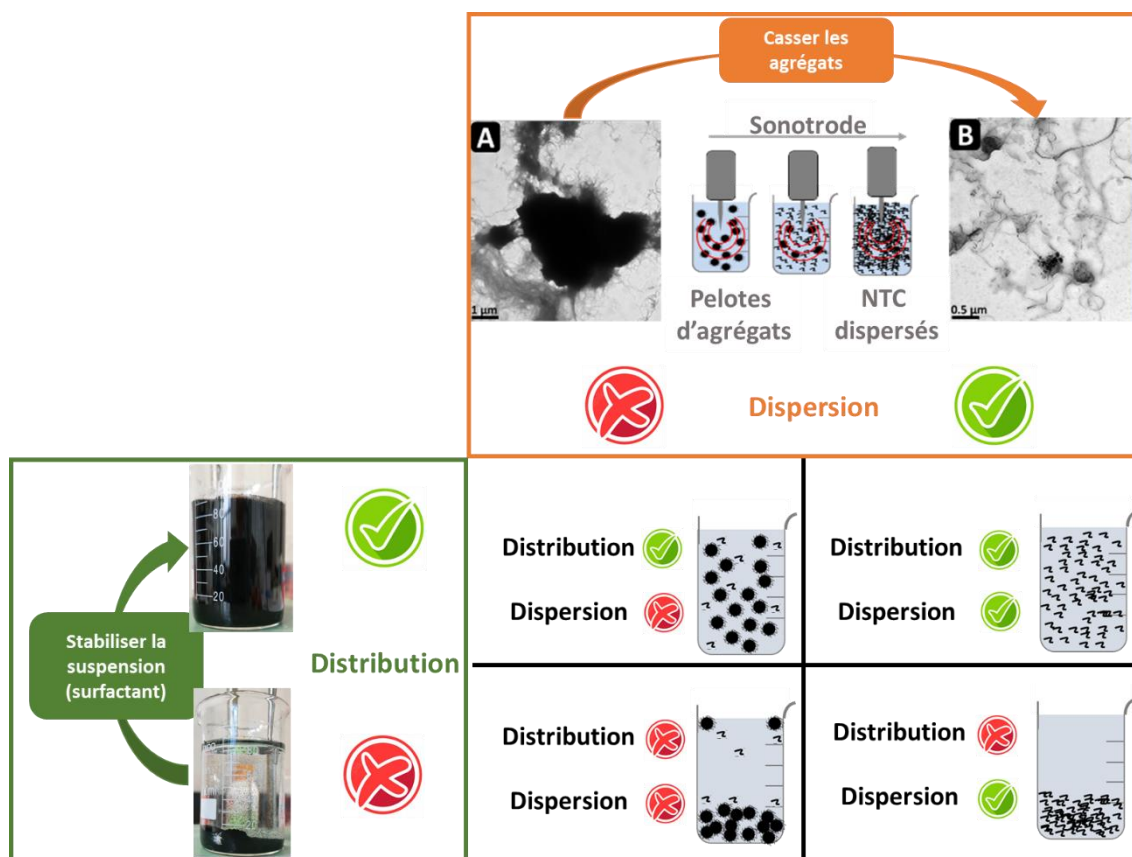


Figure II.3. Représentation des différents états de distribution et dispersion d'une solution contenant des particules solides.

II.2.4 Alimentation électrique

Comme illustré sur la figure II.1.A les électrodes sont alimentées par un générateur électrique qui fonctionne selon le mode galvanostatique (générateur de courant modèle Ceratronic®) et qui est commandé informatiquement par un logiciel de pilotage (version 1.5 du logiciel Cockpit Ceratronic®). Pour rappel, ce mode d'alimentation électrique permet d'imposer le passage d'un courant prédéfini à travers le système électrochimique (électrode et électrolyte), la tension du système s'adaptant à chaque instant afin d'assurer la stabilité de ce courant consigne [Beau2001].

De plus, comme cela est illustré à la figure II.4, l'autre spécificité de ce générateur réside dans sa capacité à délivrer un courant bipolaire pulsé dont la forme d'onde (forme du signal de courant imposée sur une période temporelle) peut être ajustée dans une large gamme. En effet, et comme cela est décrit dans le tableau II.3, il est possible pour l'expérimentateur d'ajuster l'amplitude du courant anodique I_p indépendamment de celle du courant cathodique I_n . Il est également possible d'adapter tous les paramètres temporels d'un pulse T_i (temps de montée -T1, T7-, temps de maintien - T2, T6-, temps de descente - T3, T5- et temps mort -T4, T8-) ainsi que sa fréquence de répétition F . La flexibilité dans le choix de l'ensemble de ces paramètres électriques rend également possible l'ajustement de la quantité de charge anodique Q_p (intégrale du courant délivré lors de la demi-période anodique à la figure II.4) indépendamment de celle cathodique Q_n (intégrale du courant délivré lors de la demi-période cathodique

à la figure II.4), et permet finalement de contrôler indirectement le rapport des quantités de charges anodique et cathodique, $RCQ = Q_P / Q_N$. Ce dernier est un paramètre essentiel dans la maîtrise de l'efficacité du procédé PEO (cf. section I.3.3.a).

Tableau II.3. Spécifications techniques relatives au générateur utilisé et décrivant les paramètres à ajuster pour chaque traitement ainsi que les limites supérieures et inférieures de fonctionnement.

Paramètre	Définition	Minimum	Maximum
I_P (A)	Amplitude du courant anodique	5	35
I_N (A)	Amplitude du courant cathodique	5	35
R (%)	Ratio I_N/I_P	1	250
F (Hz)	Fréquence	100	1000
T_1 (μ s)	Temps de montée du courant positif	300	$\Sigma T_n = 1/F$
T_2 (μ s)	Temps de maintien du courant positif	100	$\Sigma T_n = 1/F$
T_3 (μ s)	Temps de descente du courant positif	100	$\Sigma T_n = 1/F$
T_4 (μ s)	Temps mort avant la demi-période négative	100	$\Sigma T_n = 1/F$
T_5 (μ s)	Temps de « montée » du courant négatif	100	$\Sigma T_n = 1/F$
T_6 (μ s)	Temps de maintien du courant négatif	100	$\Sigma T_n = 1/F$
T_7 (μ s)	Temps de « descente » du courant négatif	100	$\Sigma T_n = 1/F$
T_8 (μ s)	Temps mort avant la demi-période positive	100	$\Sigma T_n = 1/F$

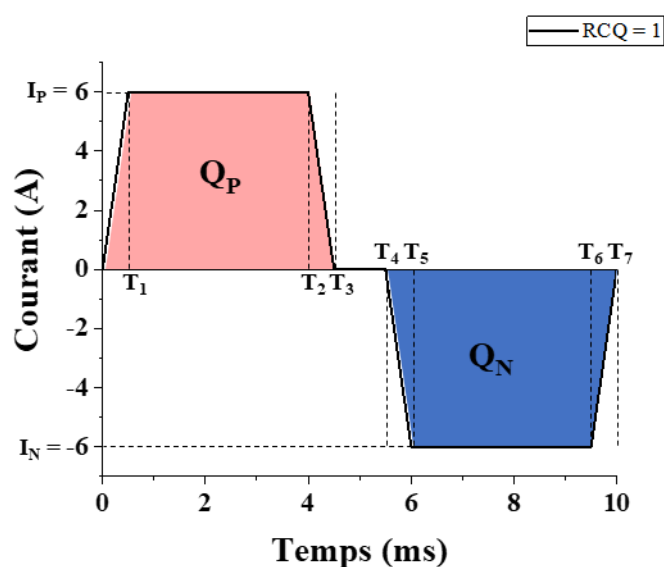


Figure II.4. Représentation du signal de courant délivré par le générateur illustrant les temps T_n et le calcul des quantités de charge Q_P et Q_N

Le générateur ayant subi une panne dans l'année 2021, des essais ont été effectués suite au retour de réparation et ont mis en évidence une importante déviation entre les paramètres de courant consignés dans le programme et les valeurs de courant mesurées en sortie. Ces différences sont détaillées dans l'annexe 1 et pour chaque série d'expérience, il sera précisé le ratio de quantité de charge recalculé par analyse du signal de courant en sortie du générateur.

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Diagnostic in-situ du procédé PEO

II.3.1.a Suivi électrique

Au cours du traitement PEO, le signal de courant en sortie du générateur et le signal de tension mesurés aux bornes du système électrolytique peuvent être enregistrés par le biais d'un oscilloscope (modèle Agilent 54832B) à 4 voies, chacune avec une bande passante de 1 GHz. La figure II.5 présente un exemple d'enregistrement de ces deux signaux électriques après 20 min de traitement PEO d'un substrat d'aluminium ($F = 100$ Hz, $RCQ = 0,9$, électrolyte standard sans CNTs). La lecture de cette figure appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, et même si quelques soubresauts du signal de courant sont détectés lors des alternances entre les polarités anodiques et cathodiques du courant, la figure II.5.A met en évidence que la forme du courant imposé peut être assimilée à un signal carré alternatif. En revanche le signal réponse en tension est bien différent et ne suit pas une forme en carré. Ce signal de tension fera l'objet d'une étude plus détaillée dans les chapitres suivants. De plus, la très courte période d'échantillonnage fixée à 150 ns avec l'oscilloscope permet d'enregistrer les signaux du courant et de la tension avec une résolution temporelle élevée, bien supérieure à la période du signal de courant appliqué. En outre, cela permet l'observation d'oscillations de faible amplitude et de haute fréquence du courant et de la tension (fig.II.5.B). Ces oscillations sont inhérentes au générateur et résultent de la boucle de régulation du courant, réglée à 8 kHz. Enfin, la figure II.5.C fait apparaître un décalage de 40 μ s entre le signal du courant imposé et la réponse en tension du système. Il a pu être montré que sa valeur reste constante avec les conditions opératoires appliquées ce qui tend à prouver qu'il relève plus d'une caractéristique intrinsèque à la chaîne d'acquisition des signaux et non d'un effet associé aux mécanismes de l'oxydation lors procédé PEO [Melh2011]. Ce décalage de 40 μ s étant négligeable devant la période du signal de courant ($T = 10$ ms pour $F = 100$ Hz), il pourra être considéré que les signaux de courant et de tension sont en phase.

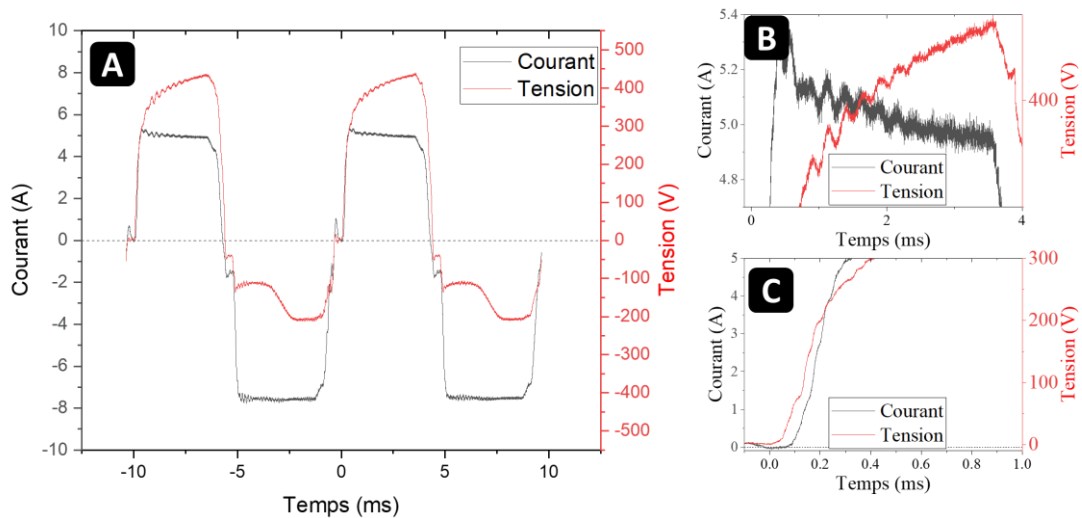


Figure II.5. Exemple d'un chronogramme montrant les signaux de courant et de tension enregistrés après 20 minutes de traitement ($F = 100 \text{ Hz}$, $RCQ = 0,9$, électrolyte sans CNTs). (A) Chronogramme de deux périodes successives (20 ms) montrant un signal de courant proche d'une forme carrée alternative. (B) Oscillations de faible amplitude et de haute fréquence (8 kHz) observées sur les signaux de courant et de tension. (C) Décalage temporel de $40 \mu\text{s}$ entre le signal de courant et le signal de tension observé au début de la demi-période anodique du courant.

Ajoutons également qu'au cours d'un même traitement PEO, plusieurs enregistrements peuvent être réalisés à intervalles plus ou moins réguliers. Pour les besoins de cette étude, et sauf mention contraire, ces enregistrements ont été effectués avec un intervalle de 10 s durant les 2 premières minutes de traitement, puis toutes les minutes au-delà. A partir de ces enregistrements, il est possible d'estimer la moyenne de l'amplitude de la tension et du courant et de tracer leur évolution en fonction du temps de traitement. A titre d'exemple, la figure II.6 montre ces évolutions obtenues à partir de l'analyse des chronogrammes enregistrés à intervalles réguliers au cours d'un traitement PEO. Ces évolutions sont d'une importance capitale pour mieux comprendre le procédé PEO.

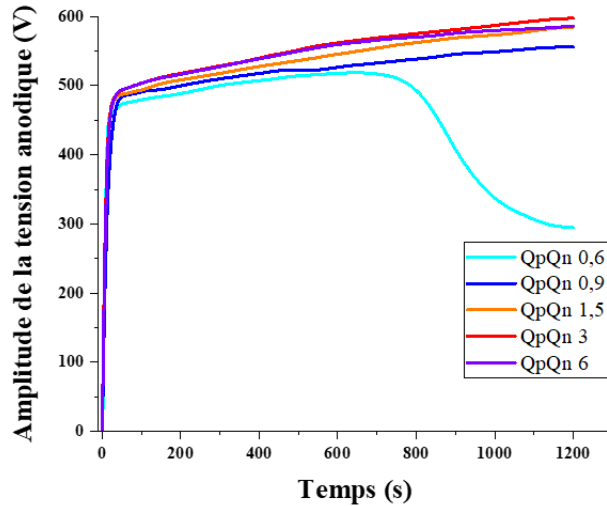


Figure II.6. Exemple de signaux de tension anodique en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs de RCQ .

II.3.1.b Suivi optique

Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des couches PEO, une caméra permet d'acquérir une image de la surface de l'échantillon toutes les 5 s pendant toute la durée du traitement. Un film est ensuite généré à 30 images par seconde, ce qui donne un aperçu accéléré 150 fois de l'évolution de la distribution des décharges sur la surface de l'échantillon tout au long du traitement. Les images peuvent ensuite être corrélées aux signaux provenant du diagnostic électrique afin de mettre en image la dynamique d'apparition des décharges lors de transitions, telles que la transition vers le régime « soft » marquée par une chute de tension anodique. Aussi, il est très intéressant d'établir des parallèles entre la distribution des décharges sur l'échantillon et la morphologie des couches résultantes. Ces observations se limitent cependant aux traitements effectués dans des électrolytes sans particules. En effet, même à de faibles concentrations en CNTs de l'ordre de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, les solutions obtenues après dispersion sont opaques et ne permettent pas d'observer l'échantillon. Ainsi, la figure II.7 dévoile les images issues d'un traitement effectué dans un électrolyte sans CNTs ainsi que l'aspect final et une photographie de la couche d'oxyde formée à l'issue du traitement.

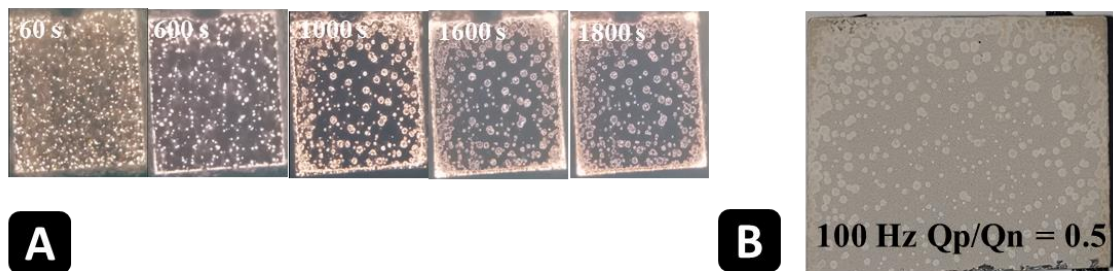


Figure II.7. (A) Images montrant l'évolution de la distribution des décharges provenant d'un traitement à 100 Hz, $RCQ = 0,5$ et (B) aspect de l'échantillon après traitement.

II.3.2 Caractérisation ex-situ des couches d'oxyde PEO

II.3.2.a Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été mise à profit pour observer la morphologie des revêtements PEO à l'échelle micrométrique (topologie, épaisseur, porosité, distribution de phases, présence de particules). Les observations ont été menées avec un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ (modèle FEG Zeiss Gemini 500). Elles ont été réalisées depuis la surface externe (« top view ») et selon une section-droite (« cross-section view ») des revêtements.

Concernant les observations en surface, elles ont été réalisées à différents grossissements en utilisant le mode en électrons secondaires (SE pour secondary electrons) sous une accélération de 2 kV avec deux détecteurs différents et complémentaires. La figure II.8 illustre la complémentarité de ces deux détecteurs pour l'observation de la surface des revêtements PEO, notamment ceux avec nanotubes de carbone. Le premier détecteur, connu sous le nom de détecteur Everhart-Thornley, est placé sur un côté de l'axe d'incidence des électrons. Du fait de ce décentrement, il permet d'observer par effet d'ombrage le relief et la topologie d'une surface. En revanche, l'observation dans la profondeur des cavités, telles que des pores ou des fissures, reste limitée voire insuffisante pour détecter des particules pouvant s'y être logées (fig.II.8.A). Pour contourner cette limite, un second détecteur en électrons secondaire a été utilisé. Il s'agit du détecteur InLens qui, placé dans l'axe de la colonne d'accélération des électrons, permet l'exploration de cavités avec une très haute résolution au détriment de la perspective vis-à-vis de la profondeur (fig.II.8.B). Par ailleurs, il s'est rapidement avéré que le détecteur InLens est un outil de choix pour la détection des nanotubes de carbone à la surface des revêtements PEO. En effet, comme le montrent les micrographies des figures II.8.C et D, les zones riches en amas de nanotubes apparaissent très intenses avec le détecteur InLens alors qu'elles restent difficilement distinguables avec le détecteur conventionnel Everhart-Thornley.

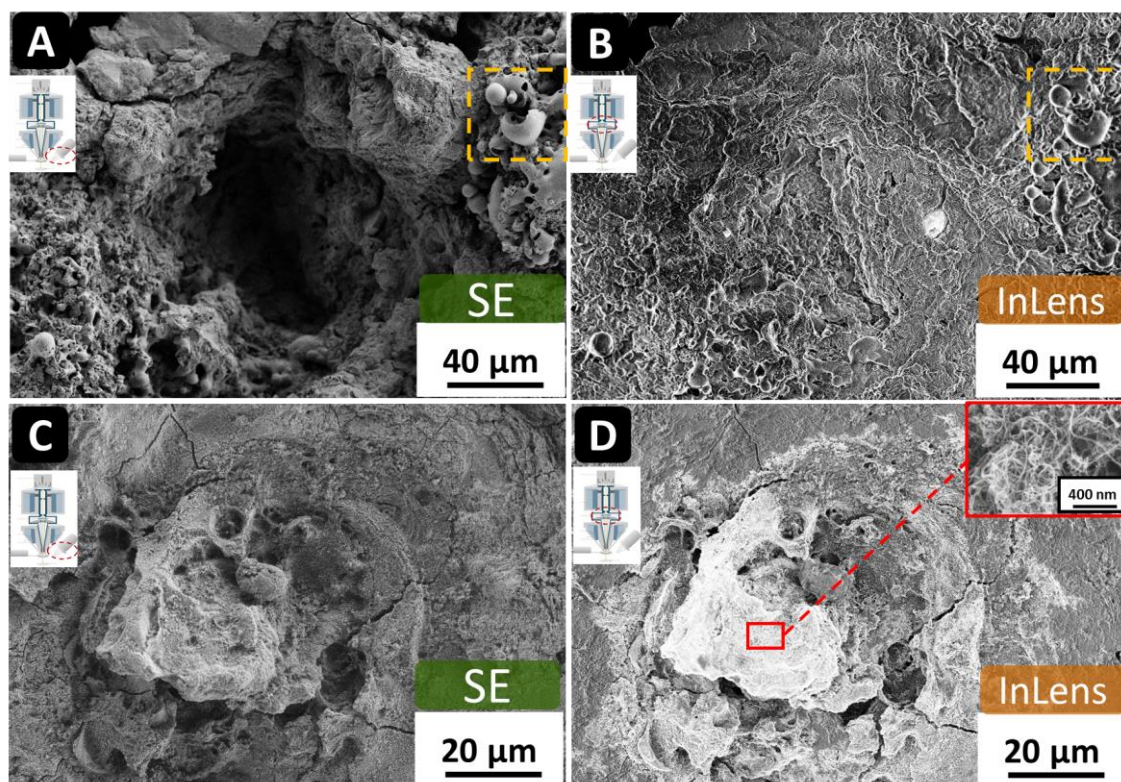


Figure II.8. Micrographies (A) et (C) en mode SE comparé à (B) et (D) en mode InLens. (A) et (B) sont prises exactement au même endroit (cf repère cadre pointillé) et montrent que le mode InLens perd l'information topologique mais permet d'inspecter le fond des pores. Sur une autre zone de l'échantillon, les micrographies (C) et (D) sont prises elles aussi exactement au même endroit et montrent que la détection des CNT est plus évidente en mode InLens car le signal émis par ces derniers est plus intensément détecté en mode InLens, même à faible grossissement.

Concernant les observations du revêtement selon une section droite, elles ont été réalisées à différents grossissements en utilisant le mode en électrons rétrodiffusés (BSE pour back-scattered electrons) sous une tension d'accélération de 10 kV. Ce mode d'observation est sensible à la masse atomique des éléments chimiques. Il permet ainsi, par un effet de contraste chimique, de rendre compte de la répartition spatiale des éléments à travers l'épaisseur d'un revêtement ainsi que celle des différentes phases qu'ils constituent. Sauf mention contraire, dans le cas de l'observation de la section droite des revêtements PEO, les échantillons sont préalablement découpés, enrobés à chaud dans une résine à base de carbone et de cuivre puis polis pour atteindre un aspect poli-miroir. A titre d'exemple, la figure II.9 montre, à différents grossissements et selon le mode de détection BSE, l'aspect caractéristique d'une couche PEO formée sans nanotubes de carbone. Comme préalablement décrit au chapitre I, on peut tout particulièrement observer les structures dites « pancakes » ainsi que la structuration en deux sous-couches du revêtement, une couche interne micro-poreuse plus homogène et une couche externe, dite couche en plaque.

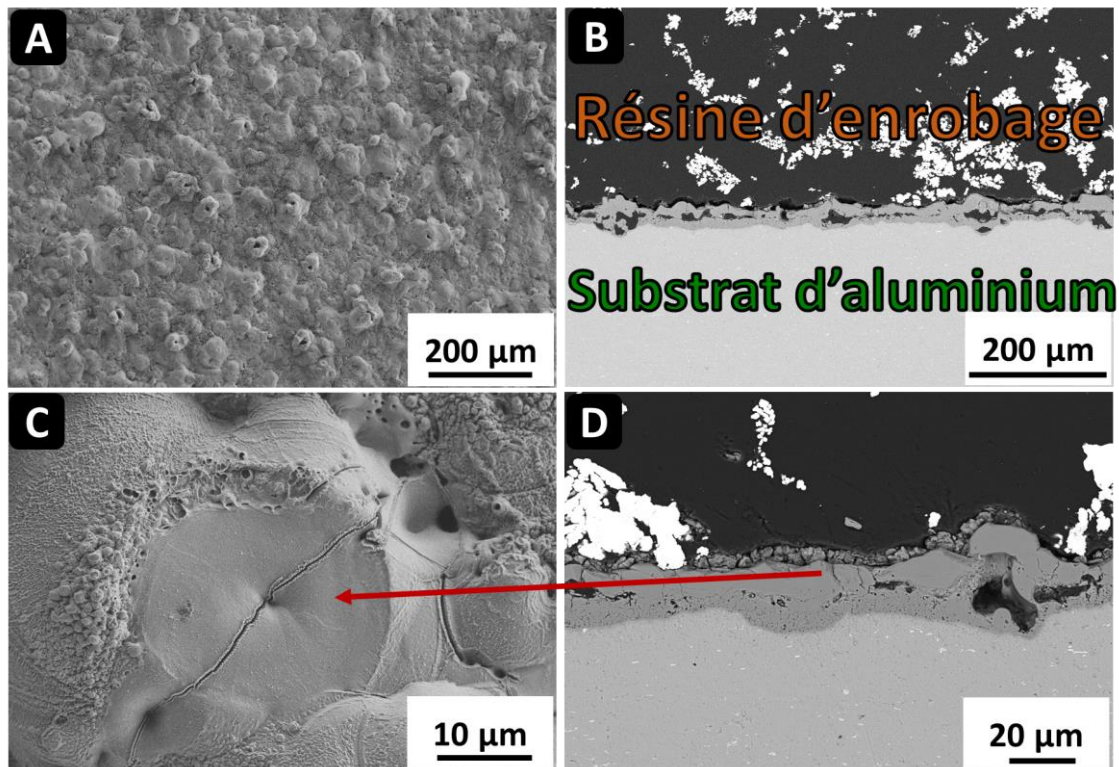


Figure II.9. Micrographies des structures caractéristiques des couches PEO. Aspect global à faible grossissement respectivement en vue de dessus (A) et vue transverse (B). Structure de type « pancake ». (vue de dessus imagerie SE (C) et transverse imagerie BSE (D)).

II.3.2.b Spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie (EDX)

Le microscope électronique précédemment présenté est également équipé d'un spectromètre de rayons X à dispersion en énergie (EDX) modèle X-Max SSD de Oxford Instruments. Il permet l'analyse semi-quantitative de la composition chimique des revêtements PEO. En complément des observations MEB en mode BSE, la spectroscopie EDX permet également de cartographier les éléments et donc de distinguer les phases présentes dans la zone d'analyse. Pour les analyses EDX menées au cours de cette étude, la tension d'accélération a été fixée à 10 kV. De plus, même si la technique est moins sensible pour la détection de l'élément carbone, elle permet néanmoins de distinguer qualitativement un enrichissement local en nanotubes de carbone d'une pollution organique superficielle. A titre d'exemple, la figure II.10 présente les spectres EDX collectés à la surface d'un revêtement PEO, dans une zone pauvre et une zone riche en nanotubes de carbone. Pour la zone pauvre en CNTs, les pics associés aux éléments de l'alumine (O et Al) et les éléments provenant de l'électrolyte (Si, Na et K) sont observés. Pour la zone riche en nanotubes de carbone, en plus de la présence de ces pics, on remarque une nette augmentation de l'intensité du pic associé au carbone.

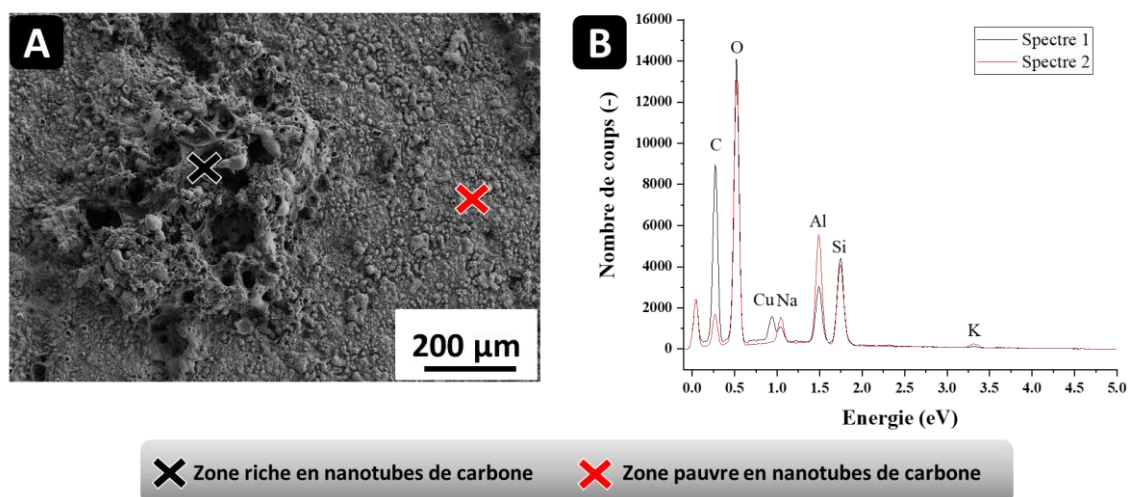


Figure II.10. Spectres EDX de la surface d'un échantillon après traitement PEO d'un échantillon dans une dispersion de nanotubes de carbone. (A) Micrographie de la zone et emplacement des spectres et (B) spectres correspondant à chaque zone indiquant une différence majeure sur la détection de l'élément carbone.

II.3.2.c Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée ponctuellement pour quelques observations. La combinaison des différents modes d'imagerie (mode balayage STEM, haute-résolution HR-TEM) et de différents équipements (détecteurs EDX et EELS) permet l'analyse fine de la composition chimique et cristallographique d'un matériau et de particules à l'échelle nanométrique voir sub-nanométrique. Une première série d'observations MET a été menée sur les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude à l'aide d'un premier microscope (modèle Philips CM200) opérant à 200 kV. La figure II.11.A ci-dessous présente une micrographie MET des nanotubes de carbone utilisés. Pour la caractérisation des revêtements PEO, une seconde série d'observations MET a été menée avec un microscope (modèle JEAO ARM 200F cold FEG) corrigé en sonde, opérant également à 200 kV et équipé des modules de balayage STEM et haute résolution HR. Son détecteur EDX (modèle JEOL CENTURIO) a également permis de réaliser des cartographies en éléments chimiques. Pour ces observations, il est nécessaire de préciser les conditions de préparation des échantillons. Deux voies ont été mises en œuvre. La première a consisté à découper, dans l'épaisseur du revêtement PEO, à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (technique FIB pour « focused ion beam »), une lame mince d'épaisseur inférieure à 80 nm (fig.II.11.B). La seconde est la technique du micro-clivage : voie de préparation qui consiste à gratter la surface d'un échantillon traité par PEO avec une pointe diamant puis à collecter les fragments sur une grille en cuivre afin de les observer au microscope (fig.II.11.C).

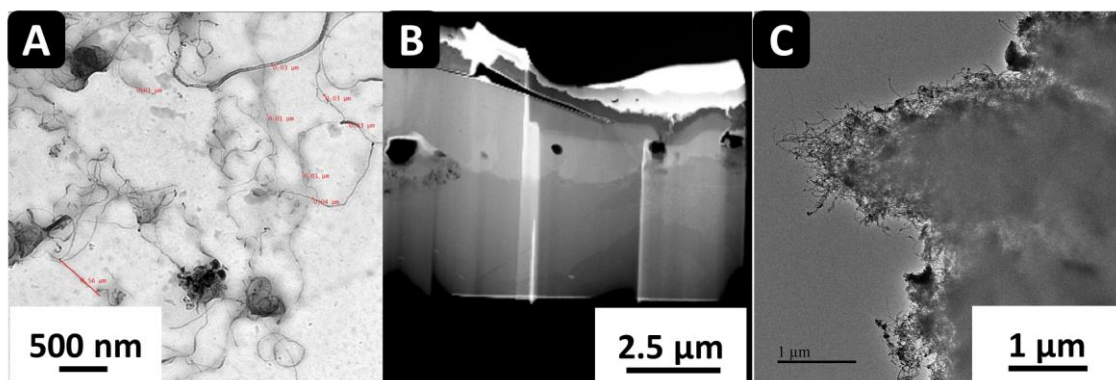


Figure II.11. (A) Micrographie MET des nanotubes de carbone (CM200) (B) lame FIB d'une couche PEO et (C) micrographie MET de particules obtenues par micro-clivage d'une couche PEO avec nanotubes de carbone.

II.3.2.d Spectroscopie Raman

Dans le cas des formes allotropiques du carbone, la sensibilité de la spectroscopie Raman aux liaisons covalentes C-C, C=C et C-H, et plus particulièrement les différents modes des phonons, rend cette technique particulièrement appropriée à l'étude des composés carbonés. Plus précisément, dans le cadre des nanostructures de carbone, la spectroscopie Raman apporte un grand nombre d'informations sur la nature (graphite, fullerènes, nanotubes de carbone mono- ou multi-parois) et la qualité cristalline des nanoparticules de carbone (défauts de structure, endommagement, amorphisation).

Les analyses par spectroscopie Raman ont été menées avec un micro-spectromètre confocal (modèle Horiba GR800) équipé d'une platine motorisée XY, de filtres de puissance, d'un réseau de diffraction à $1800 \text{ traits.mm}^{-1}$ et d'une caméra CCD. Le choix de la longueur d'onde du laser comme source lumineuse excitatrice s'est révélé être une tâche délicate. L'annexe 2 détaille la procédure qui a conduit à sélectionner, pour la plupart des analyses Raman réalisées, une longueur d'onde excitatrice de 458 nm, issue d'une diode laser. Avant chaque acquisition, le spectromètre est calibré en utilisant du silicium pur dont la position de la bande de diffusion Raman est connue avec précision à $520,6 \text{ cm}^{-1}$. Afin de maximiser le rapport signal / bruit tout en évitant la saturation du détecteur, les spectres sont acquis avec un temps d'acquisition de 200 s par fenêtre de 500 cm^{-1} sur une plage spectrale s'étalant de 1000 à 3200 cm^{-1} .

Les spikes (pics soudains et brusques dans le signal, d'une durée très courte, provenant d'interférences électriques, de défauts de capteurs ou d'autres sources) et autres aberrations d'acquisition ont été corrigées manuellement directement sur le logiciel d'acquisition LabSpec6. Le signal brut est lissé par un algorithme de Savitzky-Golay sur une fenêtre de 99 points selon un polynôme du 5^e degré. L'ajustement de chaque spectre brut procède selon deux étapes successives. La première correspond à l'ajustement de la ligne de base qui consiste à soustraire à l'intensité globale du spectre brut les contributions dues à la diffusion Rayleigh et à l'émission de fluorescence, et ainsi ne conserver que l'intensité de la diffusion Raman. Cette ligne de base a pour équation un polynôme de degré adaptable selon l'intensité des différentes contributions. La soustraction du spectre brut avec la ligne de base s'effectue par

itérations successives suivant un algorithme de régression des moindres carrés. La seconde étape consiste à ajuster le spectre Raman par la modélisation mathématique des différentes bandes de diffusion qui le compose. Afin de prendre en compte les composantes Lorentziennne et Gaussienne dans le profil de chaque bande, la fonction mathématique choisie pour l'ajustement des spectres est une fonction de Voigt. Finalement, les spectres sont normalisés pour faciliter la lecture de l'axe des ordonnées présentant l'intensité du signal en unités arbitraires.

La figure II.12.A présente le spectre Raman de la poudre de nanotubes utilisée dans le cadre de la présente étude. Il met en évidence les principales bandes de diffusion Raman caractéristiques des nanotubes de carbone multi-parois. Les caractéristiques de chaque bande sont détaillées dans l'annexe 2 mais il convient de s'intéresser principalement à quatre d'entre elles :

- La bande D située à 1350 cm^{-1} qui tient son origine d'un mode de vibration hybride associé aux bords et à la présence de défauts structurels/lacunes dans les parois des nanotubes.
- -La bande G située à 1590 cm^{-1} associée au mode de vibration de premier ordre E_{2g} dans le plan de la structure hexagonale des parois des nanotubes.
- La bande D' située à 1620 cm^{-1} qui, similairement à la bande D, tient son origine dans un mode de vibration hybride associé à la présence de défauts dans les parois des nanotubes.
- La bande 2D (parfois nommée G') située à 2700 cm^{-1} qui est une bande de diffusion du second ordre et dont l'allure est fortement dépendante du nombre de plans de graphène présents dans les nanotubes. Elle permet, entre autres, de distinguer les nanotubes de carbone mono-paroi des multi-parois, ou encore de distinguer le graphène mono-couche des graphène multi-couches.

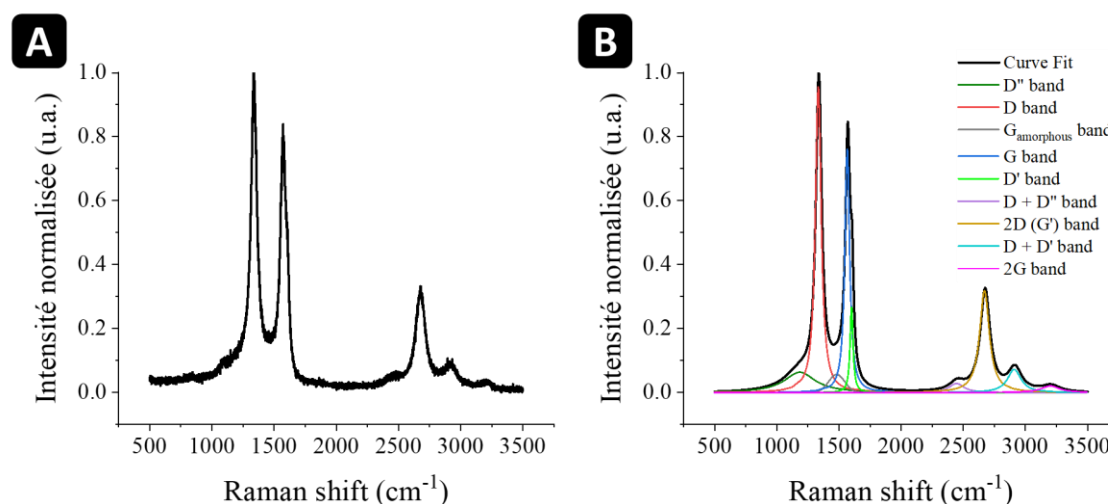


Figure II.12. (A) Spectre brut des CNTs et (B) décomposition mathématique et indexation des bandes caractéristiques des CNTs.

II.3.2.e Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL), ou également GDOES pour « Glow Discharge Optical Emission Spectrometry », est une méthode d'analyse qualitative ou quantitative (sous réserve d'un étalonnage approprié) de la composition chimique d'un échantillon. Elle donne un profil en éléments en fonction de la profondeur d'ablation produite par un plasma RF créé localement à la surface de l'échantillon à analyser. Dans le cadre de cette étude, et contrairement à l'analyse EDX, elle présente l'intérêt d'être sensible aux éléments légers à partir de l'hydrogène. Ainsi elle doit permettre de détecter la présence de particules carbonées dans l'épaisseur des revêtements PEO.

L'annexe 3 donne une description du dispositif d'analyse par SDL utilisé au cours de cette thèse (modèle Horiba Profiler 1000RF). Concernant les paramètres d'analyse, la puissance est réglée à 30 W, la pression d'argon dans la lampe de Grimm à 650 Pa et le temps de pré-intégration à 0 s. Ces conditions permettent une érosion relativement homogène dans le plan de l'échantillon. Il est important de préciser qu'en raison de la rugosité et de la porosité intrinsèques aux couches d'oxyde PEO, l'étalonnage nécessaire à la quantification des éléments s'est avéré discutable. Pour la même raison, la correspondance entre le temps d'érosion du revêtement et la profondeur exacte de l'analyse est restée incertaine (erreur de l'ordre du paramètre de rugosité R_t). De ce fait, les profils SDL présentés dans ce document resteront des profils qualitatifs en composition élémentaire avec en axe des ordonnées l'intensité du signal en tension pour chaque élément et en axe des abscisses le temps d'érosion (en min). La figure II.13 présente un exemple de profil SDL des éléments Al, O et Si réalisé sur un revêtement PEO produit sur un substrat d'aluminium dans des conditions de traitement standards, c'est-à-dire sans la présence de nanotubes de carbone dans le bain électrolytique. Ce profil permet de mettre en évidence la présence d'un revêtement d'alumine en surface d'un substrat en aluminium. En effet, le signal de l'aluminium et de l'oxygène sont élevés et comparables durant les premières secondes d'érosion. Au-delà, le signal d'aluminium augmente fortement alors que celui de l'oxygène tend vers 0 V.

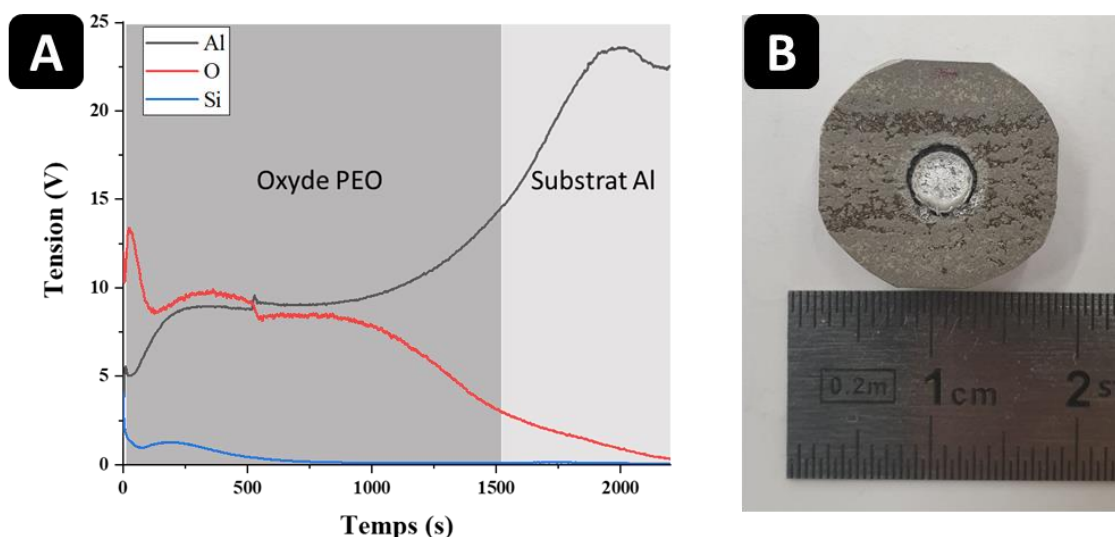


Figure II.13. (A) Profils de composition obtenu par SDL d'une couche PEO sur un échantillon d'aluminium, permettant d'identifier l'interface avec le substrat à partir des éléments Al et O. (B) Photographie d'un cratère à travers une couche PEO après analyse SDL.

II.3.2.f Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour décrire les différentes phases cristallines présentes dans les revêtements PEO produits.

Les analyses ont été menées sur un diffractomètre (modèle Bruker D8 Advance) en configuration $\theta/2\theta$ Bragg – Brentano. Il est équipé d'une source de rayons X de longueur d'onde incidente 1,5406 Å correspondant à la raie d'émission $K\alpha_1$ du cuivre. Les diffractogrammes sont enregistrés dans la fenêtre angulaire s'étendant de $2\theta = 10^\circ$ à $2\theta = 100^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$. Afin de s'affranchir d'une éventuelle texture cristallographique du revêtement et du substrat métallique, l'échantillon est positionné sur un support en rotation lors de l'analyse. La figure II.14 illustre le dispositif d'analyse et présente un diffractogramme caractéristique d'un revêtement PEO produit sur de l'aluminium en l'absence de nanotubes de carbone. Les principaux composés apparaissant sur le diffractogramme sont : le substrat d'aluminium sous-jacent (Al cfc), l'oxyde d'aluminium sous différentes formes cristallographiques (rhomboédrique, cubique, monoclinique) et l'oxyde de silicium sous forme cristalline (SiO_2 tétragonal). Le diffractogramme révèle également la présence d'une proportion de phase amorphe correspondant au halo de diffraction aux faibles angles de 20° à 45° .

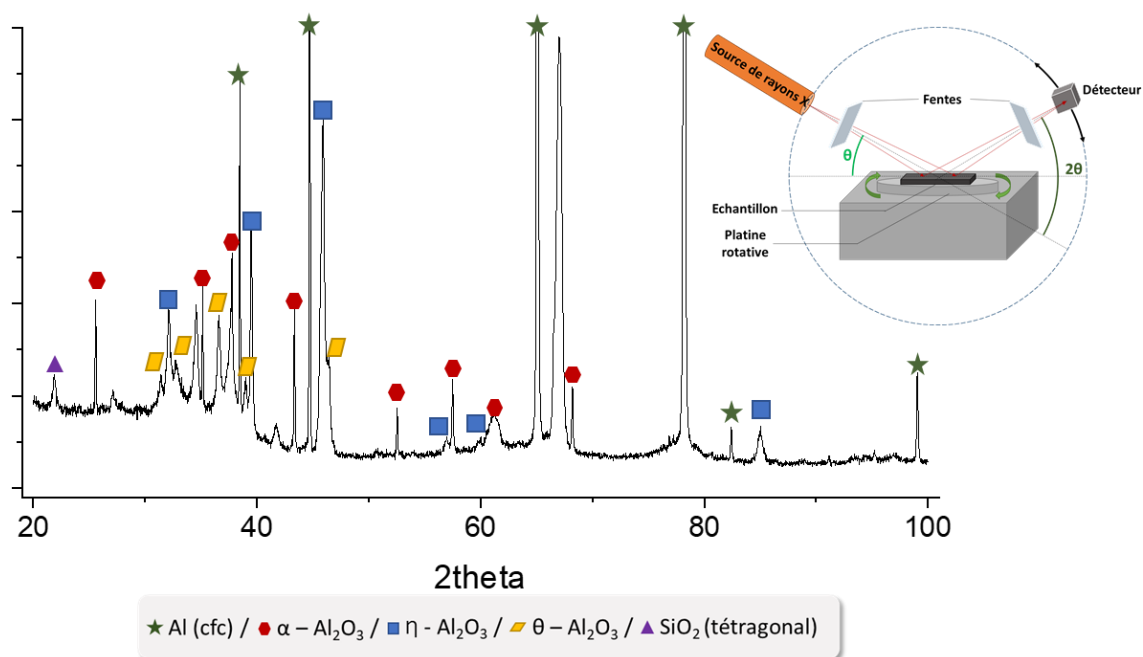


Figure II.14. Diffractogramme des rayons X d'un revêtement d'alumine produit par traitement PEO de l'aluminium (sans dispersion de nanotubes de carbone).

II.3.2.g Spectroscopie d'impédance électrochimique et analyse du courant de corrosion

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la perturbation d'un système électrode/électrolyte permettant d'étudier les interactions entre un milieu chimique électrolytique et un matériau conducteur relié à un

circuit électrique. Ainsi, deux électrodes sont immergées dans la solution électrolytique et reliées à un potentiostat. L'échantillon à analyser constitue la première électrode alors que la contre électrode correspond à une pièce en platine. Classiquement, un signal sinusoïdal est appliqué et la réponse du système mesurée correspond elle aussi généralement à un signal sinusoïdal déphasé et d'amplitude différente du signal appliqué. Il est cependant nécessaire de s'assurer que le système est « quasi-stable » pendant la durée de l'analyse en adaptant la composition de l'électrolyte et la durée de l'analyse.

D'un point de vue phénoménologique, lorsque l'échantillon est immergé dans l'électrolyte, différents phénomènes physico-chimiques s'initient à l'interface échantillon/électrolyte, suivant différentes cinétiques. Du côté de l'échantillon jouant le rôle d'électrode, son potentiel est considéré constant en tout point de sa surface, ce qui n'est pas le cas dans le volume de la solution. Le gradient de potentiel dans la solution conduit à une chute ohmique entre l'échantillon et la contre électrode. La distance entre l'échantillon et la contre électrode ainsi que l'électrode de référence est suffisante pour négliger les courants secondaires à haute fréquence et permet donc d'assimiler l'impédance à haute fréquence à la résistance de l'électrolyte. Aussi, une double couche électrique est formée à l'interface échantillon/électrolyte. Cette double couche ionique se constitue d'une couche adsorbée considérée fixe en contact direct avec la surface de l'échantillon et une couche diffuse (ou mobile) en périphérie. Cette double couche ionique agit comme un condensateur électrique alternant des cycles de charge et de décharge sous la perturbation sinusoïdale appliquée aux électrodes. En fonction de l'électrolyte utilisée, des réactions d'oxydation ou de réduction peuvent également avoir lieu en surface de l'échantillon et s'assimilent eux à des processus faradiques. Ces phénomènes peuvent soit être strictement contrôlés par le transfert de charge, soit limités par une cinétique contrôlée par la diffusion des espèces ioniques. Les phénomènes limités exclusivement par le transfert de charge sont indépendants de la fréquence alors que pour les phénomènes limités par leur cinétique de diffusion, la fréquence du signal de polarisation influe sur la diffusion des espèces et vient inhiber ces phénomènes à haute fréquence.

Il en découle que le système électrochimique présente une impédance Z lorsqu'on analyse le comportement en régime de polarisation alternative sur une plage de fréquences allant de 10^{-2} Hz jusqu'à 10^5 Hz. L'analyse en fréquence permet de différencier les phénomènes rapides (transfert de charges) à haute fréquence des phénomènes lents (diffusion, adsorption) à basse fréquence. De plus, l'impédance étant un nombre complexe, il convient de distinguer la partie réelle $\text{Re}(Z)$ et la partie imaginaire $\text{Im}(Z)$. L'analyse de ce paramètre se fait principalement sous deux représentations :

- La représentation de Nyquist qui décrit l'évolution de $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$. Il est ici nécessaire d'utiliser un repère orthonormé sans quoi les angles et modules de chaque point expérimental seront faussés, ce qui fausse l'interprétation des données.
- La représentation de Bode qui superpose l'évolution du module de l'impédance $\text{mod}(Z)$ (en échelle logarithmique) et son déphasage $\text{phz}(Z)$ en fonction de la fréquence (en échelle logarithmique également). La représentation de Bode est complémentaire à celle de Nyquist car elle permet d'étudier les résultats sur tout le domaine de fréquence alors que la fréquence n'apparaît pas dans la représentation de Nyquist.

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose ainsi sur la modélisation d'un système électrochimique comme un circuit électrique équivalent constitué de résistances, condensateurs, inductances, branchés en série ou en parallèle et représentant différents phénomènes physico-chimiques. Ces diagrammes sont ajustés afin d'extraire différents paramètres permettant la compréhension des phénomènes physico-chimiques ayant lieu en surface de l'échantillon.

Dans le cadre de ces travaux, les analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées après 1h de mesure du potentiel en circuit ouvert une première fois en milieu inerte (K_2SO_4) et une seconde fois en milieu corrosif (NaCl). La plage de fréquences s'étend de $2 \cdot 10^{-2}$ Hz à 10^5 Hz, aucune tension d'offset n'est imposée et la tension alternative est réglée à 20 V (tension efficace, soit une amplitude de +/- 28,28 V). Les résultats sont modélisés par le logiciel ZSimpWin après avoir retiré les points aberrants.

Concernant les mesures du comportement en milieu corrosif, le même dispositif est employé, à la différence de la composition de l'électrolyte. L'analyse est effectuée en deux temps : une première analyse en polarisation anodique et une seconde en polarisation cathodique sur deux zones du même échantillon. L'analyse débute par 16 h de mesure du potentiel en circuit ouvert entrecoupées de mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique toutes les deux heures. Après 16 h d'immersion, la mesure en polarisation cathodique est effectuée partant d'une tension initiale imposée par le potentiostat de $2 \cdot 10^{-2}$ V à une tension finale de - 1,2 V et à l'opposé, la mesure en polarisation anodique part d'une tension initiale imposée par le potentiostat de - $2 \cdot 10^{-2}$ V à une tension finale de 1,2 V. La rampe d'évolution de la tension est fixée à $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et la fréquence d'acquisition est de 1 Hz.

Concernant le dispositif d'analyse, l'échantillon est découpé selon son épaisseur afin d'avoir une face à analyser avec le revêtement PEO d'un côté et une face métallique de l'autre côté. La face métallique est placée sur un support en cuivre sur lequel vient se visser une cuve en téflon. La cuve en téflon présente une ouverture de $0,5 \text{ cm}^2$ délimitée par un joint en téflon en son fond qui vient limiter la surface de travail sur l'échantillon. La cuve est remplie d'une solution de K_2SO_4 0,1 M pour les analyses de spectroscopie d'impédance en milieu inerte ou de NaCl 0,1 M pour les analyses en milieu corrosif. Dans la solution ionique sont immergées une électrode de référence au calomel saturée et une contre électrode en platine, disposés à environ 7cm de la surface de l'échantillon. Le support en cuivre, l'électrode de référence et la contre électrode sont tous trois branchés à un potentiostat/galvanostat de modèle Gamry Instruments Reference 600+ relié à un ordinateur pour le contrôle des paramètres d'analyse.

II.3.2.h Mesure des propriétés électriques des couches PEO

Les propriétés électriques des couches PEO avec et sans CNTs ont été mesurées dans l'objectif d'évaluer l'impact de l'incorporation des CNTs sur la conductivité électrique de la couche d'oxyde. A cet effet, différentes techniques d'analyses ont été employées pour étudier le comportement en régime continu (DC) et en régime alternatif.

Pour la mesure de conductivité à travers la couche en régime continu, un électromètre Keithley 610BR en mode ohmmètre a été employé. L'échantillon est préalablement coupé selon son épaisseur afin de présenter une face

métallique (sans couche PEO) et sur la face où se trouve la couche PEO, une surface de 1 cm² est recouverte de laque d'argent. Deux fils en cuivre sont connectés de part et d'autre de l'échantillon (sur la face métallique et sur la zone recouverte de laque d'argent) avant de connecter l'échantillon au dispositif de mesure. L'échantillon est placé dans une cage en bronze faisant effet de cage de Faraday et les fils électriques sont reliés à deux mors en bronze, assurant la connexion à l'électromètre. La figure II.15.A présente le dispositif de mesure. En partant du plus gros calibre (10¹⁴ Ohm), la résistance en Ohm à travers la couche est mesurée en abaissant progressivement le calibre afin d'obtenir la mesure la plus précise possible. La valeur de résistivité est ensuite calculée à partir de la surface recouverte par la laque d'argent (1 cm²) et l'épaisseur de la couche.

Pour les mesures de conductivité à travers la couche en courant alternatif (AC), un spectromètre diélectrique dynamique à large bande (NOVOCONTROL) est employé. Cet appareil permet de mesurer la permittivité complexe, la constante diélectrique, la capacité et la conductivité des couches PEO sur une plage de fréquence allant de 10⁻¹ Hz à 10⁶ Hz. La figure II.15.B présente schématiquement le dispositif de mesure. Ici aussi, les échantillons sont préalablement découpés selon leur épaisseur afin de présenter une face métallique et sont insérés entre deux électrodes recouverte d'un film d'or et contraint mécaniquement à l'aide d'une vis de serrage. Une tension sinusoïdale est appliquée et le courant à travers les deux électrodes est mesuré afin de déterminer les différentes constantes diélectriques propres à l'échantillon.

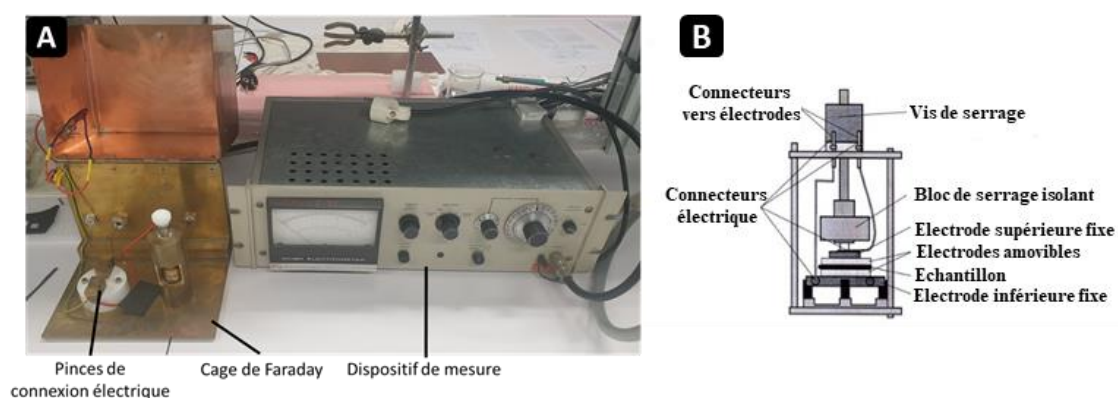


Figure I.15. (A) Photographie de l'électromètre utilisé pour les mesures de résistance électrique à travers les couches PEO en régime continu (DC). (B) Schéma du dispositif de mesure des propriétés électriques en courant alternatif (AC) des couches PEO.

II.4 Conclusion du chapitre II

En conclusion, un nouveau dispositif expérimental a été pensé, développé et amélioré afin de remédier aux problèmes liés à la dispersion de particules solides dans l'électrolyte pendant un traitement PEO. En effet, le dispositif expérimental anciennement utilisé n'était pas adapté, notamment à cause du très important volume d'électrolyte et de consommables nécessaires pour chaque expérience, mais également à cause du système de refroidissement

non adapté à la présence de particules solides dans l'électrolyte. Le nouveau dispositif s'affranchit de ces problèmes mais une limitation présentée par ce dernier réside dans la régulation de la température de l'électrolyte. En effet, le faible volume d'électrolyte, couplé à un dispositif d'évacuation de la chaleur moins efficace, impliquent une augmentation progressive de la température de l'électrolyte pendant le traitement, avant de se stabiliser aux alentours de 60 °C. Aussi, le protocole de préparation de l'électrolyte nécessite une étape supplémentaire de dispersion des CNTs et, pour maintenir la dispersion dans des conditions optimales pendant tout le traitement, une cuve à ultrasons est utilisée. Concernant l'alimentation électrique, un diagnostic des performances du générateur a mis en avant un écart significatif entre les paramètres de courant théoriques entrés dans le logiciel de contrôle et les valeurs de courant mesurées en sortie du générateur. Ainsi, les paramètres de courant ont été recalculés à partir des signaux mesurés en sortie du générateur.

En termes de techniques de caractérisation, la combinaison de différentes techniques complémentaires est nécessaire pour caractériser les couches et l'incorporation des CNTs. Le diagnostic in-situ du procédé au travers des signaux électriques et du suivi optique des micro-décharges permet une corrélation étroite avec les caractéristiques morphologiques et structurelles des couches PEO formées. Aussi, ce suivi en cours de traitement rend compte de l'impact de la présence de CNTs dans le système électrolytique sur la réponse électrique. En revanche, la dispersion de CNTs rend l'électrolyte opaque, ce qui limite fortement les possibilités en termes de caractérisation optique du procédé en cours de traitement. Concernant la caractérisation des couches PEO, la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie Raman sont des techniques de choix dans la caractérisation de l'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde PEO. La diffraction des rayons X, la spectrométrie à décharge lumineuse et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie permettent d'approfondir la caractérisation des couches et de réaliser une étude comparative entre des échantillons traités avec et sans CNTs. Une lacune subsiste cependant en terme de quantification de l'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde : les méthodes mises en places sont qualitatives ou comparatives et ne permettent pas de mesurer de manière fiable une masse ou un volume de CNTs incorporés dans la couche d'oxyde PEO. Enfin, les propriétés électriques des couches formées ont été étudiées en réponse à l'objectif de développer des couches d'oxyde d'aluminium conductrices par procédé PEO.

Les choix et méthodes ici décrits ne se limitent pas à cette étude : les informations recueillies serviront de base à une compréhension plus approfondie de la formation de couches d'oxyde PEO composites par incorporation de particules solides. Ces travaux ouvrent la voie à de nouvelles avenues de recherche et permettent d'orienter les prochaines étapes vers une meilleure caractérisation de ce procédé complexe et vers une optimisation de ce dernier en vue de former des couches d'oxyde d'aluminium conductrices.

Références du chapitre II

[Antu2011] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo, Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, *Carbon*, 2006, Vol. 44, p. 2202-2211.

[ANSE2011] Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Janvier 2011. <http://www.anses.fr/ET/PPN8FFE.html>

[Beau2001] J. Beauvir, "Patent WO 01/81658 A1," 2001.

[Birc2013] M.E. Birch, T.A. Ruda-Eberenz, M. Chai, R. Andrews, R.L. Hatfield, Properties that influence the specific surface areas of carbon nanotubes and nanofibers, *The Annals of Occupational Hygiene*, 2013, Vol. 57, No. 9, p. 1148–1166.

[Dupu2005] A.C. Dupuis, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review, *Progress in materials science*, 2005, Vol. 50, No. 8, p. 929-961.

[Guo2005] H. Guo, M. An, S. Xu, H. Huo, Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy, *Thin Solid Film*, 2005, Vol. 485, No. 1–2, p. 53-58.

[Homm2003] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, D. Takagi, R. Ito, Y.J. Jung, P.M. Ajayan, Role of Transition Metal Catalysts in Single-Walled Carbon Nanotube Growth in Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry Section B*, 2003, Vol. 107, No. 44, p. 12161-12164.

[Jasp2005] F. Jaspard-Mécuson, G. Henrion, 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, 2005.

[Magr2010] A. Magrez, J. W. Seo, R. Smajda, M. Mionić, L. Forró, Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth, *Materials*, 2010, Vol. 3, No. 11, p. 4871-4891.

[Mala2009] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports*, 2009, Vol. 473, No. 5-6, p. 51-87.

[Mart2015] 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 Coatings Technology*, 2015, Vol. 269, p. 36-46.

[Melh2011] A. Melhem, G. Henrion, C. Czerwiec, Oxydation par plasma électrolytique : influence des paramètres du procédé sur le comportement des micro-décharges et conséquences sur les couches d'oxydes, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011.

[Merl2017] A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, A guide to and review of the use of multiwavelength raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: from graphene to amorphous carbons, *Coating*, 2017, Vol. 7, p. 153.

[Ntom2020] V. Ntomprougkidis, G. Henrion, J. Martin, Étude de l'interaction micro-décharges / surfaces métalliques pour une meilleure compréhension des mécanismes de croissance lors du procédé PEO, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2020.

[Sniz2004] 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, *Electrochimica Acta*, 2004, Vol. 49, No. 13, p. 2085-2095.

Chapitre III : Mise en évidence de l'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde PEO

L'étude bibliographique reportée au chapitre I de ce document a pointé le fait que la présence des nanotubes de carbone (CNTs) est souvent décrite à l'extrême surface de la couche d'oxyde PEO. Or la question de la profondeur d'incorporation de ces derniers n'est jamais abordée ni même démontrée par des preuves expérimentales. Ainsi, par le croisement de résultats expérimentaux issus de la combinaison de techniques de caractérisation complémentaires, ce chapitre vise à décrire en détail la distribution des CNTs dans la profondeur de la couche d'oxyde PEO. A cet effet, une série d'échantillons a été préparée sous le même régime électrique et dans des solutions électrolytiques contenant différentes concentrations en CNTs. En outre, la description de la répartition des CNTs à travers la profondeur de la couche d'oxyde a fait l'objet d'un article [DaSi2022] et a permis d'émettre certaines hypothèses quant aux mécanismes d'incorporation. Ces hypothèses seront discutées à la fin de ce chapitre.

III.1 Conditions spécifiques de traitement

En complément des considérations générales de préparation liées au traitement décrites au chapitre II (section II.2), les conditions électriques spécifiques aux échantillons décrits dans ce chapitre sont : une densité de courant de 50 A.dm^{-2} , une fréquence du signal de courant de 100 Hz et un rapport de charge de 0,9 (valeur recalculée à partir des signaux de courant, cf. annexe 1). Chaque traitement est mené pendant une durée fixe de 20 minutes. Le tableau III.1 détaille les différentes concentrations en CNTs et en surfactant pour chaque électrolyte, préparé selon le protocole décrit au chapitre II.

Une deuxième série d'échantillons a été traitée afin d'évaluer l'impact du surfactant (SDS) seul sur le procédé. Cette deuxième série de traitement a été menée avec la même fréquence et avec le même rapport de charge. La composition des électrolytes employés est également détaillée dans le tableau III.1

Tableau III.1. Composition de l'électrolyte pour les différents échantillons

	Composition de l'électrolyte				
[CNT] (g.L^{-1})	0	0	1	2	3
[SDS] (g.L^{-1})	0	2	1	2	3

III.2 Caractérisation in-situ

III.2.1 Suivi de la tension pendant le traitement

La figure III.1.A présente l'évolution de l'amplitude de la tension anodique mesurée au cours des 20 minutes de traitement pour les échantillons traités sans CNTs afin d'évaluer l'impact du surfactant (SDS) sur le procédé. Il apparaît que, sur toute la durée du traitement, les deux courbes sont superposées, à l'exception près d'une légère déviation inférieure à une vingtaine de volts entre 250 et 650 s de traitement. Ainsi, ce premier résultat préliminaire permet de confirmer que le surfactant seul présente un impact négligeable sur la réponse électrique du système électrolytique et, de manière plus générale, sur le procédé PEO. Ainsi, les différences entre les différentes courbes décrivant l'évolution de la tension anodique pour les différentes concentrations en CNTs présentées dans la figure III.1.B sont bien attribuées à la présence des CNTs et non pas à celle du surfactant. A ce sujet, les courbes présentées dans la figure III.1.B mettent en évidence que pendant les premiers instants de traitement, la tension augmente très fortement (environ $17 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) avant de ralentir brusquement. Cette première période, d'une durée de 10 à 30 secondes, est associée à la croissance d'un film d'oxyde sur toute la surface de l'échantillon sans qu'il n'y ait de micro-décharge observable en surface de l'échantillon. Ainsi, la tension au niveau de cette rupture de pente est associée à la tension de claquage de la couche car à partir de cet instant, les micro-décharges commencent à apparaître sur la surface de l'échantillon. La figure III.1.B met en évidence que la présence de CNTs en concentration croissante participe à fortement diminuer cette tension de claquage. Cependant, la valeur de tension de claquage mise en évidence par les flèches horizontales pour les différentes concentrations en CNTs, ne diminue pas linéairement avec la concentration en CNTs. Elle atteint 510 V pour l'échantillon sans CNTs comparé à 420, 230 et 210 V pour des concentrations en CNTs de 1, 2 et 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement. Sur le reste du traitement, l'amplitude de la tension anodique reste globalement plus faible pour tous les traitements avec CNTs. Il faut cependant distinguer l'échantillon traité avec 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CNTs pour lequel la différence avec l'échantillon traité sans CNTs devient négligeable après 420 s de traitement, et les traitements à 2 et 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour lesquels la tension se maintient nettement plus basse que l'échantillon sans CNTs pendant toute la durée du traitement. De plus, hormis pour le traitement réalisé sans CNTs, la figure III.1.B montre que la tension chute soudainement au cours des traitements réalisés en présence de CNTs. Cette chute de tension est accompagnée d'une réduction significative de l'émission sonore générée par le système électrolytique. La chute de tension et l'atténuation sonore détectées au cours du traitement PEO de l'alliage d'aluminium constituent deux faits expérimentaux indiquant que le régime de traitement passe d'un régime « d'arc » au régime « soft », cette transition faisant par ailleurs l'objet d'une description détaillée au chapitre I. En outre, la figure III.1.B montre que cette transition apparaît d'autant plus tôt que la concentration en CNTs dans l'électrolyte augmente. En effet, elle ne se produit pas pour l'échantillon traité sans CNTs alors qu'elle a lieu après 19, 17 et 16 minutes respectivement pour les concentrations en CNTs de 1, 2 et 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (mis en évidence par les droites en pointillé sur la figure III.1.B). Ce phénomène est étudié plus en détails au chapitre V et ne fera ainsi pas l'objet d'une discussion approfondie dans ce chapitre.

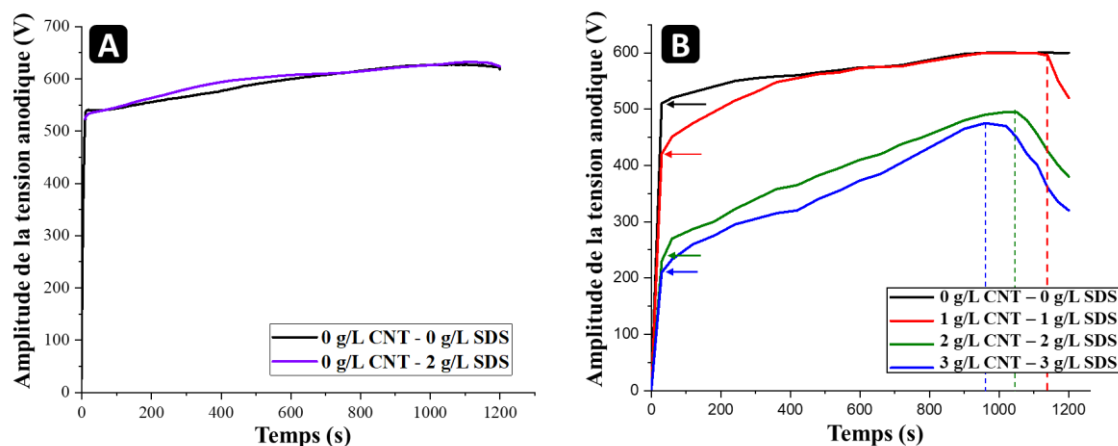


Figure III.1. Évolution de l'amplitude de la tension anodique au cours du traitement PEO. (A) Étude de l'impact du surfactant sur l'évolution de la tension. (B) Étude de la concentration en CNTs sur l'évolution de la tension.

Dès les premiers instants de traitement, la présence de CNTs affecte fortement le déroulement du procédé PEO : la tension de claquage est fortement diminuée et, de manière générale, la présence de CNTs en concentration croissante provoque une baisse de l'amplitude de la tension anodique pendant toute la durée du traitement. Il en découle que la résistance globale du système électrolytique est significativement diminuée par la présence de CNTs. Cependant, la conductivité ionique de l'électrolyte reste inchangée par l'ajout des CNTs en solution (confirmé par des mesures au conductimètre avant et après dispersion des CNTs dans l'électrolyte). Ainsi, cette diminution de la tension anodique est potentiellement le reflet de changements dans la dynamique de croissance de la couche ou dans les mécanismes de micro-décharges (distribution, amorçage, maintien).

III.3 Caractérisation ex-situ des couches PEO

III.3.1 Aspect des échantillons après PEO

La figure III.2 présente l'aspect visuel des échantillons obtenus après 20 minutes de traitement PEO dans les conditions énoncées précédemment. Elle montre que l'échantillon traité sans CNTs présente une couleur claire aux teintes blanches, caractéristique de l'alumine formée sur des aluminiums de série 1050. En revanche, les échantillons traités en présence de CNTs présentent une teinte d'autant plus foncée que la concentration en CNTs dans l'électrolyte est élevée. Cette première observation visuelle suggère l'incorporation de nanotubes à la surface de la couche d'oxyde, incorporation d'autant plus importante que la dispersion en CNT dans l'électrolyte est importante.

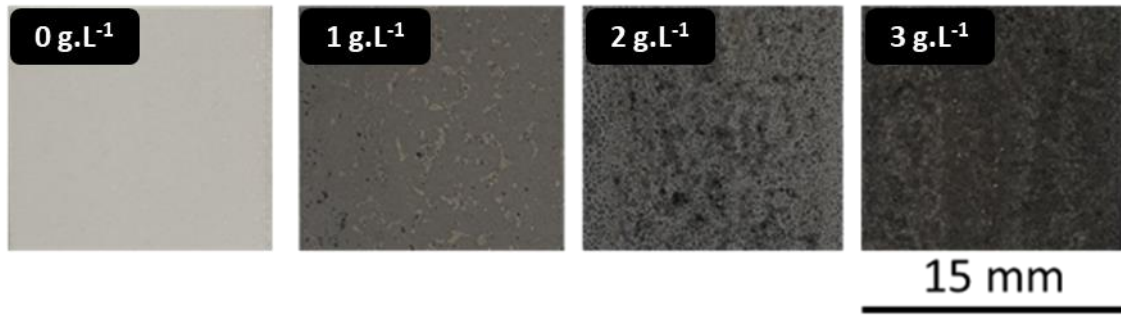


Figure III.2. Photographies de la surface des échantillons traités sans CNTs et avec une concentration en CNTs de 1, 2 et 3 g.L⁻¹.

En complément de l'aspect visuel des échantillons, des mesures de rugosité ont été réalisées à la surface des échantillons. Pour chaque échantillon, le paramètre de rugosité Ra est calculé à partir du profil de surface et renseigné sur la figure III.3. L'ajout de CNTs dans l'électrolyte engendre une nette augmentation de la rugosité de la surface. Elle est triplée, lorsque la concentration en CNTs passe de 0 à 3 g.L⁻¹. Cela traduit de fortes irrégularités de la surface qui coïncident avec les tâches sombres observées à la surface des échantillons et qui sont particulièrement enrichies en CNTs (fig.III.2). Cette augmentation de la rugosité de surface laisse déjà présager d'importantes différences dans la morphologie des couches traitée sans et avec CNTs.

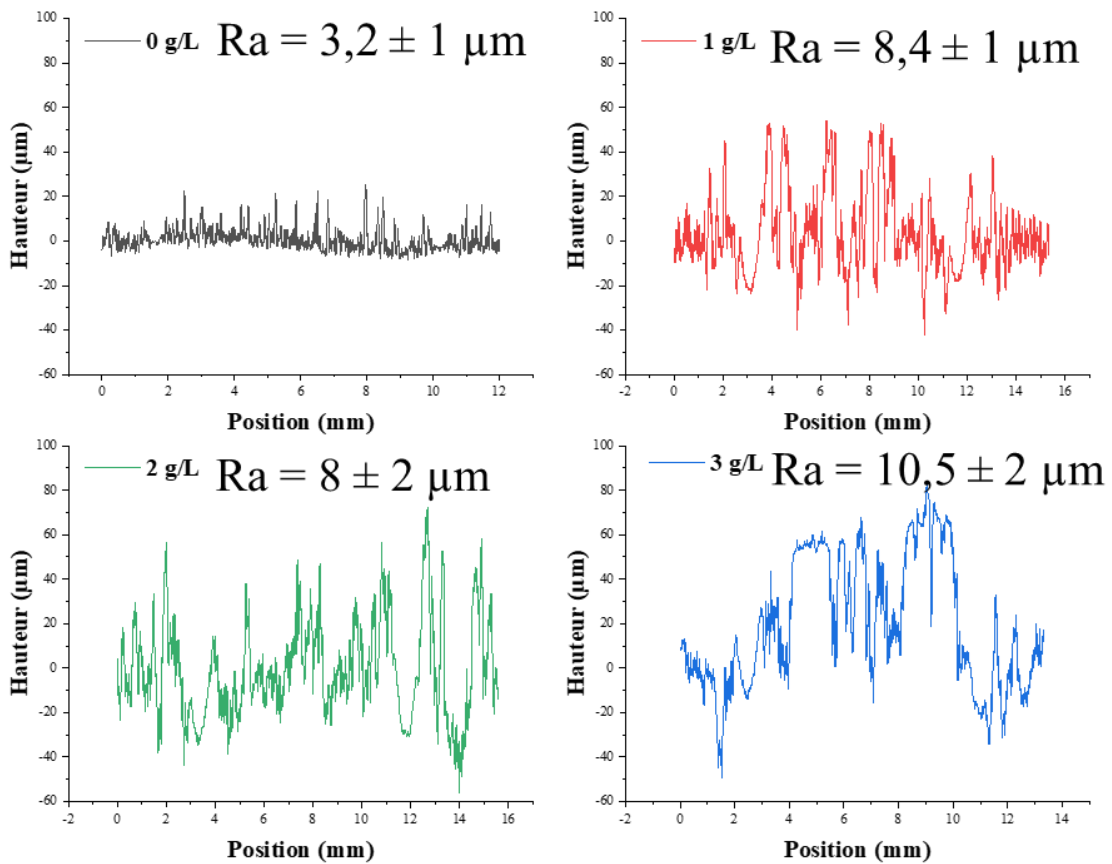


Figure III.3. Profil de rugosité et paramètre de rugosité Ra de la surface des échantillons traités avec différentes concentrations en CNTs.

III.3.2 Morphologie des couches PEO

III.3.2.a Étude de la surface externe

La figure III.4 montre les micrographies MEB en mode SE, à faible grossissement, enregistrées depuis la surface des différents échantillons. Elle met en évidence d'importantes différences entre les échantillons traités avec et sans CNTs. En effet, la surface de l'échantillon élaboré sans CNTs est principalement constituée d'une structure dites en « pancakes » dont les dimensions sont de l'ordre de la dizaine de microns de diamètre (fig.III.4.A et C). Cette structure est caractéristique des couches d'oxydes PEO formées sur les alliages d'aluminium sous un régime « d'arc » précédant le passage dans le régime « soft ». Au contraire, les échantillons traités en présence de CNTs présentent des îlots irréguliers et principalement constitués de structures nodulaires dites « spongieuses » (fig.III.4.B et D). Ces dernières correspondent aux taches plus sombres observées sur la surface des échantillons traités avec CNTs. La présence quasi exclusive de nodules peut s'expliquer par le fait que, pour les échantillons traités avec CNTs, le régime « soft » a pu s'instaurer au cours du traitement favorisant la formation de la structure « spongieuse » en nodules au détriment de la structure en « pancakes ». Ces différences morphologiques seront étudiées plus en détail par l'observation en coupe transverse des différents revêtements élaborés.

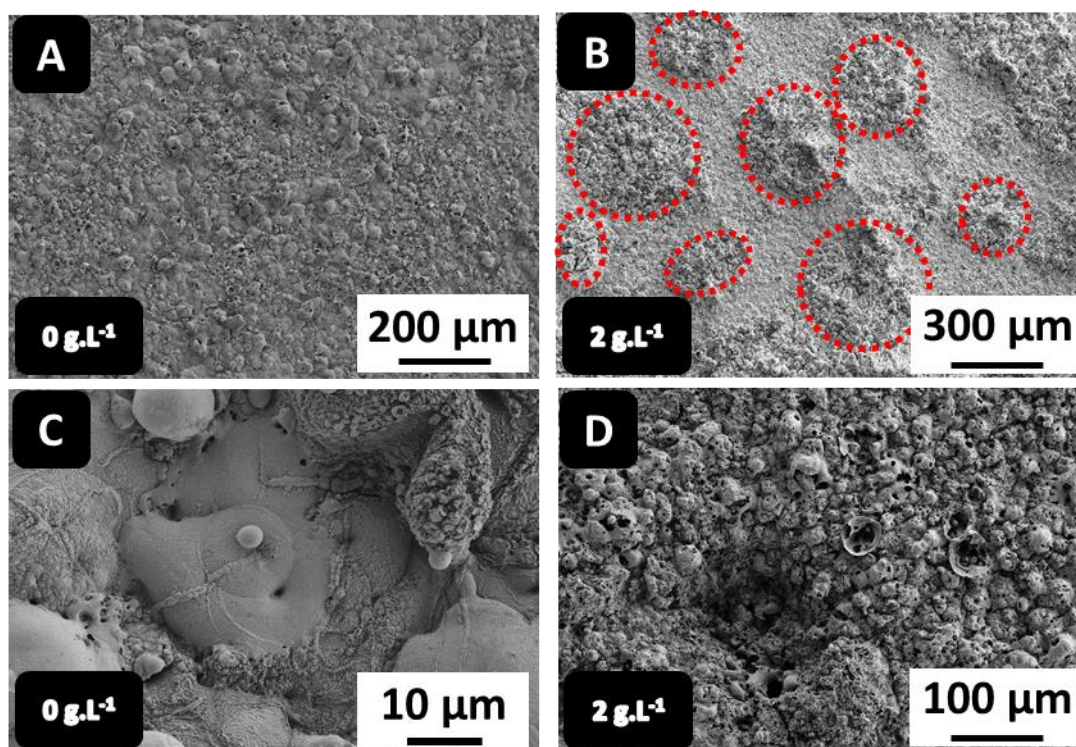


Figure III.4. Micrographies MEB de la surface des échantillons traités (A) et (C) sans CNTs et (B) et (D) avec 2 g.L^{-1} de CNTs. Les cercles rouges indiquent les îlots enrichis en CNTs et présentant une morphologie très irrégulière en nodules.

Comme expliqué dans la partie expérimentale du chapitre II, des observations MEB en utilisant le mode InLens ont également été menées sur ces échantillons afin d'observer la répartition des CNTs à leur surface. Rappelons que,

sous ce mode de détection InLens, les zones à fortes concentrations en CNTs apparaîtront plus claires que les zones en étant dépourvues. La figure III.5.A et B présente respectivement les micrographies obtenues à la surface des échantillons traités avec des concentrations en CNTs de 1 et 3 g.L⁻¹. Pour le premier, seules quelques régions éparses présentent un fort enrichissement en CNTs. Ces régions qui incorporent des CNTs en grande quantité correspondent généralement aux pores et fissures présent à la surface de l'oxyde (fig.III.5.C) alors que le reste comprend une quantité comparativement bien plus faible de CNTs (fig.III.5.E). En revanche, pour le second échantillon traité avec une plus forte concentration en CNTs de 3 g.L⁻¹, c'est la quasi-totalité de sa surface qui est tapissée par un enchevêtrement de CNTs (fig.III.5.B), ces derniers se retrouvant dans toutes les anfractuosités de la structures « spongieuse » décrite précédemment (fig.III.5.D). Sur cet échantillon, quelques zones restent plus pauvres en CNTs (fig.III.5.F) mais la quantité de CNTs observés restent néanmoins bien supérieure à celle observée pour l'échantillon traité à 1 g.L⁻¹. Ajoutons que pour l'échantillon traité avec une concentration intermédiaire de 2 g.L⁻¹, le taux de couverture de la surface par les CNTs est intermédiaire à ceux des échantillons présentés à la figure III.5.

Les observations de la surface externe mettent en avant que la concentration en CNTs dans l'électrolyte impacte fortement la quantité de CNTs incorporée en surface de la couche PEO. Aussi, malgré les efforts fait pour obtenir une dispersion stable des CNTs dans l'électrolyte, ces derniers s'accumulent et s'entremêlent lors de leur incorporation, donnant lieu à une distribution hétérogène sur la surface des échantillons avec des zones totalement tapissées de CNTs et des zones bien plus pauvres en CNTs. Cette répartition inhomogène des CNTs est liée à des hétérogénéités morphologiques : les zones les plus riches en CNTs comprennent de nombreux pores et fissures qui apparaissent distinctement comme des zones d'accumulation préférentielle des CNTs.

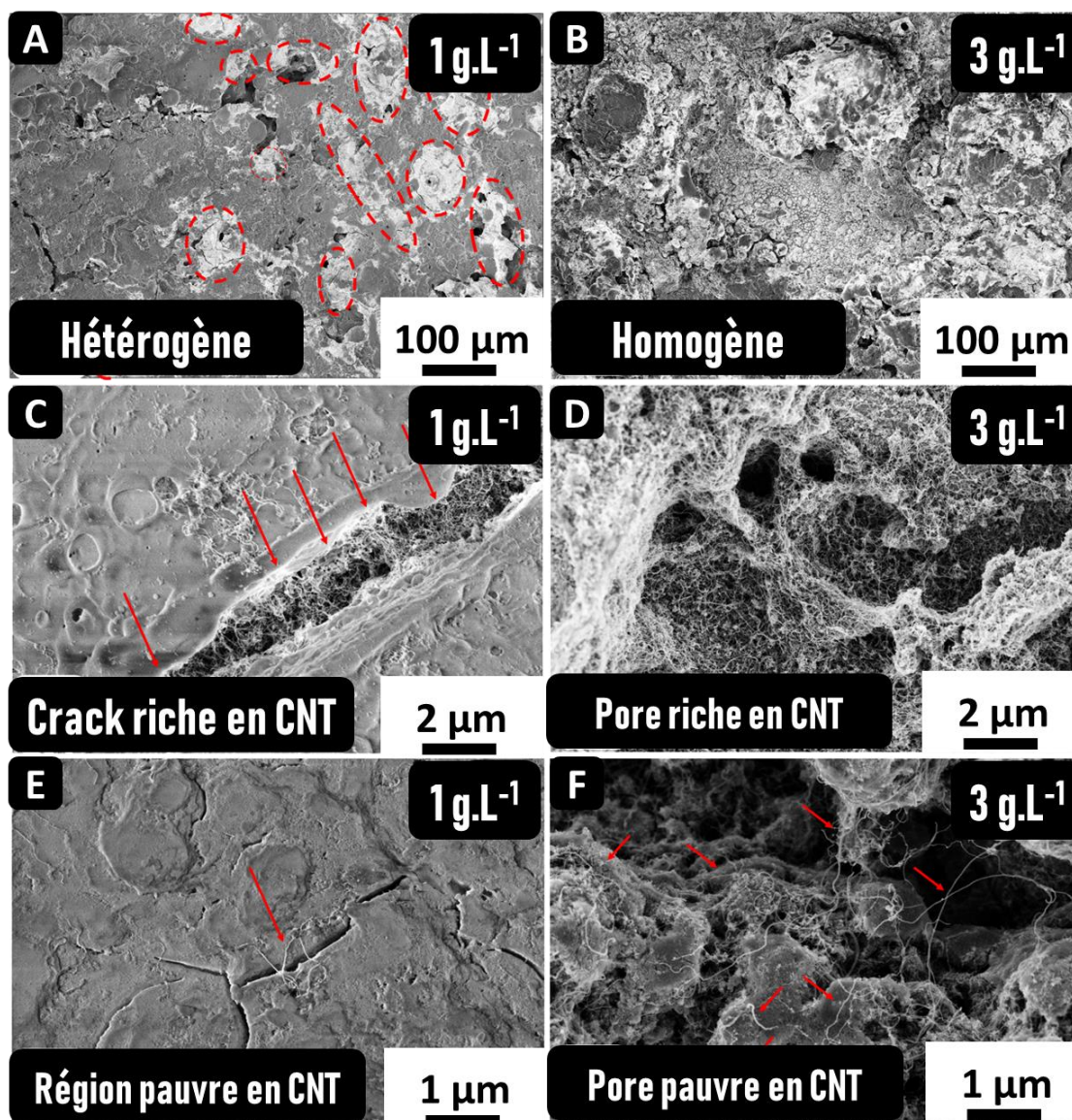


Figure III.5. Micrographies MEB en mode InLens enregistrées à différents grossissements sur la surface des échantillons traités avec une concentration en CNTs de 1 g.L^{-1} (A, C et E) et de 3 g.L^{-1} (B, D et F).

III.3.2.b Étude de la section transverse

La figure III.6 présente les micrographies MEB enregistrées en coupe transverse sur les différents échantillons traités. En complément des observations précédentes réalisées depuis la surface, ces micrographies confirment à nouveau l'influence des CNTs dispersés dans l'électrolyte sur la morphologie des couches d'oxyde PEO. Pour l'échantillon traité sans CNTs, l'épaisseur totale moyenne de la couche est de $40 \mu\text{m}$ correspondant à une cinétique de croissance moyenne de $2 \mu\text{m.min}^{-1}$, valeur en accord avec la littérature pour des traitements réalisés dans des conditions opératoires similaires. Le détail des épaisseurs est tabulé dans le tableau III.2. Cette couche d'oxyde peut se décrire selon deux sous-couches, une sous-couche interne et une sous-couche externe dite en « plaques » d'aspect plus dense que la sous-couche interne. Ces « plaques » sont généralement associées aux structures en « pancakes » visibles depuis la surface (fig.III.6.A et C).

En comparaison, tous les échantillons traités en présence de CNTs présentent une épaisseur totale moyenne plus importante et supérieure à 80 μm (cinétique de croissance moyenne doublée, d'environ 4 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). Ainsi, les observations selon la section droite des échantillons montrent que la présence des CNTs dispersés dans l'électrolyte accélère la cinétique de croissance de la couche d'oxyde PEO, une telle valeur de cinétique de croissance étant rarement reportée dans la littérature. Cependant, ces conclusions partielles peuvent être nuancées si l'on considère la qualité morphologique des couches d'oxydes ainsi élaborées en présence de CNTs. En effet, comme le montre la figure III.6 elles présentent à différents endroits de la surface une alternance de régions où la totalité de la couche est poreuse avec d'autres régions où une sous-couche externe poreuse surmonte une sous-couche interne plus dense.

L'alternance de ces deux régions aux morphologies bien différentes est associée à l'alternance des régions observées depuis la surface aux figures III.2 et III.4. Ainsi, les taches sombres de plus forte concentration en CNTs correspondent aux régions où la couche est entièrement poreuse. Par ailleurs, et même si des précautions doivent être prises étant donné l'incertitude des mesures, le tableau III.2 semble montrer que l'augmentation de la concentration en CNTs a pour conséquence une augmentation de la proportion de la couche poreuse. Ceci est en accord avec les observations précédentes qui ont montré un recouvrement plus importants de la surface par les zones sombres (fig.III.2), plus riches en CNTs (fig.III.5), ceci lorsque la concentration en CNTs dans l'électrolyte augmente.

- Pour les zones où se présentent une sous-couche interne dense et une sous-couche externe poreuse, l'augmentation de la concentration en CNTs fait augmenter la proportion de la couche externe poreuse par rapport à la couche interne dense avec 32 %, 51 % et 62 % respectivement pour 1, 2 et 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CNTs.
- Pour les zones où la couche est presque exclusivement poreuse, l'augmentation de la concentration en CNTs augmente la proportion du revêtement qui présente ce type de morphologie. L'étude des coupes transverses établit à 51 %, 67 % et 69 % la proportion de couche exclusivement poreuse pour 1, 2 et 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CNTs respectivement.

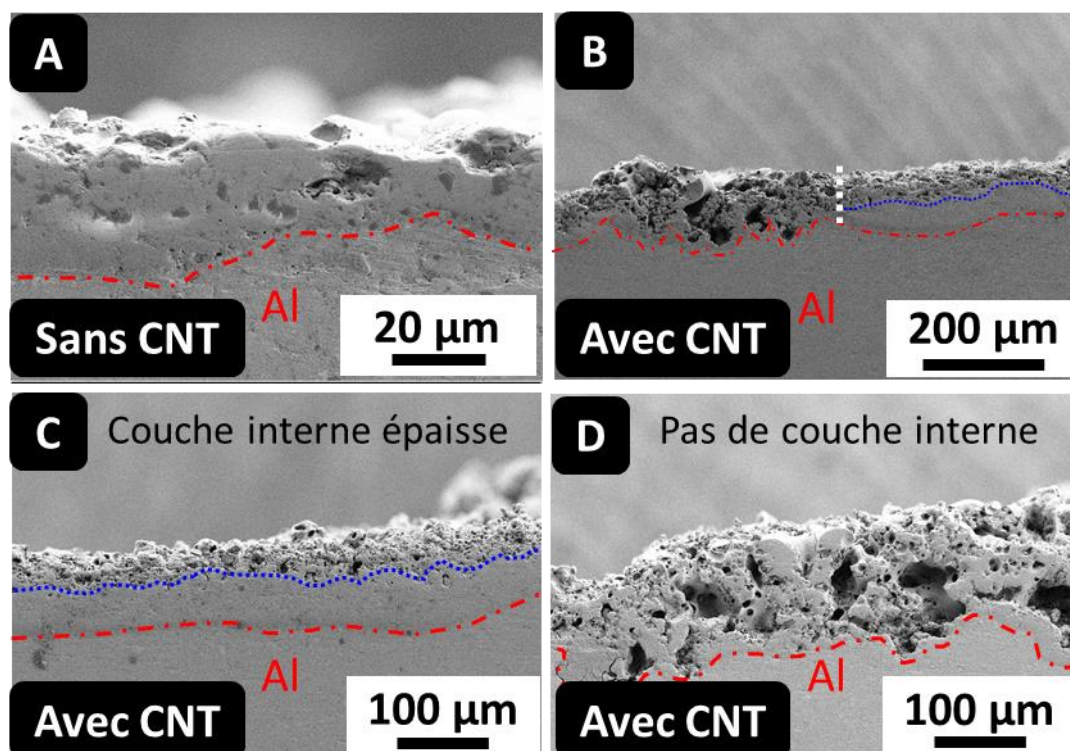


Figure III.6. Micrographies MEB en vue transverse représentatives des échantillons après polissage, sans montage en résine. (A) Échantillon traité avec 0 g.L^{-1} de CNTs. (B) (C) et (D) échantillon traité avec 2 g.L^{-1} de CNTs. (C) Région présentant une sous-couche interne dense et une sous-couche externe poreuse. (D) Région présentant quasi exclusivement une sous-couche poreuse.

Cette juxtaposition de deux types de morphologie implique aussi une très forte irrégularité dans l'épaisseur apparente de la couche. En effet, comme l'indiquent les valeurs tabulées dans le tableau III.2, les zones exclusivement poreuses présentent une épaisseur près de 1,5 fois supérieure au reste du revêtement et la variation des mesures d'épaisseur dans ces régions est elle aussi plus grande, attestant le caractère plus irrégulier de ces zones.

Tableau III.2. Mesures des différentes épaisseurs des couches d'oxydes PEO élaborées pour différentes teneurs en CNTs dans l'électrolyte.

	0 g.L⁻¹	1 g.L⁻¹	2 g.L⁻¹	3 g.L⁻¹
Épaisseur moyenne (µm)	40 ± 4	85 ± 17	110 ± 19	88 ± 17
Épaisseur des zones avec une sous-couche dense (µm)	/	72 ± 11	76 ± 15	60 ± 11
Proportion moyenne de l'épaisseur de la sous-couche dense / la sous-couche poreuse (%)	/	68	49	38
Épaisseur des zones totalement poreuses (µm)	/	100 ± 20	127 ± 21	100 ± 19
Proportion des zones totalement poreuses / zones avec une sous couche dense (%)	/	51 %	67 %	69 %

Dans cette étude, les échantillons découpés pour l'étude en vue transverse n'ont pas été enrobés afin de pouvoir inspecter l'intérieur du réseau de pores de ces derniers.

Comme l'illustre la figure III.7, les observations MEB menées à plus fort grandissement sur l'échantillon traité avec la plus forte concentration en CNTs (3 g.L⁻¹) mettent clairement en évidence que les CNTs s'incorporent en profondeur dans les régions poreuses de la couche d'oxyde. Les parois des pores sont tapissées par un réseau dense de CNTs enchevêtrés.

En revanche, dans la sous-couche interne plus dense, à proximité du substrat (fig.III.7.B pointillés bleu), l'utilisation de la microscopie MEB n'a pas permis d'observer la présence de CNTs. Si leur présence n'est pas à exclure à ce stade de l'étude, d'autres techniques de caractérisation doivent être utilisées pour s'en assurer. C'est en partie l'objet des analyses chimiques des couches d'oxydes PEO qui sont détaillées dans le paragraphe suivant.

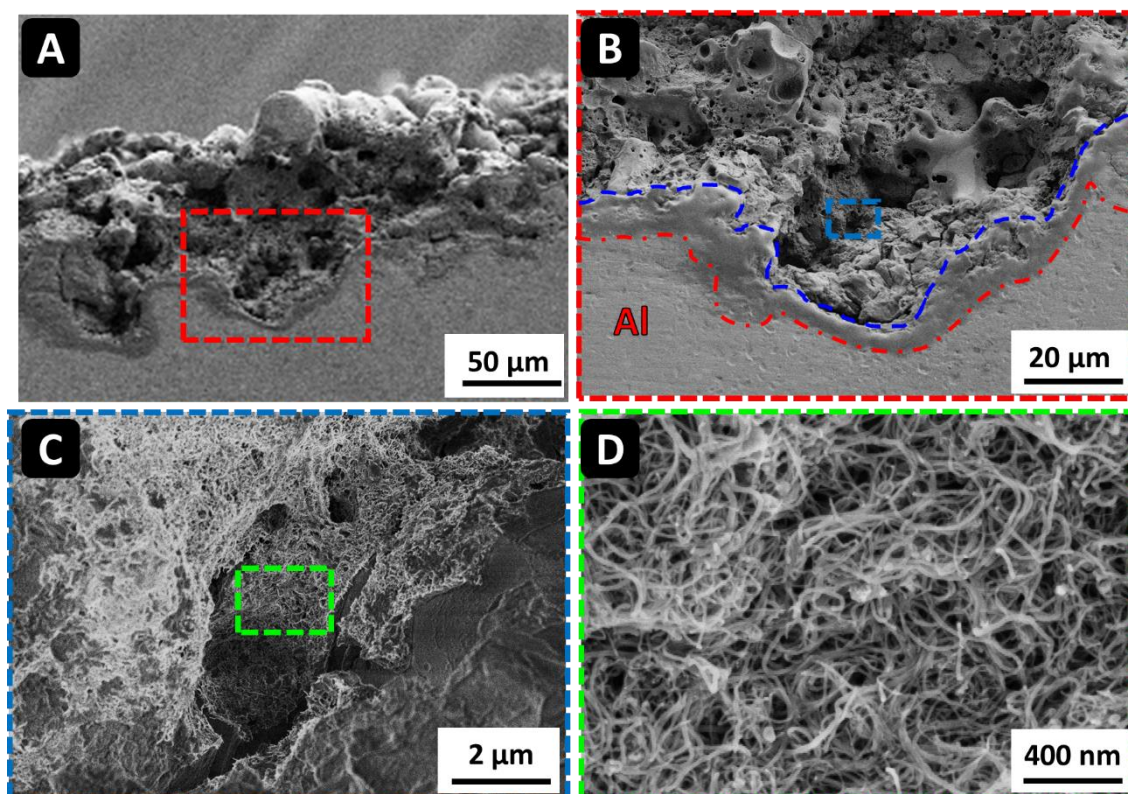


Figure III.7. Micrographies MEB enregistrées à différents grossissements sur la coupe transverse de la couche d'oxyde PEO élaborée avec une concentration en CNTs de 3 g.L^{-1} dans l'électrolyte. (A) et (B) ont été enregistrées en SE et (C) et (D) en mode InLens.

Bien que la majorité des observations MEB reflètent très clairement la présence de CNTs dans les pores de la couche PEO, l'étude MEB a tout de même dévoilé la présence de CNTs visiblement enrobés de part et d'autre dans l'alumine, entraînant un phénomène de pontage au niveau de fissures et autres défauts du revêtement PEO. Cet évènement ponctuel est illustré par la figure III.8 et semble indiquer qu'en plus de se déposer et de recouvrir les parois des pores, une partie des CNTs est enrobée par la matrice d'oxyde d'aluminium. Cette observation est très ponctuelle et se manifeste de manière non systématique dans ces échantillons ce qui complexifie grandement toute caractérisation supplémentaire qui nécessiterait de prélever sans détruire ces quelques occurrences repérées. Une telle tentative est décrite dans le chapitre IV.

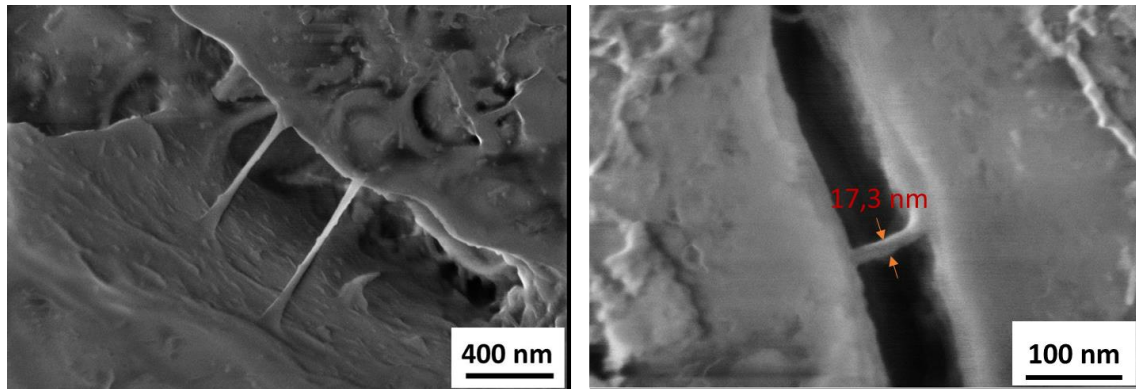


Figure III.8. Micrographies MEB dévoilant des CNTs pontants imbriqués de part et d'autre dans la couche d'oxyde formée suite au traitement PEO.

III.3.3 Analyses chimiques

III.3.3.a Spectroscopie Raman

La figure III.9.A présente les spectres Raman obtenus à la surface des différents échantillons traités. Comme attendu, le spectre Raman collecté à la surface de l'échantillon traité sans CNTs ne présente aucune des bandes vibrationnelles caractéristiques des nanotubes de carbones. En revanche, pour les échantillons traités en présence de CNTs, la présence des bandes caractéristiques D, G et 2D (G') sur les spectres Raman confirme bien l'incorporation des CNTs (fig.III.9.A) à la surface des couches d'oxydes PEO.

Aussi, la décomposition mathématique des spectres Raman des échantillons traités avec CNTs indique des variations dans les intensités relatives des différentes bandes (fig.III.9.B, C et D). En effet, le rapport d'intensité I_D/I_G à une excitation laser de 532 nm pour la poudre brute de CNTs a été évalué à 1,15 (fig.III.9.B) alors que pour les spectres obtenus à partir de la surface des échantillons traités avec CNTs, ce rapport atteint une valeur moyenne de 1,4. Plus précisément, les spectres collectés à la surface des échantillons mettent en avant qu'une partie des CNTs est incorporée avec un important endommagement (fig.III.9.C) alors qu'une autre partie des CNTs est incorporée sans endommagement (fig.III.9.D). Majoritairement, les spectres Raman des CNTs incorporés à la couche PEO présentent un rapport I_D/I_G supérieur à la poudre brute de CNTs. Aussi, la bande D' ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) qui est un épaulement de la bande G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) est plus marquée car présentant, elle aussi, une intensité relative à la bande G plus grande (fig.III.9.C). Les bandes D et D' étant toutes deux représentatives de l'évolution des défauts présents dans les CNTs, il apparaît que lors de leur incorporation, les CNTs subissent un endommagement structural significatif.

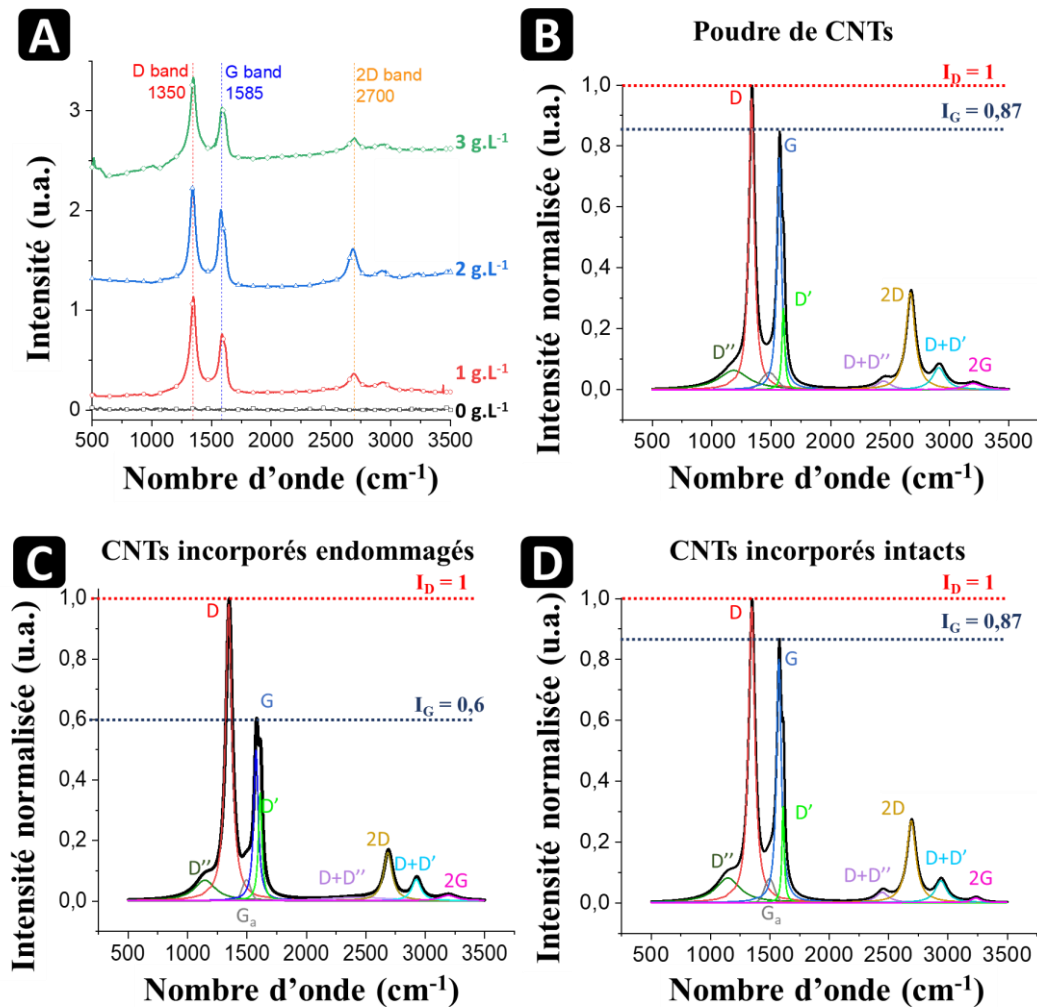


Figure III.9. (A) Spectres Raman collectés à la surface des échantillons traités sans CNTs (0 g.L^{-1}) et avec différentes concentrations en CNTs ($1, 2$ et 3 g.L^{-1}). (B) Décomposition mathématique du spectre Raman de la poudre brute de CNTs. (C) et (D) décompositions mathématiques de spectres Raman collectés à la surface de la couche PEO sur un échantillon traité avec 3 g.L^{-1} de CNTs.

Des mesures par spectroscopie Raman ont également été menées sur la coupe transverse des échantillons traités avec CNTs. La figure III.10 montre des mesures réalisées dans une région constituée principalement d'une couche d'oxyde poreuse et d'une très fine sous-couche interne dense. Il apparaît clairement que les bandes Raman D, G et 2D (G'), caractéristiques de la présence des CNTs, sont détectées sur toute la zone fortement poreuse de la couche.

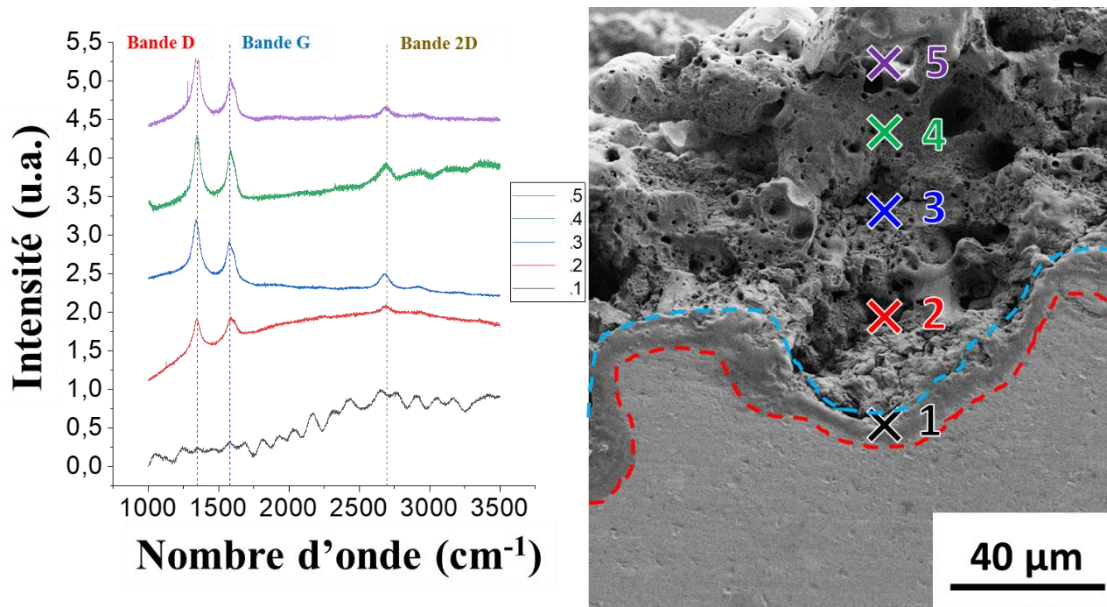


Figure III.10. Spectres Raman enregistrés à différentes profondeurs (positions repérées sur la micrographie MEB de la figure de droite) dans une zone exclusivement poreuse dans couche d'oxyde PEO élaborée en présence de 3 g.L^{-1} de CNTs.

En revanche, le spectre Raman enregistré sur la fine couche dense, à proximité du substrat d'aluminium, ne révèle aucune bande caractéristique des CNTs. Sur ce point, de nouvelles mesures ont été réalisées dans une région où la couche dense est plus épaisse, ceci afin de s'affranchir de la proximité avec le substrat d'aluminium. Les résultats sont présentés à la figure III.11. La présence de CNTs dans la couche poreuse est à nouveau confirmée. En revanche, au passage dans la couche interne, les bandes Raman D, G et 2D (G') disparaissent du spectre. Ce résultat est une nouvelle confirmation de l'absence des CNTs dans la sous-couche interne et dense des revêtements d'oxyde PEO traités avec CNTs.

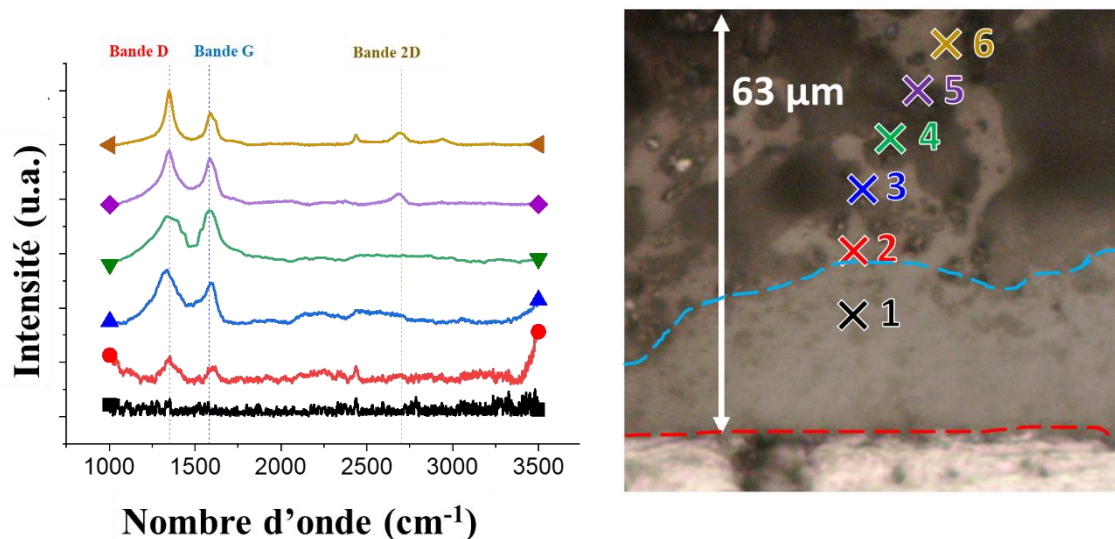


Figure III.11. Spectres Raman enregistrés à différentes profondeurs (positions repérées sur la micrographie de la figure de droite) dans une zone poreuse à l'extérieur et dense à l'intérieur dans couche d'oxyde PEO élaborée en présence de 3 g.L^{-1} de CNTs.

III.3.3.b Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La figure III.12 présente des cartographies EDX de l'élément Si enregistrées dans la profondeur de la couche d'oxyde PEO lorsque celle-ci est élaborée sur l'échantillon traité en présence de 3 g.L^{-1} de CNTs dans le bain électrolytique. La figure III.12.A correspond à une région où la couche se décompose en une sous-couche externe poreuse et en une sous-couche interne plus dense. La figure III.12.B correspond à une région majoritairement poreuse. Ces différentes cartographies montrent que l'élément Si, initialement dissous dans la solution électrolytique (dissolution de Na_2SiO_3), s'incorpore préférentiellement dans les porosités ouvertes de la couche poreuse, sa présence restant négligeable dans la sous-couche plus dense. Cet élément s'incorpore suite à l'infiltration de l'électrolyte qui rentre en contact avec les parois des porosités ouvertes de la couche PEO. De plus, il est à remarquer que ces zones poreuses où se répartissent les éléments du bain coïncident exactement avec celles où ont pu être détectés les CNTs par microscopie électronique et spectroscopie Raman. Par conséquent, c'est bien l'infiltration de l'électrolyte dans le réseau de pores qui semble jouer un rôle prépondérant dans l'incorporation des CNTs au sein de la couche d'oxyde PEO.

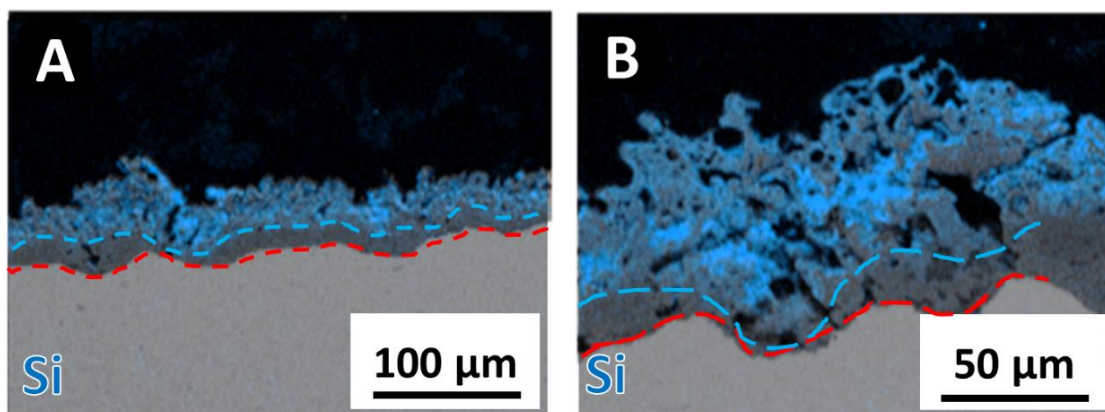


Figure III.12. Cartographie de l'élément Si par analyse EDS au MEB en vue transverse de la couche PEO de l'échantillon traité avec 3 g.L^{-1} de CNTs. (A) Dans une région où la couche présente une sous-couche externe poreuse et interne dense et (B) dans une région présentant majoritairement une couche poreuse.

III.3.3.c Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

L'analyse de l'élément carbone par la spectroscopie EDX étant généralement sujette à caution (limite de sensibilité du détecteur, pollutions extérieures ou présence de résine d'enrobage), la spectroscopie de décharge lumineuse (SDL) a été préférée pour évaluer la distribution de l'élément carbone dans la profondeur des revêtements d'oxyde PEO, selon le protocole décrit en annexe 3. La figure III.13.A montre les variations de la concentration des éléments Al, O et C en fonction du temps d'érosion de la couche d'oxyde PEO élaborée en présence de 1 g.L^{-1} de CNTs dispersés dans l'électrolyte. Rappelons que le temps d'érosion étant associé à la profondeur analysée, les courbes de la figure III.13 peuvent être interprétées comme les profils en concentration des éléments Al, O et C dans l'épaisseur du revêtement. Particulièrement, les profils de concentration des éléments Al et O permettent de séparer la couche d'oxyde du substrat d'aluminium, cette interface se situant approximativement à l'endroit où le signal de l'oxygène diminue fortement pour finalement s'annuler et où celui de l'aluminium augmente fortement pour atteindre une valeur maximale. Ainsi, la transition de l'oxyde vers le substrat s'initie après 1100 s d'analyse SDL (fig.III.13.A). La figure III.13.B présente les variations de l'élément carbone mesurées sur une couche d'oxyde PEO élaborée sans et avec 1 g.L^{-1} de CNTs. Elles montrent que pendant les premières secondes d'érosion, correspondant à l'extrême surface du revêtement, le signal du carbone est très élevé. Ceci s'explique par une contamination de l'extrême surface due à la manipulation des échantillons. Après ces brefs instants, le signal du carbone de l'échantillon traité sans CNTs chute soudainement pour atteindre une valeur inférieure au seuil de détection de l'instrument ($< 10^{-3} \text{ V}$). Au contraire, celui de l'échantillon traité en présence de CNTs diminue plus progressivement pendant les 500 premières secondes avant d'atteindre un palier de très faible intensité ($\sim 0,25 \text{ V}$) jusqu'à l'interface oxyde/aluminium associée au temps d'érosion de 1100 s. Ces variations prouvent que l'élément carbone, vraisemblablement associé aux CNTs, est bien présent mais de manière inégale dans la couche d'oxyde. Sa concentration diminue dans l'épaisseur de la sous-couche poreuse puis semble se maintenir à un niveau faible dans la sous-couche dense à proximité du substrat d'aluminium. Ainsi, en complément des observations MEB et des

analyses chimiques par spectroscopie EDX et Raman, les résultats issus de la SDL confirment que les CNTs sont très majoritairement incorporés dans la sous-couche externe poreuse, en quantité décroissante avec la profondeur, mais que l'élément carbone se retrouve également en très faible proportion dans les profondeurs de la couche. Cette très faible proportion en carbone à proximité du substrat métallique n'a pu être rigoureusement associée à la présence de CNTs dans la sous-couche dense par les autres techniques de caractérisation (MEB, Raman). Ainsi, la détection du carbone à proximité du substrat métallique est probablement associée à l'existence de zones où la couche est poreuse sur toute la profondeur de la couche (fig.III.10) et non pas à la présence de CNTs dans la sous-couche interne dense de l'oxyde (fig.III.11).

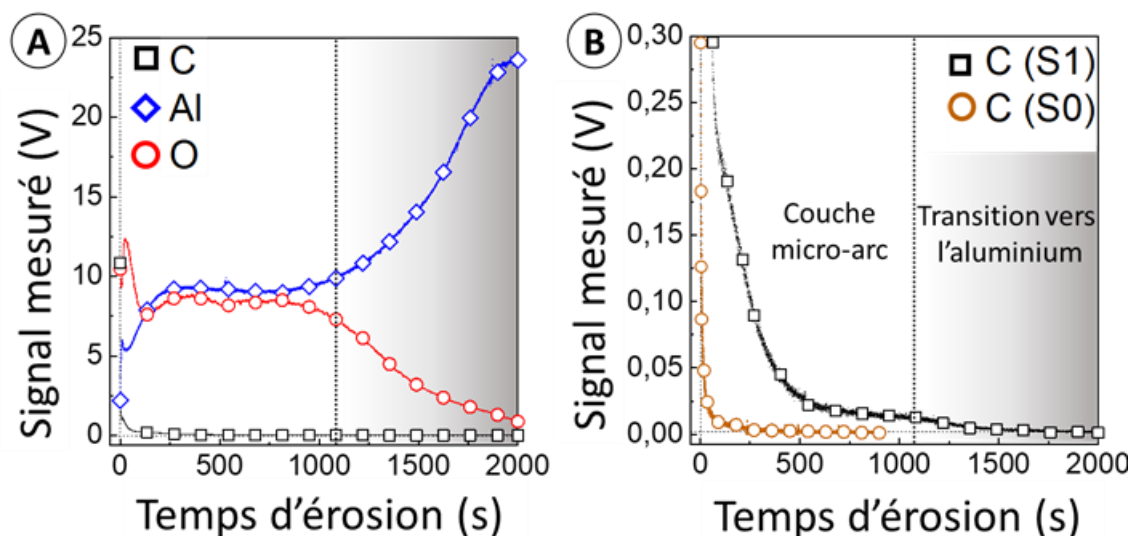


Figure III.13. Profils élémentaires de C, O et Al par spectroscopie SDL. (A) Profils élémentaires de l'échantillon traité avec 1 g.L^{-1} de CNTs et (B) comparaison du profil de l'élément carbone pour l'échantillon traité sans (S0) et avec 1 g.L^{-1} de CNTs (S1).

III.4 Discussion

Au vu des résultats précédemment dévoilés, il convient d'approfondir la discussion sur les mécanismes d'incorporation des nanotubes de carbone dans les couches d'oxyde pendant le traitement PEO. En effet, en se basant sur les informations récoltées concernant la détection des CNTs et leur répartition à travers la couche, il convient d'extrapoler de ces résultats des éléments d'information sur les mécanismes d'incorporation des CNTs.

Tout d'abord, il apparaît de manière évidente qu'un vecteur majeur d'incorporation des CNTs dans la couche PEO réside dans l'infiltration de l'électrolyte au sein du réseau de porosité de la couche. Effectivement, la détection des CNTs se fait principalement dans le réseau de pores ouverts et interconnectés ainsi que dans les fissures débouchant sur la surface de l'échantillon. La corrélation entre l'étude de la morphologie des couches formées avec CNTs et la détection des CNTs et du carbone de manière plus générale met en avant que les CNTs sont fortement concentrés dans la partie externe de la couche mais leur présence se fait plus rare à mesure qu'on étudie des zones

plus profondes dans la couche. De plus, leur présence à l'interface avec le substrat n'a pas observée par les techniques mises en œuvre. Aussi, il est intéressant de constater que la répartition des CNTs à travers la couche coïncide étroitement avec la répartition de l'élément silicium qui, pour le rappeler, provient exclusivement de l'électrolyte contenant du silicate de sodium. Ainsi, dans les cas des échantillons étudiés ci-précédemment, la sous-couche interne et dense de l'oxyde ne comprend pas de silicium et les CNTs n'y sont pas observés ni détectés. Cependant, dans les zones où la morphologie est très fortement poreuse sur la quasi-intégralité de l'épaisseur de la couche, les CNTs sont observés et détectés très profondément dans la couche.

Fort de ces observations, plusieurs considérations sont à prendre en compte :

Premièrement, le procédé d'oxydation par plasma électrolytique n'est pas une technique de revêtement par ajout/déposition de matière. La conversion de l'aluminium en son oxyde se fait simultanément vers l'intérieur (croissance par diffusion à travers la couche) et vers l'extérieur (croissance par éjection de matière fondue) par rapport à la surface initiale du métal. Ce phénomène est illustré schématiquement par la figure III.14. Cela entraîne une scission dans la structure de la couche avec une partie de la couche qui croît vers le milieu électrolytique et une seconde partie dont la croissance se fait vers l'intérieur du substrat métallique. Typiquement, la partie de l'oxyde ayant crû vers l'extérieur peut être associée à la sous-couche externe plus poreuse, alors que la partie de l'oxyde ayant crû vers l'intérieur correspond d'avantage à la sous-couche interne plus dense. Cette explication permet de comprendre pourquoi les CNTs et plus généralement, les éléments de l'électrolyte sont rarement détectés dans la sous-couche interne dense de la couche car cette dernière ne rentre pas directement en contact avec l'électrolyte.

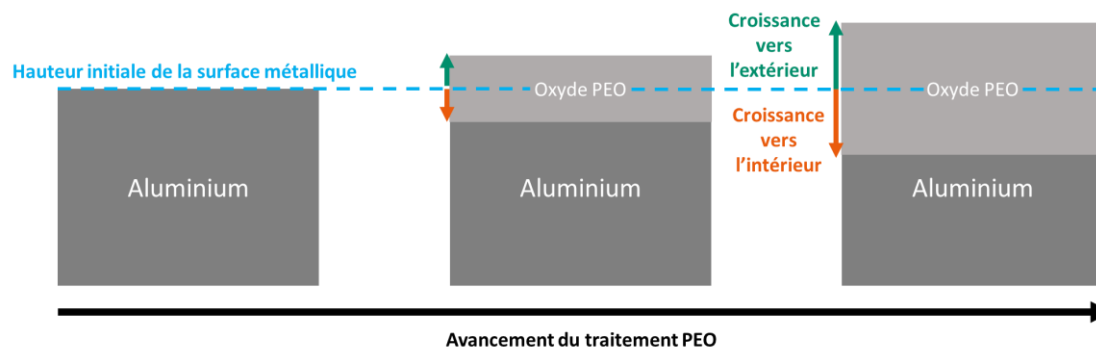


Figure III.14. Illustration de la croissance simultanée vers l'extérieur et vers l'intérieur de l'oxyde formé pendant le traitement PEO d'un substrat métallique.

Deuxièmement, la spectroscopie Raman a mis en évidence que les CNTs incorporés présentaient en moyenne une densité de défauts plus élevée que celles des CNTs de la poudre initiale (traduit par l'augmentation du rapport I_D/I_G). Cette information implique que les mécanismes menant à l'incorporation des CNTs sont suffisamment violents pour augmenter la quantité de défauts. L'incorporation de CNTs par infiltration de l'électrolyte à travers les pores de la couche ne peut justifier par elle-même l'introduction de défauts. D'autres événements concomitants à cette infiltration interviennent et engendrent l'augmentation de la densité de défauts dans les CNTs.

Troisièmement, la principale caractéristique du procédé PEO réside dans la génération de micro-décharges en surface de l'échantillon traité, ce qui impacte de nombreuses caractéristiques de la couche d'oxyde formée, notamment son épaisseur et sa morphologie. Aussi, les dynamiques d'apparition et d'extinction des décharges génèrent d'importantes contraintes en surface de l'échantillon :

- Des contraintes thermiques dans le revêtement par échauffement puis refroidissement local très important [Mart2019].
- Des contraintes mécaniques résultant du claquage et du changement d'état de la matière environnante à la décharge de façon très brusque, ce qui entraîne des cycles d'expansion et de contraction volumiques respectivement à l'apparition et à l'extinction de la décharge. Cela entraîne la génération d'ondes de choc et la propagation de contraintes à la fois dans le revêtement et dans l'électrolyte.

Prenant en considération ces éléments, le mécanisme proposé d'incorporation des CNTs pendant la croissance de la couche PEO est détaillé sur la figure III.15. Le mécanisme est représenté selon un cycle recentré sur l'apparition et l'extinction des décharges. Ci-dessous, l'explication étape par étape du schéma central de la figure III.15:

- Étape 0 : Instant avant la décharge présentant l'oxyde après le précédent cycle contenant déjà des CNTs. La représentation met en avant la juxtaposition d'une zone très fortement poreuse et d'une zone où se superposent une sous-couche dense interne et une sous-couche poreuse externe.
- Étape 1 : Polarisation anodique de l'échantillon conduisant au claquage diélectrique de la couche d'oxyde. Le claquage se manifeste par l'apparition d'une micro-décharge (milieu plasma faiblement ionisé) ce qui engendre un échauffement local très important menant à la vaporisation de l'électrolyte en proximité de cette dernière. Les contraintes thermiques et mécaniques provoquées par la décharge sont susceptibles d'endommager les nanotubes déjà présents dans la couche où dans l'électrolyte vaporisé à proximité de la décharge.
- Étape 2 : Inversion de polarisation de l'échantillon et extinction de la décharge laissant un volume de gaz/vapeur dû à l'échauffement local intense par le courant de décharge. L'échauffement est également susceptible de mener à la fusion locale de l'oxyde. Les CNTs peuvent alors pénétrer l'oxyde en fusion et y rester piégés lors du refroidissement.
- Étape 3 : Le volume de gaz/vapeur résultant de la décharge refroidit, condense et se contracte, ce qui mène à l'infiltration de l'électrolyte, entraînant avec lui les CNTs dispersés en périphérie de la couche. L'électrolyte vient refroidir l'oxyde ayant localement fondu, piégeant les CNTs présents dans une matrice d'oxyde d'aluminium.
- Étape 4 : L'infiltration de l'électrolyte à travers le réseau de pores de la couche amène avec lui les CNTs qui étaient en périphérie de la couche d'oxyde. Une partie des CNTs pénètrent profondément dans le réseau de pores et le reste des CNTs se dépose en surface où dans des fissures et pores débouchant directement sur la surface extérieure.

Ainsi, on peut distinguer trois types de CNTs incorporés :

- Les CNTs pénétrant l'oxyde fondu par la décharge et se retrouvant piégés dans une matrice d'oxyde. Cela implique que ces CNTs étaient déjà présents en très étroite proximité de la décharge et étaient probablement déjà présents dans l'oxyde par incorporation au précédent cycle. Ces CNTs ayant été soumis aux conditions extrêmes en proximité de la décharge ont pu être endommagés et/ou partiellement vaporisés.
- Les CNTs étant présent sur la surface ou dans l'électrolyte en étroite proximité de la décharge. Ces CNTs ont également été endommagés et sont incorporés par infiltration de l'électrolyte sur la surface et dans le réseau de pores de la couche.
- Les CNTs dans l'électrolyte en périphérie de la couche, suffisamment éloignés de la décharge. Ces CNTs sont également incorporés par infiltration de l'électrolyte et vont majoritairement se déposer en surface, dans les fissures et pores débouchant. Ces CNTs ne sont pas ou peu endommagés.

Aussi, il est nécessaire de mentionner qu'un autre mécanisme entre en jeu dans l'incorporation des particules dans l'oxyde pendant les traitements PEO avec dispersion de particules. Comme précédemment mentionné dans le chapitre I, le processus d'électrophorèse repose sur la migration de particules chargées dispersées dans une solution sous l'influence d'un champ électrique. Généralement, l'électrophorèse s'applique à des systèmes soumis à une tension/un courant continu mais peut également s'étendre aux régimes alternatifs, notamment pour des signaux alternatifs asymétriques. L'électrophorèse intervient donc nécessairement dans les mécanismes d'incorporation des particules pendant le traitement PEO et une étude approfondie du rôle de l'électrophorèse est développée dans le chapitre IV. Le mécanisme ici décrit se concentre sur la pénétration des particules dans l'oxyde en croissance alors que l'électrophorèse régule plutôt l'afflux de particules en direction de l'échantillon en traitement.

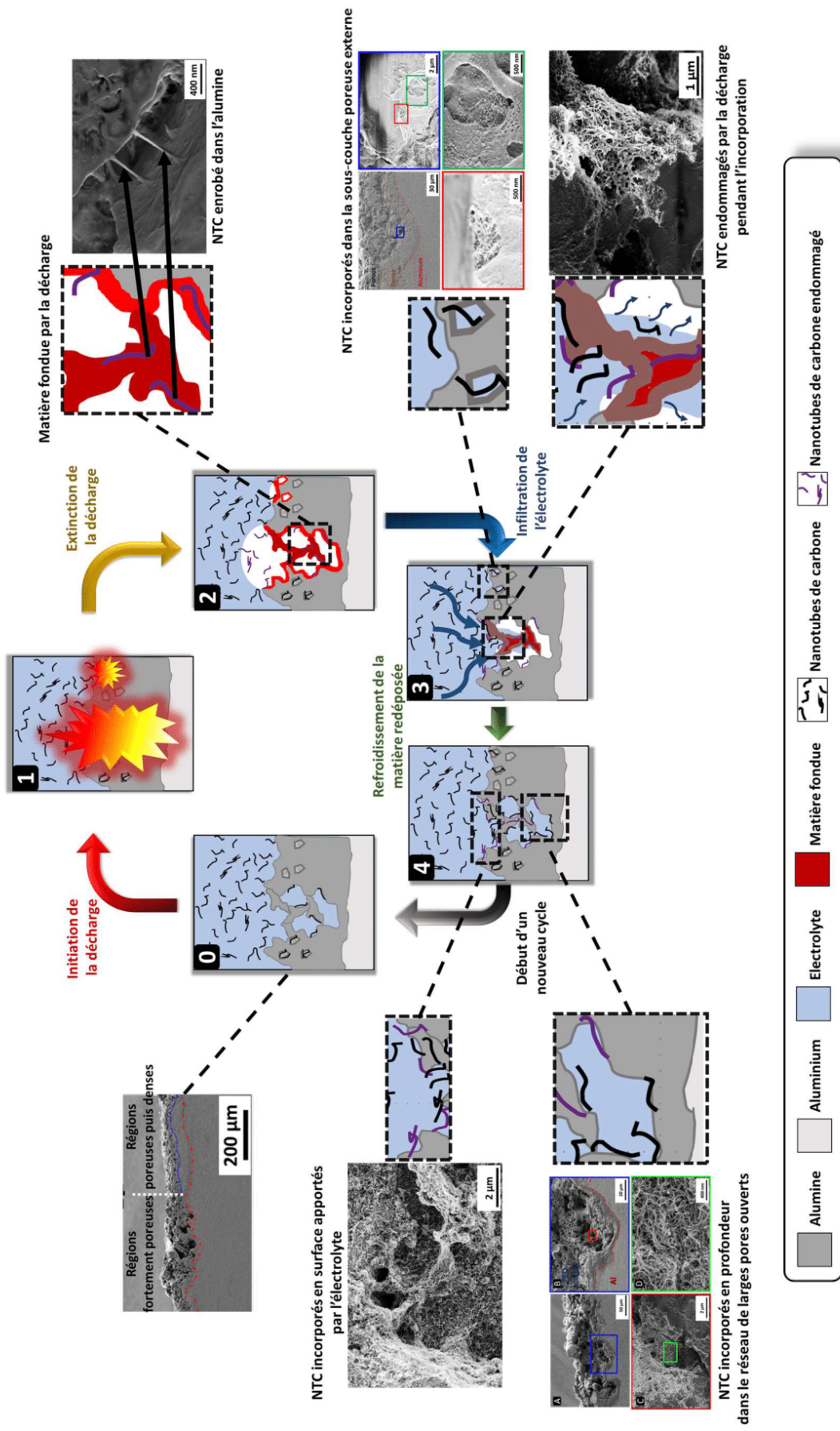


Figure III. 15. Schéma détaillant le mécanisme proposé d'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde pendant le traitement PEO

III.5 Conclusion

Pour conclure, ce chapitre a présenté une combinaison de techniques de caractérisations complémentaires ayant pour objectif d'étudier en détail l'incorporation et la distribution des CNTs sur la surface des échantillons mais surtout à travers la profondeur de la couche PEO. A cet effet, la microscopie électronique a révélé que les CNTs ont une tendance à s'enchevêtrer sur la surface préférentiellement dans le réseau de pores ouverts et dans les fissures de la couche PEO. Ainsi, sous ces conditions de traitement, la distribution des CNTs sur la surface est très hétérogène pour une concentration de 1 g.L^{-1} mais devient de plus en plus homogène à mesure que la concentration en CNTs augmente. Aussi, la microscopie met en avant un fort impact des CNTs sur la morphologie des couches PEO générées. Sous ces conditions de traitement, la présence des CNTs a entraîné une transition prématurée au régime « soft » comparé au traitement sans CNTs (section III.2.1). Cet impact des CNTs sur l'apparition du régime soft fait l'objet d'une étude plus approfondie dans le chapitre V. A ce stade, il n'est pas possible de déterminer si les changements morphologiques sont induits par la présence des CNTs dans la couche en croissance ou s'ils sont le résultat de la transition vers le régime « soft » qui dicte majoritairement la morphologie de la couche. De ce fait, le chapitre IV est dédié à l'étude de l'impact des CNTs sur la morphologie des couches PEO générées sous différentes conditions électriques donnant lieu ou non à l'apparition du régime « soft ». La spectroscopie Raman a permis de confirmer la nature des nanotubes observés en microscopie et d'évaluer la profondeur d'incorporation des CNTs à travers l'épaisseur de la couche. Cette technique a également permis de mettre en avant qu'une importante partie des CNTs subissent un endommagement pendant leur incorporation dans la couche PEO, ce qui alimente les l'hypothèse de mécanisme proposé. Enfin, les analyses chimiques ont mis en avant que la distribution des CNTs à travers la couche est très inhomogène. En effet, les CNTs sont majoritairement détectés dans la partie poreuse en surface de la couche et leur concentration diminue rapidement en profondeur de la couche. Aussi, la distribution des CNTs correspond à la distribution d'éléments provenant de l'électrolyte comme le silicium, incorporés dans la couche. L'ensemble des observations permet ainsi de proposer un mécanisme d'incorporation des CNTs pendant le traitement PEO.

Références du chapitre III

[DaSi2022] C. Da Silva Tousch, J. Martin, G. Marcos, T. Czerwicz, G. Henrion, Evidence of in-depth incorporation of carbon nanotubes in alumina layers grown by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 440 (2022) 128489.

[Mart2019] 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. Des.* 180 (2019) 107977.

Chapitre IV : Influence des paramètres électriques du procédé PEO sur l'incorporation des CNTs dans les couches d'oxyde

Ce chapitre a pour but d'étudier l'impact des paramètres électriques du procédé PEO sur la formation des couches d'oxyde avec et sans dispersion de CNTs. Plus précisément, l'accent est mis sur l'influence du rapport de quantité de charges (RCQ). En effet, comme cela a été décrit dans le chapitre I, le RCQ, la fréquence du courant et la densité surfacique de courant sont les paramètres déterminants dans le contrôle des caractéristiques morphologiques et microstructurales des couches d'oxyde obtenues lors de traitements PEO réalisés sous un régime de courant alternatif. Martin *et al.* [Mart2017] ont mis en avant que les différences morphologiques sont le résultat des caractéristiques des micro-décharges qui changent en fonction du RCQ. Plus particulièrement, pour des RCQ inférieurs à 1, l'apparition du régime « soft » s'accompagne d'une atténuation de l'intensité lumineuse des micro-décharges alors que sous régime « d'arc » ($RCQ > 1$), les micro-décharges deviennent très intenses bien que moins nombreuses sur la surface de la pièce en traitement.

Le chapitre précédent a amené à proposer un mécanisme d'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde pendant la croissance. Cependant, le mécanisme ne rend pas compte de l'électrophorèse des particules, un des vecteurs d'afflux de particules vers l'échantillon souvent mis en avant dans la littérature [Lee2011] [Lee(2)2011] [Lu2015]. Finalement, les résultats rapportés dans ce chapitre doivent permettre d'envisager les conditions électriques les plus propices à l'incorporation des nanotubes de carbone dans les couches d'oxyde PEO.

IV.1 Conditions spécifiques de traitement

Dans ce chapitre, les échantillons ont été traités par le procédé PEO sous différents rapports de charge, sans et avec dispersion de CNTs (1 g.L^{-1}). La fréquence et les densités anodiques et cathodiques de courant ont été maintenues respectivement à 100 Hz et 35 A.dm^{-2} . La durée de traitement a été fixée à 20 minutes. Comme l'illustre la figure IV.1, l'ajustement des différents RCQ a été réalisée par des variations de la durée respective des alternances anodiques et cathodiques du signal de courant. De cette façon, cinq rapports de charge ont été testés, $RCQ = 0,6, 0,9, 1,5, 3$ et 6 .

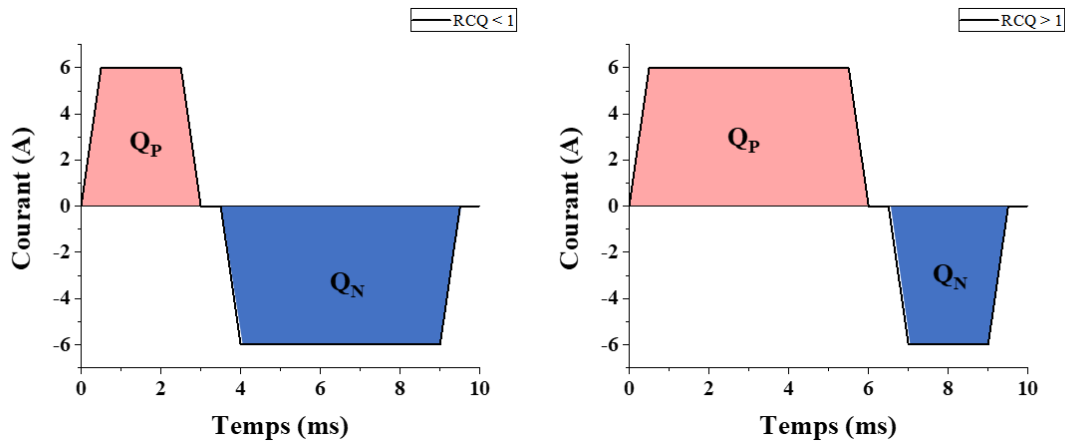


Figure IV.1. Représentation schématique de la méthode utilisée pour ajuster le RCQ pour les différents traitements mis en œuvre et présentés dans le chapitre IV.

Comme précisé dans l'introduction, ce type de régime électrique en courant alternatif asymétrique donne lieu à des mécanismes d'électrophorèse très distincts en fonction du rapport de charge. En effet, les CNTs dispersés dans l'électrolyte présentent un potentiel zeta moyen mesuré à -43 mV et donc une mobilité de signe négatif. En conséquence, il est attendu que le déplacement des CNTs dispersés par électrophorèse se fasse dans le sens opposé au champ électrique généré dans l'électrolyte pendant le traitement. Dans le cas d'un régime de tension alternative dont l'allure est symétrique, le déplacement net attendu est nul : toute force migratoire générée pendant une demi-période est annulée lors de l'inversion de polarisation. Cependant, dans le cas de régimes électriques alternatifs asymétriques, la migration des particules pendant chaque alternance n'est pas compensée et de ce fait un déplacement net des particules peut être observé. Le sens de ce déplacement net dépend de la nature de l'asymétrie entre les deux demi-périodes : si la tension sous polarisation anodique est plus grande (ou plus maintenue plus longtemps), un déplacement net vers l'anode des particules présentant une mobilité de signe négative, est attendu [Amma2012.].

Dans le cas des traitements PEO ici présentés, le signal de courant ne peut pas directement permettre de déterminer le sens ou la vitesse nette de migration des particules : ce sont les signaux de tension auxquels il faut s'intéresser. De manière générale lors de traitements PEO en régime alternatif contrôlés en courant, pour une même intensité de courant anodique et cathodique la tension mesurée sous polarisation anodique dépasse grandement la tension mesurée sous polarisation cathodique. De ce fait, même pour des $RCQ < 1$, il est possible d'observer une migration préférentielle des particules chargées négativement vers la pièce traitée. L'étude approfondie des signaux de tension permettra ainsi de prendre en compte l'influence du RCQ sur la migration des particules soumises à un champ électrique alternatif.

Une lame mince a été générée par MEB-FIB pour un des échantillons afin d'approfondir les analyses par microscopie électronique en transmission. La lame a été prélevée depuis la surface externe de l'échantillon sur une profondeur de $5 \mu\text{m}$ et pour une longueur de $10 \mu\text{m}$. La zone a préalablement été identifiée au MEB afin de s'assurer d'effectuer un prélèvement dans une partie de la couche contenant des CNTs. Suite à quoi, l'analyse MET a été

menée dans un microscope JEOL ARM 200F – cold FEG UHR opérant à 200 kV et équipé d'un spectromètre à dispersion en énergie des rayons X JEOL CENTURIO.

IV.2 Caractérisation in-situ

IV.2.1 Suivi de la tension pendant le traitement

L'amplitude de la tension anodique a été mesurée tout au long de chaque traitement PEO et les courbes respectives sont données sur la figure IV.2. Tout d'abord, pour les traitements réalisés sans CNTs (fig.IV.2.A et IV.2.C), toutes les courbes présentent l'allure caractéristique de la réponse en tension d'un traitement PEO mené en régime galvanostatique. En outre, ces figures montrent que les variations du RCQ engendrent quelques changements des signaux de tension : pour des traitements avec un $RCQ > 1$, la tension est légèrement supérieure à celle mesurée pour des traitements avec un $RCQ < 1$, et ce, pendant toute la durée du traitement. Aussi, plus particulièrement pour le traitement mené avec le plus faible rapport, $RCQ = 0,6$, une chute de tension d'environ 250 V, correspondant à la transition vers le régime « soft » est observée après 700 s de traitement. Pour le traitement réalisé à un rapport juste supérieur, $RCQ = 0,9$, la transition vers le régime « soft » n'est pas atteinte dans la durée de traitement fixée à 20 minutes. En ce qui concerne les premiers instants de traitement, peu de différences sont constatées (fig.IV.2.C), avec une légère différence du signal de tension pour le traitement à $RCQ = 0,9$. Concernant les traitements réalisés en présence de CNTs (fig.IV.2.B et IV.2.D), davantage de différences sont observées entre les différents RCQ. En ce qui concerne les premiers instants de traitement, de manière générale, plus le RCQ est élevé et moins le front montant initial de tension (dV/dt) est grand. Pour un $RCQ = 0,6$, une tension de l'ordre de 420 V est atteinte après 10 s alors que pour un $RCQ = 6$, la tension à 10 s ne dépasse pas 150 V et continue à augmenter plus progressivement pendant les deux premières minutes de traitement. En revanche, pour les traitements avec $RCQ > 1$, la tension devient plus élevée que celle pour les traitements à $RCQ < 1$, notamment en fin de traitement. Cette différence notable est principalement due au fait que pour les deux traitements à $RCQ < 1$, une transition vers le régime « soft » est observée : à 240 s et à 800 s pour les $RCQ 0,6$ et $0,9$ respectivement. Une autre remarque est que pour le traitement à $RCQ = 6$, le traitement n'a pas pu être poursuivi pendant les 20 minutes prévues : après 900 s de traitement, la production excessive de mousse dans le bécher, causée par la génération de gaz et la présence du surfactant, a exigé l'interruption du traitement afin d'écumer la surface de l'électrolyte. Généralement si ce problème survient, le traitement est redémarré et la tension retrouve en quelques secondes les valeurs observées juste avant l'interruption. Cependant, pour le traitement avec CNTs à $RCQ = 6$, après redémarrage du traitement, la tension est restée à des valeurs inférieures à la centaine de volt pendant tout le reste du temps de traitement.

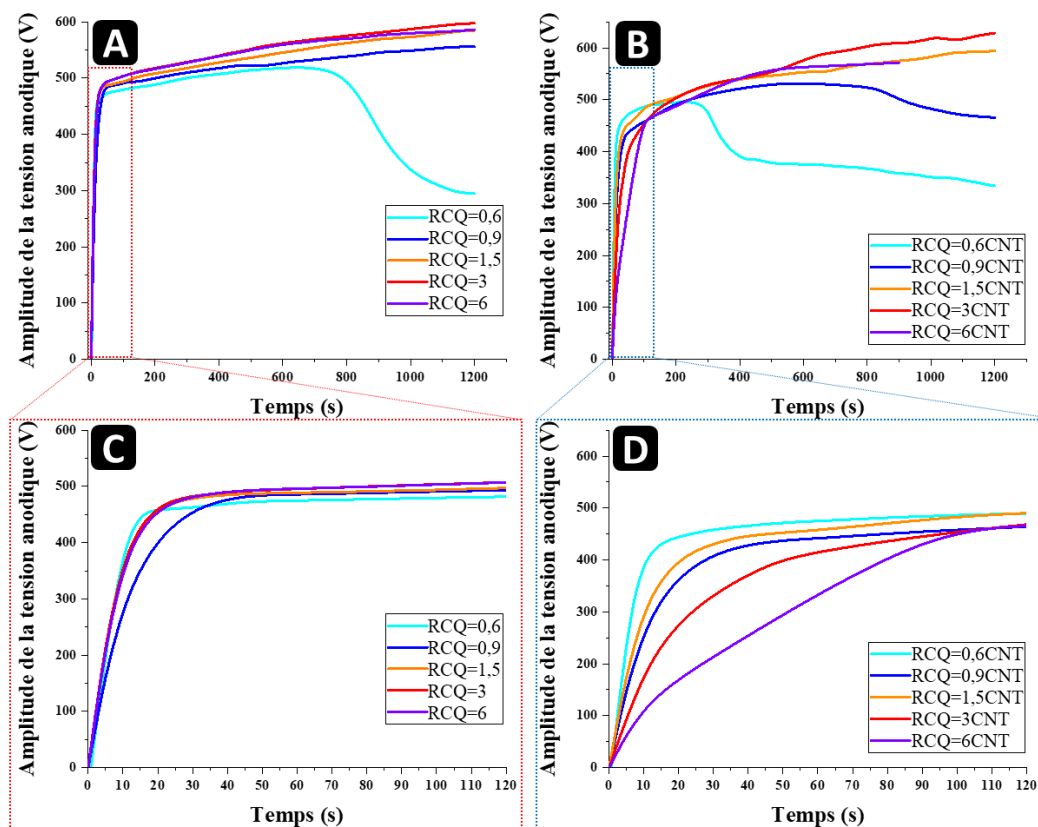


Figure IV.2. Évolution de l'amplitude de la tension anodique pendant les traitements PEO réalisés sous différents RCQ. (A) et (C) sans CNTs et (B) et (D) avec 1 g.L^{-1} de CNTs.

La figure IV.3 permet de mettre en évidence l'influence de la présence des CNTs dans l'électrolyte sur la réponse en tension, ceci pour chaque RCQ. De manière générale, la figure met en évidence que la présence des CNTs entraîne un retard à l'augmentation de la tension dans les premiers instants de traitement. Ce retard est d'autant plus marqué que le RCQ est grand. D'autre part, pour des $\text{RCQ} < 1$, il apparaît distinctement que la transition vers le régime « soft » a lieu plus tôt en présence des CNTs comme l'illustrent les flèches sur les figures IV.3.A et B. Cette observation ne sera pas détaillée dans ce chapitre mais fera l'objet d'une étude plus approfondie au chapitre V. Pour les $\text{RCQ} > 1$, bien que la tension augmente moins rapidement pendant les premiers instants de traitement, les valeurs de tension avec et sans CNTs deviennent similaires puis, celles mesurées pour les traitements avec CNTs finissent par légèrement dépasser celles des traitements sans CNTs.

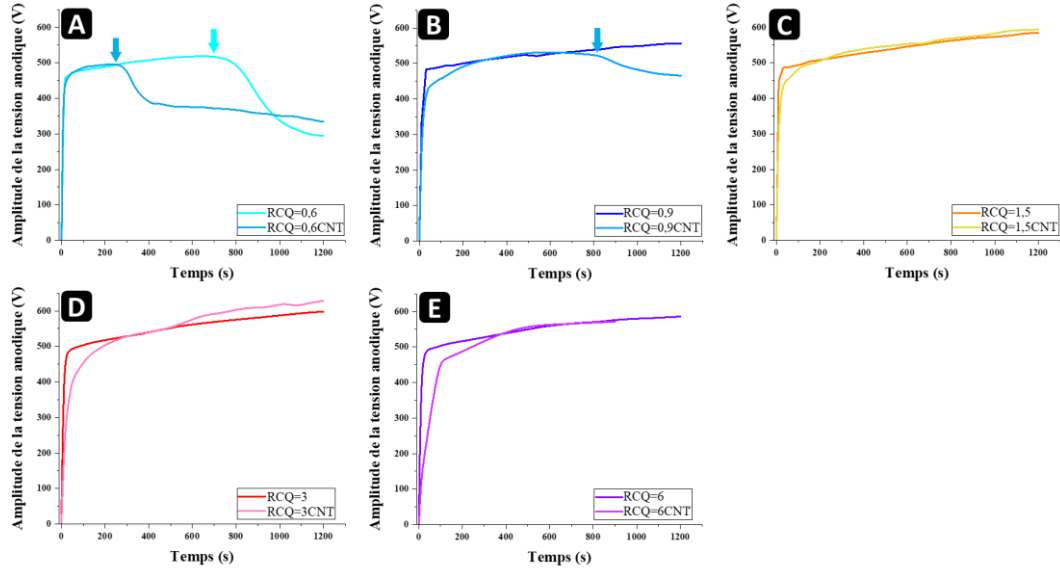


Figure IV.3. Comparaison pour chaque RCQ de la courbe de tension en fonction du temps de traitement sans et avec CNTs.

IV.2.2 Estimation du déplacement par électrophorèse des CNTs à partir des signaux de tension

La majorité des études s'intéressant au procédé PEO avec ajout de particules mentionnent l'électrophorèse comme mécanisme principal d'incorporation des particules dans la couche [Lee2011][Lu2015]. Dans la présente étude, les particules en question sont des nanotubes de carbone dont les dimensions moyennes sont inférieures à 1 μm , dispersées dans un électrolyte basique et présentant un potentiel zeta négatif mesuré à -43 mV. Afin d'estimer le déplacement par électrophorèse de ces particules, sous différents rapport de charge RCQ, il est nécessaire au préalable de faire le bilan des forces s'exerçant sur elles. Il est tout d'abord légitime de négliger leur poids ainsi que la poussée d'Archimède puisque la suspension est considérée physiquement stable à l'échelle du temps de traitement (pas de sédimentation). Ainsi, les seules forces considérées sont la force électrostatique F_E sous l'action d'un champ électrique extérieure (loi de Coulomb) et la force de frottement visqueux F_f à faible vitesse en réponse au déplacement des particules dans le fluide (équation de Stokes). En présence d'un champ électrique, les particules subissent une force électrostatique F_E telle que :

$$\vec{F}_E(t) = q \vec{E}(t) \quad (\text{IV.1})$$

Avec q la charge de la particule (en Coulomb, noté C) et E le champ électrique dans la solution (V.m^{-1}). La force de frottement visqueux s'écrit :

$$\vec{F}_f(t) = -3\pi d_s \eta \vec{v}(t) \quad (\text{IV.2})$$

Avec η la viscosité de l'eau, v le vecteur vitesse associé au déplacement de la particule et d_s le diamètre équivalent en surface de la particule. Le diamètre équivalent en surface correspond au diamètre d'une sphère présentant une surface équivalente à la particule. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la particule s'écrit alors :

$$m\vec{\alpha}(t) = q\vec{E}(t) - 3\pi d_s \eta \vec{v}(t) \quad (\text{IV.3})$$

Avec m la masse de la particule et α le vecteur accélération associé au déplacement de la particule. En considérant l'espace situé entre la pièce en traitement et chaque contre électrode et en supposant un champ électrique uniforme, constant et linéaire entre les deux électrodes, l'équation vectorielle (IV.3) devient l'équation cartésienne suivante :

$$m\alpha(t) = qE - 3\pi d_s \eta v(t) \quad (\text{IV.4})$$

Soit :

$$m \frac{dv(t)}{dt} + 3\pi d_s \eta v(t) = qE \quad (\text{IV.5})$$

Après résolution de cette équation différentielle du 1^{er} ordre à coefficients constants et avec un second membre non-nul, il est possible de déterminer l'expression de la vitesse des particules $v(t)$ ainsi que le temps caractéristique τ du régime transitoire :

$$v(t) = \frac{qE}{3\pi d_s \eta} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (\text{IV.6})$$

$$\tau = \frac{m}{3\pi d_s \eta} \quad (\text{IV.7})$$

L'estimation de la valeur de d_s , le diamètre équivalent en surface, et de la masse m d'un nanotube de carbone sont basées sur les dimensions moyennes des CNTs observées au MET, soit $d_s \approx 10^{-7}$ m pour un nanotube de longueur moyenne et diamètre moyen de 1 μ m et 18 nm respectivement. Concernant la masse, à partir de la masse surfacique du graphène (4.10^{-7} kg.m⁻²), de la distance inter-paroi dans les CNTs multi-parois (3,3 Å, similairement au graphite) et du diamètre externe, il est possible d'estimer que la masse d'un nanotube est de l'ordre de 10^{-19} kg. Ces valeurs permettent d'estimer que le temps caractéristique τ est de l'ordre de 10^{-9} s, ce qui est très largement négligeable devant la durée de chaque période pour un traitement à 100 Hz. On peut ainsi simplifier l'expression de la vitesse à une valeur constante :

$$v = \frac{q}{3\pi d_s \eta} E \quad (\text{IV.8})$$

Il est complexe de quantifier q , cependant, cette égalité peut également être exprimée en fonction de la mobilité de la particule μ comme étant :

$$v = \mu E \quad (\text{IV.9})$$

Or, la mobilité de la particule est directement reliée à son potentiel zeta, noté ζ (V), par la relation de Hückel-Smoluchowski (chapitre I, section I.3.4.b):

$$\mu = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\xi}{3\eta} \quad (\text{IV.10})$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide (F.m^{-1}) et ε_r la permittivité relative de l'électrolyte dans lequel sont dispersés les CNTS. En première approximation, il est légitime d'assimiler cette dernière à la permittivité diélectrique relative de l'eau. Ainsi, il est possible d'étudier la migration des particules par électrophorèse à partir des signaux de tension mesurés à l'oscilloscope pour les différents RCQ. Il reste à préciser que dans ce système, l'eau agit comme une résistance pure. En effet, le module du rapport d'impédance résistive et capacitive de l'eau est donné par :

$$\left| \frac{Z_R}{Z_C} \right| = R_{eau} C_{eau} \omega = \frac{\rho_{eau} e_{eau}}{S} \times \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{eau} S}{e_{eau}} \times \omega = \rho_{eau} \varepsilon_0 \varepsilon_{eau} \omega \quad (\text{IV.11})$$

Avec ρ_{eau} la résistivité de l'électrolyte, ε_{eau} la permittivité et ω la pulsation. Pour une fréquence voisine à 100 Hz, la permittivité de l'eau est de l'ordre de 80 F.m^{-1} et la résistivité de l'électrolyte a été évaluée à l'aide d'un conductimètre à $130 \Omega.m$, ce qui donne un rapport de l'ordre de 10^{-5} justifiant que l'on puisse négliger les effets capacitifs de l'eau à cette fréquence.

En négligeant les effets capacitifs de l'eau à une fréquence de 100 Hz, le champ électrique dans la solution peut être estimé à partir des signaux de tension comme étant :

$$E(t) = \frac{V(t)}{d_{el.}} \quad (\text{IV.12})$$

Avec V la tension mesurée entre les électrodes et $d_{el.}$ la distance séparant l'échantillon en aluminium des contre-électrodes en titane. En compilant les équations (IV.9), (IV.10) et (IV.12), l'expression de la vitesse devient alors :

$$v(t) = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{r,eau}\xi}{3\eta d_{el.}} V(t) \quad (\text{IV.13})$$

A partir de cette dernière équation, il est possible d'en déduire l'équation du déplacement d'une particule dans l'espace inter-électrode selon :

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{r,eau}\xi}{3\eta d_{el.}} V(t) \quad (\text{IV.14})$$

Soit :

$$x(t) = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{r,eau}\xi}{3\eta d_{el.}} \int V(t) dt \quad (\text{IV.15})$$

La fréquence d'échantillonnage de l'oscilloscope étant réglée à 6.66 MHz, il est possible d'approximer ce résultat par :

$$x(t) = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{r,eau}\xi}{3\eta d_{el.}} \sum_{n=0}^{n=N} V(n\Delta t) \times \Delta t \quad (\text{IV.16})$$

Avec Δt la période d'échantillonnage et N le nombre de points par enregistrement du signal de tension à l'oscilloscope.

Concernant le sens du déplacement des particules, il apparaît dans l'équation qu'il est dépendant du signe de la mobilité μ par l'intermédiaire du signe du potentiel zeta, ainsi que du signe de la tension $V(t)$ imposée lors des alternances positives et négatives du courant. En effet, similairement aux ions, les particules au potentiel zeta négatif, comme c'est le cas des CNTs dans la présente étude, se déplacent dans le sens opposé au champ électrique. Lorsque l'échantillon est polarisé positivement (alternance anodique pendant laquelle $V(t) > 0$), le champ électrique est orienté de l'échantillon en traitement vers les contre-électrodes, ce qui implique ainsi que les particules chargées négativement migrent en direction de l'échantillon en traitement. En revanche, pendant l'alternance négative ($V(t) < 0$), les CNTs s'éloignent de la pièce traitée pour se diriger vers les contre-électrodes en titane.

Par simplicité de présentation, les résultats ci-dessous présentent un déplacement $x_+(t) > 0$ comme un déplacement vers l'échantillon en traitement et un déplacement $x_-(t) < 0$ comme un déplacement dans le sens inverse, s'éloignant de l'échantillon. On peut ainsi définir :

$$x_+(t) = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r e a u \xi}{3\eta d_{el.}} \sum_{n=0}^{N^+} V(n\Delta t_+) \times \Delta t_+ \quad (IV.17)$$

le déplacement d'une particule vers l'échantillon en traitement pendant l'alternance anodique.

$$x_-(t) = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r e a u \xi}{3\eta d_{el.}} \sum_{n=0}^{N^-} V(n\Delta t_-) \times \Delta t_- \quad (IV.18)$$

le déplacement d'une particule vers les contre-électrodes en titane pendant l'alternance cathodique.

$$\Delta x(t) = x_+(t) - x_-(t) \quad (IV.19)$$

le déplacement net de la particule.

La figure IV.4 présente, pour les différents RCQ étudiés, le calcul du déplacement par électrophorèse des CNTs à partir des signaux de tension enregistrés par l'oscilloscope à 20 minutes de traitement, c'est-à-dire juste avant l'arrêt du traitement. L'asymétrie du signal de courant imposé au système pour les différents RCQ génère également une asymétrie des signaux réponse en tension. En effet, pour de faibles rapports de charge (RCQ = 0,6 et RCQ = 0,9), l'amplitude et la durée de la tension cathodique sont non-négligeables et les particules présentent ainsi un mouvement de va-et-vient lors d'une période complète. Bien que l'amplitude du courant positif et négatif soit égale, le comportement rectificateur de tension de l'oxyde d'aluminium mène cependant à une amplitude de la tension cathodique toujours inférieure à celle de la tension anodique et de ce fait, le déplacement net des particules sur une période complète est non-nul. Plus précisément, il s'effectue en direction de l'échantillon en traitement. Pour un RCQ = 0,6, il apparaît que le déplacement net calculé est quasi-nul avec moins d'une centaine de nanomètres sur une période complète, soit une vitesse de l'ordre de $10 \mu\text{m.s}^{-1}$. Pour un RCQ = 0,9 en revanche, le déplacement des particules s'approche de $90 \mu\text{m.s}^{-1}$. Pour des RCQ > 1, la contribution de la tension cathodique devient négligeable devant la tension anodique et par conséquent, le déplacement par électrophorèse calculé atteint les $140 \mu\text{m.s}^{-1}$ pour un RCQ = 1,5 et près de $230 \mu\text{m.s}^{-1}$ pour un RCQ = 3. Ces différences impliquent que l'afflux de CNTs vers

l'échantillon en considérant uniquement le mécanisme de migration électrophorétique est d'autant plus important que le RCQ est élevé, laissant ainsi supposer une incorporation plus importante des CNTs à la surface des échantillons pour des traitements sous RCQ élevé.

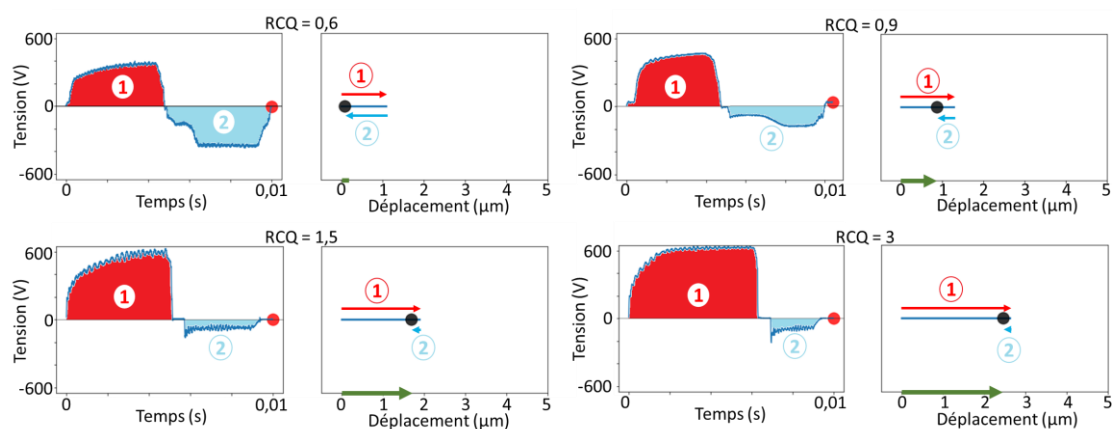


Figure IV.4. Estimation, à partir des signaux de tension enregistrés à 20 minutes de traitement sur une période de courant (10 ms à 100 Hz), du déplacement par électrophorèse des CNTs dispersés dans l'électrolyte. La flèche rouge correspond à x_+ , la bleue à x_- et la verte à Δx . Un déplacement vers les x positifs reflète un déplacement des CNTs en direction de l'échantillon traité.

La figure IV.5 présente le déplacement net sur une période complète (10 ms à 100 Hz), calculé pour différents temps de traitement pour les différents RCQ étudiés. Il apparaît très clairement que pendant les deux premières minutes de traitement au cours desquelles l'amplitude de la tension anodique augmente rapidement, le déplacement vers l'échantillon est de plus en plus important. Au-delà, lorsque la tension se stabilise à une valeur élevée et dépendante du rapport de charge, le déplacement net par période se stabilise également à une valeur maximale qui dépend du RCQ. Par ailleurs, précisons que dans le cas des traitements réalisés avec des $RCQ < 1$, la transition vers le régime « soft » s'accompagne d'une diminution du déplacement net par période, due à une diminution de l'amplitude de la tension anodique alors que la tension cathodique se maintient à un niveau constant.

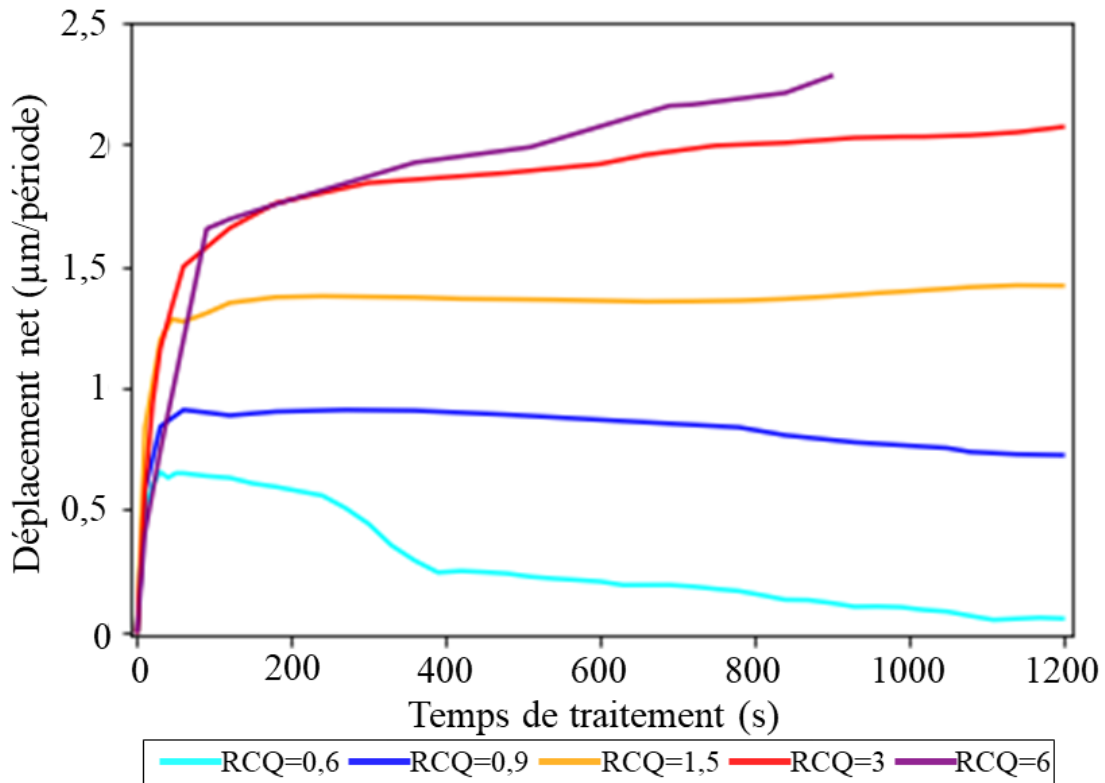


Figure IV.5. Évolution du déplacement net par période de courant, par électrophorèse, des CNTs en fonction du temps de traitement pour les différents RCQ étudiés.

Le déplacement net par période correspond à une vitesse de déplacement des particules. On notera ainsi v_{CNT}^{net} la vitesse en $m.s^{-1}$ calculée à partir de Δx qui est en $\mu m.période^{-1}$. Par simplification, la vitesse moyenne après les deux premières minutes de traitement est retenue. Ainsi, à partir de la concentration en CNTs dans l'électrolyte, il est possible d'estimer la densité surfacique de flux de particules en direction de l'échantillon pour le volume de solution compris entre l'échantillon et les contre-électrodes.

$$Q_{CNT} = v_{CNT}^{net} \times [CNT] \quad (IV.20)$$

Avec v_{CNT}^{net} la vitesse de migration moyenne estimée à partir des signaux de tension ($m.s^{-1}$), $[CNT]$ la concentration en CNTs dans la solution ($10^3 g.m^3$) et Q_{CNT} le débit surfacique de CNTs en direction de l'échantillon pendant le traitement ($g.s^{-1}.m^2$). A partir des valeurs estimées ci-dessus, le tableau IV.1 donne une estimation du débit de CNTs affluant vers l'échantillon pendant le traitement PEO :

Tableau IV.1. Calcul de l'afflux moyen en CNTs vers l'échantillon pour les différents RCQ à partir de la vitesse nette de migration par électrophorèse.

RCQ	$v_{\text{CNT}}^{\text{net}} (10^{-6} \text{ m.s}^{-1})$	$Q_{\text{CNT}} (10^{-3} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-2})$
0,6	10	10
0,9	90	90
1,5	140	140
3	190	190
6	220	220

Même si il est difficile de vérifier expérimentalement et quantitativement le mécanisme de migration des CNTs par électrophorèse dans notre installation de traitement, les photographies prises des contre-électrodes en titane pour un rapport de charge RCQ = 0,6 et 3 de la figure IV.6 apportent une preuve indirecte de son existence. En effet, la périphérie des contre-électrodes en titane est plus riche en CNTs pour les traitements à RCQ $\ll 1$ que pour les traitements à RCQ $\gg 1$, et inversement au niveau de la périphérie de l'échantillon en aluminium (Précisons qu'en raison de sa position centrale dans le dispositif, et de l'encombrement autour, il n'a pas été possible de prendre une photo de l'échantillon). Ces observations sont en accord avec les calculs du flux moyen des CNTs vers l'échantillon en ne considérant que le mécanismes d'électrophorèse.

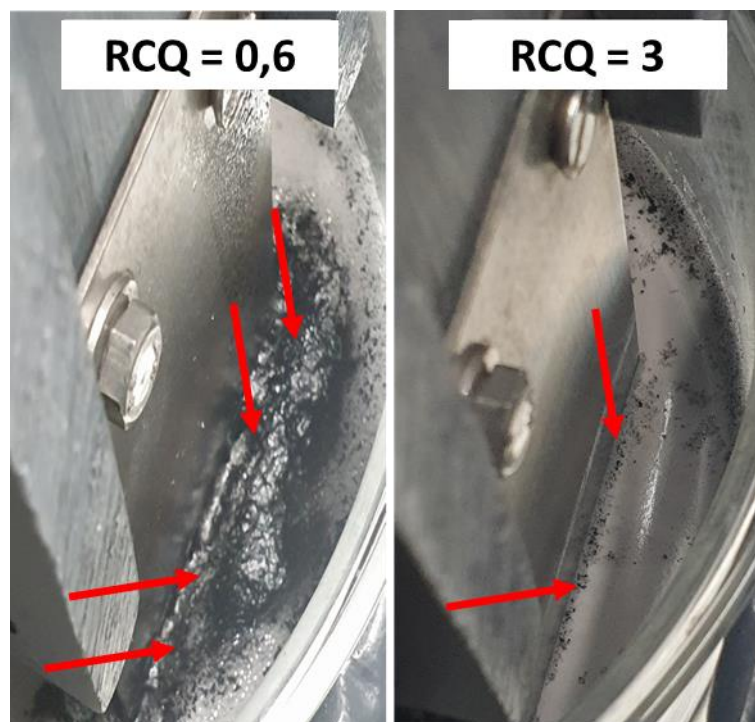


Figure IV.6. Photographie de la mousse formée au niveau des contre-électrodes pendant les traitements PEO avec 1 g.L^{-1} de CNTs pour des RCQ = 0,6 et 3.

Ainsi, l'ensemble des calculs menés précédemment contribuent à montrer l'intérêt de réguler le rapport de charge pour optimiser l'incorporation des CNTs en profitant du mécanisme de migration par électrophorèse. Cependant, expliquer l'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde en ne considérant que ce seul mécanisme peut s'avérer

hasardeux car d'autres facteurs peuvent se superposer et venir renforcer ou inhiber l'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde PEO. En particulier, ce déplacement par électrophorèse est en compétition avec les mouvements de convection de l'électrolyte à proximité de la surface traitée et dont les origines peuvent être associées au développement des micro-décharges (propagation d'ondes de choc), au dégagement gazeux et à l'évacuation des bulles, ainsi qu'au fort gradient thermique entre la surface traitée et l'électrolyte refroidit. Ainsi, en périphérie proche de l'échantillon, de nombreux mécanismes supplémentaires favorisent ou inhibent l'afflux des particules et ces estimations reflètent plutôt le comportement des particules dans le volume entre les électrodes.

Le principal mécanisme inhibant l'afflux de particules vers la couche d'oxyde est la génération de gaz par vaporisation de l'eau ou par électrolyse. En effet, comme mentionné précédemment ce phénomène mène à la formation de mousse en surface de l'électrolyte pour les traitements faisant intervenir des CNTs et le surfactant ajouté pour stabiliser la suspension. La mousse formée donne néanmoins plusieurs informations :

- Une partie des CNTs en suspension se retrouvent piégés dans les bulles de gaz formées en périphérie des électrodes et sont évacués en surface, formant une mousse noire riche en CNTs.
- La répartition des CNTs dans la mousse formée en surface indique les zones comprenant de plus fortes concentrations en CNT.

En effet, comme l'illustre la figure IV.6, la mousse formée en périphérie des contre-électrodes en titane est plus riche en CNTs pour les traitements à $RCQ \ll 1$ que pour les traitements à $RCQ \gg 1$. Ceci s'explique par une stagnation des CNTs en périphérie des contre-électrodes pour les traitements à $RCQ \ll 1$ alors que pour des traitements à $RCQ \gg 1$, les CNTs migrent plus rapidement en direction de l'échantillon (s'éloignent des contre-électrodes en titane).

Il en ressort donc que les traitements à RCQ élevé ont le potentiel d'augmenter l'incorporation des CNTs par un plus grand afflux de CNTs en périphérie de l'échantillon traité. L'étude des couches ci-après doit permettre de mettre en évidence si ces mécanismes se traduisent bien par une meilleure incorporation des CNTs dans les couches PEO.

IV.3 Caractérisation ex-situ des couches PEO

IV.3.1 Aspect des échantillons après PEO

Les photographies sur la figure IV.7 présentent les apparences macroscopiques des échantillons obtenus après traitement PEO. Les échantillons présentent une apparence bien distincte en fonction de la présence ou non de CNTs et du RCQ . Pour un $RCQ = 0,6$, les échantillons traités avec et sans CNTs présentent un aspect similaire si ce n'est pour la différence de teinte engendrée par la présence de CNTs. Ainsi, ces deux échantillons ont un aspect très hétérogène où se distingue un motif en « peau de léopard » comprenant des spots dans la partie centrale de

l'échantillon. Cette hétérogénéité dans l'apparence est le résultat d'un traitement inhomogène de la surface de ces échantillons. Pour un RCQ = 0,9, l'aspect de surface des échantillons est plus homogène, même si, pour l'échantillon traité sans CNTs, quelques spots similaires à l'échantillon précédemment décrit restent observables dans la zone centrale de l'échantillon. Pour l'échantillon traité avec CNTs, la surface paraît bien plus irrégulière. Pour les RCQ > 1, les échantillons traités sans CNTs présentent tous un aspect semblable, homogène sans distinction entre les bords et la partie centrale. En revanche pour ceux traités en présence de CNTs, il apparaît que plus le RCQ est élevé, plus l'échantillon admet une teinte sombre, suggérant la présence d'une plus grande quantité de CNTs à sa surface. Ces premières observations macroscopiques semblent être en accord avec les mécanismes d'électrophorèse précédemment décrits. Notons que dans le cas particulier de l'échantillon traité avec un RCQ = 6, de larges portions de la couche se sont écaillées lors de la manipulation et du nettoyage de l'échantillon après traitement, dévoilant le substrat métallique sous-jacent. Cela traduit déjà une très mauvaise adhérence de la couche PEO au substrat et une importante fragilisation de celle-ci. La combinaison d'un RCQ très élevé à l'incorporation importante de CNTs fragilise la couche et amène à sa délamination.

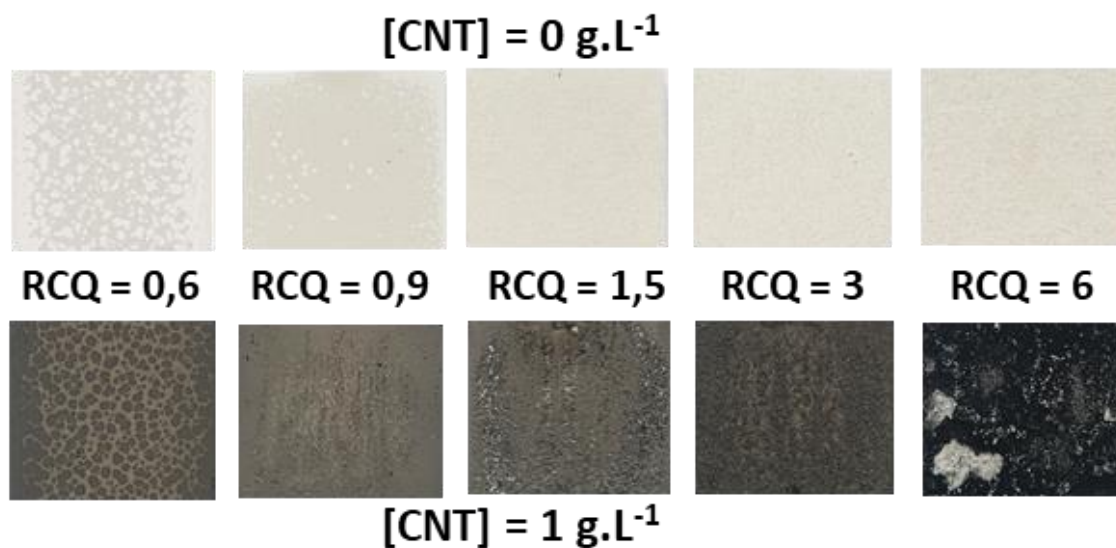


Figure IV.7. Photographies des échantillons après traitement PEO sans (première ligne) et avec (seconde ligne) 1 g.L^{-1} de CNTs pour les différentes RCQ.

IV.3.2 Morphologie des couches PEO

IV.3.2.a Étude de la section transverse

La figure IV.8 présente les micrographies MEB obtenues pour la section transverse des échantillons traités avec un RCQ = 0,6, avec ou sans CNTs. Comme supposé à partir de leur aspect visuel, ces échantillons présentent une couche très hétérogène en matière d'épaisseur et de morphologie dans la partie centrale des échantillons à l'aspect « peau de léopard ». Les spots circulaires correspondent à des régions où la couche d'oxyde présente une épaisseur

bien supérieure aux régions extérieures à ces spots. Les raisons menant à la formation d'une telle couche sont dues à la transition vers le régime « soft » qui est étudiée plus en détails au chapitre V. Aussi, la comparaison des couches formées sans et avec CNTs révèle que la présence de CNTs augmente l'irrégularité et la taille des pores de la couche PEO générée.

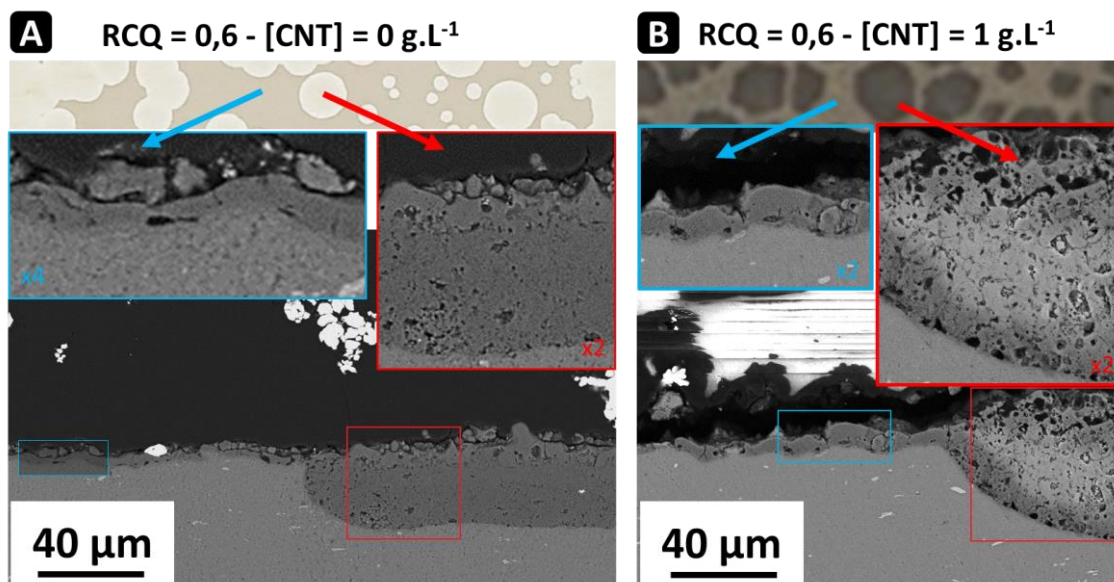


Figure IV.8. Micrographies en vue transverse des échantillons traités avec un RCQ = 0,6 (A) sans et (B) avec 1 g.L^{-1} de CNTs et correspondance avec les spots de l'aspect « peau de léopard » de la surface.

Pour un RCQ = 0,9, la couche formée est plus homogène en épaisseur comme illustré par la figure IV.9. En effet, pour l'échantillon traité sans CNTs, le signal de tension ne présente pas de chute caractéristique de la transition vers le régime « soft » (fig. IV.3.B) et la surface présente seulement quelques petites hétérogénéités (spots) dans la partie centrale où la couche d'oxyde formée est localement plus épaisse et moins poreuse (fig.IV.9.A). En revanche, pour l'échantillon traité avec CNTs, le signal de tension correspondant montre une chute de tension après 800 s (fig.IV.3.B) marquant la transition vers le régime « soft ». En résultat, la couche formée présente une morphologie homogène constituée d'une sous-couche interne dense et d'une sous-couche externe très poreuse et irrégulière (fig.IV.9.B).

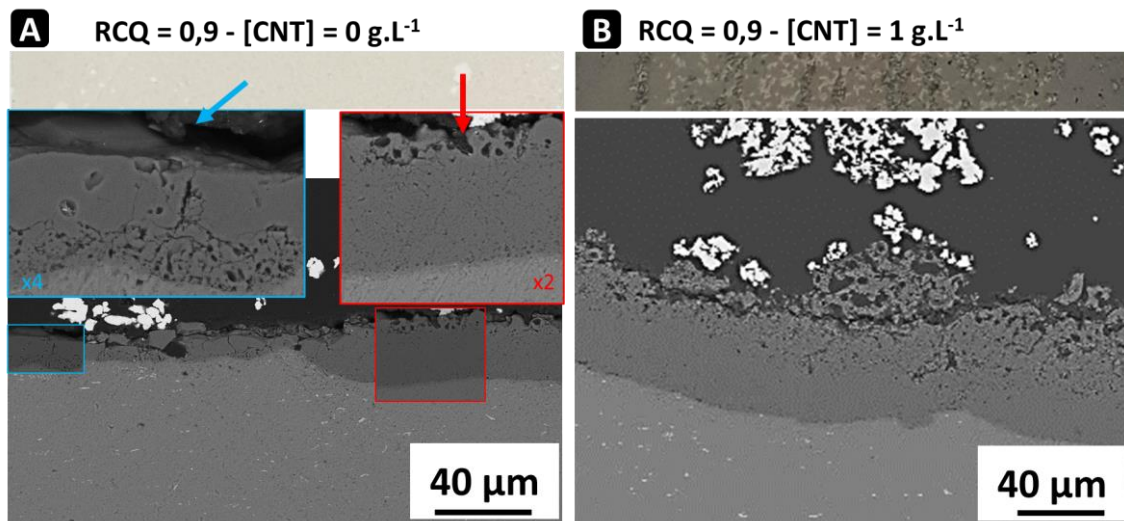


Figure IV.9. Micrographies en vue transverse des couches PEO des échantillons traités avec un $RCQ = 0,9$ (A) sans et (B) avec 1 g.L^{-1} de CNTs pour un $RCQ = 0,9$.

Les figures IV.10 et IV.11 montrent que pour des $RCQ > 1$, la morphologie des couches est radicalement modifiée par la présence de CNTs. En effet, pour des $RCQ = 1,5$ et 3 , les couches formées sans CNTs sont relativement similaires et très caractéristiques des couches PEO formées sous régime « d'arc » avec une couche en plaque en surface alternant avec des structures en pancake et une couche micro-poreuse à l'interface avec le substrat. Ainsi, de nombreux défauts et structures de type pancake/volcans sont observées pour ces deux échantillons comme l'illustrent les figures IV.10.A et IV.11.A.

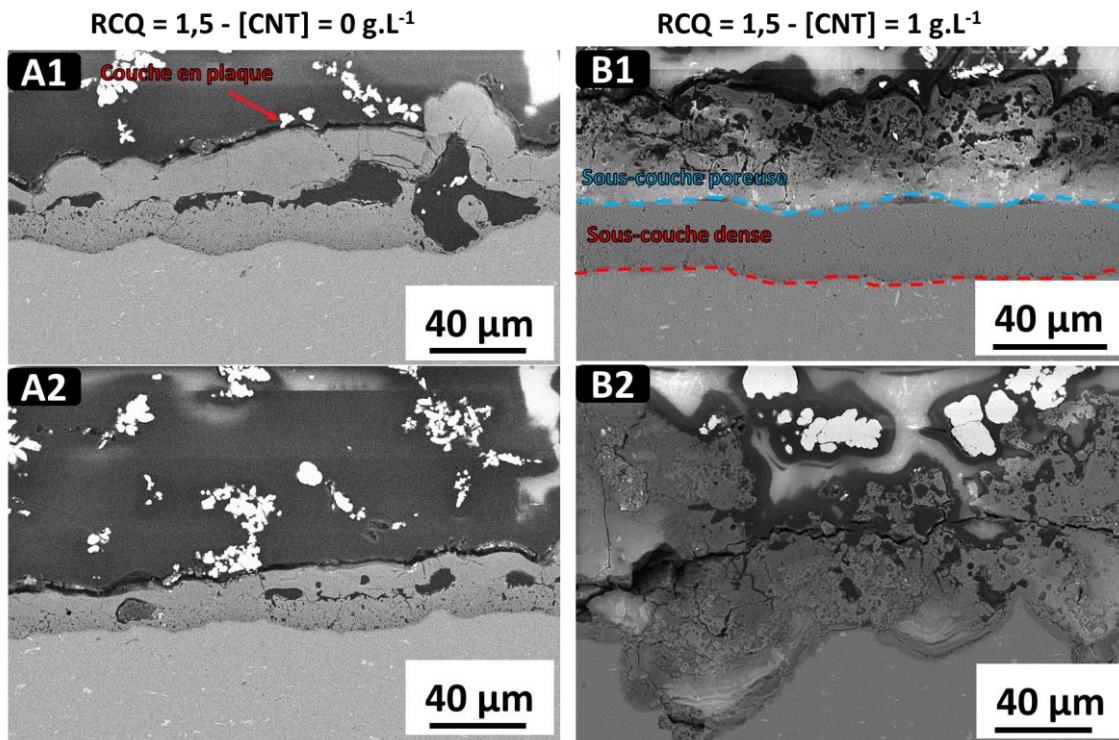


Figure IV.10. Micrographies en vue transverse des couches PEO des échantillons traités (A) sans et (B) avec 1 g.L^{-1} de CNTs pour un $\text{RCQ} = 1,5$.

En comparaison, les échantillons traités à ces mêmes RCQ en présence de CNTs présentent une morphologie plus proche de celle communément observée sous régime « soft » bien que les conditions électriques ne s’y prêtent pas et qu’aucun signe distinctif de la transition vers le régime « soft » n’ait été détecté pendant les traitements. Ainsi, comme le montre les figures IV.10.B1 et IV.11.B1, pour des $\text{RCQ} = 1,5$ et 3 les couches formées en présence de CNTs présentent une épaisseur bien supérieure à leur équivalent sans CNTs et une morphologie constituée d’une sous-couche interne plus dense et moins poreuse surmontée d’une sous-couche externe beaucoup plus poreuse et irrégulière. En revanche, les zones très riches en CNTs de couleur noire sur les photographies des échantillons présentent une épaisseur apparente très élevée mais une morphologie poreuse sur toute l’épaisseur de la couche et de nombreux défaut/fissures montrant une mauvaise cohésion de la couche (fig.IV.10.B2 et fig.IV.11.B2).

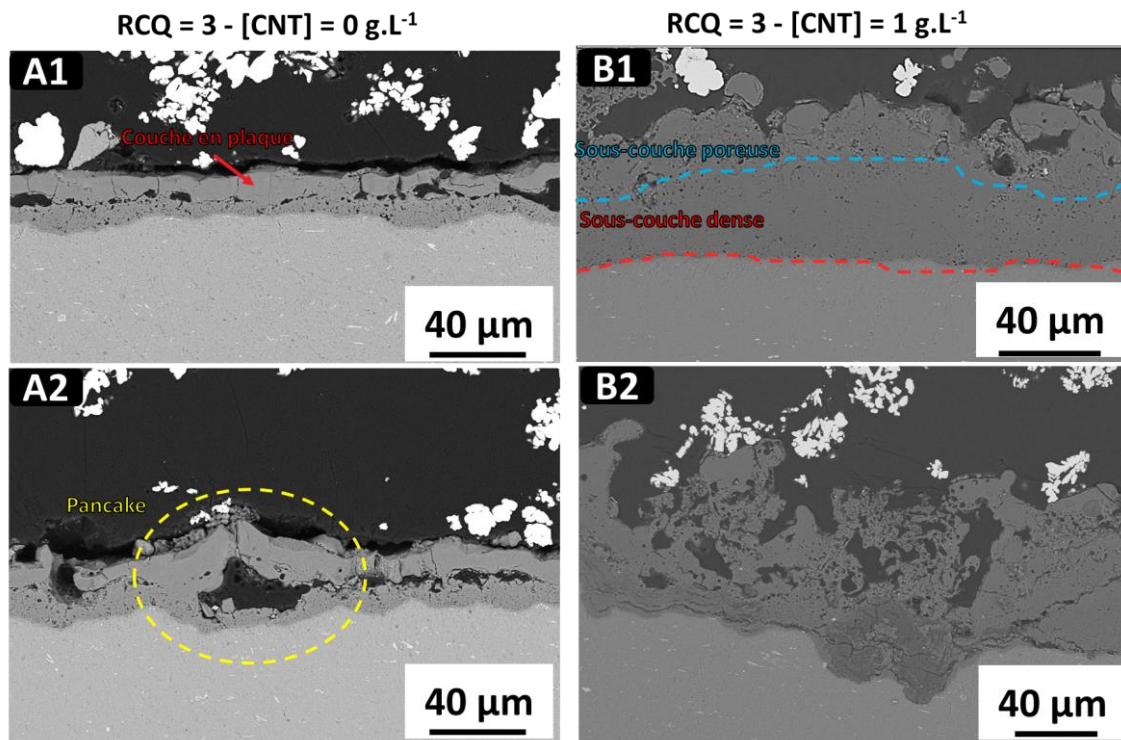


Figure IV.11. Micrographies en vue transverse des couches PEO des échantillons traités (A) sans et (B) avec 1 g.L^{-1} de CNTs pour un $\text{RCQ} = 3$.

Dans le cas spécifique du $\text{RCQ} = 6$, la figure IV.12 dévoile que la morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'échantillon traité sans CNTs est typique des couches générées en régime « d'arc » avec une couche en plaque à l'extérieur et une fine couche micro-poreuse en contact avec le substrat d'aluminium (fig.IV.12.A). Cependant la cohésion de la couche semble moins bonne que pour les autres échantillons traités sous régime « d'arc » ($\text{RCQ} = 1,5$ et 3) et les pores séparant la couche en plaque de la couche micro-poreuse sont plus larges. En ce qui concerne l'échantillon traité avec CNTs, la morphologie de la couche est très chaotique (fig.IV.12.B1). Comme mentionné dans la description de l'aspect macroscopique des échantillons, des sections de la couche PEO se sont totalement décrochées du substrat laissant des zones sans oxyde en surface du métal (fig.IV.12.B2). Même dans les zones où la couche PEO subsiste sur le substrat, de nombreuses fissures et défauts sont observés, mettant en évidence la fragilisation importante de la couche d'oxyde.

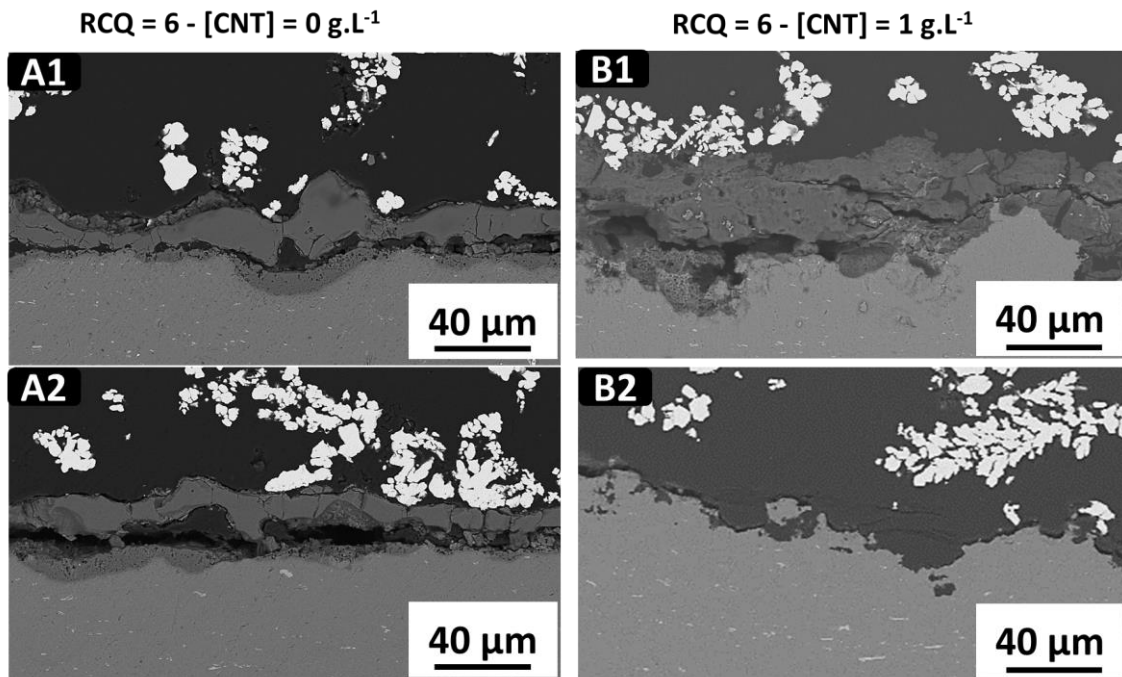


Figure IV.12. Micrographies en vue transverse des couches PEO des échantillons traités sans (A) et (B) avec 1 g.L^{-1} de CNTs pour un $RCQ = 6$.

Il apparaît dans cette section que la présence de CNTs affecte de manière plus importante la morphologie des couches générées pour des RCQ élevés. En effet, pour des $RCQ < 1$ la présence de CNTs conserve la morphologie de manière générale mais entraîne tout de même une légère augmentation de l'épaisseur apparente mais aussi de la porosité des couches. En revanche, pour des $RCQ > 1$ la morphologie de la couche PEO formée en présence de CNTs est radicalement différente de celle générée en régime « d'arc » sans CNTs. Ainsi, il apparaît que la présence de CNTs permet d'atteindre des morphologies se rapprochant de celles observées pour des traitements en régime « soft » alors que les conditions électriques sont celles du régime « d'arc » et qu'aucun signe de transition vers le régime « soft » n'est observé pendant le traitement.

IV.3.2.b Étude de la surface externe

En complément des micrographies en vue transverse, la surface externe des échantillons a elle aussi été caractérisée par microscopie électronique à balayage. En effet, l'étude de la surface externe permet de préciser la morphologie des couches mais également d'observer la présence et répartition de CNTs sur la surface et dans les pores ouverts.

Pour un $RCQ = 0,6$, comme présumé par l'apparence hétérogène en motif « peau de léopard » de la couche (fig.IV.7), la morphologie de surface consiste en une juxtaposition de régions circulaires (spots) à la morphologie de type nodulaire/spongieuse caractéristique des traitements sous régime « soft » entourés par une couche peu épaisse présentant des pancakes et une morphologie plus communément observée pour des traitements courts ou sous régime « d'arc » (fig.IV.13.A0 à D0). La délimitation entre les zones est marquée par de nombreuses et larges crevasses

comme illustré par la figure IV.13.D0. Pour l'échantillon traité avec CNTs cette fois, beaucoup de similitudes sont observées : la même juxtaposition de spots nodulaires et une périphérie plus régulière avec quelques pancakes apparaissent (fig.IV.13.A1 à D1). Cependant dans les spots, les fissures et crevasses sont plus larges et piègent d'importantes quantités de CNTs comme l'illustrent les figures IV.13.C1 et D1. Une étude approfondie de la partie moins épaisse est décrite dans la sections suivante.

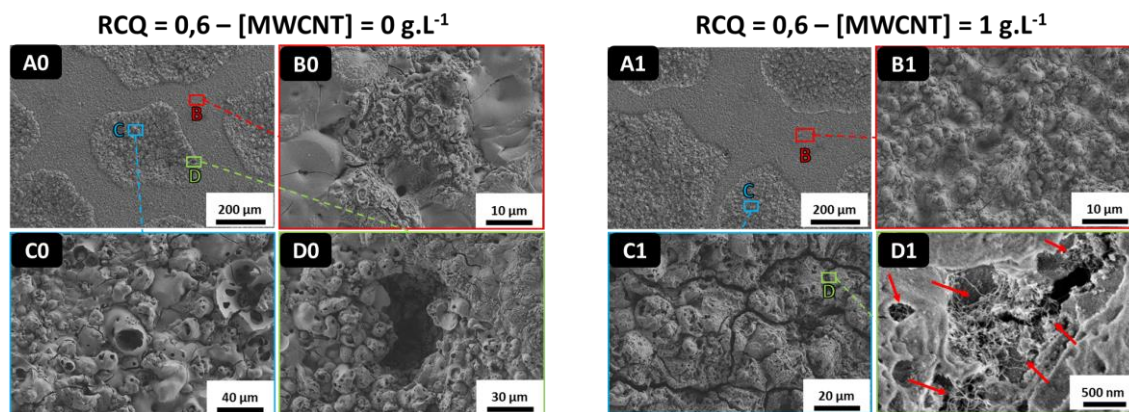


Figure IV.13. Micrographies de la surface externe de la couche PEO des échantillons traités avec un RCQ = 0,6 (A0 à D0) sans et (A1 à D1) avec CNTs.

Pour un RCQ = 0,9, sans CNTs, la morphologie admet elle aussi une juxtaposition de zones comprenant des structures de type pancake et des zones à la structure nodulaire/spongieuse (fig.IV.14.A0 à D0). Cependant, contrairement aux échantillons précédemment décrits (RCQ = 0,6), la démarcation entre les deux types de morphologies est bien moins marquée (fig.IV.14.A0) et les régions présentant une morphologie de type nodulaire sont beaucoup moins présentes et correspondent aux quelques rares spots observés dans la zone centrale de l'échantillon (fig.IV.7). En revanche, pour l'échantillon traité avec CNTs, trois types de morphologies se juxtaposent sur l'échantillon. En effet, en plus de régions à la structure en pancake (fig.IV.14.C1) et de zones à la structure nodulaire (fig.IV.14.B1), de larges protrusions comprenant de grandes fissures/crevasses sont réparties sur la surface de l'échantillon (fig.IV.14 D1). Aussi, les signaux de tensions relatifs à cet échantillon mettent en avant une chute de tension caractéristique d'une transition vers le régime « soft » après 800 s de traitement. A cet effet, la majorité de la surface est constituée de structures nodulaires/spongieuses caractéristiques des couches PEO générées en régime « soft » alors que les deux autres types de morphologies observées sont ponctuellement dispersées sur la partie centrale de l'échantillon. Finalement, en ce qui concerne la répartition des CNTs, les zones les plus riches sont les protrusions précédemment décrites qui abritent de larges quantités de CNTs dans les grandes fissures alors que les zones les plus pauvres en CNTs sont les régions présentant une structure en pancakes.

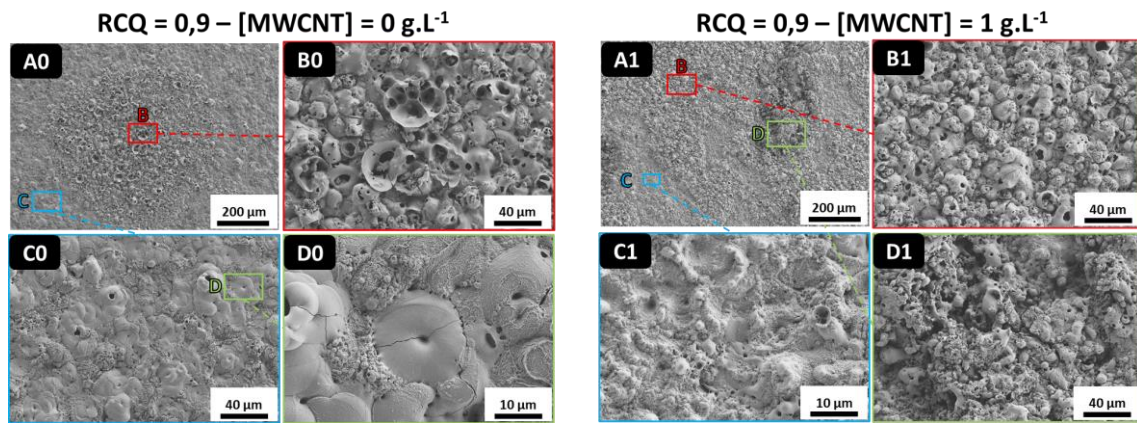


Figure IV.14. Micrographies de la surface externe de la couche PEO des échantillons traités avec un $RCQ = 0,9$ (A0 à D0) sans et (A1 à D1) avec CNTs.

Comme déjà indiqué lors de l'étude en vue transverse des couches PEO, les changements morphologiques apportés par l'ajout de CNTs sont bien plus marqués pour des $RCQ > 1$. En effet, la morphologie des échantillons traités sous régime « d'arc » ($RCQ = 1,5, 3$ et 6) sans CNTs est très similaire et comprend un agencement de structure en pancake sur toute la surface de ces échantillons (fig.IV.15.A0 à D0, fig.IV.16.A0 à D0 et fig.IV.17.A0 à D0). En revanche, pour les échantillons traités avec CNTs, la surface est de plus en plus irrégulière à mesure que le RCQ augmente et présente différentes caractéristiques morphologiques. En effet, pour les échantillons traités avec CNTs à un $RCQ = 1,5$ ou 3 , quelques étroites régions présentent des structures en pancake (fig.IV.15.B1 et fig.IV.16.B1) mais la majorité de la surface présente une structure nodulaire avec de nombreux pores ouverts et fissures (fig.IV.15.C1 et fig.IV.16.C1). D'importantes quantités de CNTs recouvrent la surface, notamment à l'intérieur des pores et fissures susmentionnées (fig.IV.15.D1 et fig.IV.16.D1) alors que dans les régions où apparaissent des pancakes, la présence de CNTs se fait plus rare.

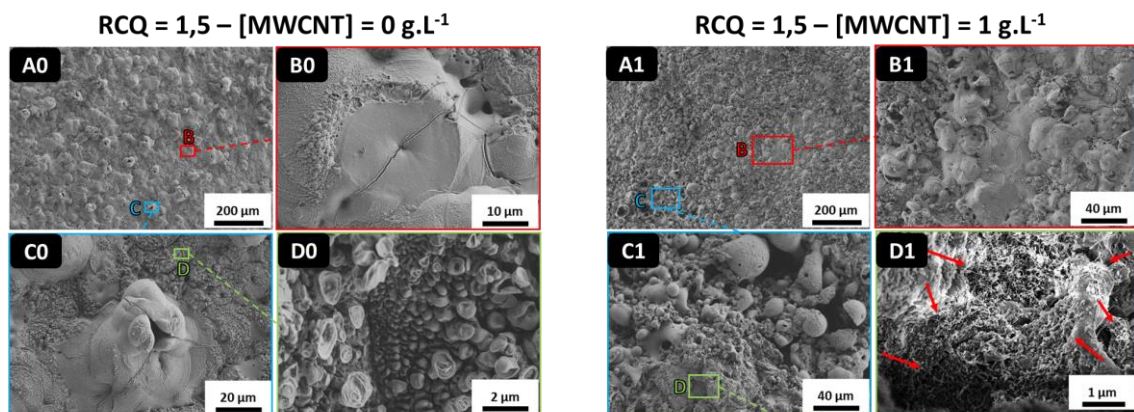


Figure IV.15. Micrographies de la surface externe de la couche PEO des échantillons traités avec un $RCQ = 1,5$ (A0 à D0) sans et (A1 à D1) avec CNTs.

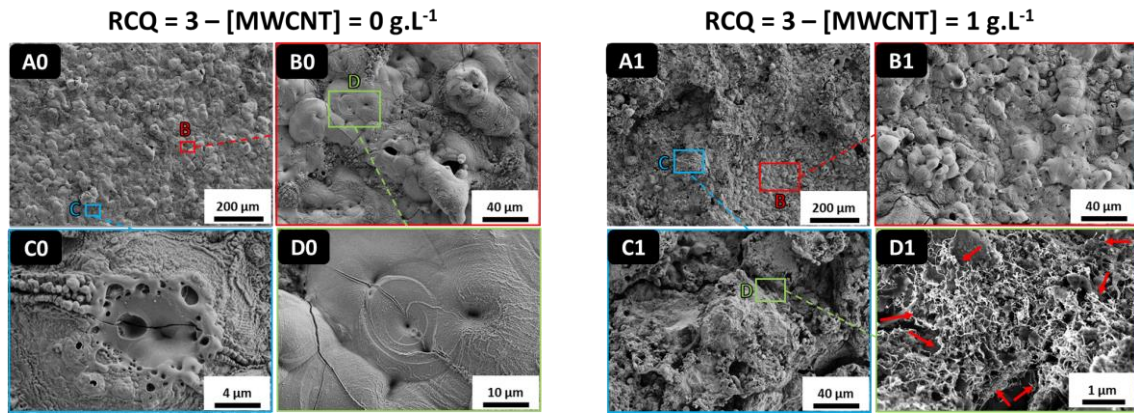


Figure IV.16. Micrographies de la surface externe de la couche PEO des échantillons traités avec un RCQ = 3 (A0 à D0) sans et (A1 à D1) avec CNTs.

Pour l'échantillon traité avec CNTs à un RCQ = 6, la surface présente un aspect très distinct du reste des échantillons. En effet, l'apparence de l'échantillon est totalement noire (à l'exception des zones où la couche s'est arrachée) parce qu'un épais amas de CNTs recouvre toute la surface de l'échantillon. Comme l'illustrent les figures IV.17.A1 à D1, des structures en nid d'abeille sont observées, laissant apparaître de très larges pores (jusqu'à 200 μm de diamètre) et un enchevêtrement de CNTs tapisse l'intégralité de la partie externe et interne de ces structures.

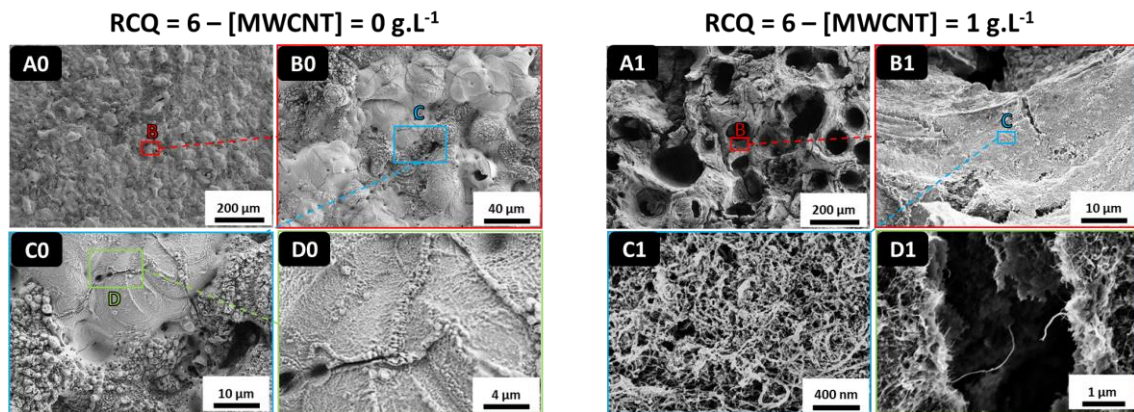


Figure IV.17. Micrographies de la surface externe de la couche PEO des échantillons traités avec un RCQ = 6 (A0 à D0) sans et (A1 à D1) avec CNTs.

En plus de révéler l'impact des CNTs sur la morphologie des couches, ces observations permettent d'alimenter la discussion sur l'effet du RCQ sur l'incorporation des particules. En effet, il apparaît que les échantillons traités avec CNTs pour des RCQ élevés présentent de plus grandes proportions de CNTs au prix d'une couche très irrégulière et même fragilisée par la présence de larges porosités et de nombreuses fissures. A l'inverse, pour des RCQ plus faibles, la morphologie des couches formées avec CNTs est moins modifiée mais l'incorporation des particules semble moins grande. Ces observations rentrent en accord avec le modèle d'électrophorèse en cela que pour des RCQ plus grands, l'afflux de CNTs vers l'échantillon est plus important et cela semble mener à une plus forte incorporation de CNTs dans les couches formées.

IV.3.3 Étude approfondie de l'incorporation des CNTs dans la couche PEO

IV.3.3.a Microscopie en transmission d'une lame FIB

Afin d'approfondir l'étude de l'incorporation des CNTs dans les couches PEO, une lame FIB a été découpée et analysée par microscopie en transmission. En effet, comme mentionné au chapitre III (section III.3.3), des CNTs pontant sont observés au niveau des fissures de la couche PEO et contrairement aux CNTs tapissant la surface ou l'intérieur des pores, ces derniers semblent enrobés dans l'oxyde. A cet effet, une zone suffisamment régulière et peu poreuse est nécessaire à la découpe d'une lame mince FIB. C'est pourquoi l'échantillon traité avec CNTs pour un RCQ = 0,6 a été choisi pour la confection de cette lame FIB. En effet, cet échantillon présente des CNTs dans les étroites fissures situées dans les zones plus régulières comprenant des structures en pancake comme l'illustre la figure IV.18.

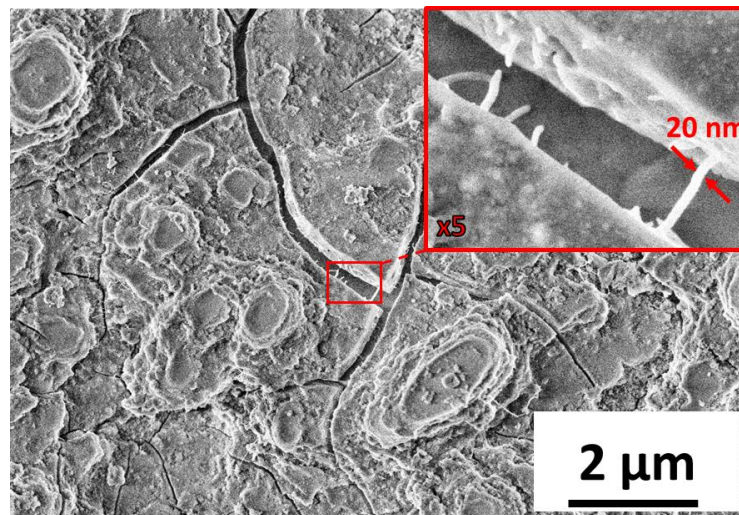


Figure IV.18. Micrographie de la surface de l'échantillon traité avec CNTs pour un RCQ = 0,6 montrant des CNTs pontant au niveau des fissures. Cette zone a servi à générer une lame FIB.

Ainsi, une lame mince FIB a été prélevée dans cette zone puis caractérisée par microscopie en transmission. La lame a été prélevée dans une zone où l'oxyde est très peu épais et elle s'étend par conséquent jusqu'au substrat d'aluminium, ce qui aide à assurer l'intégrité structurale de la lame. La figure IV.19 dévoile la cartographie élémentaire de la lame FIB montrant la superposition de quatre couches : en bas le substrat d'aluminium (zone 1), surmonté par une couche d'oxyde d'aluminium (zone 2), elle-même surmontée d'une fine couche de mélange d'oxyde de silicium et d'aluminium (zone 3) et finalement une ultime couche de platine nécessaire à la fabrication et à la micro-manipulation de la lame mince FIB.

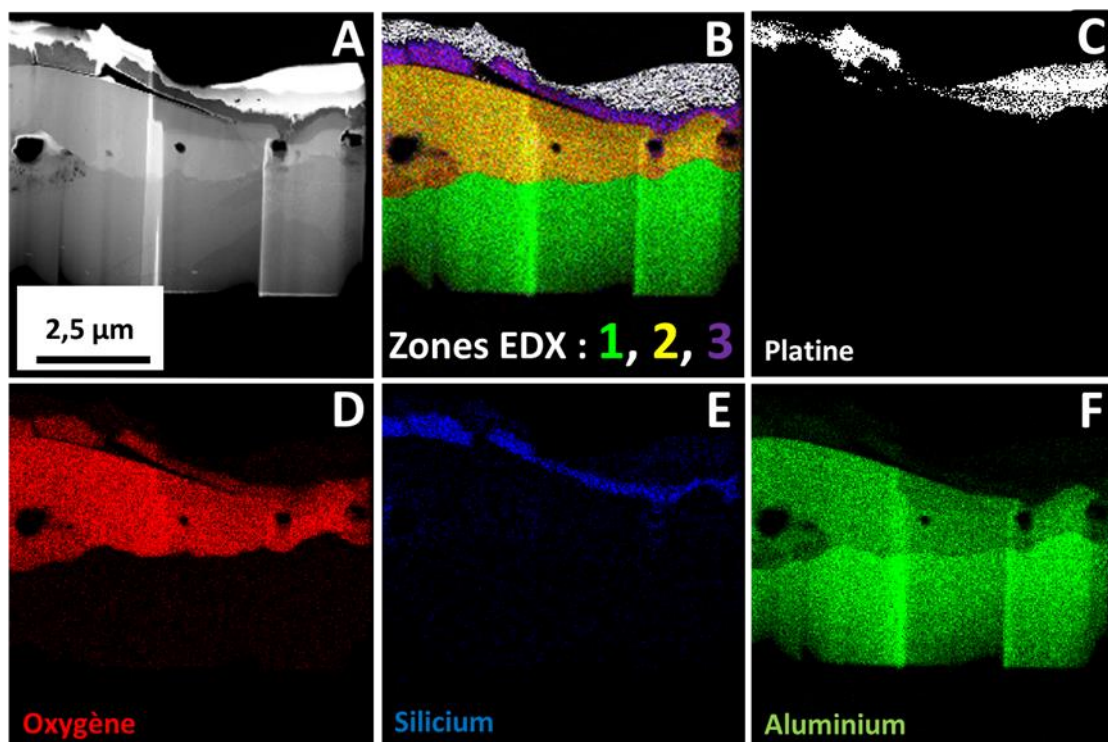


Figure IV.19. (A) Micrographie MET en champ sombre de la lame mince FIB et (B à F) cartographies élémentaires par analyse EDX dévoilant les différentes couches de la lame mince FIB.

Le tableau IV.2 donne la composition élémentaire des trois zones susmentionnées et il apparaît que la couche en extrême surface est très majoritairement constituée d'oxyde de silicium résultant de la réaction du silicate présent dans l'électrolyte pendant le traitement PEO.

Tableau IV.2. Composition élémentaire des différentes zones indiquées dans la figure IV.19.B.

Zone EDX	Oxygène	Aluminium	Silicium
1	2,3 % at	97,7 % at	0,0 % at
2	56,2 % at	43,5 % at	0,3 % at
3	54,6 % at	2,4 % at	42,9 % at

Qui plus est, l'analyse par diffraction des électrons révèle que la zone 2 correspond à un oxyde d'aluminium de structure cubique (alumine η) alors que la zone 3 correspond à un oxyde de silicium et d'aluminium amorphe (fig.IV.20). Aucun CNTs n'ont pu être détectés dans l'oxyde d'aluminium cristallin. En revanche, dans la couche superficielle d'oxyde amorphe, les images révèlent des structures en forme de nanotubes ressortant de l'oxyde, similairement à celles observées au MEB (fig.IV.20 encadré A). Malheureusement, la couche de platine déposée en extrême surface nécessaire à la génération de la lame mince FIB occulte ces nanostructures. Deux spectres EDX ont été effectués : un au niveau de l'oxyde amorphe (B) et un au niveau de la structure aux dimensions de nanotube (A). Le premier met en avant la présence d'une multitude d'éléments : O, Si, Al, K, Ca, Pt, C alors que le spectre effectué

au niveau du nanotube indique principalement la présence de platine et de carbone. Il n'a malheureusement pas été possible d'approfondir l'étude de ces nanotubes à cause du platine les recouvrant .

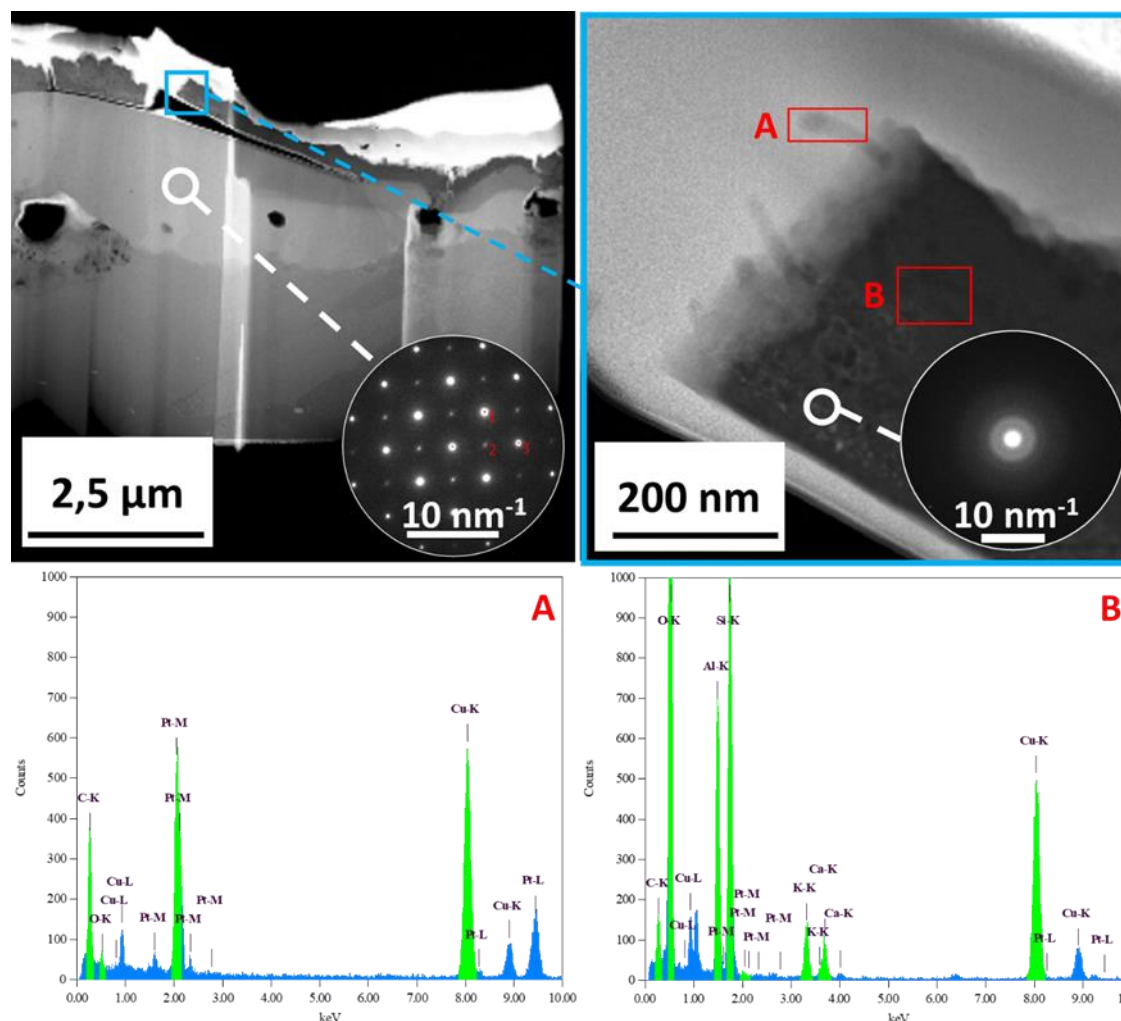


Figure IV.20. Micrographies MET en champ sombre et diffractogrammes des zones 2 et 3. Spectres EDX des localisés en A et B renseignés par des rectangles rouges.

Cette étude illustre la difficulté à finement caractériser l'incorporation des CNTs dans la couche d'oxyde PEO, tant par la difficulté à détecter et quantifier avec une grande fiabilité l'élément carbone mais également à cause de la nature poreuse et irrégulière des couches qui limite fortement la possibilité de générer des lames minces FIB sur la majorité des échantillons. Il en ressort à nouveau que les CNTs semblent majoritairement présents dans les régions comprenant d'autres éléments de l'électrolyte, ce qui appuie le mécanisme proposé au chapitre précédent et l'intérêt de cartographier la distribution de ces éléments à travers la couche afin de représenter les zones préférentielles d'incorporation des CNTs.

IV.3.3.b Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman des échantillons permet d'évaluer comparativement, l'intensité du signal collecté sur différentes zones des échantillons et de confirmer la présence des pics caractéristiques des CNTs, attestant de leur

présence à la surface de ces derniers. Le signal Raman des différents échantillons est présenté sur la figure IV.21 avec une indication quant au type de zone sondé pour les différents échantillons. Il apparaît que les pics les plus prononcés, D, G et 2D apparaissent systématiquement sur tous les échantillons indépendamment du régime électrique. En revanche, l'intensité brute des pics et plus précisément le rapport signal/bruit, permet une première évaluation de la concentration en CNTs des différentes zones : les paramètres d'acquisition étant maintenus constants, les zones très pauvres en CNTs vont fournir un rapport signal/bruit inférieur aux zones plus riches en CNTs.

Pour un RCQ = 0,6, il apparaît que le signal des CNTs est systématiquement détecté dans les « spots » à la morphologie nodulaire alors que dans les régions où la couche est moins épaisse et admet une structure en « pancake », le signal des CNTs est moins fréquemment observé (fig.IV.21.A). Une observation similaire est faite pour l'échantillon traité avec un RCQ = 0,9 : dans les régions contenant des « pancakes », le signal des CNTs est moins intense que dans les régions à structure nodulaire. Pour les échantillons traités avec un RCQ > 1, le signal des CNTs est le plus intense au niveau des larges fissures et pores ouverts, là où la couche PEO est la plus irrégulière et défectueuse alors que dans les régions comportant des « pancakes » le signal est très faible, voire inexistant (fig.IV.21.B et C). Finalement pour l'échantillon traité avec un RCQ = 6, le signal est très intense sur toute la surface, à l'exception des régions où la couche s'est délaminée (fig.IV.21.D).

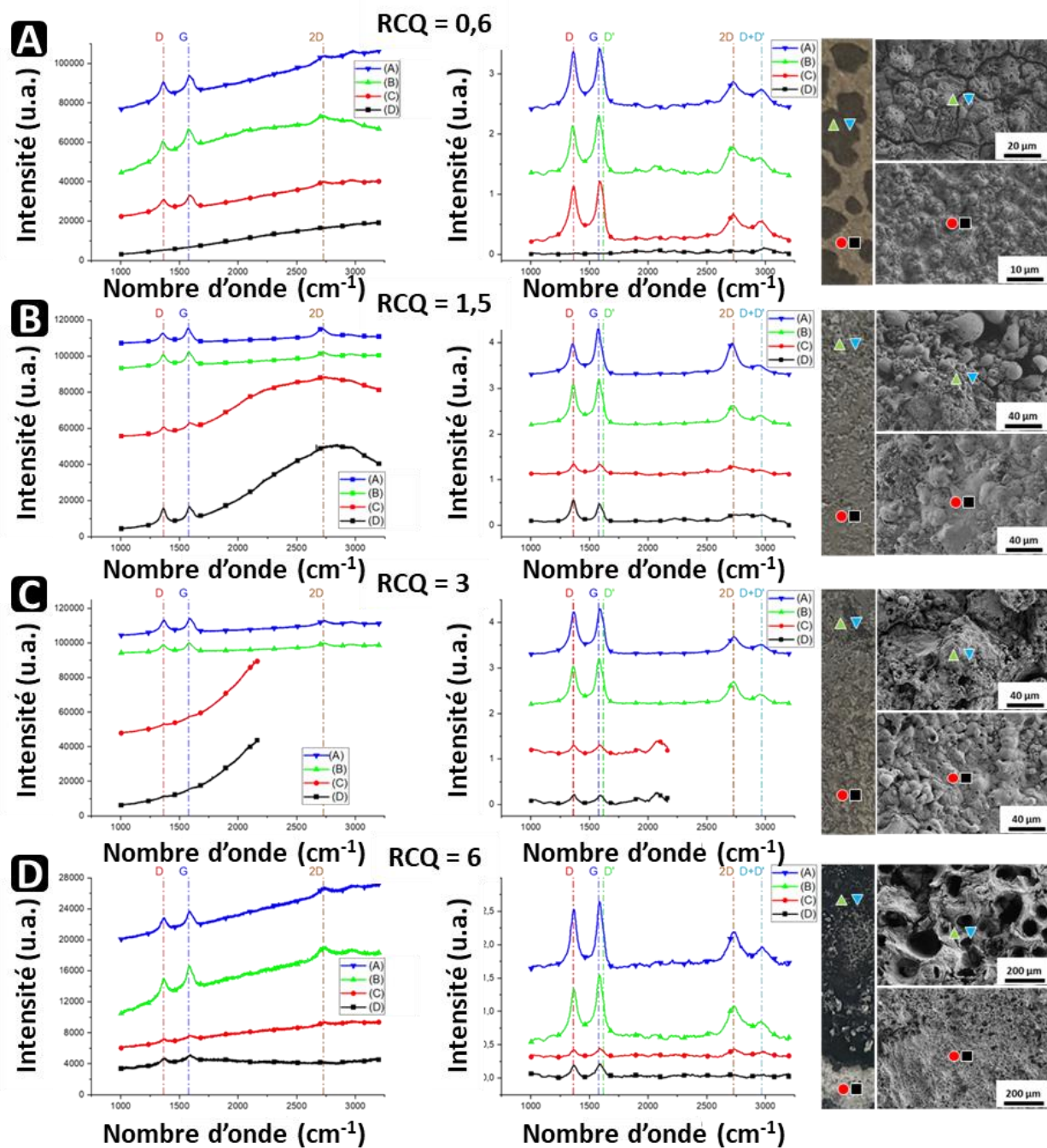


Figure IV.21. Spectres Raman (excitation 458 nm) représentatifs des différentes zones sur chaque échantillon traité avec CNTs pour les différents RCQ. Signal brut, signal après correction de ligne de base et lissage et enfin indication quant à la zone concernée pour chaque spectre du point de vue macroscopique et microscopique.

Aussi, l'intégrité des CNTs et l'introduction de défauts peut être évaluée comparativement aux spectres issus de la poudre de CNTs initiale. En effet, comme l'illustre la figure IV.22, les spectres collectés sur les échantillons peuvent être classifiés dans 2 catégories : les spectres ne révélant aucune différence par rapport à celui de la poudre initiale et les spectres où le rapport d'intensité I_D/I_G a significativement augmenté, accompagné d'une augmentation de l'intensité de la bande D' (à 1620 cm^{-1}) qui épaule le pic G. Ces deux changements sont indicateurs d'une augmentation importante de la quantité de défauts dans les CNTs, ce qui implique que les deux catégories

correspondent d'une part aux CNTs incorporés sans introduction de défauts et d'autre part aux CNTs ayant subi d'importantes dégradations au cours de leur incorporation. Il ne semble pas exister de tendance claire reliant la localisation des CNTs et la catégorie à laquelle appartient leur spectre Raman. Ainsi, sur toute la surface des échantillons, les deux types de spectres Raman sont observés. Cette observation reste en accord avec le schéma de mécanisme d'incorporation proposé au chapitre III (section III.4) et confirme que, indépendamment des conditions électriques employées, l'incorporation des CNTs engendre un endommagement important d'une partie des CNTs incorporés.

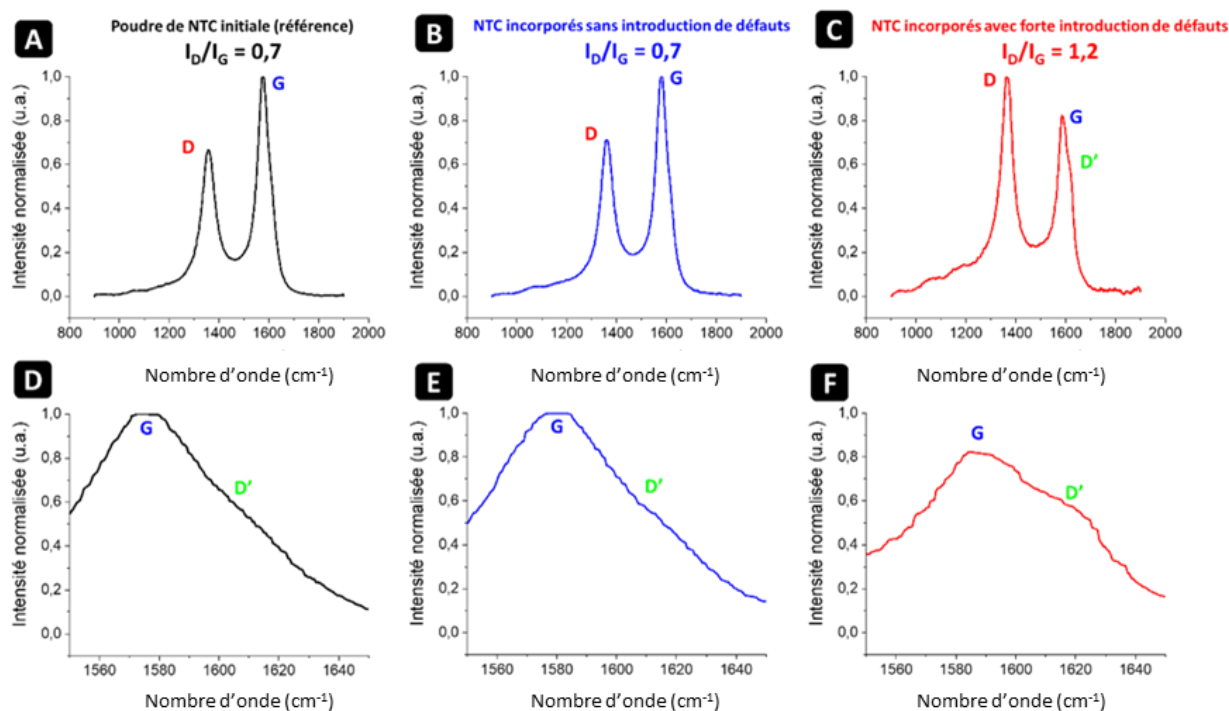


Figure IV.22. Comparaison du spectre Raman (excitation 458 nm) de la poudre de CNTs (référence : A et D) et des spectres acquis sur les échantillons après traitement PEO mettant en avant deux catégories : les CNTs incorporés sans introduction de défauts (B et E) et les CNTs incorporés avec une forte introduction de défauts (C et F).

IV.4 Discussion

L'étude de l'incorporation des CNTs dans les couches PEO générées sous différents régimes électriques révèle que le rapport de quantité de charge (RCQ) joue un rôle important à la fois sur la morphologie des couches formées mais également sur l'incorporation des CNTs. En effet, le déplacement par électrophorèse des particules dispersées dans l'électrolyte pendant le traitement est largement affecté par le RCQ. Ainsi, l'afflux de particule vers l'échantillon est d'autant plus grand que le RCQ est élevé, ce qui résulte en l'incorporation de plus grandes quantités de CNTs. Il est difficile cependant d'établir une quantification de l'afflux de particules vers l'échantillon car en plus de l'électrophorèse, des mécanismes en faveur et en défaveur de l'incorporation de particules sont eux aussi affectés par les changements de régime électrique. Plus précisément, le régime de micro-décharges et la génération de bulles de

gaz sont affectés par le régime électrique et contribuent fortement à favoriser ou inhiber l'incorporation des CNTs. Ainsi, l'électrophorèse joue un rôle important dans l'afflux de particules vers l'échantillon mais ne suffit pas à expliquer les différences dans l'incorporation des CNTs pour les différentes conditions électriques.

Aussi, concernant les mécanismes d'incorporation, ces résultats appuient le mécanisme proposé au chapitre III (section III.4). En effet, indépendamment des conditions électriques, les CNTs sont préférentiellement observés dans les régions de la couche comprenant de larges fissures et/ou pores où l'électrolyte peut efficacement s'infiltrer et apporter d'importantes quantités de CNTs. Ces derniers se retrouvent principalement sous deux formes : tapissant les parois des pores et des fissures ou piégés dans une matrice solide d'oxyde. Pour ces derniers, il est difficile de les caractériser finement car les méthodes d'étude mises en jeu (FIB+TEM) ne sont pas vraiment appropriées à l'étude de couches poreuses et ce qui limite les possibilités de réalisation de lames FIB. Il en ressort néanmoins que les CNTs sont piégés dans un oxyde mixte résultant de l'incorporation réactive des silicates dans la couche PEO générant une couche superficielle amorphe. Une fois de plus, cette observation permet de mettre en avant que la présence des CNTs est étroitement liée à celle des autres éléments provenant de l'électrolyte comme avancé au chapitre III (section III.4).

Finalement, indépendamment des conditions électriques, l'incorporation des CNTs se fait d'une part, sans altération des particules et d'autre part, entraînant un endommagement important de ces derniers comme le reflète les spectres Raman. Cette introduction de défauts n'a pas pu être corrélée à des régions spécifiques sur la surface des échantillons et la spectroscopie micro-Raman n'est pas adaptée à une étude approfondie dans le contexte de cette étude. En effet il serait possible d'obtenir de meilleures informations en menant l'étude dans un MEB équipé d'un système d'analyse par spectroscopie Raman in-situ [Will2014].

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'analyse des échantillons traités sans et avec CNTs sous différents RCQ a permis de préciser à la fois l'impact des conditions électriques sur l'incorporation des CNTs et l'impact des CNTs sur la morphologie des couches sous différents régimes électriques. En effet, dans un premier temps pour les traitements avec un $RCQ < 1$, la présence de CNTs dispersés dans l'électrolyte mène à l'apparition du régime « soft » plus rapidement. Pour un $RCQ = 0,6$, cette différence est distinctement observable sur les signaux de tension anodique et pour un $RCQ = 0,9$, l'échantillon traité sans CNTs ne passe pas en régime « soft » pendant les 20 minutes de traitement alors que l'échantillon traité avec CNTs présente une transition après 800 s. Cette observation a été étudiée plus en détail dans la section IV. Du point de vue de la morphologie, la présence de CNTs augmente légèrement la porosité des couches mais la morphologie reste globalement inchangée. Dans un second temps, pour un $RCQ > 1$, c'est-à-dire sous régime dit « d'arc », les signaux électriques sont relativement peu affectés par la présence de CNTs mais la morphologie des couches PEO générées est radicalement modifiée par la présence de CNTs. En effet, les structures en pancakes communément observées pour les échantillons PEO traités sous régime « d'arc » tendent à disparaître par ajout de

CNTs au profit d'une morphologie nodulaire comprenant de larges pores et fissures. Ainsi, bien que l'épaisseur apparente des couches formées en régime « d'arc » avec CNTs soit beaucoup plus importante, ces dernières comprennent de nombreux défauts et une mauvaise cohésion qui mène à un risque de délamination des couches.

Concernant la répartition des CNTs sur la surface, indépendamment des conditions électriques, la distribution des CNTs n'est pas homogène. Des zones d'accumulation préférentielle des CNTs résultent en l'existence de régions totalement tapissées de CNTs juxtaposées à des régions plus pauvres en CNTs. Il apparaît cependant que la distribution des CNTs est étroitement corrélée à la morphologie des couches : les régions de structure nodulaire comprenant de nombreux pores et fissures sont très riches en CNTs piégés dans ces derniers alors que les régions plus régulières à la structure en « pancakes » présentent de plus faibles concentrations en CNTs. Les traitements réalisés avec un $RCQ > 1$ mettent en avant que les changements morphologiques amenés par la présence de CNT sont précisément les zones les plus riches en CNTs (structures nodulaires, fissures etc...).

Finalement, les hypothèses quant aux mécanismes d'incorporation faites au chapitre III sont appuyées par les observations de ce chapitre. En effet, l'incorporation des CNTs est encouragée par un mécanisme d'électrophorèse dont l'importance varie avec les paramètres électriques de traitement. Aussi, les CNTs sont incorporés majoritairement par infiltration de l'électrolyte et la présence de CNTs est étroitement corrélée à la présence d'autres éléments provenant de l'électrolyte. Pour conclure, les CNTs incorporés peuvent être séparés en deux catégories : ceux qui sont incorporés sans introduction de défauts et ceux qui sont significativement endommagés lors de l'incorporation. A ce stade, il n'a pas été possible d'apporter plus de précisions sur cette observation et une technique d'analyse plus appropriée pour approfondir cet aspect serait l'utilisation d'un MEB équipé d'un système de spectroscopie Raman in-situ.

Références du chapitre IV

[Amma2012] M. Ammam, Electrophoretic deposition under modulated electric fields : a review, RSC Advances, 2012, Vol. 2, p. 7633-7646.

[Lee2011] K.M. Lee, K.R. Shin, S. Namgung, B. Yoo, D.H. Shin, Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation, Surface and Coatings Technology, 2011, Vol. 205, p. 3779-3784.

[Lee(2)2011] 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, 2011, Vol. 11, p. 55-59.

[Lu2015] X. Lu, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition, Corrosion Science, 2015, Vol. 101, p. 201-207.

[Mart2017] 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, Applied Surface Science, 2017, Vol. 410, p. 29-41.

[Will2014] G. Wille, X. Bourrat, N. Maubec, A. Lahfid, Raman-in-SEM, a multimodal and multiscale analytical tool: Performance for materials and expertise, Micron, 2014, Vol. 67, p. 50-64.

Chapitre V : Influence des nanotubes de carbone sur les traitements en régime « soft »

Dans les précédents chapitres, les différents traitements PEO réalisés en présence de nanotubes de carbones dispersés dans l'électrolyte ont révélé que la présence de ces particules carbonées pouvait significativement affecter la conduite du procédé, notamment son comportement électrique. Afin de mieux comprendre ces effets, le présent chapitre a pour but d'étudier en détail l'influence des CNTs sur la réponse électrique du procédé PEO, et plus particulièrement sur la transition vers le régime de traitement dit « soft ». Pour y parvenir, et en plus des caractérisations microstructurales des couches d'oxydes produites, cette étude inclut la caractérisation in-situ du procédé PEO, par le suivi en temps réel des signaux de courant et de tension ainsi que par l'observation minutieuse du comportement des micro-décharges à la surface des échantillons.

V.1 Conditions spécifiques de traitement

Spécifiquement pour les besoins de cette étude, et en plus des généralités expérimentales décrites au chapitre II, les échantillons présentés dans ce chapitre ont été traités sous des conditions électriques favorables à l'apparition du régime de traitement « soft ». Ces conditions spécifiques de traitement sont détaillées dans le tableau V.1. Elles ont consisté à faire varier le rapport des quantités de charge anodique et cathodique tout en maintenant celui-ci en dessous de 1 pour encourager le passage au régime « soft » (0,5 et 0,7), la fréquence du signal de courant (100 et 500 Hz) ainsi que la concentration en CNTs dispersés dans l'électrolyte (de 0 à 2,5 g.L⁻¹). Pour tous ces traitements, l'amplitude du courant anodique est maintenue à 8 A ce qui correspond à une densité de courant anodique de 45 A.dm⁻². La durée de traitement est également fixée à 1800 s (30 min).

Tableau V.1. Conditions de traitement PEO spécifiquement appliquées au cours de l'étude décrite dans le chapitre 5 concernant l'influence des nanotubes de carbones sur le régime de traitement « soft ».

Dénomination	Rapport de charge	Fréquence (Hz)	[CNTs] (g.L ⁻¹)
0 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,5	0,5	100	0
0,5 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,5	0,5	100	0,5
1 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,5	0,5	100	1
1,5 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,5	0,5	100	1,5
2 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,5	0,5	100	2
2,5 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,5	0,5	100	2,5
0 g.L ⁻¹ 500 Hz 0,5	0,5	500	0
1 g.L ⁻¹ 500 Hz 0,5	0,5	500	1
2 g.L ⁻¹ 500 Hz 0,5	0,5	500	2
0 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,7	0,7	100	0
1 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,7	0,7	100	1
2 g.L ⁻¹ 100 Hz 0,7	0,7	100	2
0 g.L ⁻¹ 500 Hz 0,7	0,7	500	0
1 g.L ⁻¹ 500 Hz 0,7	0,7	500	1
2 g.L ⁻¹ 500 Hz 0,7	0,7	500	2

V.2 Caractérisation in-situ

V.2.1 Suivi de la tension pendant le traitement

L'évolution de la valeur maximale de la tension anodique en fonction du temps de traitement est donnée à la figure V.1 pour les différentes conditions opératoires mise en œuvre. De manière générale, au cours des premières secondes de traitement, l'augmentation brusque et importante de la tension correspond à la croissance d'une fine couche barrière d'alumine en l'absence de micro-décharges. Puis, lorsque la tension de claquage diélectrique de cette fine couche isolante est atteinte, les micro-décharges apparaissent à la surface de l'échantillon et l'augmentation de la tension se réduit soudainement marquant une rupture de pente très nette sur les courbes de la figure V.1. En outre, ces courbes montrent que l'augmentation de la concentration en CNTs dans le bain électrolytique conduit à une augmentation plus modérée de la tension de pré-claquage et également à une diminution de la valeur de la tension de claquage diélectrique. Ceci est particulièrement évident pour les figures V.1.B, C et D qui détaillent l'évolution de la tension au cours des 30 premières secondes de traitement.

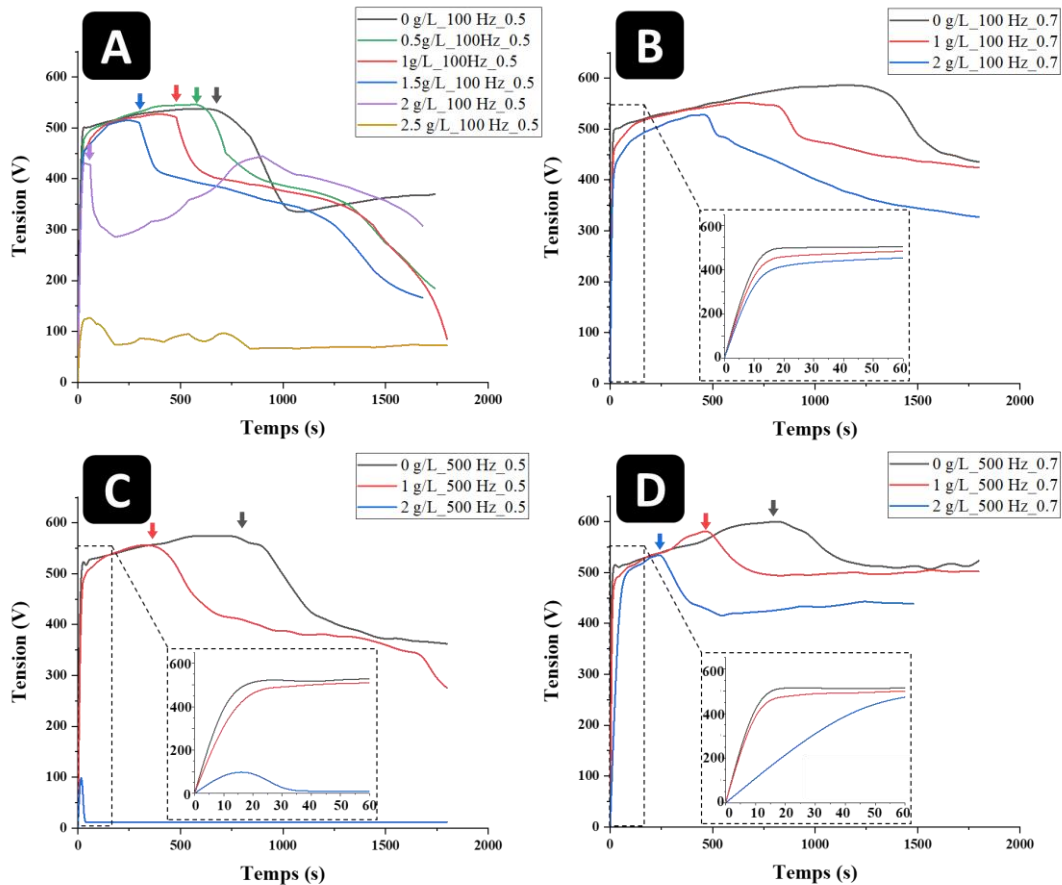


Figure V.1. Évolution de la valeur maximale de la tension anodique en fonction du temps de traitement PEO pour les différentes conditions opératoires mises en œuvre et détaillées au tableau V.1.

Après l'apparition des micro-décharges à la surface des échantillons, la tension anodique croît modérément avec le temps de traitement puis, à un certain moment dépendant des conditions opératoires, elle chute brusquement (mis en évidence par des flèches sur la figure V.1). Cette chute de tension, qui est par ailleurs concomitante avec l'atténuation de l'émission sonore provenant de la cuve de traitement, est associée au passage du régime « d'arc » au régime « soft » tel que cela est décrit dans la revue bibliographique du chapitre I. Il apparaît clairement à la figure V.1 que la transition vers le régime « soft » a lieu d'autant plus tôt que la concentration en CNTs est élevée. A titre d'exemple, elle se produit après 720 s pour un traitement PEO sans CNTs alors qu'elle n'a lieu qu'après 300 s pour un traitement réalisé avec 1,5 g.L⁻¹ de CNTs sur la figure V.1.A. En outre, et en plus d'apparaître de façon plus précoce, la durée d'établissement de ce régime « soft » (différence entre le temps où se produit la chute de tension et le temps où elle se restabilise à une valeur inférieure) est également plus courte en présence de CNTs dispersés dans l'électrolyte. En effet, sans CNTs, la tension chute de 540 V à 330 V en 380 s alors qu'avec 1,5 g.L⁻¹ de CNTs, la tension chute de 500 V à 400 V en seulement 60 s sur la figure V.1.A. Remarquons également que la chute de tension est plus faible lors de l'établissement du régime « soft » lorsque les traitements PEO sont réalisés en présence de CNTs.

Enfin, concernant plus spécifiquement le traitement réalisé avec une concentration élevée de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CNTs, la tension n'a jamais dépassé 150 V pendant toute la durée du traitement et aucune émission sonore n'a été perçue pendant cette durée. En outre, à l'issue du traitement, la figure V.5 montre que l'échantillon produit sous cette condition particulière a conservé un aspect métallique. Au vu de ces différentes observations, et bien que l'électrolyte soit complètement opaque pour de tels niveaux de concentrations en CNTs, il est suspecté que l'absence d'émission sonore et l'absence d'un revêtement d'oxyde sont autant d'indices indiquant qu'aucune micro-décharge n'est apparue à la surface de l'échantillon et que les mécanismes de croissance propres au procédé PEO n'ont pas pu s'initier.

D'une part, la figure V.1.B montre que l'augmentation du rapport de charge de $0,5$ à $0,7$ est associée à la fois à une transition vers le régime « soft » plus tardive et à une chute de tension moindre. Par exemple, pour une concentration de 1 g.L^{-1} et une fréquence du courant de 100 Hz , cette transition s'initie après 450 s de traitement pour un rapport de $0,5$ alors qu'il faut attendre 840 s pour un rapport de $0,7$. La chute de tension marquant cette transition est de près de 100 V pour le rapport de $0,5$ et environ 50 V pour le rapport $0,7$. Ces observations quant à l'influence du rapport de charge sur la réponse en tension du procédé PEO sont en bon accord avec les travaux menés par Gebarowski *et al.* [Geba2013].

D'autre part, la figure V.1.D montre qu'une augmentation de la fréquence du courant de 100 à 500 Hz est associée à une transition plus précoce vers le régime « soft ». Par exemple, pour une concentration en CNTs de 1 g.L^{-1} et un rapport de charge de $0,7$, cette transition s'opère après 840 s de traitement à 100 Hz alors qu'elle s'établit plus tôt, après seulement 450 s à 500 Hz .

Notons que, si les conditions opératoires permettant une transition précoce vers le régime « soft » sont réunies, à savoir une concentration en CNTs élevée (2 g.L^{-1}), un rapport de charge faible ($0,5$) et une fréquence élevée (500 Hz), le procédé PEO ne s'initie pas. Comme le montrent la figure V.1.A et la figure V.1.C, cela se manifeste par une tension qui se maintient à des valeurs très faibles (inférieures à 100 V) pendant toute la durée du traitement et un échantillon qui conserve un aspect métallique, sans couche d'oxyde. Ce comportement spécifique est tout à fait similaire à celui décrit précédemment pour l'échantillon traité avec une fréquence certes plus faible à 100 Hz mais avec une concentration en CNTs plus élevée à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Notons par t_{soft} le temps de traitement marquant la transition du régime « d'arc » au régime « soft ». La figure V.2 montre les variations de ce temps en fonction de la concentrations en CNTs et pour les différentes fréquences et rapports de charge testés. Il apparaît très nettement que t_{soft} , décroît linéairement avec la concentration en CNTs. Cette décroissance linéaire montre que le passage dans le régime « soft » est inversement proportionnel à la concentration en CNTs dispersés dans l'électrolyte et met également en évidence l'existence d'une concentration seuil pour laquelle t_{soft} s'annule. Cette concentration seuil dépend des conditions électriques appliquées puisqu'elle est de $2,25 \text{ g.L}^{-1}$ pour le jeu de conditions $100 \text{ Hz} - 0,5$ et de $3,2 \text{ g.L}^{-1}$ pour le jeu $100 \text{ Hz} - 0,7$. Enfin, il s'avère que les traitements effectués à des concentrations supérieures aux concentrations seuil, c'est-à-dire pour des valeurs de t_{soft} extrapolées négatives, correspondent bien aux traitements PEO qui n'ont pas pu s'initier, marqués par des tensions

inférieures à 150 V, l'absence d'émission acoustique et l'absence de revêtement sur l'échantillon. Cette inhibition des mécanismes d'oxydation au cours du procédé PEO est inhabituelle et met particulièrement en exergue l'influence des CNTs dispersés dans l'électrolyte sur la bonne conduite du procédé PEO.

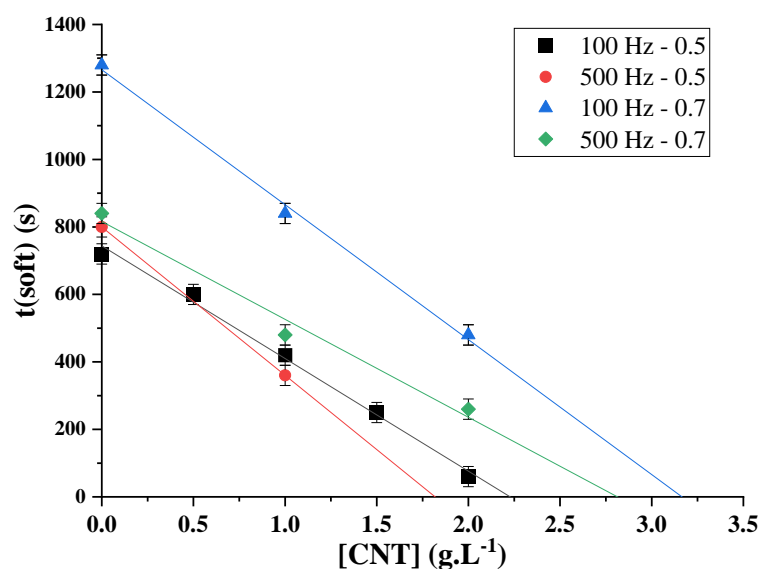


Figure V.2. Variation du temps d'apparition du régime « soft », noté t_{soft} , en fonction de la concentration en CNTs dispersés dans l'électrolyte pour toutes les conditions électriques mises en œuvre.

V.2.2 Étude de la distribution des micro-décharges

Comme cela a été expliqué dans la partie expérimentale, certains échantillons ont été filmés au cours de leur traitement PEO afin de rendre compte du comportement des micro-décharges à leur surface. Il s'agit des échantillons pour lesquels le bain électrolytique transparent ne contenait aucun CNTs. La figure V.3 rend compte de l'évolution de la distribution des micro-décharges à la surface des échantillons traités sous différentes fréquences du courant (100 et 500 Hz) et sous différents rapport de charge (0,5 et 0,7).

Tout d'abord, au cours des premières minutes de traitement, bien avant que la transition vers le régime « soft » n'a lieu, la distribution des micro-décharges reste similaire pour toutes les conditions électriques appliquées. En effet, elles se répartissent aléatoirement sur tout l'échantillon et ne semblent pas stagner en quelques endroits particuliers de sa surface. Autre point commun: la transition vers le régime « soft » qui, certes est décalée pour les différents traitements, est marquée par un changement de comportement des micro-décharges qui perdent leur caractère aléatoire pour s'agencer et persister sous forme d'anneaux lumineux de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres de diamètre. Aussi, les bords de l'échantillon deviennent progressivement plus densément peuplés de micro-décharges, résultat d'une augmentation locale de l'intensité du champ électrique. Cet « effet de pointe » (ou

« effet de bord ») est couramment observé aux arêtes et aux sommets d'échantillons de géométrie rectangulaire traités par le procédé PEO.

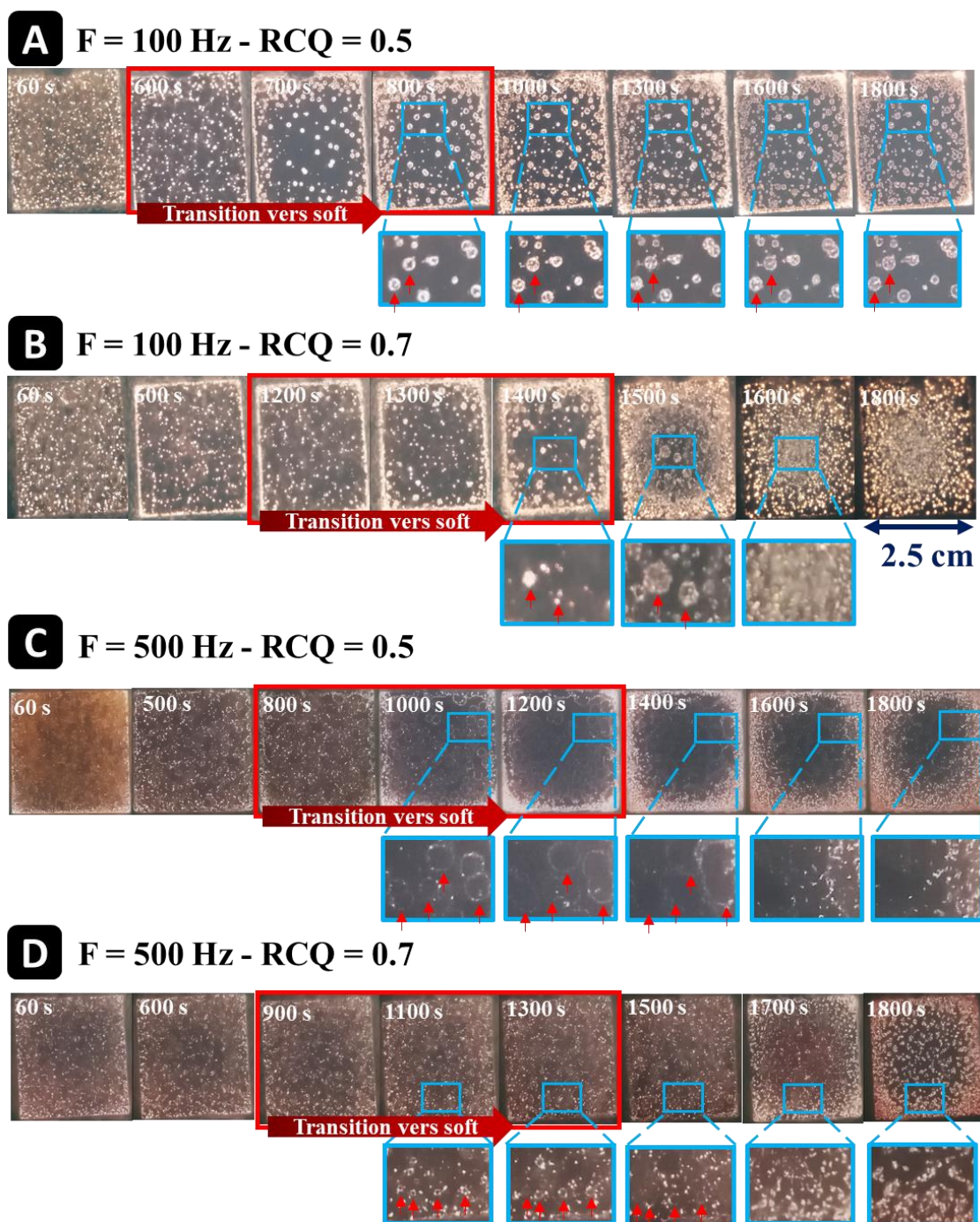


Figure V.3. Photographies de la surface des échantillons à différents temps de traitement PEO, sans introduction de nanotubes de carbones dans l'électrolyte, et selon différentes fréquences du courant et différents rapport de charge : (A) 100 Hz / 0,5 ; (B) 100 Hz / 0,7 ; (C) 500 Hz / 0,5 et (D) 500 Hz / 0,7.

C'est après le passage dans le régime « soft » que les micro-décharges montrent des différences de comportement en fonction des conditions électriques appliquées aux échantillons.

En effet, pour une fréquence du courant de 100 Hz et un RCQ = 0,5, la figure V.3.A montre que la distribution spatiale des micro-décharges aux bord et au centre ne varie pas. Particulièrement au centre, une fois que les anneaux de micro-décharges se sont formés, ils n'évoluent plus jusqu'à la fin du traitement. Les décharges sont donc « stationnaires » au sens où elles se ré-initient répétitivement au sein de ces anneaux de décharges. Pour s'en convaincre, la figure V.4.A propose la superposition des photographies (obtenue après binarisation) de la surface de ce même échantillon prises à un temps $t = 1600$ s et à un temps $t = 1800$ s. L'exacte superposition des anneaux de décharges est alors évidente et confirme leur caractère « stationnaire ». En revanche, en augmentant uniquement le rapport de charge à une valeur de 0,7, et en maintenant la fréquence à 100 Hz, la figure V.3.B montre que les micro-décharges aux bords de l'échantillon progressent vers son centre, à la rencontre des anneaux de décharges qui se développent radialement. Il en résulte une couverture importante et relativement homogène de toute la surface par des micro-décharges aléatoires. Cela est doublement confirmé par la superposition des photographies prises à des temps différents à la figure V.4.B pour laquelle les sites d'apparition des micro-décharges ne coïncident pas. Ce comportement tranche avec celui précédemment observé pour le jeu de condition 100 Hz - 0,5.

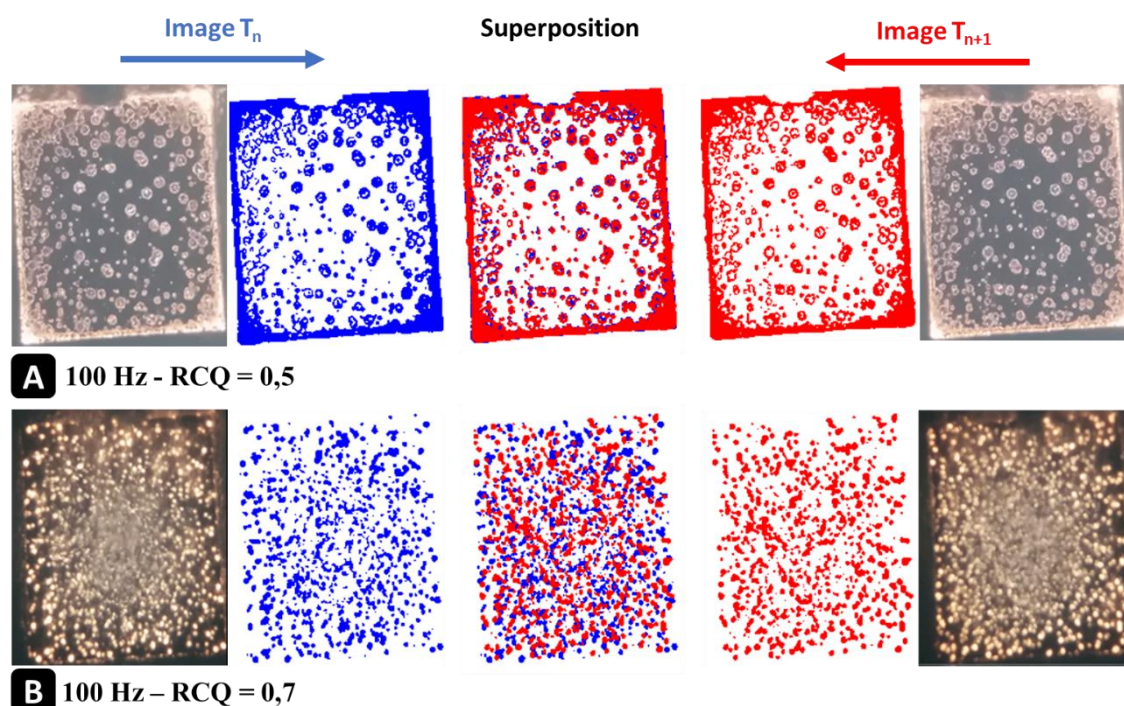


Figure V.4. Superposition après binarisation des photographies de la surface des échantillons prises à des temps de traitement successifs (après le passage au régime « soft ») pour (A) une fréquence de 100 Hz et un rapport de charge de 0,5 à $t = 1600$ s et à $t = 1800$ s, et (B) une fréquence de 100 Hz et un rapport de charge de 0,7 à $t = 1600$ s et à $t = 1800$ s.

De plus, en augmentant cette fois-ci la fréquence à 500 Hz, tout en maintenant le rapport de charge à 0,5, la figure V.3.C montre que la répartition des décharges à la surface de l'échantillon est similaire à celle observée à 100 Hz. Cependant, la durée des avalanches de décharges est réduite d'un facteur 5 à 500 Hz par rapport à 100 Hz, les rendant plus difficile à détecter par l'appareil photo. Il n'en reste pas moins que la transition vers le régime « soft »

s'accompagne par l'apparition localisée d'anneaux de décharges. Sous ces conditions de traitement, après la transition au régime « soft », les anneaux de décharges deviennent de moins en moins intenses et finissent par ne plus être observables sur les images (fig.V.3.C). Aussi, il apparaît qu'à 500 Hz, les concentrations de décharges sur les bords de l'échantillon recouvrent une surface plus importante que pour l'échantillon équivalent à 100 Hz.

Enfin, pour une fréquence à 500 Hz et un rapport de charge à 0,7, la figure V.3.D montre que des observations similaires à celles de l'échantillon traité avec les paramètres 100 Hz - 0,7 peuvent être formulées. A savoir, une couverture plus homogène de la surface traitée par les micro-décharges et un comportement des décharges vis-à-vis de la transition au régime « soft" très similaire.

Ainsi, de toutes ces observations, il apparaît que, par comparaison avec la fréquence du courant, le rapport de charge est le paramètre électrique qui semble être le plus influent sur le comportement des micro-décharges à la surface des échantillons. Un rapport trop faible, de 0,5, induit une persistance très localisée des micro-décharges après la transition vers le régime « soft », alors qu'elles se répartissent de manière plus homogène avec un rapport plus élevé, plus proche de 1.

Bien qu'il ne soit pas possible d'observer les micro-décharges pour les traitements effectués dans les dispersions de CNTs, l'aspect macroscopique, et la morphologies des échantillons générés permet d'établir des parallèles avec les observations décrites ci-précédemment. Aussi, cette évolution de la distribution des décharges informe quant aux mécanismes de formation de l'oxyde et à la formation des différentes phases cristallographiques. Les observations ex-situ de caractérisation des couches font directement écho à ces profils de décharge et la morphologie des couches générées dans des dispersions de CNTs pourront révéler si le comportement des décharges est similaire à celui observés sans CNTs.

V.3 Caractérisation ex-situ des couches PEO

V.3.1 Aspect des échantillons après PEO

La figure V.5 montre les aspects de surface des échantillons obtenus à l'issue des traitements PEO. Premièrement, tous les échantillons traités avec un faible rapport de charge de 0,5, présentent une fragilisation de la couche, localisé à certains endroits de la surface et particulièrement au niveau des bords. Cette fragilisation est d'autant plus prononcée que le traitement est réalisé avec une faible fréquence du courant (100 Hz) et en présence d'une forte concentration en CNTs dispersés dans l'électrolyte. Remarquons que cette fragilisation s'est manifestée dès les premières manipulations de ces échantillons (pendant les phases de nettoyage et de séchage) par un écaillage localisé du revêtement laissant une couche résiduelle voire révélant le métal sous-jacent. Cette dégradation est le signe d'une mauvaise adhérence de l'oxyde sur le substrat métallique. Il est d'ores-et-déjà possible de faire un premier lien entre la présence de ces défauts de surface et le comportement des micro-décharges à la surface des échantillons. En effet, sous ces conditions électriques (100 Hz - 0,5), il a été montré que les décharges s'organisaient sous forme d'anneaux

persistants, lieux où les décharges s'initient et s'éteignent de façon répétée. Par l'accumulation localisée des effets qu'elles génèrent, ce comportement peut être à l'origine d'un endommagement localisé de la couche d'oxyde. Une explication à cette fragilisation peut également tenir au fait que pour un rapport de charge si faible, bien inférieur à 1, l'échantillon est principalement polarisé en tant que cathode et les réactions de réduction des cations hydrogène en dihydrogène peuvent être non négligeables à l'interface entre l'oxyde et le métal, pouvant conduire à la formation de nombreux défauts voire à la délamination de la couche formée.

En dehors de ces zones écaillées, les bords de l'échantillon présentent une teinte homogène alors que la partie centrale présente un aspect hétérogène avec un arrangement de spots circulaires plus sombre, suggérant une incorporation plus importante en CNTs. Cet aspect que l'on pourrait qualifier d'aspect en « peau de léopard » est d'autant plus marqué pour les échantillons traités avec une faible fréquence de courant, 100 Hz, et avec un faible rapport de charge, 0,5. Le parallèle peut être fait avec la répartition des micro-décharges au centre de l'échantillon traité sous ces conditions électriques et sans CNTs et où la présence d'anneaux de décharges stationnaires a été observée (fig.V.4.A). Pour confirmer ce lien, la figure V.6.A propose de comparer la photographie de la surface de l'échantillon après traitement et la photo de la surface de ce même échantillon prise au cours des dernières secondes de traitement (après traitement d'image pour ne faire apparaître que les anneaux de micro-décharges). Il en résulte que ces anneaux de décharges se superposent parfaitement avec les tâches de l'aspect en « peau de léopard » repérées à la surface traitée. Cela prouve que l'origine de ces hétérogénéités de traitement donnant lieu à l'aspect en « peau de léopard » est directement lié au comportement des micro-décharges qui s'organisent en anneaux « stationnaires » à la surface traitées. Cela explique également pourquoi lorsque les micro-décharges se répartissent de manière plus homogène à la surface des échantillons traités avec un rapport de charge plus élevé de 0,7, l'aspect de surface devient également plus homogène (fig.V.5).

La figure V.5 met également en évidence l'influence de la concentrations en CNTs sur l'aspect de surface. En effet, des taches centrales très similaires sont observées avec pour différence leur nombre et leur taille. L'évaluation quantitative du nombre, de la taille et du taux de recouvrement des taches est discuté ci-après et présenté dans la fig.V.6.B. En ce qui concerne l'échantillon traité à 2 g.L^{-1} , il présente de larges régions noires recouvertes d'épais amas de CNTs. Il est important de rappeler que pour de telles concentrations en CNTs, il est compliqué de maintenir une suspension stable et ces amas sont certainement le résultat de la ré-agrégation d'un large nombre de CNTs qui se seraient accumulés sur la surface rugueuse de l'échantillon en cours de traitement.

En comparaison avec la série d'échantillons (100 Hz - 0,5) détaillée ci-précédemment, les échantillons traités à la même fréquence de 100 Hz mais avec un rapport de charge de 0,7 présentent un aspect bien plus homogène à l'échelle macroscopique. Pour l'échantillon traité sans CNTs, bien que la photographie n'en rende pas bien compte, des petites hétérogénéités sont présentes au centre de l'échantillon. Ces dernières sont aussi observées plus clairement pour l'échantillon traité dans 1 g.L^{-1} de CNTs où elles sont plus apparente grâce à un contraste de couleur plus marqué. Pour l'échantillon traité dans 2 g.L^{-1} de CNTs, la couche d'oxyde présente une teinte bien uniforme sur toute la surface mais on retrouve quelques étroites zones noires où se sont accumulés d'importantes quantités de CNTs.

A première vue, ces conditions de traitement sont plus appropriées à la formation d'une couche homogène et présentant une bonne adhérence au substrat métallique.

En ce qui concerne les échantillons traités à une fréquence de 500 Hz, leur aspect général est similaire à leur équivalent traité à 100 Hz : des effets de bords très marqués et des taches centrales sont observées pour un RCQ = 0,5 et, en revanche, pour un RCQ = 0,7, la surface admet une teinte beaucoup plus homogène avec néanmoins de larges amas de CNTs pour l'échantillon traité avec 2 g.L⁻¹.

Finalement, concernant les échantillons pour lesquels le traitement PEO ne s'est pas initié (2,5 g.L⁻¹ - 100 Hz - RCQ 0,5 et 2 g.L⁻¹ - 500 Hz - RCQ 0,5), la surface des échantillons a conservé un aspect métallique, quoique plus irrégulier. En effet, avant traitement, les échantillons sont polis au papier SiC 1200 grit et l'échantillon après traitement présente des aspérités et une rugosité qui n'étaient pas présentes avant le traitement.

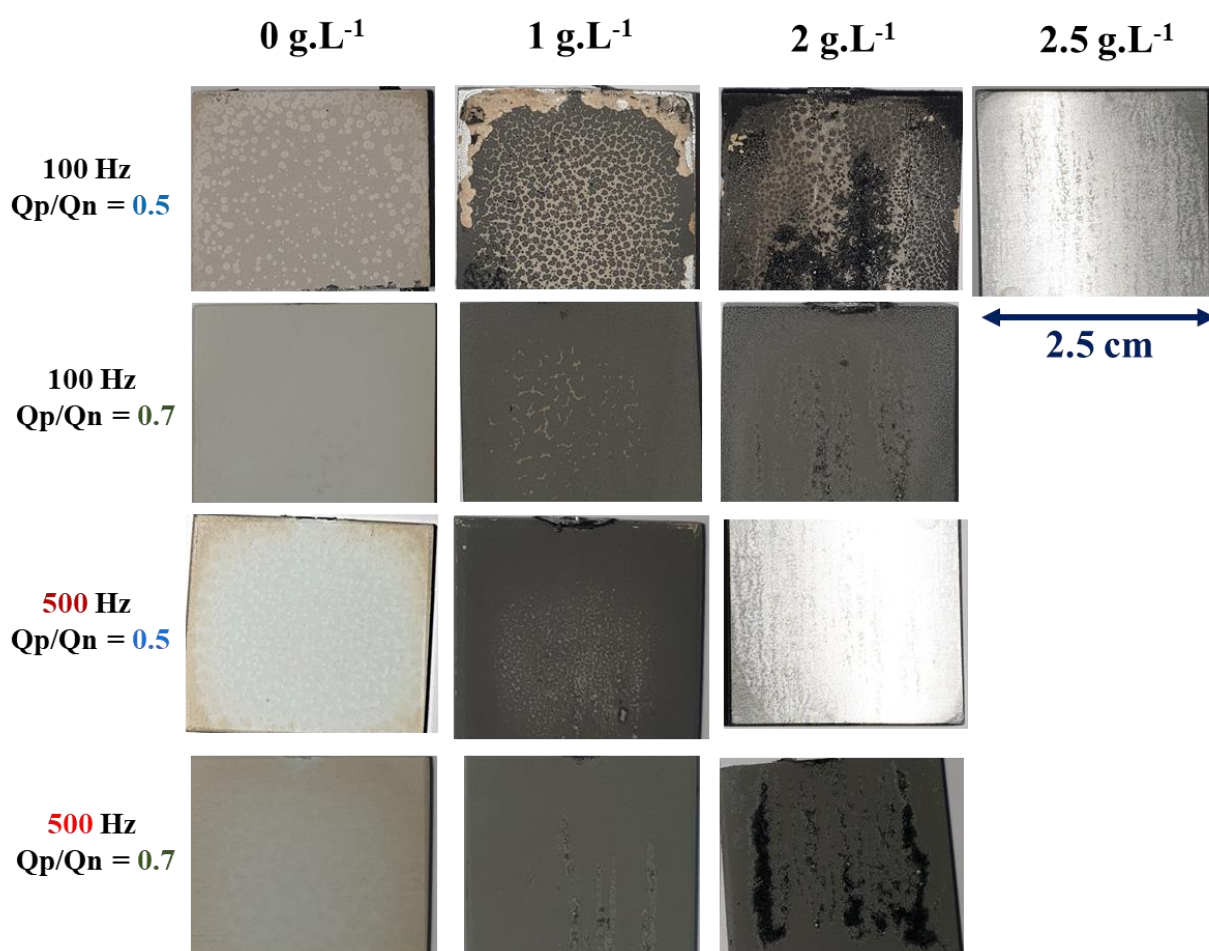


Figure V.5. Aspect macroscopique des échantillons après traitement PEO pendant 30 min selon les conditions spécifiées sur l'image pour les différentes concentrations en CNTs.

Concernant les échantillons à l'aspect « peau de léopard », il est possible pour les différentes concentrations en CNTs de quantifier le taux de recouvrement par les spots de la partie centrale des échantillons (fig.V.6.B). Cette étude n'a pas pu être menée à bon terme pour l'échantillon traité dans 2 g.L⁻¹ de CNTs à cause des larges zones noires

riches en CNTs. A ce titre, le logiciel ImageJ a été utilisé pour rogner les bords de l'échantillon et conserver une zone de environ 1 cm² centrée au milieu de l'échantillon, puis de binariser l'image avec un seuil approprié et analyser les spots. Les résultats détaillés dans la figure V.6.B montrent que le taux de recouvrement par les spots augmente avec la concentration en CNTs : dans l'ordre croissant de concentration on a : 12 %, 31 %, 49 % et 61 %. En revanche, ce n'est pas suffisant à la formation d'une couche homogène et augmenter d'avantage la concentration (> 1,5 g.L⁻¹) entraîne la formation d'agrégats de CNTs comme l'atteste l'échantillon traité dans 2 g.L⁻¹ de CNTs. Aussi, le diamètre moyen des spots ne varie que très peu pour les différentes concentrations en CNTs (fig.V.6.B). Cette observation révèle que l'augmentation du taux de recouvrement par les spots est principalement le résultat de la présence d'un plus grand nombre de spots plutôt que le résultat de la présence de spots de plus grande taille. Ces informations permettent d'émettre des hypothèses sur la répartition des micro-décharges sur la surface des échantillons traités avec des CNTs.

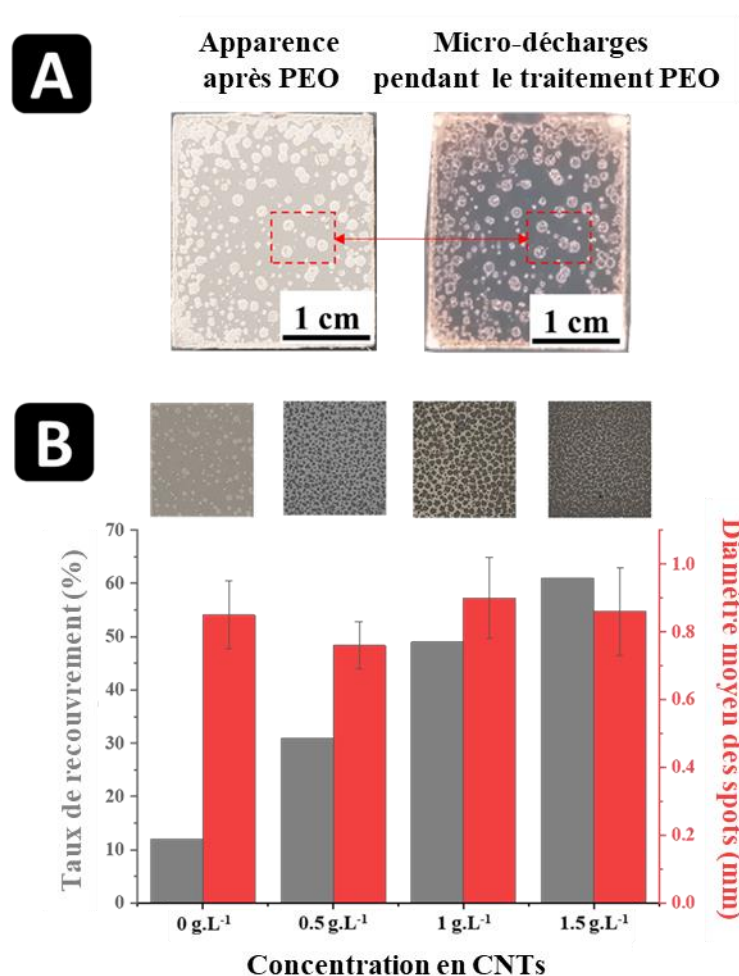


Figure V.6. Analyse d'image de la zone centrale des échantillons traités pendant 30 minutes à 100 Hz avec un rapport de charge de 0,5. (A) Coïncidence entre la photographie de la répartition des décharges en fin de traitement et la photographie de l'échantillon. (B) Taux de recouvrement par les spots et diamètre moyen de ceux-ci sur une zone de 1 cm² au centre des échantillons traités avec différentes concentrations en CNTs.

En effet, la correspondance entre les spots et la distribution des micro-décharges (fig.V.6.A) permet d'émettre l'hypothèse que, pour les traitements avec CNTs, l'aspect final de la surface de l'échantillon rends compte de la distribution des décharges après la transition vers le régime « soft ». Ainsi, il apparaît que la présence de CNTs augmente le taux de recouvrement par les micro-décharges de la surface de l'échantillon, notamment sous ces conditions de traitement. Cette observation déduite à partir de l'étude à posteriori des échantillons est la seule méthode permettant de juger de l'impact de la présence des CNTs sur la distribution des micro-décharges. Il peut être supposé à ce stade que les CNTs contribuent à homogénéiser la distribution des micro-décharges sur la surface des échantillons et que cette homogénéisation est d'autant plus grande que la concentration en CNTs est élevée mais il existe cependant un seuil (ici 2 g.L^{-1}) à partir duquel la ré-agrégation des CNTs entraîne des conséquences néfastes.

V.3.2 Morphologie des couches PEO

V.3.2.a Impact des paramètres électriques

La figure V.7 présente les micrographies MEB de la surface des échantillons traités par le procédé PEO. Les micrographies A1, A2 et A3 de cette figure présentent les différentes morphologies répertoriés pour l'échantillon traité avec une fréquence de 100 Hz et un rapport de charge de 0,5. Les spots circulaires de la région centrale de l'échantillon sont facilement identifiables car de profondes cavités (craquelures) dessinent leur contour. Comme cela a été supposé précédemment, ces cavités sont les lieux d'apparition des micro-décharges qui, après le passage dans le régime « soft », s'organisent et persistent en anneaux de quelques centaines de micromètres de diamètre. Clairement, leur apparition répétée entraîne la dégradation locale de la couche d'oxyde. Aussi, la morphologie de surface au sein des spots diffère de celle du reste de la zone centrale de l'échantillon : cette dernière laisse apparaître, autour des spots, la morphologie typique en « pancake ». Elle correspond à la morphologie typique des traitements PEO de courte durée généralement attendue pour un régime « d'arc ». Comme cela a déjà été dit dans les chapitres précédents, ces « pancakes », sont les vestiges des sites d'apparition de micro-décharges pouvant traverser toute l'épaisseur de la couche en formation. En effet, l'extinction des décharges autour des spots après la transition au régime « soft » a stoppé l'avancé du traitement et la couche générée en ces endroits correspond ainsi à une couche obtenue pour un temps de traitement court. Par contraste, les spots circulaires se distinguent par une morphologie nodulaire dite en « éponge » et qui est caractéristique de la morphologie obtenue lors d'un traitement PEO en régime « soft ». Cette morphologie de surface est beaucoup plus irrégulière et poreuse que la morphologie en « pancake ». Elle présente de larges fissures et de multiples porosités micrométriques. Ainsi, contrairement à la couche en « pancake » autour des spots, ces derniers ont été soumis à l'activité continue des micro-décharges, depuis le régime « d'arc » jusqu'à l'établissement complet et la poursuite du régime « soft ». Il peut être précisé que les bords de l'échantillon présentent une morphologie très similaire à celles des spots dans la partie centrale.

En augmentant le rapport de charge à 0,7 (fig.V.7.B1, B2 et B3), la morphologie de surface est quasi exclusivement nodulaire, en « éponge ». Cela peut s'expliquer en partie par le fait que, sous cette nouvelle condition de traitement, la morphologie de la couche est bien plus homogène et la transition vers le régime « soft » a affecté la

quasi-totalité de la surface de l'échantillon. Il apparaît sporadiquement dans la région centrale, quelques étroites zones où s'observent des structures de type « pancake » (fig.V.7.B2), mais ces zones sont très minoritaires. Il est à nouveau intéressant d'établir un parallèle avec l'évolution de la distribution des micro-décharges pour cet échantillon qui montre qu'après la transition au régime « soft », les anneaux de décharges continuent à croître et finissent par coalescer, ce qui contribue bel et bien à l'homogénéisation de la surface.

Pour une fréquence de 500 Hz et un rapport de charge de 0,7 (fig.V.7.C1, C2 et C3), il apparaît que la morphologie est avant tout dictée par le rapport de charge. En effet, à nouveau, une alternance de zones de morphologie nodulaire majoritaires et de zones de morphologie en pancake minoritaires est observée, bien que dans ce cas, la délimitation soit beaucoup moins marquée que à 100 Hz. Il est intéressant de noter que la surface semble moins rugueuse. Ces différences peuvent être attribuées à la durée limitée des cascades de décharges à 500 Hz qui durent 5 fois moins longtemps que les cascades de décharges à 100 Hz.

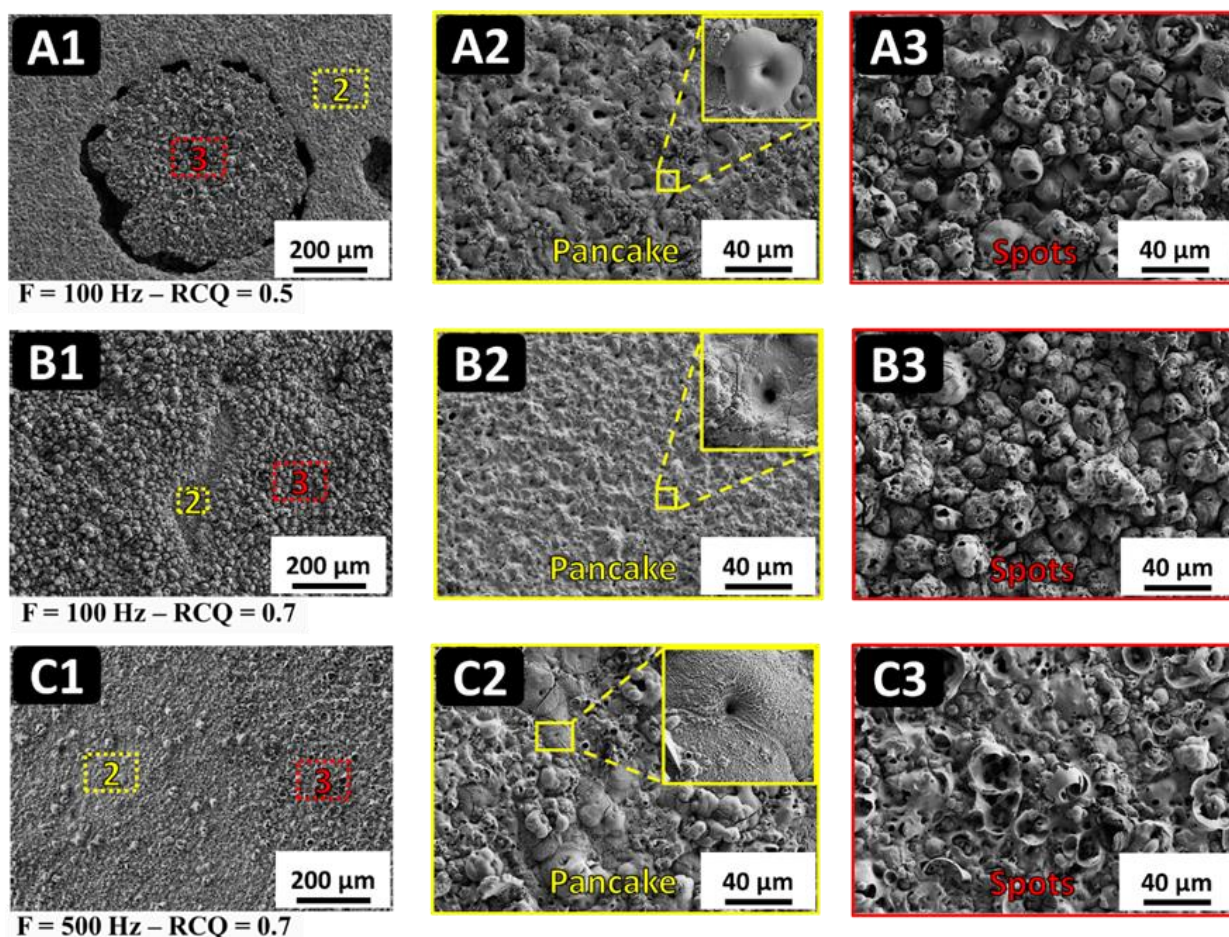


Figure V.7. Micrographies MEB de la surface des échantillons traités sous différentes conditions électriques.

L'étude des micrographie en coupe transverse précise la morphologie des couches et permet également l'évaluation de l'épaisseur de ces dernières. Comme le présente la figure V.8.A1, A2 et A3, pour le traitement à 100 Hz avec un rapport de charge de 0,5, les spots sont immédiatement distinguable du reste de la surface. En effet, ces derniers présentent une épaisseur près de six fois plus grande que les régions les entourant. Ainsi, les spots

correspondent à une épaisse couche fortement poreuse sur toute son épaisseur (fig.V.8.A3) alors que la couche en « pancake » présente une sous-couche externe dense appelée couche en plaque et une fine sous-couche interne micro-poreuse en contact avec le substrat métallique (fig.V.8.A2). Il apparaît de nouveau de manière évidente que les spots sont les régions du centre de l'échantillon où a préférentiellement eu lieu la formation de la couche PEO. Aussi, sous ces conditions de traitement, la croissance de la couche se fait majoritairement vers l'intérieur : l'interface entre la couche et le substrat se trouve plus profondément dans le substrat d'aluminium comparé aux parties peu traitées.

Pour un RCQ = 0,7, pour chaque fréquence (100 Hz et 500 Hz), la couche formée présente une large sous-couche interne et dense bien que micro-poreuse et une plus fine sous-couche externe fortement poreuse et irrégulière qui correspond aux structures nodulaires observées depuis la surface externe (fig.V.8.B et C). Généralement, la couche formée à un RCQ = 0,7 est bien plus épaisse et homogène que celle formée à un RCQ = 0,5.

Finalement, la figure V.8.D présente un échantillon pour lequel le traitement PEO ne s'est pas initié ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$ - 100 Hz - RCQ = 0,5). Il apparaît très nettement qu'aucun oxyde n'est présent sur la surface de l'échantillon et que la surface du métal est devenue très irrégulière. Cette observation prouve que l'aspect métallique de l'échantillon est bien le résultat de l'absence de couche d'oxyde d'épaisseur significative et que la régularité de la surface ayant été polie avant traitement a été dégradée par la tentative de traitement.

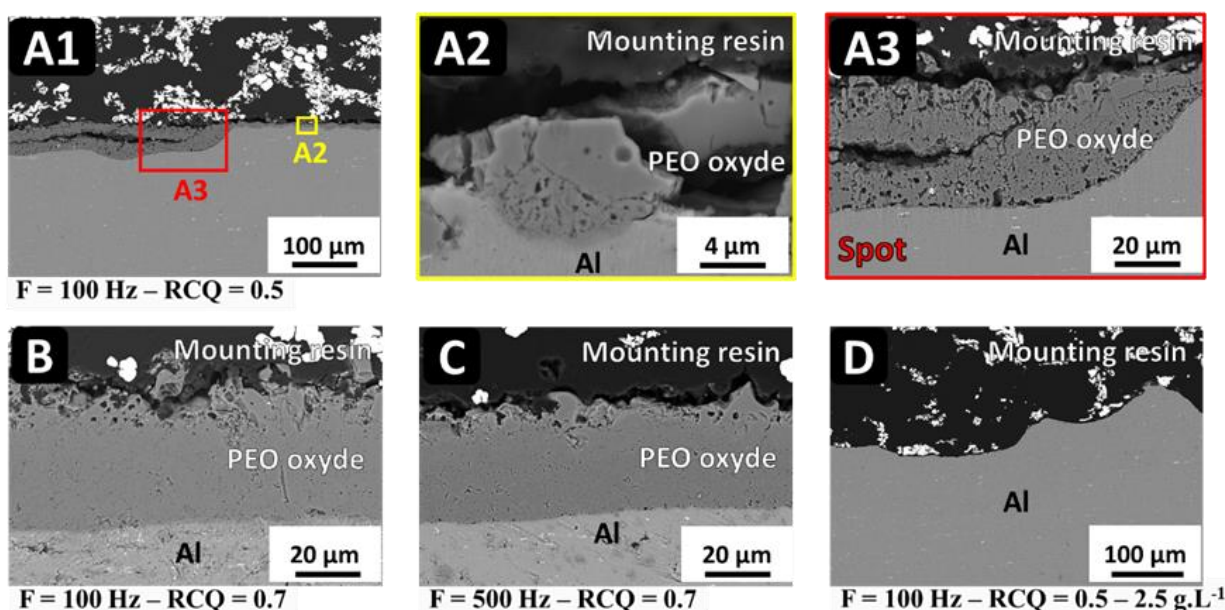


Figure V.8. Micrographies MEB en coupe transverse des échantillons traités sous différentes conditions électriques.

V.3.2.b Impact de la concentration en nanotubes de carbone

La figure V.9 rend compte de l'impact de la concentration en nanotubes de carbone sur la morphologie de la couche en surface externe. Les micrographies proviennent de la zone centrale où la texture type « peau de léopard » est observée pour les échantillons traités à 100 Hz - 0,5. De manière générale, pour chaque conditions de traitement,

la morphologie est similaire pour toutes les concentrations en nanotubes de carbone : pour un RCQ = 0,5, chaque échantillon présente des régions à la morphologie de type pancake et des spots à la morphologie de type éponge / nodulaire. Pour un RCQ = 0,7, la morphologie est quasi-exclusivement nodulaire avec quelques très étroites régions présentant des pancakes au centre de l'échantillon. Cependant, pour une concentration en CNT de 2 g.L⁻¹, les régions noires observées sur les photographies des échantillons (fig.V.5) correspondent à de larges protubérances rendant la couche très épaisse localement (fig.V.9.C, F et L). Enfin pour le traitement à 500 Hz avec un RCQ = 0,5 pour lequel le traitement PEO ne s'est pas initié, la micrographie de la surface dévoile la surface de l'aluminium parsemée de cratères mais aucune couche d'oxyde n'est détectée en surface (fig.V.9.I).

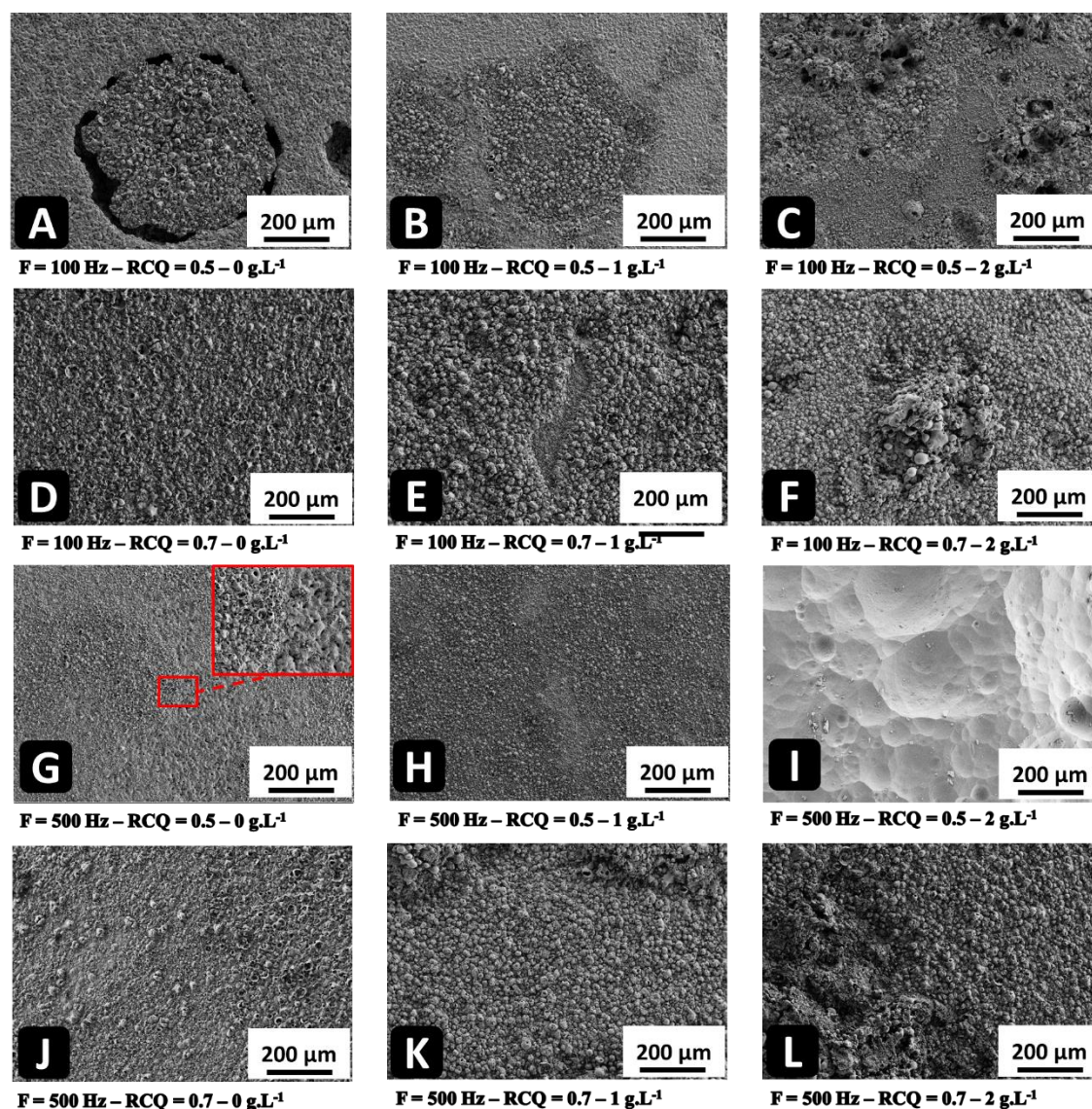


Figure V.9. Micrographies MEB de la surface externe des échantillons traités avec différentes concentrations en nanotubes de carbone pour les différentes conditions électriques.

Les micrographies en coupe transverse de la figure V.10 rendent mieux compte de l'impact de la concentration en CNTs sur les couches d'oxyde formées. En effet, bien que de nouveau, la morphologie globale des couches pour chaque condition électrique soit similaire pour les différentes concentrations en CNTs, il est ici apparent que

l'augmentation de la concentration en CNTs induit la formation de couche plus épaisses et plus poreuses (fig.V.10.D, E et F). De plus, pour des concentrations en CNTs de 2 g.L⁻¹, de larges protubérance apparaissent clairement selon ce point de vue et ces dernières présentent des épaisseurs allant jusqu'à près de 200 μm localement (fig.V.10.L). Ces régions sont très fortement poreuses et présentent de larges fissures séparant une sous-couche interne plus dense d'une sous-couche externe très poreuse dans laquelle des pores de près de 15 μm de diamètre sont observés.

Aussi, il apparaît clairement ici que à 500 Hz pour un RCQ = 0,5 avec une concentration en nanotubes de carbone de 2 g.L⁻¹, aucune épaisseur d'oxyde n'est observée confirmant une dernière fois que le procédé PEO ne s'est pas initié (fig.V.10.I).

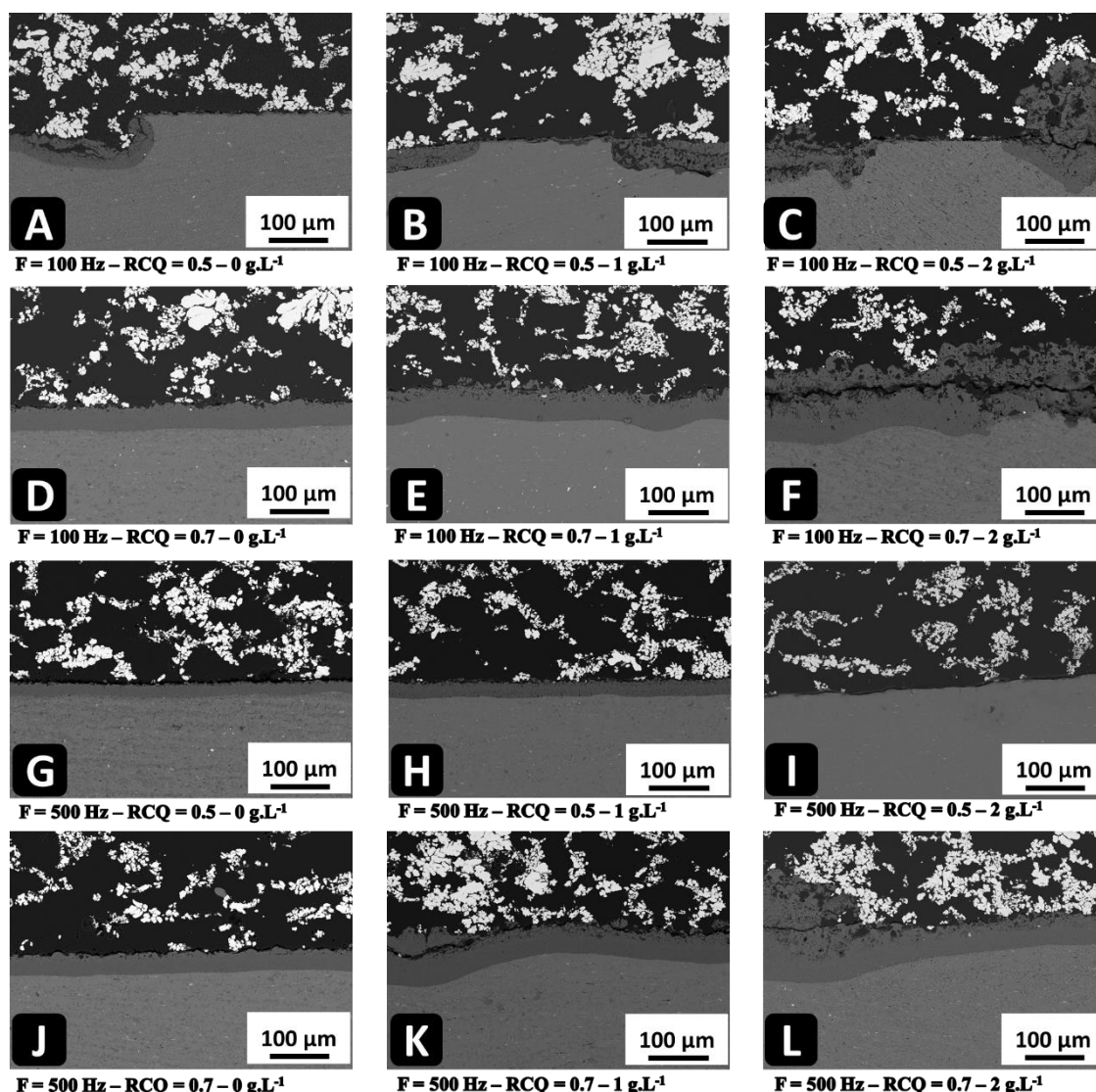


Figure V.10. Micrographies MEB en vue transverse des couches PEO selon différentes conditions électriques pour différentes concentrations en nanotubes de carbone.

La figure V.11 présente les épaisseurs mesurées à partir des micrographies pour les différentes conditions électriques et pour les différentes concentrations en CNTs. Pour les échantillons présentant des régions d'épaisseur radicalement différentes (spots), les zones de plus grande épaisseur ont été utilisées pour la mesure. Aussi, pour les échantillons présentant de larges fissures à travers la couche, la largeur de la fissure a été soustraite à l'épaisseur apparente mesurée afin de mieux tenir compte de l'épaisseur réelle de la couche. Ainsi, indépendamment des conditions de traitement, il s'observe que l'augmentation de la concentration en CNTs provoque la formation de couches plus épaisses mais dont la distribution en épaisseur est d'autant plus large que la concentration en CNTs augmente. En effet, la distribution en épaisseur des points de mesure représentés dans la figure V.11 montre que pour des concentration de 2 g.L^{-1} en CNTs, l'épaisseur peut varier entre $70 \text{ }\mu\text{m}$ et $170 \text{ }\mu\text{m}$ par exemple. L'augmentation de l'épaisseur moyenne semble linéaire sur la plage de concentrations étudiée. Autre point intéressant, l'augmentation d'épaisseur en fonction de la concentration en CNTs semble être majoritairement dictée par le rapport de quantité de charges : pour un $\text{RCQ} = 0,5$, l'augmentation de l'épaisseur en fonction de la concentration en nanotubes de carbone est faible, de l'ordre de $5 \text{ }\mu\text{m}/(\text{g.L}^{-1})$ alors que pour un $\text{RCQ} = 0,7$, cette augmentation est de l'ordre de $26 \text{ }\mu\text{m}/(\text{g.L}^{-1})$. Cette différence peut s'expliquer par les valeurs différentes de $t(\text{soft})$ pour les différentes concentrations en CNTs ainsi que par la croissance de la couche après la transition au régime « soft ». Pour toutes les conditions électriques, la transition vers le régime « soft » se fait d'autant plus tôt que la concentration en CNTs est élevée. De ce fait, puisque la durée globale du traitement est la même pour tous les échantillons, pour les échantillons à plus haute concentration en CNTs, le temps passé sous le régime « soft » est plus grand.

Pour un $\text{RCQ} = 0,5$, après la transition au régime « soft », la croissance de la couche semble se poursuivre lentement et de façon très localisée. De ce fait, une transition trop précoce vers le régime « soft » ne mène pas à la formation de couches significativement plus épaisses car le temps passé en régime « soft » ne semble pas être très favorable à la croissance de la couche. Rappelons que sous ces conditions, les micro-décharges pendant le régime « soft » sont très localisées. A l'inverse, pour un $\text{RCQ} = 0,7$, après la transition au régime « soft », la croissance de la couche semble se poursuivre sur toute la surface de l'échantillon et à un rythme plus rapide que pour un $\text{RCQ} = 0,5$. Sous ces conditions, une transition plus tôt vers le régime « soft » ne ralentit pas la croissance de la couche et les différences observées en termes d'épaisseur sont plus importantes. Il est supposé que les différences en termes d'épaisseur ne se limitent pas au temps passé sous le régime « soft ». En effet, des expériences menées sous le régime « d'arc » ($\text{RCQ} > 1$) ont permis de montrer que la croissance de la couche est accélérée par la présence de nanotubes de carbone. Ainsi, pendant tout le traitement, la cinétique de croissance est accélérée par la présence de nanotubes de carbone.

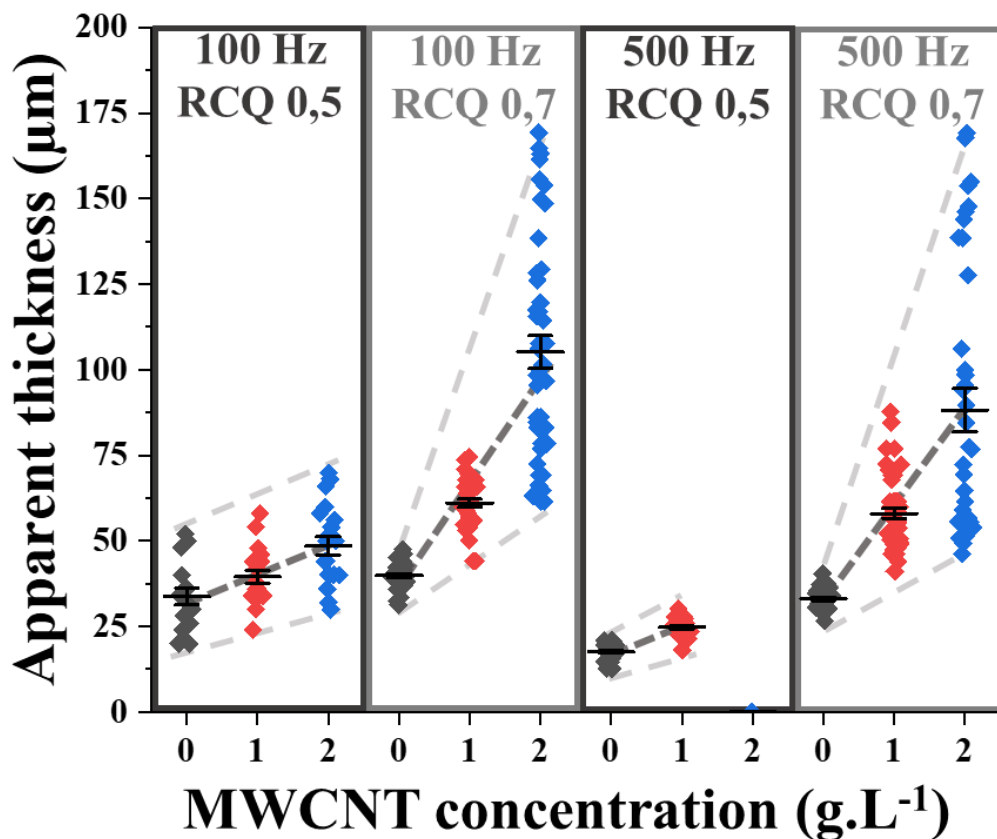


Figure V.11. Épaisseur apparente des couches PEO générées pour différentes concentrations en CNTs sous différentes conditions électriques pendant 30 minutes de traitement PEO.

Cette accélération de la cinétique de croissance est notamment un des éléments contribuant à expliquer pourquoi la transition vers le régime « soft » a lieu de manière prématurée en présence de CNTs. En effet, il est supposé que pour un jeu de conditions électriques donné, une épaisseur seuil de couche doit être atteinte pour initier la transition vers le régime « soft » [Maty2009] [Maty2010]. Ainsi, l'épaisseur étant un facteur déterminant, une cinétique de croissance plus rapide amène une transition plus tôt et plus rapide comme il est observé ici. Cette cinétique de croissance plus rapide contribue à expliquer à la fois la plus grande épaisseur de couche observée pour de fortes concentrations en CNTs et le fait que la transition vers le régime « soft » a lieu plus tôt et plus rapidement.

V.3.3 Composition cristallographique des couches PEO

La composition cristallographique des couches est donnée par les diffractogrammes de la figure V.12. Pour faciliter la lecture, seul un diffractogramme est donné par condition électrique puisqu'ils révèlent tous les mêmes pics, si ce n'est avec des rapports d'intensité différents.

Tous les revêtements présentent les mêmes séries de pics indiquant la détection de trois composés : l'aluminium (substrat), l'alumine α -Al₂O₃ de structure rhomboédrique et l'alumine η -Al₂O₃ de structure cubique. Bien que l'aluminium soit détecté, aucune trace d'aluminium métallique non oxydé n'a été observé dans les couches PEO et pour des couches PEO d'épaisseur inférieure à la centaine de μm , il est parfaitement commun de retrouver ce pic, correspondant au substrat métallique, dans les diffractogrammes. Concernant les deux phases d'alumine détectées, pour rappel, la forme stable haute température est la forme α -Al₂O₃ et la forme basse température métastable est η -Al₂O₃. Le rapport d'intensité $I\alpha/I\eta$ ne quantifie pas directement la proportion de chaque phase mais permet d'observer des tendances entre les différentes concentrations et les différentes conditions opératoires.

En ce qui concerne les conditions électriques, il apparaît clairement que le RCQ joue un rôle majeur dans le rapport $I\alpha/I\eta$: les échantillons traités avec un RCQ = 0,7 présentent une proportion d'alumine haute température plus élevée que ceux traités avec un RCQ = 0,5. Cette différence met en avant un échauffement plus important au sein de la couche sous un RCQ = 0,7 que sous un RCQ = 0,5, attribuable aux différences en termes de micro-décharges. Aussi, en ce qui concerne l'impact de la fréquence, il est plus difficile d'établir une tendance claire. En effet, pour un RCQ = 0,5, les traitements à 100 Hz mènent à la formation d'une plus grande proportion d'alumine haute température alors que cette tendance est inversée pour les traitements à RCQ = 0,7. Une différence notable est que, en fin de traitement, pour un RCQ = 0,5 et une fréquence de 500 Hz, les micro-décharges semblent s'éteindre complètement en surface de l'échantillon alors qu'elles persistent jusqu'à la fin du traitement pour une fréquence de 100 Hz. Cette différence peut expliquer qu'un échauffement plus important est généré par les micro-décharges persistantes à 100 Hz entraînant alors la formation d'une plus grande proportion d'alumine α -Al₂O₃. Pour un RCQ = 0,7, cette fois, la tendance est inversée. Dans les deux cas, les décharges sont observées tout le long du traitement.

En ce qui concerne l'impact de la concentration en nanotubes de carbone, la tendance est claire et indépendante des conditions électriques : l'augmentation de la concentration en CNTs entraîne une diminution de la proportion de phase α -Al₂O₃. En effet, sur la globalité du traitement, la figure V.1 montre que, pour des concentrations en CNTs plus élevées, l'amplitude de la tension anodique est plus basse. Cela induit un échauffement moins important qui inhibe la formation d'alumine haute température α -Al₂O₃. Aussi, les couches étant généralement plus poreuses pour des concentrations en CNTs plus élevées, le refroidissement par l'électrolyte est plus efficace et contrebalance d'avantage l'accumulation de chaleur au cœur de la couche PEO pendant le traitement. Finalement, la présence de CNTs très bons conducteurs thermiques, contribue également à amoindrir l'échauffement en participant à une évacuation plus efficace de la chaleur depuis le cœur de la couche vers l'extérieur. Tous ces facteurs contribuent à expliquer la diminution de la proportion d'alumine α -Al₂O₃ pour des fortes concentrations en CNTs.

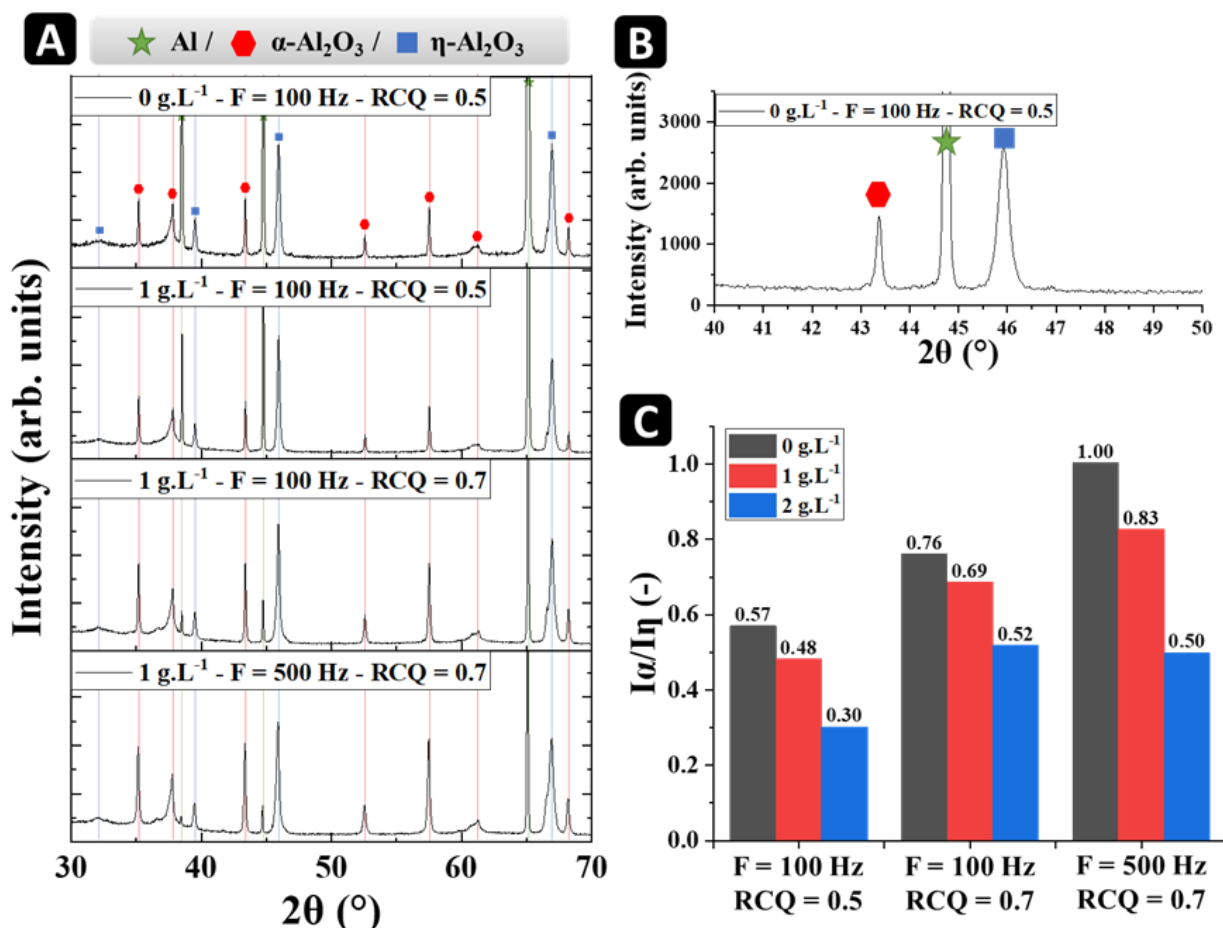


Figure V.12. Résumé des résultats issus de la diffraction des rayons X sur les échantillons après traitement PEO. (A) Diffractogrammes représentatifs de chaque set de paramètres électriques. (B) Zoom sur les pics α -Al₂O₃ (113) et η -Al₂O₃ (400) utilisés pour le calcul des rapports d'intensité en (C).

V.4 Discussion

En ce qui concerne l'influence des CNTs sur le procédé PEO et, plus précisément, sur la transition au régime « soft », rappelons les différentes observations mises en avant :

- La rampe initiale de tension pendant la période sans décharge du traitement, ainsi que la tension de claquage/tension d'apparition des micro-décharges sont toutes deux plus faibles à mesure que la concentration en CNTs augmente. Cependant, les mesures de conductivité de l'électrolyte avant et après dispersion des CNTs ne montrent pas de variation significative pouvant attribuer cette diminution à la modification de l'électrolyte. Aussi, la rupture de pente marquant le passage du régime sans décharge (0 à 10 s) au régime PEO est de plus en plus progressive à mesure que la concentration en CNTs augmente.

Ces observations reflètent donc un changement dans le comportement électrique de la couche formée pendant ces premiers instants de traitement.

- La transition vers le régime « soft » survient d’autant plus tôt que la concentration en CNTs est élevée. Le temps nécessaire à la transition décroît linéairement avec la concentration en CNTs et pour des concentrations trop élevées, l’extrapolation de cette droite laisse supposer que le procédé devrait instantanément débiter en régime « soft ». Cependant, pour ces fortes concentrations en CNTs, le procédé PEO ne s’initie pas et aucune couche d’oxyde n’est obtenue en surface de l’échantillon.
- Pour les échantillons à l’aspect « peau de léopard », la corrélation entre la distribution des décharges en fin de traitement et l’aspect final des échantillons peuplés de spots permet, à posteriori, d’avoir un aperçu de l’impact des CNTs sur la répartition des décharges en dépit de l’impossibilité des les observer à travers la solution opaque pendant le traitement. Il ressort de cette série d’échantillons que, à mesure que la concentration en CNTs dans l’électrolyte augmente, le nombre de spots et donc le taux de recouvrement de la surface par ces derniers augmente (quasi-linéairement). Il convient alors de stipuler que cet état final est, comme pour les échantillons traités sans CNTs, représentatif de la distribution des décharges en surface des échantillons traités avec CNTs, après le passage au régime « soft ». Ainsi, il en ressort que les CNTs semblent jouer un rôle dans la distribution surfacique des micro-décharges et améliorent l’homogénéité de recouvrement de la surface par des micro-décharges.
- La présence de CNTs dans l’électrolyte mène à la formation de couches plus épaisses mais plus poreuses et comprenant un plus grand nombre de défauts, spécifiquement pour de fortes concentrations en CNTs. Il est important de noter également que cette augmentation de l’épaisseur avec la concentration en CNTs n’est pas limitée aux traitements en régime « soft » car les traitements en régime « d’arc » mènent eux aussi à la formation de couches plus épaisses en présence de CNTs. La raison restant encore peu claire, il apparaît nettement que la cinétique de croissance des couches PEO est accélérée par la dispersion de CNTs.

En se basant sur ces observations et en s’appuyant sur la bibliographie sur le régime « soft », plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l’interaction entre la concentration en CNTs et le régime « soft ». Tout d’abord, Matykina *et al.* ont mis en avant que l’apparition du régime « soft » sur un substrat d’aluminium peut être accélérée par un pré-traitement d’anodisation [Maty2009] [Maty2010]. Cette observation a amené l’hypothèse que, pour un jeu de conditions électriques donné, une épaisseur seuil ou une quantité d’oxyde accumulée minimale doit être

atteinte afin d'initier la transition vers le régime « soft » comme le détaille Tsai *et al.* dans leur revue sur le régime « soft » [Tsai2017]. Cette hypothèse d'épaisseur seuil ou de volume d'oxyde accumulé est en adéquation avec d'autres observations, notamment l'impact de la densité de courant et de la composition de l'électrolyte sur l'apparition du régime « soft » [Melh2011]. En effet, à plus haute densité de courant, la cinétique de croissance des couches se voit accélérée et le temps nécessaire à la transition vers le régime soft décroît ainsi linéairement avec l'augmentation de la densité de courant. Cependant, cette observation ne justifie pas la nécessité de régler le rapport de quantité de charge et notamment d'avoir une quantité de charge cathodique plus importante que celle anodique ($RCQ < 1$). Concernant cet aspect, Rogov *et al.* [Rogov2017] se sont intéressés plus spécifiquement au rôle du courant cathodique sur l'apparition du régime soft. Ils émettent l'hypothèse que le courant cathodique joue deux rôles principaux : un en début de traitement puis pendant le reste du traitement (fig.V.13). Le premier est que pendant les premiers instants de traitement, la polarisation cathodique de l'échantillon entraîne le développement de dihydrogène par réduction de l'hydrogène en surface de la pièce traitée. Cette réaction engendre la formation de défauts dans la couche en croissance mais est rapidement limitée par l'épaisseur de la couche en croissance. Une fois que la couche atteint une épaisseur suffisante, cette formation de dihydrogène stoppe : les espèces chargées hydrogénées s'accumulent en périphérie de la couche sans pouvoir être réduites et engendre une acidification locale. Le deuxième rôle de la période cathodique intervient alors et repose sur un mécanisme d'injection de charges positives (H^+) depuis l'électrolyte vers ce qu'ils dénomment la « zone active », qui représente une couche d'oxyde « barrière » à l'interface avec le substrat d'aluminium. Cette injection de charge dans l'oxyde diminue sa résistivité et amène à un changement dans le régime de micro-décharges. Ainsi, ils expliquent la diminution de l'amplitude de la tension anodique par une diminution de la résistance électrique de cette zone active lors de la transition vers le régime « soft ». Il est important de noter que les conditions nécessaires à ce changement de régime de micro-décharges requièrent un certain temps : la transition vers le régime soft se fait progressivement dans le sens où le changement du régime de micro-décharge n'a pas lieu sur toute la surface simultanément mais plutôt apparaît en certains endroits de la surface et se propage jusqu'à devenir le mécanisme de décharge principal.

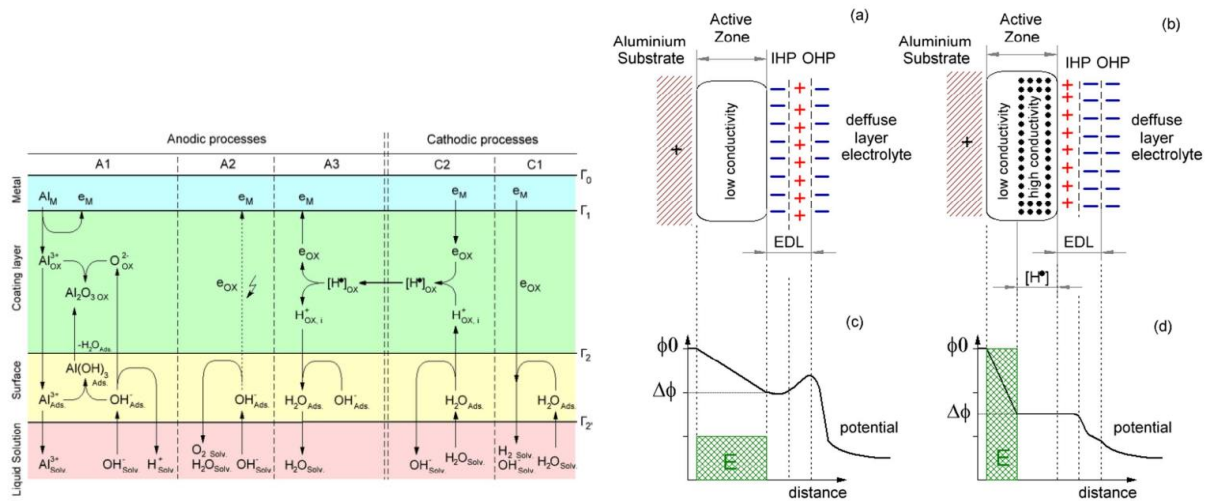


Figure V.13. Rogov *et al.* (Gauche) Transfert de masse et de charge représenté schématiquement sous polarisation anodique et cathodique pour un substrat d'aluminium recouvert par une couche d'oxyde, dans un électrolyte alcalin. A1 et C1 : Première minute de traitement PEO. A2 : polarisation anodique sans polarisation cathodique préalable. A3 et C2: polarisation anodique et cathodique successives. (Droite) Représentation schématique de la charge (a, b), du potentiel et champ électrique (c, d) dans la zone active et la double couche électrique de la couche PEO sous polarisation anodique (a, c) sans et (b, d) avec une polarisation cathodique préalable. Le symbole $[H\bullet]$ représente une zone enrichie en hydrogène [Rogo2017].

En alliant les résultats de cette étude aux hypothèses tirées de la littérature, le rôle des CNTs semble être à la fois lié à la vitesse de formation de la couche et aux propriétés électriques de cette dernière. Ainsi, l'accélération de la cinétique de croissance de la couche par l'ajout de CNTs contribue à l'apparition précoce du régime « soft » parce que la quantité d'oxyde amassé nécessaire est atteinte plus rapidement. Cependant, pour de très fortes concentrations en CNTs, le traitement PEO ne s'initie pas et l'accélération de la cinétique de croissance seule ne permet pas de justifier cette observation. Rogov *et al.* mettent en avant le rôle du caractère résistif de la couche : les zones où le régime « soft » va pouvoir s'initier sont des zones où la couche a localement été affaiblie du point de vue de sa résistance électrique. Cette diminution de résistance peut provenir de défauts ponctuels et aléatoirement répartis sur la surface, notamment dus à l'évolution de dihydrogène pendant la demi-période cathodique au début du traitement ou à la présence de particules conductrices qui, localement, forme des zones où la résistance électrique est affaiblie.

Les échantillons traités à 100 Hz pour un rapport de charge de 0,5 permettent d'expliquer plus clairement le mécanisme proposé. Sans particules, la croissance de la couche se poursuit à un rythme normal mais certaines hétérogénéités de surfaces peuvent entraîner des concentrations de lignes de champ ponctuelles, notamment sur les bords de l'échantillon. En ces lieux, les espèces ioniques vont préférentiellement se concentrer et pendant la demi-période cathodique, l'évolution de dihydrogène peut mener à la formation de défauts et ainsi à l'apparition de zones plus susceptibles de claquer que sur le reste de la surface. Plus la période cathodique est grande, plus ces zones vont être affectées. Sur la partie centrale de l'échantillon, ces zones affaiblies vont contribuer à diminuer les décharges stochastiques et mener à la formation localisée des spots qui donne l'aspect « peau de léopard » à l'échantillon. Aussi,

la transition vers le régime « soft » est progressive : les micro-décharges stochastiques sur le reste de la surface disparaissent progressivement au profit de décharges dans ces zones plus susceptibles de claquer que sont les spots. Ainsi, les spots grossissent pendant la transition jusqu'à recouvrir une surface suffisante pour supporter toute la densité de courant fournie à l'échantillon et à partir de ce point, la tension cesse de diminuer. En présence de CNTs cette fois, il est observé que le nombre de spot augmente proportionnellement à la concentration en CNTs. Cela reflète que le nombre de zones où apparaissent ces décharges dans des régions plus susceptibles de claquer augmente. Il est cohérent de supposer à ce stade que la présence de CNTs en surface de l'échantillon mène à la formation d'un plus grand nombre de zones où la résistance électrique est diminuée par la présence de ces particules conductrices. Aussi, des zones plus riches en CNTs peuvent agir, au même titre que des aspérités de surface, comme des zones de concentration du champ électrique. Cette supposition que des zones de plus forte concentration en CNTs sont liées à l'apparition des spots est supportée par la plus grande concentration de CNTs observée dans ces spots et l'hypothèse de réduction de la résistance électrique des couches est supportée par les mesures de conductivité des couches PEO détaillées dans le chapitre VI. Ainsi, en présence des CNTs, les zones où les décharges de régime « soft » peuvent s'initier sont de plus en plus nombreuses à mesure que la concentration en CNTs augmente. Cela contribue ainsi à nouveau à accélérer la transition vers le régime « soft » et l'extinction des décharges plus énergétiques « d'arc » au profit des décharges de types « soft » dans les spots créés par la présence de CNTs. Pour des concentrations trop élevées en CNTs, la couche formée pendant les premiers instants de traitement présente trop de défauts et une résistance électrique trop faible : une couche initiale se forme mais la tension n'augmente jamais suffisamment pour passer en régime de décharges. De ce fait, l'échantillon est soumis à un traitement similaire à de l'anodisation en courant alternatif avec une large prédominance du courant cathodique. L'évolution de l'hydrogène à l'interface avec le substrat métallique est telle que la couche précédemment formée pendant la polarisation anodique est totalement délaminée, laissant une surface très irrégulière peuplée de cratères générés par les cycles des polarisation. Ce phénomène a déjà été observé en anodisation sous courant alternatif lorsque le courant cathodique est supérieur au courant anodique : la couche formée et stratifiée par délamination répétée lors de chaque inversion de polarisation [Asoh2018][Ishi2017].

Pour des rapports de charge plus faibles de 0,5, les mécanismes entrant en jeu pendant la demi-période cathodique sont très prononcés et mènent à la formation de couches de piètre qualité. Bien que la présence de CNT semble améliorer l'homogénéité de la couche, cela reste très insuffisant pour produire des couches régulières et des concentrations trop élevées en CNTs engendrent une inhibition du procédé. Pour des rapports de charge plus proche de 1 (ex : 0,7), le courant cathodique est suffisant pour mener à l'apparition du régime « soft » sans dégrader excessivement la qualité de la couche formée. Cette fois, la présence de CNTs en concentration modérée peut être bénéfique à la formation de couches d'oxyde beaucoup plus épaisses pour un temps de traitement donné, notamment grâce à une transition plus rapide vers le régime « soft ». Cependant, la porosité de la couche formée augmente et des concentrations excessives en CNTs mènent à la formation de couches certes très épaisses mais comprenant de nombreux défauts, crevasses et à de larges pores, principalement attribués à une mauvaise stabilité de dispersion et une ré-agrégation des CNTs pour de telles concentrations ($> 1,5 \text{ g.L}^{-1}$).

V.5 Conclusion

Les effets des CNTs sur le procédé PEO sont très marqués, notamment pour les traitements menant à l'apparition du régime « soft ». En effet, la formation et la croissance de la couche en présence de CNTs donnent lieu à des modifications de la morphologie, de la composition de phase, de l'adhérence au substrat et des propriétés diélectriques de la couche qui, de plus, résulte en une transition précoce et plus rapide vers le régime « soft ». Cependant, bien que le régime « soft » soit habituellement associé à la formation de couches plus denses, cohésives et régulières, les observations précédentes mettent en avant que ces conséquences bénéfiques du régime « soft » ne sont pas simplement reliées à une transition plus rapide.

En ce qui concerne l'effet du rapport de charge sur le régime « soft », des valeurs trop faibles mènent à la formation de couches de mauvaise qualité, hétérogènes et présentant une mauvaise adhérence au substrat indépendamment de la présence de CNTs. Ces caractéristiques résultent donc principalement des conditions électriques de traitement et de la transition rapide vers le régime « soft » apporté par la présence de CNTs qui ne fait qu'amplifier les effets du régime électrique non-approprié à la formation de couches PEO de bonne qualité. Il apparaît ainsi que le régime « soft », souvent associé avec une amélioration générale des propriétés de la couche PEO ne suffit pas à lui seul et que les conditions menant à l'apparition du régime « soft » jouent un rôle primordiale dans le potentiel bénéfice tiré de cette transition.

En ce qui concerne l'effet des CNTs, ces derniers tendent à exacerber les caractéristiques morphologiques de la couche généralement formée sous régime « soft » en accélérant son apparition. En effet, pour un rapport de charge plus proche de 1, la présence de CNTs participe à augmenter l'épaisseur apparente de la couche formée au prix d'une sous-couche externe plus poreuse et plus irrégulière.

Quelques différences notables apportées par la présence de CNTs, indépendamment des conditions électriques sont à noter :

- La proportion des phases présentes dans la couche montre une proportion relative d'alumine haute température plus faible en présence de CNTs, attribuée à une amélioration de l'évacuation de chaleur depuis le cœur de la couche vers l'extérieur.
- Les propriétés diélectriques semblent significativement altérées par la présence des CNTs, notamment la permittivité et la conductivité à basse fréquence (voir chapitre VI).

L'apparition précoce du régime « soft » n'est ainsi pas systématiquement bénéfique, qu'elle soit obtenue en abaissant excessivement le rapport de charge ou en augmentant la concentration en CNTs au-delà de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Références du chapitre V

- [Asoh2018] H. Asoh, M. Ishino, H. Hashimoto, AC-Bipolar anodisation of aluminum : effects of frequency on thickness of porous alumina films, *Journal of the electrochemical society*, 2018, Vol. 165, C295.
- [Geba2013] W. Gebarowski, S. Pietrzyk, Influence of the cathodic pulse on the formation and morphology of oxide coatings on aluminum produced by plasma electrolytic oxidation. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2013, Vol. 58, p. 241–245.
- [Ishi2017] M. Ishino, H. Hashimoto, H. Asoh, Effect of cathodic current on the structural features of oxide films formed by AC anodization of aluminum, *Journal of the electrochemical society*, 2017, Vol. 164, C939.
- [Maty2009] E. Matykina, R. Arrabal, A. Mohamed, P. Skeldon, G.E. Thompson, Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium, *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, p. 2897-2905.
- [Maty2010] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Belenguer, AC PEO of aluminium with porous alumina precursor films, *Surface and Coatings Technology*, 2010, Vol. 205 (2010), pp. 1668-1678.
- [Melh2011] A. Melhem, G. Henrion, C. Czerwiec, Oxydation par plasma électrolytique : influence des paramètres du procédé sur le comportement des micro-décharges et conséquences sur les couches d'oxydes, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011.
- [Rogo2017] A.B. Rogov, A. Yerokhin, A. Matthews, The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum : phenomenological concepts of the « soft sparking » mode, *Langmuir*, 2017, Vol. 33, p. 11059-11069.
- [Tsai2017] D.S. Tsai, C.C. Chou, Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation, *Metals*, 2018, Vol. 8, p. 105.

Chapitre VI : Étude des propriétés fonctionnelles des couches PEO

Ce chapitre vise à étudier l'impact des CNTs sur les propriétés fonctionnelles des couches d'oxyde PEO, principalement du point de vue de leurs propriétés électriques et électrochimiques. A cet effet, les échantillons élaborés et étudiés dans les précédents chapitres ont pour certains, fait l'objet de caractérisations par analyse diélectrique dynamique, par mesure de conductivité en courant continu et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

VI.1 Propriétés électriques des couches PEO

VI.1.1 Mesures de conductivité en courant continu

La mesure de conductivité en courant continu repose sur la loi d'Ohm. Fondamentalement, l'échantillon est relié électriquement à un générateur de courant et à un voltmètre afin de calculer une valeur de résistance, qui peut alors être convertie en conductivité à partir des propriétés géométriques du dispositif d'analyse et de l'échantillon.

Une première tentative d'évaluation des propriétés de conduction électrique des couches PEO a impliqué deux méthodes généralement utilisées dans le secteur industriel de la connectique électrique : une méthode permettant d'évaluer la conductivité électrique en surface de la couche et une autre en volume, à travers la couche. Cette première tentative a été réalisée par la société Radiall (Voreppe, France), membre du consortium de la connectique européenne CMG (Connecting Manufacturing Group). Quatre échantillons ont été testés après traitement PEO pendant 20 min à 100 Hz, RCQ = 1 et avec des concentrations en CNTs de 0, 1, 2 et 3 g.L⁻¹ (échantillons décrits au chapitre I).

Pour la première méthode, un montage expérimental de type 4 points avec un courant injecté de 1 A, a été mis en œuvre. Ce montage est illustré par la figure VI.1.A. Pour tous les échantillons analysés par cette première méthode, le circuit reste ouvert et la tension mesurée reste nulle, indiquant que la résistivité du revêtement est trop élevée pour permettre le passage du courant électrique. Cela implique que l'incorporation des nanotubes dans les conditions expérimentales utilisées ne permet pas le passage d'un courant en surface de l'échantillon, même pour les concentrations les plus élevées en CNTs. Comme illustré par la figure VI.2.A, ceci peut s'expliquer par une répartition inhomogène des particules sur la surface des échantillons qui laisse des zones très pauvres en CNTs et qui ne permet donc pas la création de chemins continus de conduction électrique. Ajoutons également que, la morphologie de la surface externe ainsi que la rugosité très élevée des échantillons traités avec des CNTs ne favorise pas le passage d'un courant électrique. En effet, de manière générale, les échantillons traités avec CNTs présentent une surface spécifique très élevée, conséquence d'une porosité ouverte très importante, réduisant la probabilité de formation d'un chemin de conduction par percolation des particules sur la surface.

Pour l'évaluation de la conductivité dans le volume de l'échantillon, un second montage expérimental a été réalisé. Une photographie du montage est donnée à la figure VI.1.B. Il consiste à placer l'échantillon dans une presse où les deux pistons sont électriquement reliés à un générateur de courant (réglé à 1 A) et un voltmètre permettant d'évaluer l'évolution de la résistance électrique en fonction de la force de compression. La compression mécanique permet de diminuer l'impact des irrégularités de surface et de limiter les effets de la répartition hétérogène des particules dans les échantillons. Ainsi, l'échantillon est poli sur une de ses faces pour retirer le revêtement d'oxyde PEO puis comprimé entre les deux bornes du circuit électrique comme le montre la figure VI.1.B. Dans cette configuration, trois niveaux de charge ont été appliqués : 200 N, 500 N et 900 N afin de réduire l'effet de la rugosité de surface et augmenter la surface de contact entre l'échantillon et les contacts électriques. Les mesures montrent que, pour tous les échantillons testés, et quelle que soit la force de compression appliquée à ces derniers, le circuit électrique reste ouvert et la mesure de conductivité est impossible. Il en ressort que la résistance électrique à travers la couche est trop élevée pour ce dispositif de mesure pour pouvoir calculer une valeur de conductivité.



Figure VI.1. (A) Montage de type 4 points pour l'évaluation de la conductivité de surface des échantillons. (B) Montage de mesure de la résistance de contact sous charge des échantillons PEO, permettant l'évaluation de la conductivité en volume des échantillons.

Plusieurs observations concourent à expliquer ces résultats. En ce qui concerne la mesure de passage de courant en surface, l'irrégularité et la très grande surface développée engendrée par la morphologie nodulaire des échantillons ne favorise pas la formation de chemins de conduction par percolation des charges carbonées (fig.VI.2.A). De plus, l'étude de la répartition des CNTs à travers la couche a montré que les CNTs sont principalement distribués dans les réseaux de pores ouverts de la sous couche externe et aucune analyse n'a pu démontrer de manière concluante que les CNTs pénètrent à travers la sous-couche interne dense et en contact avec le substrat d'aluminium (fig.VI.2.B). Ainsi, il semble qu'aucun chemin continu de CNTs depuis la surface vers le substrat métallique ne soit formé, ce qui explique que ce dispositif, adapté à la mesure de revêtements conducteurs, ne détecte pas de courant passant à travers la couche, même sous compression et pour de larges surfaces de contact.

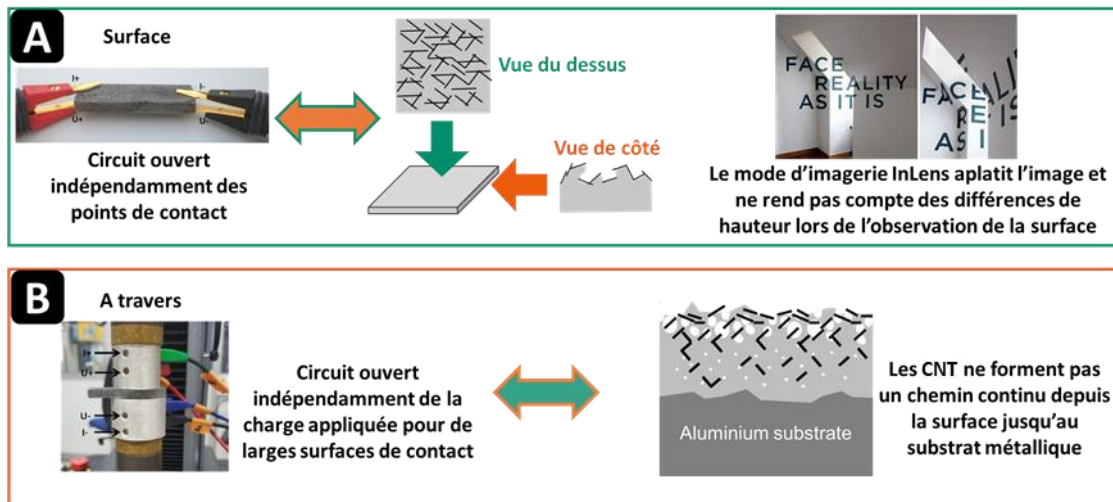


Figure VI.2. Représentation schématique de l'effet de la morphologie de la couche PEO et de la répartition des CNTs à travers celle-ci sur le comportement isolant électrique (A) en surface et (B) dans son volume.

Comme précédemment expliqué, les deux méthodes de mesure de la conductivité électrique présentées plus haut sont issues du secteur industriel de la connectique électrique où les gammes de résistances généralement mesurées sont beaucoup plus faibles que celle des échantillons testés. Même s'il apparaît clairement que les couches PEO élaborées au cours de ces travaux de thèse sont isolantes et qu'elles ne présentent pas le niveau de conductivité attendu dans ce secteur industriel, un autre dispositif présent au sein du laboratoire a été utilisé afin de mesurer la conductivité des couches PEO élaborées. En effet, ce dispositif est particulièrement employé pour la mesure de résistances électriques très élevées (jusqu'à $10^{14} \Omega$). Il est présenté à la figure VI.3.A. Il se compose d'un électromètre relié à une cage de Faraday à l'intérieur de laquelle est installé l'échantillon. Concernant la préparation des échantillons, comme illustré sur la figure VI.3.B, ils sont coupés en deux selon leur épaisseur afin d'obtenir une face recouverte par l'oxyde et une face métallique. Sur la face recouverte par la couche PEO, de la laque d'argent est appliquée sur une surface de 1 cm^2 et deux fils de cuivre de longueur fixe sont connectés de part et d'autre de l'échantillon (un fil relié à la surface métallique et l'autre à la zone recouverte d'argent du côté de l'oxyde). L'appareil impose un courant continu et indique directement la valeur de résistance mesurée. La mesure se fait en partant du calibre de résistance le plus élevé ($10^{14} \Omega$) et en le diminuant progressivement pour affiner la précision sur la valeur lue au niveau du cadran à aiguille. La conversion en résistivité ou conductivité requiert un calcul faisant intervenir l'épaisseur de la couche d'oxyde. A ce titre, l'épaisseur moyenne mesurée avec un appareil de mesure d'épaisseur de couche non-métallique sur substrat métallique est utilisée : 10 points de mesure aléatoires sont effectués sur la zone à analyser et la valeur moyenne est retenue pour le calcul de la conductivité.

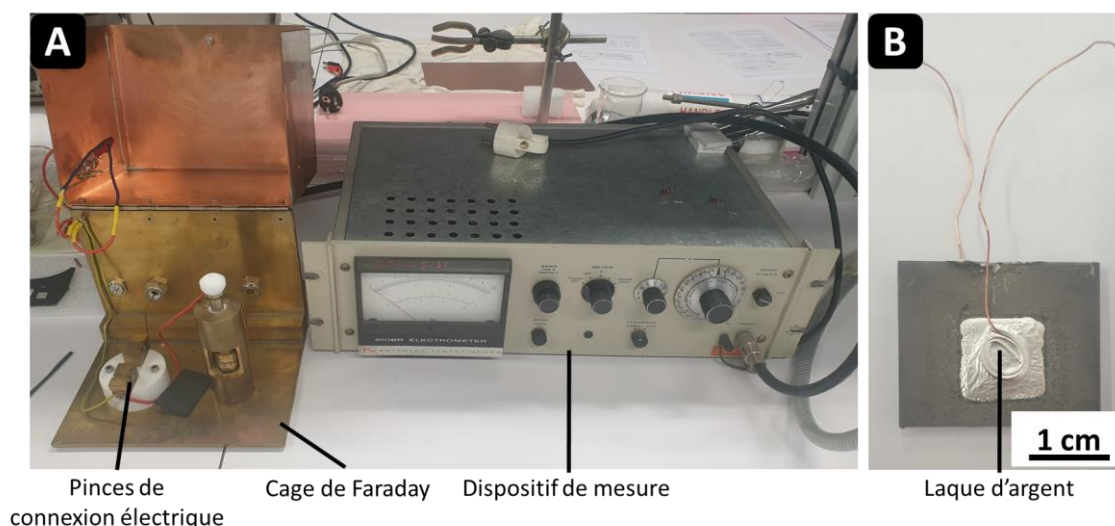


Figure VI.3. (A) Photographie du dispositif de mesure de conductivité en courant continu. (B) Photographie d'un échantillon préparé avec un dépôt de laque d'argent et des fils de cuivre.

Le tableau VI.1 détaille les valeurs de résistance mesurées pour chaque échantillon. Les données sont rangées en fonction des conditions de traitement : par fréquence puis par RCQ et enfin pour les différentes concentrations en CNTs. Il montre que les valeurs de conductivités se situent principalement dans un intervalle allant de 10^{-11} S.m⁻¹ à 10^{-4} S.m⁻¹. Plusieurs observations peuvent être formulées.

Notons tout d'abord que les valeurs les plus élevées de conductivité, de l'ordre de 10^{-4} S.m⁻¹ sont observées pour les échantillons traités à 100 Hz pour un RCQ = 0,5 (échantillons à la texture « peau de léopard », chapitre V.3). Ces valeurs de conductivité ne sont pas cohérentes avec le reste des échantillons analysés. Cela tient au fait que pour ces conditions de traitement, et quelle que soit la concentration en CNTs utilisée, la couche ne dépasse pas les 5 μm d'épaisseur par endroits. Il est suspecté que dans ces zones, la laque d'argent a pu pénétrer les défauts de cette couche très fine et entrer en contact avec le substrat d'aluminium, expliquant pourquoi la conductivité mesurée pour ces échantillons est bien plus élevée que celle de tous les autres, même pour l'échantillon traité sans CNTs.

Deuxièmement, pour les échantillons traités sans CNTs la conductivité est comprise entre 10^{-9} et 5.10^{-11} S.m⁻¹. Cela correspond bien à la gamme de valeurs répertoriées pour l'alumine selon plusieurs facteurs tels que la pureté, la structure cristalline, la présence de défauts (pores), voire la méthode de fabrication. A titre d'exemple, à température ambiante, la conductivité d'un monocristal de saphir ultra pur est de 10^{-15} S.m⁻¹ contre 10^{-10} S.m⁻¹ pour de l'alumine frittée polycristalline. [Will1992] [Mira1990] [Mart2014] [Shac2015].

Troisièmement, les valeurs du tableau VI.I montre que la conductivité augmente considérablement avec la concentration en CNTs utilisée pendant le traitement PEO. A titre d'exemple, à 100 Hz, pour un RCQ = 0,7 (régime « soft »), la conductivité passe de $1,27.10^{-9}$ à $2,48.10^{-9}$ S.m⁻¹ lorsque la concentration en CNTs passe de 0 à 1 g.L⁻¹, soit un gain brut de $1,21.10^{-9}$ S.m⁻¹ et un gain relatif de 195 %. Ajoutons qu'en augmentant le RCQ à 1,5 (régime « d'arc »), la conductivité augmente encore plus nettement de $6,67.10^{-11}$ à $3,2.10^{-8}$ S.m⁻¹ lorsque la concentration en

CNTs augmente de 0 à 1 g.L⁻¹, soit un gain brut de $3,19 \cdot 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$ et un gain relatif de 47 976 %. De ces observations, il apparaît que le gain en conductivité apporté par l'ajout de CNTs est beaucoup plus important pour les traitements menés sous le régime « d'arc » que pour les traitements menés sous le régime « soft ». Cette observation peut s'expliquer par une plus grande incorporation des CNTs sous régime « d'arc » comme discuté et mis en avant au chapitre IV. De plus, les résultats obtenus montrent une augmentation significative de la conductivité électrique pour les couches PEO obtenues avec des concentrations en CNTs de 2 g.L⁻¹ en comparaison avec celle obtenues avec 1 g.L⁻¹ de CNTs. En effet, un gain d'au moins un ordre de grandeur entre les deux est observé et, dans certains cas, la conductivité augmente jusqu'à $4,85 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$, ce qui représente un gain de près de 4 ordres de grandeur par rapport aux couches formées pour des traitements sans CNTs.

De ces différentes observations, il apparaît que parmi tous les échantillons testés, la conductivité la plus grande de $4,85 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ est obtenue pour l'échantillon traité à 100 Hz, RCQ = 1 avec une concentration en CNTs de 2 g.L⁻¹. Cette valeur se rapproche de celles répertoriées pour des composites alumine-CNTs obtenus par frittage d'un mélange de poudre ou par procédé sol-gel comprise, au seuil de percolation, entre 10^{-5} S.m^{-1} et 10^{-2} S.m^{-1} [Mart2014] [Zhu2017]. Cependant, des proportions volumiques en CNTs bien supérieures au seuil de percolation sont nécessaires pour atteindre des conductivités plus élevées, de l'ordre de 10^0 S.m^{-1} [Rul2017]. L'augmentation importante de la conductivité peut s'expliquer par la création de réseaux partiels de CNTs interconnectés qui facilitent localement le passage du courant électrique à travers une partie de la matrice d'alumine isolante. Cependant, aux vues des observations faites dans les chapitres III et IV, afin d'augmenter d'avantage la conductivité des couches PEO il faudrait d'une part améliorer la distribution des CNTs à travers toute l'épaisseur de la couche et d'autre part augmenter la quantité de CNTs incorporés. Or, des concentrations plus élevées que 2 g.L⁻¹ n'entraînent pas systématiquement une meilleure incorporation des CNTs car à de telles concentrations, la dispersion des particules en solution aqueuse devient instable et augmente fortement la tendance à la réaggrégation des CNTs. Les CNTs agrégés présentent des dimensions trop importantes pour pénétrer efficacement dans la couche PEO et ont tendance à sédimenter au fond ou en surface de la solution. Les stratégies relatives à l'optimisation des propriétés de conduction électrique des couches seront discutées plus en détails dans le chapitre VII : Conclusions et perspectives.

Tableau VI.1. Détail des valeurs de résistance et de conductivité électrique mesurées pour les différents échantillons préparés par procédé PEO avec différentes concentrations en CNTs..

Fréquence (Hz)	RCQ	[CNT] (g.L ⁻¹)	Résistance (Ω)	Conductivité (S.m ⁻¹)
100	0,5	0	$1,50.10^3$	$1,13.10^{-4}$
	0,5	1	$3,50.10^2$	$7,43.10^{-4}$
	0,5	2	$1,40.10^2$	$7,71.10^{-3}$
	0,7	0	$3,70.10^8$	$1,27.10^{-9}$
	0,7	1	$2,30.10^8$	$2,48.10^{-9}$
	0,7	2	$3,60.10^7$	$2,67.10^{-8}$
	0,9	0	$3,00.10^9$	$5,00.10^{-11}$
	0,9	1	$7,00.10^8$	$5,71.10^{-10}$
	1	0	$4,00.10^9$	$1,08.10^{-10}$
	1	1	$2,50.10^9$	$2,92.10^{-10}$
	1	2	$2,00.10^5$	$4,85.10^{-6}$
	1,5	0	$4,50.10^9$	$6,67.10^{-11}$
	1,5	1	$2,50.10^7$	$3,20.10^{-8}$
	3	0	$4,50.10^9$	$8,89.10^{-11}$
	3	1	$1,20.10^8$	$7,17.10^{-9}$
	500	0,5	0	$3,00.10^9$
0,5		1	$4,00.10^8$	$7,00.10^{-10}$
0,7		0	$3,70.10^9$	$1,14.10^{-10}$
0,7		1	$2,00.10^9$	$3,75.10^{-10}$
0,7		2	$1,25.10^7$	$9,04.10^{-8}$

VI.1.2 Mesures de conductivité en courant alternatif

En complément des mesures de conductivité électrique en courant continu, des mesures par analyse diélectrique dynamique ont été réalisées sur les couches d'alumine PEO élaborées dans la présente étude. L'objectif étant d'étudier l'impact de l'incorporation des CNTs dans ces couches sur leurs propriétés diélectriques, lorsqu'elles sont soumises à des tensions alternatives (1 V_{rms}) dans une gamme de fréquences allant de 10⁻¹ à 10⁶ Hz.

La figure VI.4 présente les résultats de conductivité obtenus uniquement pour les échantillons traités sans CNTs. Quelles que soient les conditions de traitement appliquées, cette dernière croît avec la fréquence. Elle se situe entre 10⁻¹³ et 3.10⁻¹⁵ S.cm⁻¹ pour une fréquence de 0,1 Hz puis augmente entre 10⁻⁸ et 10⁻⁹ S.cm⁻¹ pour une fréquence de 10⁶ Hz. Cette observation est en accord avec la littérature bien que les valeurs exactes de conductivité mesurées diffèrent en fonction de la pureté, de la méthode de synthèse, et d'autres paramètres influant la conductivité de l'alumine [Goba2009].

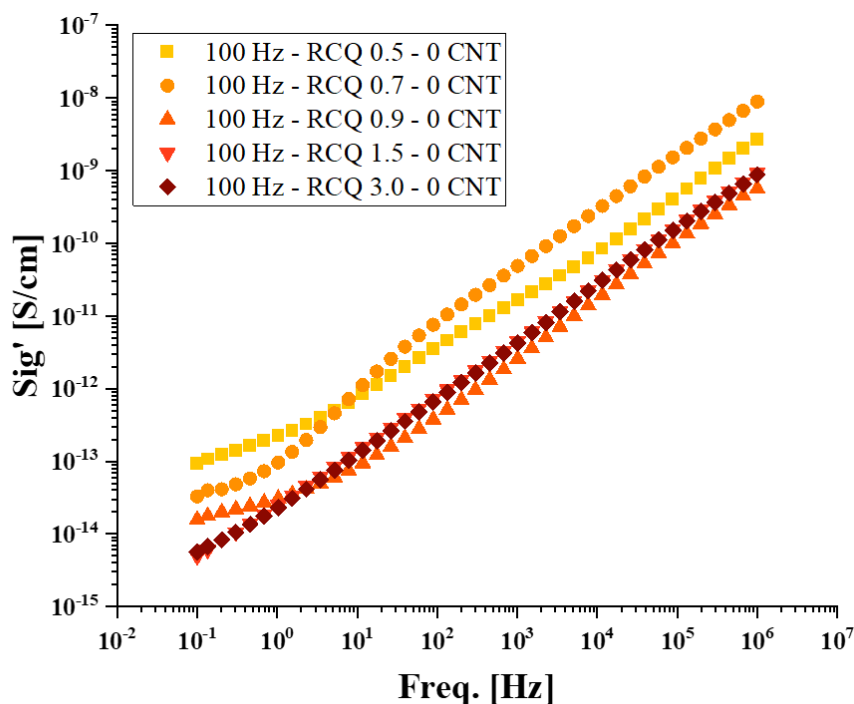


Figure VI.4. (A) Évolution de la conductivité des couches PEO sans CNTs en fonction de la fréquence. (B) Évolution de la permittivité réelle (noir) et complexe (rouge) des couches PEO sans CNTs en fonction de la fréquence.

Similairement aux observations faites pour les mesures de conductivité en régime continu, l'ajout de CNTs dans la couche PEO induit d'importantes variations de la conductivité électrique de la couche PEO. Comme illustré par la figure VI.5, l'ajout de CNTs participe à considérablement augmenter la conductivité de la couche sur toute la gamme de fréquences testée, et ce, quelles que soient les conditions électriques du traitement PEO. A titre d'exemple, pour un RCQ = 1 et une fréquence du courant pendant le traitement PEO de 100 Hz, la conductivité est de 10^{-14} S.cm⁻¹ (à basse fréquence) pour une couche PEO élaborée sans CNTs et elle augmente à près de 3.10^{-9} S.cm⁻¹ pour une couche élaborée avec une concentration de 2 g.L⁻¹ en CNTs. Le gain de conductivité électrique représente près de 5 ordres de grandeur. Aussi, l'impact des CNTs sur la conductivité varie en fonction des conditions de traitement. En effet, pour un RCQ <1 (traitement en régime « soft »), la conductivité est légèrement augmentée de 1 ou 2 ordres de grandeur (à basse fréquence) par l'ajout de 1 g.L⁻¹ de CNTs alors que pour un RCQ > 1 (traitement en régime « d'arc »), l'ajout de 1 g.L⁻¹ de CNTs fait augmenter la conductivité de 3 à 4 ordres de grandeur (à basse fréquence). Cette observation est en bon accord avec les mesures de conductivité électrique en courant continu précédemment détaillées.

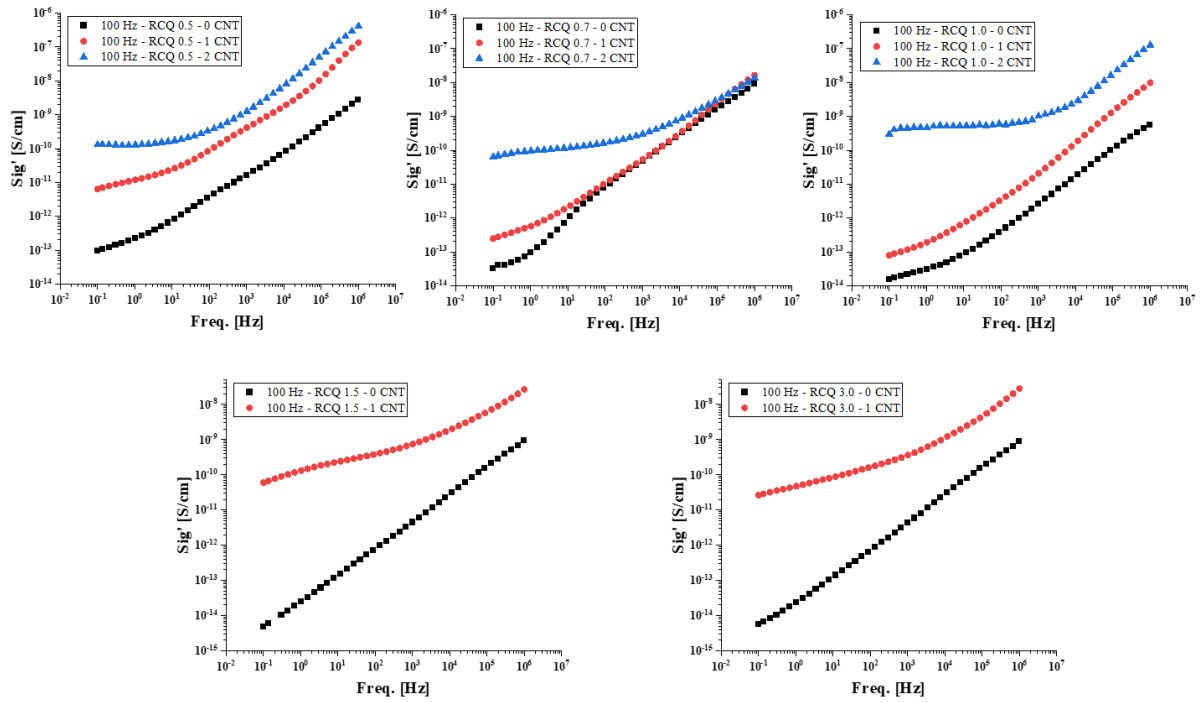


Figure VI.5. Évolution de la conductivité de la couche PEO en fonction de la fréquence pour différentes concentrations en CNTs et différentes conditions électriques de traitement.

En ce qui concerne l'impact de la fréquence du courant lors du traitement PEO, la figure VI.6 permet d'observer que ce paramètre joue un rôle négligeable sur la conductivité. De manière générale, la conductivité est majoritairement impactée par la concentration en CNTs et comparativement peu par la fréquence de traitement.

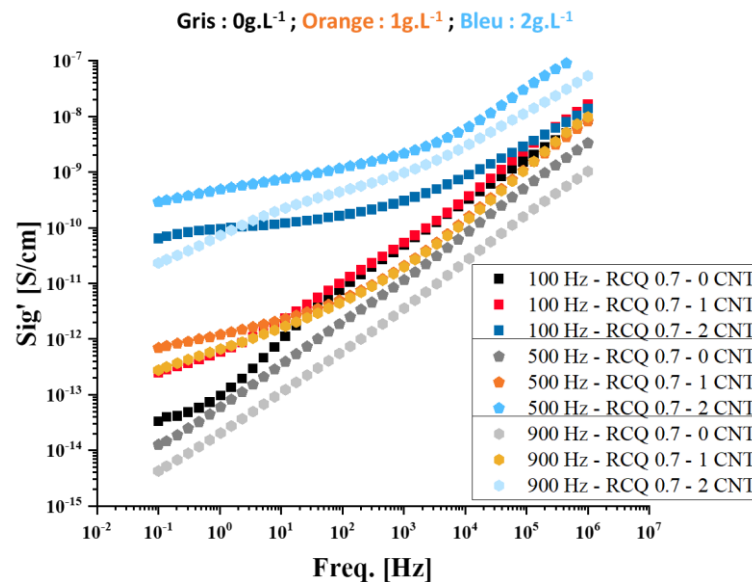


Figure VI.6. Évolution de la conductivité des couches PEO en fonction de la fréquence pour des échantillons traités avec différentes fréquences de courant et pour différentes concentrations en CNTs.

Les mesures de conductivité ont permis de mettre en avant que les CNTs impactent fortement la conductivité des couches PEO, notamment pour des concentrations de 2 g.L^{-1} . Cependant, en dépit d'une augmentation significative de la conductivité par l'incorporation des CNTs, la conductivité se maintient à des valeurs très faibles et les couches ne sont pas rendues conductrices par l'incorporation des CNTs. Ces résultats offrent d'intéressantes perspectives pour optimiser les conditions de traitement en vue de maximiser la conductivité des couches PEO traitées avec des CNTs. En effet, il apparaît que les traitements sous régime « d'arc » présentent un gain en conductivité par l'ajout de CNTs bien plus important que pour les traitements en régime « soft ». De manière générale, les traitements en régime « soft » sont préférés pour leur performances supérieures en résistance à l'usure et à la corrosion comparées aux couches PEO générées en régime « d'arc » mais si l'objectif est de maximiser la conductivité, les traitements en régime « d'arc » semblent plus prometteurs.

VI.2 Propriétés électrochimiques des couches PEO

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'observer le comportement électrique des couches PEO dans un milieu électrolytique peu corrosif (K_2SO_4 à $0,1 \text{ M}$), sous tension alternative sur une large plage de fréquences (de 10^{-2} à 10^5 Hz) afin de rendre compte des phénomènes de transport de charge et d'impédance (haute fréquence) ainsi que des phénomènes de diffusion et de résistivité (basses fréquences). Une étude est effectuée sur quatre échantillons traités avec des concentrations en CNTs de 0, 1, 2 et 3 g.L^{-1} ($F = 100 \text{ Hz}$, $\text{RCQ} = 1$) ainsi que sur un substrat d'aluminium non traité à titre de comparaison.

La figure VI.7. présente le diagramme de Nyquist pour l'ensemble des échantillons analysés. Il apparaît clairement que l'échantillon traité sans CNTs, présente un comportement électrochimique très différent des autres échantillons. En effet, c'est le seul échantillon à présenter un segment d'arc de cercle de très grand rayon et, par extrapolation, qui tend à recouper l'axe des impédances surfaciques réelles aux alentours d'une valeur de l'ordre de $30 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette valeur, correspond à la résistance de polarisation la plus élevée parmi tous les échantillons analysés. Concernant l'échantillon traité avec 1 g.L^{-1} de CNTs, la boucle admet un rayon plus faible. Par extrapolation, elle recoupe l'axe des abscisses pour une valeur d'impédance surfacique réelle de l'ordre de $6 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Enfin, pour les échantillons traités avec 2 et 3 g.L^{-1} de CNTs ; ainsi que pour le substrat d'aluminium non-traité, les boucles d'impédance admettent des rayons encore plus faibles. Pour les couches PEO traitées avec 2 et 3 g.L^{-1} de CNTs, la valeur pour laquelle la boucle recoupe l'axe des abscisses est aux alentours de $4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ alors que pour l'aluminium non-traité, cette valeur est proche de $7 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. L'allure des courbes s'apparente ainsi à un segment d'arc de cercle, caractéristique d'une boucle capacitive et correspondant à un système de type R-(R,CPE) [ElHa2009]. La première résistance est représentative de la résistance de l'électrolyte. Le CPE (constant phase element) dans la boucle capacitive est préféré à la capacité simple car cet élément rends mieux compte de la présence d'une surface rugueuse et poreuse [Kim2003][Song2000]. Ainsi le CPE correspond à une dispersion de capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence.

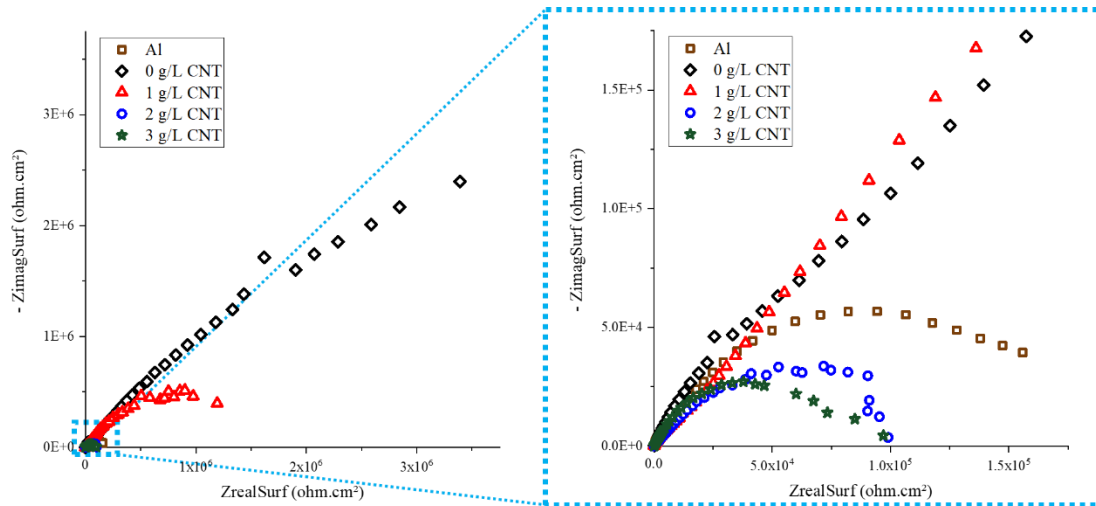


Figure VI.7. Diagramme de Nyquist collectés à partir des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées pour le substrat d'aluminium non-traité (Al) et pour les échantillons ayant subi un traitement PEO avec 0, 1, 2 et 3 g.L⁻¹ de CNTs.

La figure VI.8.A présente le diagramme de Bode du module de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence pour les échantillons analysés. De manière générale, sur la plage de fréquence étudiée, le module d'impédance est d'autant plus faible que la concentration en CNTs est élevée. Remarquons qu'aux basses fréquences, les échantillons traités avec 2 et 3 g.L⁻¹ de CNTs présentent un module d'impédance similaire à celui de l'aluminium non traité par le procédé PEO.

A basse fréquence, le module d'impédance de l'échantillon traité sans CNTs admet la valeur la plus haute à $1,5 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, l'échantillon traité avec 1 g.L⁻¹ de CNTs présente une valeur intermédiaire à $4 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ et les échantillons traités avec 2 et 3 g.L⁻¹, ainsi que l'aluminium non traité admettent les valeurs les plus basses de l'ordre de $4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui confirme les tendances observées sur le diagramme de Nyquist. A basse fréquence, la valeur du module d'impédance est représentative de la résistance électrique des couches : à 10^{-2} Hz la fréquence est suffisamment faible pour négliger les effets capacitifs et le comportement des couches peut s'approcher de celui d'une résistance pure. En effet, en ce qui concerne les échantillons à 1 g.L⁻¹, 2 g.L⁻¹, 3 g.L⁻¹ et l'aluminium non traité, à 10^{-2} Hz, l'argument de l'impédance (déphasage) tend vers 0 (fig. VI.8.B). Ce n'est pas le cas pour l'échantillon traité sans CNTs, ce qui laisse paraître que même à très basse fréquence, le comportement de la couche n'est pas purement résistif. Concernant la valeur du module à très haute fréquence, toutes les courbes convergent vers une valeur seuil qui s'assimile à une résistance intrinsèque à l'électrolyte et qui se situe dans l'ordre de grandeur de $10^2 \Omega$.

En ce qui concerne l'argument de l'impédance (Z_{phz}), toutes les courbes de la figure VI.8.B présentent deux maxima pour deux fréquences caractéristiques. Ainsi, dans chaque cas, un maxima est observé à basse fréquence et un autre à haute fréquence dont les variations entre les échantillons pourraient être dues aux différences d'épaisseur, de rugosité et même de porosité des revêtements. La fréquence haute peut être associée aux propriétés du système électrolytique externes à la couche, à l'interface avec l'électrolyte et qui serait dépendante de l'épaisseur de la couche barrière. Cette haute fréquence caractéristique se situe à 8.10^2 Hz pour l'échantillon traité sans CNTs et à 8.10^3 Hz pour les échantillons traités avec 1, 2 et 3 $g.L^{-1}$ de CNTs. La fréquence basse est plutôt reliée aux propriétés barrières à la diffusion de la couche et ici on retrouve des valeurs similaires pour les échantillons traités avec 0 et 1 $g.L^{-1}$ de CNTs, aux alentours de 2.10^{-1} Hz, mais pas pour les échantillons traités avec 2 et 3 $g.L^{-1}$ de CNTs, pour lesquels les valeurs se situent d'avantage aux alentours de 2 - 20 Hz.

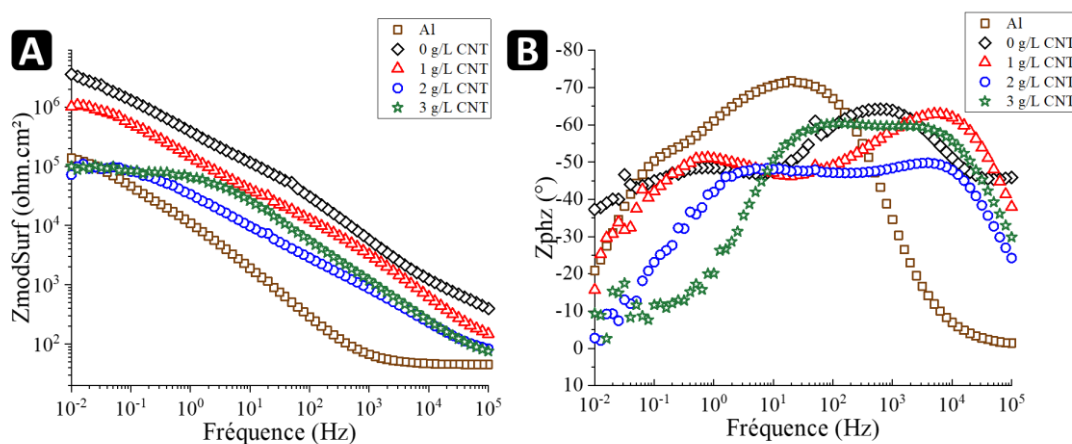


Figure VI.8. Diagramme de Bode collectés à partir des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique pour le substrat d'aluminium non-traité (Al) et pour les échantillons ayant subi un traitement PEO avec une concentration en CNTs de 0, 1, 2 et 3 $g.L^{-1}$.

En conséquence de la présence de deux fréquences caractéristiques, le modèle utilisé pour la modélisation par un circuit équivalent est de type R-(R, CPE)-(R,CPE). Dans ce circuit équivalent, la résistance seule représente la résistance intrinsèque à l'électrolyte (valeur attendue de l'ordre de $10^1 \Omega.cm^2$). Les deux autres dipôles (R,CPE) s'apparentent chacun à un système capacitif non-idéal avec une composante résistive pour tenir compte des courants de fuite.

Comme énoncé précédemment, la composante R_{elec} en série est représentative de la contribution résistive de l'électrolyte et sa valeur est de l'ordre de $10^1 \Omega.cm^2$ par lecture du diagramme de Bode. Le premier dipôle (R_1, CPE_1) est représentatif des phénomènes électrochimiques dans la partie externe et poreuse de la couche, notamment avec R_1 étant relatif à la résistance de l'électrolyte dans les pores. Le second dipôle (R_2, CPE_2) est lui relatif aux phénomènes électrochimiques dans la partie interne et dense de la couche. Ainsi, R_2 est la résistance relative au transfert de charge à travers la couche alors que CPE_2 est lié à la capacité effective et l'épaisseur de la couche barrière.

Le tableau VI.2 retranscrit les valeurs extrapolées de la modélisation des résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les différents échantillons. Il apparaît que la modélisation des composantes résistives haute fréquence et basse fréquence montrent bien ce même ordre avec l'échantillon à 0 g.L⁻¹ de CNTs présentant la couche la plus résistive de près d'un ordre de grandeur devant celui à 1 g.L⁻¹ de CNTs et près de 2 ordres de grandeur devant ceux à 2 et 3 g.L⁻¹ de CNTs. Dans le cas des échantillons traités avec 2 et 3 g.L⁻¹, aucun effet barrière n'est observé. Les composantes résistives sont du même ordre de grandeur que celles de l'aluminium non-traité, ce qui reflète que la couche PEO générée ne joue aucun rôle significatif.

Tableau VI.2. Résultats de la modélisation des résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les échantillons traités avec différentes concentrations en CNTs.

Echantillon	R_{elec} ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($S.s^{n_1}.cm^{-2}$)	n_1 (-)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($S.s^{n_2}.cm^{-2}$)	n_2 (-)	R_2 ($\Omega.cm^2$)
Al	45	$3,2.10^{-5}$	0,8	$9,4.10^3$	$3,3.10^{-5}$	0,8	$1,6.10^5$
0 g.L ⁻¹ CNT	250	$3,1.10^{-7}$	0,8	$6,5.10^4$	$7,8.10^{-7}$	0,7	$2,9.10^6$
1 g.L ⁻¹ CNT	56	$5,8.10^{-7}$	0,8	1.10^4	2.10^{-6}	0,7	$1,6.10^6$
2 g.L ⁻¹ CNT	50	$7,5.10^{-6}$	0,6	$1,9.10^3$	7.10^{-6}	0,7	1.10^5
3 g.L ⁻¹ CNT	49	$2,6.10^{-6}$	0,8	$2,2.10^2$	$1.6.10^{-6}$	0,7	$8,6.10^4$

En parallèle, des analyses précédentes, des mesures de potentiel et de courant de corrosion dans un électrolyte de NaCl (à 0.1 M) ont été menées sur les mêmes échantillons. Le protocole de mesure est décrit dans le chapitre II. La figure VI.9 présente les courbes potentiométriques pour chaque échantillon analysé après 16 h d'immersion dans l'électrolyte. En termes de potentiel de corrosion, tous les échantillons ayant subi un traitement PEO présentent un potentiel de corrosion aux alentours de -0,7 V alors que l'aluminium non-traité se situe à -0,96 V. Cette augmentation du potentiel de corrosion vis à vis de l'aluminium non traité reflète que la présence d'une couche d'oxyde en surface, indépendamment de sa morphologie, permet d'anoblir la surface de l'aluminium et augmente le potentiel de corrosion. Il n'est ici pas possible d'employer les droites de Tafel pour estimer le courant de corrosion pour plusieurs raisons : la surface des échantillons traités est très rugueuse et inhomogène, les irrégularités de la couche et la présence hétérogènes de zones fortement poreuses implique que les réactions d'oxydo-réduction sont probablement

très localisées et par conséquent, il n'y a pas de sens à évaluer une vitesse moyenne de conversion électrochimique par l'intermédiaire d'un courant de corrosion. Finalement, l'épaisseur des couches est bien trop importante et la cinétique de réaction est limitée par la diffusion d'espèces et non pas le transfert de charge. Il apparaît tout de même que le comportement en polarisation est fortement affecté par la présence de CNTs. A ce stade il est à nouveau difficile de décorrélérer l'impact de la morphologie de l'impact de la présence de CNTs dans les couches.

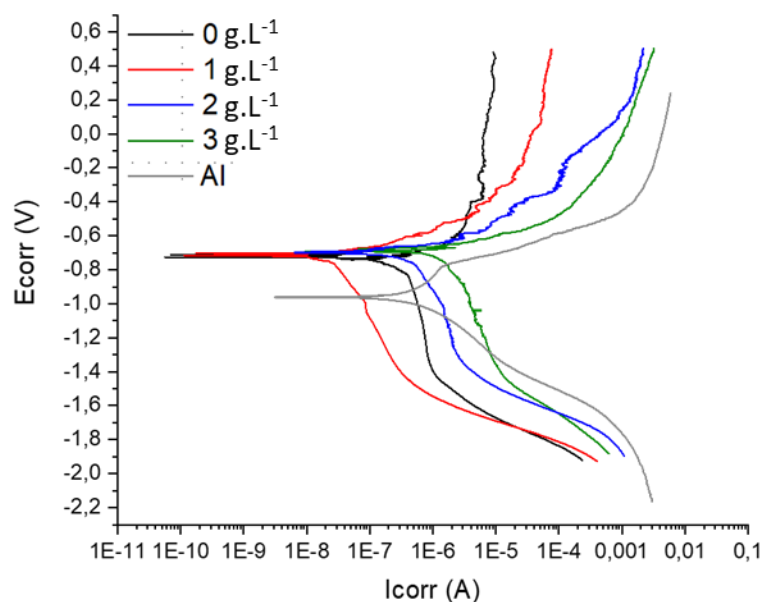


Figure VI.9. Potentiel de corrosion (vs ECS) et courant de corrosion en milieu électrolyte de NaCl pour les différents échantillons traités avec différentes concentrations en CNTs et pour l'aluminium non traité.

La figure VI.10 présente les résultats de spectroscopie d'impédance effectués après 2 h d'immersion dans l'électrolyte (fig.VI.10.1) et après 16 h d'immersion (fig.VI.10.B). Après 2 h d'immersion, les résultats sont très similaires à ceux présentés précédemment pour les mesures effectuées dans un électrolyte à base de K₂SO₄. En revanche, après 16 h d'immersion il apparaît que le module d'impédance à basse fréquence de tous les échantillons a fortement diminué, reflétant une dégradation de l'effet barrière de la couche. Cette diminution est beaucoup plus grande pour l'échantillon traité sans CNTs que pour l'échantillon traité avec 1g.L⁻¹ de CNTs.

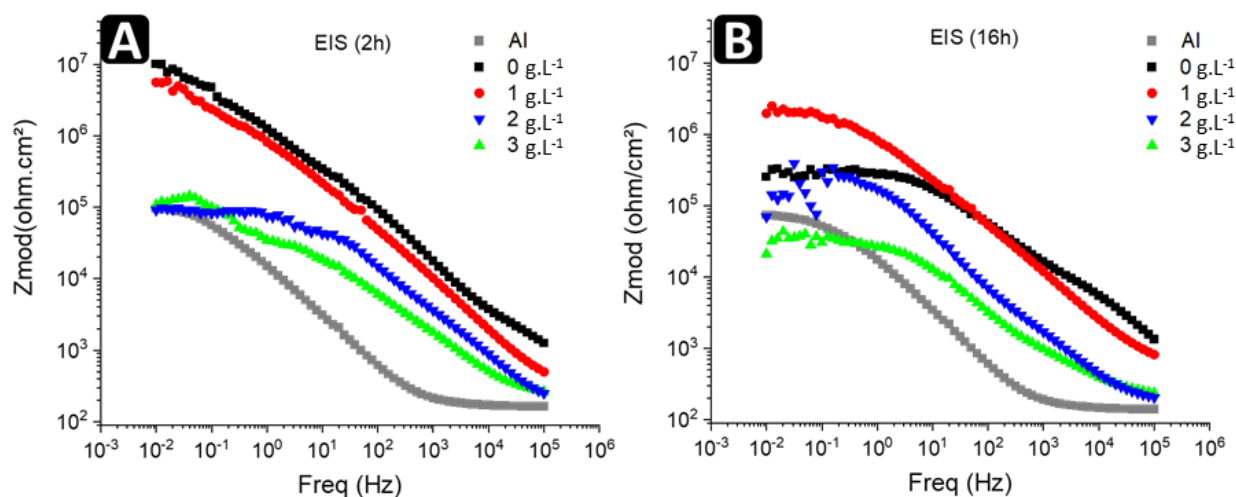


Figure VI.10. Évolution du module d'impédance des échantillons traités avec différentes concentrations en CNTs et de l'aluminium non-traité (A) après 2 h d'immersion dans NaCl et (B) après 16 h d'immersion dans NaCl.

Il apparaît distinctement que les couches traitées avec de fortes concentrations de CNTs (2 et 3 g.L⁻¹) présentent un effet barrière en milieu corrosif le plus faible et même proche de celui l'aluminium non-traité, et ce, malgré l'absence de conductivité en contact sec pour les couches traitées avec CNTs. Les couches PEO formées avec 2 et 3 g.L⁻¹ de CNTs ne semble pas être en mesure de conférer une bonne protection à la corrosion. En revanche, les résultats sont plus intéressants pour l'échantillon traité avec 1 g.L⁻¹ de CNTs : l'effet barrière de la couche PEO semble être maintenue malgré la présence des CNTs.

Il est important de rappeler que la morphologie des couches PEO est fortement altérée par l'ajout de CNTs et ce, d'autant plus que la concentration en CNTs est grande. Ainsi, les différences en termes de performance en corrosion s'expliquent par une multitude de facteurs. Certes, la présence de CNTs affecte les propriétés de conduction électrique de la couche mais dans le cadre de ces analyse, la porosité de la couche et l'infiltration de l'électrolyte jouent un rôle primordial dans le comportement des couches. En effet, l'ajout de CNTs est associé à une augmentation de la porosité et de la quantité de défauts observés dans les couches, ce qui affecte négativement les performances en corrosion de ces dernières. Il serait intéressant d'approfondir cette étude du comportement en corrosion des couches PEO avec CNTs en effectuant une étude approfondie de la cinétique et des produits de corrosion. Des études en brouillard salin sont communément utilisées dans l'industrie avec des durées d'exposition allant jusqu'à 500h. Aussi, cet aspect de résistance des couches PEO + CNTs à la corrosion n'a pas pu faire l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de cas travaux mais plusieurs préoccupations subsistent, notamment celui de la corrosion galvanique de l'aluminium en contact avec du carbone. Les perspectives détaillent de manière plus étendue ces pistes de développement.

VI.3 Conclusion

En conclusion, les mesures des propriétés électriques des couches mettent en avant que l'incorporation de CNTs impacte significativement leur conductivité. En effet, pour chaque condition de traitement, la conductivité semble

augmenter avec la concentration en CNTs utilisée pendant le traitement. Bien que l'ajout de CNTs entraîne, dans certains cas, une augmentation de la conductivité de près de quatre ordres de grandeur, la conductivité intrinsèque de l'alumine est si basse que cela ne suffit pas à rendre la couche suffisamment conductrice. La valeur de conductivité obtenue avec une concentration en CNTs de 2 g.L^{-1} et un RCQ = 1 s s'approche des valeurs reportées dans la littérature au seuil de percolation dans des composites alumine-nanotubes de carbone, ce qui laisse entendre que le seuil de percolation est proche mais pas atteint. Aussi, pour ces composites, une conductivité de l'ordre de 1 S.m^{-1} nécessite une quantité de CNTs bien supérieure au seuil de percolation. Concernant l'optimisation de la conductivité des couches, les mesures mettent en avant que les traitements PEO sous régime « d'arc » semblent plus prometteurs car à concentration en CNTs équivalente, ils présentent un gain en conductivité plus grand que pour les traitements en régime « soft ». En revanche, l'augmentation de la conductivité des couches grâce à des concentrations élevées en CNTs entraînent une importante dégradation de leurs propriétés électrochimiques et notamment une nette diminution de leur effet barrière en milieu corrosif. En fonction des visées applicatives, il sera crucial de trouver un compromis entre la conductivité électrique de la couche et sa résistance à la corrosion.

Références du chapitre VI

- [ElHa2009] El Hassane Aglzim. Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge : Evaluation de l'influence de l'humidité. Thèse. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2009.
- [Goba2009] H.M. Gobara, M.M. Goma, Electrical properties of Ni/Silica Gel and Pt/ γ -Alumina catalysts in relation to catalytic activity, *Petroleum science and technology*, 2009, Vol. 27, p. 1572-1591
- [Kim2003] C.-H. Kim, S.-I. Pyun et J.-H. Kim, An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. *Electrochimica Acta*, 2003, Vol. 48, p. 3455–3463.
- [Mart2014] M. Martin, S. Jaroslav, P. Milan, M. Monika, G. Dusan, Mechanical properties and electrical conductivity of alumina/MWCNT and alumina/zirconia/MWCNT composites. *Ceramics International*, 2014, Vol. 40, p. 1289–1295.
- [Mira1990] P. Miranzo, L. Taberero, J.S. Moya, J.R. Jurado, Effect of sintering atmosphere on the densification and electrical properties of alumina, *Journal of the american ceramic society*, 1990, Vol. 73, p. 2119-2121.
- [Rul2004] S. Rul, F. Lefèvre-Schlick, F. Capria, C. Laurent, A. Peigney, Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites, *Acta Materialia*, 2004, Vol. 52, No. 4, p. 1061-1067.
- [Shac2015] J.F. Shackelford, Y.H. Han, S. Kim, S.H. Kwon, *CRC Materials science and engineering handbook 4th edition*, CRC Press, 2015, Boca Raton, Florida, Etats Unis d'Amérique.
- [Song2000] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee et L. H. Dao, The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 2000, Vol. 45, p. 2241–2257.
- [Will1992] F.G. Will, H.G. Lorenzi, K.H. Janora, Conduction Mechanism of Single-Crystal Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, Vol. 75, No. 2, p. 295–304.
- [Zhu2007] Y.F. Zhu, L. Shi, C. Zhang, X.Z. Yang, J. Liang, Preparation and properties of alumina composites modified by electric field-induced alignment of carbon nanotubes, *Applied Physics Section A*, 2007, Vol. 89, p. 761–767.

Chapitre VII : Conclusion et perspectives

Ce chapitre vient conclure le manuscrit et synthétise les principaux résultats obtenus tout au long de ce travail de recherche. Les découvertes significatives concernant le traitement PEO de l'aluminium dans une dispersion de nanotubes de carbone et les interactions entre les CNTs, le procédé et les propriétés des couches formées ont été mises en évidence, démontrant l'importance de ce travail dans l'intérêt de développer des couches d'oxyde conductrices par procédé PEO avec incorporation de particules. Cependant, en dépit des progrès réalisés, un certain nombre de questions subsiste, ce qui mérite d'être approfondi. A cet effet, des pistes de recherches et d'optimisation sont proposées dans le but d'étendre d'avantage notre compréhension et d'adresser les limites et lacunes de l'état des connaissances actuel.

VII.1 Conclusion

Ce projet de recherche a permis d'explorer en profondeur la formation de couches d'oxydes composites alumine-nanotubes de carbone par procédé PEO sur l'aluminium et d'apporter des découvertes significatives sur le rôle des CNTs sur le procédé, la morphologie et composition des couches générées ainsi que leurs propriétés électriques et électrochimiques.

Les résultats obtenus au cours de cette étude contribuent ainsi de manière significative à la compréhension des mécanismes d'incorporation des CNTs à travers la couche d'oxyde ainsi que leur distribution dans son épaisseur. La combinaison d'un ensemble de techniques d'analyse a permis de mettre en avant que l'incorporation des CNTs se fait très majoritairement dans les pores et fissures de la couche et que leur distribution à travers celle-ci reflète que le principal mécanisme d'incorporation est l'infiltration de l'électrolyte à travers le réseau de pores et de défauts de la couche en croissance. Les micro-décharges caractéristiques de ce procédé jouent ainsi un rôle primordial, à la fois sur la porosité de la couche et sur les contraintes hydrodynamiques engendrées par leur initiation et extinction cyclique. En revanche, un effet secondaire est que les micro-décharges génèrent des contraintes mécaniques et thermiques qui sont également responsables de l'endommagement d'une partie des CNTs incorporés à la couche PEO formée, dégradant ainsi les propriétés de ces derniers. Aussi, la croissance simultanée de la couche vers l'extérieur et vers l'intérieur du substrat métallique implique une forte hétérogénéité dans la distribution des CNTs à travers l'épaisseur de la couche. En effet, la proportion plus poreuse de la couche qui croît vers l'extérieur est très riche en CNTs comparativement à la couche interne plus dense pour laquelle les techniques de caractérisation mises en œuvre n'ont pas permis de démontrer de manière concluante leur présence. Trois principaux types d'incorporation ont été identifiés : l'incorporation en surface des pores et des fissures sans introduction de défauts, l'incorporation en surface avec endommagement des CNTs et l'incorporation en volume donnant lieu à la présence de CNTs enrobés dans une matrice d'oxyde. Ces derniers sont certainement les plus intéressants en termes de création de chemins de percolation mais par la même occasion, ce sont les plus difficiles à détecter et caractériser.

L'étude de l'impact des conditions électriques sur l'incorporation et la morphologie des couches générées en présence de CNTs a révélé que la forme du signal de courant utilisé et, plus précisément, le rapport de quantité de charge (RCQ) représente un paramètre procédé primordial dans l'incorporation des CNTs et sur la morphologie finale des couches générées. En effet, l'étude des signaux électriques couplée à l'hypothèse du déplacement électrophorétique des particules en suspension a permis de mettre en avant qu'il est possible de favoriser l'afflux de particules vers l'échantillon pendant le traitement, ce qui promeut ou freine l'incorporation des CNTs dans la couche en cours de croissance. L'impact des CNTs sur la morphologie des couches formées est très différent entre les traitements en régime « d'arc » ($RCQ > 1$) et les traitements en régime « soft » ($RCQ < 1$). Pour le premier, la morphologie en « pancake » habituellement observée est remplacée par une morphologie en « éponge » suite à l'ajout de CNTs. Ce type de morphologie n'est pas communément observée pour les traitements en régime « d'arc » conventionnels. De plus, l'épaisseur de ces couches est presque doublée par l'ajout de CNTs. En revanche, la présence de CNTs dans l'électrolyte pendant le traitement s'accompagne également par la formation de larges défauts et de zones extrêmement poreuses, qui correspondent à des zones où les CNTs se sont accumulés en très grand nombre. Dans le cas des traitements en régime « soft », la morphologie des couches est impactée de moindre manière par l'ajout des CNTs : la porosité et l'épaisseur moyenne de la couche augmentent mais la morphologie reste très similaire. Une observation intéressante est que l'ajout de CNTs impacte fortement le procédé du point de vue de la transition vers le régime « soft ».

Concernant l'impact des CNTs sur le procédé et le déroulement du traitement PEO, ces derniers favorisent la transition depuis le régime « d'arc » vers le régime « soft ». Peu importe la fréquence, pour un $RCQ < 1$, l'apparition du régime « soft » survient d'autant plus tôt que la concentration en CNTs dans la solution est grande. Cette relation amène à reconsidérer les mécanismes menant à la transition vers le régime « soft » en tenant compte du rôle des CNTs. En s'appuyant sur les principales hypothèses et observations concernant les facteurs favorisant la transition vers le régime « soft », il est proposé dans cette étude que, dès les premiers instants de traitement, les CNTs affectent la formation d'un film d'oxyde isolant sur toute la surface de l'échantillon et introduisent des défauts localisés réduisant localement la résistance du film d'oxyde en croissance. Ces défauts sont identifiés comme des sites où rapidement le régime de micro-décharge va être altéré, ce qui va favoriser la transition vers le régime « soft ». En fonction des conditions opératoires, cette transition prématurée peut avoir des effets bénéfiques sur les couches formées en augmentant significativement l'épaisseur tout en limitant la quantité de défauts introduits dans la couche pour des concentrations modérées en CNTs. En revanche, pour des conditions opératoires défavorables ou pour des concentrations en CNTs trop élevées, des effets néfastes sur la microstructure sont observés. Enfin, il existe un seuil de concentration en CNTs au-delà duquel le procédé PEO est inhibé, ce qui est expliqué par l'impossibilité de former un film d'oxyde suffisamment résistif sur la surface de la pièce en traitement et qui implique que le procédé PEO ne démarre pas. Cette observation pose la question de la possibilité de développer une couche d'oxyde conductrice par procédé PEO en une seule étape. En effet, il est nécessaire à l'initiation du procédé PEO que l'échantillon se recouvre d'une couche résistive menant à l'apparition des micro-décharges et de ce fait, un paradoxe apparaît lorsqu'il s'agit

de former une couche d'oxyde conductrice du courant. Les perspectives ci-après envisagent quelques pistes permettant de donner des éléments de réponse à ce problème.

Enfin, l'étude des propriétés fonctionnelles, notamment les propriétés électriques des couches, a permis de mettre en avant que l'incorporation des CNTs dans les couches PEO modifie effectivement leur conductivité électrique. Ainsi, pour des fortes concentrations en CNTs, il est possible d'augmenter la conductivité en volume, à travers la couche de près de 4 ordres de grandeur. Cependant les valeurs de conductivité obtenues sont encore bien trop faibles pour considérer la couche d'oxyde comme conductrice du courant électrique. En comparaison avec les valeurs de conductivité rapportées dans la littérature pour des composites alumine-nanotubes de carbone, il apparaît que les couches présentant les meilleures valeurs de conductivité se situent au bas de l'intervalle des valeurs de conductivité relevées dans la littérature au niveau du seuil de percolation. Il est donc nécessaire de travailler à l'optimisation des conditions opératoires dans l'objectif de maximiser la conductivité. Des pistes sont données dans la section suivante.

VII.2 Perspectives

Comme il en a été fait état dans la conclusion, il reste plusieurs limites à franchir. Notamment en ce qui concerne la finalité applicative qu'est la formation de couche d'oxydes conductrices par procédé PEO en une seule étape. Les difficultés rencontrées dans la caractérisation de la distribution des CNTs dans les profondeurs de la couche d'oxyde présente un frein à l'étude détaillée du devenir des CNTs à l'issue de leur incorporation. Ainsi, il est nécessaire d'envisager de nouvelles techniques et méthodes afin de caractériser en détail la composition de la sous-couche interne et dense. Pour cela, il serait intéressant de produire des lames FIB à partir de la coupe transverse de la couche (fig.VII.1) dans l'objectif de détecter la présence de CNTs au sein de celle-ci par observation au MET. Afin de limiter les risques de contamination, cette méthode doit être mise en œuvre sur des échantillons découpés et polis mais sans enrobage car la résine thermodurcissable risque d'infiltrer les pores et d'y introduire du carbone. Cette étude reste très localisée étant donné que les lames FIB présentent des dimensions en longueur, hauteur et profondeur de l'ordre de 10 μm , 8 μm et 100 nm respectivement. Aussi, l'impact du faisceau d'ion localisé sur les nanoparticules de carbone reste méconnu et est susceptible de les détruire pendant la préparation et l'affinement de la lame.

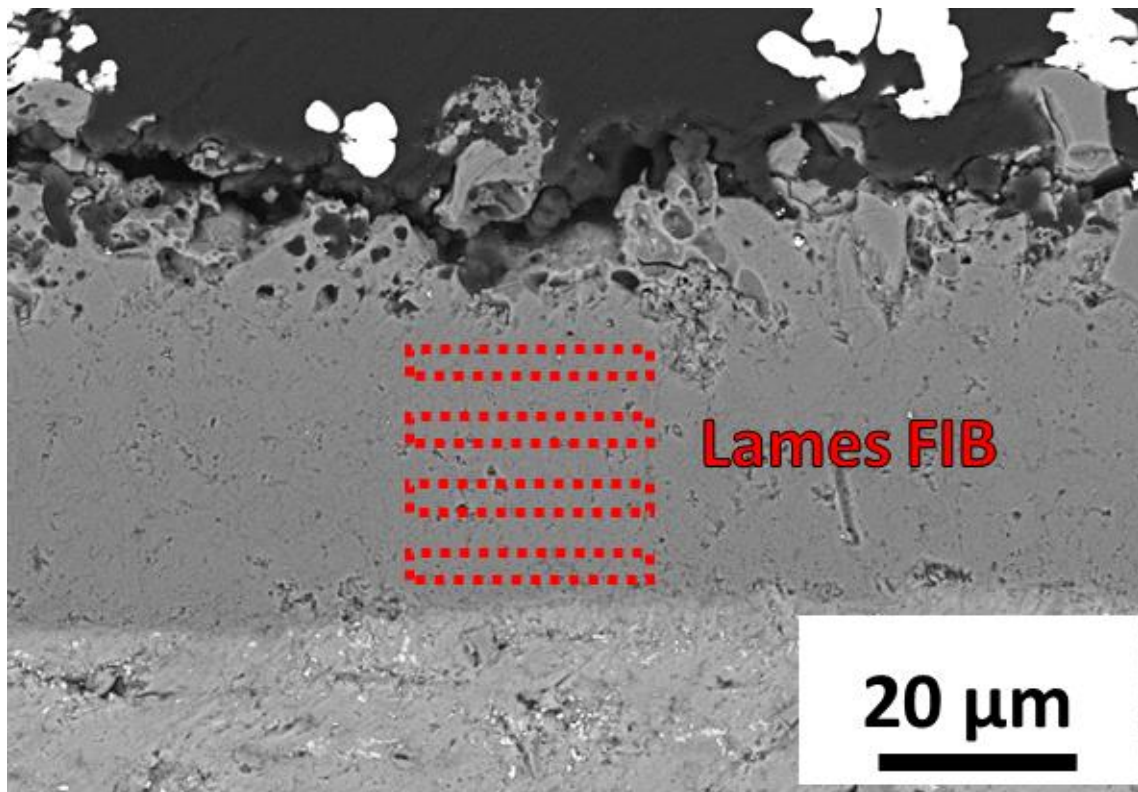


Figure VII.1. Protocole de prélèvement de lames FIB en vue d'étudier la présence de CNTs dans la sous-couche interne dense des couches PEO.

Une autre piste intéressante serait d'effectuer une analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), similairement, depuis la coupe transverse d'un échantillon découpé et poli sans enrobage. Il serait alors possible, de manière fiable, de cartographier la présence de carbone dans des échantillons traités avec différentes

concentrations en CNTs bien que, similairement aux analyses de SDL détaillées dans ce travail, la nature et la structure du carbone détecté restent inconnus par l'intermédiaire de cette technique. Enfin, afin de compléter cette information, il serait intéressant d'analyser les échantillons dans un MEB équipé d'un spectromètre Raman in-situ, équipement qui est de plus en plus utilisé dans le domaine des géoscience et de la minéralogie et qui permet de caractériser des structures micro ou nanométriques [Will2014].

En parallèle d'affiner la caractérisation des nanoparticules de carbone à travers la couche, il est également intéressant de considérer d'autres types de nano-particules. Certes, les nanotubes de carbone présentent de nombreux avantages : leurs propriétés de conduction électrique sont excellentes, ils s'incorporent de façon inerte dans l'oxyde PEO, ils disposent d'une grande stabilité chimique, leurs propriétés mécaniques ont le potentiel d'améliorer la ténacité et de réduire le coefficient de frottement des couches d'oxyde et enfin leur très grand facteur de forme a été démontré comme étant un atout particulièrement intéressant pour atteindre le seuil de percolation pour des proportions volumiques très faibles dans les structures composites. Cependant, il existe de nombreuses limites relatives à leur utilisation dans le procédé PEO, notamment : leur caractère hydrophobe qui nécessite une fonctionnalisation (covalente ou non-covalente) des CNTs pour pouvoir efficacement les disperser en solution aqueuse ; leur forte tendance à la réaggrégation pour des concentrations dépassant les 2 g.L^{-1} , limitant ainsi l'intervalle de concentrations pouvant être employée ; leur cytotoxicité et caractère carcinogène qui impliquent d'importantes précautions relatives à leur manipulation et stockage mais également à leur traitement en tant que déchet. Pour toutes ces raisons, il serait intéressant d'envisager l'utilisation d'autres nanoparticules. Idéalement, ces dernières doivent présenter les mêmes avantages que ceux énoncés pour les CNTs tout en présentant un caractère hydrophile et une toxicité moindre, facilitant ainsi leur utilisation. Les travaux ici présentés se poursuivent par deux thèses cherchant à approfondir l'étude pour d'autres types de particules : d'une part pour des particules carbonées moins hydrophobes et d'autre part pour des particules métalliques.

Enfin, l'optimisation des paramètres de traitement est le dernier point majeur à approfondir. En effet, ce travail a permis de balayer un large champ de conditions expérimentales et d'aiguiller la suite des travaux dans l'objectif d'optimiser la conductivité électrique des couches obtenues. Les mesures de résistivité des couches montrent l'importance de travailler avec des solutions très concentrées en nanoparticules mais également que les traitements en régime « d'arc » semblent être une piste plus intéressante pour atteindre la percolation électrique. En général, les couches formées sous régime « soft » sont préférables pour leurs performances supérieures vis-à-vis de la dureté, de la résistance à l'usure et à la corrosion. Cependant, pour améliorer la conductivité électrique des couches, il apparaît que les traitements sous régime « d'arc » présentent de meilleures perspectives. Il s'agit alors de trouver un compromis et d'établir des paramètres de traitement permettant de satisfaire les objectifs du point de vue de la conductivité électrique des couches tout en maintenant des performances en usure et en corrosion acceptables. Une possibilité réside dans le traitement séquentiel des couches : il est possible de changer les paramètres électriques en cours de traitement afin d'alterner un ou plusieurs cycles de traitement sous régime « d'arc » avec un ou plusieurs cycles sous régime « soft ». L'inconvénient d'un tel protocole est que cela vient démultiplier le nombre de paramètres à régler, ce qui complexifie encore d'avantage le processus.

A titre d'ouverture, il est également possible d'envisager des procédés en plusieurs étapes. En effet, une partie de la littérature sur le procédé PEO et des récents travaux menés par l'équipe Procédés-Plasmas-Surface à l'IJL explore un procédé consistant dans une première étape à effectuer un dépôt cold-spray d'aluminium (ou d'autres métaux se prêtant bien au traitement PEO : Zr, Ti, Mg) sur un substrat métallique avant de procéder au traitement PEO du dépôt cold-spray [Mart2023]. Un des intérêts de ce protocole est de pouvoir générer des couches d'oxyde PEO en surface d'aciers ou autres métaux ne pouvant pas être directement traités par PEO. Un deuxième intérêt est de pouvoir générer des oxydes mixtes ou oxydes composites en co-déposant, par exemple, de l'aluminium et du zirconium avant de procéder au traitement PEO de la couche qui contiendra un mélange de zircone et d'alumine. Il est donc possible d'envisager une co-déposition d'aluminium et de nanotubes de carbone par procédé cold-spray avant de procéder au traitement PEO. Les avantages offerts par cette méthode résident dans le contrôle de la quantité de nanotubes déposés pendant l'étape cold-spray et le fait de potentiellement améliorer la distribution des CNTs à travers la couche d'oxyde formée à partir de ce revêtement cold-spray. Aussi, si les CNTs sont déjà présents dans le métal avant le traitement PEO, il n'est plus nécessaire de les disperser en solution, ce qui évite les problèmes liés au déroulement des procédés PEO avec dispersion de particules dans l'électrolyte. Des publications sur le traitement PEO de composites à matrice métallique mettent en avant l'intérêt d'une telle technique [Liu2015][Arra2009][Xue2006][Xue2009]. En effet, à titre d'exemple, Arrabal *et al.* ont travaillé sur un alliage de magnésium renforcé avec des microparticules de carbure de silicium à 12% volumique, mis en forme par procédé d'extrusion afin d'aligner préférentiellement les renforts en SiC dans la matrice métallique. L'alliage est soumis à un traitement PEO au cours duquel les particules déjà présentes dans le substrat métallique subsistent dans la couche d'oxyde formée comme l'illustre la figure VII.2.

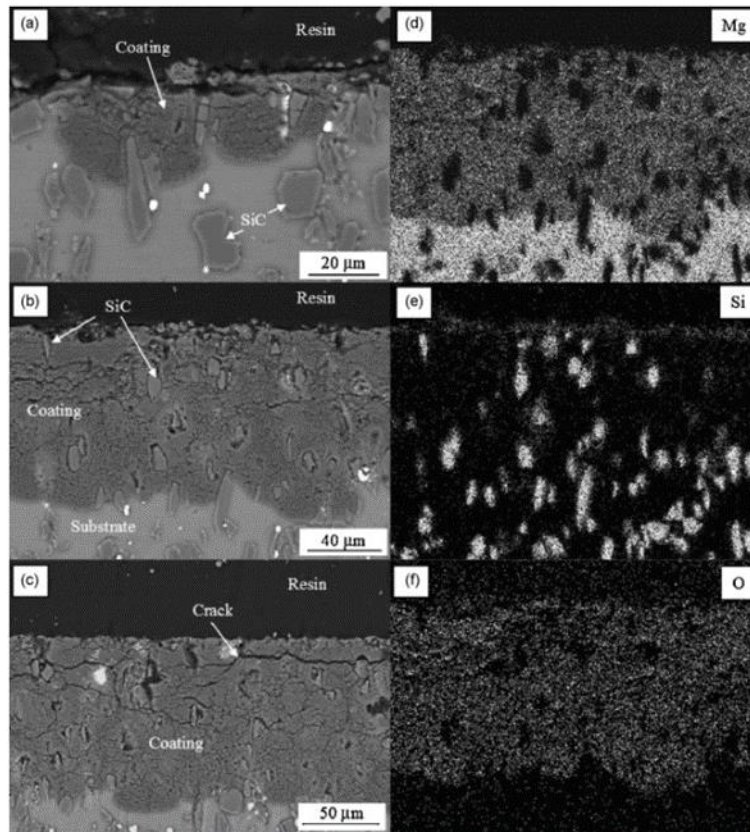


Figure VII.2. Micrographies MEB en coupe transverse du composite à matrice métallique ZC71 / SiC 12%volume après traitement PEO pendant (a) 25 min, (b) 100 min et (c) 200 min. Cartographies élémentaires par EDX de l'échantillon traité pendant 100 min : (d) Mg, (e) Si et (f) O [Arra2009]

Les renforts en SiC sont observables dans l'oxyde formé, et ils maintiennent leur alignement, ce qui est très intéressant vis-à-vis de la création de chemins de percolation à travers la couche. En revanche, plus le temps de traitement est long, moins les renforts en SiC persistent dans la couche. En effet, l'exposition des renforts en SiC aux décharges et aux hautes températures atteintes au cœur de la couche peuvent mener à leur fusion et/ou à leur oxydation progressive. Ces travaux montrent l'intérêt d'un traitement duplex consistant à incorporer les particules au substrat avant d'entreprendre le traitement PEO. Cependant, cette méthode en deux étapes complexifie nécessairement le procédé : en plus de devoir définir les paramètres de traitement PEO adéquats, il faut également optimiser les paramètres de dépôt cold-spray. De plus, le comportement d'un tel revêtement aluminium-nanotube de carbone pendant le traitement PEO reste encore parfaitement inconnu.

Références du chapitre VII

[Arra2009] R. Arrabal, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Coating formation by plasma electrolytic oxidation on ZC71/SiC/12p-T6 magnesium metal matrix composite, *Applied Surface Science*, 2009, Vol. 255, p. 5071-5078.

[Liu2015] R. Liu, N. Weng, W. Xue, M. Hua, G. Liu, W. Li, Analyses of reinforcement phases during plasma electrolytic oxidation on magnesium matrix composites, *Surface and Coatings Technology*, 2015, Vol 269, p. 212-219.

[Mart2023] J. Martin, A. Maizeray, C. Da Silva Tusch, G. Marcos, T. Czerwicz, G. Henrion, A new strategy to prepare alumina-zirconia composite or multilayered coatings by combining cold-spray deposition and plasma electrolytic oxidation, *Materials Today Communications*, 2023, Vol. 36, p. 106676

[Xue2006] W. Xue, X. Shi, M. Hua, Y. Li, Features of film growth during plasma anodizing of Al 2024/SiC metal matrix composite, *Applied Surface Science*, 2006, Vol. 252, No. 18, p. 6195-6200.

[Xue2009] W. Xue, Q. Jin, Q. Zhu, M. Hua, Y. Ma, Anti-corrosion microarc oxidation coatings on SiCP/AZ31 magnesium matrix composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 482, p. 208-212.

Annexe 1 : Erreur sur le courant fourni par le générateur

Cette annexe détaille les différences entre les paramètres de courant renseignés dans le logiciel de contrôle du générateur et les signaux mesurés par l'oscilloscope en sortie du générateur.

L'étude des signaux de l'oscilloscope a dévoilé que les courants fournis par le générateur ne respectent pas les consignes renseignées lors du réglage des paramètres électriques sur le logiciel de contrôle. En conséquence, les rapports de charge réels, mesurés, présentent un écart important vis-à-vis des rapports théoriques, calculés à partir des valeurs de consigne. La figure A1.1 dévoile la superposition des signaux de courant théorique et expérimentaux pour différentes conditions de traitement PEO. Il apparaît que le signal de courant délivré par le générateur dévie systématiquement des valeurs de consigne renseignées lors de la programmation du logiciel. De manière générale, le courant positif est légèrement inférieur à la valeur de consigne et le courant négatif est plus intense que la valeur de consigne. Il apparaît également une déviation temporelle des signaux mais cette dernière est reliée à un décalage de l'origine des temps dû à une différence de trigger sur l'oscilloscope. La longueur des plateaux expérimentaux correspond cependant bien de la durée programmée en dépit de ce décalage temporel.

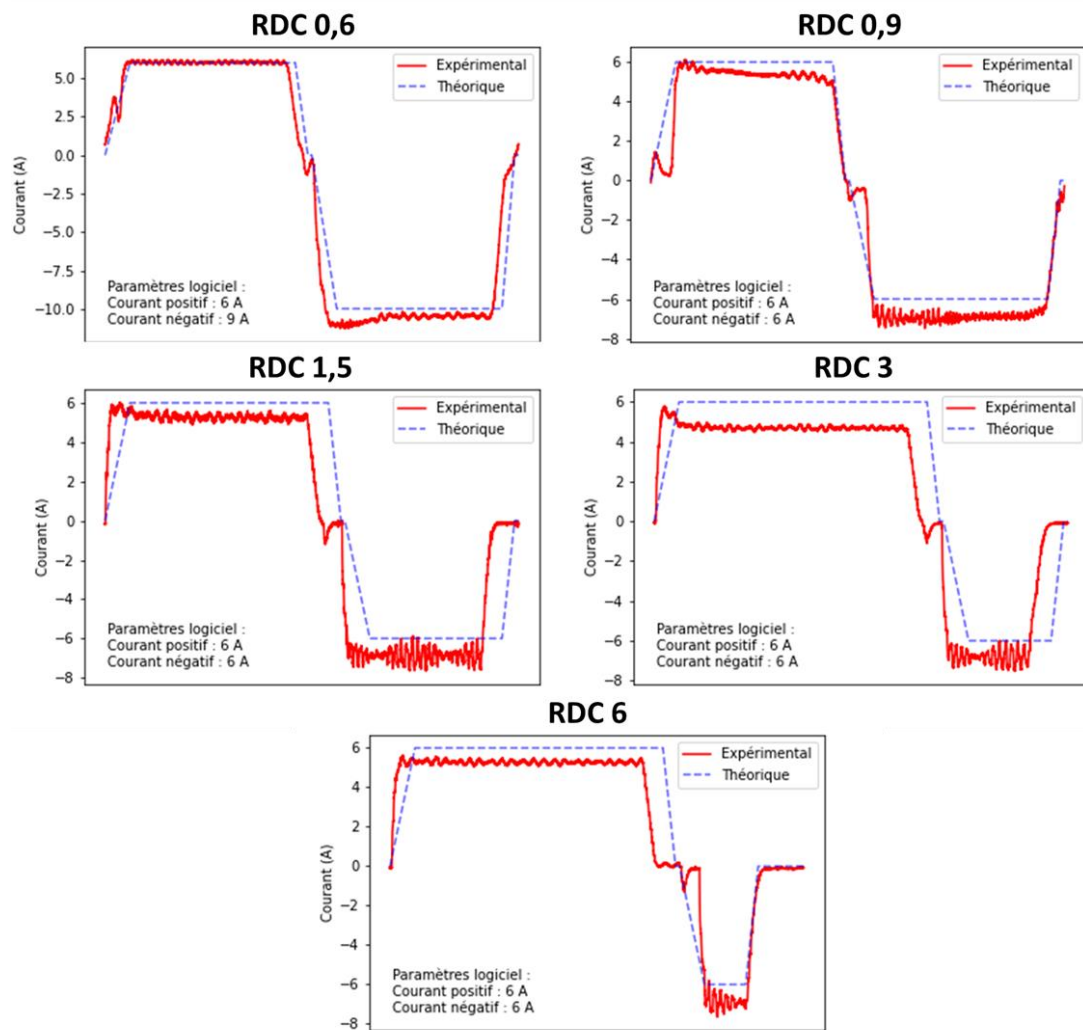


Figure A1.1. Superposition des signaux de courant théoriques (ligne pointillée) et mesurés (ligne continue) mettant en évidence une déviation entre les valeurs de consigne et les valeurs délivrées par le générateur pour différentes conditions de traitement.

La figure A1.2 illustre l'évolution du RDC recalculé à partir du courant mesuré par l'oscilloscope pour différentes conditions de traitement avec et sans CNTs. L'erreur entre les valeurs consignées et les valeurs mesurées de courant étant stable après 60 s, le RDC est également stable pendant le traitement. Il apparaît que le RDC est systématiquement inférieur à la valeur théorique. En effet, les différences d'amplitude de courant entre les valeurs programmées et les valeurs mesurées impliquent que la quantité de charge positive est inférieure à la valeur théorique attendue et, à l'inverse, la quantité de charge négative est supérieure à la valeur théorique attendue. Les résultats révèlent également que la présence de CNT dans l'électrolyte n'affecte que très faiblement l'erreur occasionnée : la déviation entre les valeurs de consigne et les valeurs délivrées est intrinsèque au générateur.

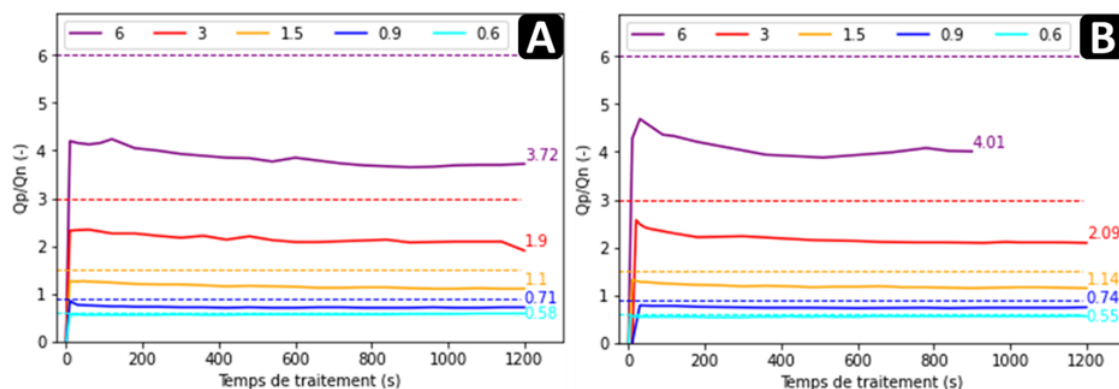


Figure A1.2. RCQ théoriques (ligne pointillée) et recalculés (trait plein) obtenus par la mesure du courant à l'oscilloscope pour différentes conditions de traitement (A) sans CNT et (B) avec CNT.

Ainsi, lorsqu'on calcule l'écart relatif entre la valeur théorique et la valeur expérimentale recalculée à partir des données enregistrées par l'oscilloscope il apparaît que l'écart varie en fonction du rapport de charge théorique comme l'indique le tableau A1.1. Effectivement, pour des rapports de charge faibles le générateur parvient à respecter la consigne avec une erreur inférieure à 10 %. En revanche, pour des rapports de charge de plus en plus grands, l'erreur augmente. Cependant, lorsqu'on compare les valeurs recalculées entre elles, on retrouve une distribution des valeurs qui suit celle des valeurs théoriques. En effet l'intérêt étant d'explorer de manière comparative les traitements à différents rapports de charge, les erreurs introduites par le générateur maintiennent néanmoins des RCQ suffisamment différents entre les différents traitements. C'est-à-dire que les deux rapports théoriques inférieurs à 1 sont toujours inférieurs à 1 et que les différents rapports théoriques supérieurs à 1 sont presque doublés à chaque incrémentation (1,5 → 3 → 6 vs 1,1 → 2,1 → 4).

Tableau A1.1. Écart relatif entre le RCQ théorique et le RCQ expérimental recalculé à partir des données de l'oscilloscope:

	RCQ Théorique	RCQ recalculé	Écart relatif
Sans CNT	0,6	0,58	3 %
	0,9	0,71	21 %
	1,5	1,1	27 %
	3	1,9	37 %
	6	3,72	38 %
Avec CNT	0,6	0,55	8 %
	0,9	0,74	17 %
	1,5	1,14	24 %
	3	2,09	30 %
	6	4,01	33 %

Annexe 2 : Caractérisation de la poudre de CNTs

Cette annexe détaille les analyses menées au laboratoire pour caractériser les propriétés des nanotubes de carbone multi-parois employés dans ce travail ainsi que les caractérisations relatives à la dispersion des CNTs dans l'électrolyte.

La pureté en carbone des CNTs est évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous air depuis la température ambiante jusqu'à 1100 °C avec une rampe d'élévation de la température de 3 °C.min⁻¹ dont les résultats sont présentés dans la figure A2.1. Une masse initiale de poudre de 5,01 mg, pesée à la micro-balance est analysée et la masse totale en fin d'analyse, après retour à température ambiante s'élève à 0,364 mg, ce qui représente une perte de masse de 92,73 %. Il apparaît sur le graphique de l'évolution de la masse en fonction du temps que cette variation s'effectue en un seul palier qui débute aux alentours de 400 °C et s'achève aux alentours de 650 °C. Aussi, la dérivée de la perte de masse en fonction du temps montre un unique pic, ce qui confirme que cette perte de masse se déroule en une seule étape. Ces observations mettent en avant que seule la carbonisation des particules de carbone est responsable de cette perte de masse, ce qui indique que la poudre ne comprend pas d'autres composés volatiles ou contaminations organiques qui se seraient dégradés avant la carbonisation des particules. Aussi, la masse résiduelle de 0,364 mg résulte de la présence de nanoparticules métalliques provenant de la méthode de synthèse par CCVD comme expliqué dans la section II.1.4. L'analyse MET des nanotubes de carbone a révélé que ces nanoparticules sont du fer et par conséquent la masse résiduelle en fin d'analyse ATG correspond à des nanoparticules de fer.

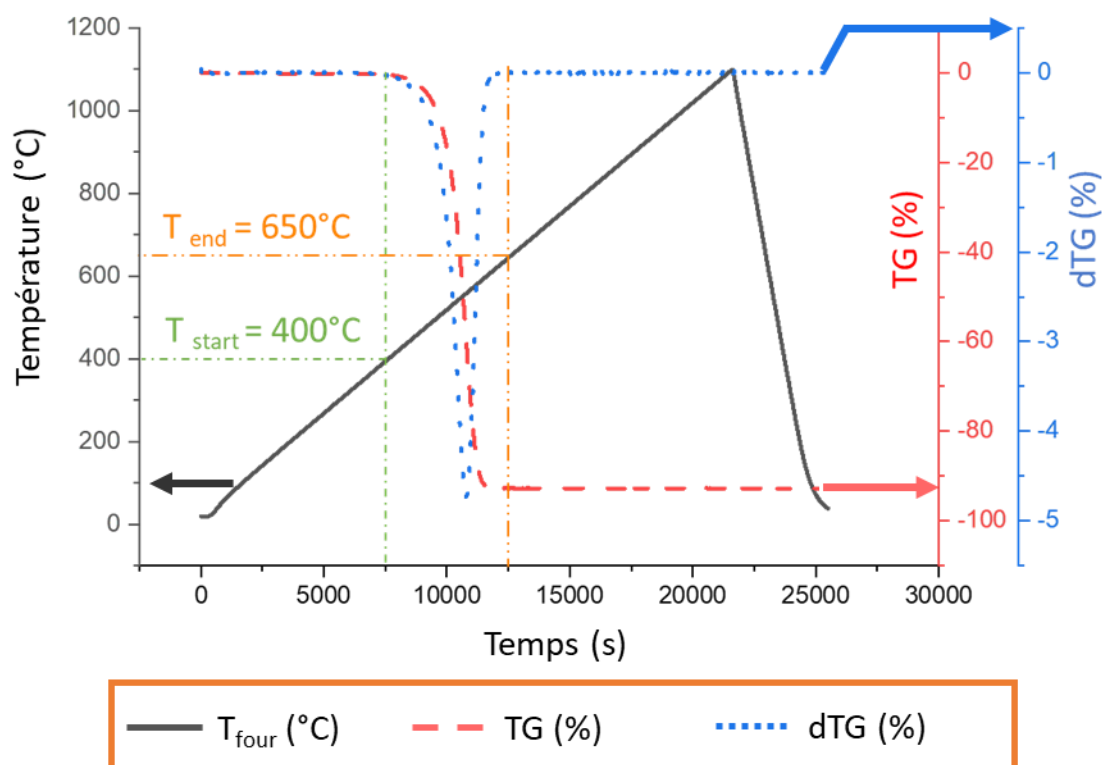


Figure A2.1. Analyse thermogravimétrique de la poudre de nanotubes de carbone multi-parois Graphistrength® sous air depuis la température ambiante jusqu'à 1100 °C avec une rampe d'élévation de la température de 3 °C.min⁻¹

Une seconde ATG sous hélium avec analyse des gaz émis au spectromètre de masse a permis de confirmer qu'il n'y a pas de perte de masse sur l'intervalle allant de la température ambiante jusqu'à 600 °C, ce qui confirme qu'il n'y a pas de groupement organique dans la poudre de CNTs.

Concernant la spectroscopie Raman, les premières analyses effectuées avec un laser à 632 nm ont vite mis en évidence un signal de photoluminescence de l'oxyde PEO. En effet, lors de l'acquisition, un fond diffus est enregistré par le détecteur, ne correspondant pas au signal des CNTs ni à un dysfonctionnement de l'appareil. Pour remédier à ce problème, il est possible de varier la longueur d'onde d'excitation afin de minimiser les effets de photoluminescence sur la plage de nombre d'ondes étudiée, tout en maximisant le signal émis par les CNTs. Il s'agit ici de profiter du fait que le signal Raman est un décalage en longueur d'onde de l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente, ce qui implique que le spectre (position des bandes) est indépendant de la longueur d'onde incidente alors que la photoluminescence d'un solide est, elle, fonction de la longueur d'onde incidente. A cet effet, la figure A2.2 présente le spectre obtenu à partir d'un échantillon traité par procédé PEO sans CNTs pour les différentes longueur d'onde laser. Il apparaît que pour une longueur d'onde incidente à 632 nm, la photoluminescence de la couche d'oxyde est très intense dans l'intervalle d'acquisition et le signal sature immédiatement alors que pour les autres longueurs d'onde, la réponse en photoluminescence est plus faible. Ainsi, la longueur d'onde à 632 et 488 nm ont été écartées car elles présentent les réponses les plus intenses par le revêtement PEO, qui complexifie l'acquisition des spectres Raman.

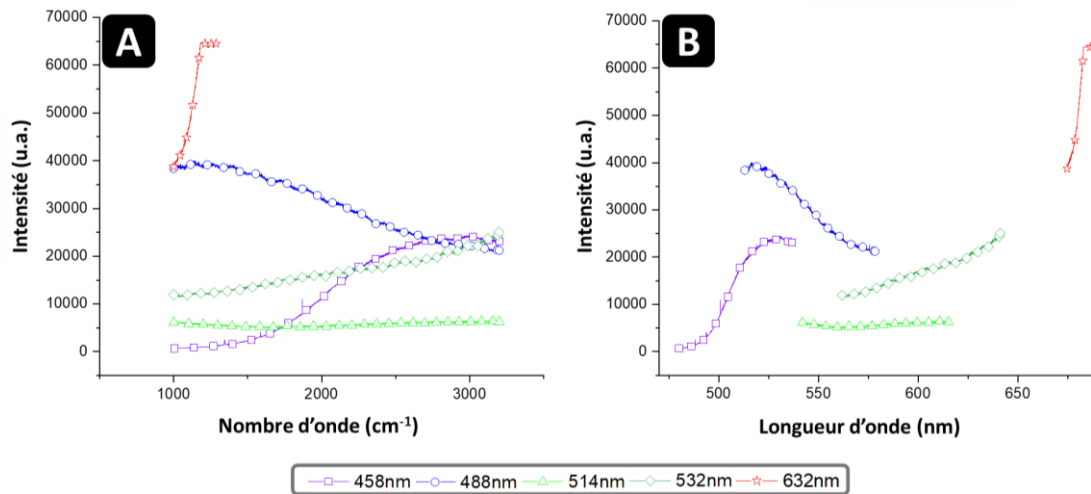


Figure A2.2. Réponse en photoluminescence de l'oxyde d'aluminium PEO après traitement d'un échantillon sans CNT pour différentes longueurs d'ondes d'excitation laser. (A) Intensité en fonction du nombre d'onde et (B) intensité en fonction de la longueur d'onde.

Concernant les longueurs d'onde 458 nm, 514 nm et 532 nm, la figure A2.3 détaille le traitement numérique des spectres acquis sur des échantillons traités avec CNTs. Il apparaît d'abord que l'allure du signal de fond diffère substantiellement entre l'échantillon traité avec et sans CNTs : la ligne de base admet une allure moins irrégulière pour l'échantillon traité avec CNTs. Aussi, les spectres de la ligne (2) dévoilent que de nombreux pics parasites apparaissent pour des excitations à 514 nm et 532 nm alors que pour une excitation à 458 nm, la ligne de base apparaît quasi-linéaire et moins bruitée. Finalement, les spectres de la ligne (3) illustrent que pour une excitation à 458 nm, après soustraction de la ligne de base, le rapport signal/ bruit est le meilleur comparé aux excitations à 514 nm et 532 nm.

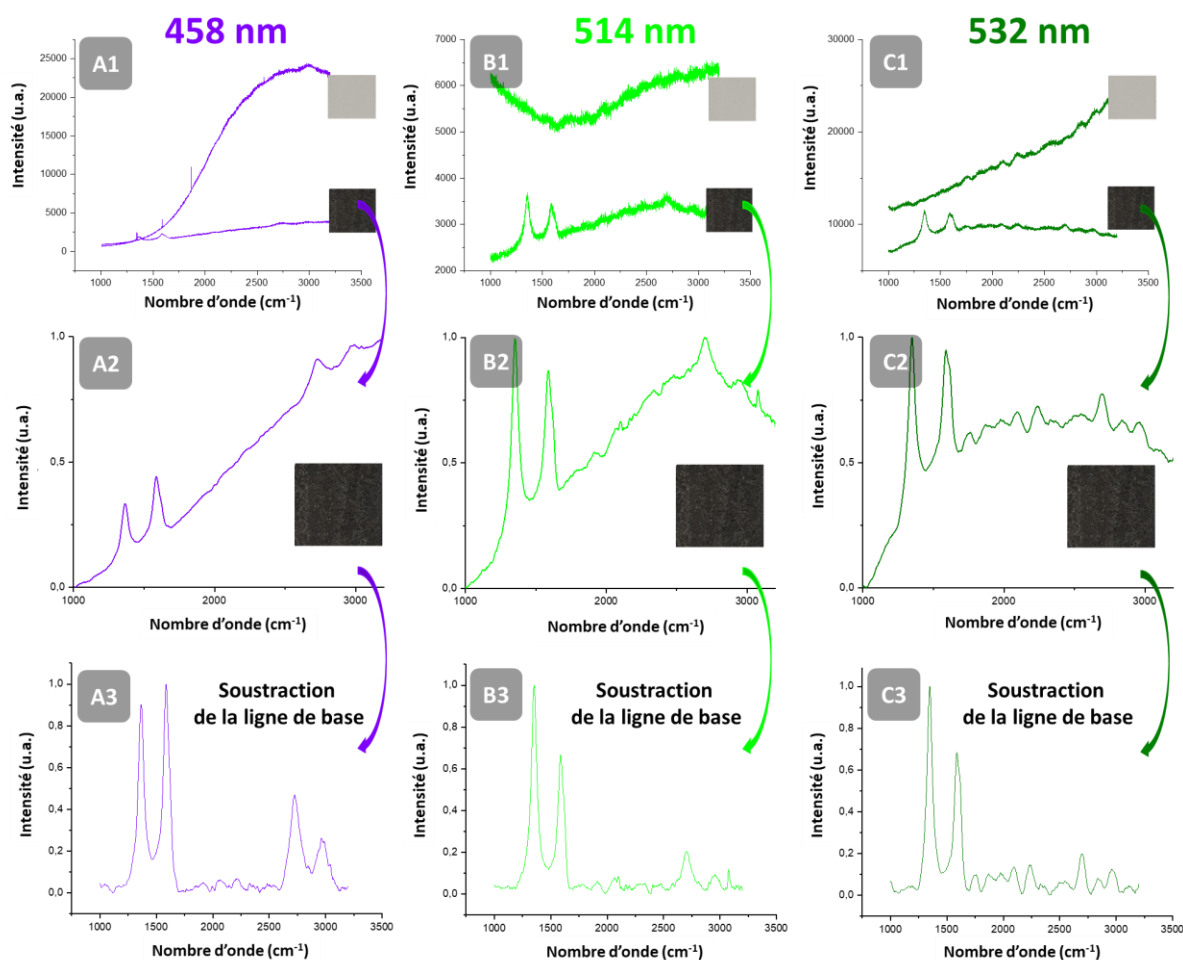


Figure A2.3. Allure des spectres Raman obtenus pour différentes longueurs d'ondes d'excitation laser sur des échantillons après traitement PEO sans et avec CNTs. Par colonne : (A), 458 nm, (B) 514 nm, (C) 532 nm. Par ligne : (1): comparaison des spectres bruts sur des échantillons sans et avec CNTs. (2) Spectre lissé de l'échantillon traité avec CNTs. (3) Soustraction de la ligne de base du spectre de l'échantillon traité avec CNTs.

Ainsi, dans ces travaux, les spectres Raman présentés ont été réalisés à une longueur d'onde incidente de 458 nm.

Concernant la caractérisation Raman des CNTs, leur spectre est donné par la figure A2.4 avec une décomposition mathématique des pics pour des excitations à 532 et 458 nm.

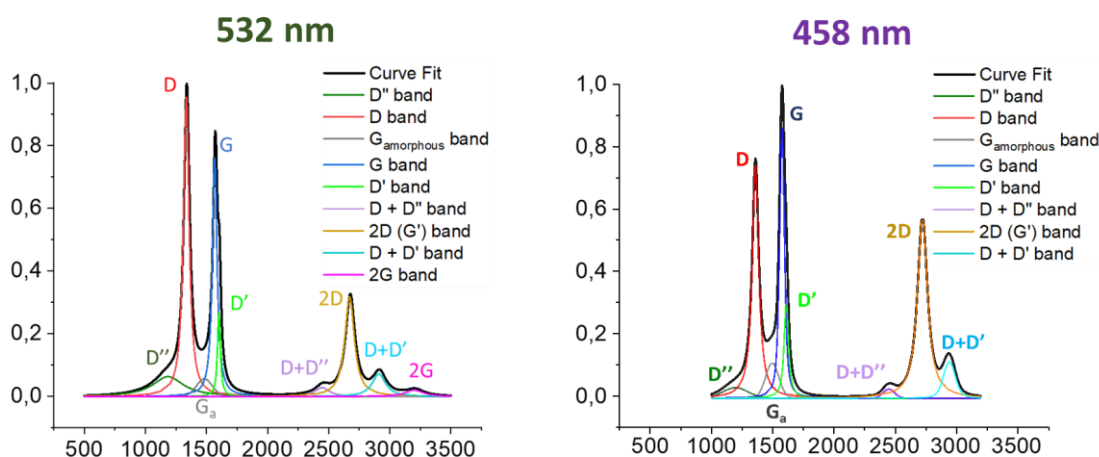


Figure A2.4. Décomposition mathématique des pics des spectres des CNT en poudre à longueur d'onde incidente 532 nm et 458 nm pour référence quant à l'évolution de l'état des CNTs pendant les différentes étapes de traitement PEO.

Comme le démontrent les spectres, bien que la position des pics soit influencée de manière très négligeable par le changement de laser, l'intensité relative des pics est, pour sa part, fortement dépendante de la longueur d'onde d'excitation et rend ainsi impossible la comparaison de spectres acquis à différentes longueurs d'onde d'excitation. Cette différence d'intensité résulte de phénomènes de résonance plus ou moins amplifiés en fonction de l'énergie d'excitation. Il apparaît ici que l'intensité relative des pics D et G est inversée entre le laser à 532 nm et le laser à 458 nm, et cela s'explique par un mécanisme de résonance plus intense du mode de vibration du premier ordre E_{2G} sous une excitation à 458 nm. Ainsi, à 532 nm, le rapport d'intensité I_D/I_G est de 1,2 alors qu'à 458 nm il est de 0,7. A nouveau, cette différence ne reflète pas une dégradation des CNTs sous le laser d'incidence 532 nm : l'intensité des pics G et 2D est amplifiée par un mécanisme de résonance plus prononcé sous une excitation à 458 nm. Outre cette observation, les deux spectres présentent des caractéristiques similaires : les pics D et G sont très prononcés mais le pic D' (qui est un épaulement à 1620 cm^{-1} du pic G) n'est pas distinctement observable. Aussi, on note une très faible contribution des pics D3 et D4 indicateurs d'une faible proportion de suies et carbone désordonné dans la poudre initiale. Finalement, les pics D+D, 2D et D+D' apparaissent clairement sans remarque particulière concernant leur allure où leur largeur. Ces spectres agissent ainsi comme une base de comparaison pour les analyse Raman à différentes étapes du traitement, permettant d'évaluer les changements occasionnés aux CNTs par le traitement PEO. La position et les informations relatives à chaque bande sont indiquées dans le tableau A2.1.

Tableau A2.1. Principales caractéristiques des pics observables sur le spectre Raman des nanotubes de carbone :

Nom du pic	Position (cm ⁻¹)	Origine	Information	Référence
D'' ou D4	1100-1150	Mode de vibration impliquant des phonons dans la direction KΓ de la zone de Brillouin	Présence de suies et carbone organique	[Merl2017]
D	1350	Mode de vibration du second ordre impliquant un phonon iTO et un défaut dans la structure (procédé inter-vallée)	Présence de défauts et/ou de lacunes dans les parois des nanotubes	[Mala2009] [Antu2011]
G _a ou D3	1500	Redshift de la bande G relative aux interactions sp ³ (nécessaire pour fitter les courbes)	Présence de carbone désordonné et amorphe	[Merl2017]
G	1590	Mode de vibration du premier ordre (symétrie E _{2g}) impliquant deux phonons (iTO et LO)	Qualité cristalline du plan des plans de graphène des parois du nanotube	[Mala2009]
D'	1620	Mode de vibration du second ordre impliquant un phonon LO et un défaut dans la structure (procédé intra-vallée)	Présence de défauts et/ou de lacunes dans les parois des nanotubes	[Mala2009]
D + D'' ou G*	2450	Mode de vibration du second ordre impliquant une triple résonance	Détermination de la vitesse des phonons	[Merl2017] [Mala2009]
2D ou G'	2700	Mode de vibration du second ordre impliquant deux phonon iTO	Permet d'estimer le nombre de couches de graphène entre 1 et 5.	[Mala2009]
D + D'	2945	Mode de vibration du second ordre impliquant deux phonons.		[Merl2017]
2G	3175			[Merl2017]

Concernant la puissance du laser incident, elle est de 9 mW pour le laser à 458 nm et de 12 mW pour le laser à 532 nm. Le spectromètre est équipé de filtres en puissance afin de pouvoir l'adapter à la matière sondée et éviter d'endommager les CNTs par échauffement excessif. La figure A2.5 rend compte des tests en puissance effectués à 458 nm afin de déterminer les conditions d'acquisition optimales : en partant de la puissance la plus faible, les spectres sont acquis successivement, avec le même temps d'acquisition de 200 s, au même endroit, afin de rendre compte de toute modification observée sur le spectre aux puissances plus élevées. Il apparaît que même à 100 % de puissance, aucune modification du spectre n'est observée :

- le rapport d'intensité I_D/I_G reste constant,
- le pic D' ne voit pas son intensité augmenter,
- les pics ne s'élargissent pas.

Lorsqu'on étudie le rapport signal/bruit pour un temps d'acquisition constant, il apparaît évident que les puissances plus élevées présentent une meilleure qualité de signal à durée d'acquisition équivalente. Étant donné que

l'augmentation de la puissance n'engendre pas de modification du spectre des CNT, il est tout à fait cohérent de profiter de cette meilleure qualité de signal, sans compromis sur la qualité des spectres obtenus.

Une étude aux conclusions similaires a également été menée pour le laser d'incidence à 532 nm.

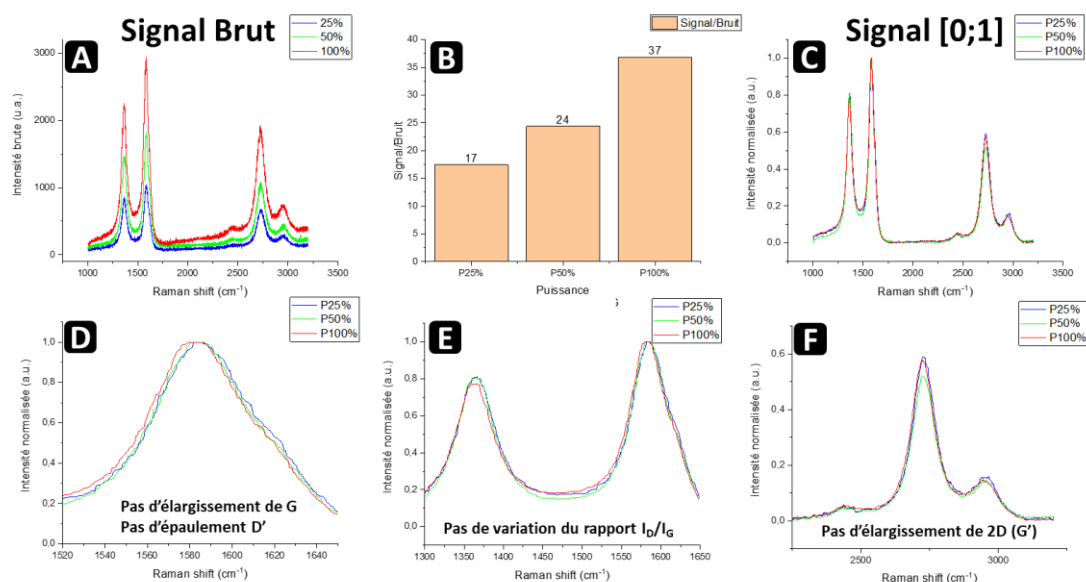


Figure A2.5. Étude des spectres des CNTs sous incidence laser à 458 nm à différentes puissances et évaluation du rapport signal/bruit ainsi que de l'impact de la puissance sur le spectre. (A) Spectres bruts et (B) calcul du rapport signal/bruit. (C) Spectres lissés et normalisés. (D) Agrandissement du pic G, (E) Agrandissement des pics D et G et (F) agrandissement du pic 2D.

Par ailleurs, l'analyse au MET a permis d'évaluer les dimensions des CNTs par analyse d'image ainsi que d'estimer l'efficacité de l'étape de dispersion à la sonotrode. En effet, la figure A2.6 présente le protocole de préparation ainsi que les images MET représentatives de l'état des CNTs après différentes durées de sonication. Afin de se rapprocher des conditions opératoires, la dispersion est réalisée dans un volume de 1,5 L d'électrolyte dont la concentration en particules est de 1 g.L⁻¹. Il apparaît qu'après 90 minutes à 20 % d'amplitude, la séparation des CNTs est satisfaisante et prolonger le traitement d'avantage n'apporterait pas d'amélioration significative à la qualité de la dispersion. La grille MET préparée à partir de la dispersion après 90 minutes de sonotrode a permis de mesurer longueurs et de diamètres des CNTs afin de les comparer aux valeurs indiquées par le fabricant.

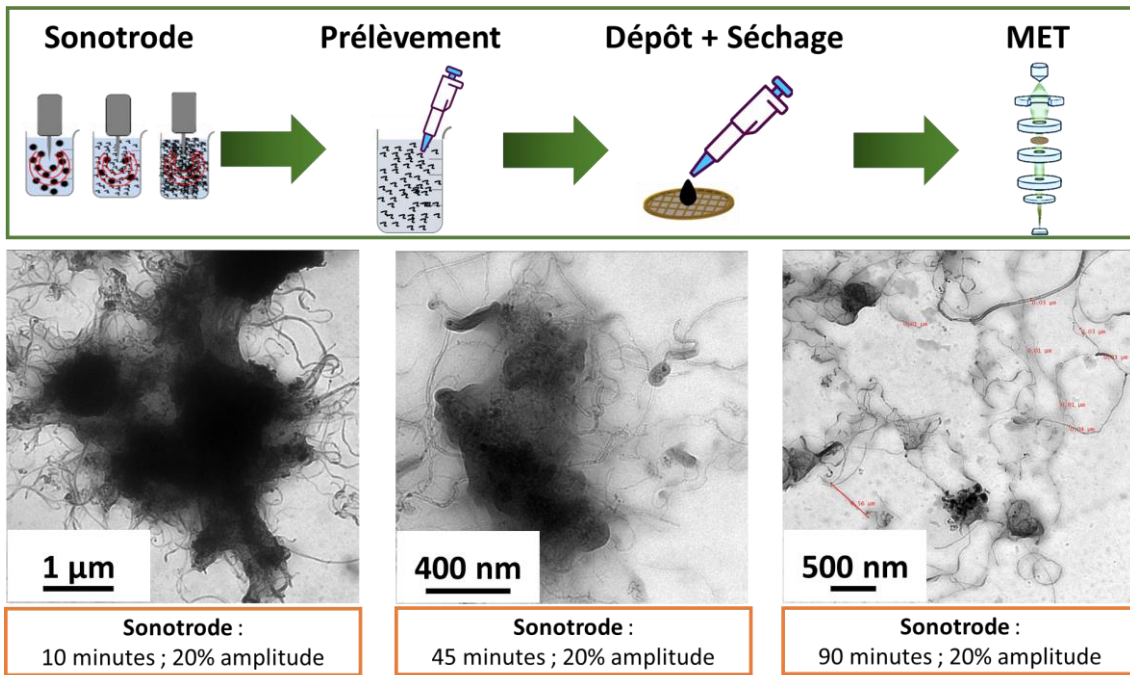


Figure A2.6. Méthode et observation MET de la dispersion en fonction de la durée de pré-traitement de l'électrolyte à la sonotrode.

En ce qui concerne la stabilité de la suspension, des tests de sédimentation sans et avec surfactant ont été menés pour comparer différents protocoles de dispersion et pour conserver la méthode appropriée.

Concernant l'effet du traitement à la sonotrode sur les CNTs, la spectroscopie Raman, dont les résultats sont présentés figure A2.7, indique que les CNTs sont légèrement endommagés par cette étape de dispersion. En effet, bien que le rapport d'intensité I_D/I_G ne soit pas altéré de manière significative (fig.A2.7.C), il apparaît que l'épaulement D' du pic G soit légèrement plus prononcé sur le spectre des CNTs après dispersion à la sonotrode (fig.A2.7.D). Cette observation reflète le fait que les parois des nanotubes sont légèrement endommagées pendant le pré-traitement à la sonotrode, fait connu et bien documenté pour cette méthode de dispersion. Dans le cadre de ces travaux, cette observation de faible ampleur n'impacte pas les résultats présentés.

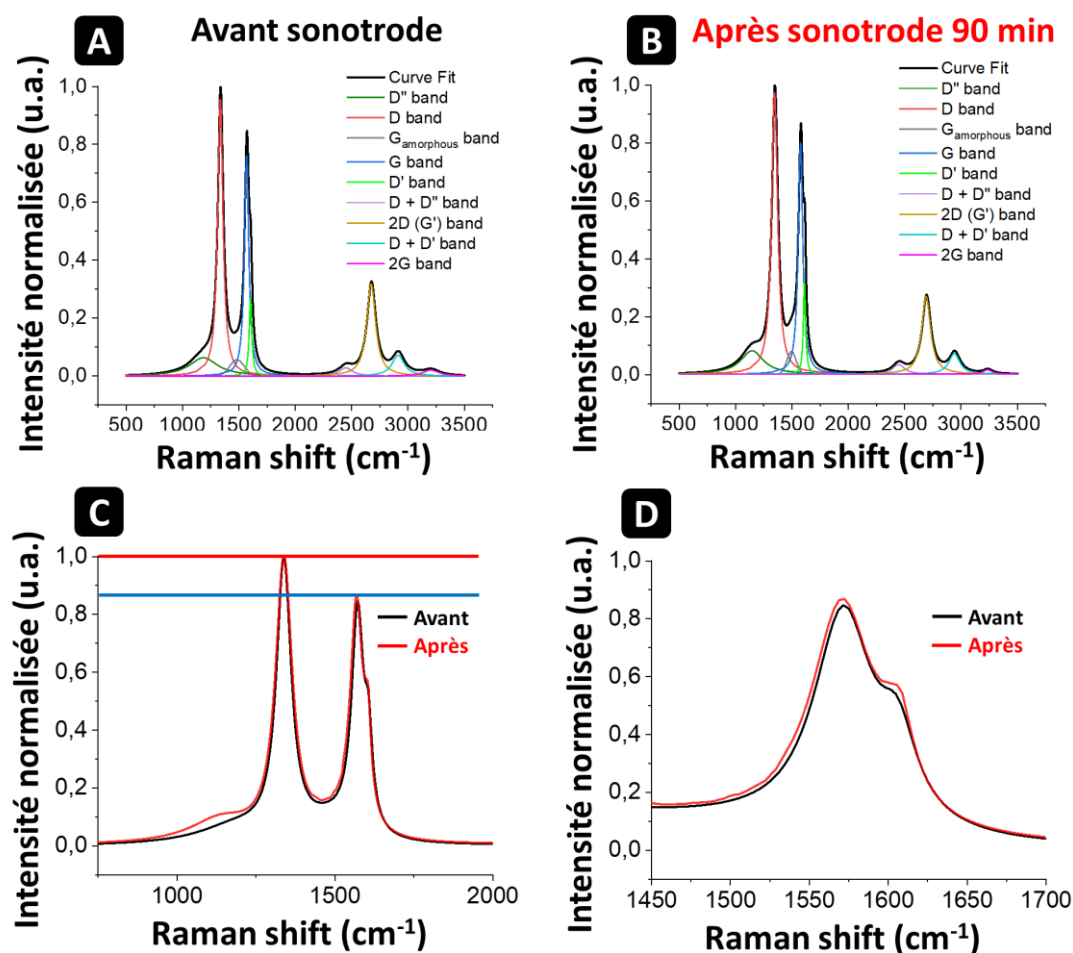


Figure A2.7. Comparaison du spectre Raman à 532 nm des CNTs avant et après traitement à la sonotrode. (A) Décomposition mathématique du spectre avant le traitement et (B) après la sonotrode. (C) Évaluation du rapport I_D/I_G . (D) Comparaison des bandes G et D'.

Références annexe 2

[Antu2011] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo, Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, Carbon, 2006, Vol. 44, p. 2202-2211.

[Mala2009] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, Physics Reports, 2009, Vol. 473, No. 5-6, p. 51-87.

[Merl2017] A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, A guide to and review of the use of multiwavelength raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: from graphene to amorphous carbons, Coating, 2017, Vol. 7, p. 153.

Annexe 3 : Spectrométrie de décharge lumineuse

Cette annexe détaille le protocole de mesure qui a dû être développé pour les analyses par spectrométrie de décharge lumineuse sur les couches PEO qui présentent des propriétés complexes pour la mise en œuvre de cette technique : elles sont poreuses, rugueuses et isolantes électriquement et thermiquement. De nombreuses précautions sont donc nécessaires à prendre afin de garantir des conditions d'analyse stables pour l'obtention de résultats fiables.

La spectrométrie de décharge lumineuse (SDL ou GDOES en anglais) est une technique analytique puissante utilisée pour étudier la composition élémentaire et le profil de composition en profondeur des matériaux solides. En soumettant un échantillon à une décharge lumineuse à basse pression, la SDL génère un plasma d'argon qui érode graduellement la surface et excite les atomes issus du matériau. Il existe différentes configurations mais pour l'équipement ici utilisé, les photons émis par la désexcitation radiative des éléments érodés sont analysés à l'aide d'un polychromateur contenant 52 photomultiplicateurs sur le cercle de Rowland, permettant ainsi l'analyse simultanée de 52 éléments chimiques. Une analyse qualitative consiste ainsi à suivre et enregistrer au cours du temps l'intensité du signal détecté par les différents photomultiplicateurs. Au terme de l'analyse, la profondeur du cratère est mesurée, ce qui permet d'établir une équivalence entre le temps et la profondeur érodée sous l'hypothèse d'une vitesse d'érosion constante. Ainsi, dans des conditions optimales, la SDL offre une résolution en profondeur exceptionnelle (jusqu'à 2 nm), permettant une analyse très précise des couches de surface. En revanche, il s'agit d'une méthode d'analyse comparative et il est donc nécessaire de proprement calibrer et étalonner l'instrument avant de pouvoir calculer des données quantitatives. A cet effet, il est nécessaire de disposer d'un ensemble d'échantillons étalons de composition parfaitement connue et semblable à celle des échantillons à analyser. Malheureusement, dans le cas des couches d'oxyde PEO, de tels étalons n'existent pas et l'analyse quantitative est donc impossible.

Pratiquement, un échantillon est plaqué contre un joint le séparant d'une anode en cuivre percée en son centre et placée en entrée d'une ampoule de Grimm (fig.A3.1). L'échantillon est polarisé en tant que cathode. Un vide primaire doit être établi dans l'ampoule afin d'en chasser l'air et d'atteindre un niveau minimal de contaminations (humidité, poussières, composés organiques volatils) susceptibles de perturber et fausser les résultats de l'analyse. Ensuite, un débit régulé d'argon y est introduit afin d'y générer un plasma basse pression. Cette disposition n'est cependant pas suffisante pour étudier des couches poreuses et rugueuses, notamment parce qu'il n'est pas possible d'établir un vide primaire stable dans l'ampoule de Grimm puisque le joint ne permet pas à lui seul d'assurer l'étanchéité. En effet, comme illustré par la figure A3.1, les premières analyses présentent un important signal d'azote dès le début de l'analyse. Le signal diminue une fois l'interface avec le substrat métallique atteinte mais se maintient à un niveau non-nul et constant jusqu'à la fin de l'analyse. Le signal d'azote plus élevé dans la couche d'oxyde est attribué à l'air piégé et adsorbé dans le réseau de pores de la couche PEO.

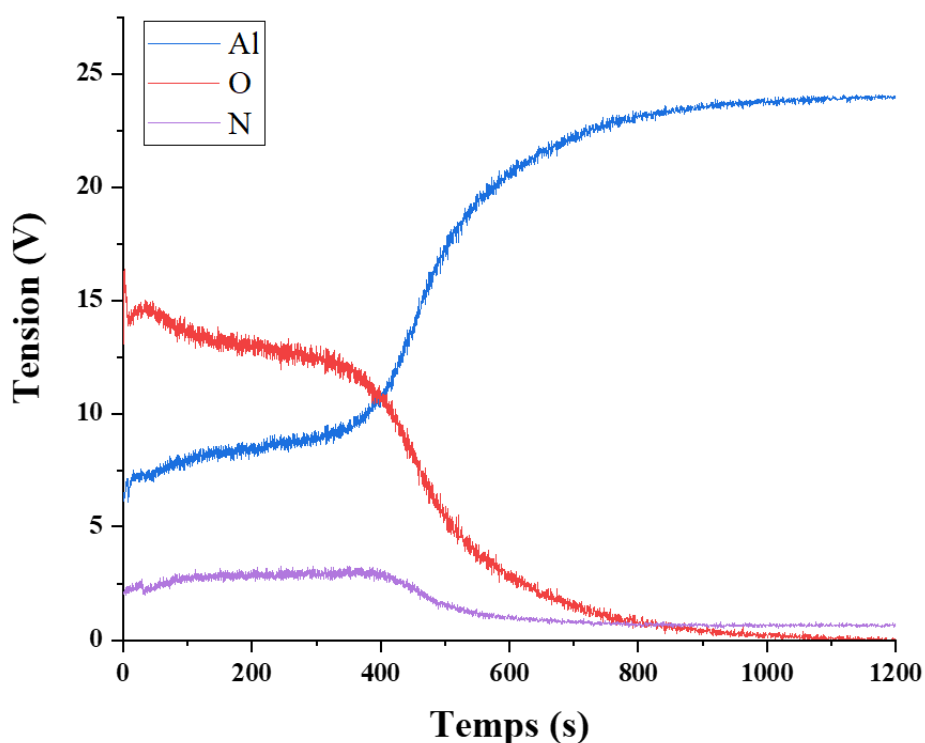


Figure A3.1. Profil d'intensité du signal des éléments Al, O et N issus de l'analyse SDL d'une couche PEO sans utiliser la cloche à vide.

Pour y remédier, une cloche à vide de 4 cm de diamètre interne a été utilisée (fig.A3.2). Cette dernière vient enfermer la totalité de l'échantillon et l'étanchéité à l'intérieur est assurée par un second joint externe. La cloche doit comprendre un ressort afin de plaquer l'échantillon contre le joint le séparant de l'anode et assurer le contact électrique à l'arrière de l'échantillon. Le joint entre l'échantillon et l'anode doit tout de même être conservé afin de maintenir un écartement suffisant entre l'anode en cuivre et l'échantillon et ainsi éviter de provoquer un court circuit. Une rugosité de surface trop importante présente donc le risque de contact entre l'échantillon et l'anode malgré la présence du joint les séparant. Une autre préoccupation est l'évacuation de la chaleur pour limiter l'échauffement de l'échantillon. Un système de refroidissement par circulation d'eau est donc placé derrière la cloche à vide et le ressort est rempli de film d'aluminium pour améliorer le transfert thermique (non représenté sur la figure A3.2 par simplicité de représentation).

En ce qui concerne la préparation des échantillons, ils doivent être découpés sous forme de pavés de 2,5 x 2,5 cm² afin de pouvoir les insérer dans la cloche. De plus, les échantillons sont découpés selon leur épaisseur afin de présenter une face métallique à l'arrière (sans couche PEO) et d'assurer ainsi le contact électrique à travers le ressort en acier. Aussi, la couche PEO étant poreuse, elle présente une importante surface spécifique et pour désorber au maximum l'air piégé dans les réseaux de pores, l'échantillon est maintenu sous vide dans la cloche pendant 30 minutes avant

chaque analyse. En effet, les premiers essais sans mise sous vide prolongée avant l'analyse laissaient toujours apparaître un faible signal d'azote dans la couche, provenant de l'air piégé dans les fines porosités de la couche PEO.

Malgré les considérations et améliorations mises en jeu pour l'analyse des échantillons par SDL, deux obstacles n'ont pas pu être efficacement résolus. Le premier provient de l'irrégularité de la surface des échantillons traités avec de grandes concentrations en CNTs. En effet, durant les analyses sur ces derniers, le joint interne ne permet pas de maintenir un espacement suffisant entre la surface de l'échantillon et l'anode, ce qui interrompt l'analyse à cause d'un important échauffement de l'anode qui l'endommage et la rend inutilisable. Le second provient de l'encrassement de l'anode par des nanoparticules se détachant de la couche PEO qui s'accumulent alors dans la cavité de l'anode et provoque une pollution impactant les mesures suivantes. Ainsi, entre chaque mesure l'anode doit être totalement retirée afin de la nettoyer en profondeur pour éviter tout risque de contamination entre les différentes mesures.

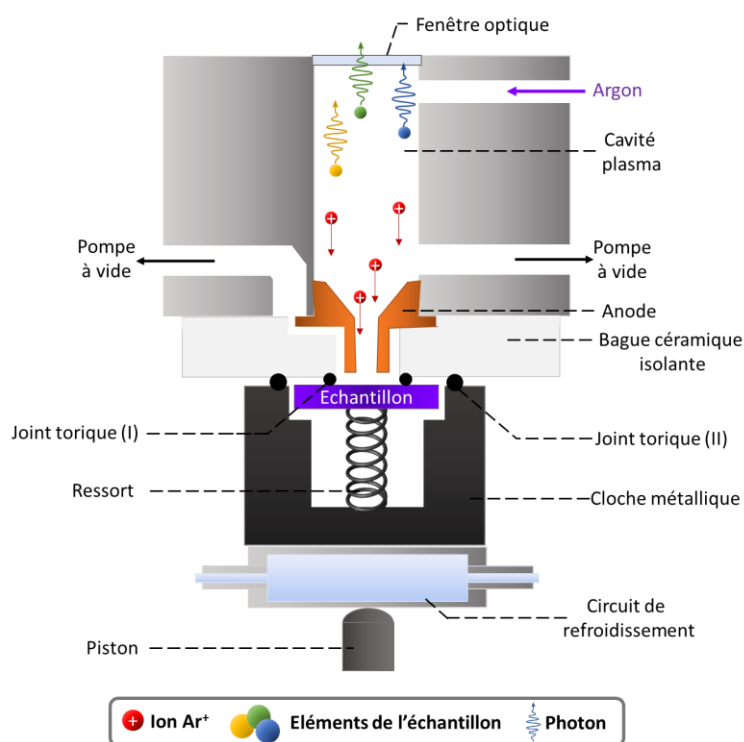


Figure A3.2. Schéma simplifié du dispositif employé pour les analyses SDL menées sur les échantillons PEO [Neli2003].

Références annexe 3

[Neli2003] T. Melis, R. Payling, Glow discharge optical emission spectroscopy : a practical guide, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK.

Résumé

Le procédé le plus courant pour améliorer les propriétés de surface de l'aluminium est le procédé d'anodisation en bain acide, permettant la formation d'une couche protectrice d'oxyde d'aluminium en surface. Cela confère une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion grâce à la grande dureté et la stabilité chimique de l'alumine. En revanche, l'alumine est un excellent isolant électrique, augmentant considérablement la résistance de contact des pièces anodisées. Traditionnellement, un traitement électrolytique à base de nickel, cadmium et chrome est appliqué aux pièces nécessitant une bonne conductivité en surface. Cependant, l'électrolyte contient des métaux lourds et notamment du chrome hexavalent, substance cancérigène, mutagène et reprotoxique que l'agence européenne de la chimie compte interdire au sein de l'Union Européenne.

Par conséquent, des traitements alternatifs sont recherchés, conduisant à l'oxydation par plasma électrolytique. Ce procédé de conversion électrochimique diffère de l'anodisation en bain acide par l'utilisation de forts courant/tensions et l'emploi d'électrolytes basiques faiblement concentrés. La couche d'oxyde résultante est poreuse, permettant l'incorporation de particules solides. Ces dernières sont dispersées dans l'électrolyte et progressivement incorporées dans la couche d'oxyde pendant sa croissance. Il est alors concevable d'incorporer des particules conductrices dans l'objectif de créer des chemins de percolation à travers la couche, formant une couche composite oxyde d'aluminium-particules qui protège l'aluminium sous-jacent tout en maintenant une faible résistance électrique.

A cet effet, les nanotubes de carbone ont été choisis pour leur excellente conductivité électrique et leur géométrie favorable à la percolation. L'étude vise à incorporer des nanotubes de carbones dans la couche d'oxyde générée pendant le traitement par oxydation plasma électrolytique de l'aluminium en vue de produire des couches d'oxydes conductrices. Les investigations expérimentales établissent les connaissances fondamentales sur les mécanismes d'incorporation, l'impact des paramètres électriques de traitement, l'effet des nanotubes de carbone sur le procédé et sur les propriétés des couches, notamment le comportement électrique.

Les résultats révèlent que les nanotubes de carbone accélèrent la croissance de la couche et augmentent la porosité de celle-ci. A forte concentration, les couches formées deviennent excessivement poreuses avec des défauts (fissures, délamination) qui fragilisent l'intégrité de la couche d'oxyde. Les nanotubes de carbone dans l'électrolyte et dans l'oxyde influencent considérablement le procédé. La transition vers le régime de micro-décharges « soft » intervient plus tôt avec des concentrations en nanotubes plus élevées. Des concentrations excessives de nanotubes de carbone inhibent le procédé, empêchant la formation de la couche d'oxyde. Les traitements en régime « d'arc » favorisent l'incorporation des nanotubes de carbone dans l'oxyde devant les traitements en régime « soft ». Bien que l'incorporation des nanotubes de carbone améliore significativement de la conductivité électrique des couches d'oxyde, le seuil de percolation n'est pas encore atteint, et les couches demeurent isolantes pour l'instant.

Cependant, les résultats obtenus sont très prometteurs, encourageant le financement de recherches supplémentaires pour optimiser la conduction électrique des couches ainsi formées, en s'appuyant sur les découvertes ici rapportées.

Abstract

The most common method to enhance the surface properties of aluminum is acid-based anodization, forming a protective layer of aluminum oxide on the metal surfaces. This imparts improved wear and corrosion resistances due to alumina's high hardness and chemical stability. However, aluminum oxide is a strong electrical insulator, substantially increasing contact resistance in anodized components. Traditional electrolytic surface treatments involving nickel, cadmium, and chromium maintain electrical conductivity but involve heavy metal-containing electrolytes, including carcinogenic hexavalent chromium, a substance facing European Union import restrictions.

Consequently, alternative treatments are sought, leading to electrolytic plasma oxidation. This electrochemical conversion process differs from acid anodization, using higher current/voltage and dilute basic electrolytes. The resulting oxide layer is porous, enabling the incorporation of solid particles. These particles are dispersed in the electrolyte and gradually incorporated within the growing oxide layer. By adding conductive particles it is conceivable to create percolation paths, forming a composite aluminum oxide-particle layer that protects the underlying aluminum while maintaining low electrical contact resistance.

Carbon nanotubes were chosen for their excellent electrical conductivity and high form factor, enabling percolation at low volume concentration. The study aims at incorporating carbon nanotubes into the oxide layer generated during aluminum plasma electrolytic oxidation to produce conductive oxide layers. Experimental investigations establish fundamental insights into incorporation mechanisms, impact of electrical parameters, the influence of carbon nanotubes on the process, and coating properties, especially electrical behavior.

Results reveal that carbon nanotubes accelerate layer growth and increase oxide coating porosity. High concentrations yield excessively porous layers with defects (cracks, delamination), compromising layer integrity. Carbon nanotubes in both the electrolyte and the growing oxide substantially affect the process. Transition to "soft" micro-discharge regime shifts earlier with higher nanotube concentrations under suitable electrical conditions. Excessive nanotube concentrations inhibit the process, preventing oxide layer formation. "Arc" regime treatments favor nanotube incorporation in the oxide compared to "soft" regime treatments. Although carbon nanotube incorporation significantly enhances oxide layer electrical conductivity, the percolation threshold isn't reached, and layers remain insulating for now.

Despite this, the results are highly promising, prompting further research to optimize electrical conductivity in these composite coatings, building upon the findings reported here.