



**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>



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**Ecole Doctorale C2MP
Laboratoire IJL**

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Sciences des matériaux

par Arthur MAIZERAY

Sous la direction de CZERWIEC Thierry

**Protection et fonctionnalisation de surface d'alliages
métalliques par un traitement duplex combinant des
revêtements réalisés par le procédé cold-spray suivi de
l'oxydation par plasma électrolytique**

21/10/2024

Membres du jury :

Directeur(s) de thèse:	M. Thierry CZERWIEC	Professeur, IJL, Nancy
Co-directeur	M. Julien MARTIN	Maitre de conférences, IJL, Nancy
Rapporteurs:	Mme. Sophie COSTIL	Professeur, ICB, Sevenans
(et Président du jury)	M. Alain DENOIRJEAN	Directeur de recherche CNRS, IRCER, Limoges
Examineurs:	Mme. Marie-Pierre PLANCHE	Professeur, ICB, Sevenans
	Mme. Delphine VEYS-RENAUX	Maitre de conférences, IJL, Nancy

Sommaire

Introduction générale -----	1
Chapitre I : Etat de l'art -----	5
1. Introduction -----	5
2. Présentation des composites à matrice métalliques (MMC) -----	5
3. Présentation de la projection à froid (Cold spray : CS)-----	7
3.1. La formation d'un dépôt par projection à froid -----	9
3.2. Les poudres et l'influence de leurs natures sur la projection à froid -----	12
3.3. Préparations de surface pour la projection à froid -----	15
3.4. Avantages et inconvénients de la projection à froid -----	15
4. Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) -----	16
4.1. Les traitements à tension ou courant continu -----	16
4.2. La morphologie d'une couche PEO -----	18
4.3. Les différents régimes de traitement par PEO -----	21
5. Les traitements combinant CS et PEO (duplex) -----	26
5.1. Les traitements duplex avec dépôts métalliques -----	26
5.1. Les traitements duplex avec projection AMMC -----	27
Chapitre II : Considérations expérimentales -----	31
1. Introduction -----	31
2. Les équipements de production d'échantillons-----	31
2.1. Le procédé cold spray et le matériel utilisé -----	31
2.2. Le procédé PEO -----	33
2.2.1. Présentation générale -----	33
2.2.3. La cuve de traitement-----	35
2.2.4. La préparation des échantillons -----	36
3. Les méthodes de caractérisation -----	37
3.1. La diffraction des rayons X (DRX) -----	37
3.2. Les analyses micro et nano-structurales -----	37
3.2.1. Le microscope électronique à balayage (MEB) -----	37
3.2.2. Le microscope électronique à transmission (MET) -----	38
3.3. Les tests d'usure et les analyses associées-----	39
3.3.1. Le test d'usure par frottement à sec-----	39
3.3.2. L'analyse optique de surfaces -----	39
Chapitre III : Les traitements duplex avec projection de corindon -----	41

Sommaire

1. Introduction -----	41
1.1. Les revêtements cold spray d'aluminium et d'AMMC -----	42
2. Le comportement des revêtements cold spray non polis au traitement PEO -----	47
2.1. Impact de l'épaisseur des revêtement cold spray sur le traitement PEO -----	47
2.2. Les AMMC avec du corindon et le traitement PEO -----	49
2.2.1. Impacts des effets de bords sur la croissance des couches PEO -----	51
2.2.2. Croissance de la couche d'oxyde sur des échantillons bruts de projection -----	53
2.3. Le polissage de revêtements projetés à froid avant oxydation par PEO -----	55
2.3.1. Observations des revêtements cold spray polis -----	55
3. Les traitement PEO des AMMC projetés et polis -----	56
3.1. Evolution du comportement en PEO -----	56
3.1.1. Impacts des effets de bords sur la croissance de la couche d'oxyde -----	57
3.1.2. Observation de l'aspect de surface des revêtements cold spray polis avant les traitements PEO -----	59
4. Le comportement en usure des revêtements cold spray et duplex -----	63
4.1. L'usure des revêtements cold spray -----	63
4.2. L'usure des revêtements duplex -----	65
4.2.1. Comportement général des revêtements -----	65
4.2.2. Impact de l'épaisseur de la couche cold spray sur le comportement en usure des traitements duplex -----	70
5. Comportement selon le régime électrique des traitements duplex sur des AMMC projetés 75	
5.1. Les différents régimes de traitements PEO -----	75
5.1.1. Les morphologies des couches duplex d'AMMC en fonction du régime électrique --	76
5.1.2. Mécanismes du régime d'arc et du régime soft sur des traitements duplex avec projection de AMMC (corindon) -----	81
5.1.3. Modèles pour les décharges partielles -----	84
6. Conclusion -----	86
Chapitre IV : Les traitements duplex avec projection de YSZ et de TiO₂ -----	88
1. Introduction -----	88
2. Caractérisations des revêtements obtenus par projection à froid -----	89
3. Les traitements PEO -----	91
3.1. Le comportement des AMMC avec YSZ en régime d'arc -----	91
3.2. Traitement des AMMC avec YSZ en régime soft -----	95
3.3. L'aspect de la surface dans les premiers instants du traitement PEO -----	98
3.4. La structure de la couche en plaque à très fort grossissement, analyses MET -----	101

4. Les traitements PEO des projection d'AMMC avec TiO ₂ -----	109
4.1. Les traitements sans décharges apparentes-----	109
4.2. Les traitements en régime d'arc sur les projections d'AMMC avec TiO ₂ -----	113
4.2.1. Evolution du montage expérimental-----	113
4.2.2. Observation du régime d'arc sur les projections d'AMMC avec TiO ₂ -----	114
4.2.3. Analyses MET -----	121
4.3. Proposition de mécanismes sur la réaction de particules céramiques projetées -----	130
4.3.1. Ajout de YSZ (permittivité faible)-----	131
4.3.2. Ajout de TiO ₂ (permittivité élevée) -----	133
5. Conclusion -----	134
Conclusion générale et perspectives -----	136
Ressources bibliographiques -----	141
Annexe : Transformation eutectique dans les céramiques Al₂O₃-ZrO₂ et Al₂O₃-TiO₂-----	154
1. Généralités sur les transformations eutectiques -----	154
2. Eutectiques divorcés et structure amorphe dans le système Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ et Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ -----	156
Ressources bibliographiques annexe -----	160

Introduction générale

Dans le domaine des matériaux avancés, les composites à matrice métallique (MMC) occupent une place prépondérante [SIN2023]. Ils sont constitués d'une matrice métallique renforcée par un ou plusieurs autres matériaux, généralement des particules céramiques, métalliques ou polymères. Les MMC combinent les propriétés des métaux (ductilité, conductivité, tenue au feu) à celles des renforts, ce qui permet d'obtenir des propriétés mécaniques, thermiques et physiques améliorées par rapport à celles des métaux et alliages métalliques classiques [KIM2017], [BHO2020], [SIL2018]. Les MMC ont de nombreuses applications potentielles telles que les composants aérospatiaux, comme les ailes, le fuselage, les tiges extérieures des pistons des engins spatiaux pour contrôler les radiations nucléaires, les pièces automobiles comme les disques de frein, les tambours, les panneaux solaires et les catalyseurs de réactions chimiques [SIN2023, [KHA2023], [QAD2023]. Dans la famille des MMC, ceux avec une matrice aluminium appelé AMMC, sont les plus représentés. Les principales méthodes de préparation des composites à matrice métallique aluminium sont le moulage sous agitation, l'infiltration de liquide, la métallurgie des poudres et le dépôt par pulvérisation [SAM2020], [ZHA2023]. Même si ces technologies sont prometteuses, elles présentent certains inconvénients liés aux cycles de production longs, aux coûts élevés et, plus important encore, à l'utilisation de températures de traitement élevées. Des températures élevées peuvent induire des réactions interfaciales entre le métal et les particules de renforcement, entraînant une perte significative des propriétés d'utilisation finales du matériau composite.

De nos jours, le développement rapide des technologies de projection à froid (cold spray) offre des perspectives intéressantes pour la préparation de revêtements AMMC relativement denses, épais et adhérents à la surface de divers matériaux [ZHA2023], [MOR2014]. Cela est dû à la ductilité intrinsèque de l'aluminium qui permet la déformation plastique de la poudre et/ou du substrat, ce qui favorise une liaison mécanique entre les particules projetées et la surface du matériau en vrac [ASS2003], [CAV2014], [ASS2016], [RAO2018]. Cependant, les matériaux MMC à base d'aluminium sont sensibles à l'usure et à la corrosion, et des traitements de surface supplémentaires sont généralement appliqués pour améliorer leurs propriétés de surface. Des traitements tels que le traitement par friction-malaxage [SHA2021] ou la fusion sélective laser [BEH2020] ont été mis en œuvre. Récemment, l'oxydation électrolytique par plasma (PEO) des MMC a également été testée [LIU2015], [JIA2023], [AGU2018], [XUE2006]. Ce procédé relativement récent permet l'oxydation de la surface de la pièce traitée pour produire une couche épaisse et protectrice d'oxyde sur les métaux légers (Al, Mg et Ti) et leurs alliages [YER1999], [GUP2007], [SIM2020], [BAR2017], [CHE2016], [CHE2014], [MAT2016], [MAS2019], [GNE2017], [ZHE2022]. Il présente des similarités avec

Introduction générale

l'anodisation comme le montage avec bassin électrolytique et l'application d'un potentiel électrique entre deux électrodes dont l'une est à traiter. Malgré ces similarités, ces deux procédés ont quelques différences. Ainsi, le montage et le bain électrolytique qui est alcalin et faiblement concentré sont différents. De plus, les densités de courant utilisées sont bien plus importantes étant de plusieurs dizaines d'A.dm⁻². Ces différences impactent inévitablement le comportement de la matière traitée avec l'obtention de couches d'oxyde majoritairement cristallisées sur des épaisseurs bien supérieures (d'une dizaine à quelque centaine de microns) à celles obtenues par anodisation. Ces différences résultent des mécanismes régissant chacun de ces procédés, le PEO étant basé sur le claquage diélectrique de la couche d'oxyde produite en surface. Le PEO permet une amélioration de l'usure [MOL2021], de la corrosion [BUL2019], [LIN2022] et de la résistance thermique [CUR2007], [XIA2019], [MUH2021] des revêtements d'oxyde produits. Cela rend ce procédé attractif dans divers domaines industriels tels que les transports, l'industrie du bâtiment et l'ingénierie biomédicale [LI2004], [PEZ2021], [PAR2020] et le traitement des déchets [COT2021], [STO2020].

En 2013, Rama Krishna et Sundararajan ont été les premiers à combiner le cold spray et le PEO pour réaliser un traitement duplex [KRI2013]. Ces auteurs ont en effet projeté de l'aluminium par une technique de projection à froid et ont ensuite transformé la surface en alumine en utilisant le procédé PEO. Un tel traitement duplex peut être appliqué sur un très grand nombre de substrats, à la condition que l'interface entre le substrat et la couche projetée permette une bonne adhérence. Depuis, en dépit du caractère très prometteur de ces traitements duplex, seuls quelques articles ont été publiés [KHA2016], [JIN2018], [TAZ2014], [MAR2020]. Ainsi, cette thèse a été initiée entre le Critt métal 2T, qui disposait d'un appareil de projection à froid de type cold Spray et l'Institut Jean Lamour, qui avait développé des compétences dans les traitements PEO. Le labex Damas a fourni une partie du financement de ces travaux. Pour des raisons indépendantes de notre volonté, nous avons dû nous adresser au Laboratoire de l'Université de Bourgogne (ICB) pour réaliser les traitements cold Spray. Certaines des projections ont aussi été réalisées au sein du CRITT TJFU. Le travail de thèse ici présenté a été réalisé pour explorer les possibilités des traitements duplex. Nous avons aussi pour objectifs de tester le comportement des AMMC produits par ce traitement duplex. Seuls des tests tribologiques ont été réalisés en frottement. Mon travail avait aussi pour but d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes du procédé PEO. En effet, il est possible d'obtenir un régime dit « soft » dans certaines conditions de polarisation des échantillons en régime bipolaire. Même si ce régime a été mis en évidence il y a un certain temps déjà par Jaspard et al. [MEC2005], il reste encore extrêmement mal compris. Un des objectifs de ce travail était de voir si le régime soft était observable lors de traitements duplex. La possibilité de co-projeter, lors des traitements cold spray, de l'aluminium et d'autres particules comme de l'alumine, du rutile ou de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium s'est

révélée être une formidable opportunité pour nous aider à mieux comprendre les mécanismes du régime « soft ».

Dans un premier temps, le chapitre bibliographique décrira le procédé cold spray, puis l'accent sera mis sur les recherches sur les projections d'AMMC et le comportement des projections d'AMMC. Ensuite, nous présenterons le procédé PEO, avec pour commencer le principe de fonctionnement et l'histoire de ce procédé. Nous poursuivrons ensuite par une présentation des matériaux compatibles avec les traitements PEO et une présentation de l'état de l'art concernant les mécanismes de ce procédé. La dernière partie de ce chapitre sera centrée sur les précédentes études de traitement duplex, cold spray-PEO, que l'on trouve dans la littérature.

La description des montages expérimentaux (cold-spray et PEO) et les moyens mis en œuvre pour caractériser les échantillons obtenus feront l'objet du second chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré dans un premier temps, à la mise en place d'un protocole pour la préparation des échantillons. Nous présenterons ensuite certaines limites observées du procédé cold spray avec nos traitements duplex et notamment sur le comportement en usure. Dans un troisième temps, nous nous intéresserons au comportement des AMMC produits par co-projection d'aluminium et de corindon lors du procédé PEO en régime d'arc et en régime soft. Ces analyses nous ont permis de proposer un mécanisme de la répartition des décharges dans les couches d'AMMC traitées par PEO dans les régimes d'arc et soft ainsi qu'à la transition entre ces deux régimes.

Le dernier chapitre est consacré aux AMMC obtenus par co-projection d'aluminium avec des particules de rutile ou de zircone stabilisée à l'oxyde d'Yttrium. L'utilisation de ces céramiques avait initialement pour objectif la modification des propriétés des surfaces duplex obtenues tel que des variations du comportement en usure. Devant les résultats très intéressants obtenus lors des traitements PEO en régime d'arc et en régime soft, nous avons décidé de nous focaliser sur les analyses des couches duplex obtenues et sur les interprétations qu'elles permettent de dégager sur les mécanismes d'oxydation par plasma électrolytique.

Chapitre I : Etat de l'art

1. Introduction

Les matériaux légers comme l'aluminium, le magnésium ou le titane et leurs alliages, nécessitent pour la plupart un revêtement sur leurs surfaces afin de leur apporter une meilleure tenue en corrosion ou à l'usure pour une utilisation dans des conditions extrêmes. La production d'oxydes par anodisation de ces métaux est fortement répandue dans l'industrie. Cette méthode repose sur la conversion de la surface en oxyde.

Ces dernières années, l'intérêt porté à la projection à froid est grandissant. Ce procédé permet en effet la production en surface d'un revêtement, souvent métallique, relativement épais. Les différentes avancées sur ce procédé ont permis d'agrandir le panel de matériaux pouvant être projetés. Etant composés en grande partie de métal dans la plupart des cas, ces revêtements ont des propriétés relativement limitées en usure.

Très récemment, ce procédé de projection a été combiné avec le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO). Une telle combinaison présente un avantage considérable qui consiste à convertir en oxyde le revêtement projeté et ainsi d'obtenir des multicouches oxydes/métaux. Malgré sa forte ressemblance avec l'anodisation, le procédé PEO présente de nombreuses différences telles que la cinétique de croissance, la nature de la couche d'oxydes obtenue ou les mécanismes de croissance des couches d'oxydes. Malgré de nombreux travaux relatifs à ce procédé, les mécanismes intrinsèques ne sont pas encore très bien connus, que ce soit au niveau du procédé plasma ou encore au niveau des mécanismes de formation des couches.

Ce chapitre a pour but de présenter, dans un premier temps, les composites à matrices métalliques, matériaux sur lesquels vont s'articuler cette thèse. Ensuite, les principes de fonctionnement connus de la projection à froid et du procédé PEO vont être présentés. Un dernier point portera sur l'ensemble des travaux connus portant sur la combinaison de ces deux procédés.

2. Présentation des composites à matrice métalliques (MMC)

Les composites à matrice métalliques (MMC), sont des matériaux de pointe ayant un fort développement actuellement [SIN2023]. Ceux-ci sont composés d'une matrice métallique dans laquelle des renforts de différentes natures (métaux, céramiques, polymères, ...) sont ajoutés, comme le montre la figure 1 où l'on peut voir une matrice d'un alliage d'aluminium renforcé par du carbure de silicium. Cet ajout a pour but d'améliorer les propriétés mécaniques ou physiques de la matrice [KIM2017], [BHO2020]. Ces améliorations de propriétés rendent les MMC intéressants pour une multitude de domaines tels que l'aérospatial, l'automobile ou

encore la catalyse chimique par la personnalisation des propriétés en fonction de l'ajout effectué [SIN2023], [KHA2023], [QAD2023].

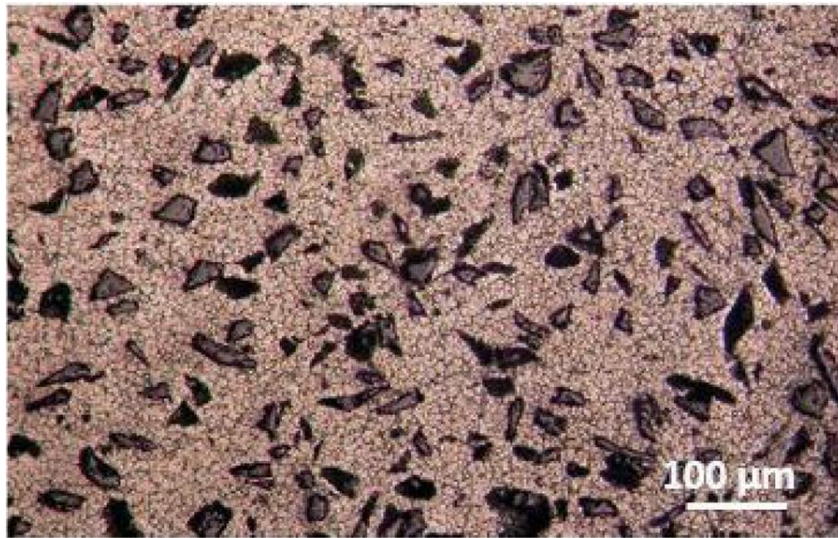


Figure 1 : Micrographie optique d'un MMC AA7075/SiC [SAM2020]

L'utilisation de l'aluminium comme matrice métallique représente une part importante des MMC [SIN2023], [KIM2017], [BHO2020], [KHA2023], [QAD2023]. Afin de produire des MMC, différentes méthodes sont utilisées ; les principales étant le moulage sous agitation (stir casting), le procédé d'infiltration sous phase liquide (liquide infiltration process) par métallurgie des poudres ou encore par la projection de poudres [SAM2020], [ZHA2023].

Ces méthodes sont développées afin de répondre aux différents défis qu'imposent la production de ce type de composites tels que la dispersion et l'homogénéité des particules dans la matière, l'adhérence et le type d'interfaces entre le renfort et la matrice. En plus des considérations de fabrication, les coûts de production sont aussi à prendre en compte.

Ces technologies présentent toutefois des inconvénients, tels que des temps d'élaboration élevés, des coûts toujours importants ou encore le recours à de hautes températures. Ce dernier point peut être néfaste pour la production de MMC ; des températures élevées peuvent engendrer des réactions à l'interface entre la matrice et le renfort entraînant une modification des propriétés du composite que l'on souhaite obtenir.

Le procédé de projection à froid (cold spray) fait l'objet aujourd'hui d'un développement rapide dû aux différentes possibilités qu'offre ce procédé. Il est ainsi possible de former des revêtements denses et épais sur différents types de substrats, en particulier pour l'aluminium et les MMC [ZHA2023], [MOR2014]. L'aluminium est un élément de choix en technologie cold-spray. En effet, ses propriétés mécaniques telles que sa ductilité élevée permettent des déformations plastiques importantes (de la poudre ou du substrat) et l'obtention d'un revêtement ayant une bonne adhésion mécanique avec son substrat [ASS2003], [CAV2014], [ASS2016], [RAO2018]. Comme son nom l'indique et en opposition avec les autres procédés

de fabrication de couches épaisses, le cold-spray se distingue par l'utilisation de températures relativement faibles. Il est aussi possible d'élaborer des revêtements avec des poudres thermosensibles.

La projection à froid permet notamment de proposer une bonne répartition de la céramique projetée, ceci sur l'ensemble du substrat à revêtir. De plus, par son caractère « à froid » la thermo sensibilité des particules, ainsi que celle du substrat est respectée. Ainsi, il n'y a pas d'oxydation lors de la projection et les microstructures de la poudre et du substrat sont conservées. Cette projection permet aussi la production d'échantillons revêtus sur une large gamme d'épaisseur. Les propriétés précédentes sont obtenues pour une gamme d'épaisseur de revêtement relativement large allant de quelques dizaines de microns au minimum jusqu'à plusieurs dizaines de millimètres. Ce sont ces différents points forts qui font de la projection à froid une méthode adaptée à la production de revêtements MMC.

L'aluminium et les MMC sont des matériaux sensibles à l'usure et la corrosion. Ils requièrent donc des post-traitements de surface afin de compenser ces faiblesses. Des traitements tels que le procédé de mélange par friction malaxage (FSP) [SHA2021] ou la fusion sélective par laser [BEH2020] sont déjà utilisés. D'autres technologies sont à l'étude, notamment le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO), [LIU2015], [JIA2023], [AGU2018]. Ce procédé, aussi connu sous le nom d'oxydation micro-arcs (MAO) permet la croissance de couches d'oxydes sur des métaux légers (principalement Al, Ti, Mg) et leurs alliages [YER1999], [GUP2007], [SIM2020], [BAR2017], [CHE2016], [CHE2014], [MAT2016]. Ce procédé repose sur une conversion électrochimique de la surface en oxyde assistée par plasma. L'intérêt qui lui est porté a fortement grandi ces dernières années afin de remplacer l'anodisation à l'acide concentré. En effet, le procédé PEO utilise un électrolyte faiblement alcalin non toxique et permet la production de couche d'oxydes épaisses en surfaces présentant de bon comportement à l'usure [MOL2021] et à la corrosion [BUL2019], [LIN2022] et améliorant la résistance thermique du matériau [CUR2007], [XIA2019], [MUH2021]. Le procédé PEO présente de nombreuses perspectives dans des domaines tels que le transport, le BTP ou encore le biomédical [Li2004], [PEZ2021], [PAR2020].

3. Présentation de la projection à froid (Cold spray : CS)

Cette partie présentera la projection à froid, aussi appelée cold spray, en prenant en compte les mécanismes de formation des revêtements, les matériaux concernés et les différentes avancées faites dans ce domaine en se focalisant principalement sur les projections métalliques, céramiques et composites.

Le procédé de projection à froid, aussi appelé cold spray (CS) est une technologie de revêtement de surface basée sur la projection à haute vitesse de poudres de taille micro à nanométriques. Ce procédé repose sur les déformations mécaniques des poudres projetées et/ou du substrat. Il appartient à la famille des projections thermiques qui comprend entre

autres : l'arc spray, le High Velocity Oxyde Fuel (HVOF) spray, le plasma spray et le flame spray comme cela est présenté sur la figure 2 [SMI2007]. Ces différents procédés ont en commun la projection de poudres sur un substrat. Les températures de projection, ainsi que la vitesse des particules varient en fonction des procédés (figure 2). La projection à froid se distingue des autres membres de sa famille en couplant une « faible » température et une vitesse de projection de la poudre importante. Les principaux avantages de ce procédé sont la non-altération des poudres projetées, c'est-à-dire la non-oxydation, et la conservation de la structure du matériau projeté. De plus, dû aux mécanismes régissant la projection à froid, les revêtements obtenus sont globalement moins poreux que ceux obtenus avec les autres techniques de projection [SMI2007], [ALM2017].

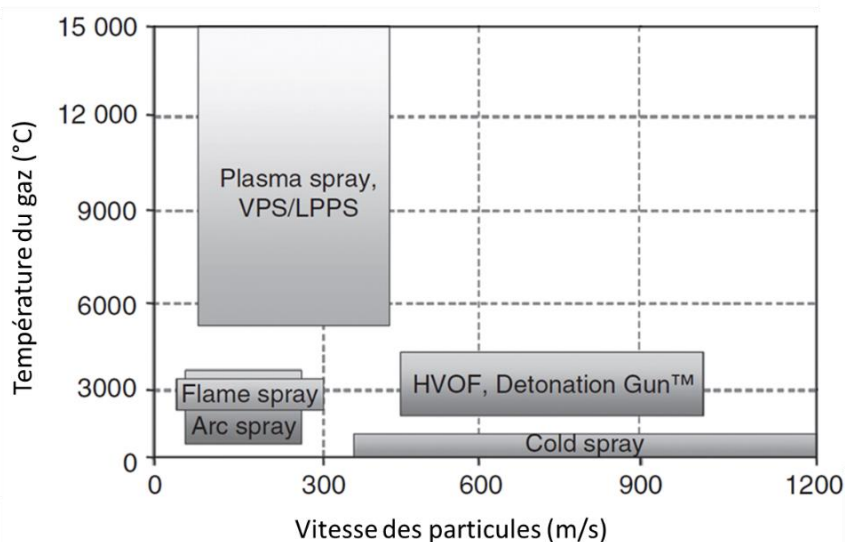


Figure 2 : Graphique présentant les différentes techniques de projection thermique en fonction de la température du gaz et de la vitesse des particules (adapté de [SMI2007])

Le procédé de projection à froid repose sur les déformations mécaniques de la poudre et du substrat nécessitant une projection rapide allant jusqu'à 1200 m/s de la poudre, d'une taille micrométrique allant de 1 à 100 μm [ALM2017], [RAO2018]. Afin d'obtenir une telle vitesse de la poudre projetée, celle-ci est accélérée par l'intermédiaire d'un gaz sous pression (allant jusqu'à 4 MPa [SMI2007], [ALM2017]) tel que de l'air, de l'azote ou de l'hélium. De plus, le gaz est chauffé à des températures allant jusqu'à 800°C afin d'augmenter la vitesse du gaz [SMI2007], [ALM2017]. Cette température est adaptée à la projection afin de conserver le caractère froid de la projection [SMI2007]. La figure 3 présente un schéma d'un montage de projection à froid standard [XIE2014], [ALM2017]. Le gaz est dans un premier temps pressurisé puis est divisé en deux parties ; la première étant chauffée et la seconde mise en contact avec la poudre dans le réservoir. Ces deux parties sont ensuite rassemblées au niveau de la buse de Laval possédant une géométrie particulière. En effet, celle-ci possède une

section convergente suivie d'une section divergente pour favoriser l'écoulement en sortie [ALM2017]. Les poudres sont ensuite projetées vers le substrat placé à une certaine distance du bout de la buse.

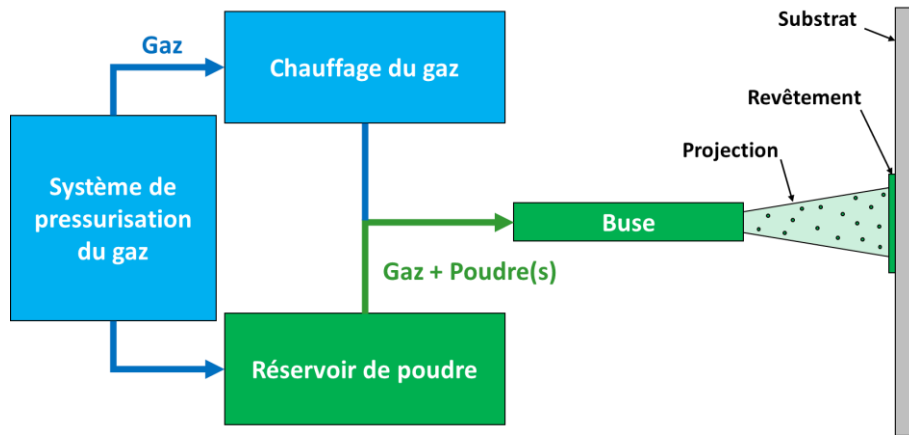


Figure 3 : Schéma d'un montage de projection à froid

3.1. La formation d'un dépôt par projection à froid

La vitesse de projection des particules est un paramètre clé du procédé de projection à froid. Ce procédé reposant sur les déformations mécaniques des particules et/ou du substrat, les particules doivent atteindre une vitesse généralement comprise entre 200 et 1200 m/s [SCH2006]. Cette vitesse est à adapter au système poudre/substrat utilisé et donc aux propriétés de celui-ci. La figure 4 montre un graphique de Schmidt et al. [SCH2009] présentant le pourcentage de dépôt en fonction de la vitesse de la poudre projetée.

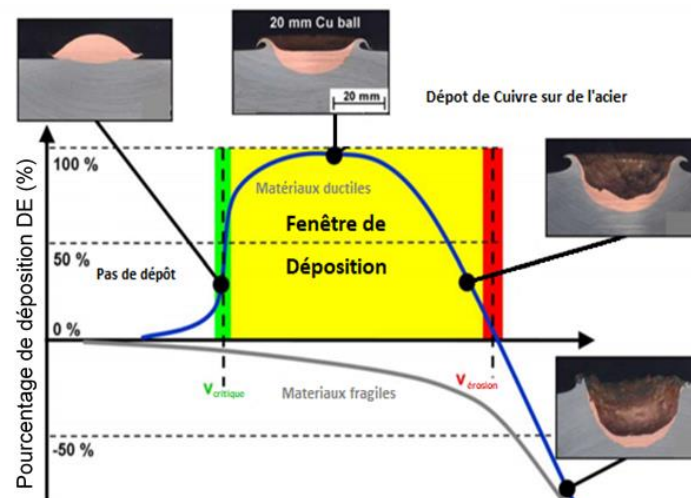


Figure 4 : Graphique montrant l'évolution du pourcentage de matière déposée en fonction de la vitesse de projection des poudres (adapté de [SCH2009])

En dessous d'une certaine vitesse, appelée la vitesse critique et propre à chaque système, le pourcentage de matière déposée est faible et au-delà d'une vitesse appelée vitesse d'érosion, la projection n'engendrera pas de dépôt ou produira l'effet inverse que celui escompté. Ces deux vitesses matérialisent les limites de ce qui est appelé la fenêtre de dépôt dans laquelle le dépôt de poudre en surface est maximal. En dehors de ces bornes, les particules projetées rebondissent en surface ou même érodent la surface du substrat [KLI2005], [SMI2007], [MAC2017]. Il a été proposé par Schmidt et al. [SCH2006] une formule permettant de prévoir la vitesse critique, c'est-à-dire la borne basse de la fenêtre de dépôt :

$$V_c = \sqrt{\frac{4 \cdot F_1 \cdot \sigma_{uts} \cdot \left(1 - \frac{T_i - T_{ref}}{T_m - T_{ref}}\right)}{\rho_p} + F_2 \cdot c_p \cdot (T_m - T_i)}$$

Avec ρ_p la densité de la particule, T_m sa température de fusion, T_{ref} la température de référence à laquelle la contrainte à la rupture est déterminée, σ_{uts} la contrainte à la rupture, T_i la température initiale des particules à l'impact, C_p la capacité thermique massique des particules et F_1 , F_2 des coefficients empiriques [SCH2006], [ALM2017].

Le procédé de projection à froid repose sur les déformations mécaniques des poudres solides en projection ainsi que du substrat. L'accumulation en épaisseur de ces particules déformées mécaniquement permet donc la formation d'un revêtement avec une faible porosité. Toutefois, les mécanismes régissant les liaisons dans les revêtements de projection à froid présentent sont encore mal connus [ALM2017]. Malgré cela, certains mécanismes sont mis en avant. Selon Assadi et al. [ASS2003], le revêtement engendre de fortes déformations formant du cisaillement adiabatique instable qui provoque une rupture de la couche d'oxyde superficielle, permettant ainsi une meilleure liaison entre les particules et le substrat ou entre les particules. La couche d'oxyde superficielle correspond à la couche d'oxyde native présente sur tout métal exposé à l'air. Ce comportement, qui favorise des liaisons métal-métal, entraîne une bonne liaison entre les particules déposées par rupture locale de la couche d'oxyde (figure 5). Les deux métaux (identiques ou non) sont ainsi mis en contact, ce qui permet la production de liaisons métalliques [ASS2016], [ASS2003], [GRU2003], [ALM2017]. Ces déformations sont obtenues par la grande vitesse des particules à l'impact. Cette vitesse et une bonne ductilité associée à certains métaux permettent une forte déformation de la surface du substrat, ce qui augmente la surface de contact, la quantité de liaisons métalliques et donc l'adhérence comme cela est présenté sur la figure 6 [GRU2003], [CHA2005], [MAC2017]. Ces forts déplacements engendrent des déformations plastiques dans la zone d'interface. Cependant, elles produisent aussi une augmentation de température localisée qui s'oppose au durcissement [ASS2003]. L'instabilité locale résultante provoque de l'écoulement plastique, celui-ci, qui a un comportement visqueux et non plus élasto-plastique à la surface, est responsable des jets, présentés sur la figure 6 (composé des éléments du substrat et de la poudre projeté)

[ASS2003], [GRU2003], [SCH2006], [ALM2017]. La formation d'un revêtement cold spray repose sur une succession d'étapes comme proposé par Van Steenkiste et al. [VAN2002] et présentées sur la figure 7. Il est précisé que ces étapes ne sont pas nécessairement successives mais peuvent se produire en même temps [VAN2002], [ALM2017].

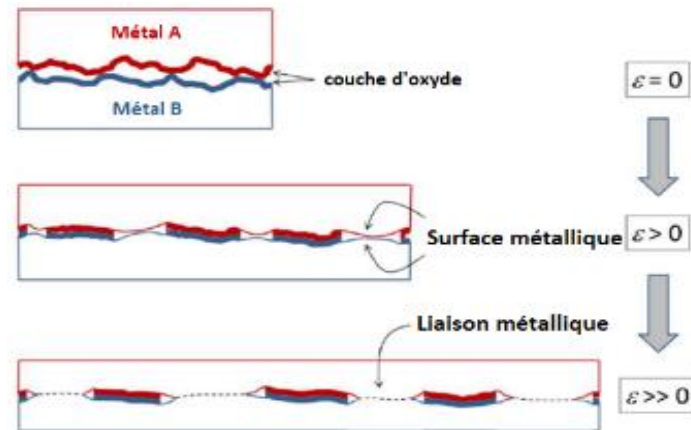


Figure 5 : Schéma de l'interface et illustration du mécanisme de soudage à froid en fonction de la déformation de la surface induite par la projection [ASS2016]

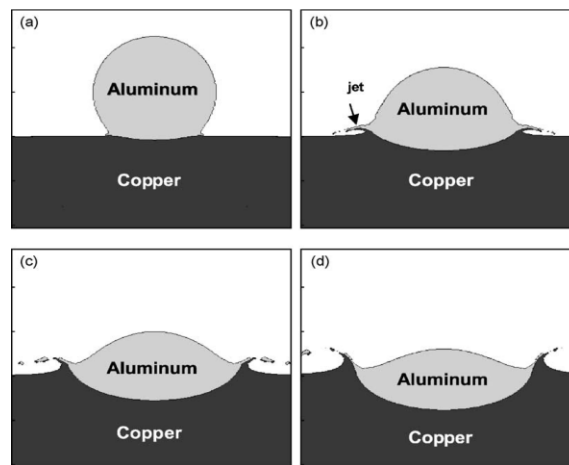


Figure 6 : Schéma montrant l'évolution de la forme d'une particule d'aluminium de 20 μm projetée sur une surface plane de cuivre à une vitesse de 650 m/s pour différents temps après l'impact (a) 5 ns, (b) 20 ns, (c) 35 ns, et (d) 50 ns [Gru2003].

La première étape consiste en l'ancrage des premières particules projetées en surface. Ce sont les particules qui sont en contact direct avec le substrat.

La seconde étape est le début de l'accumulation de particules en surface, celle-ci subissant de fortes déformations. La troisième étape est la liaison des particules entre elles par des liaisons métalliques et l'accumulation de celles-ci suivant le même mécanisme.

La dernière étape est l'effet de grenailage dû à l'accumulation en surface provoquant des déformations plastiques dans le revêtement déjà produit, ce qui entraîne un durcissement de

l'ensemble du revêtement. L'ensemble de ces étapes permet l'obtention d'un revêtement contenant de fortes déformations mécaniques et présentant une porosité relativement faible, ce qui est l'une des caractéristiques de la projection à froid [CHA2005].

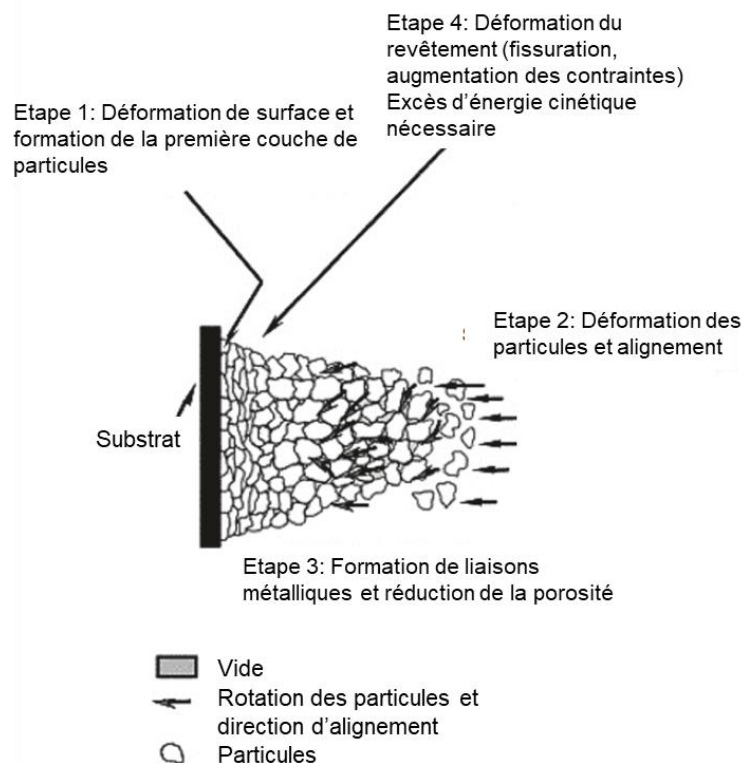


Figure 7 : Schéma des différentes étapes de la projection à froid (modifiée à partir de [VAN2002])

3.2. Les poudres et l'influence de leurs natures sur la projection à froid

3.2.1. La projection de poudres de même nature

Du fait des mécanismes régissant la formation de revêtements par projection à froid, les métaux en général sont les matériaux qui ont été le plus étudiés pour la projection à froid [ALM2017], [JEA2020]. Les métaux de structure cristalline cubique à faces centrées (CFC), tels que l'aluminium, le cuivre ou encore le nickel, présentent une grande déformabilité due à leurs structures, sont les meilleurs candidats parmi les métaux pour la projection à froid [ASS2003], [GRU2003] [ALM2017].

Les avancées dans la méthode de projection ont permis d'étendre ce procédé à une plus grande gamme de matériaux. On notera que des polymères ou encore des céramiques peuvent être utilisés comme substrats comme le présente la figure 8.

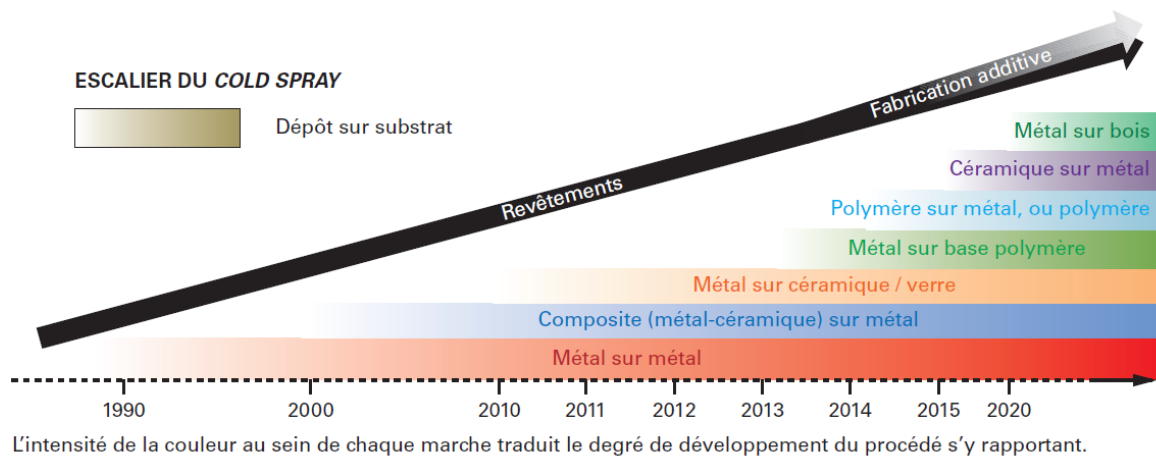


Figure 8 : Frise historique du développement des projections à froid en fonction de la poudre projetée et du substrat (selon [JEA2020])

Ces évolutions de la projection à froid qui ont permis la projection de céramiques sur un substrat métallique ou encore de métaux sur un substrat céramique demandent certaines adaptations du procédé et de la poudre à projeter. Dans le cas des polymères, les paramètres de projection sont similaires à ceux d'une projection classique métal sur métal avec cependant, une attention particulière apportée à la température par la thermo-sensibilité des polymères [JEA2020].

3.2.2. La projection de composites à matrice métallique (MMC)

En plus de la projection d'une poudre de même nature, la projection à froid permet aussi de combiner différentes poudres pour une projection combinée de celles-ci, appelée projection composite (en bleu sur la figure 8). Cela a concerné dans un premier temps la projection de différents métaux simultanément puis de matériaux de natures différentes [JEA2020], [RAO2018], [LUZ2011], [CIZ2014]. L'intérêt de la projection composite est principalement l'utilisation d'un métal associé à une céramique afin de combiner les avantages de chacun. Comme nous l'avons présenté précédemment, ces matériaux gagnent fortement en intérêt ces dernières années et la projection à froid est une des méthodes de production permettant de former des revêtements de ces matériaux composites. Intéressons-nous à présent à la fabrication de ces matériaux par la projection à froid.

Comme on peut le voir sur la figure 8 les projections combinant métal et céramiques sont les premières projections composites à avoir été étudiées. Les métaux, et en particulier l'aluminium, présentent un bon comportement lors de la projection à froid (bonne ductilité). Les céramiques ont, en général, une faible ductilité et une dureté importante rendant complexe la formation d'un revêtement céramique ayant de bonnes propriétés par projection à froid. [RAO2018], [JEA2020], [SMI2012], [TAO2009] [SPE2009], [WAN2010], [IRI2007], [WAN2015], [CHE2017], [CHR2017] Ces deux familles de matériaux sont ainsi combinées

afin, d'un côté de faciliter la formation du revêtement (matrice métallique) et de l'autre, d'apporter une amélioration notable des propriétés mécaniques et d'usure de l'ensemble du revêtement (renforts céramiques) [SMI2012], [SPE2009], [WAN2010], [IRI2007], [WAN2015], [CHE2017], [TAZ2014], [CHR2017], [RAO2018]. De plus, ces revêtements présentent l'intérêt de produire une couche plus dense par un effet de grenailage de la céramique lors de la projection.

Lors de la formation des MMC, différents types de renforts peuvent être utilisés. En effet, selon Chromik et al. [CHR2017], lors d'un contact à sec, deux principales stratégies sont applicables pour améliorer le comportement à l'usure de la surface. D'une part, l'augmentation de la dureté pour « améliorer la résistance à la charge » ou encore l'utilisation de lubrifications solides. Une représentation des différents types de contacts observés dans le cas des deux stratégies évoquées plus haut est présentée sur la figure 9. En fonction du renfort utilisé, l'action n'est pas la même. En effet, l'utilisation d'une céramique dure permet de réduire la surface de contact par augmentation de la dureté générale de la surface au détriment de la force de frottement. Dans le cas de la lubrification solide, la force de frottement est diminuée au détriment de la surface de contact. Selon l'auteur, ces deux stratégies permettent de présenter un meilleur comportement à l'usure, en fonction du système (poudres utilisées et leurs proportions, morphologie de la surface, test)

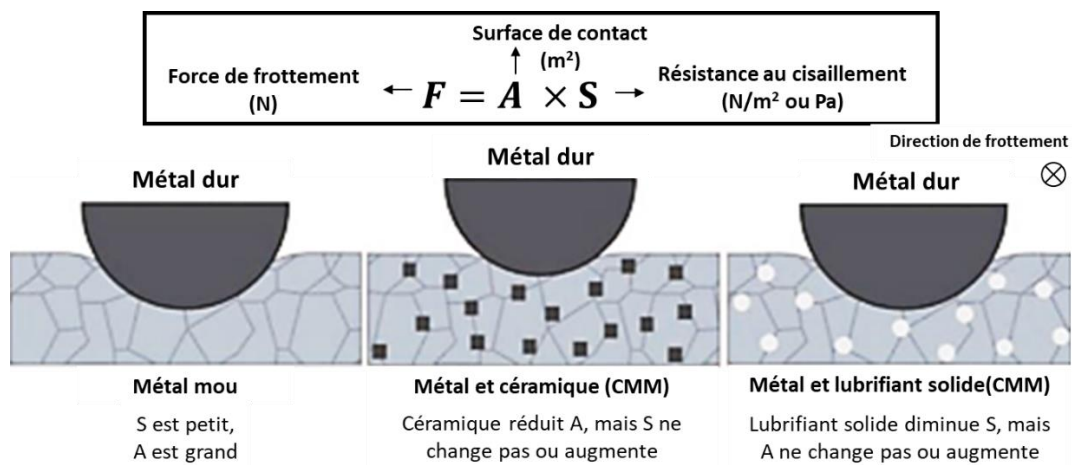


Figure 9 : Schéma des différents types de contacts lors de frottements à sec en fonction de la nature de la surface (modifiée de [CHR2017])

La littérature présente d'ailleurs de nombreux articles montrant ces améliorations [SPE2009], [WAN2010], [IRI2007]. L'ajout de céramiques (souvent Al₂O₃) présente l'avantage de réduire à la fois le coefficient de frottement, d'en diminuer les fluctuations ainsi que de réduire le taux d'usure. Shockley et al. [SHO2015] montrent que le comportement en usure évolue en fonction de la composition de la surface, ici la proportion d'Al₂O₃. Le coefficient de frottement et le taux d'usure diminuent avec l'augmentation de la concentration en céramiques. De plus, le mécanisme d'usure évolue allant d'un comportement adhésif à une trace plus homogène et

lisse. En plus de cela, l'auteur montre que la morphologie de la poudre impacte la production du revêtement ainsi que son comportement en usure. De plus, le mécanisme d'usure évolue lui aussi pour passer d'un comportement globalement adhésif à un comportement abrasif par l'ajout de céramiques [SPE2009].

3.3. Préparations de surface pour la projection à froid

Afin de favoriser la production d'un revêtement par projection à froid, il est bien souvent recommandé de procéder à une préparation de la surface. En effet, pour améliorer la première étape du procédé, l'ancrage des particules (figure 7), il est important de favoriser la surface de contact entre le revêtement et le substrat et ceci passe par une étape de préparation de la surface.

La principale méthode de préparation est l'utilisation de traitements mécaniques d'abrasion de la surface du substrat par projection de particules dures (céramiques), tel que le sablage. Ces traitements ont pour objectif principal une augmentation de la rugosité de surface. Une rugosité plus importante augmente la surface de contact entre la surface à revêtir et les particules projetées. En plus de cette augmentation de rugosité, cela permet aussi de nettoyer la surface d'une partie de la contamination [MAC2017]. Toutefois, ce procédé produit de la pollution de surface en laissant des résidus d'abrasion.

De plus, par effet de grenailage, une augmentation des contraintes de compression en surface apparaît qui, selon la littérature, a un effet néfaste sur l'adhésion avec le substrat. L'apparition de fissure est observable [VIS2018], [RAO2018], [KRO2017], [KRO2018]. Malgré ces inconvénients, le sablage est la principale technologie utilisée dans le cas des projections cold spray ce qui peut aussi être expliqué par son coût et sa facilité d'utilisation. Le nettoyage de surface peut aussi être chimique [MAC2017], [VIS2018], [RAO2018]. Toutefois, cette technique pose des problèmes environnementaux, ce qui limite fortement son utilisation aujourd'hui et qui fait que les procédés mécaniques lui sont préférés [VIS2018].

3.4. Avantages et inconvénients de la projection à froid

La projection à froid connaît de plus en plus d'engouement par ses nombreux avantages [ALM2017], [XIE2014]. Elle permet :

- d'éviter l'oxydation des poudres projetées,
- de conserver majoritairement la phase des poudres projetées,
- une mise en compression du revêtement,
- de limiter les contraintes thermiques de traction dans le revêtement,
- d'obtenir des épaisseurs de revêtement variées (quelques dizaines de microns à plusieurs millimètres),
- une faible porosité du dépôt (allant jusqu'à moins de 1%),

- une réutilisation des poudres non incorporées,
- un dépôt de poudre sur des substrats thermosensibles (polymères et certains métaux),
- l'obtention d'une trace de projection précise par la faible dispersion de la poudre projetée,
- de revêtir de grandes surfaces rapidement.

Toutefois, ce procédé a quelques limitations et inconvénients [ALM2017], [XIE2014] :

- L'épaisseur des revêtements est relativement grande (quelques dizaines de microns minimum),
- un problème d'adhérence fréquent en fonction de la poudre, du substrat, car celle-ci est basée sur des mécanismes de déformation mécanique,
- les revêtements sont peu ductiles sans post traitement thermique. Ceci est dû à l'écroutissage de la couche,
- le procédé n'est utilisable que pour des géométries relativement simples pour le moment,
- une utilisation de gaz plus importante que dans les autres procédés de projection thermique

4. Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO)

Le procédé Plasma Electrolytique Oxydation (PEO) aussi appelé Micro-Arc Oxydation (MAO) est un procédé électrochimique de traitement de surface par oxydation. Ce procédé est en de nombreux points comparable au procédé d'anodisation. Premièrement, ces deux procédés possèdent des installations relativement similaires. Deuxièmement, ils reposent tous les deux sur l'application d'une différence potentielle entre deux électrodes, l'électrode de travail (pièce à traiter) et la ou les contre-électrodes. Ces deux procédés présentent aussi des différences importantes telles que, la forme du signal électrique appliqué au système, le type d'électrolyte pour le traitement et bien sûr, les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde, la microstructure des couches obtenues ainsi que la cinétique de croissance de celles-ci.

Le procédé PEO est mal connu, principalement au niveau des mécanismes régissant la croissance de la couche d'oxyde, les différents régimes électriques observables durant le procédé ou encore la façon dont les décharges évoluent dans l'échantillon en cours de traitement.

4.1. Les traitements à tension ou courant continu

A l'origine, les premiers traitements PEO s'effectuaient avec des générateurs de tension, c'est-à-dire qu'une tension définie était appliquée et le courant évoluait dans le temps. Ce comportement est représenté sur la figure 10

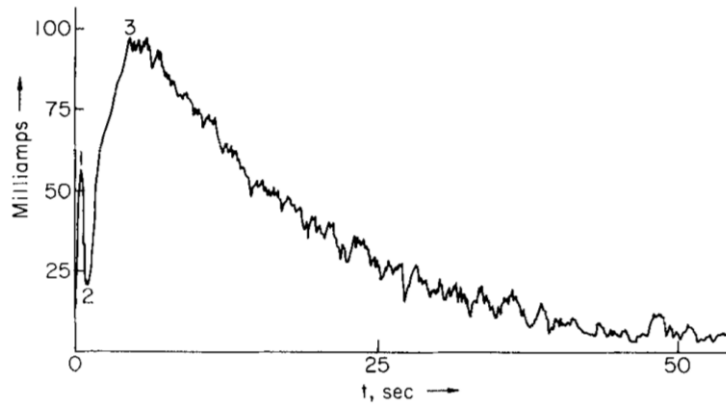


Figure 10 : Evolution du courant en fonction du temps lors d'un traitement PEO en mode potentiostatique [BRO1971]

Ces traitements PEO sont dit en mode potentiostatique [BRO1971]. Ce que l'on observe avec ce mode de traitement (figure 10) est une décroissance continue du courant mesuré au fil du temps, qui s'explique par la croissance de la couche d'oxyde. En effet, le procédé PEO permet la croissance d'une couche d'oxyde résistive en surface. Celle-ci étant amenée à croître en épaisseur avec le traitement, la résistivité générale de la surface est amenée à augmenter et donc pour une tension donnée, le courant mesuré diminuera. Cette diminution du courant se produira jusqu'à l'extinction des arcs en surface et l'arrêt du traitement dû à la résistivité trop importante du revêtement. Afin de pallier ce problème, les traitements sont faits en mode galvanostatique, c'est-à-dire en contrôlant le courant et en laissant évoluer la tension au cours du traitement. La figure 11 présente l'évolution de la tension mesurée pendant un traitement PEO en mode galvanostatique [HUS2010].

L'évolution de la tension anodique maximale mesurée au cours du temps est directement liée au comportement des décharges en surface de l'échantillon. Dans un premier temps, la tension croît rapidement jusqu'à atteindre la tension de claquage diélectrique ici matérialisée par le passage entre les étapes I et II (figure 11). En correspondance, de nombreuses décharges de petite taille sont observables sur la surface de l'échantillon. A la fin de l'étape II, la tension mesurée croît bien moins vite avec le temps jusqu'à atteindre l'étape III. Ce procédé permettant la croissance de la couche d'oxyde de surface par claquage diélectrique, plus le temps passe et plus la tension mesurée présente une croissance plus lente en fonction du temps. Avec l'avancée du temps de traitement, l'aspect des décharges évolue lui aussi, passant de décharges fines sur l'ensemble de la surface, à des décharges larges et localisées. L'étape IV se situe dans la continuité du schéma présenté avec une croissance toujours moins importante de la tension mesurée et des décharges toujours plus importantes en taille et plus

localisées. Le mode galvanostatique est aujourd'hui le mode électrique utilisé pour les traitements PEO. La mesure de tension anodique maximale en mode galvanostatique est d'ailleurs mise ici en parallèle avec l'évolution de l'aspect des décharges lumineuses sur l'échantillon en fonction du temps de traitement (figure 12) comme il a été observé par Mecuson et al. [MEC2005]. On observe un changement d'aspect allant, pour les temps courts, à des décharges fines et réparties sur l'ensemble de l'échantillon à progressivement, des décharges plus larges et plus localisées. Toutefois, un tel comportement est observé principalement sur les métaux valves.

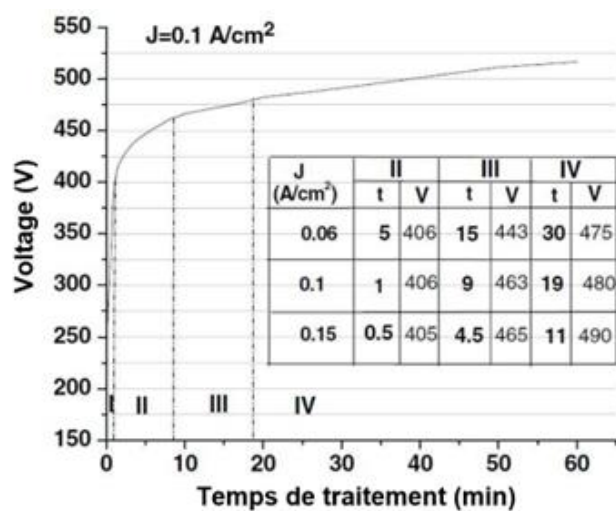


Figure 11 : Graphique de l'évolution de la tension mesurée en fonction du temps lors d'un traitement PEO en mode galvanostatique [HUS2010]

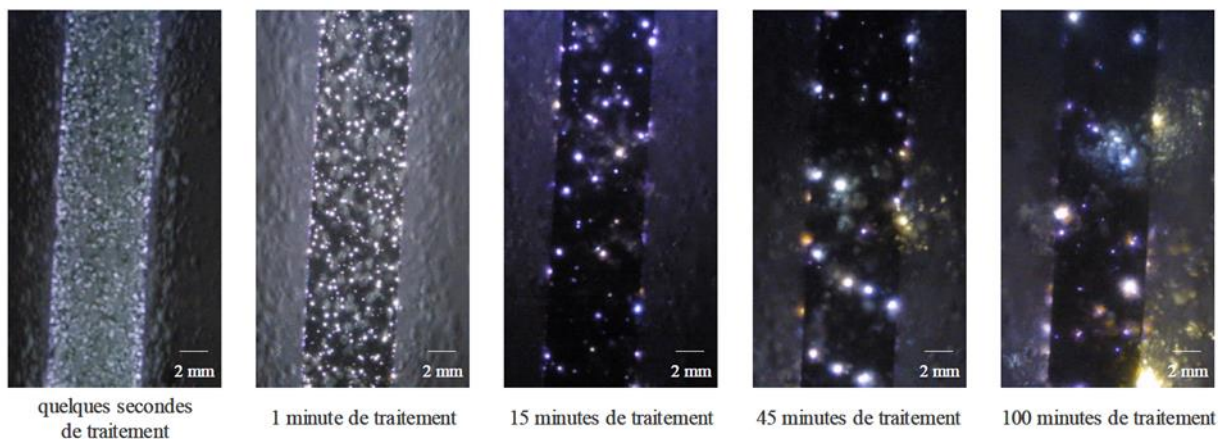


Figure 12 : Evolution de l'aspect des décharges en surface d'un échantillon d'aluminium traité par PEO [MEC2005]

4.2. La morphologie d'une couche PEO

Pour les traitements PEO, les métaux et alliages concernés font partie des métaux valves (Al, Mg, Ti, Zr, Nb, et Ta) et correspondent à la très grande majorité des métaux sur lesquels le

traitement PEO est effectué. Parmi ces métaux, Al, Ti et Mg sont les plus étudiés [ROG2021], [CLY2019]. La figure 13 présente d'ailleurs une coupe transversale d'une couche PEO obtenue en régime d'arc sur un échantillon de magnésium.

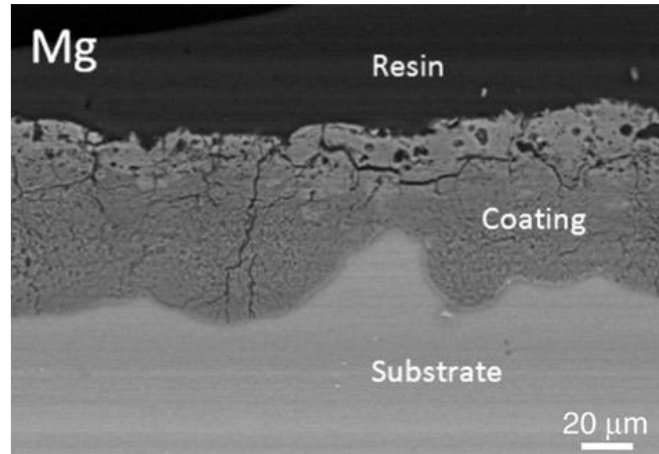


Figure 13 : Micrographie MEB en mode BSE d'une coupe transversale d'un échantillon de Mg traité par PEO [ARR2009]

On peut observer, sur cette micrographie, le substrat (Mg) sur lequel est effectué le traitement d'oxydation sur la partie basse. Sur le dessus, on observe la couche d'oxyde qui est obtenue par conversion de ce substrat en oxyde. Cette couche d'oxyde, qui présente une morphologie propre au traitement d'oxydation micro-arcs, est divisée en trois parties comme cela a été mis en avant par Tillous dans sa thèse (figure 14) avec la couche poreuse de surface, la couche dense et l'interface entre le substrat et la couche d'oxyde [TIL2006] [XUE2000].

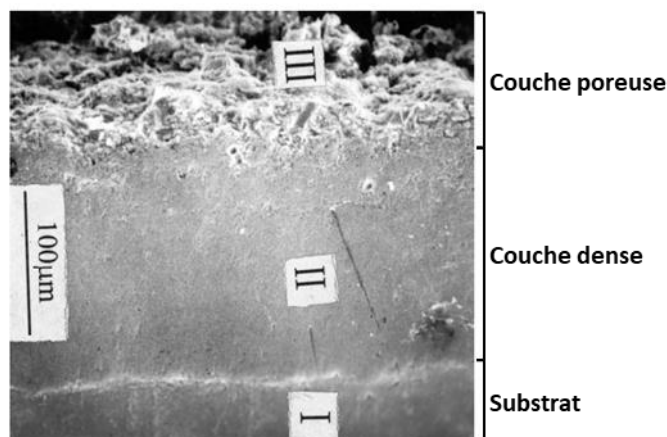


Figure 14 : Micrographie MEB d'une coupe transversale d'un échantillon traité par PEO présentant les différentes couches (poreuse et dense) et celle à l'interface avec le substrat [TIL2006], [XUE2000] (modifiée)

Les couches PEO formées présentent une succession de couches en épaisseur qui vont être détaillée ici [TIL2006] :

- La première couche, la plus proche de la surface de l'échantillon, est appelé couche poreuse par sa structure poreuse. Vue depuis la surface, cette couche se présente en

forme de pancakes due aux mécanismes régissant sa croissance. Elle présente une structure partiellement amorphe.

- La deuxième couche, plus en profondeur que la couche poreuse est la couche dense qui présente une structure cristalline. Sa composition dépend de l'alliage traité. Il a été montré dans le cas d'un alliage d'aluminium, que la phase α se retrouve en proportion plus importante en profondeur au détriment de la phase η . Ceci est attribué à une vitesse de refroidissement plus faible en profondeur qu'en surface [TIL2006], [TIA2002], [KUS1991] [NYK1998].
- La troisième couche se situe à l'interface avec le substrat. Elle est de nature amorphe et, comme elle est très fine, elle n'est observable qu'en microscopie électronique en transmission [NIE2002].

Cette description de la morphologie de la couche d'oxyde est valable pour le régime d'arc ; le régime électrique le plus couramment obtenu lors de traitements PEO. Des nuances sont observables en fonction du temps de traitement et du matériaux traité. Les variations possibles seront décrites par la suite. La croissance de cette couche d'oxyde obtenue par PEO se fait par conversion du métal du substrat en oxyde. Toutefois la croissance de la couche d'oxyde se fait aussi vers l'extérieur comme le montre la figure 15. En effet, une partie de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde, représentée par h , correspond à la croissance au-dessus de la surface initiale (épaisseur a) et l'autre à une croissance en dessous de la surface initiale (épaisseur b). On observe sur le graphique de la figure 15 que l'épaisseur a atteint une limite pour ensuite ne plus observer qu'une croissance de la couche b . Ce graphique met aussi en avant que la croissance de la couche d'oxyde commence par une croissance vers l'extérieur dans les premières heures de traitement puis par une croissance quasi exclusive de la couche b [XUE2000].

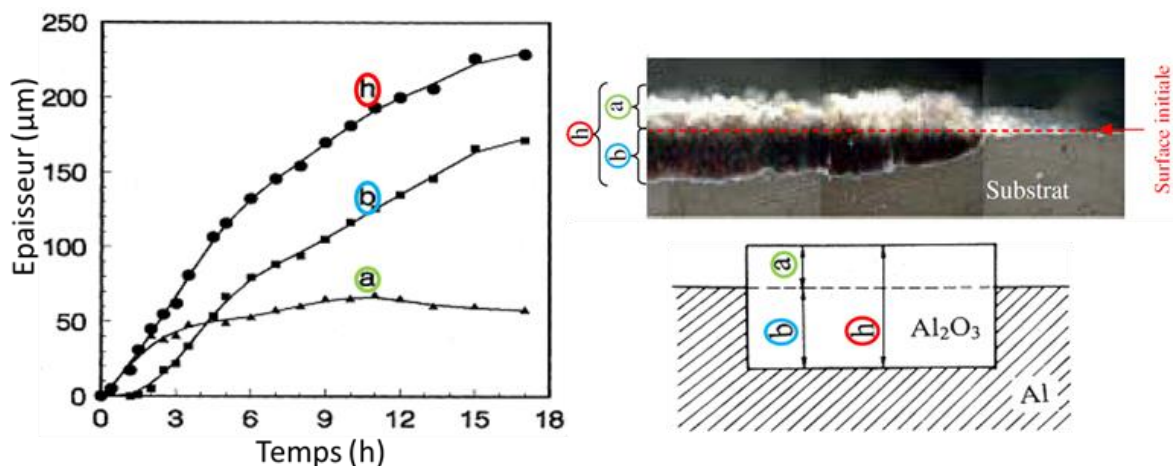


Figure 15 : (gauche) Epaisseur des différentes couches notées a, b et h en fonction du temps, (droite) représentation de ce à quoi correspondent a, b et h sur une coupe transverse et sur un schéma [TIL2006], [XUE2000]

4.3. Les différents régimes de traitement par PEO

4.3.1. Le régime d'arc

Lors d'un traitement PEO, la pièce traitée est, dans un premier temps, traitée sous un régime électrique appelé le régime d'arc. Ce régime a été présenté précédemment et nous observons une augmentation de la tension mesurée avec le temps de traitement (figure 11). Visuellement, ce traitement se caractérise par des décharges lumineuses obtenues par le claquage diélectrique de la couche de surface. Vue en coupe (figure 13) une couche obtenue par PEO en régime d'arc est très reconnaissable. La couche d'oxyde produite en surface se divise entre la couche de surface (outer layer) et la couche interne (inner layer) [HUS2013], [KAS2020]. L'obtention de ces deux couches est due aux mécanismes régissant la croissance de la couche d'oxyde. Des théories sont proposées dans la littérature notamment par Hussein et al. [HUS2013]. Dans le cas de cet article, le mécanisme est proposé pour un alliage de magnésium et est présenté sur la figure 16.

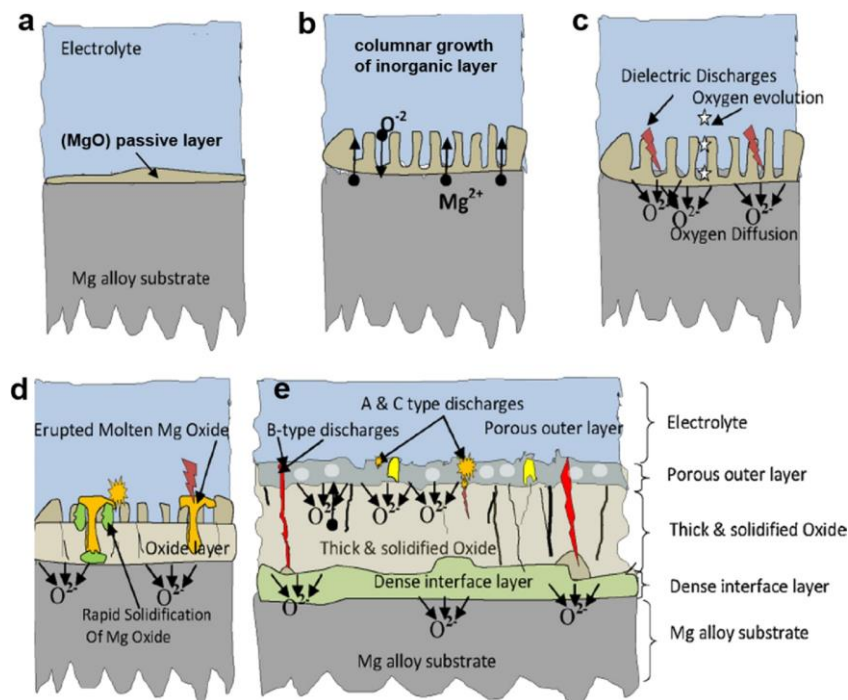


Figure 16 : Schéma de la croissance de la couche PEO en régime d'arc [HUS2013]

Dans un premier temps se produit la passivation de la surface de l'échantillon sans présence de décharge lumineuse visible. Cette passivation se traduit par la production d'une couche d'oxyde non conductrice pouvant être assimilée à une couche résultant d'un processus d'anodisation (figure 16 a, b). C'est le point de démarrage du procédé qui correspond sur le signal électrique de la figure 11 a la montée de tension importante avant l'apparition des arcs. Une fois la production d'une couche d'oxyde passive d'épaisseur critique effectuée, le claquage diélectrique se produit avec fusion de matière localisée autour de l'arc. Ce claquage

provoque la formation d'oxydes complexes [KRI2013]. Lors de la fusion de la matière, celle-ci est en partie évacuée au travers des canaux de décharges vers la surface et est rapidement refroidie par l'électrolyte, formant une couche de surface appelée couche dense (outer layer). Cette étape se répète en profondeur permettant la croissance de la couche d'oxyde en épaisseur sur l'ensemble de la pièce traitée par la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

En plus de ce mécanisme, Hussein et al. distinguent 3 types de décharges. Les décharges A et C qui sont respectivement des décharges dans du gaz à proximité de la surface ou dans des pores proches de la surface [KAS2020]. Le troisième type de décharges (type B) correspond à des décharges traversantes sur l'ensemble de la couche d'oxyde [HUS2013], [KAS2020].

Avec le temps, des compléments à cette théorie ont été proposés dans la littérature, notamment sur l'identification d'un plus grand nombre de types de décharges ou encore des propositions différentes sur le moyen d'apporter en profondeur l'oxygène pour l'oxydation. En effet, Cheng et al. [CHE2013] postulent l'existence de décharges de type D et E. Les décharges de type D sont des décharges se produisant dans la couche interne et liées aux pores alors que les décharges de type E, sont des décharges se produisant dans la couche externe et formant des pores de taille importante [CHE2013], [CHE2014], [CHE2016], [KAS2020]. Selon Matykina et al., [MAT2010-2] la couche la plus en profondeur (inner layer) présenterait de la fissuration et une porosité importante interconnectée permettant l'acheminement d'électrolyte en profondeur, limitant le chemin de diffusion nécessaire pour l'oxygène [MAT2010-2]. Cela est d'ailleurs observable sur la figure 17, obtenue par Tillous dans sa thèse [TIL2006]. Il met ici en avant la porosité dans la couche d'oxyde PEO observée par microtomographie aux rayons X. On distingue très clairement la couche poreuse de surface et la couche dense plus en profondeur à laquelle nous allons principalement nous intéresser.

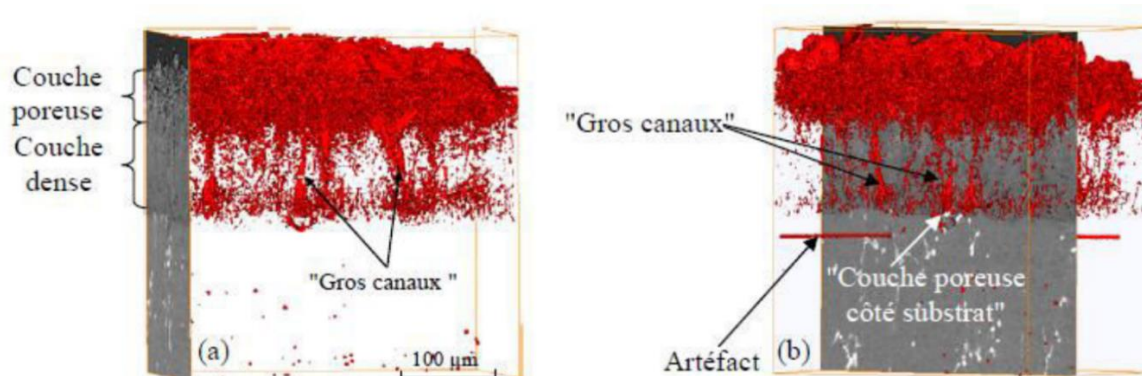
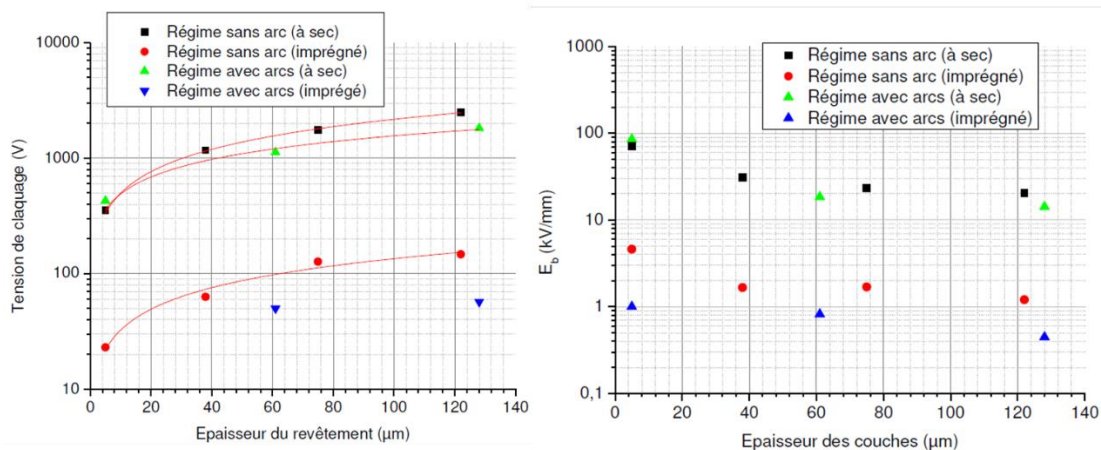


Figure 17 : Représentations 3 D de la porosité interne à la couche PEO observée par microtomographie aux rayons X [TIL2006]

Les gros canaux de décharges que l'on peut caractériser comme étant ceux de type B et traversant de la couche d'oxyde sont ici observables. Ces canaux laissent une trace derrière

eux sous forme de porosités traversantes de la couche d'oxyde pouvant favoriser l'infiltration de l'électrolyte en profondeur, mais aussi l'accès de l'oxygène au niveau de la zone réactionnelle (interface avec le substrat). En effet, cette infiltration d'électrolyte semble être un point très important. La figure 18 présente l'évolution des tensions de claquage en fonction de l'épaisseur pour des échantillons traités par PEO dans différentes conditions. Ces résultats ont été obtenus lors de tests réalisés après les traitements PEO sur des échantillons secs et sur les mêmes échantillons imprégnés par l'électrolyte utilisé lors des traitements PEO. La différence de tension de claquage est très importante (facteur 10) entre les échantillons secs et ceux imprégnés. L'imprégnation diminue la tension de claquage nécessaire et ce quelle que soit l'épaisseur de la couche d'oxyde. Afin d'interpréter ces résultats, il est nécessaire de considérer que dans le cas, à sec, on mesure les propriétés d'une couche composite constituée d'alumine et de pores contenant de l'air. Dans le cas imprégné, il est probable que nous mesurons les propriétés d'une couche d'oxyde présente à l'interface avec le métal (la zone réactionnelle évoquée plus haut) qui serait bien moins épaisse que la couche totale d'oxyde. Ceci pourrait expliquer les différences de champ de claquage (présentée sur la partie droite de la figure 18). Le calcul des champs de claquage a été effectué en divisant les tensions de claquage par l'épaisseur totale de la couche d'oxyde. Si on recalcule les champs de claquage des couches imprégnées en utilisant l'épaisseur de la zone réactionnelle évoquée plus haut, on devrait retomber sur des valeurs de champ de claquage compatibles avec celles obtenues pour l'ensemble de la couche.



4.3.2. Le régime soft

Un article écrit par Jaspard-Mécuson et al. en 2007 [JAS2007], fait état d'une diminution de tension observable lors de traitements PEO lorsque ceux-ci sont effectués dans certaines conditions en mode bipolaire. En effet, la plupart des traitements PEO sont effectués en mode galvanostatique à courant constant. Il a ainsi été permis de mettre en évidence un nouveau

régime, appelé le régime soft caractérisé par une diminution de la tension au cours du temps de traitement (figure 19). Cette signature électrique est accompagnée d'une évolution de l'émission acoustique ainsi que d'une évolution des émissions lumineuses [JAS2007], [MEL2011], [MAT2009], [MAT2010], [SLO2008], [GEB2013].

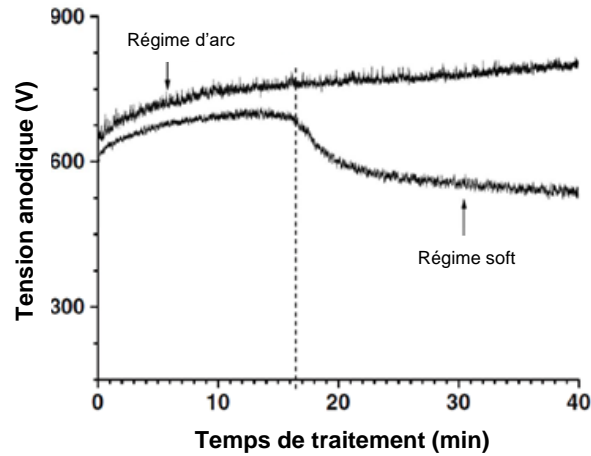


Figure 19 : Evolution de la tension maximale en fonction du temps pour deux traitements PEO avec et sans transition vers le régime soft [JAS2007]

Cette transition exerce aussi une influence sur l'épaisseur finale de la couche PEO comme le montre la figure 20 avec un traitement avec arc et un sans arcs (soft). Ce graphique met en avant l'évolution de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde en fonction du traitement PEO. Le début des deux traitements s'effectue en régime d'arc avec une épaisseur semblable, puis vers 60 min de traitement, une différence importante de l'épaisseur est observée pour les traitements suivant les régimes (arc ou soft). Le régime soft favorise une augmentation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

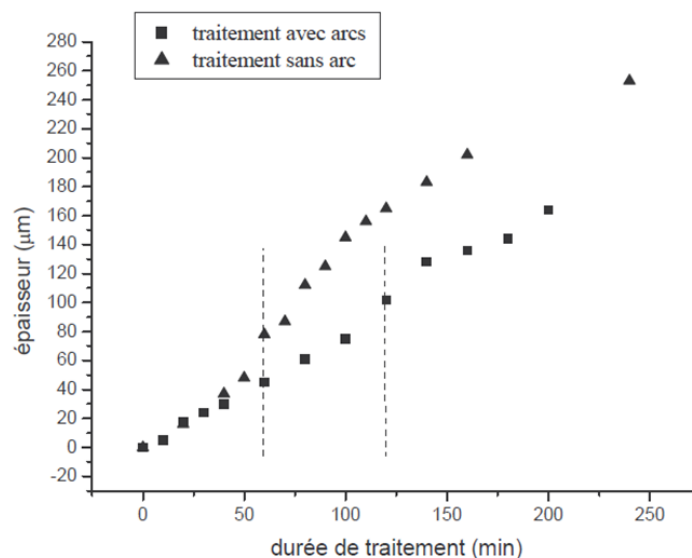


Figure 20 : Comparaison des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde obtenues par PEO en fonction du régime de traitement (arc ou arc puis soft) [MEC2005]

Le passage en régime soft dépend, en particulier, d'un paramètre appelé RQC qui est le rapport de la quantité de charges positives délivrées sur une période (Q_p) divisée par la quantité de charges négatives délivrées sur cette même période (Q_n) comme présenté sur la figure 21. En plus de l'utilisation d'un courant bipolaire, l'utilisation d'un signal pouvant être modulé en courant en fonction du temps présente de nombreux avantages.

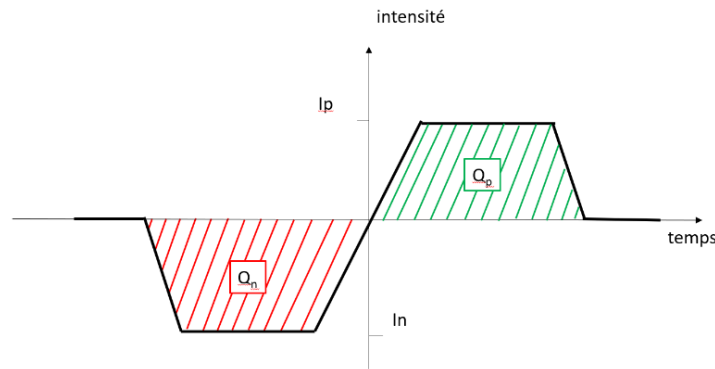


Figure 21 : Schéma de l'évolution de l'intensité sur une période pour des traitement PEO en alternatif

Avec le temps, certains autres paramètres ont été identifiés comme étant eux aussi influant pour l'obtention de ce régime soft, ce qui est le cas de la densité de charges ou de la fréquence du signal [MAR2013] ainsi que l'utilisation d'un rapport RQC légèrement inférieur à 1, ce qui correspond à favoriser une plus grande quantité de charges négatives. Ce rapport peut être modifié en faisant évoluer Q_p et/ou Q_n [GEB2013], [MAR2013]. En plus du courant de consigne, le vieillissement de l'électrolyte, c'est-à-dire la réutilisation d'un même bain pour plusieurs traitements, impacte l'apparition du régime soft [MAR2015]. La composition du bain et surtout l'ajout de carbone sous forme de noir de carbone ou de nanotubes de carbone a un impact important sur le traitement PEO et l'apparition de ce régime soft [MAG2023], [DAS2023]. L'état de l'échantillon avant le début du traitement d'oxydation par PEO joue aussi un rôle. En effet, la présence d'une couche d'oxyde non native formée en surface d'un échantillon avant le début du traitement PEO favoriserait l'apparition du régime soft à des temps plus courts [MAT2010]. Malgré ces avancées sur la favorisation, ou non du régime soft, celui-ci reste globalement incompris. Si l'on considère uniquement la comparaison de la qualité de couche obtenue entre le régime d'arc et soft, la littérature n'est pas unanime à ce sujet. En effet, certains présentent des taux de croissance de couche plus importants en régime soft qu'en régime d'arc [JAS2007] alors que d'autres présentent le contraire. La littérature est assez peu fournie concernant les mécanismes régissant le régime soft, même s'il existe des théories à ce sujet. C'est le cas, par exemple de Rogov et al., qui proposent une explication aux changements observables dans un échantillon au cours du régime soft [ROG2021], [ROG2017]. Selon l'auteur et son équipe, d'après une étude sur plusieurs métaux valves, le passage en régime soft serait déclenché par l'historique vécu par l'échantillon lors du régime d'arc soumis à un courant alternatif. La couche d'oxyde obtenue en régime d'arc présenterait

une certaine permittivité par les fissurations et les canaux de décharges permettant l'infiltration de l'électrolyte. Le front d'oxydation (interface entre le métal converti en oxyde et celui toujours métallique) est le centre de la réaction se produisant lors du traitement PEO. Dans cette zone, appelée zone active (qui sera présentée dans un prochain chapitre plus en détail), une résistivité importante provoque le claquage diélectrique permettant la croissance de la couche d'oxyde. L'hypothèse ici développée par l'auteur et son équipe est la diminution de la résistivité de la zone active par des échanges de charges se produisant lors de la phase cathodique. La zone étant changée en partie, celle-ci perd en résistivité, et donc la tension nécessaire à son claquage diminue elle aussi. La distinction est ici faite entre les différents métaux valves ne présentant pas la même facilité pour passer dans cette phase d'accumulation et ne nécessitant pas non plus la même accumulation pour obtenir le régime soft. Les auteurs présentent d'ailleurs une évolution du comportement d'accumulation en fonction du type de métal valve qui peut être plus ou moins longue et plus ou moins importante (figure 22). Toutefois, des explications sur l'évolution de la morphologie de surface, sur l'homogénéisation de la couche d'oxyde, sur le changement de cinétique ou encore sur la répartition et l'aspect des décharges sont encore quasi-inexistantes [JAS2007], [GEB2013], [MAT2010], [SLO2008].

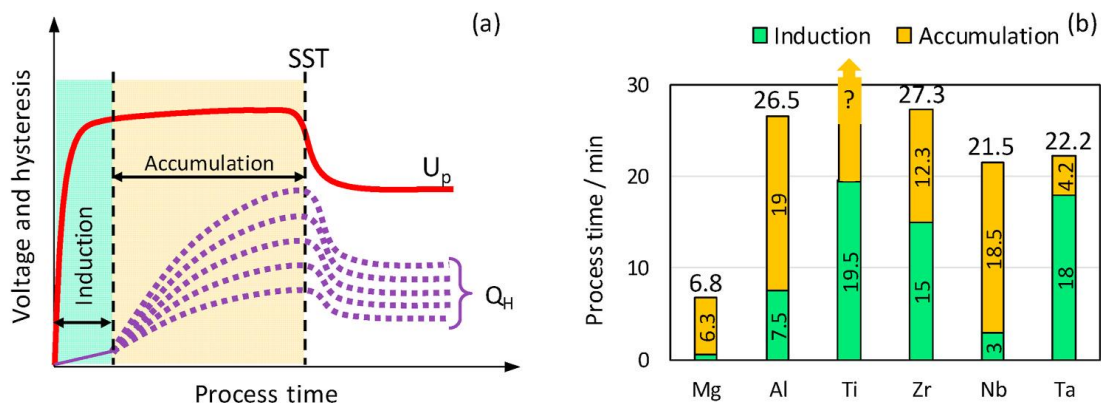


Figure 22 : a) Schéma de la période d'induction et d'accumulation en fonction du temps et b) temps caractéristiques expérimentaux pour les différents métaux valves [ROG2021]

5. Les traitements combinant CS et PEO (duplex)

Cette partie porte sur les études que l'on peut trouver dans la littérature portant sur la combinaison des deux procédés que sont la projection à froid (CS) et l'oxydation par plasma électrolytique (PEO). Cette partie sera divisée en deux avec dans un premier temps les dépôts métalliques et dans un second temps celles de composites à matrice métallique.

5.1. Les traitements duplex avec dépôts métalliques

Comme nous l'avons vu précédemment, le procédé PEO convertit la surface du matériau en un oxyde associé à l'élément de cette surface. La réponse au traitement PEO varie en fonction

du matériau traité et surtout de l'élément en surface du matériau traité [ROG2021]. L'idée de déposer un matériau présentant un bon comportement par le traitement PEO sur un autre matériau a été proposé en premier par Krishna et al. en 2013 [KRI2013]. Comme dans les articles qui vont suivre, l'idée première ici est de présenter une méthode de protection de surface pour un métal léger (ici un alliage de Mg) dont les propriétés de surface en usure et corrosion sont insuffisantes. Cette combinaison de procédés a d'ailleurs été proposée par la suite par d'autres auteurs, toujours dans un but commun, obtenir une amélioration du comportement de surface par le biais de la production d'une couche d'oxyde connue pour ses propriétés de résistance à la corrosion et en usure. Cet article montre la faisabilité de la combinaison de ces deux procédés, un meilleur comportement en corrosion et la possibilité de former des multicouches complexes, avec des oxydes du type $MgAl_2O_4$. La conversion en oxyde du substrat sous la couche projetée est aussi obtenue sans présenter une quelconque dégradation du revêtement duplex [KRI2013]. Cet article a ouvert la voie aux articles combinant la projection à froid et le procédé d'oxydation par plasma électrolytique.

Les articles qui ont suivi ont principalement concerné l'aluminium, le titane ou le magnésium et leurs alliages en tant que matériaux projetés ou comme substrat avec comme résultat l'obtention de revêtement non délaminé présentant de bons comportements en usure ou en corrosion. En plus de l'amélioration des propriétés de surface, certains auteurs se sont intéressés aux avancées qu'il était possible d'obtenir sur le traitement PEO par l'intermédiaire de ces traitements duplex. En effet, la morphologie de la couche projetée à froid est présentée comme ayant un impact sur le développement de la couche d'oxyde comme le montre un article de Martin et al. [MAR2020]. Dans cet article, il est question de l'influence de la porosité dans la couche cold spray sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde PEO. Il est observé que ce traitement duplex présentait une cinétique de croissance 3 fois plus importante en comparaison à celle obtenue pour un traitement directement réalisé sur un substrat d'aluminium massif. Dans cet article, il est supposé, comme le montre la figure 23 que la porosité ouverte joue un rôle dans cette augmentation de cinétique par infiltration de l'électrolyte en profondeur dans des porosités ouvertes permettant, non seulement l'oxydation sur un front linéaire progressant en profondeur avec le temps mais aussi une oxydation en profondeur sur les surfaces en contact avec cet électrolyte. Il a aussi été montré que ce traitement duplex favorisait l'apparition précoce du régime soft comparé au cas d'un échantillon d'aluminium massif.

5.1. Les traitements duplex avec projection AMMC

En parallèle de ce développement, l'intérêt de ce que l'on appelle des projections composites est né. L'ensemble des articles connus est présenté dans le tableau 1.

Chapitre I : Etat de l'art

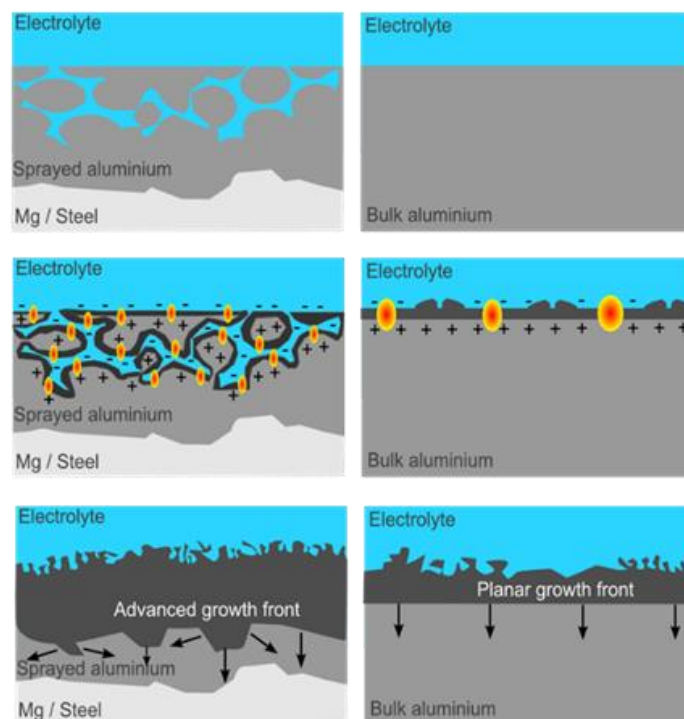


Figure 23 : Mécanismes de croissance de la couche d'oxyde par PEO sur des dépôts d'aluminium obtenus par CS comparés à ceux de la couche d'oxyde PEO sur un aluminium massif [MAR2020]

Tableau 1 : Ensemble des articles concernant les traitements duplex combinant projection à froid de MMC et PEO

1e auteur	Date	Substrat	Projection				
			matrice		renfort		
Tazegul	2014	Mg AZ91D	Al	80 vol%	Al ₂ O ₃	20 vol%	[TAZ2014]
Rao	2021	Mg AZ31	Al	59 vol%	Al ₂ O ₃	41 vol%	[RAO2021]
Shao	2021	Ti6Al4V	Al	68 vol%	Al ₂ O ₃	32 vol%	[SHA2021]
Zhang	2021	Mg AZ91	Al		CNT		[ZHA2021]
Martin	2023	acier	Al	50vol%	Zr	50vol%	[MAR2023]

A notre connaissance, seuls 5 articles dans la littérature ont comme sujet ou abordent en partie les traitements duplex combinant la projection composite et le procédé PEO. Comme présenté dans la partie précédente, les principaux substrats utilisés sont des alliages de Ti ou Mg. De plus, nous pouvons classer ces articles en deux groupes. Le premier, en bleu dans le tableau 1, correspond à des projections de AMMC avec du corindon. Dans le second groupe, ce sont toujours des AMMC mais avec d'autres types de renforts. Concernant les deux articles en gris, le premier a aussi pour objectif l'obtention d'un meilleur comportement en usure par l'utilisation de CNT. Cette addition permet un meilleur comportement mécanique (dureté et module élastique) et une meilleure résistance à l'usure. Selon les auteurs, cette addition de nanotubes de carbone (CNT) permettrait aussi l'obtention d'une couche d'oxyde plus épaisse [ZHA2021]. Pour ce qui est du dernier article dont je suis co-auteur, la projection est faite à partir de deux poudres métalliques Al et Zr [MAR2023]. Cet article montre la possibilité de produire des multicouches oxyde-métal ou des couches combinant oxydes et métaux. Le temps de

traitement sélectionné pour ces échantillons permet d'observer la conversion partielle de Zr qui reste sous forme métallique localement au cœur des particules projetées de plus gros diamètre. L'aluminium quant à lui, présente à première vue une conversion complète en oxyde sur l'ensemble de la couche PEO.

Intéressons-nous à présent à la projection de AMMC avec renforts céramiques. Ces articles sont dans la continuité de la production de couches protectrices sur des métaux par le biais d'un revêtement. Il a été montré que la projection de AMMC permettait une meilleure adhérence avec le substrat ou encore la densification du revêtement [SPE2009], [MAR2020]. De plus, la combinaison de ces deux procédés permet l'obtention de revêtements relativement denses et de nature différente du reste du substrat. L'apport en surface d'une couche de protection venant augmenter la résistance à l'usure de la pièce [RAO2021], [TAZ2014], [SHA2021]. La figure 24 présente notamment la production d'une couche duplex par projection d'AMMC en surface d'un échantillon de Mg [RAO2020]. La comparaison faite avec le comportement du substrat et du revêtement sans oxydation montre une nette amélioration du comportement à l'usure avec une importante réduction du taux d'usure pour le traitement duplex en projection composite [RAO2021], [TAR2014]. De plus, il a été montré que l'ajout de corindon par projection avant l'oxydation par PEO permettait une augmentation de la proportion de corindon dans la couche finale d'oxyde [TAZ2014], [SHA2021]. Toutefois, les auteurs proposent différentes raisons pour cette augmentation.

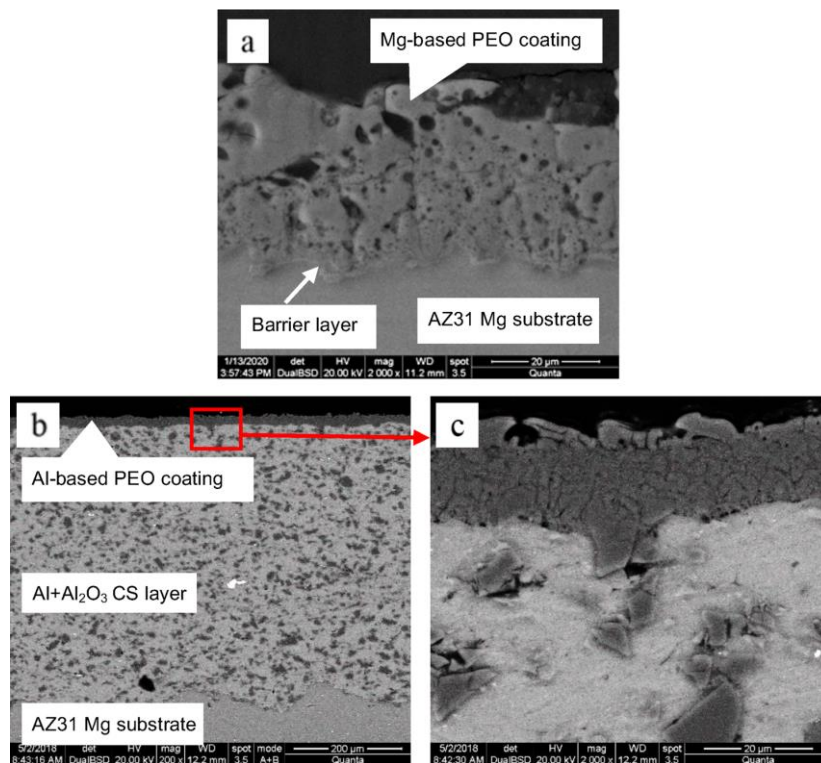


Figure 24 : Micrographies MEB en mode BSE de coupes transverses : a) PEO sur un substrat de Mg AZ31, b), c) traitement duplex (CS de Al+Al₂O₃ et PEO) [RAO2020]

Dans le cas de l'article de Shao et al. [SHA2021], le régime soft est étudié par l'utilisation d'un courant alternatif en consigne. Selon les auteurs, le passage en régime soft permettrait l'obtention d'une couche d'oxyde plus compacte et plus riche en corindon donnant un meilleur comportement à l'usure malgré un coefficient de frottement élevé. Malgré les améliorations du comportement mécanique ou en usure de ces couches duplex obtenues en régime soft, les principales observations se concentrent sur le comportement de ces couches en régime d'arc. L'apport de ces particules sur l'évolution de la croissance des couches d'oxyde reste toutefois peu discuté. Certains articles [MAR2020], [SHA2021] ont expérimenté le régime soft sur des traitements duplex montrant, dans un cas, l'apport fait par la composition sur le passage en régime soft et dans l'autre la différence de comportement mécanique et en usure des couches ainsi produites. D'autres auteurs se sont intéressés aux différents facteurs pouvant favoriser le mécanisme soft ou encore pourquoi celui-ci apparaissait [ROG2021], [GEB2013], [MAR2013], [MAR2015], [MAG2023], [DAS2023], [MAT2010]. Toutefois, ce régime soft et les mécanismes le régissant reste globalement incompris. En quoi, au niveau des mécanismes, ce régime est-il différent du régime d'arc ? De plus, dans les différentes études listées ici, certains auteurs présentent une conversion totale en oxydes de la couche projetée [KRI2013] alors que d'autres présentent une conversion uniquement d'une partie du revêtement [RAO2020], [SHA2021], [TAZ2014]. La conservation d'une certaine épaisseur métallique (Al) non oxydée lors de la projection à froid et lors du traitement PEO permet-elle d'avoir un revêtement de bonne qualité en surface ? Que peut apporter la conversion complète de cette couche métallique sur les propriétés de la couche duplex ? De plus, quel pourrait être l'apport de la projection d'un oxyde différent de Al_2O_3 lors du traitement d'oxydation par plasma électrolytique ? Nous allons essayer de répondre à ces questions dans cette thèse.

Chapitre II : Considérations expérimentales

1. Introduction

Pour ce travail, les échantillons obtenus par projection cold spray nous ont été fournis par l'ICB de Sevenans. Nos partenaires ont réalisé les étapes de préparation de surface préalable et le revêtement en lui-même. Les traitements PEO ont, quant à eux, été réalisés à l'IJL. L'ensemble des caractérisations présentées dans cette thèse a été fait au sein de l'IJL en collaboration avec les départements concernés. Les tests d'usure ont été faits au sein du LEM3 de Metz par mes soins sous la supervision de nos collègues dont M. Capella. L'objectif ce chapitre est de présenter les moyens expérimentaux utilisés pour la production des échantillons ainsi que les méthodes de caractérisation des revêtements obtenus.

2. Les équipements de production d'échantillons

2.1. Le procédé cold spray et le matériel utilisé

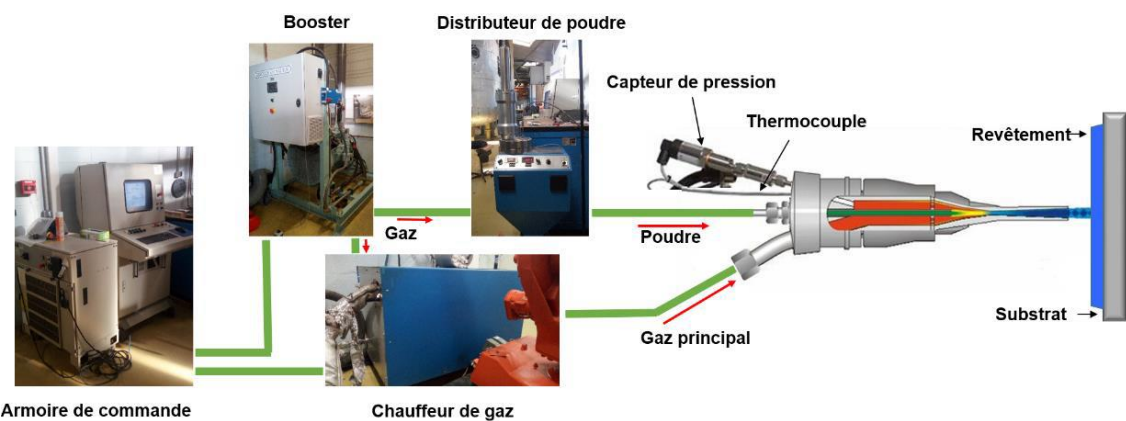


Figure 1 : Schéma du montage de projection à froid utilisé pour les différents dépôts effectués à l'ICB [XIE2014]

La figure 1 présente le schéma du montage de l'équipement pour la projection à froid, avec les différents composants le constituant, qui a été mis à notre disposition par l'ICB [XIE2014]. Celui-ci est composé d'un circuit de gaz sous pression et chauffé pour le transport de la poudre jusqu'à la buse supersonique (buse de Laval). Ce circuit de gaz, est dans un premier temps divisé en deux, la première partie servant à transporter la poudre à projeter et la seconde partie à chauffer. Ces deux flux de gaz sont remis en commun avant l'arrivée à la buse. La poudre est accélérée à la vitesse de projection requise. Cette vitesse étant dépendante des différents paramètres de projections tels que la pression du gaz, la température et le type de poudre à projeter. Les paramètres de projection cold spray utilisés sont présentés sur le tableau 1. Pour les différents dépôts, différentes poudres ont été utilisées et sont listées dans le tableau 2 avec leurs compositions, la phase principale et leurs diamètres.

Chapitre II : Considérations expérimentales

Tableau 1 : Paramètres appliqués lors de la projection à froid

Paramètres	Valeur
Gaz porteur	Azote
Pression du gaz	28 bars
Température de gaz	330-340°C
Buse utilisé	SiC
Distance de la buse	2,2cm

Tableau 2 : Récapitulatif des différentes poudres utilisées pour les projections à froid

Type de poudre	Phase	Diamètre
Aluminium	Cubique	Moyen 33 μm
Al_2O_3	Rhomboédrique (Corindon)	Moyen 22 μm
YSZ (3mol%)	Tétraгонаle (principal)	5-22 μm
TiO_2	Tétraгонаle (principal)	5-20 μm

Le diamètre des poudres varie afin de maximiser l'adhérence dans le revêtement et d'améliorer la qualité des dépôts effectués. Celui-ci est donc adapté à la nature de chaque matériau. Concernant la poudre de TiO_2 , celle-ci présente différentes phases mises en avant sur le diagramme de diffraction des rayons X de la figure 2.

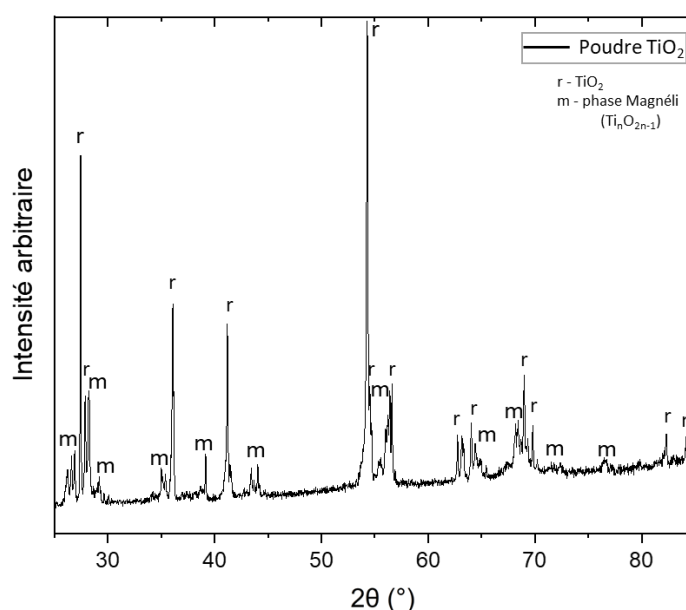


Figure 2 : Diagramme de la diffraction des rayons X de la poudre de TiO_2 utilisée pour la projection à froid

Ce diagramme présente plusieurs phases : le rutile, oxyde de titane sous forme quadratique et la phase Magnéli, de formule chimique $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ avec n compris entre 4 et 10 [VAR2023]. Cette phase est obtenue par réduction de TiO_2 . Cette seconde phase est très conductrice. Elle peut être aussi conductrice que le graphite pour Ti_4O_7 selon Vargas-galvis et al. [VAR2023]. Pour YSZ, la zircone est stabilisée à hauteur de 3 % mol par Y_2O_3 , noté 3Y-TZP. Cette faible proportion de stabilisant fait que la phase principale est très majoritairement la phase quadratique et, très minoritairement la phase cubique [MOU2008].

2.2. Le procédé PEO

2.2.1. Présentation générale

La figure 3 présente le montage PEO utilisé pour les différents traitements. Il se compose : d'une cellule électrolytique dans laquelle se trouve l'électrode de travail ainsi que les contre électrodes en titane, d'un générateur de courant piloté par ordinateur avec une carte d'acquisition pour la mesure de la tension ainsi que d'un système de refroidissement pour contrôler la température de l'électrolyte durant le traitement.

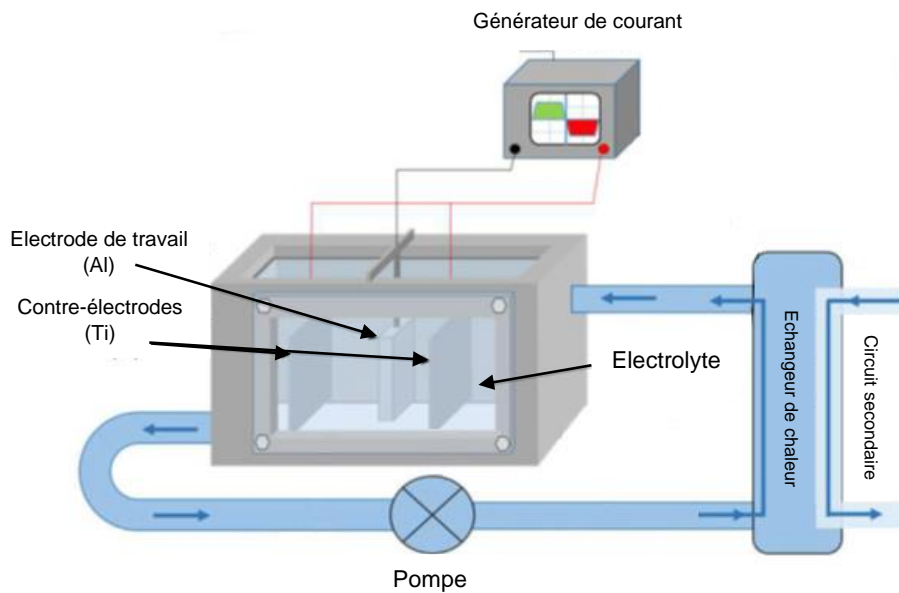


Figure 3 : Schéma du montage PEO utilisé pour les différents traitements

Ces différents éléments vont à présent être décrits un par un en commençant par le courant appliqué en consigne du traitement PEO.

2.2.2. Le générateur de courant

Un générateur de courant de la société Ceratronic est utilisé. Il consiste en un générateur de courant bipolaire ayant pour principal avantage le choix de la forme temporelle du courant imposé aux électrodes comme la figure 4 le présente. L'amplitude et les paramètres temporels peuvent être modifiés pour adapter le signal électrique envoyé par le générateur dans la gamme de valeur présentée dans le tableau 4. Les traitements se font en régime galvanostatique, ce qui signifie qu'un courant est fixé et que la tension évolue dans le temps. Ce régime est différent du régime potentiostatique dans lequel la tension est fixée et où le courant évolue. La forme du courant appliqué est présentée sur la figure 4. Celui-ci est un courant bipolaire pour lequel les différents temps et les amplitudes peuvent être modifiés

Chapitre II : Considérations expérimentales

comme cela est indiqué sur le tableau 4. Ceci permet de faire varier les quantités de charges positives et négatives et le rapport de ces charges.

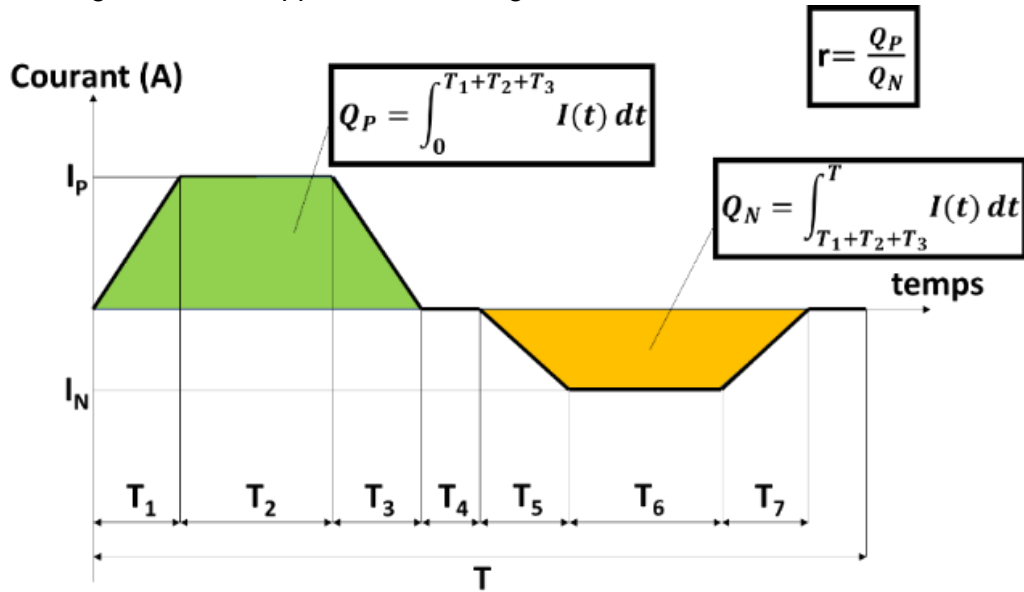


Figure 4 : Graphique présentant la forme du courant appliqué au système

Comme il a été montré dans le chapitre précédent, les paramètres définissant le courant produit par le générateur jouent un rôle prépondérant sur la couche d'oxyde que l'on obtient. Le paramètre r ou RCQ, défini à la figure 4 comme étant le rapport de la quantité de charges positives sur la quantité de charges négatives, est un paramètre influençant fortement le traitement PEO.

Tableau 2 : Présentation des différents paramètres à renseigner, avec leurs bornes, afin de pouvoir appliquer un courant au système

Paramètres	Définition	Min	Max
I_P (A)	Amplitude du courant positif	5	35
I_N (A)	Amplitude du courant négatif défini par R	5	35
R (%)	I_N/I_P	1	250
F (Hz)	Fréquence	100	1000
T_1 (μ s)	Durée du front montant positif	300	$T = \sum T_i$
T_2 (μ s)	Durée du palier de courant positif	100	$T = \sum T_i$
T_3 (μ s)	Durée du front descendant du courant positif	100	$T = \sum T_i$
T_4 (μ s)	Durée du palier à courant nul	100	$T = \sum T_i$
T_5 (μ s)	Durée du front descendant du courant négatif	100	$T = \sum T_i$
T_6 (μ s)	Durée du palier de courant négatif	100	$T = \sum T_i$
T_7 (μ s)	Durée du front montant du courant négatif	100	$T = \sum T_i$

Il a été décidé de travailler dans des conditions électriques fixées. Ces paramètres ont été choisis suivant des analyses effectuées antérieurement. Le but principal étant ici, de

comprendre le comportement d'échantillons de différentes compositions subissant un même traitement d'oxydation PEO. Les différents traitements ont été produits dans les conditions d'obtention du régime soft déjà présentés pour les précédentes études sur le sujet [MAR2020], [MAR2017], [MAR2015], [MEC2005]. Le rapport de charge ($RCQ = Q_p / Q_n$) est de 0,9, la fréquence de 100 Hz et la densité de courant 65 A/dm^2 . Il a aussi été montré par Nominé et al. [NOM2014] précédemment, que le courant cathodique consigne doit être inférieur à 5 A, sinon la période lui étant associée reste nulle. Il en va de même avec le courant anodique qui doit être supérieur à 5 A pour que la période qui lui est associée ne soit pas nulle (figure 5). Ceci est l'une des limites de notre générateur.

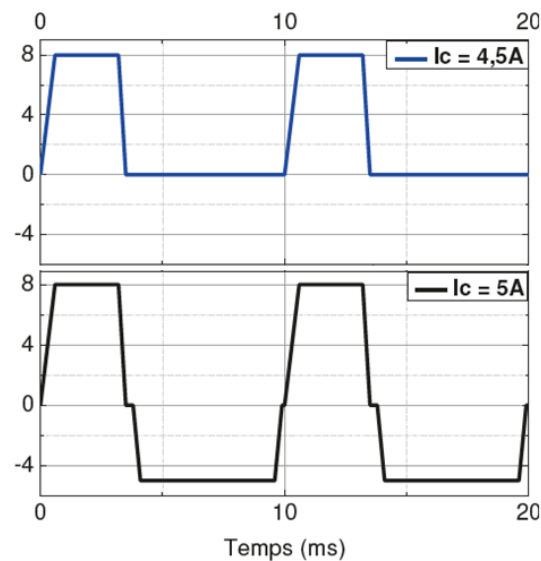


Figure 5 : Evolution du signal de courant selon le courant cathodique de consigne [NOM2014]

2.2.3. La cuve de traitement

La cuve de traitement PEO est un parallélépipède avec comme dimensions 300 mm x 400 mm x 300 mm en PVC (poly-chlorure de vinyle) avec sur les faces latérales des parties en verre afin d'observer l'échantillon en cours de traitement (figure 2). Pour les traitements, la cuve est remplie d'un électrolyte composé d'eau distillée dans laquelle sont dissous de l'hydroxyde de potassium KOH à une concentration de 1 g/L ainsi que du Na_2SiO_3 à une concentration de 1,65 g/L. La composition du bain reste le même. Cette composition de bain correspond à celle citée dans les travaux précédant les miens et concernant les alliages d'aluminium. Afin de limiter les impacts du vieillissement du bain, celui-ci est changé systématiquement au bout de 2 h d'utilisation en PEO. Un système de refroidissement est connecté à la cuve permettant de conserver une température de 30°C . Ce système de refroidissement est directement connecté à un réseau fermé d'eau du laboratoire se trouvant à une température constante.

2.2.4. La préparation des échantillons

Le substrat utilisé pour l'ensemble des échantillons est Al2017 (composition donnée au tableau 3) sous forme de plaques de 3 mm d'épaisseur. Ces plaques sont découpées au format A5 pour chaque traitement Cold Spray.

Tableau 3 : Composition du substrat

Alliage 2017 (proportion d'éléments en %massique)									
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr + Ti	autres
Reste	0,20 -0,8	<0,7	3,5 - 4,5	0,40 - 1,0	0,40 - 1,0	< 0,10	< 0,25	< 0,25	< 0,15

Les projections cold spray ne sont effectuées que sur l'une des deux grandes surfaces. Avant la projection à froid, les plaques sont sablées pour permettre l'adhésion de la poudre projetée par cold spray. Après la projection à froid, les échantillons peuvent être polis en surface ou non (polissage diamant 1 μm avant traitement PEO) comme présenté sur la figure 6. L'intérêt ou non du polissage de surface sera discuté dans la suite de la thèse. L'ensemble des échantillons est ensuite enrobé dans une résine époxy afin d'isoler les parties de l'échantillon sans revêtement cold spray. La partie de l'échantillon revêtue par cold spray est ainsi la seule en contact avec l'électrolyte et donc sujet au traitement PEO.

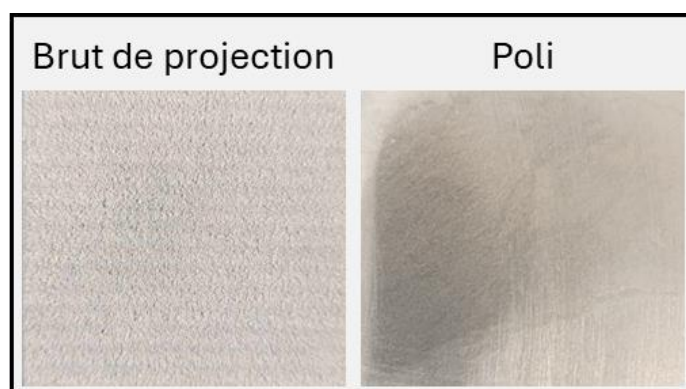


Figure 6 : Photos de plusieurs échantillons : un brut de projection, un poli en surface

Le montage des échantillons dans la cuve de traitement est présenté sur la figure 7. Par la méthode de préparation des échantillons, nécessitant pour certains du polissage en surface, la taille des échantillons est limitée. Afin de respecter les limites de notre générateur présentées sur la figure 5, il a été décidé de traiter les échantillons par deux, doublant donc la surface à traiter et passant ainsi au-dessus du minimum nécessaire de courant pour des densités de courant souhaitées (figure 7). Ces deux échantillons traités en même temps sont strictement identiques en termes de préparation, de composition et de dimensions.

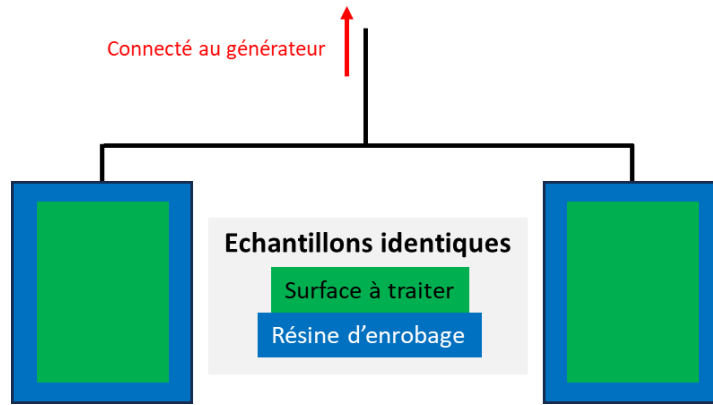


Figure 7 : Montage des échantillons traités par PEO

Un point à prendre en compte est aussi le comportement de la résine d'enrobage. En effet, dû au procédé PEO et aux conditions électrochimiques, la résine peut localement être amenée à se désolidariser de l'échantillon, permettant l'infiltration de l'électrolyte et le traitement d'une partie de l'échantillon se trouvant sous la résine. Il est donc important de prendre en compte que les valeurs de densité de courant évoquées plus haut, étant dépendantes de la surface à traiter initiale, sont finalement sous-estimées sur la fin du traitement compte tenu de l'augmentation de la surface traitée en cours de traitement. Pour limiter ce phénomène, l'épaisseur de la couche de résine d'enrobage est augmentée, c'est-à-dire que l'application de résine d'enrobage est répétée plusieurs fois. L'épaississement de la résine d'enrobage limite cet effet de désolidarisation de la résine, sans pour autant l'empêcher complètement. Il est important de noter que cette méthode de préparation est partagée par d'autres équipes tel que celle de Rao et al. [RAO2021].

3. Les méthodes de caractérisation

3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La mesure de diffraction des rayons X est effectuée sur un diffractomètre Brücker D8 Advance avec comme source un cristal de cuivre émettant des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (Cu K α). Les mesures sont ensuite analysées grâce au logiciel EVA. En fonction de l'échantillon observé, de sa transparence aux rayons X, de sa composition, de son épaisseur et de sa porosité, la pénétration des rayons X est plus ou moins importante. Cette caractéristique explique pourquoi le substrat sous des revêtements relativement épais peut être observable. Ce point sera discuté par la suite.

3.2. Les analyses micro et nano-structurales

3.2.1. Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'obtenir diverses informations microstructurales telles que la morphologie de l'échantillon (principalement par l'observation des électrons secondaires (SE)), la nature chimique des phases en présence par le numéro atomique et de leurs proportions dans la phase observée (principalement par l'observation des électrons rétrodiffusés (BSE)), ainsi que la répartition des éléments dans l'échantillon par l'analyse des rayons X émis. Les analyses ont principalement été effectuées en mode BSE. Le microscope utilisé est un MEB FEI Quanta 650 FEG. Des échantillons en vue de coupe (vue transverse) et en surface sont observés. Le choix de la tension d'accélération varie de 10 kV à 30 kV. Pour les observations en vue de coupe, les échantillons sont enrobés dans de la résine à chaud au carbone ou au cuivre. Pour toutes les observations, les échantillons sont métallisés au carbone sur 10 nm pour éviter les effets de charge. Les différentes micrographies présentées par la suite peuvent être sujettes à des améliorations de contrastes. Il est important de noter que ces modifications sont faites sur l'ensemble de la micrographie et non localement, le but étant de faire ressortir d'avantage certaines observations pour en faciliter la lecture et la compréhension. Ces modifications de contrastes n'ont pour pas pour but la suppression volontaire d'une partie de l'information.

3.2.2. Le microscope électronique à transmission (MET)

Trois lames minces ont été produites pour observation nano-structurale par microscope électronique à balayage couplée à un faisceau d'ion focalisés MEB/FIB. Cette méthode permet de prélever une lame directement prête pour observation au MET de la zone souhaitée dans des temps relativement courts. La figure 8 présente une micrographie électronique pendant la préparation d'une lame mince au FIB.

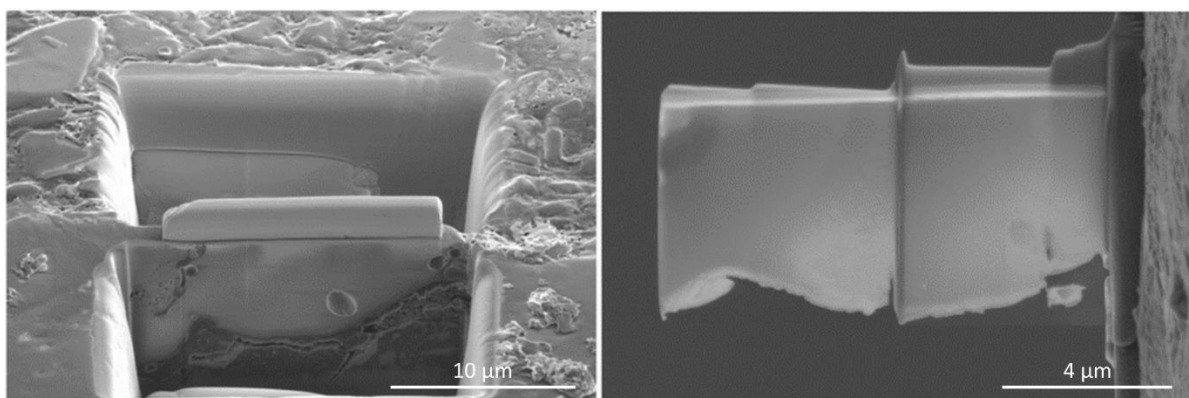


Figure 8 : Préparation des lames par découpe FIB avec à gauche la découpe en cours et à droite la lame finie

Les analyses sont ensuite effectuées sur un MET Jeol ARM 200F, équipé d'un canon FEG à cathode froide corrigé en sonde et en image. Ce MET peut être utilisé en mode TEM (résolution 0,19 nm, point par point) ou STEM (résolution de 0,08 nm, en ligne à 200 kV). Ce module STEM est équipé d'un capteur type HAADF (High Angle Annular Dark Field) sensible au

contraste chimique appelé imagerie chimique (contraste de z) et d'un capteur ABF (Anular Bright Field) sensible aux éléments légers. De plus, il est composé d'un spectromètre EDX pour analyse chimique en éléments.

3.3. Les tests d'usure et les analyses associées

3.3.1. Le test d'usure par frottement à sec

Les tests d'usure sont effectués par frottement à sec avec un tribomètre Anton-Paar TRN. Lors de ce test, un contact linéaire est établi entre l'échantillon test et une bille de corindon de diamètre 6 mm. La longueur de la trace est de 10 mm et la bille progresse à une vitesse de 20 mm/s en aller-retour. Il est important de noter que cette vitesse est obtenue au centre de l'échantillon comme le montre la figure 9 et que celle-ci correspond à la vitesse maximale atteinte lors du test. La force normale appliquée est invariable pendant toute la durée du test. La force tangentielle est mesurée à une fréquence de 200 Hz et permet l'obtention du coefficient de frottement.

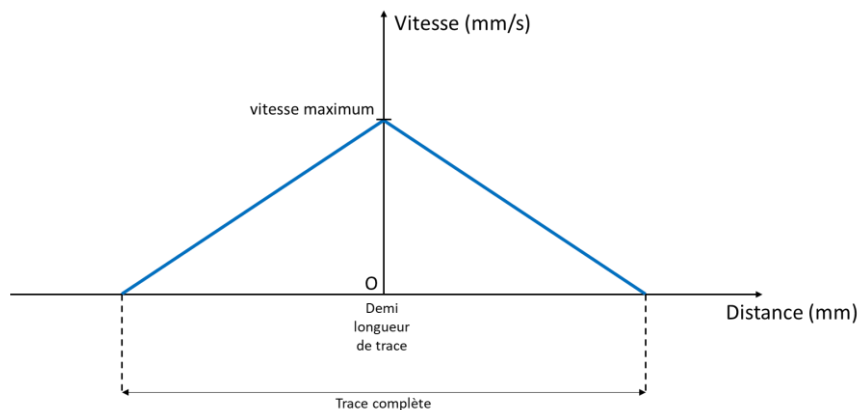


Figure 9 : Graphique présentant l'évolution théorique de la vitesse du second corps en fonction de la distance lors du test de frottement à sec

3.3.2. L'analyse optique de surfaces

Les différentes traces d'usure obtenues sont observées au MEB pour obtenir des informations microstructurales telles que l'aspect ou encore la composition locale. Les traces d'usure sont ensuite modélisées en trois dimensions grâce à une observation en surfométrie optique (Smart WLI extended). Les données sont ensuite traitées par le logiciel Mountains Map afin d'obtenir les informations de rugosité, d'ondulation de surface, d'aspect de la trace d'usure ou encore de permettre le calcul du taux d'usure sur chaque échantillon. Pour les différents tests d'usure, le taux d'usure est calculé afin de proposer un point de comparaison basé sur le volume de

matériau usé. Ce taux est calculé en s'inspirant de la formule présentée par Shao et al. [SHA2021] qui est modifiée pour s'adapter à notre mesure et qui devient :

$$t_u = (V_s \times l_i \times L_t) / (F \times D)$$

Avec t_u le taux d'usure ($\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$), V_s le volume de la portion de trace rapporté à une unité de surface (mm^3/m^2), l_i la largeur de l'image sur laquelle la mesure est effectuée (m), L_t la longueur totale de la trace d'usure (m), F la force normale appliquée à l'échantillon (N) et D la distance de frottement totale (m). La partie gauche de la figure 10 présente la mesure optique obtenue ici présentée en 3 dimensions. Cette mesure est une portion de la trace d'usure totale observée sur l'échantillon.

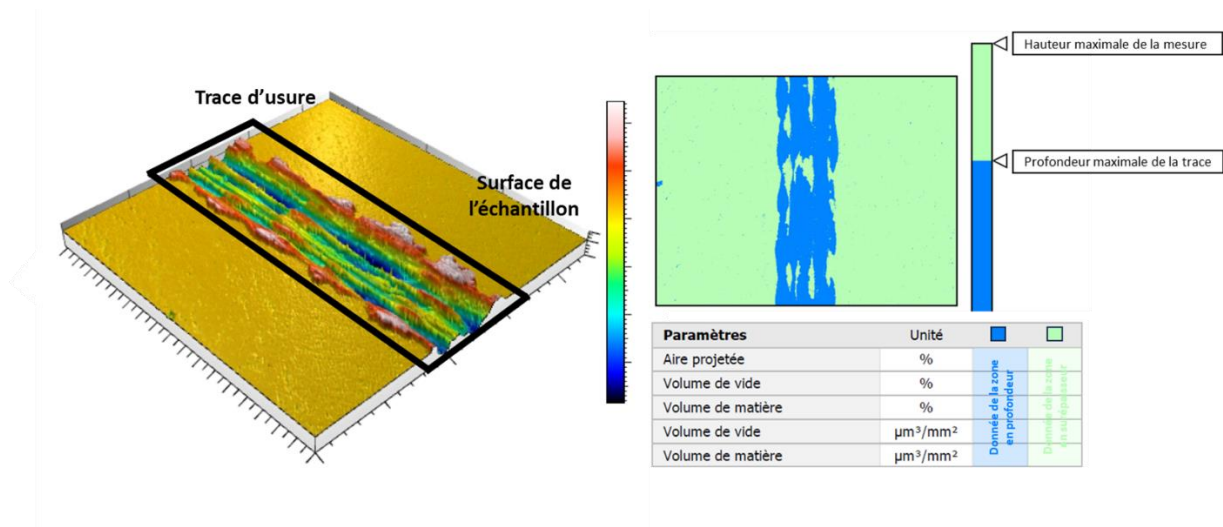


Figure 10 : Modélisation 3D de la surfométrie optique (gauche) et données mesurées par le Logiciel Montains Map pour la mesure du taux d'usure (droite)

Le logiciel considère une succession de plans en épaisseur, avec comme plan le plus bas, celui sur lequel il peut faire une mesure ; soit le fond de la trace d'usure. Sur les bords de la trace d'usure, le plan moyen correspond à la surface de l'échantillon avant le test. A partir de là, nous pouvons distinguer le volume de vide sous le plan moyen de la surface correspondant à la matière usée dans la trace d'usure et le volume de matière au-dessus de ce plan moyen comme étant la matière usée déposée en surface. Cette image est donc une succession de plans superposés avec une proportion de vide et de matière. L'épaisseur d'un des plans de cette superposition correspond à la résolution de l'appareil de mesure selon la profondeur. Par ce biais, nous pouvons définir la profondeur locale de notre trace d'usure en tout point de la modélisation. Cela est présentée sur la partie droite de la figure 10. Nous avons ainsi en bleu le volume de vide entre le plan le plus bas et le plan moyen de la surface polie. Cette valeur est rapportée à la surface (longueur et largeur) de la représentation de l'objet 3D afin d'obtenir le taux d'usure.

Chapitre III : Les traitements duplex avec projection de corindon

1. Introduction

Ce troisième chapitre concerne la projection à froid de métal (aluminium) associé à une céramique, le corindon. Ces échantillons sont ensuite analysés avant et après des traitements PEO. La très forte rugosité des surfaces brutes de projection des revêtements cold spray nous a amené à polir la surface des revêtements avant le traitement PEO. Ce polissage superficiel nous a aussi permis de mieux réaliser les tests de frottements. Les importances de l'épaisseur des revêtements avant oxydation et de leurs rugosités seront discutées. Les échantillons polis avant PEO seront aussi testés en usure par frottement à sec linéaire et une analyse des traces d'usure sera présentée. La différence de comportement des traitements duplex entre des AMMC avec du corindon et des revêtements cold spray contenant uniquement de l'aluminium sera étudiée lors des régimes d'arc et soft. Pour finir, nous montrerons les différences observées entre le régime d'arc et le régime soft. Les deux grandes familles de revêtements cold spray étudiées dans ce chapitre sont présentées schématiquement sur la figure 1. Nous les appelons « simple » pour une projection métallique et « composite » pour la projection d'AMMC par CS.

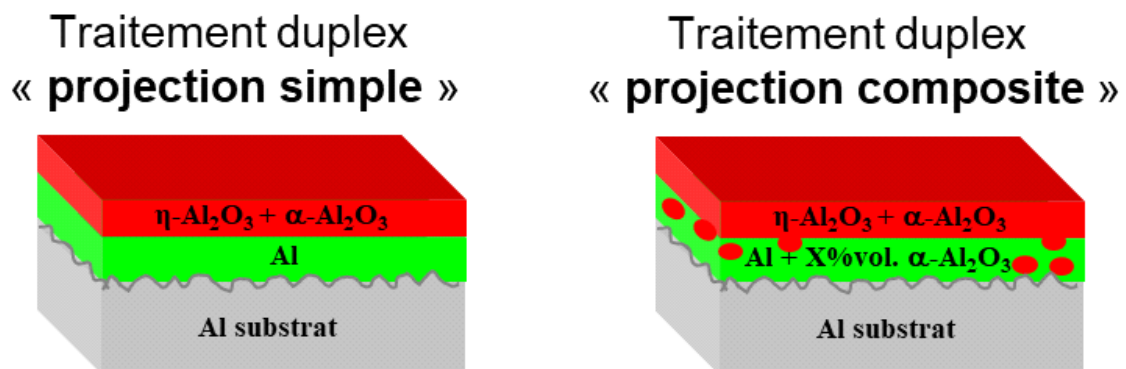


Figure 1 : Schéma des deux types de revêtements duplex produits

L'objectif de ce chapitre est d'observer et d'analyser dans quelle mesure les variations de composition et de morphologie de la couche cold spray à convertir impactent la croissance de la couche PEO. Les différents échantillons utilisés dans ce chapitre sont référencés dans le tableau 1 avec : leurs dénominations, les proportions d'alumine avant le traitement PEO, les épaisseurs ainsi que le comportement de la couche PEO en usure. A noter que la dénomination « np » signifie non poli en surface, c'est-à-dire brut de projection à froid et donc que le polissage n'est pas effectué avant l'oxydation. Les traitements par PEO de l'aluminium produisent deux phases principales qui sont α et η . La phase α , aussi appelé corindon, est une

phase thermodynamiquement stable de l'alumine au contraire de η qui elle est métastable. La phase α est obtenue à des températures plus élevées ($T > 1000^\circ\text{C}$) [XIN2006] que celles associées à la formation de la phase η . La phase corindon est plus recherchée car elle est associée à de meilleures propriétés mécaniques et tribologiques (usure notamment). Sa structure se présente sous forme rhomboédrique de groupe spatial R-3c. Pour ce qui est de la seconde phase, la littérature fait souvent référence à la phase γ qui est très similaire à la phase η (cubique métastable) [YAN2020]. Selon Sohlberg et al. [SOH2001] cette similarité de structure est telle que ces deux phases ont été considérées comme étant identiques pendant de nombreuses années. Leurs différences résident en la capacité de la phase η à présenter une acidité de Lewis plus importante. Toutefois les différences étant relativement faibles, il est difficile de discerner ces deux phases. Dans cette thèse, nous avons fait le choix de retenir la terminologie η de structure cubique de groupe spatial Fd-3m. Ces deux phases ont toutefois une structure excessivement proche [PRI2020].

Tableau 1 : Présentation des différents échantillons avec les différents paramètres de traitement.

Echantillons	projection		Préparation	Traitement PEO			Test d'usure		
	Proportion Al_2O_3 (%vol.)	Épaisseur du revêtement (μm)	Polissage	Temps de traitement (min)	Régime	Épaisseur couche PEO (μm)	Force normale (N)	Distance de frottement (m)	Taux d'usure ($\text{mm}^3/(\text{N.m})$)
Al_fin_np	0	84 ± 20	-	-	-	-	-	-	-
Al_épais_np	0	413 ± 20	-	-	-	-	-	-	-
2Al ₂ O ₃ _np	2	387 ± 29	-	-	-	-	-	-	-
5Al ₂ O ₃ _np	5	348 ± 21	-	-	-	-	-	-	-
10Al ₂ O ₃ _np	10	385 ± 24	-	-	-	-	-	-	-
14Al ₂ O ₃ _np	14	270 ± 18	-	-	-	-	-	-	-
Al_fin_np_PEO35	0	84 ± 20	-	35	Soft	72 ± 24	-	-	-
Al_épais_np_PEO35	0	413 ± 20	-	35	Soft	81 ± 12	-	-	-
2Al ₂ O ₃ _np_PEO35	2	387 ± 29	-	35	arc	73 ± 14	-	-	-
5Al ₂ O ₃ _np_PEO35	5	348 ± 21	-	35	arc	74 ± 5	-	-	-
10Al ₂ O ₃ _np_PEO35	10	385 ± 24	-	35	arc	65 ± 5	-	-	-
14Al ₂ O ₃ _np_PEO35	14	270 ± 18	-	35	arc	60 ± 7	-	-	-
Al	0	250 ± 20	X	-	-	-	1	10	$7.10^{-3} \pm 4.10^{-3}$
5Al ₂ O ₃	5	70 ± 10	X	-	-	-	-	-	-
14Al ₂ O ₃	12	280 ± 5	X	-	-	-	1	10	$4.7.10^{-3} \pm 3.10^{-4}$
Al_PEO35	0	250 ± 20	X	35	Soft	72 ± 5	7	50	$2.4.10^{-5} \pm 5.10^{-6}$
5Al ₂ O ₃ _PEO35	5	70 ± 10	X	35	Soft	48 ± 5	7	50	$6.4.10^{-5} \pm 5.10^{-6}$
CS14Al ₂ O ₃ _PEO35	14	280 ± 5	X	35	Soft	57 ± 5	7	50	$3.1.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$
CS14Al ₂ O ₃ _PEO20	14	280 ± 5	X	20	arc	-	-	-	-

1.1. Les revêtements cold spray d'aluminium et d'AMMC

Les différents revêtements cold spray ont été réalisés avec les mêmes paramètres que ceux présentés dans le chapitre 2, avec des conditions favorisant l'établissement du régime soft, soit : avec un RQC de 0,9, une fréquence de 100 Hz et une densité de courant de 65 A.dm^{-2} . Les différents échantillons bruts de projection (np) sont présentés en coupes transverses sur les micrographies MEB en mode BSE de la figure 2. Le nombre de revêtements cold spray est ici de 6 et composé de : 2 revêtements cold spray simples (Al) avec différentes épaisseurs de dépôt et 4 revêtements cold spray composites (AMMC) avec différentes proportions de céramiques dans le mélange projeté. Pour les revêtements cold spray composites, la

composition en céramique effective du revêtement est bien inférieure à celle du mélange projeté. En effet, les différents mélanges projetés avaient les proportions suivantes : 5 % vol., 15 % vol., 30 % vol. et 50 % vol. de céramique. Dans les revêtements projetés, les proportions de particules sont respectivement de 2 % vol., 5 % vol., 10 % vol. et 14 % vol. Par la suite, les différents échantillons seront nommés suivant cette proportion effective dans le revêtement soit 2 % vol., 5 % vol., 10 % vol. et 14 % vol. Les échantillons sans céramique seront eux nommés fin ou épais.

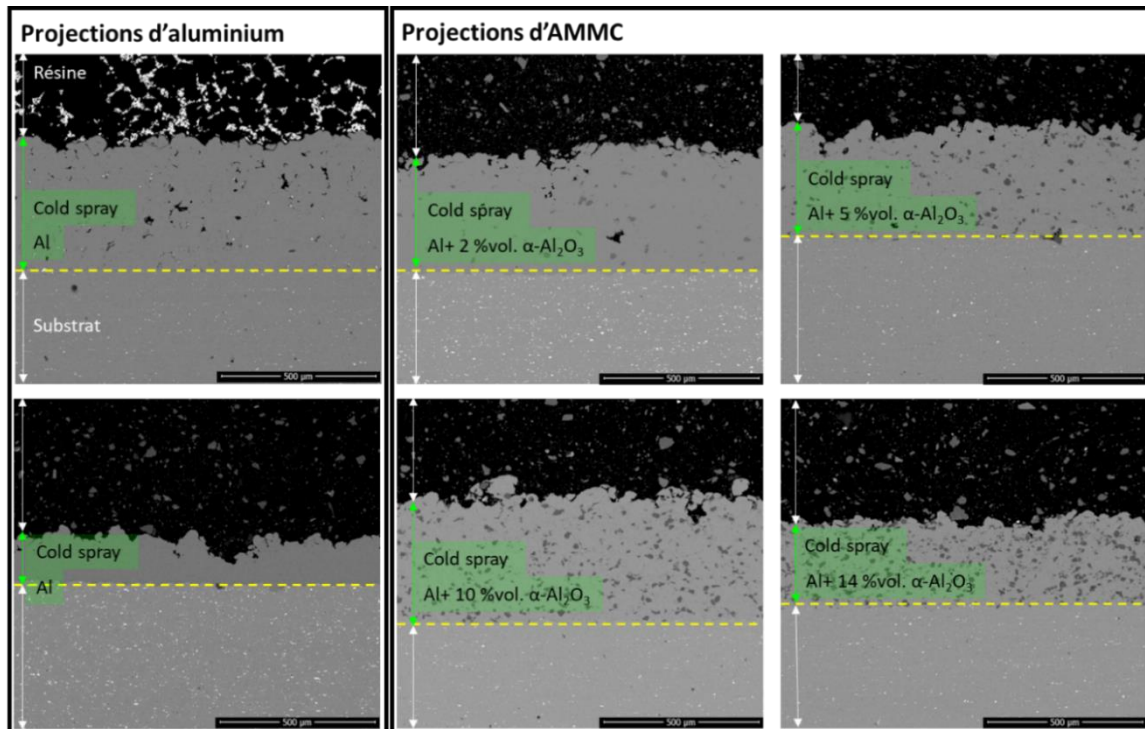


Figure 2 : Micrographies sur des coupes transversales en mode BSE des différents revêtements cold spray « simples » pour deux épaisseurs du revêtement ainsi que des revêtements cold spray « composites » avec différentes proportions de corindon. Les valeurs de proportion de corindon sont celles mesurées dans la couche

Les micrographies en coupes transversales, obtenues au MEB en mode BSE (figure 2), des différents échantillons présentés en haut, la résine d'enrobage, au centre, la couche projetée et en bas le substrat ; ces deux régions étant délimitées par une ligne pointillée. Toutes ces micrographies ont été réalisées au même grossissement sur le même appareil. Les variations de contraste observables dans la résine sont dues à la disponibilité des résines d'enrobage (au carbone ou au cuivre). La distinction, en mode BSE, entre le revêtement projeté et le substrat se fait principalement par la présence de cuivre dans le substrat (série 2000) qui apparaît en clair. Concentrons-nous à présent sur l'aspect des revêtements et plus particulièrement leurs rugosités de surface ici vues en coupe transversale. L'ensemble des échantillons présente une surface relativement rugueuse, avec une valeur de Sa aux alentours de 13 µm. Le paramètre Sa est la hauteur moyenne arithmétique et correspond à la différence de hauteur des différents points de la surface avec le plan moyen. Il s'exprime en valeur

absolue. Selon les échantillons, cette rugosité est plus ou moins importante. En effet, dans le cas de l'échantillon revêtements cold spray « simples » (en bas à gauche), cette forte rugosité devient un point à prendre en considération car localement, l'épaisseur du revêtement n'est que légèrement supérieure à 50 μm . Dans le cas de revêtements relativement épais, (cas des revêtements cold spray « simples » (en haut à gauche) et composites de la figure 2) cela n'impacte que la surface. En effet, la rugosité reste faible par rapport à l'épaisseur du revêtement, laissant un revêtement relativement épais sur l'ensemble de celui-ci. Nous n'avons pas testé l'adhérence des revêtements aux substrats. Toutefois, aucune fissuration n'est visible à l'interface substrat/revêtement ainsi que dans les revêtements.

A présent, observons la différence de morphologie de ces différents revêtements en fonction de leurs compositions. La figure 3 présente des micrographies réalisées sur des coupes transverses en mode BSE des deux revêtements cold spray précédents : Al_épais_np et $14\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np}}$ (avec np pour « non poli » ou brut de projection) ainsi que des cartographies en éléments chimiques de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np}}$ obtenues au MEB. Le revêtement Al-épais est composé uniquement d'aluminium et présente une certaine porosité interne à la couche. Il est d'environ 7 % par analyse d'image et qui correspond aux zones sombres observées dans le revêtement. L'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np}}$ présente, quant à lui, très peu de porosité. En effet, par analyse d'image cette porosité mesurée est inférieure à un pourcent. Cette observation est aussi valable pour les autres revêtements cold spray composites, avec toutefois, un maximum d'environ 3% pour la plus faible proportion de céramique. De plus, les cartographies en éléments chimiques (Al et O) montrent que la différence de contraste observée, avec des particules plus sombres dans le revêtement, correspond aux particules de corindon projetées et retenues dans le revêtement et non à de la porosité. Cette diminution de porosité s'explique par un effet de grenailage effectué par les particules de corindon lors de la projection. En effet, ces particules présentent une dureté bien plus importante que celle des particules d'aluminium. L'ajout de corindon va avoir pour effet de densifier le revêtement par martelage. On peut d'ailleurs observer dans le tableau 1 une tendance à la diminution de l'épaisseur du revêtement avec l'augmentation de la proportion de céramiques dans le mélange projeté, comme cela est constaté dans la littérature [TAO2009], [WAN2010]. Concernant plus précisément les particules de corindon dans l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np}}$, celles-ci présentent une forte fissuration interne ou fragmentation pour l'ensemble d'entre elles, comme montré sur la figure 4. Ceci est dû à la dureté importante de la céramique qui se fragmente lors de la projection [WAN2010].

Les différents échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes sont présentés sur la figure 5, sur la plage de 2θ allant de 30 à 100°. Afin de comparer les intensités des différents pics, le pic le plus intense est normé à 100.

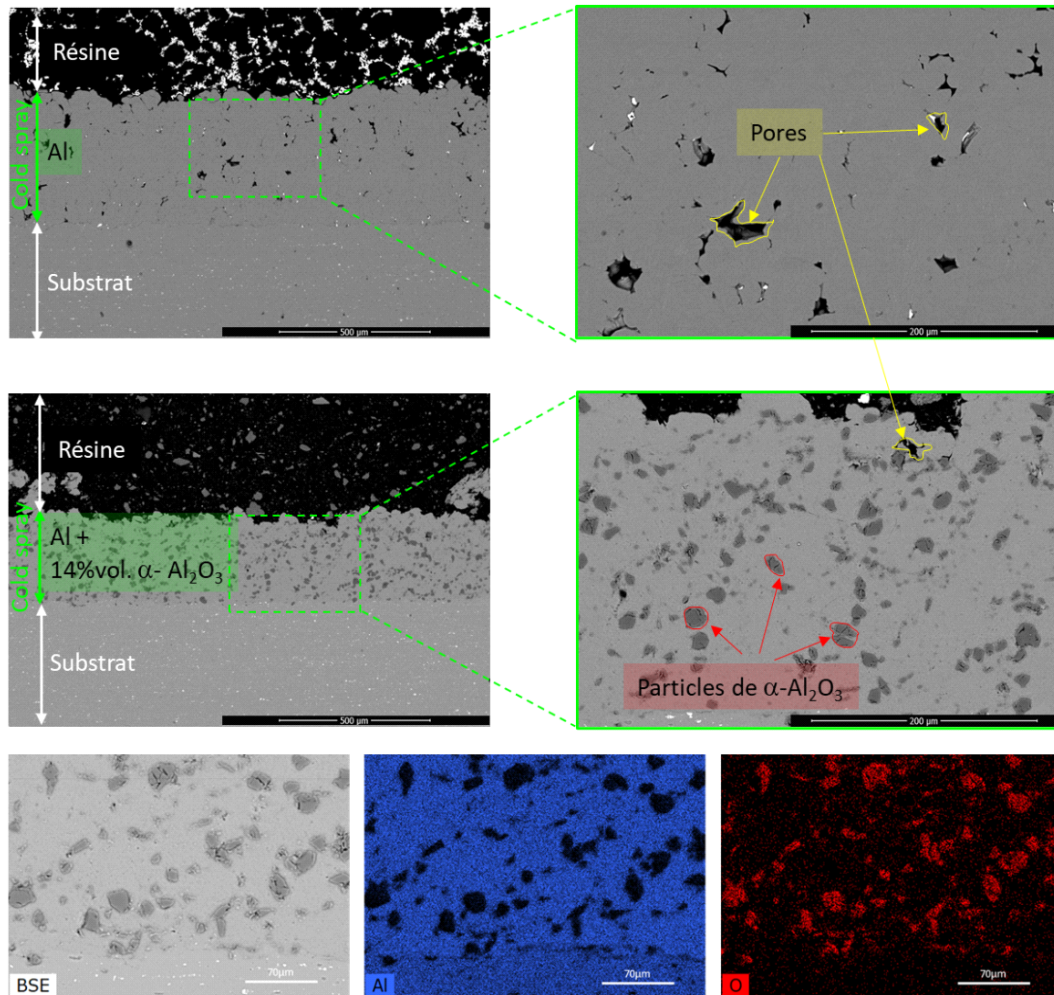


Figure 3 : (haut) Micrographies sur des coupes transversales en mode BSE à deux grossissements différents du revêtement pour une projection simple, (milieu) micrographies en mode BSE à deux grossissements différents d'un revêtement composite contenant 14 % vol. de corindon, (bas) analyse EDX de l'échantillon avec 14 % vol. de corindon

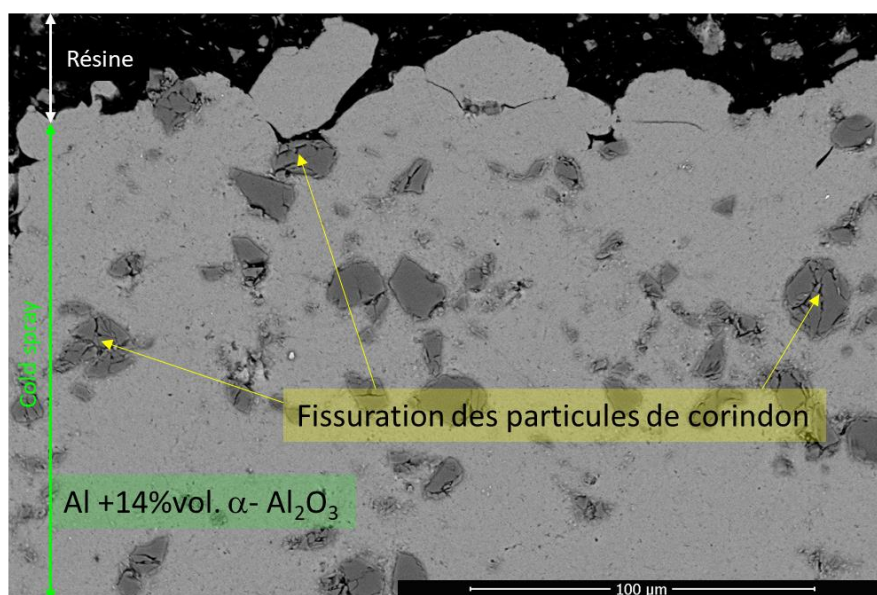


Figure 4 : Micrographie en mode BSE en coupe transverse du revêtement cold spray de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3$

Chapitre III : Les traitements duplex avec projection de corindon

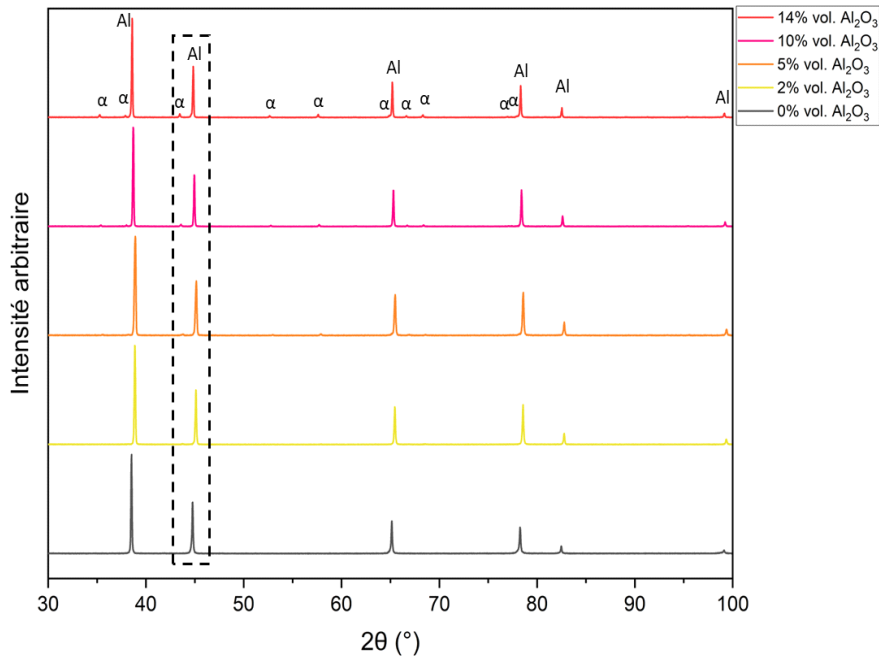


Figure 5 : Diffractogrammes DRX des échantillons : Al_épais, 2Al₂O_{3_np}, 5 Al₂O_{3_np}, 10Al₂O_{3_np}, 14Al₂O_{3_np} pour une valeur de 2θ allant de 30 à 100°

Les diffractogrammes sont présentés en cascade avec : en bas l'échantillon sans céramiques (Al_épais_np) et tout en haut, l'échantillon avec la plus grande proportion de céramique (14Al₂O_{3_np}). Tous présentent de l'aluminium. La signature du corindon est la plus visible sur l'échantillon le plus riche en corindon, 14Al₂O_{3_np}. Celle-ci est moins visible quand la proportion de corindon dans l'échantillon diminue. Intéressons-nous à l'évolution de l'intensité relative de ces pics. Pour ces mesures, 2 pics proches sont privilégiés, il s'agit de ceux aux environs de 45° dans la zone encadrée de la figure 5. Le tableau 2 présente les différentes données.

Tableau 2 : présentation des rapports d'intensités relatives ainsi que de la comparaison de ce rapport avec l'analyse d'images pour les différents échantillons comprenant du corindon

2Al ₂ O ₃	rapport d'intensité de pics (en %)		
	5Al ₂ O ₃	10Al ₂ O ₃	14Al ₂ O ₃
Rapport d'intensité de pic α/pic Al			
0,007	0,027	0,042	0,073
Rapport du rapport d'intensité de pics / mesure par analyse d'images			
0,0043	0,0050	0,0042	0,0051

Afin de faire une comparaison efficace, les intensités relatives des pics de α ont été rapportées aux intensités relatives des pics de Al propre à chaque spectre. Le tableau 2 présente ces valeurs (première ligne de valeurs). Premièrement, ce rapport est très faible montrant que les intensités des pics de corindon mesurées sont peu intenses en comparaison à celles de l'aluminium. Toutefois, ce rapport, qui est croissant avec l'augmentation de la proportion de céramique dans les échantillons, montre une augmentation de l'intensité relative

de corindon mesurée qui peut directement être liée à une augmentation de la proportion de corindon dans la couche projetée. La dernière ligne de mesure concerne le rapport du rapport d'intensité de pics sur la proportion mesurée par analyse d'images. Cela signifie que le rapport mesuré précédemment (l'intensité relative du pic de corindon par rapport à celui de Al) est divisé par la proportion de corindon mesurée par analyse d'images pour chaque échantillon. Ce coefficient, même très faible, est relativement constant variant entre 0,0043 et 0,0051. Cela signifie que l'augmentation de la proportion de corindon mesurée par analyse d'images est comparable à l'augmentation de l'intensité relative de corindon mesurée par DRX à un facteur près défini dans le tableau précédent.

2. Le comportement des revêtements cold spray non polis au traitement PEO

2.1. Impact de l'épaisseur des revêtement cold spray sur le traitement PEO

Dans cette partie, tous les échantillons sont traités par PEO. Le temps de traitement étant amené à varier, celui-ci sera exprimé à chaque fois pour chaque échantillon. Les paramètres de traitement sont ceux donnés dans le chapitre 2 ; en voici un rappel : rapport RQC de 0,9, fréquence de 100 Hz, densité de courant d'environ 65 A.dm⁻². Pour cette partie, les échantillons sont simplement enrobés dans de la résine pour ne traiter que la surface du revêtement cold spray et non le substrat suivant la méthode de préparation présentée dans le chapitre 2. La surface n'est pas polie. Commençons notre analyse par les revêtements cold spray simples, ne contenant que de l'aluminium. Les échantillons Al_fin_np_PEO35 et Al_épais_np_PEO35 ont été traités 35 minutes par PEO et des micrographies en mode BSE obtenues au MEB de leurs coupes transverses sont présentées sur la figure 6 avec à gauche, la couche cold spray épaisse (noire) et à droite, la couche cold spray fine (entourée en bleu). Dans un premier temps, observons les micrographies du haut, à plus faible grossissement. Sur ces deux micrographies, de haut en bas, nous observons la résine, la couche duplex avec sur le dessus la couche oxydée et ensuite le substrat. Ces différentes parties sont précisés sur la partie gauche de chaque micrographie. La résine d'enrobage n'est pas la même, mais cela n'altère pas les observations que nous pourrions faire ici. A cette échelle, on observe très clairement une différence dans la qualité de la couche duplex. La partie oxydée est présente sur l'ensemble de la largeur des deux échantillons (partie plus foncée sur le dessus de la couche duplex). L'échantillon Al_fin_np_PEO35 présente une forte fissuration dans le revêtement.

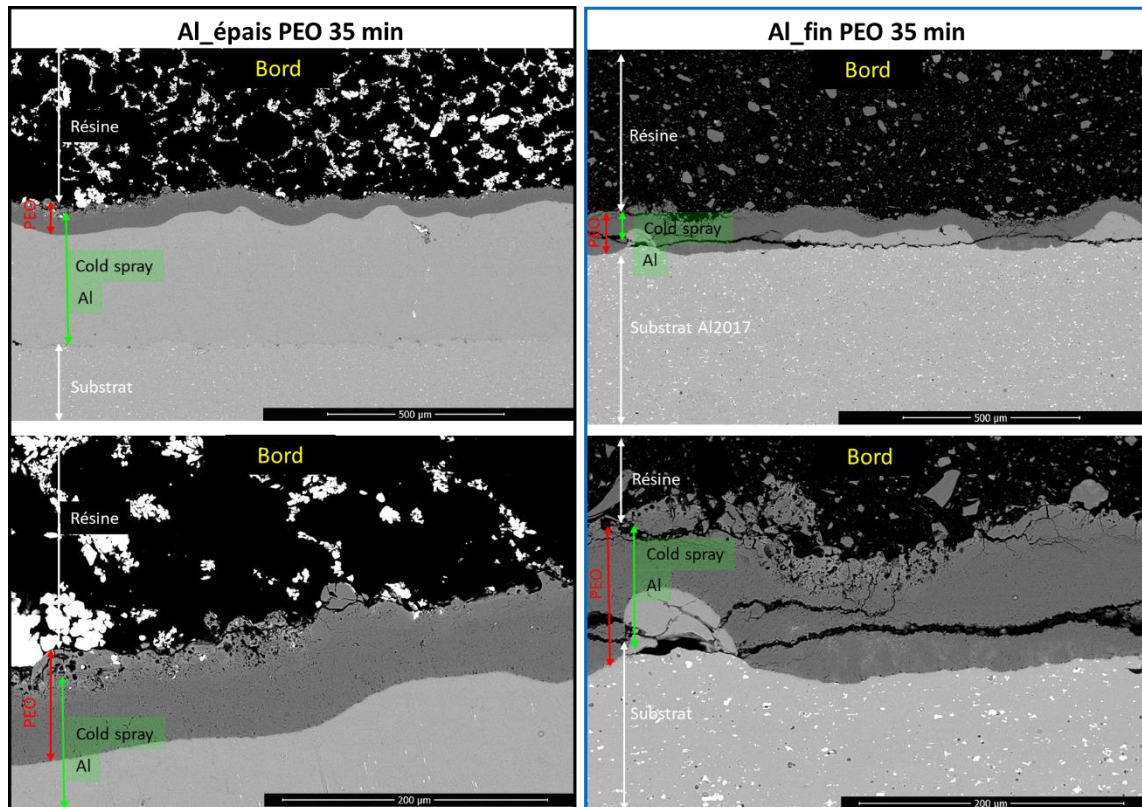


Figure 6 : Micrographies en mode BSE de coupes transverses de deux échantillons (Al_épais_np_PEO35 à gauche et Al_fin_np_PEO35 à droite) traités par PEO pendant 35 minutes

Observons plus en détail la couche duplex dans les deux cas (partie basse de la figure 6). Pour l'échantillon Al_épais_np_PEO35 (noir) le haut du revêtement projeté a été converti en oxyde par le procédé PEO, indiqué comme PEO en rouge. Une analyse chimique de cette zone présente une proportion importante d'oxygène due à l'oxydation. Cette couche d'oxyde est relativement homogène en termes de morphologie et suit les oscillations de la surface. Cet aspect est dû à l'état de surface initiale de l'échantillon que l'on a appelé non poli (np) ou brut de projection avec une forte rugosité. L'échantillon Al_fin_np_PEO35 (bleu) présente, quant à lui, une couche d'oxyde suivant les oscillations de surface. Toutefois, celle-ci présente une différence importante avec l'échantillon Al_épais_np_PEO35 sur l'état et la qualité de la couche duplex que l'on voit ici plus en détail que précédemment. En effet, une forte fissuration est présente sur l'ensemble du revêtement ainsi qu'à l'interface avec le substrat que l'on pourrait qualifier de délamination locale. Il est toutefois important de préciser que le revêtement ne s'est pas décroché complètement du substrat. On peut aussi observer que le substrat est en cours de conversion car le front d'oxydation s'étend au-delà de cette interface. Malgré le début de conversion du substrat en oxyde, une partie de la couche cold spray n'est toutefois pas convertie. Cela est dû aux irrégularités d'épaisseur du revêtement cold spray. Si l'on considère l'échantillon épais, Al_épais_np_PEO35, la couche ne présente pas de fissuration, ni dans le revêtement, ni à l'interface avec le substrat. La différence de morphologie entre ces deux échantillons (fin et épais) est assez nette. L'épaisseur de la couche cold spray joue

potentiellement un rôle dans l'état final du revêtement après le traitement PEO, en ce qui concerne la fissuration ou non du revêtement et la délamination locale. Il a été vu par Martin et al. [MAR2020] qu'avec des revêtements relativement fins, après conversion complète de l'aluminium projeté, donc de la couche cold spray en surface, le substrat commence à s'oxyder (ou non en fonction de sa nature chimique) comme nous l'observons aussi ici. Toutefois, dans les observations faites pour cet article de 2020, il n'a pas été observé de forte dégradation de l'état du revêtement. Considérons les deux principales différences entre les résultats présentés ici et ceux de l'article de 2020 : premièrement la préparation de la surface avant la projection à froid n'est pas la même. Pour les échantillons de l'article de 2020, une préparation à l'azote supercritique avait été utilisée alors que dans le cas présenté ici, c'est du sablage qui a été utilisé. De plus, la densité de courant électrique appliqué au système a été modifiée (dans le cas présent, cette densité est augmentée). Ces différences sont probablement responsables des différences observées. En ce qui concerne cette étude, l'hypothèse suivante est proposée pour expliquer la dégradation du revêtement duplex produit sur des revêtements cold spray fins. Nous supposons que la partie du revêtement cold spray en Al non traitée joue un rôle d'accommodation des contraintes et de la déformation survenant lors du traitement PEO. Quand cette couche d'aluminium est suffisamment épaisse, elle joue son rôle et la couche duplex ne présente pas de défauts majeurs. Toutefois, quand celle-ci est trop fine, cette accommodation ne se fait pas correctement et on observe de la fissuration interne et de la délamination localisée. L'état de la couche projetée impacte directement l'état du revêtement duplex produit. Pour la suite, l'échantillon Al_épais sera pris pour référence et ne sera plus précisé épais.

2.2. Les AMMC avec du corindon et le traitement PEO

Les échantillons contenant différentes proportions de corindon ont ensuite été traités par PEO. Ces échantillons présentent un aspect brut de projection et sont traités toujours suivant les mêmes paramètres. La figure 7 présente la tension anodique maximale mesurée en fonction du temps de traitement par PEO et de la composition en particules de corindon de l'échantillon. Sur cette figure, la mesure de la tension anodique pour des échantillons ayant trois compositions différentes : sans céramique (Al_np_PEO35) et avec différentes proportions de céramique ($2\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np_PEO35}}$ et $10\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np_PEO35}}$) est présentée. Intéressons-nous d'abord à l'échantillon Al_np_PEO35 (courbe noire). Cet échantillon présente une montée de tension importante au début de traitement puis une montée de la tension plus faible jusqu'à environ 25 minutes de traitement. Cette partie correspond typiquement à un traitement PEO en régime d'arc. Au-delà de 25 min, la tension anodique maximale mesurée diminue progressivement. Ce changement de comportement est typique du passage en régime soft [JAS2007]. Cet échantillon a donc atteint le régime soft, présenté au chapitre 1. Les deux

échantillons comprenant du corindon dans la couche projetée (courbe jaune et rose) présentent un comportement de la tension similaire entre elles mais différent de l'échantillon sans céramiques. En effet, en 35 min de traitement, les deux échantillons présentent toutes les caractéristiques du régime d'arc sans présenter de chute de tension typique du passage en régime soft. Les deux courbes présentent une légère tendance à la diminution de la tension anodique maximale mesurée aux alentours de 35 min, soit à la fin du temps de traitement.

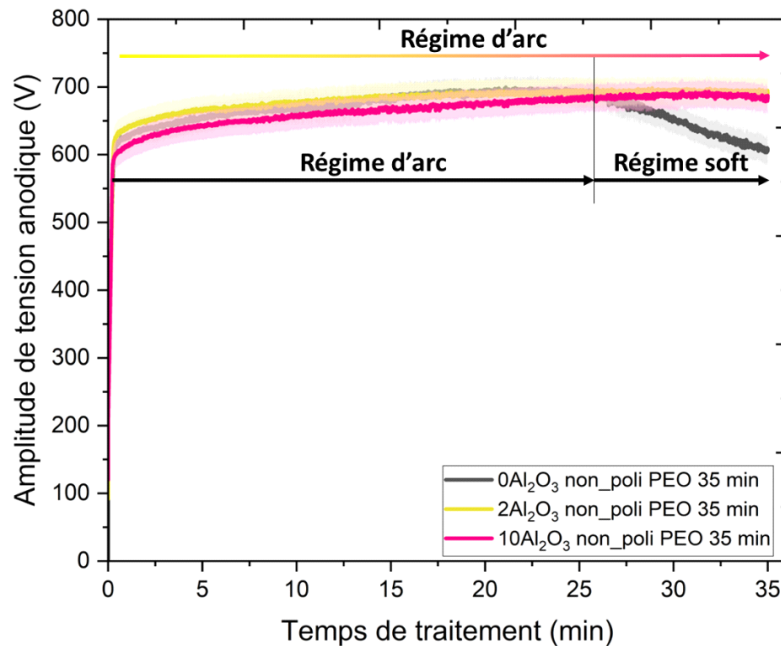


Figure 7 : Evolution de la tension anodique en fonction du temps de traitement PEO pour des échantillons comprenant différentes proportions de corindon (Al_{np_PEO35} , $2Al_2O_3_{np_PEO35}$ et $10Al_2O_3_{np_PEO35}$)

Toutefois, cette diminution reste très faible. Il est possible que cela corresponde au début du passage en régime soft. De plus, la figure 7 montre que, pour différentes proportions de céramique (2 % vol. ou 10 % vol.) la tension anodique mesurée est similaire. Il n'y a pas de différences due à la proportion de corindon introduite dans le revêtement projeté. L'ajout de céramique semble impacter le traitement PEO dans sa capacité à atteindre le régime soft. Cette variation de comportement électrique est préférentiellement due à la morphologie de la couche de projection à froid avant l'oxydation par PEO. En effet, les figures 2 et 3 montrent la variation de morphologie des revêtements cold spray et plus précisément de la porosité. L'ajout de céramiques a pour effet de densifier les revêtements cold spray rendant la porosité plus faible jusqu'à ne plus être mesurable par notre méthode. Pour les proportions de céramiques les plus faibles, on a une porosité d'environ 7 %. Il a déjà été montré par Martin et al. [MAR2020] que la porosité jouait un rôle important sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde obtenue en PEO. On peut ajouter que les échantillons présentés dans l'article de 2020, sont globalement plus poreux que ceux présentés ici. Le passage en régime soft se produit aussi pour des temps de traitement par PEO plus courts (inférieurs à 20 minutes de

traitement pour tous les échantillons de l'article 2020). La densité de courant dans cette précédente étude est également inférieure à celle qui a été utilisée pour les échantillons présentés dans cette thèse. Il semblerait toutefois que, en plus d'avoir une influence sur la cinétique de croissance de la couche PEO, cette porosité impacterait aussi l'échantillon dans la « qualité de sa couche » et donc le temps pour lequel le régime soft est obtenu. La couche d'oxyde doit atteindre certains prérequis pour permettre ce passage en régime soft, comme présenté dans le chapitre 1. La porosité est peut-être un point favorisant l'obtention de cette « qualité de couche » nécessaire au passage en régime soft. A présent, observons la morphologie de ces échantillons sur des coupes transverses et notamment ce que l'on appelle les effets de bords.

2.2.1. Impacts des effets de bords sur la croissance des couches PEO

La figure 8 présente des micrographies MEB en mode BSE pour des échantillons avec différentes proportions de céramiques (2 % vol., 5 % vol. et 10 % vol.). Ces micrographies ont été obtenues au bord des échantillons, à proximité directe de la résine d'enrobage. La première observation que l'on peut faire est que ces trois échantillons présentent des revêtements similaires en termes de morphologie. En effet, sur ces micrographies au même grossissement, la principale différence est la quantité de particules de corindon visibles dans la couche projetée. De plus, comme pour la figure 6, les différents échantillons présentent tous une surface ondulée, résultant de l'état de surface brut de projection comme cela a été expliqué précédemment. Les épaisseurs des couches PEO sont : $73 \pm 14 \mu\text{m}$, $74 \pm 5 \mu\text{m}$ et $65 \pm 5 \mu\text{m}$ respectivement pour les échantillons $2\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np_PEO35}}$, $5\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np_PEO35}}$ et $10\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{np_PEO35}}$. On peut considérer que, à cause des effets de bord, cette partie de l'échantillon est plus oxydée que le reste de l'échantillon comme on peut le voir sur les figures 8 et 9. La figure 9 elle, représente une région plus centrale de ces mêmes échantillons. Ce comportement s'explique par un champ électrique plus élevé au bord qu'au centre, ce qui fait que cette région est traitée plus rapidement [MAR2013], [WAN2019]. Le centre est composé de deux zones au comportement distinct, les zones que l'on appellera « épaisses » et les zones que l'on appellera « fines ». Ces zones fines font quelques microns d'épaisseur. On constate donc que le traitement PEO de ces échantillons est finalement très hétérogène en qualité de couche et en épaisseur. Cet aspect d'alternance de zones épaisses et fines est visible à l'échelle macroscopique comme sur les photos de l'échantillon avec 14 % vol. de corindon prises à différents temps de traitement PEO (figure 10).

Chapitre III : Les traitements duplex avec projection de corindon

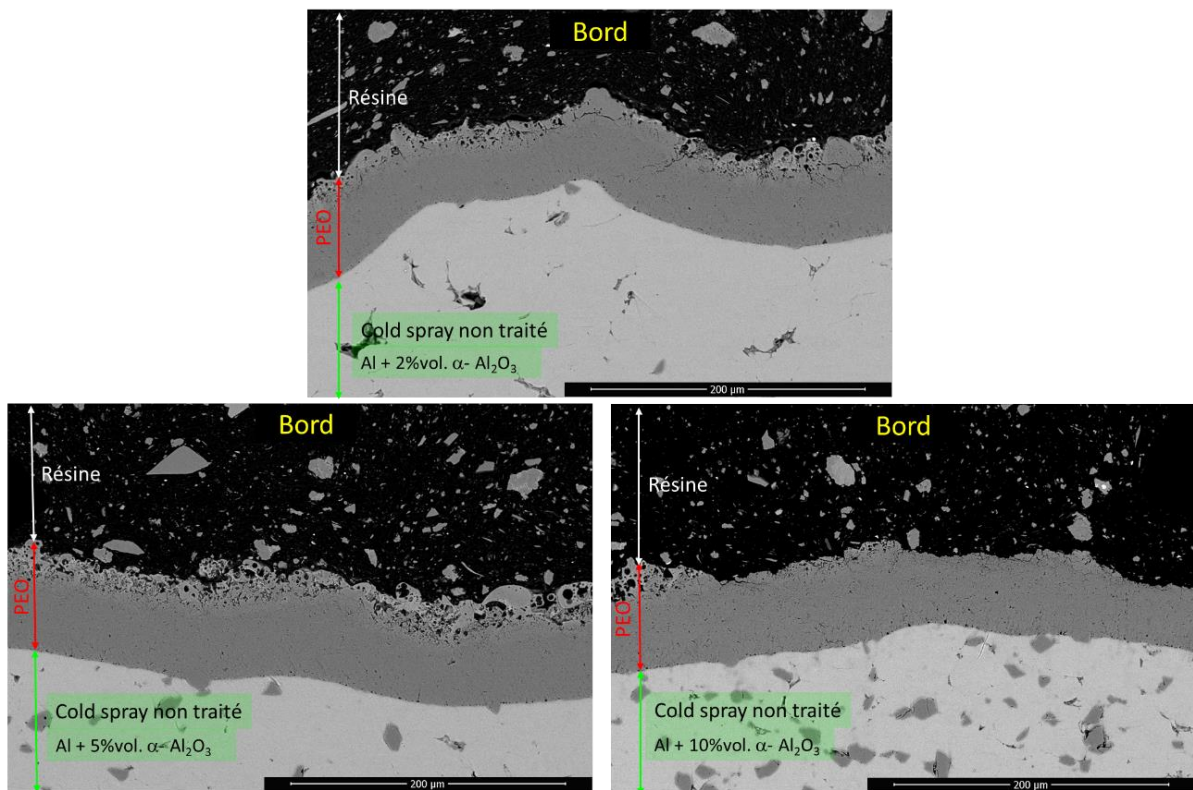


Figure 8 : Micrographie MEB de coupes transverses en mode BSE d'échantillons avec différentes proportions de corindon dans le revêtement projeté ($2\text{Al}_2\text{O}_3_np_PEO35$, $5\text{Al}_2\text{O}_3_np_PEO35$ et $14\text{Al}_2\text{O}_3_np_PEO35$) prises au bord des échantillons

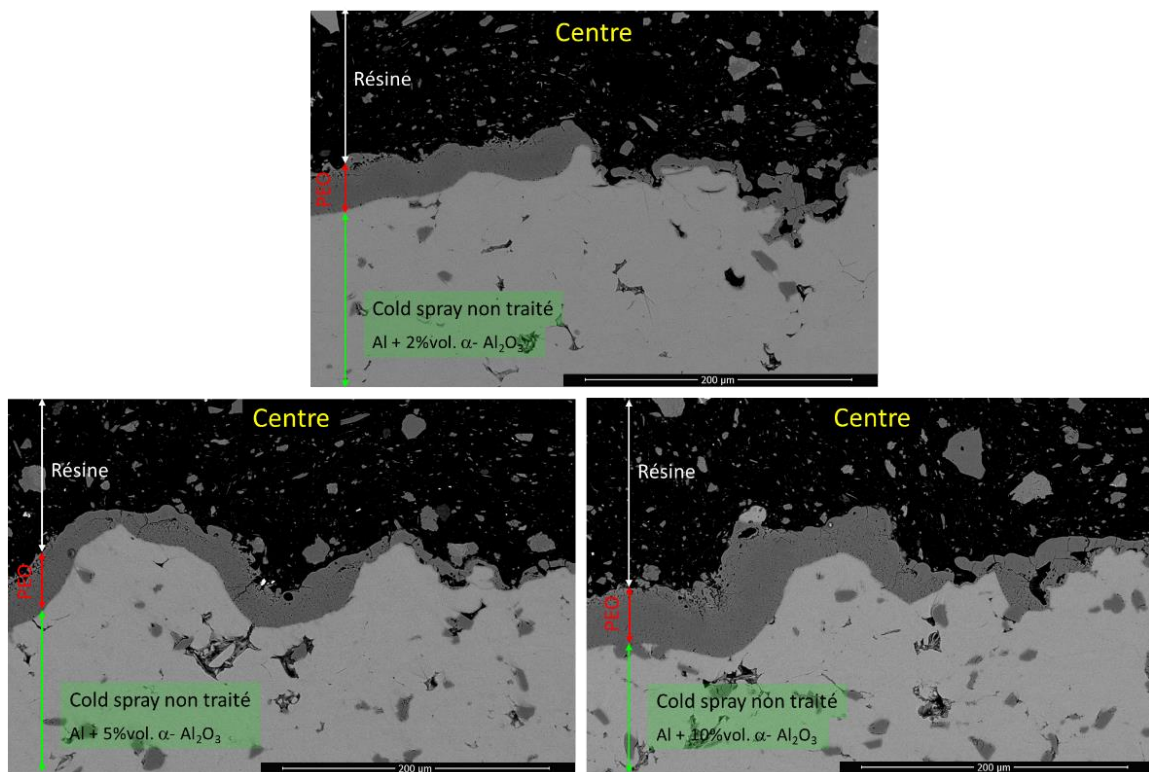


Figure 9 : Micrographie MEB de coupes transverses en mode BSE d'échantillons avec différentes proportions de corindon dans le revêtement projeté ($2\text{Al}_2\text{O}_3_np_PEO35$, $5\text{Al}_2\text{O}_3_np_PEO35$ et $14\text{Al}_2\text{O}_3_np_PEO35$) prises au centre des échantillons

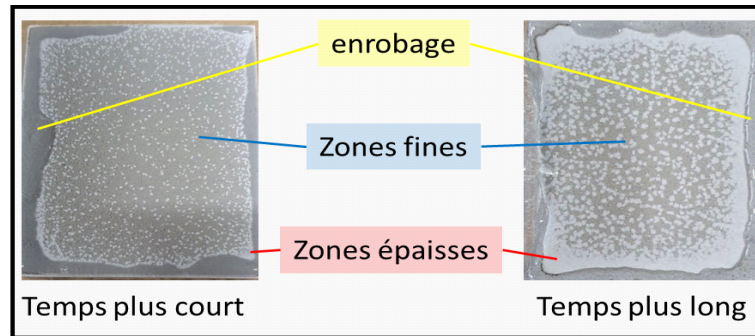


Figure 10 : Photos de la surface de l'échantillon comprenant 14 % vol. de corindon prises à deux temps de traitement par PEO, 8 et 35 minutes

Sur le bord extérieur de chaque échantillon, nous pouvons voir la résine d'enrobage et, à l'intérieur de cette zone la couche duplex. Cet enrobage permet de ne traiter que le revêtement projeté. La région traitée par PEO présente 2 teintes distinctes avec des zones plus claires et d'autres plus sombres. Les zones claires sont localisées principalement sur les bords (plus visible sur l'échantillon ayant été traité plus longtemps à droite) et correspondent aux zones d'oxyde plus épaisses. Les zones grises quant à elles, correspondent aux zones fines. Des zones blanches sont aussi présentes au centre mais très localement, correspondant aux zones épaisses visibles sur la figure 9. La surface recouverte par ces zones blanches augmente avec le temps de traitement sans pour autant faire disparaître totalement les zones fines pour le temps de traitement ici présenté.

2.2.2. Croissance de la couche d'oxyde sur des échantillons bruts de projection

L'évolution spatiale de la croissance de la couche d'oxyde formée par PEO est schématisée sur la figure 11 dans le cas d'échantillon brut de projection. Cette figure présente 4 parties, avant le traitement puis après trois temps de traitement différents. La couche d'oxyde est représentée en rouge, la couche cold spray en vert et la résine d'enrobage en noir. La première partie de la figure correspond à l'aspect initial juste avant le début du procédé PEO. Au bout de 8 min de traitement (deuxième partie du schéma), une couche très fine se forme sur l'ensemble de l'échantillon. Localement, des zones plus épaisses sont visibles. Même pour des temps relativement courts, il est possible de faire une distinction entre le bord et le centre avec une épaisseur plus importante de la couche PEO au bord qu'au centre. Quand le traitement se prolonge (troisième partie sur le schéma), les zones épaisses évoluent. En effet, celles-ci gagnent en épaisseur. L'échantillon ne présente pas une couche homogène en épaisseur. Toutefois, cette morphologie permet d'atteindre le régime soft, comme cela est montré sur la figure 7. Il est aussi à noter que les zones présentant le caractère soft en morphologie sont situées principalement au bord, ainsi que sur certaines des zones épaisses.

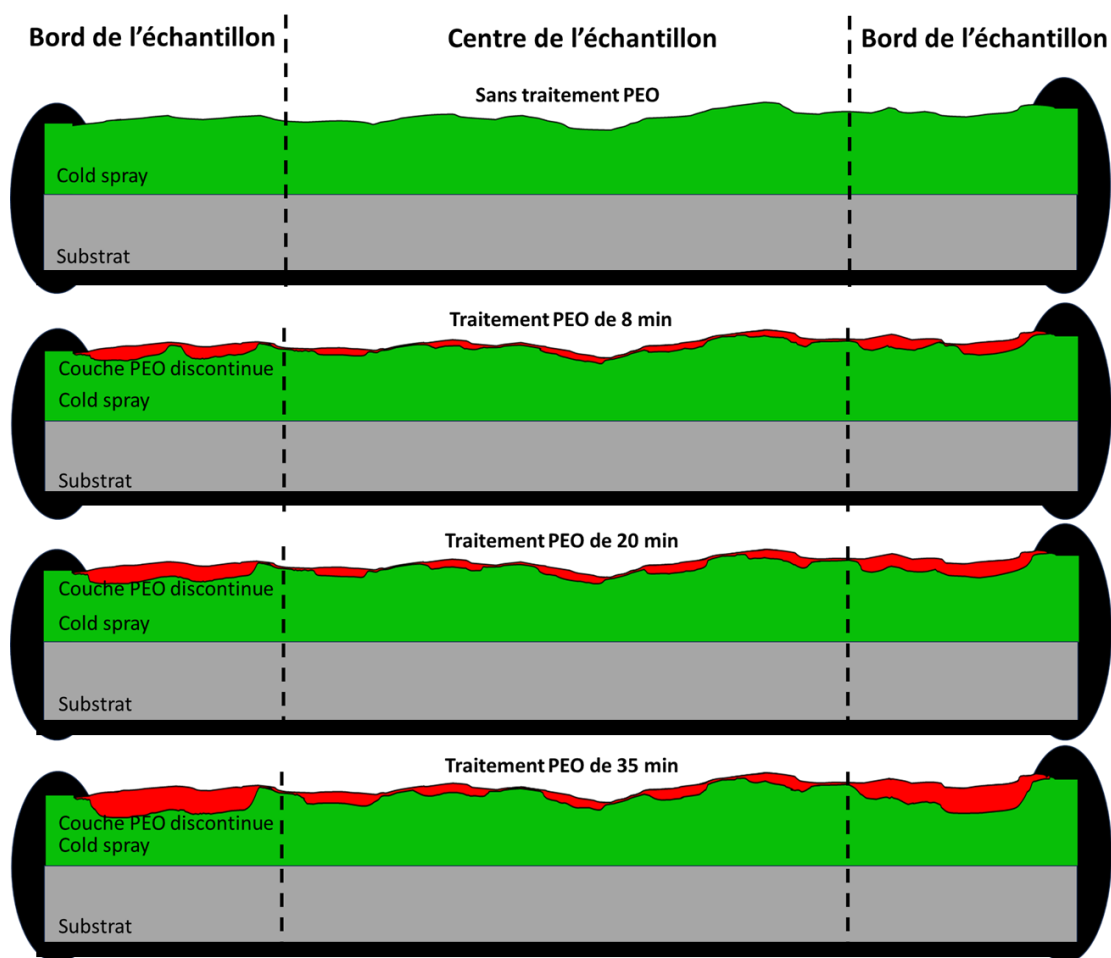


Figure 11 : Schémas de la croissance de la couche d'oxyde par PEO sur un échantillon ayant une surface brute de projection à différents temps de traitement PEO

Le schéma présente aussi une croissance de couche PEO sous la résine d'enrobage au bord de celle-ci. Ceci est une des principales limites de cette méthode de préparation d'échantillon. En effet, la résine peut présenter un léger décollement à cause des conditions sévères lors du traitement. La surface traitée pendant le traitement PEO est donc amenée à croître légèrement ce qui engendre une variation faible de la densité de courant qui s'applique sur l'ensemble de l'échantillon. En plus de s'étendre sur la surface, la couche d'oxyde croît en épaisseur vers l'extérieur de l'échantillon comme cela a été montré précédemment [TIL2006]. L'ensemble des échantillons présentés subit ce décollement. Pour limiter l'impact de cet effet, nous avons choisi d'augmenter l'épaisseur de la couche de résine.

Une des hypothèses permettant d'expliquer ce comportement de la couche duplex est la rugosité de surface. En effet, pour des paramètres électriques similaires, ce type de comportement n'est pas observable sur des échantillons polis qui ont donc une rugosité de surface plus faible [RAO2021]. Une rugosité de surface importante semble présenter des sites préférentiels à l'oxydation PEO formant à la fois des zones épaisses localement et d'autres plus fines. L'augmentation du temps de traitement semble s'opposer à cet effet en accroissant

la surface des zones épaisses. Toutefois, le passage en régime soft intervient alors que la couche d'oxyde n'est pas encore homogène spatialement sur les échantillons. Dans la suite de ce chapitre, les échantillons seront polis en surface avant le traitement d'oxydation par PEO.

2.3. Le polissage de revêtements projetés à froid avant oxydation par PEO

2.3.1. Observations des revêtements cold spray polis

Afin de réduire la rugosité de surface due à la projection à froid, les échantillons sont polis suivant le protocole présenté dans le chapitre 2. Ce polissage étant manuel sur des échantillons relativement larges, quelques irrégularités de surface peuvent toutefois persister. L'objectif étant de limiter au maximum l'épaisseur de revêtement enlevée par polissage pour conserver un maximum de matière projetée. La figure 12 présente une coupe transverse en mode BSE d'un revêtement cold spray d'aluminium sans céramique ayant été soumis au polissage.

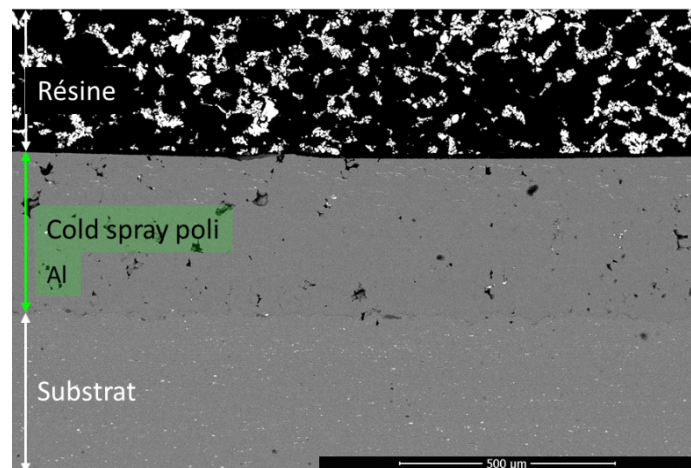


Figure 12 : Micrographie électronique d'une coupe transverse en mode BSE de l'échantillon Al poli

L'échantillon présente toujours cette différence de morphologie avec le substrat due à la porosité induite par la projection ainsi que la différence de composition avec le substrat de la série 2000. La porosité est d'environ 7 % dans la couche projetée après polissage, ce qui est similaire à ce qui a été mesuré avant polissage. Comme attendu, le polissage mécanique n'a pas d'influence sur ce paramètre. L'interface entre le substrat et le revêtement ne présente ni délamination, ni fissuration. Il n'y a pas non plus de fissuration dans la couche projetée. Le paramètre de rugosité de surface S_a est de $0,05 \mu\text{m}$ ce qui est considérablement plus faible que la valeur obtenue sur la surface brute de projection ($S_a \approx 13 \mu\text{m}$). Les échantillons comprenant de la céramique dans le revêtement projeté présentent eux aussi cet aspect avec,

comme discuté précédemment, une diminution de la porosité avec l'ajout de cette céramique. La figure 13 montre une micrographie électronique en mode BSE de la surface de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenue au MEB sur laquelle on peut observer les particules de corindon. Certaines présentent de la fissuration. Cet échantillon présente une proportion de particules de corindon en surface de $13,5 \pm 1,5$ % vol ce qui correspond à la mesure effectuée sur des coupes transverses. Le polissage n'a pas provoqué un arrachement préférentiel de la céramique projetée. Ces échantillons avec un état de surface poli sont ensuite traités par PEO en conservant les paramètres de traitement précédant.

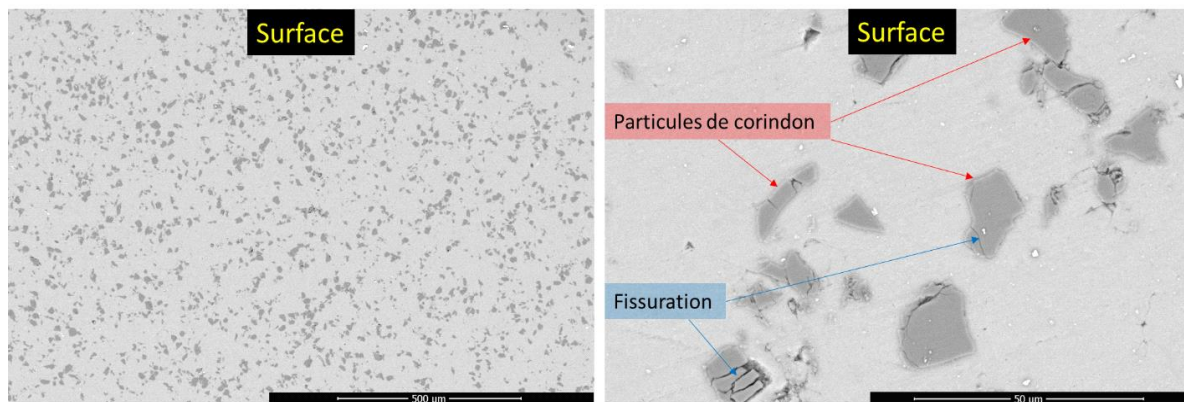


Figure 13 : Micrographies électroniques en mode BSE de la surface de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3$ après polissage de la surface à différentes échelles

3. Les traitements PEO des AMMC projetés et polis

3.1. Evolution du comportement en PEO

Ces échantillons, avec ou sans céramiques projetés, sont traités par PEO et les tensions anodiques mesurées pendant le traitement sont présentées sur la figure 14 pour trois échantillons : Al_PEO35 (noir), $5\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ (orange) et $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ (rouge).

Dans un premier temps, intéressons-nous à l'échantillon Al_PEO35 , sans ajout de corindon, (noire). Cette courbe présente une diminution de la tension anodique mesurée aux alentours de 25 minutes de traitement qui correspond au passage en régime soft. A noter que la cassure de courbe observable vers 7 minutes de traitement est due à une irrégularité de la mesure sans impact sur les résultats présentés ici.

Si on compare les résultats avec ceux obtenus sur des échantillons de même nature n'ayant pas subi de polissage avant le traitement PEO (figure 7), on constate que, pour le cas de l'échantillon sans céramique projetée (courbe noire), le passage en régime soft se fait en un temps assez similaire. Les deux courbes sont proches l'une de l'autre. Pour cet échantillon, le polissage de la surface ne semble pas impacter le temps de traitement nécessaire au passage en régime soft. En revanche, les échantillons d'AMMC projetés et polis présentent un

comportement différent. Le temps nécessaire à l'obtention du régime soft est fortement réduit (20 min de traitement) par rapport à ceux enregistrés pour les échantillons non polis. Cette réduction est telle que le régime soft est obtenu plus rapidement sur les échantillons d'AMMC polis que pour les échantillons ne contenant pas de particules. Il est important de rappeler ici que la seule différence entre ces deux groupes d'échantillons est l'état de surface. A présent, intéressons-nous à la morphologie des couches d'oxyde obtenues.

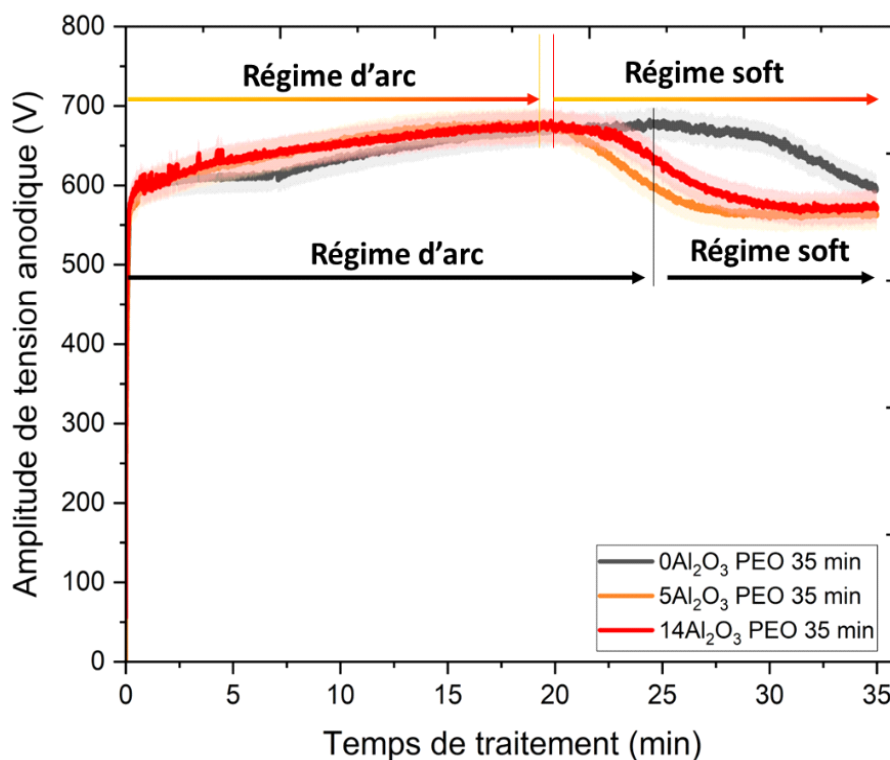


Figure 14 : Evolution de la tension anodique mesurée en fonction du temps de traitement PEO pour différents échantillons, Al_PEO35, 5Al₂O₃_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35

3.1.1. Impacts des effets de bords sur la croissance de la couche d'oxyde

Des micrographies électroniques en mode BSE de coupes transverses aux bords des échantillons Al_PEO35 (gauche) et 14Al₂O₃_PEO35 (droite) après un traitement PEO de 35 min sont présentées sur la figure 15. Ces deux échantillons présentent de grandes similitudes. Tout d'abord, la couche d'oxyde formée est homogène en épaisseur sur l'ensemble des deux micrographies présentées avec des épaisseurs de $72 \pm 5 \mu\text{m}$ pour l'échantillon Al_PEO35 et de $57 \pm 5 \mu\text{m}$ pour l'échantillon 14Al₂O₃_PEO35. A nouveau, nous constatons l'impact de l'ajout de céramique sur l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue dans les mêmes conditions. Celle-ci est plus fine dans le cas de couches contenant des particules. De plus, ces deux échantillons présentent une morphologie de couche d'oxyde similaire avec une couche relativement dense et présentant une structure en éponge en surface, caractéristique du régime soft. Les bords

de ces deux échantillons sont très similaires. A présent, observons des coupes transverses en mode BSE au centre de ces deux échantillons (figure 16).

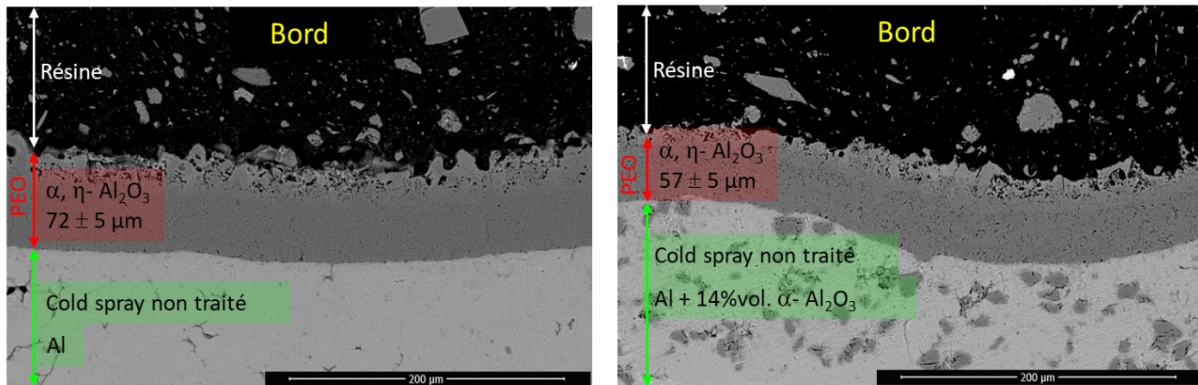


Figure 15 : Coupes transverses observées au MEB en mode BSE sur le bord de deux échantillons (Al_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35) après un traitement PEO de 35 minutes. Les échantillons ont préalablement été polis avant le traitement PEO

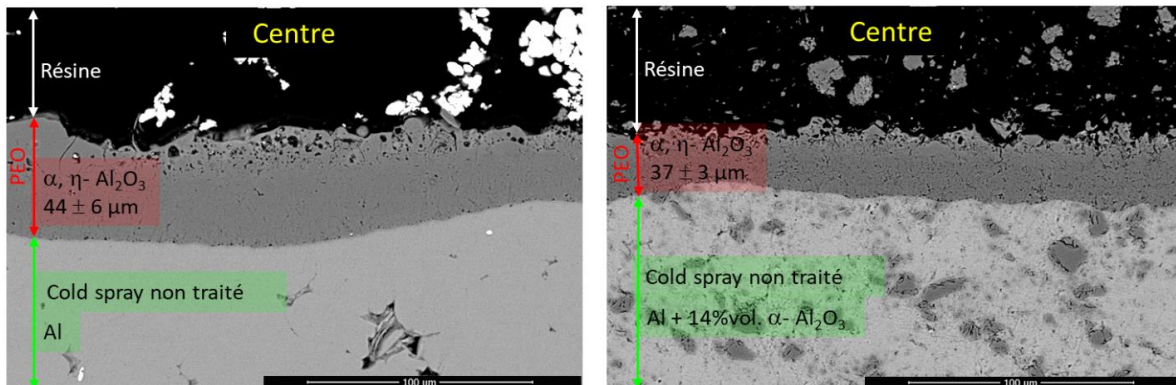


Figure 16 : Coupes transverses en mode BSE au centre de deux échantillons (Al_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35) après un traitement PEO de 35 minutes. Les échantillons ont préalablement été polis avant le traitement PEO

A nouveau, ces deux échantillons sont très similaires au centre avec une morphologie de couche identique. L'aspect des couches au centre est très similaire à celui observé sur le bord (à l'épaisseur de la couche d'oxyde près). Nous reviendrons plus tard sur cette structure éponge, typique du régime soft. Il est important de noter que les valeurs d'épaisseurs ici présentées montrent une diminution d'épaisseur au centre par rapport aux bords. Les valeurs d'épaisseur au centre sont des valeurs que l'on peut retrouver dans cette région centrale plus fine mais ne sont pas les valeurs minimales observable sur ces échantillons. De plus, la morphologie présentée ici au centre n'est pas que locale mais est représentative de l'ensemble de l'échantillon. Les échantillons présentent une morphologie plus homogène sur l'ensemble de la surface traitée avec une couche d'oxyde plus épaisse au bord.

Cette homogénéisation est d'ailleurs visible à l'échelle macroscopique comme le montre la figure 17 qui présente deux échantillons, avec et sans polissage préalable au traitement PEO. Un polissage préalable aux traitements PEO permet d'homogénéiser la morphologie de la

couche d'oxyde présente sur les échantillons traités. Ceux-ci présentent les mêmes caractéristiques au bord et au centre à la différence près que l'épaisseur de couche est plus importante au bord.

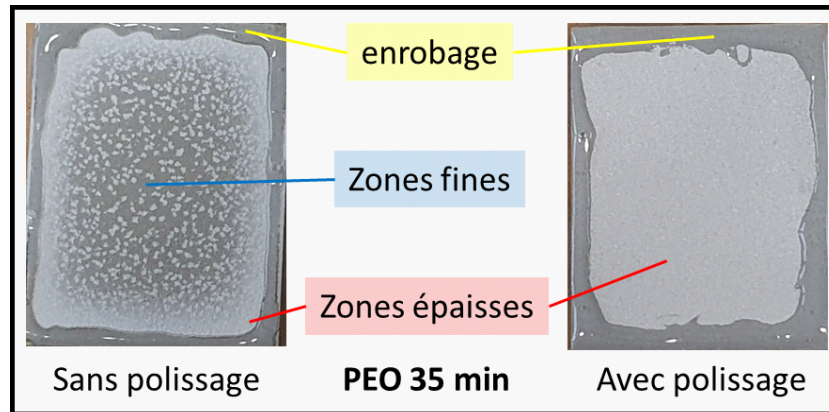


Figure 17 : Photos de deux échantillons avec et sans polissage préalable soumis à des traitements PEO similaires

3.1.2. Observation de l'aspect de surface des revêtements cold spray polis avant les traitements PEO

Intéressons-nous maintenant à la surface des échantillons polis et traités PEO. Les micrographies en mode SE et BSE obtenues au MEB de la figure 18 montrent la surface des échantillons Al_PEO35 (en haut) et $14\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEO35}$ (en bas). La morphologie ici observée est typique du régime soft et est désignée sous le terme de structure éponge. Celle-ci présente une forte porosité et est composée d'un mélange d'aluminium oxydé et d'éléments du bain sous forme d'oxydes. Comme cela est visible en mode SE (topographique), cette surface est rugueuse et présente un relief apporté dans un premier temps par le régime d'arc et accentué par le régime soft et la formation de la structure en éponge. Cette morphologie n'est présente qu'en surface des échantillons et est identique entre les deux échantillons avec et sans céramiques projetés. Avec le polissage pré PEO, cette structure de surface est observable de manière homogène sur l'ensemble des deux échantillons ici présentés : Al_PEO35 et $14\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEO35}$.

3.1.1. Croissance des couches d'oxydes sur des échantillons polis

Des représentations schématiques de la croissance de la couche d'oxyde PEO sur des revêtements cold spray préalablement polis sont présentées à la figure 19. Comme la représentation schématique de la figure 7, on a 4 parties, avant le traitement puis après trois temps de traitement différents. La couche d'oxyde est en rouge, la couche projetée est en vert et la résine d'enrobage est en noir. Le premier schéma présente l'état de surface avant le

traitement PEO. La surface est plane avec une très faible rugosité. A des temps de traitement relativement courts (8 minutes), il est possible d'observer la croissance de la couche d'oxyde PEO. Cette couche d'oxyde se forme sur l'ensemble de l'échantillon. Par les effets de bord, cette couche d'oxyde est plus fine au centre qu'au bord. En continuant le traitement (traitement de 20 minutes), cette couche d'oxyde en surface croit en épaisseur tout en conservant un gradient d'épaisseur entre le bord et le centre. Ce schéma de croissance se poursuit avec le temps comme cela est présenté sur le schéma à 35 min de traitement. Il est ici important de rappeler que la couche d'oxyde croit en épaisseur surtout vers l'extérieur de l'échantillon en régime d'arc, comme cela a été montré précédemment [TIL2006].

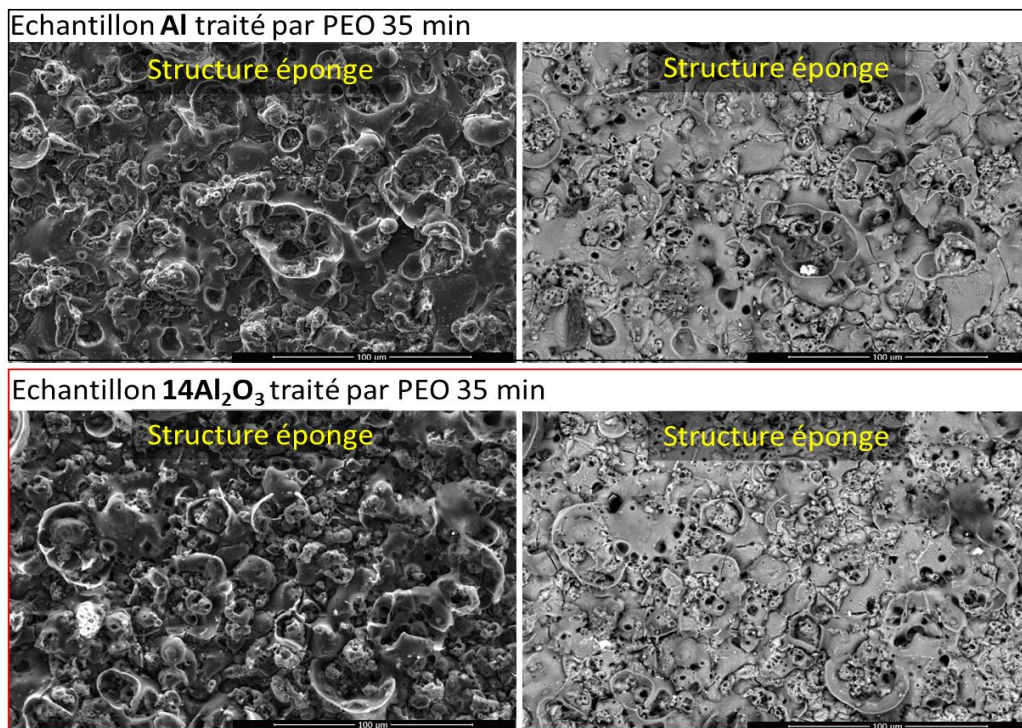


Figure 18 : Micrographies électroniques des surfaces observées en mode SE (gauche) et BSE (droite) d'échantillons (Al_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35) polis avant un traitement PEO de 35 minutes

L'aspect de surface semble donc primordial pour l'obtention des couches PEO épaisses et homogènes.

3.1.1. Composition des couches duplex

Intéressons-nous maintenant à la composition de ces couches d'oxydes obtenues par PEO. Il est connu que cette couche d'oxyde sur de l'aluminium est constituées d'un mélange de phase α et de phase η [YER2005], [CUR2005], [KHA2010]. Toutefois, la question se pose de savoir dans quelle mesure l'ajout de corindon (phase α) impacte la composition de la couche d'oxyde produite. Pour cela, une analyse par DRX a été effectuée sur les échantillons Al_PEO35 (sans

céramique) et $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ (avec céramique) après un traitement PEO de 35 min. Les diffractogrammes sont présentés sur la figure 20. Le diffractogramme de l'échantillon Al_PEO35 (en noir) montre la présence de deux phases de Al_2O_3 (α et η). En plus de cela, nous observons la présence de Al. Cela ne provient pas de la couche PEO mais de la couche d'aluminium projetée qui se trouve en dessous de la couche PEO. En effet, la profondeur de pénétration des rayons X que l'on analyse étant plus importante que l'épaisseur de la couche d'oxyde, celle-ci est présente sur le spectre. Cela est d'ailleurs visible si l'on compare le rapport d'intensité des pics de Al à $38,61^\circ$ et $78,55^\circ$. Dans le cas des échantillons sans PEO, (figure 5) ce rapport moyen est de 2,9 pour l'ensemble des échantillons. Dans le cas des échantillons après PEO présentés sur la figure 20, ce rapport est de 1,3 pour Al_PEO35 et 1,4 pour $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$. Cette différence de valeurs entre ces rapports avant et après PEO montre que l'intensité mesurée est bien plus importante quand 2θ augmente. Quand 2θ augmente, la profondeur de pénétration elle aussi augmente et donc, si le rapport d'intensité diminue, cela signifie que l'intensité du pic à 2θ plus élevée est plus importante. Cela signifie aussi que l'aluminium est principalement mesuré en profondeur. On peut donc conclure que l'aluminium sous forme métallique n'est pas présent dans la couche d'oxyde PEO.



Figure 19 : Schémas de la croissance de la couche d'oxyde PEO sur un échantillon revêtu par cold spray puis poli en surface avant traitement PEO à différents temps de traitement.

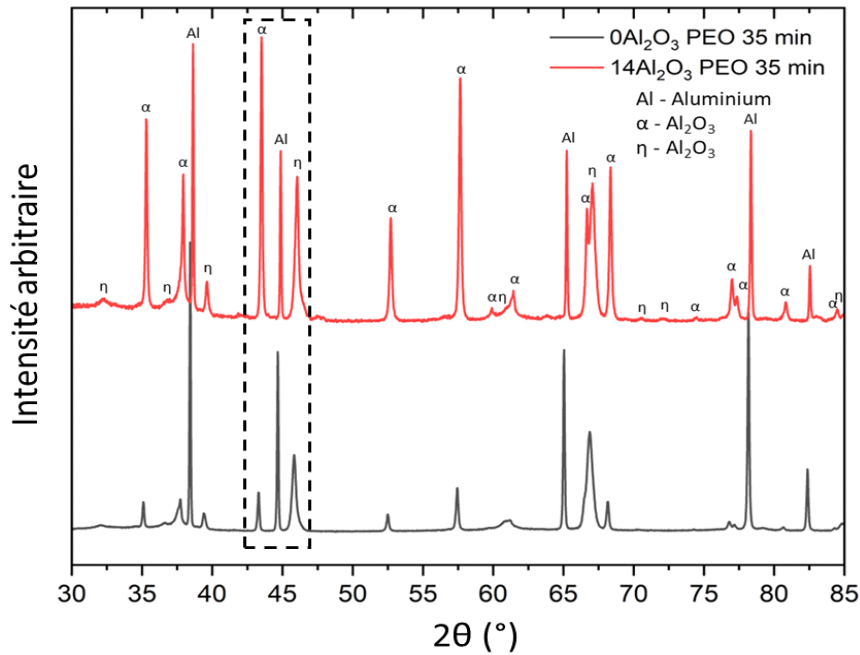


Figure 20 : diffractogrammes par DRX des échantillons : Al_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35

A présent, observons le spectre rouge, celui de l'échantillon 14Al₂O₃_PEO35. L'analyse montre la présence des deux phases α et η. Celles-ci sont produites par le traitement d'oxydation, tout du moins en grande majorité. A cela s'ajoute aussi le fait que du corindon (phase α) est déjà présent avant le traitement d'oxydation par la projection à froid (diffractogrammes de la figure 5). Cette proportion a été mesurée comme relativement faible comparée à la proportion de corindon projetée dans le revêtement et mesurée par analyses d'images. Nous y reviendrons par la suite. Nous avons ici cherché à comprendre quelle proportion de chacune des deux phases était présente dans le revêtement après le traitement PEO. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux intensités des pics en diffraction des rayons X aux environs de 45° (42,96° pour α et 45,41° pour η). Cette zone présente, à la fois des pics de fortes intensités et des valeurs proches en 2 θ. Les intensités relatives des pics des phases α et η pour les deux échantillons sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Intensités des pics de α et η (autour de 45°) et rapports d'intensité de ces pics pour les échantillons Al_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35

Rapport d'intensité relative des pics (en %)		
	CSAl PEO	14Al ₂ O ₃ PEO
Intensité du pic α	14,74	100
Intensité du pic η	27,54	52,42
Rapport pic α/pic η	0,54	1,91

Afin de pouvoir faire une comparaison, le rapport d'intensité relative de ces pics pour ces deux échantillons est lui aussi présenté dans le tableau 3. Ce rapport est de 0,54 pour l'échantillon Al_PEO35 et est de 1,91 pour l'échantillon 14Al₂O₃_PEO35. Il y a presque un facteur 4 entre

ces deux valeurs. L'intensité du pic α est plus importante par rapport à l'intensité du pic de η dans l'échantillon 14Al₂O₃_PEO35 que dans l'échantillon Al_PEO35. Cette mesure qualitative nous permet d'affirmer que la proportion de phase α est plus importante dans l'échantillon 14Al₂O₃_PEO35. Cette augmentation se fait au détriment de la phase η . Il est aussi à noter qu'une partie de cette augmentation est évidemment due à la présence, avant traitement PEO, de phases α dans la couche projetée à froid. Toutefois, les particules de corindon ne semblent pas pouvoir expliquer à elles seules cet écart. Cette observation, de la favorisation de la production de phase α a d'ailleurs été faite par Tazegul et al. [TAZ2014]. L'explication donnée par ces auteurs est liée au comportement résistif élevé de la phase α . Lors des traitements PEO, des montées de température locales favorisaient la production de phase α . Des analyses ont aussi été effectuées par spectroscopie Raman mais les résultats n'ont pas été concluants.

4. Le comportement en usure des revêtements cold spray et duplex

Nous avons réussi à obtenir des échantillons présentant une couche d'oxyde épaisse sur l'ensemble de la surface traitée. Nous avons vu que ces revêtements contenaient une certaine proportion de corindon, ajouté lors du traitement cold spray et produite lors du traitement PEO. Nous allons à présent observer le comportement à l'usure de nos différents revêtements. L'oxyde d'aluminium et notamment α -Al₂O₃ est un oxyde reconnu pour présenter un bon comportement à l'usure [SHA2021].

4.1. L'usure des revêtements cold spray

Dans un premier temps, observons le comportement de nos revêtements cold spray avec et sans renfort céramique sans que ceux-ci n'aient été traités par PEO. Dans cette étude, un test de frottement à sec a été mené de manière linéaire (de manière à évacuer les débris en bout de trace) avec comme deuxième corps une bille de corindon. Dans le cas des tests sur les revêtements cold spray sans PEO, les paramètres sont : une force normale de 1 N, une distance de frottement de 10 m, une vitesse de 20 mm/s et une longueur de trace de 10 mm. Pour ces tests, deux échantillons, avec 14% vol. de corindon et sans corindon, ont été utilisés. Les coefficients de frottements moyens mesurés sont présentés à la figure 23 en fonction de la distance de frottement. On observe d'importantes fluctuations des valeurs moyennes des coefficients de frottement mesurés. En effet, les variations vont de 0,6 à 1,3 pour l'échantillon sans céramique alors qu'elles vont de 0,6 à 1 pour l'échantillon avec céramique. La figure 24, présente, pour ces deux échantillons, les traces d'usure observées en surfométrie optique avec reconstitution numérique de la surface en trois dimensions et au MEB, en mode SE pour le contraste topographique. L'observation de la reconstruction en trois dimensions (partie haute de la figure) montre qu'ils présentent une usure importante.

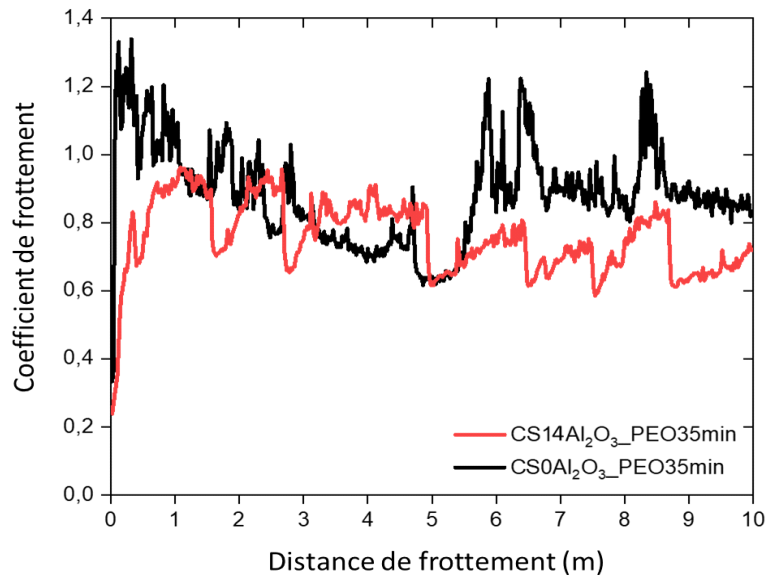


Figure 23 : Evolution des coefficients de frottement moyen en fonction de la distance de frottement lors de tests d'usure à sec pour les échantillons Al et 14Al₂O₃ soumis à une force normale de 1 N

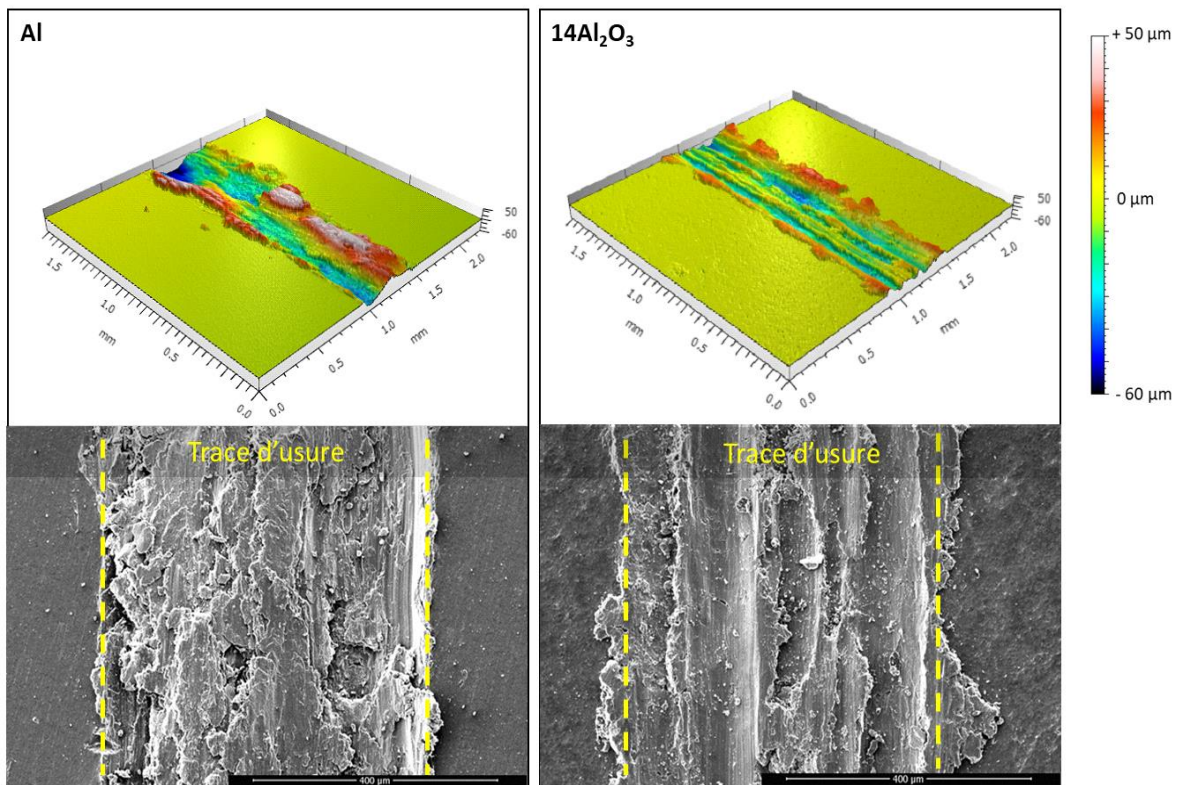


Figure 24 : Observations de la surface de la trace d'usure par reconstruction en 3D d'analyses surfométriques et au MEB en mode SE des échantillons Al et 14Al₂O₃

Les traces d'usure présentent à la fois un arrachement de matière en profondeur mais aussi l'adhésion d'une partie de la matière arrachée en surface. Il est connu que les mécanismes régissant l'usure sur de l'aluminium sont principalement de type adhésif, ce qui est très nettement observable sur l'échantillon Al sans céramique ajouté (à gauche). Dans le cas où de la céramique est ajoutée dans le revêtement, on constate que l'aspect général de la trace

d'usure est modifié, en particulier sur les micrographies de surface MEB en mode SE. On observe toujours ce double mécanisme, avec de l'arrachement de matière mais avec une adhérence moins prononcée [IRI2009], [SHO2015], [SPE2007]. La forme de la trace évolue avec ce changement de mécanisme. En effet, la trace de l'échantillon contenant 14 % vol. de corindon présente des lignes parallèles au sens de déplacement de la bille en surface [SPE2009], [SHO2015]. Concernant le taux d'usure, celui-ci est de $7 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ sans ajout de céramique et de $4,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ avec ajout de céramiques. L'ajout de céramiques par projection diminue le taux d'usure et semble bénéfique sur les résultats en usure. En effet, le coefficient de frottement, bien que présentant toujours de fortes fluctuations, est diminué comme cela est aussi le cas du taux d'usure. Les particules jouent le rôle de lubrifiants solides.

4.2. L'usure des revêtements duplex

4.2.1. Comportement général des revêtements

Nous allons maintenant nous intéresser au comportement des échantillons duplex (soumis au traitement PEO pendant 35 min avec les échantillons Al_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35). Etant donné le changement de nature des surfaces (oxydation), les paramètres des tests ont été adaptés : la force normale appliquée est de 7 N (alors qu'elle était de 1 N auparavant) et la distance de frottement est de 50 m (alors qu'elle n'était que de 10 m auparavant). Les autres paramètres sont inchangés. La figure 25 présente l'évolution des coefficients de frottement moyens en fonction de la distance de frottement pour ces deux échantillons. La première observation que l'on peut faire est que ces coefficients sont relativement homogènes sur l'ensemble de la distance de frottement. L'échantillon Al_PEO35 présente un coefficient de frottement légèrement décroissant (allant de 0,78 à 0,66). L'échantillon 14Al₂O₃_PEO35 présente lui, une décroissance plus faible (allant de 0,69 à 0,64). Il a aussi une valeur plus faible du coefficient de frottement sur l'ensemble du test. En fin de test, les coefficients de frottement sont relativement similaires. Si l'on compare ces résultats avec ceux avant le traitement PEO, on peut constater que le traitement PEO a permis une réduction et une homogénéisation des coefficients de frottement mesurés.

4.2.1.1. Etude de la trace d'usure des revêtements

A présent, observons la trace d'usure sur la figure 26. Comme précédemment, les observations sont faites par surfométrie optique puis reconstruite en trois dimensions numériquement ainsi que par des observations MEB en mode SE. Dans un premier temps, concentrons-nous sur la reconstruction en trois dimensions. Les deux échantillons sont relativement similaires au niveau de l'aspect de la trace d'usure malgré des irrégularités plus

importantes dans le fond de la trace d'usure dans le cas de l'échantillon Al_PEO35. Les observations au MEB en mode SE présentent deux traces relativement similaires en termes de largeur et d'aspect. Celles-ci sont homogènes, contrairement à ce que nous avons observé sur les couches cold spray.

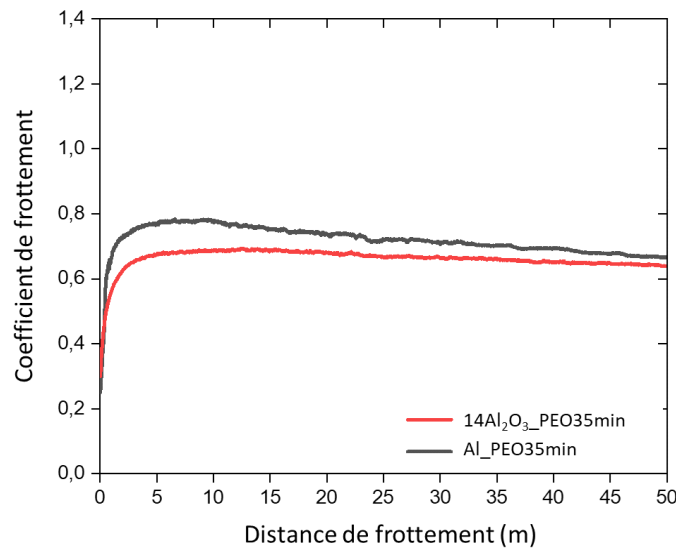


Figure 25 : Evolution des coefficients de frottement moyens lors du test d'usure à sec pour les échantillons Al_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35 soumis à une force normale de 7 N

A noter que les particules blanches sur l'échantillon 14Al₂O₃_PEO35 sont des débris ; ceux-ci étant aussi présents sur l'échantillon sans céramique, mais en moins grande quantité. Si l'on compare les taux d'usure, celui-ci est de $2,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ pour l'échantillon Al_PEO35 et de $3,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ } \mu\text{m}^3/(\text{Nm})$ pour l'échantillon 14Al₂O₃_PEO35. Ces taux d'usures sont similaires à l'erreur près. L'utilisation d'un traitement duplex combinant projection à froid et PEO permet une nette amélioration du comportement à l'usure comme le rapporte la littérature, que ce soit au niveau du coefficient de frottement ou du taux d'usure [RAO2021], [SHA2021]. L'ajout de céramique par projection ne semble quant à lui pas apporter une amélioration significative du comportement à l'usure. Le taux d'usure est similaire à l'erreur près, l'aspect de la trace l'est aussi, seul le coefficient de frottement est légèrement amélioré. Nous pouvons dire que nos traitements duplex présentent un bon comportement au test d'usure appliqué. La figure 26 montre, principalement sur les observations au MEB (en bas), une non-uniformité du fond de la trace d'usure. Nous allons à présent observer plus en détails le fond des traces d'usure avec la figure 27 en se concentrant sur l'échantillon Al_PEO35. Comme le présente la figure 27, le fond de la trace d'usure présente une forte fissuration, présente sur l'ensemble de la trace. Un tel aspect du fond de la trace d'usure a été observé Zhang et al. [ZHA2021] sur des échantillons PEO. La trace a une morphologie en écailles, ce qui est associé à de la fatigue lors du test [HAS2023]. De plus, on peut observer que localement la trace d'usure présente des détachements de matière.

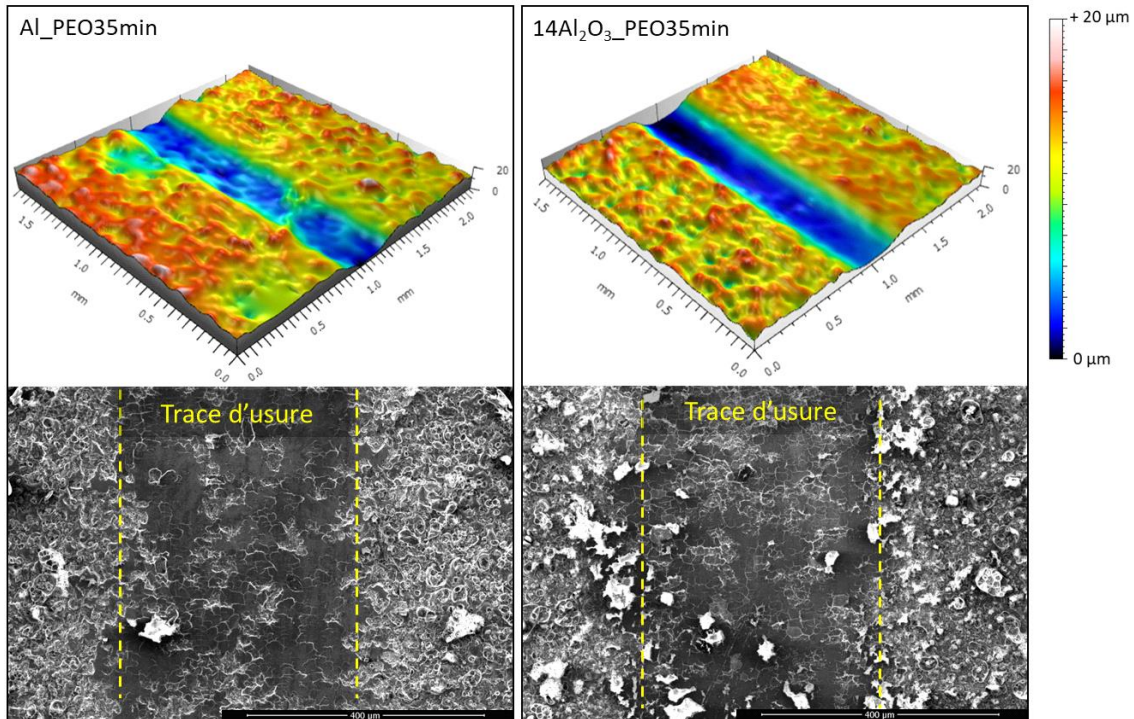


Figure 26 : observations de la surface de la trace d'usure par reconstruction en 3 D d'analyses surfométriques et en mode SE des échantillons Al_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35 après usure

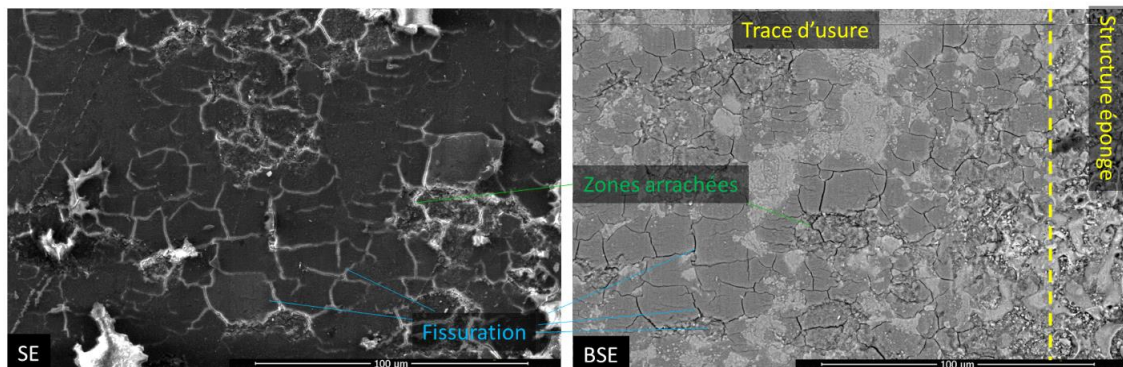


Figure 27 : Micrographies électroniques de surface de la trace d'usure de l'échantillon Al_PEO35 observées en mode SE (gauche) et BSE (à droite)

Un second point observable dans cette trace d'usure concerne la composition du fond de celle-ci (observation en mode BSE sur la figure 27) est présenté plus en détails sur la figure 28. Cette figure présente, en plus, une analyse chimique du fond de la trace d'usure mettant en évidence des hétérogénéités de composition. En effet, la trace d'usure n'est pas composée que de Al₂O₃ mais on note aussi la présence d'oxydes avec des éléments du bain électrolytique. Nous rappelons ici que ces tests ont été effectués sur des échantillons ayant atteint le régime soft. La couche de surface a donc une structure en éponge composée en partie des éléments du bain oxydé. La différence de contraste visible sur la micrographie BSE de la figure 28 est due à cette différence de composition. Les régions les plus claires présentent principalement de l'aluminium et de l'oxygène et sont donc très probablement des régions contenant presque exclusivement Al₂O₃. Les régions sombres présentent elles, une

forte teneur en éléments du bain (Si, Ca, Na, K) et sont donc très probablement composées d'oxydes des éléments du bain. Les régions claires ne présentent pas, ou très peu, de fissuration, alors que les régions plus sombres concentrent la quasi-totalité de la fissuration. Cette fissuration est aussi bien présente à l'interface entre les différentes régions claires et sombres. Ces régions sombres présentent une moins bonne résistance à l'usure en comparaison avec les régions claires.

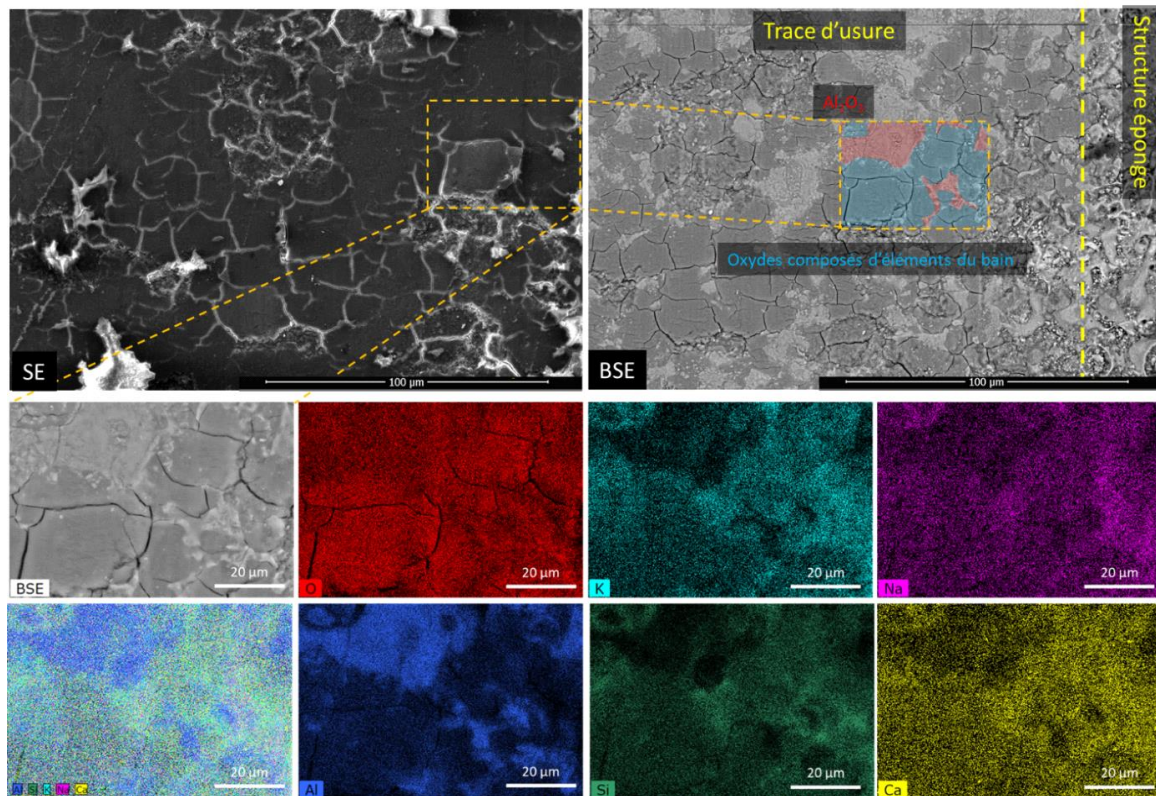


Figure 28 : Micrographies électronique de la surface de la trace d'usure de l'échantillon Al_PEO35 observées en mode SE (gauche) et BSE (droite) ainsi que des cartographies d'analyse EDX de la surface

Ces différentes observations nous indiquent que le test de frottement effectué ne semble pas avoir atteint le cœur de la couche PEO ; la trace d'usure se trouve dans la partie supérieure (la couche éponge) de la couche PEO. Pour vérifier cela, intéressons-nous à une coupe transverse de cet échantillon afin d'observer précisément à quel niveau se trouve le fond de la trace d'usure dans la couche PEO. Des cartographies en éléments chimiques (EDX) ont été effectuées sur une coupe transverse de la trace d'usure observée au MEB. Le bord de la trace d'usure est présenté sur la figure 29. Les cartographies présentées sur la figure 29 mettent en avant les deux principales zones composant la couche PEO. La micrographie présentée se trouve dans la trace d'usure, avec à gauche le bord de celle-ci. Plus on s'approche du bord de la trace, plus nous allons sur la gauche de la micrographie, plus cette couche de surface, couche éponge, est épaisse. Cela nous permet donc de voir que cette couche éponge, sur le bord de la trace d'usure, est bien présente avec l'aide de l'analyse en éléments chimiques et

au traçage des éléments du bain ici présentés. Quand on s'éloigne du bord de la trace, cette couche éponge diminue en épaisseur. Cette figure ne présente que le bord de la trace d'usure et non le centre qui lui est présenté en figure 30.

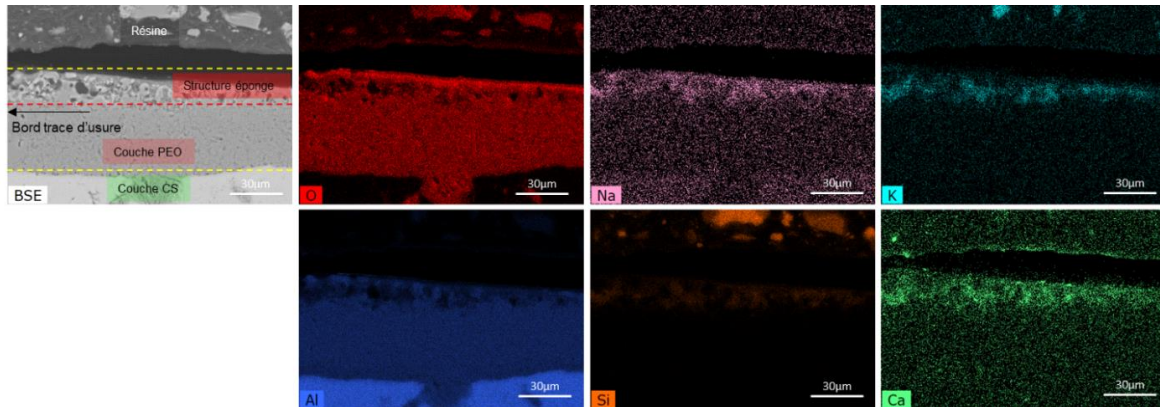


Figure 29 : Cartographie EDX du bord de la trace d'usure observé au MEB en coupe transverse de l'échantillon Al_PEO35

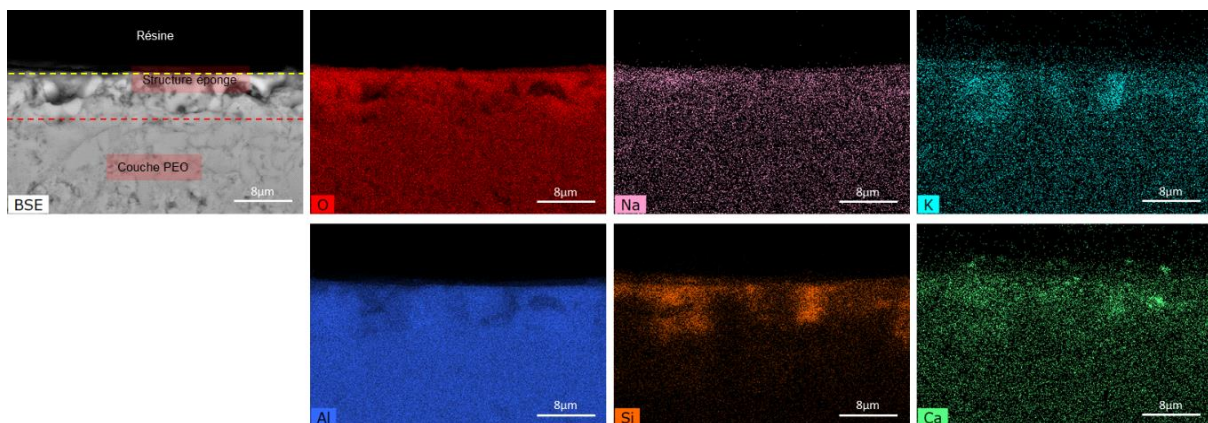


Figure 30 : Cartographie EDX du centre de la trace d'usure observée au MEB en coupe transverse de l'échantillon Al_PEO35

La figure 30 reprend le même principe que la figure 29 mais cette fois au centre de la trace d'usure. Les cartographies en éléments indiquent que, même au centre de la trace, qui est la partie la plus en profondeur dans la couche PEO de la trace d'usure, les éléments du bain sont toujours présents. La trace d'usure se situe donc dans la couche éponge de surface. Il est important de noter que l'échelle est différente entre les figures 29 et 30.

Les différentes observations et les résultats d'usure présentés ici correspondent à ceux d'une couche PEO, mais plus précisément aux caractéristiques de la couche éponge d'une couche PEO en régime soft qui n'est pas seulement composée d' Al_2O_3 . Malgré sa composition, et sa structure, cette couche donne de bons résultats en usure par frottement à sec. Les conditions des tests d'usure n'ont pas permis d'atteindre le cœur de la couche PEO qui présente une forte concentration de Al_2O_3 et qui devrait théoriquement présenter un meilleur comportement à l'usure. D'après ces résultats, nous pouvons penser que les paramètres du test d'usure ne

sont pas assez sélectifs pour atteindre les limites de nos échantillons. C'est ce que nous allons essayer d'observer dans la suite de ce chapitre.

4.2.2. Impact de l'épaisseur de la couche cold spray sur le comportement en usure des traitements duplex

4.2.2.1. Comportement général

Les échantillons duplex présentés précédemment ont montré un bon comportement en usure. En effet, seule l'extrême surface de la couche d'oxyde a été usée. Ces tests se sont déroulés sur des échantillons présentant, avant le test, un revêtement duplex sur l'ensemble de l'échantillon, sans fissuration ni délamination. Nous avons vu que certaines couches duplex présentent des fragilités quand l'épaisseur du traitement PEO est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du revêtement cold spray. Nous nous posons la question de savoir quel est le comportement en usure de ces couches présentant des défauts. Pour répondre à cette question, intéressons-nous à l'échantillon 5Al₂O₃_PEO35. Une coupe transverse de cet échantillon observée au MEB en mode BSE est présentée sur la figure 31 (gauche). Cet échantillon montre une couche d'oxyde homogène sur l'ensemble de la micrographie. La surface de l'échantillon présente une structure éponge signe du passage en régime soft. Toutefois, cet échantillon présente dans son revêtement duplex de la fissuration interne à la couche d'oxyde ainsi que de la fissuration avec le substrat suivant l'interface. Nous pouvons aussi voir que l'épaisseur de revêtement non converti en oxyde est, localement de quelques microns d'épaisseur et est globalement très fine.

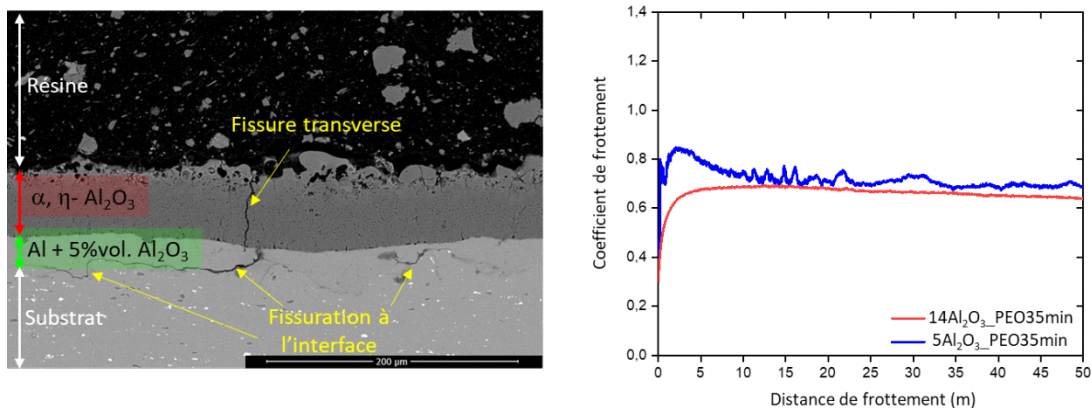


Figure 31 : Coupe transverse observée au MEB de l'échantillon 5Al₂O₃_PEO35 avant le test d'usure ainsi que l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de frottement pour les échantillons 5Al₂O₃_PEO35 et 14Al₂O₃_PEO35

Le graphique de la figure 31 (partie droite) montre l'évolution des coefficients de frottement moyens en fonction de la distance de frottement pour les échantillons 5Al₂O₃_PEO35 (bleu) et 14Al₂O₃_PEO35 (rouge). La courbe bleue présente un coefficient de frottement plus important

et moins homogène que la courbe rouge. Si l'on observe le taux d'usure, celui-ci est de $6,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3/(\text{Nm})$ pour l'échantillon $5\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ alors qu'il n'était que de $3,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3/(\text{Nm})$ pour l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$. L'échantillon $5\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ présente une usure plus importante que l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$; ce taux est même doublé dans le cas ici présenté. La qualité du revêtement duplex (fissuration), impacte directement le comportement en usure et ces fissurations sont supposées être dues à la faible épaisseur du revêtement projeté. A présent, observons les traces d'usures des échantillons $5\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ et $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ plus en détails.

4.2.2.2. Aspect de la trace d'usure des échantillons duplex

La figure 32 présente des micrographies MEB de surface en mode BSE des échantillons $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ (à gauche) et $5\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ (à droite) à différents grossissements. Sur chacune des micrographies du haut, la partie droite correspond à la couche éponge non soumise à l'usure et la partie gauche à la trace d'usure. Cette délimitation est indiquée par la ligne en pointillés. Ces deux traces d'usure présentent de la fissuration, ainsi que, comme présenté précédemment, des zones arrachées. L'échantillon $5\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ possède un fond de trace d'usure semblant présenter plus de zones arrachées que l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$. L'échantillon $5\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ présente une usure importante, plus importante que ne le laissent supposer les taux d'usure. Il est fort probable que la fissuration produite lors du traitement duplex ait fragilisée la couche d'oxyde et induit un plus fort arrachement et donc une usure plus importante. La figure 33 présente une micrographie MEB en mode BSE du fond de la trace d'usure en coupe transverse de l'échantillon $5\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$. Différents points remarquables sont observables sur cette figure. Premièrement, la couche en extrême surface présente une porosité importante (les zones sombres) sur le haut de la couche PEO. Ceci est bien plus prononcé que sur le bas de la micrographie ou se situe toujours dans la partie en éponge de la couche PEO. Deuxièmement, une grande quantité de débris est observable en extrême surface (en bleu). Troisièmement, un gradient de nuances de gris est visible au centre de la micrographie. Une analyse chimique de cette zone est présentée sur la figure 34. En observant les cartographies des différents éléments chimiques, on constate que la partie la plus grise est composée d'éléments du bain signe de la présence de la couche à structure éponge de surface. La morphologie, très poreuse et la composition locale nous conforte dans l'idée que le fond de la trace d'usure se trouve dans la structure éponge et pas dans la couche dense. Malgré un taux d'usure important, le fond de la trace d'usure se trouve dans la zone éponge. Si la couche dense est atteinte, cela ne se fait pas sur l'ensemble de la trace mais localement, très probablement dans le fond des zones arrachés. Nous avons vu que l'aspect général du revêtement impacte le comportement en usure et l'aspect de la trace. Toutefois, qu'en est-il du reste de la couche d'oxyde ?

Chapitre III : Les traitements duplex avec projection de corindon

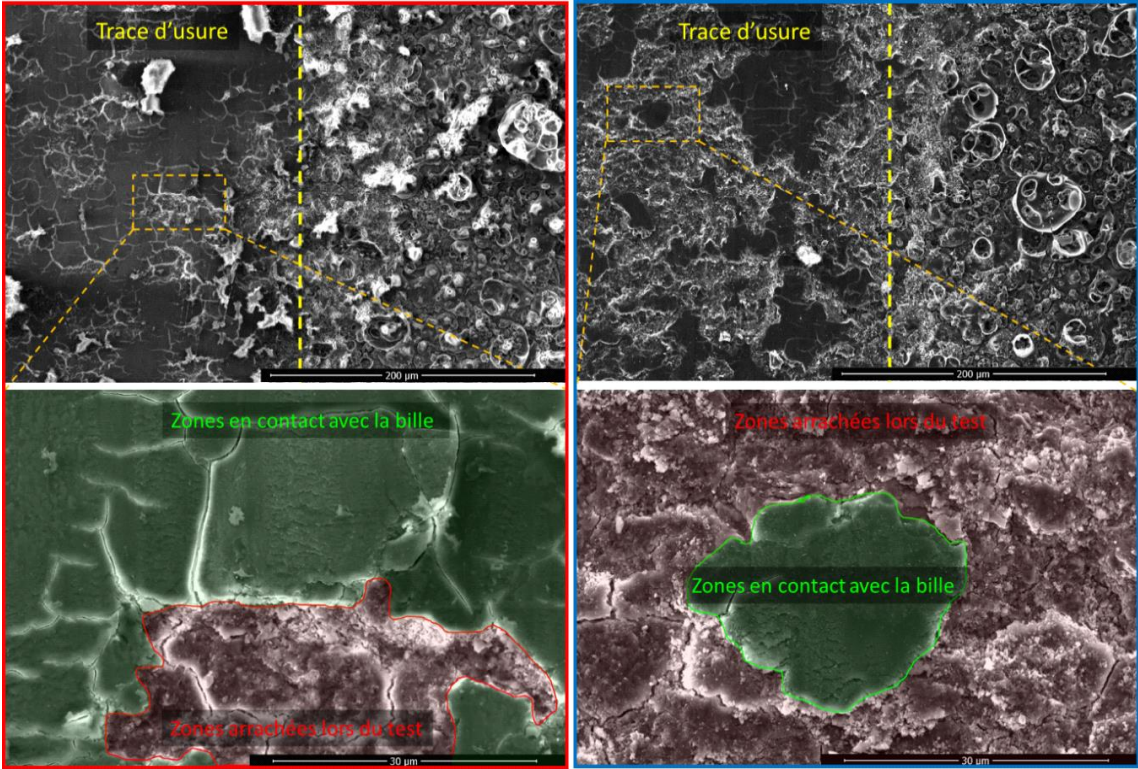


Figure 32 : Micrographies électroniques de surface en mode SE de deux échantillons (gauche : 14Al₂O₃_PEO35 et droite : 5Al₂O₃_PEO35) dans la trace d'usure

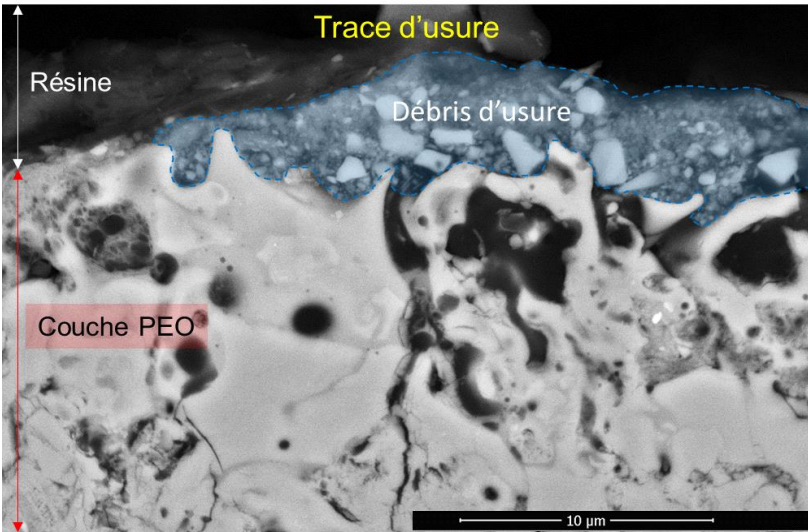


Figure 33 : Micrographie électronique d'une coupe transverse en mode BSE de la trace d'usure sur l'échantillon 5Al₂O₃_PEO35

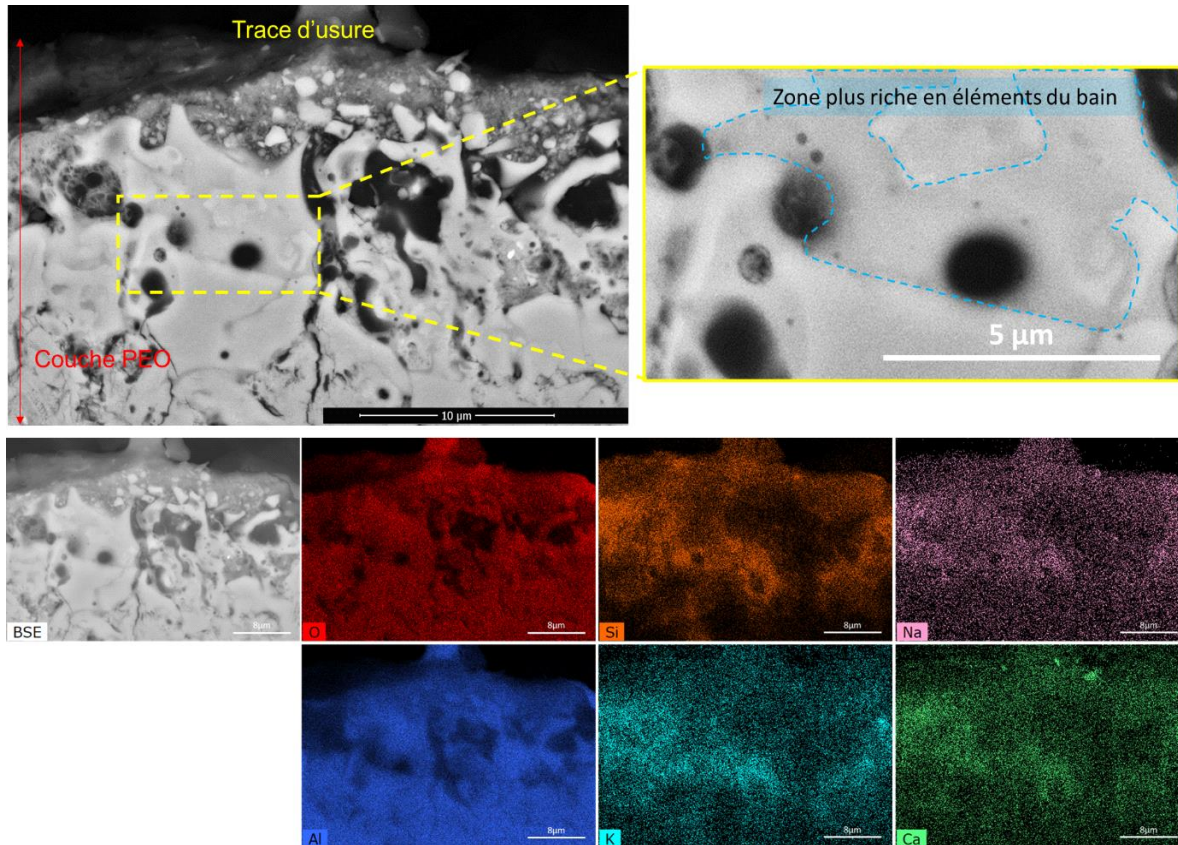


Figure 34 : Coupes transverses observées au MEB en mode BSE et analyses EDX du fond de la trace d'usure de l'échantillon $5Al_2O_3_PEO35$

4.2.2.3. Impact de l'épaisseur de la couche cold spray sur le comportement en usure des échantillons duplex

La figure 35 présente des micrographies MEB de coupes transverses en mode BSE pour deux échantillons, $5Al_2O_3_PEO35$ et Al_PEO35 hors de la trace d'usure (en haut) et à l'endroit de la trace d'usure (en bas). Pour les micrographies au niveau de la trace d'usure, celles-ci présentent quelques différences. Premièrement, la structure éponge de surface n'est plus autant visible dans la trace d'usure, étant en grande partie usée. Deuxièmement, l'interface entre la couche d'oxyde et le reste de la couche cold spray non traitée est marquée, dans le cas de Al_PEO35 , voir présente un décollement pour l'échantillon $5Al_2O_3_PEO35$. Les couches d'oxyde se sont aussi dégradées en profondeur. A premières vues, les couches d'oxydes présentent une fissuration interne plus marquée sous la trace d'usure que hors de la trace d'usure. Il est toutefois important de noter que les micrographies sous la trace d'usure sont faites à plus fort grossissements que celles réalisées hors de la trace. La figure 36 présente des micrographies de coupes transverses de l'échantillon Al_PEO35 sous la trace d'usure et hors de la trace d'usure à plus fort grossissements. Sur cette figure, nous observons plusieurs régions : au milieu de la couche PEO (en haut) et à l'interface avec le reste de la couche projetée non oxydée (en bas). Dans le milieu de la couche PEO, une nette différence

est observée sous la trace d'usure (gauche) et hors de la trace (droite). En effet, hors de la trace, la couche PEO présente quelques défauts typiques du procédé PEO et de la morphologie de la couche d'oxyde produite telles qu'une porosité fine et une légère fissuration. Cette fissuration est largement accentuée sous la trace d'usure ainsi qu'à l'interface avec le reste de la couche cold spray non oxydée. L'échantillon Al_PEO35 a subi des dégradations en profondeur lors du test d'usure même si celles-ci restent moins importantes que celles observées sur l'échantillon 5Al₂O₃_PEO35 présenté à la figure 35.

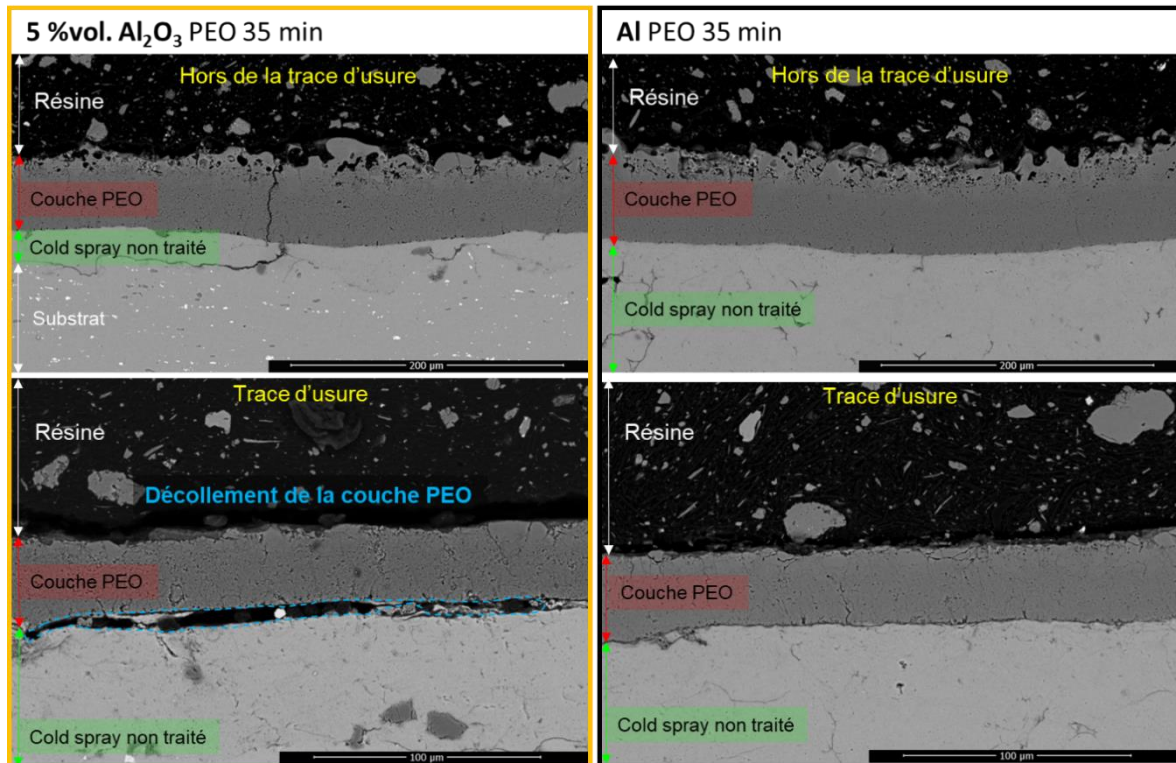


Figure 35 : Coupes transversales observées au MEB en mode BSE des revêtements duplex des échantillons 5Al₂O₃_PEO35 et Al_PEO35 dans et hors de la trace d'usure

Les signes observés sur ces deux échantillons (5Al₂O₃_PEO35 et Al_PEO35) des figures 35 et 36 révèlent de la fatigue [BIK2020], [WOY2023]. Un tel phénomène s'explique par l'action répétée de la sollicitation lors du test d'usure associée au comportement mécanique de la céramique (haute dureté et faible ténacité). Le phénomène de fatigue se manifeste en surface par une morphologie en forme d'écaillage et de l'arrachement. En profondeur, celle-ci s'exprime par de la fissuration interne. Sur la région encore plus sensible qu'est l'interface, la fatigue se manifeste par du décollement ou de la fissuration de la couche d'interface. Sur un échantillon présentant déjà de la fissuration et de la délamination, la fatigue amplifie ces phénomènes. Cela se traduit donc par une dégradation plus importante dans la couche d'oxyde.

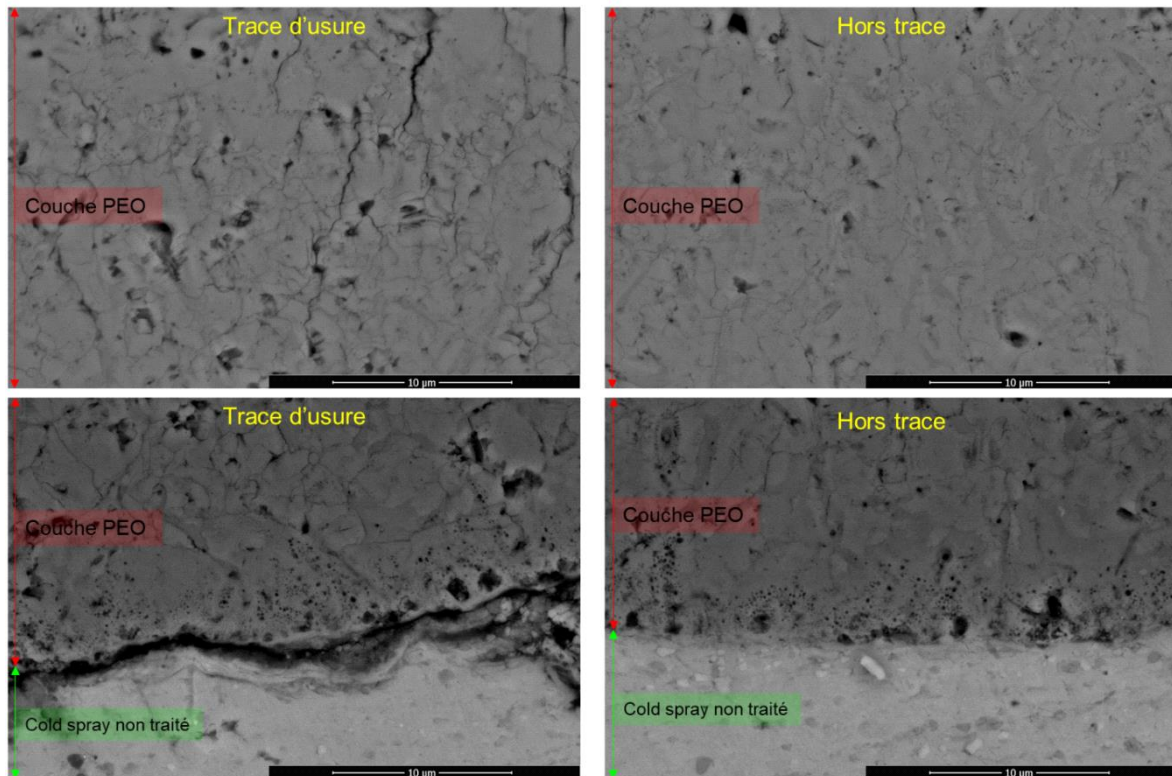


Figure 36 : Coupes transverses observées au MEB en mode BSE au milieu de la couche PEO (haut) et au voisinage des interfaces entre la couche PEO et le reste de la couche cold spray non traitée sous et hors de la trace d'usure de l'échantillon Al_PEO35

L'ensemble des échantillons soumis à ces tests d'usure a résisté, par cela nous entendons qu'aucune cassure majeure, délamination complète du revêtement ou usure complète de la couche d'oxyde n'ont été observées ou ont nécessité l'arrêt du test. Il est toutefois important d'indiquer que plusieurs forces normales ont été testées lors de la mise en place du test. Lors de l'augmentation de cette force normale, aux alentours de 10 N, avec conservation des autres paramètres, la couche PEO a été complètement usée et l'aluminium sous forme métallique a été atteint. Ces différents résultats nous permettent de dire que ces revêtements admettent une limite ; une contrainte maximale à exercer sur leurs surfaces afin d'éviter la dégradation complète de la couche duplex. Toutefois, en dessous de cette limite, le revêtement présente un bon comportement.

A présent, après avoir étudié le comportement en usure et l'impact de la qualité du revêtement duplex sur les résultats d'usure, intéressons-nous au procédé en lui-même et aux différences entre le régime d'arc et le régime soft au niveau de la morphologie des échantillons produits dans chacun des deux régimes.

5. Comportement selon le régime électrique des traitements duplex sur des AMMC projetés

5.1. Les différents régimes de traitements PEO

Dans cette partie, nous allons faire varier le temps de traitement PEO. Pour cela, nous allons considérer deux échantillons : $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ et $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$ de même composition mais traités respectivement 35 et 20 min dans les mêmes conditions que précédemment. L'évolution des tensions anodiques de ces deux échantillons est présentée en fonction du temps de traitement sur la figure 37.

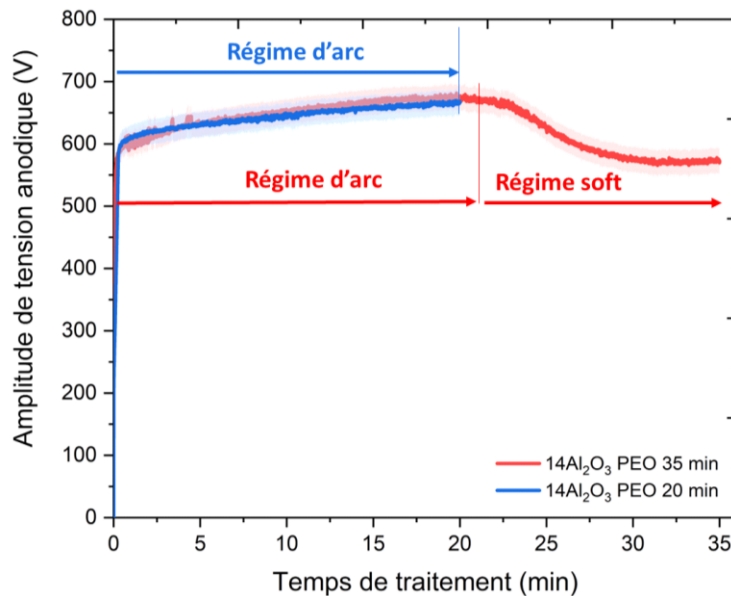


Figure 37 : Evolution des tensions anodiques mesurées en fonction du temps de traitement par PEO pour différents échantillons, $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ et $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$

La courbe bleue est celle de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$ et la rouge, déjà présentée, celle de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$. Pour l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$, le traitement PEO qui ne dure que 20 minutes ne présente pas les caractéristiques électriques d'un passage en régime soft, contrairement à l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$. Nous avons donc ici, un échantillon traité en régime d'arc et un second traité en régime d'arc puis en régime soft. Après cette première observation regardons la structure de ces couches duplex.

5.1.1. Les morphologies des couches duplex d'AMMC en fonction du régime électrique

Dans un premier temps, intéressons-nous à la surface de ces deux échantillons. La figure 38 montre des micrographies électroniques de surface en mode SE et BSE des échantillons $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ et $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$ prises sur les bords des échantillons, dans l'état de traitement le plus avancé.

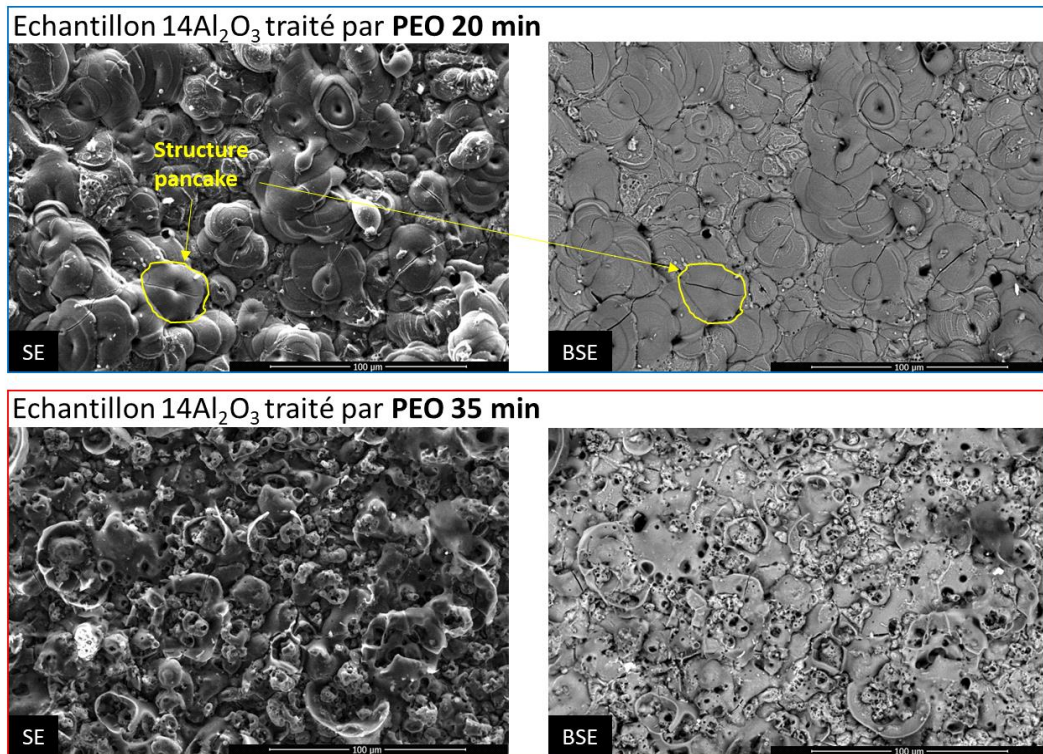


Figure 38 : Micrographies électroniques de surface en mode SE (à gauche) et BSE (à droite) au bord des échantillons $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ et $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$

L'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$ (entouré en bleu) a une structure en pancakes typique du régime d'arc. L'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ présente la structure éponge typique du régime soft. Sur l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$ (entouré en rouge), des zones plus claires sous forme de filaments (en mode BSE) sont observables. Celles-ci se trouvent principalement dans les fissures des pancakes et pourraient indiquer un début de passage local en régime soft. Intéressons-nous à présent aux coupes transverses de ces deux échantillons. Sur la figure 39, les micrographies de coupes transverses en mode BSE entourées de bleu sont celles de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$ (en régime d'arc) et, en rouge, celles de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ (en régime soft). L'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$ présente les pancakes de la couche en plaque vues en coupe transverse sur le haut de la couche PEO. Pour l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$, cet aspect est complètement différent car, ayant été traité en régime soft, il présente une structure éponge. Dans le cas de l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO20$, certaines zones d'intérêt ont été entourées en jaune et/ou indiquées par des flèches. Ces zones d'intérêt présentent une morphologie différente du reste de la couche d'oxyde PEO. Ces zones d'intérêt sont visibles autant dans la couche d'oxyde que sur le front d'oxydation. On retrouve d'ailleurs ces zones d'intérêt sur l'échantillon $14\text{Al}_2\text{O}_3_PEO35$ mais uniquement sur le front d'oxydation, indiquées elles aussi par des flèches jaunes. Ces zones d'intérêt sont en fait des restes de particules de corindon projetées dans le revêtement cold spray. Ces particules sont encore visibles dans l'ensemble de la couche d'oxyde en régime d'arc et uniquement sur le front

d'oxydation en régime soft. Les particules projetées présentent une différence morphologique avec le reste de la couche PEO.

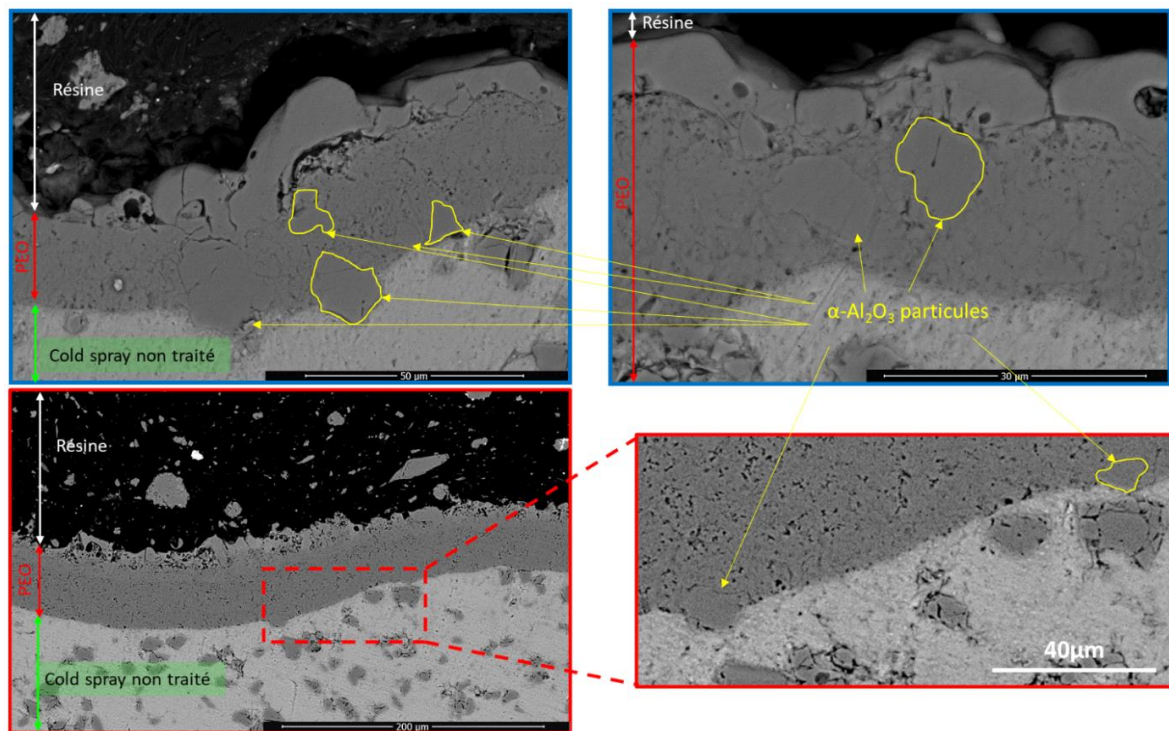


Figure 39 : Coupes transverses observées au MEB en mode BSE à différents grossissements des échantillons $14Al_2O_3_PEO20$ et $14Al_2O_3_PEO35$

L'aluminium oxydé par PEO présente une porosité fine et de la fissuration alors que les particules projetées présentent un aspect globalement lisse et homogène. Il est important de noter que ces particules sont observables car de tailles conséquentes et donc discernables du reste de la couche d'oxyde, en particulier sur le front d'oxydation. Etant de composition chimique similaires à la couche d'oxyde formée par PEO, c'est uniquement par une différence de morphologie qu'il est possible de reconnaître les particules initialement projetées par cold spray. Toutefois, sur l'échantillon $14Al_2O_3_PEO35$, en régime soft, aucune particule n'a été observée dans la couche d'oxyde. Tazegul et al. [TAZ2014] ont également observé du corindon projeté par cold spray dans la couche PEO en régime d'arc. Ils ont noté qu'une interface est visible entre l'aluminium oxydé par le procédé PEO et les particules de corindon déjà présentes dans le revêtement. A présent observons la figure 40 présentant deux micrographies MEB toutes les deux réalisées en mode BSE : l'une de surface et l'autre d'une coupe transversale. Cet échantillon présente une particularité de traitement. Il s'agit d'un des bords de l'échantillon $14Al_2O_3_PEO35$ pour lequel une partie de la surface a été recouverte d'une très fine couche de résine époxy avant le traitement PEO. Par la très faible épaisseur de cette couche de résine, celle-ci a été décollée durant le traitement PEO laissant la surface en contact avec le bain électrolytique et permettant le traitement de cette surface initialement recouverte. Ce

décollement s'étant produit au cours du traitement PEO, le temps de traitement est inconnu, mais il est cependant plus court que celui de la partie gauche de l'échantillon.

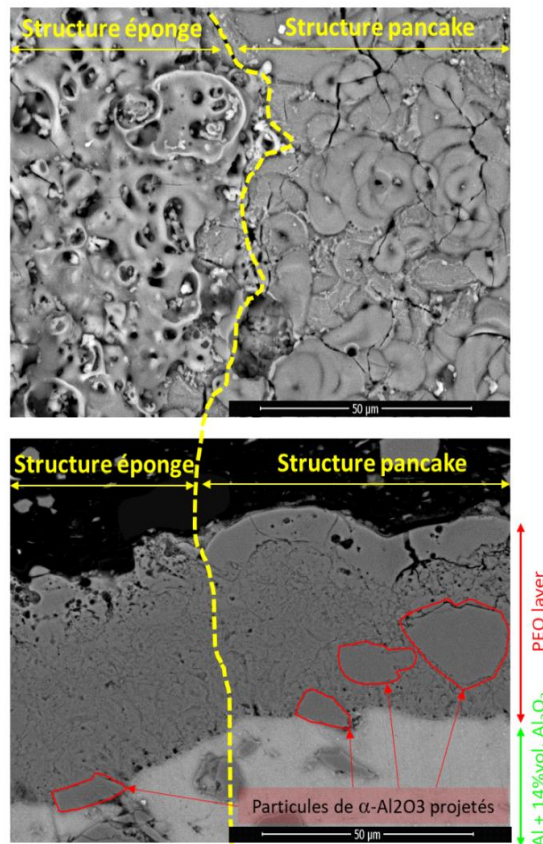


Figure 40 : Micrographies électroniques en surface et en coupe transverse de l'échantillon 14Al₂O₃_PEO35 présentant une partie traitée en régime soft et l'autre en régime d'arc

Cette partie est sur la droite des micrographies. La partie gauche de ces micrographies présente une surface en structure éponge, correspondant à une zone traitée en régime soft. La partie droite présente, quant à elle, une surface en structure pancakes correspondant à une zone traitée en régime d'arc. Cette partie recouverte initialement est donc fortement en retard en comparaison avec le reste de l'échantillon et ne présente pas le même avancement dans le procédé d'oxydation. En plus de la surface, cette distinction est clairement visible en coupe transverse (en bas). En effet, la partie de droite de la micrographie montre des particules de corindon projetées toujours visibles dans la couche d'oxyde, alors que la partie gauche présente seulement une particule sur le front d'oxydation. Cette observation est très nettement visible, des deux côtés de la partie marquée en jaune. La figure 41 présente différentes micrographies en mode BSE pour un autre échantillon traité jusqu'à l'observation d'une décroissance de la tension anodique maximale mesurée. Cet échantillon a commencé la transition vers le régime soft.

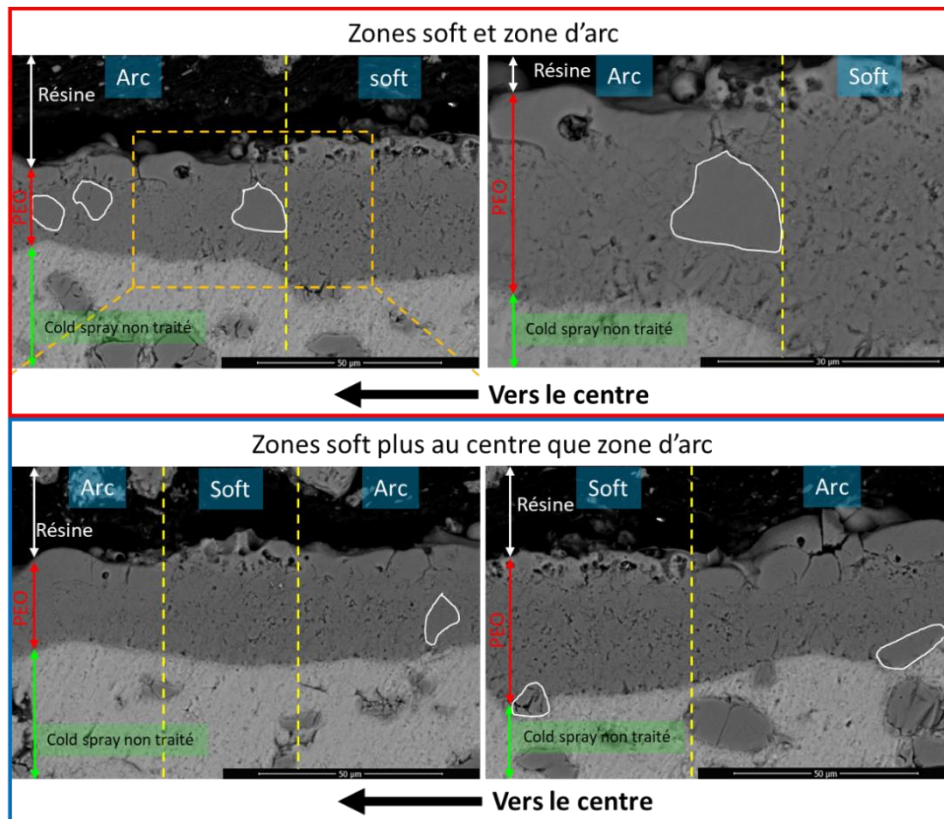


Figure 41 : Coupes transverses observées au MEB en mode BSE d'un échantillon en cours de transition en régime soft ayant une composition de 14 % vol. de corindon dans le revêtement

Cette figure présente deux comportements distincts. La première, illustrée par l'échantillon entouré en rouge, correspond à la séparation entre une zone en régime soft au bord de l'échantillon, connu pour être plus en avance, et une zone toujours en régime d'arc vers le centre. Nous identifions les différents régimes (arc ou soft) par l'observation de la présence ou non de particules de corindon dans la couche d'oxyde ainsi que par l'aspect de la surface. Etant donné que l'échantillon est en cours de passage en régime soft, on voit que la distinction entre les surfaces n'est plus aussi marquée que sur la figure 40. Pour ce qui est du comportement illustré par l'échantillon entouré en bleu, on observe une alternance de zones en régime d'arc et de zones en régime soft avec notamment une zone en régime d'arc située plus vers le bord qu'une zone en régime soft. Etant donné la faible présence de particules projetées, cette distinction ne peut se faire que par la présence de structures éponge ou pancake en surface. Ces observations mettent en avant le fait que la transition vers le régime soft ne se fait pas de manière homogène depuis le bord vers le centre mais que des régions sont favorisées dans ce passage, provoquant une alternance entre des zones présentant encore les caractéristiques du régime d'arc et d'autres présentant déjà celle du régime soft.

5.1.2. Mécanismes du régime d'arc et du régime soft sur des traitements duplex avec projection de AMMC (corindon)

A cause de l'effet de bord, la transition entre le régime d'arc et le régime soft démarre sur le bord de l'échantillon, région la plus « avancée » dans le traitement. Cette transition n'est pas immédiate sur l'ensemble de l'échantillon mais est progressive. Globalement, les particules de corindon projetées ne sont visibles que dans des zones se trouvant en régime d'arc (comme on peut le voir sur les figures 40 ou 41). Selon les différentes observations faites ici, il semblerait que la transformation morphologique des particules de corindon projetées dans le revêtement soit directement liée au passage en régime soft. Les différentes observations que nous avons pu faire avec ces échantillons nous permettent de proposer le mécanisme suivant, présenté sur la figure 42. Ce mécanisme se base sur les modèles proposés dans la littérature et principalement les différents types de décharges mises en évidence [CHE2016], [CHE2014], [CLY2019], [CHE2013], [HUS2010], [HUS2010-2], [HUS2010-3], [TU2017]. Le comportement en régime d'arc, présenté sur la figure 42 a, se base sur le modèle proposé par Hussein et al. [HUS2010], [HUS2010-2], [HUS2010-3]. Ce modèle met en évidence, comme décrit précédemment dans le chapitre 1, l'existence de trois principaux types de décharges : les types A et C, qui sont des décharges entre micropores et fissures dans la partie haute de la couche, proche de la surface, et les décharges de type B qui prennent origine à l'interface entre le métal et l'oxyde (sur le front d'oxydation), qui débouchent en surface en passant à travers la couche d'oxyde et qui sont donc responsables de la morphologie de la couche et de la structure pancake de surface [MAR2013], [MAR2015].

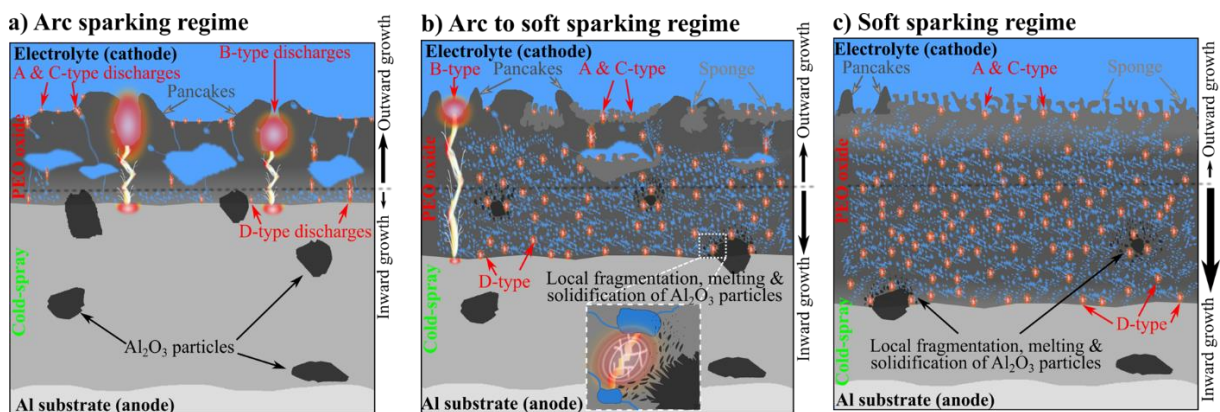


Figure 42 : Schémas de la transformation des particules de corindon projetées avec de l'aluminium en régime d'arc (a) durant la transition entre le régime d'arc et le régime soft (b) et pendant le régime soft

Par leurs tailles et la forte densité de courant requise, ces décharges sont peu nombreuses et peu fréquentes en comparaison avec les décharges de type A et C [TSA2018], [HUS2010]. Ce comportement des décharges de type B fait que les particules de corindon projetées dans les revêtements sont moins sujettes à une transformation morphologique car statistiquement moins touchées par les décharges de type B. De plus, la présence de pores et de défauts dans

la couche d'oxyde PEO en général, permettrait d'obtenir un claquage diélectrique pour des tensions plus faibles [DAS2023], [ZHA2019], [ZHA2020]. Lors du passage en régime soft, présenté sur la figure 42 b, une évolution du comportement des décharges s'effectue. En effet, les décharges de types B sont progressivement remplacées par des micro-décharges plus petites en taille et plus nombreuses se produisant dans la couche d'oxyde interne entre les micro-pores et les défauts [TSA2018], [HUS2010], [HUS2010-2], [HUS2010-3]. Ces décharges internes se nomment décharges de types D selon le modèle de Cheng [CHE2013], [CHE2014], [CHE2016], [CLY2019], [TU2017]. Les décharges de type D se produiraient entre les pores et les fissures présentes dans la couche dense en profondeur et seraient de petite taille ($< 1 \mu\text{m}$ de diamètre moyen) et seraient aussi plus courtes en temps ($< 10 \mu\text{s}$). Ces décharges seraient ici responsables de la croissance de la couche en profondeur qui continue à s'effectuer. Elles pourraient aussi expliquer les changements microstructuraux dans la couche d'oxyde comme la disparition des particules de corindon projetées. Les décharges de type D peuvent être considérées comme des décharges partielles dont nous allons donner les caractéristiques tirées de la littérature.

On considère une décharge partielle comme une décharge électrique qui ne court-circuite que partiellement le diélectrique entre deux conducteurs portés à des potentiels différents [EC2001], [PAR1981]. Selon Kreuger et al. [KRE1989], les décharges internes correspondent à une des 4 catégories suivantes : les décharges internes, les décharges de surface, les décharges couronnes et l'arborescence. Les décharges internes sont très probablement initiées à proximité des particules de corindon projetées et présentes dans la couche PEO. De plus, ces particules sont soumises à de fortes contraintes ($> 1 \text{ GPa}$) lorsqu'un champ électrique est appliqué ou lors d'un claquage diélectrique [CLY2019]. Ces contraintes peuvent aussi résulter de la propagation d'ondes de chocs mais aussi de très forts gradients thermiques [HUS2010]. Ces conditions font que les particules de corindon projetées sont amenées à se fragmenter et à subir une fusion à leur interface directement suivie d'une solidification provoquant un début de transformation morphologique de ces particules. Lors du régime soft, présenté sur la figure 42c, les décharges de type B disparaissent et une grande partie de l'énergie électrique se retrouve disponible pour les décharges partielles de type D. La répétition de ce phénomène de claquage par des décharges de types D plus énergétiques à proximité de ce qu'il reste des particules de corindon projetées provoque une réduction de leurs tailles ainsi qu'à la transformation morphologique complète de ces particules. Ces particules sont donc amenées à se transformer morphologiquement par la répétition et l'intensité renforcée des décharges partielles à proximité. Ce changement dans la morphologie de la couche d'oxyde est donc directement lié au changement de la nature des décharges amenées par le changement de régime et la probable augmentation de la quantité des décharges de type D, des décharges internes.

Les décharges internes sont peu étudiées et nous parlerons ici principalement de décharges dans des gaz lorsque l'espace entre les électrodes est très petit, de l'ordre de quelques micromètres. Dans la plupart des cas, la loi de Paschen, illustrée sur la figure 43 permet de connaître la tension minimale à appliquer pour pouvoir amorcer un plasma dans un gaz avec des conditions de pression et d'espacement entre les électrodes données. On remarque que ces courbes passent par un minimum de tension autour de quelques centaines de volts suivant les gaz.

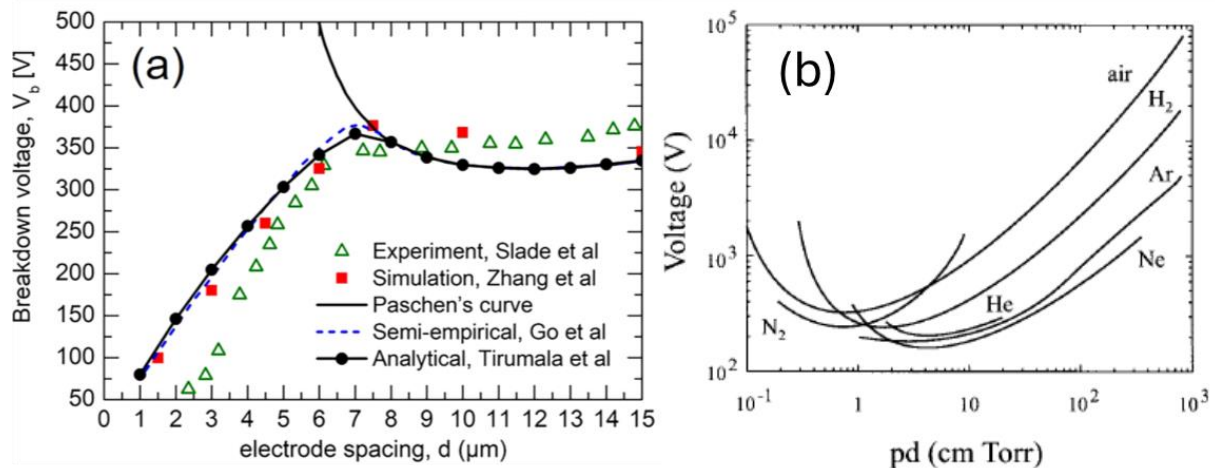


Figure 43 : Représentation de la loi de Paschen montrant l'évolution de la tension de claquage dans l'air en fonction de l'espacement des électrodes (a) [GAR2020] et du produit $p.d$: pression (p) et espacement des électrodes (d) pour différents gaz (b) [FU2023]

Comme le montre la figure 43, une déviation à la loi de Paschen est observée à la pression atmosphérique dans l'air pour des distances entre les électrodes inférieures à 6 μm . Dans ces conditions, la tension d'amorçage du plasma diminue avec la distance entre les électrodes et atteint 100 V pour une distance d de 1 μm . La décharge dite de Townsend ou avalanche de Townsend (TA sur la figure 44) est un processus d'ionisation des gaz dans lequel des électrons libres sont accélérés par un champ électrique, entrent en collision avec des molécules de gaz et libèrent par conséquent des électrons supplémentaires qui vont permettre d'entretenir la décharge. La loi de Paschen repose sur le mécanisme d'émission électronique secondaire (SEE) comme principale source d'électrons. Pour de petites distances inter-électrodes à la pression atmosphérique, le mécanisme TA ne permet plus d'entretenir la décharge et il faut alors invoquer d'autres mécanismes afin d'expliquer l'entretien de la décharge. Des mécanismes comme l'émission thermo-ionique (TE) et l'émission par effet de champ (FG) deviennent alors importants. Cependant, ces mécanismes ne sont pas encore très bien décrits dans la littérature. Les résultats présentés sur la figure 43 ont été obtenus sur des cathodes planes. Il est important de noter que, dans notre cas, les décharges se produisent dans des pores contenant du gaz ainsi que de la fissuration ou des porosités contenant de l'électrolyte.

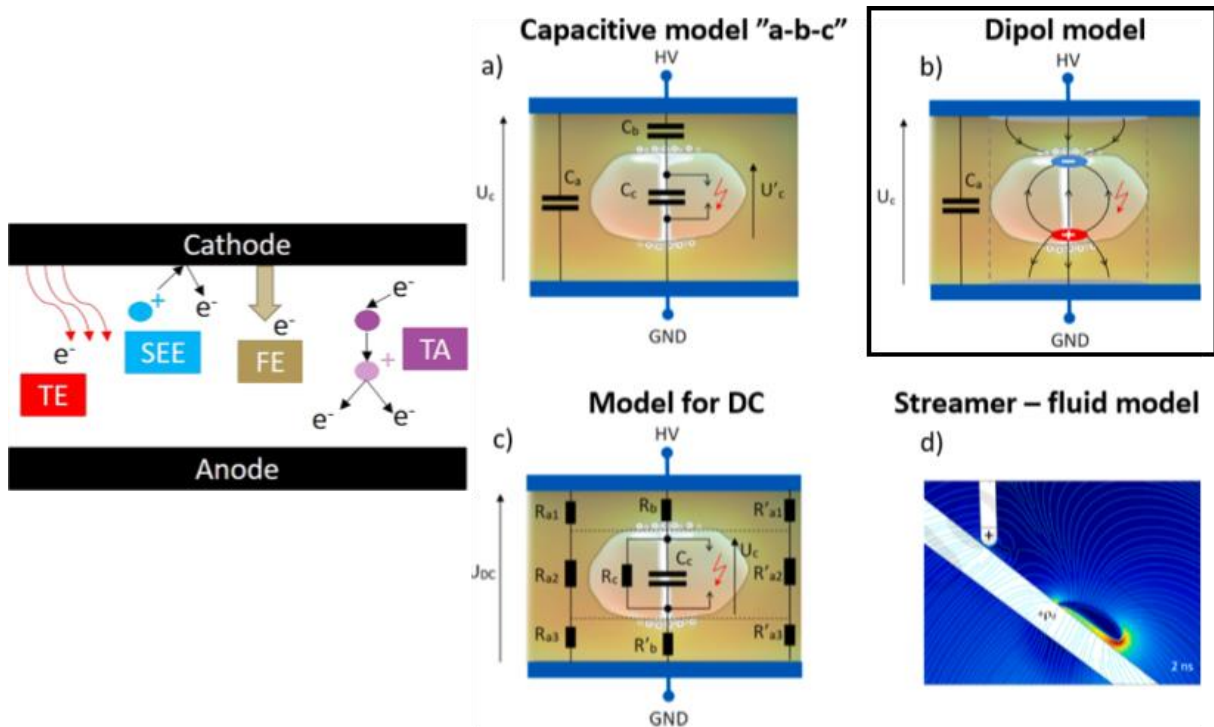


Figure 44 : A gauche, illustration des principaux mécanismes d'entretien d'une décharge électrique : émission thermo-ionique (TE), émission électronique secondaire (SEE), émission par effet de champ (TE) et avalanche de Townsend (TA) [GAR2020]. A droite, illustration des différents modèles permettant de décrire les décharges partielles [FLO2022]

5.1.3. Modèles pour les décharges partielles

Florkowski et al. [FLO2022] distinguent 4 types de modèle pour les décharges partielles. Le plus ancien est communément appelé modèle capacitif « a-b-c » (partie droite de la figure 44 a), qui est connu sous le nom de modèle de Gemant et Philipphoff. Les capacités dans le circuit équivalent représentent les éléments suivants, C_a décrit une région isolante homogène sans décharges, C_b décrit un diélectrique sans décharges mais qui transporte un courant de décharge et C_c décrit un espace vide (inclusion) où les conditions existent pour initier une décharge partielle. Ce modèle ne permet pas de prendre en compte la forme de l'inclusion. Dans les années 1980, Pedersen a introduit un modèle dipolaire (partie droite de la figure 44 b) fondé sur la théorie du champ électrique. La source de la décharge est modélisée par des charges (positives et négatives) issues de l'ionisation dans l'inclusion lors d'une décharge précédente, qui ne sont pas évacuées dans le canal de l'arbre électrique et qui forment un dipôle sous l'action du champ électrique (voir chapitre 4). Le moment dipolaire ainsi formé induit des charges sur les deux électrodes de part et d'autre de l'inclusion. Dans le troisième groupe (modèles de décharges à tension continue, (partie droite de la figure 44 c), la capacité du modèle a, b, c est remplacée par une résistance et une capacité. Le dernier modèle, qui repose sur la physique des plasmas (partie droite de la figure 44 d), a été mis en œuvre dans les simulations des décharges à barrière diélectrique (DBD).

Le modèle dipolaire, encadré sur la figure 44, peut être expliqué de la manière suivante. L'amplitude maximale due au champ électrique externe dans la cavité est E_0 , E_p est le champ électrique interne généré par les charges d'espace dans la cavité. Le champ électrique total E_i de la cavité vaut $E_0 + E_p$. Sur la figure 45A-a, lorsque le champ électrique total E_i dans la cavité atteint le champ électrique de claquage minimum (E_{min}) de la cavité, une décharge se produit. Le champ électrique diminue alors jusqu'à sa valeur résiduelle E_{res} , comme illustré sur la figure 45A-b. L'augmentation des charges résiduelles engendrées par la décharge précédente conduit à une augmentation de E_p . De plus, E_i n'a pas une valeur suffisante pour atteindre E_{min} . Il n'y a plus de décharge. Passons au schéma de la figure 45A-c, qui présente un changement de polarité du champ extérieur E_0 . Si la fréquence de la tension bipolaire est suffisamment élevée, on peut considérer que très peu de charges se recombinent et ainsi l'amplitude et le sens de E_p ne change pas. Le champ électrique total dans la cavité est $E_i = E_0 + E_p$ et en considérant que $E_p = E_0 - E_{res}$, on a $E_i = 2E_0 - E_{res}$. Cette valeur est suffisamment élevée pour enclencher une nouvelle décharge électrique. Ensuite, le champ électrique total dans la cavité retombe à E_{res} et les charges d'espace dans la cavité se déplacent vers la position opposée en raison de l'effet du champ électrique, comme indiqué sur la figure 45A-d. Étant donné que le champ électrique E_p est renforcé, il n'y a plus de décharges. Les variations de tension au cours du temps correspondant à ces situations sont illustrées sur la figure 45B. L'amplitude maximale de la tension ($V_0 + V_p$) à travers la cavité apparaît lors de la montée de tension. La tension à travers la cavité chute ensuite à la valeur de la tension résiduelle (V_{res}). Le même phénomène se produit lorsque la tension négative augmente. Ce schéma correspond au cas (c) de la partie A puis à (d).

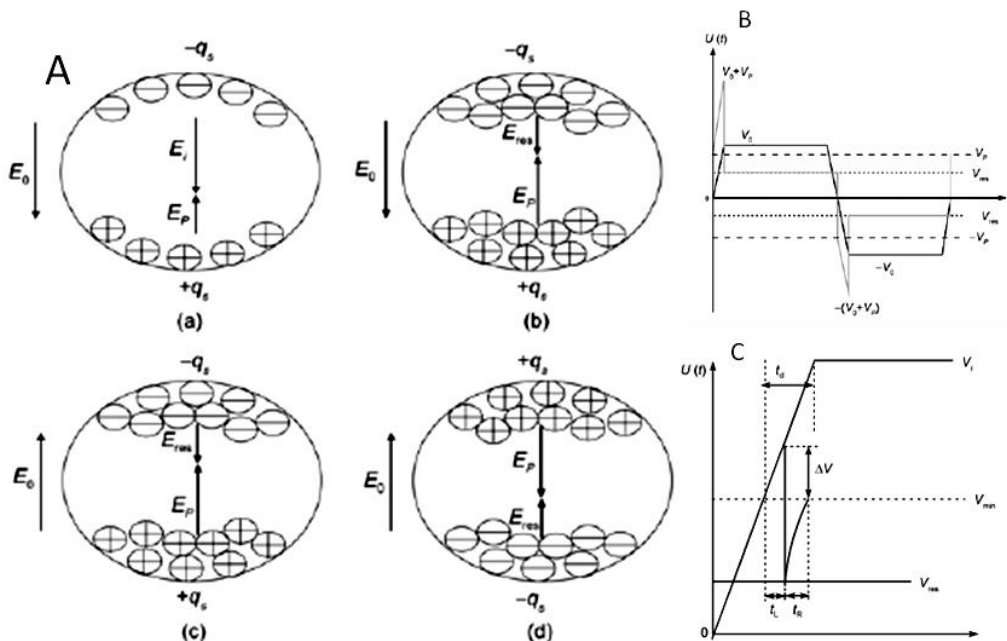


Figure 45 : (A) Illustration de la modification du champ électrique dans une cavité, sous l'action d'une impulsion bipolaire, (B) évolution des différentes tensions aux bornes de la cavité au cours d'un cycle d'impulsions bipolaires (tension appliquée V_0 et (C) évolution de la tension V_i appliquée et de la tension aux bornes de la cavité au cours d'un cycle d'impulsion bipolaire [ZHO2009]

La tension totale dans la cavité doit être supérieure à la tension de claquage minimale V_{\min} . Cependant, un ou des électrons doivent être présents à un endroit approprié dans la cavité pour démarrer le processus d'ionisation. L'apparition de l'électron de départ est déterminée par le temps t_L . Comme cet électron est indispensable à l'établissement d'une décharge, la tension dans la cavité peut dépasser V_{\min} d'une surtension ΔV avant l'amorçage de la décharge (figure 45C). Après une décharge, la tension aux bornes de la cavité chute à la valeur résiduelle V_{res} . Pour la décharge suivante, la tension aux bornes de la cavité doit à nouveau dépasser V_{\min} pendant le temps de récupération t_R . On définit alors $t_d = t_L + t_R$ le temps disponible pour des décharges. On a alors un processus de chargement et de relaxation en exponentiel $(1 - e^{-\frac{t}{\tau_d}})$, avec une constante de temps $\tau_d = (\varepsilon_0 D) / (4\sigma_s)$, où D et σ_s représente respectivement le diamètre des pores et la conductivité de surface de la cavité [ZHO2009].

6. Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé sur le comportement d'échantillons obtenus par projection simple d'aluminium ou projection d'AMMC avec $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dans un premier temps, nous avons mis en évidence l'importance de l'état de surface sur le comportement du procédé PEO et de la réaction des échantillons au traitement d'oxydation. Une variation nette des temps de passage en régime soft est obtenue en fonction de la nature (Al ou AMMC), de la porosité et de la préparation de surface avant le traitement PEO a été mise en évidence.

Le soin à porter à l'obtention de couches cold spray suffisamment épaisses pour accommoder les contraintes et permettre l'obtention d'un revêtement duplex présentant un bon comportement à l'usure a aussi été mis en avant. Si cette étape est réalisée, les traitements duplex d'aluminium et d'AMMC présentent un bon comportement à l'usure, avec un coefficient de frottement homogène et une usure se limitant à la couche de surface à structure en éponge. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux différences entre le régime d'arc et le régime soft, principalement sur les AMMC. Nous avons mis en évidence la différence de comportement importante des particules entre le régime d'arc et le régime soft. Celles-ci subissent, lors du passage en régime soft, une transformation morphologique qui n'est pas observée en régime d'arc, une différence de morphologie entre ces particules et le reste de la couche PEO étant visible. Nous avons proposé un mécanisme de changement de régime lié à un changement de nature des décharges et qui serait à l'origine de cette transformation morphologique avec notamment une augmentation de la quantité et de l'énergie des décharges partielles. Toutefois, ces observations sont limitées par l'utilisation de céramiques $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans une matrice Al qui en s'oxydant se transforme en oxyde d'aluminium.

Chapitre IV : Les traitements duplex avec projection de YSZ et de TiO₂

1. Introduction

Dans ce chapitre, des revêtements de AMMC avec renforts céramiques sont étudiés. Les céramiques utilisées pour les revêtements sont à base de TiO₂ rutil et de la zircone stabilisée à 3% molaire d'oxyde d'Yttrium (YSZ). Dans un premier temps, les couches obtenues par projection CS seront étudiées. Ces échantillons seront ensuite traités par PEO et le comportement des différents régimes (arc et soft) sera observé et analysé. Des études de la micro et nanostructure seront conduites grâce au microscope électronique à transmission (MET). Les différentes microstructures formées seront analysées et, basées sur les différentes observations et la littérature. Pour finir, une proposition de mécanismes de l'impact des particules céramiques sur la production de la couche d'oxyde sera faite.

L'objectif de ce chapitre est d'observer et de comprendre l'impact que peut avoir l'utilisation de différentes céramiques sur le procédé PEO. Les observations et analyses du chapitre 3 ont mis en lumière une différence de comportement électrique, avec ou sans ajout de corindon, ainsi qu'une différence de comportement à l'usure. Cependant, c'est principalement une différence de comportement des particules de corindon dans la couche projetée entre le régime d'arc et le régime soft qui a retenu notre attention. L'idée ici est d'observer l'impact sur le comportement général de la couche avec des particules présentant des propriétés physico chimiques différentes. Nous tenterons de répondre à la question suivante : en quoi la nature de la particule peut-elle impacter l'ensemble de la couche PEO ?

Pour le choix de ces céramiques, il y avait dans un premier temps la volonté d'utiliser des oxydes de métaux de type valves (Al, Ti, Zr, Mg, Ta) présentant un bon comportement en PEO. Le choix s'est porté sur TiO₂ sous forme de rutil et de la zircone stabilisée à hauteur de 3% molaire par Y₂O₃. Cette céramique est dite stabilisée car l'ajout d'oxyde d'yttrium permet la stabilisation de la zircone en une structure métastable (cubique ou quadratique) en fonction de la quantité de stabilisant. Dans le cas présenté ici, la proportion de 3 % molaire de Y₂O₃ permet l'obtention d'une TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal) qui consiste en une structure très majoritairement quadratique [MOU2008]. La phase rutil de TiO₂ est la phase oxydée la plus stable du titane. Cet oxyde possède un gap entre les bandes de valence et de conduction faible, rendant son comportement proche de celui d'un semi-conducteur. De plus, comme cela est présenté au chapitre 2, la poudre projetée présente une proportion importante de phase Magnéli. Cette phase est un sous-oxyde de TiO₂ présentant des propriétés de conductivité électrique importante dues aux lacunes d'oxygène. Cette combinaison peut s'écrire TiO_{2-x} [VAR2023], [BLA2021].

La figure 1 présente les deux grandes familles d'échantillons présentées dans ce chapitre : celle contenant du TiO₂ et celle contenant du YSZ.

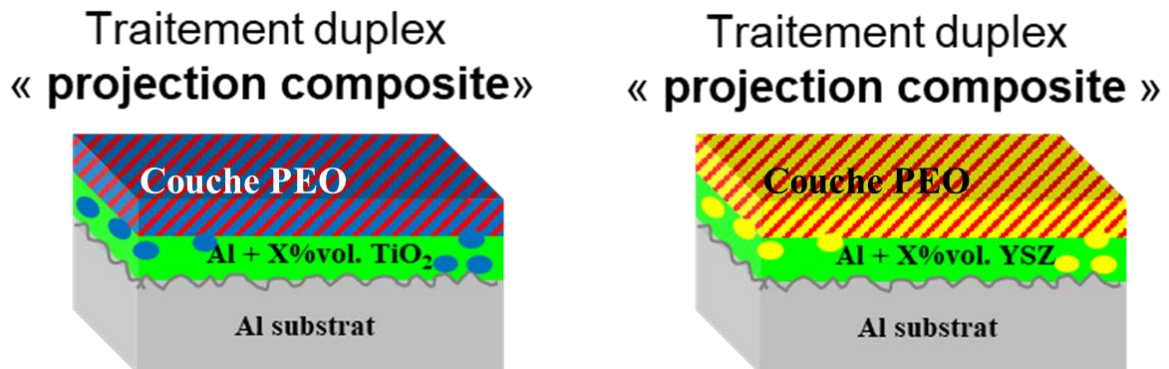


Figure 1 : Schémas des différents traitements duplex présentés dans ce chapitre avec un revêtement de Al et YSZ et un autre de Al et TiO₂ avec une couche de PEO.

Ce chapitre concernera uniquement les revêtements composites obtenus par projection à froid. Le protocole de projection ainsi que de traitement par PEO ont été décrits au chapitre précédent. En cas de différences, celles-ci seront précisées. Les différents échantillons présentés dans ce chapitre sont référencés dans le tableau 1 qui présente, leurs dénominations, les proportions de céramiques après la projection, ainsi que les caractéristiques de traitements PEO et l'épaisseur de la couche PEO.

Tableau 1 : Tableaux des échantillons utilisés dans ce chapitre

Echantillons	Projection		Préparation	Traitement PEO		
	Proportion de céramiques (%vol.)	Epaisseur du revêtement (µm)	Polissage	Temps de traitement (min)	Régime	Epaisseur couche PEO (µm)
14YSZ	14	310 ± 10	X	-	-	-
14TiO ₂	14	350 ± 10	X	-	-	-
14YSZ_PEO18	14	310 ± 10	X	20	arc	49 ± 5
14YSZ_PEO35	14	310 ± 10	X	35	soft	69 ± 5
14TiO ₂ _PEO35_sa	14	350 ± 10	X	35	sans arcs	-
14TiO ₂ _PEO35	14	350 ± 10	X	35	arc	27 ± 5

2. Caractérisations des revêtements obtenus par projection à froid

Les revêtements effectués sont présentés sur la figure 2 en coupe transverse et en observation en mode BSE avec, à gauche, celle au TiO₂ et à droite, celle avec YSZ. Les deux échantillons présentent une épaisseur de revêtement supérieure à celle contenant du corindon afin d'observer le comportement uniquement de la couche projetée sans influence du substrat.

Pour TiO₂, la proportion de céramique dans le revêtement est de 14 % vol. et pour YSZ, elle est aussi de 14 % vol. (avec un mélange de projection 50-50 en volume entre céramiques et aluminium dans les deux cas). Cette proportion dans la couche est similaire à celle obtenue avec le mélange contenant du corindon (chapitre 3). Par la suite, les échantillons seront

nommés 14YSZ et 14 TiO_2 suivant la proportion volumique de céramiques présente dans la couche projetée.

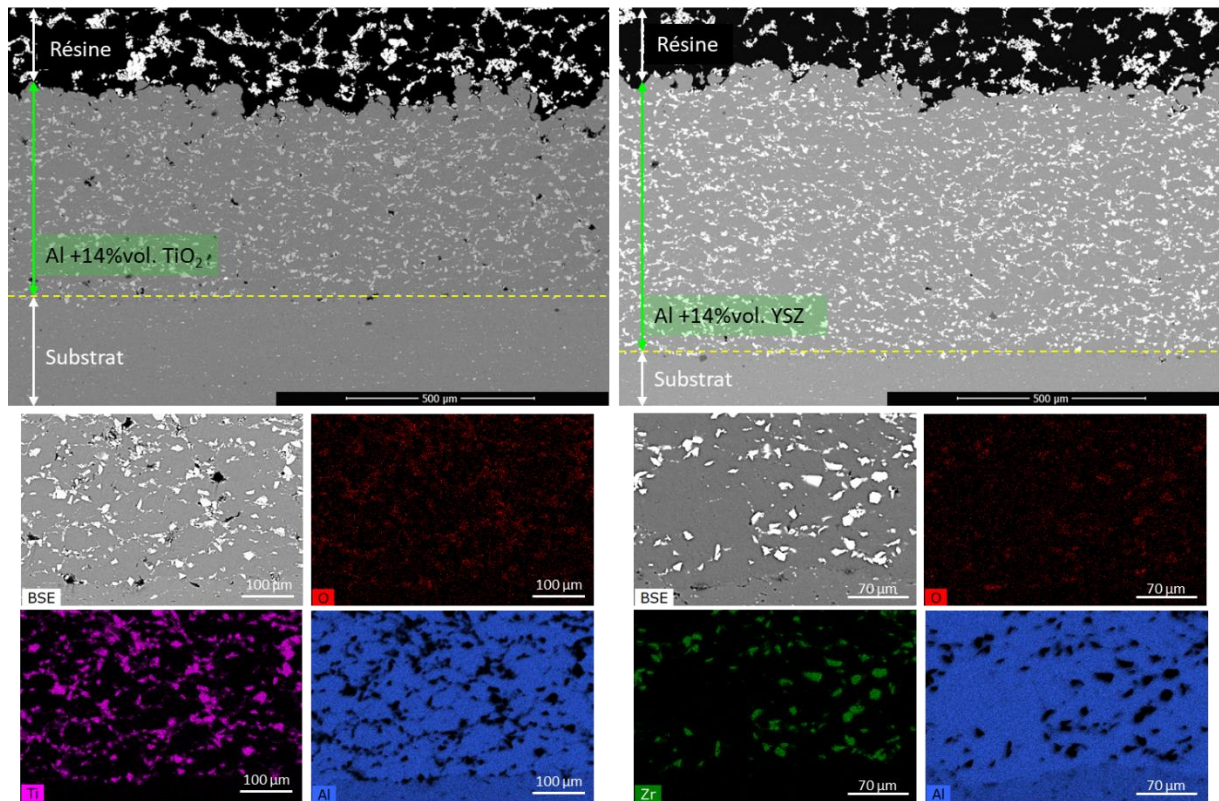


Figure 2 : Micrographies obtenues sur des coupes transversales observées au MEB en mode BSE et cartographies en éléments chimiques pour les échantillons 14YSZ et 14 TiO_2

Ces échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X et les spectres sont présentés sur les figures 3 et 4. Pour l'échantillon 14YSZ, on observe de l'aluminium ainsi que de la zirconite sous forme quadratique (nommé t, tétragonale) correspondant à la phase de la poudre projetée (figure 3). Toutefois, comme présenté un peu plus tôt, cet oxyde de zirconium est stabilisé à l'oxyde d'yttrium à hauteur de 3% molaire. Ce faible pourcentage permet l'obtention théorique d'une structure principalement quadratique et faiblement cubique [MOU2008]. Les pics de diffraction de ces deux phases étant très proches, la largeur des pics de la phase quadratique vient masquer ceux de la phase cubique. La proportion de chacune des deux phases n'est donc pas quantifiable. Le diffractogramme produit à partir de l'échantillon 14 TiO_2 (figure 4) présente de l'aluminium et deux phases d'oxyde de titane : le rutile TiO_2 (nommé r) et une signature de phase Magnéli, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ avec n allant de 4 à 9 (nommé m). [VAR2023]. Ce résultat est en accord avec l'état de la poudre avant projection présentant aussi cette phase Magnéli (présentée au chapitre 2).

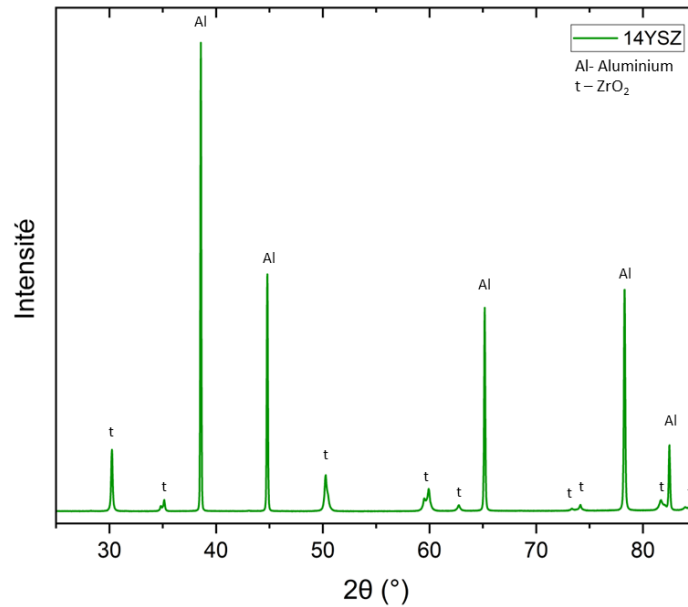


Figure 3 : diffractogramme de l'échantillon 14YSZ

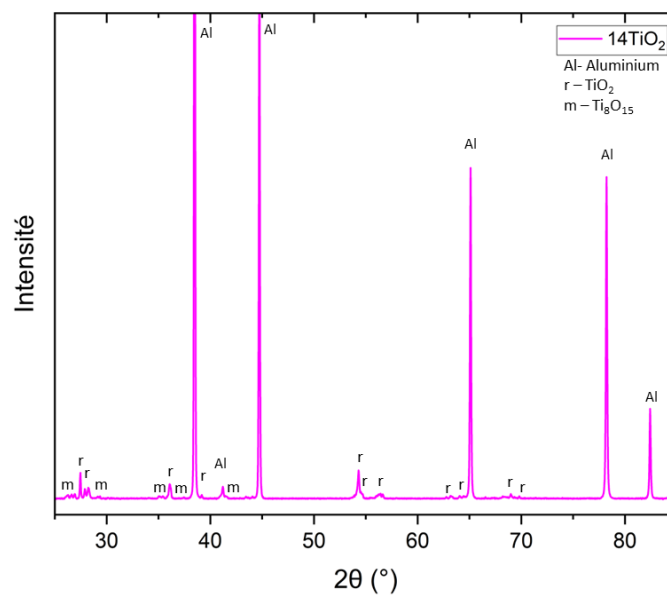


Figure 4 : diffractogramme de l'échantillon 14TiO₂

3. Les traitements PEO

3.1. Le comportement des AMMC avec YSZ en régime d'arc

Ces échantillons, polis en surface sont ensuite traités par PEO suivant le protocole détaillé aux chapitres 2 et 3. L'évolution de la tension, pour 35 minutes de traitement, est présentée sur la figure 5 pour l'échantillon composé de 14%vol. de YSZ. L'enregistrement de l'échantillon contenant du rutile n'a pas été possible à cause de problèmes techniques lors de l'acquisition. Le comportement électrique visible sur la figure 5 est assez similaire à celui observé dans le

chapitre 3 pour les échantillons contenant du corindon. En effet, après un régime d'arc d'une durée d'environ 19 minutes, le système passe en régime soft.

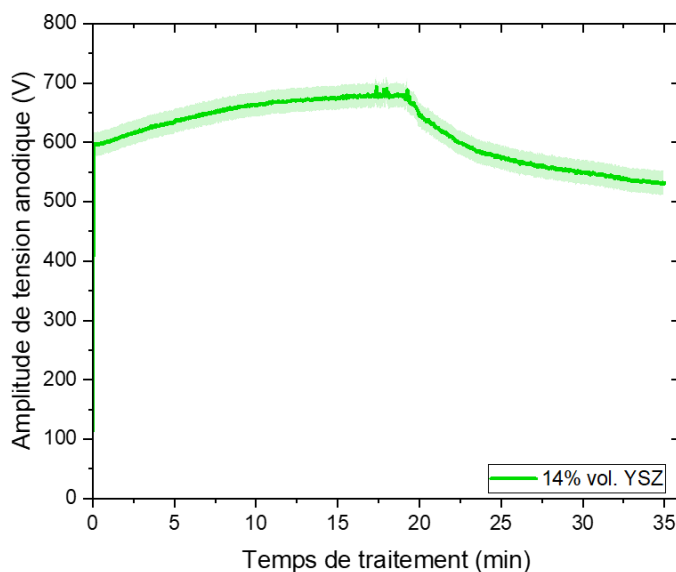


Figure 5 : Evolution de la tension anodique en fonction du temps de traitement PEO pour l'échantillon 14YSZ_PEO35

L'objet de cette partie est de s'intéresser aux propriétés de l'échantillon traité seulement en régime d'arc. Ainsi, la figure 6 présente une coupe transversale d'un échantillon traité pendant 18 minutes (14YSZ_PEO18). La micrographie de gauche présente une partie de la couche PEO avec, sur le dessus, la couche en plaque et plus en profondeur la couche dense. Dans ces deux couches, nous pouvons observer des différences de nuances de gris en observation BSE. Ces différences sont directement liées à la composition locale de la couche d'oxyde avec des régions plus riches en zirconium, d'aspect plus clair et d'autres moins riches de cet élément qui sont donc plus sombres [ZHU2024].

Dans la couche poreuse, certaines zones sont vraiment très claires. La micrographie de droite de la figure 6 en présente une. Il s'agit d'une particule de YSZ, introduite lors de la projection cold spray, et demeurant à présent dans la couche PEO. Sur les micrographies de la figure 7 on observe une certaine similarité morphologique entre les particules projetées ne se trouvant pas dans la couche PEO (en haut sur la figure 7) et celles se trouvant dans la couche PEO (en bas sur la figure 7). Des différences sont toutefois visibles avec la présence de microfissures et de pores dans les particules se trouvant dans la couche PEO. Cependant, le traitement PEO effectué en régime d'arc ne semble pas avoir impacté le cœur de ces particules.

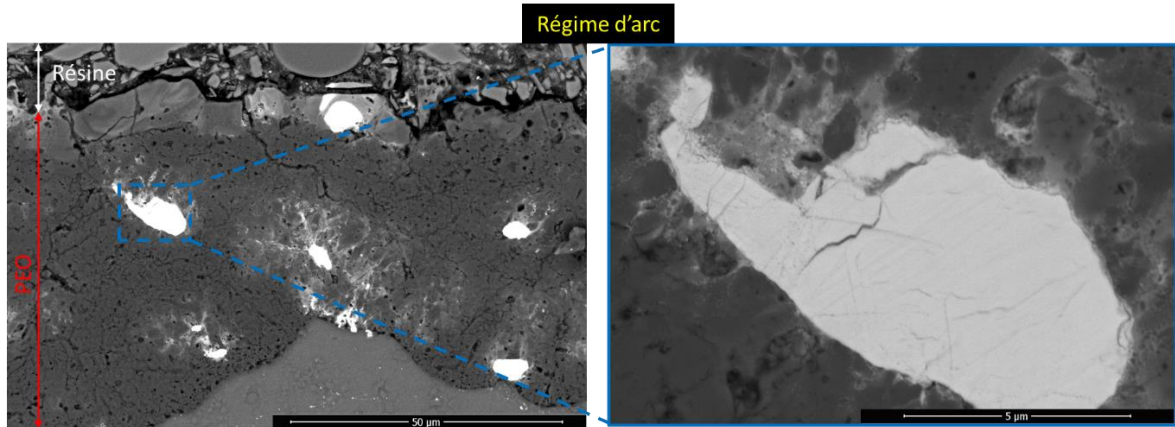


Figure 6 : Micrographies en coupes transverses de l'échantillon 14YSZ_PEO35 traité en régime d'arc en mode BSE à différents grossissements.

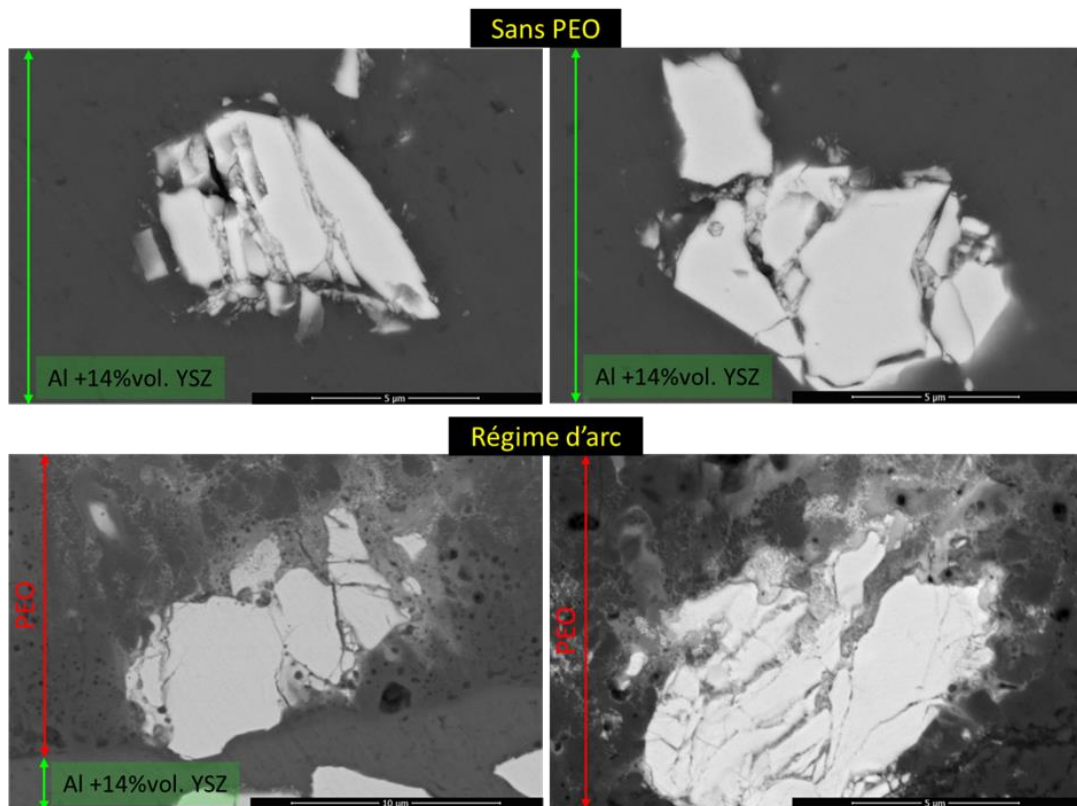


Figure 7 : Micrographies en coupes transverses des particules de YSZ en mode BSE sans traitement PEO (en haut) et traitées en régime d'arc (en bas)

A présent, intéressons-nous aux bords des particules de YSZ. Ceux-ci sont bien moins nets et ne sont pas restés intacts durant le régime d'arc lors du traitement PEO. En effet, on observe à proximité des particules, des domaines blancs grisés (visibles sur les figures 6 et 7). Ces domaines sont observés à proximité des particules YSZ, principalement entre les particules et la surface de l'échantillon. La présence de ces domaines blancs grisés contenant de la zirconie et de l'alumine est le signe que des décharges ont entraîné une fusion partielle du bord des particules. Le processus de fusion et de solidification qui amène à la formation de ces

domaines ne se fait pas de manière homogène sur le dessus des particules. Ces domaines prennent la forme d'une arborescence avec des segments plus ou moins prononcés (par différence de contrastes en BSE) et présents entre la particule et la surface de l'échantillon.

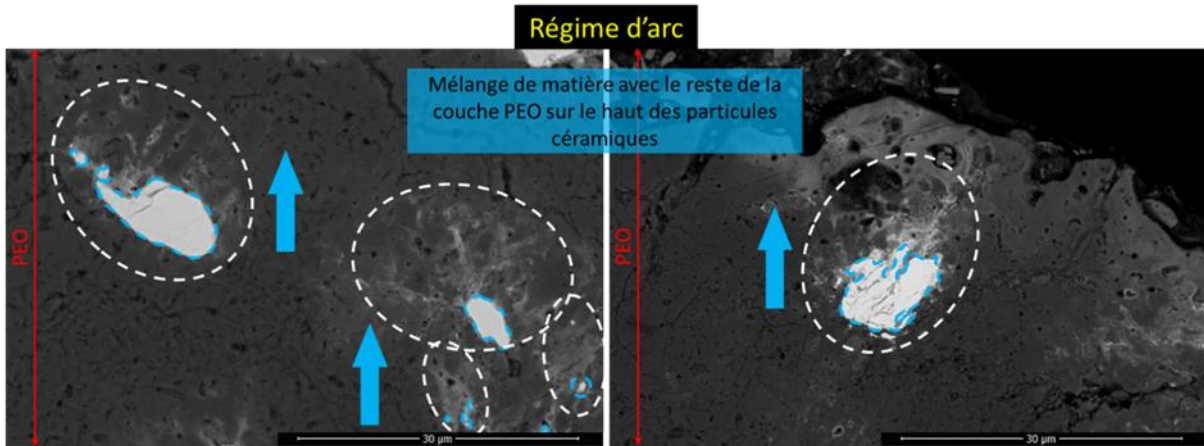


Figure 8 : Micrographies en coupes transverses de particules de YSZ en mode BSE de l'échantillon 14YSZ_PEO35 traité en régime d'arc

On peut aussi observer au centre de la particule en bas à droite de la figure 7 de nombreuses fissures. Au voisinage de ces fissures, dans la partie interne des particules, on observe les mêmes domaines blancs grisés contenant de la zircone et de l'alumine que ceux observés sur les bords des particules. La fissuration plus intense pourrait s'être produite lors du traitement PEO. Elle serait due au phénomène d'arborescence électrique dont nous parlerons à la fin de ce chapitre. Intéressons-nous un peu plus aux régions plus claires, présentes à proximité des particules (figure 8). La figure 9 présente la partie située entre des particules de YSZ traitées en régime d'arc et la surface à fort grossissement. Très localement, sur l'extrême bord, on peut penser que les particules subissent deux sortes de transformations morphologiques.

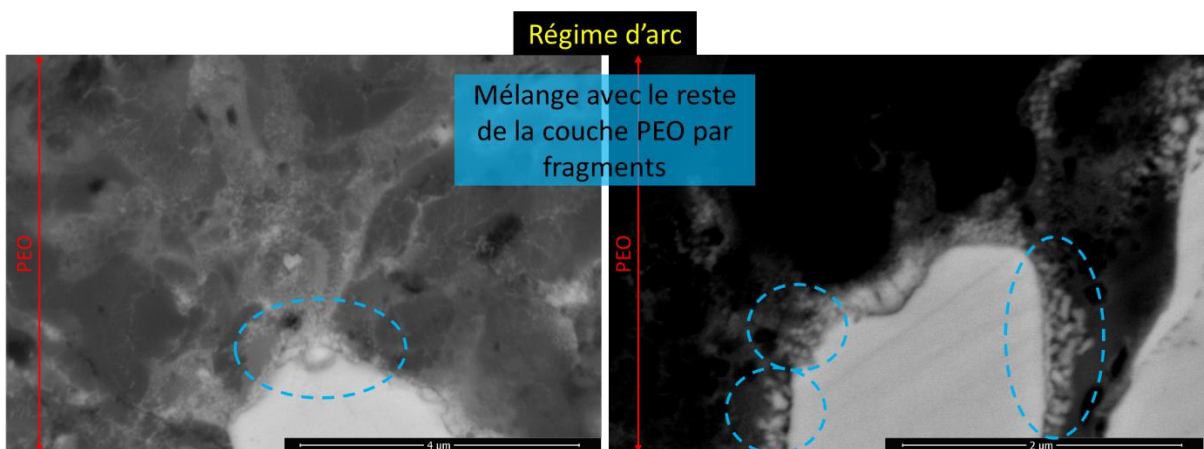


Figure 9 : Micrographies en coupes transverses de particules de YSZ en mode BSE de l'échantillon 14YSZ_PEO35 traité en régime d'arc à fort grossissement mettant en avant l'état du bord des particules

La micrographie de gauche montre les domaines blancs grisés dont il a été question précédemment. La micrographie de droite montre des zones plus petites et plus claires que les domaines blancs grisés. Ces zones pourraient résulter de la fragmentation des particules de zircone. Cependant, nous pensons qu'elles sont plutôt le fruit d'une fusion et d'une solidification des bords de la particule de zircone. En effet, le contraste observé en mode BSE laisse penser que les zones plus petites et plus claires ne contiennent que de la zircone, contrairement aux domaines blancs grisés évoqués plus haut. A ce stade, nous n'avons pas d'explication concernant la formation de ces zones claires. Après observation d'échantillons 14YSZ traités en régime d'arc, intéressons-nous aux d'échantillons traités en régime soft.

3.2. Traitement des AMMC avec YSZ en régime soft

La figure 10 présente une coupe transverse de l'échantillon 14YSZ_PEO35. Sur la micrographie de gauche, la couche PEO d'une épaisseur homogène ($69 \pm 5 \mu\text{m}$, tableau 1) est clairement visible. Celle-ci se démarque bien du reste de la couche initiale déposée par cold spray. Cette dernière présente un fond gris foncé, qui correspond à l'aluminium projeté et des particules claires qui correspondent à la céramique YSZ. Ce contraste est bien moins visible dans la couche d'oxyde PEO. En effet, localement, la couche convertie présente une succession de zones plus claires assimilables à des gradients de nuance de gris. Ce constat est très clairement différent de celui que nous avons pu faire précédemment en régime d'arc comme le montre la figure 11 qui présente les couches obtenues à gauche en régime d'arc et à droite en régime soft.

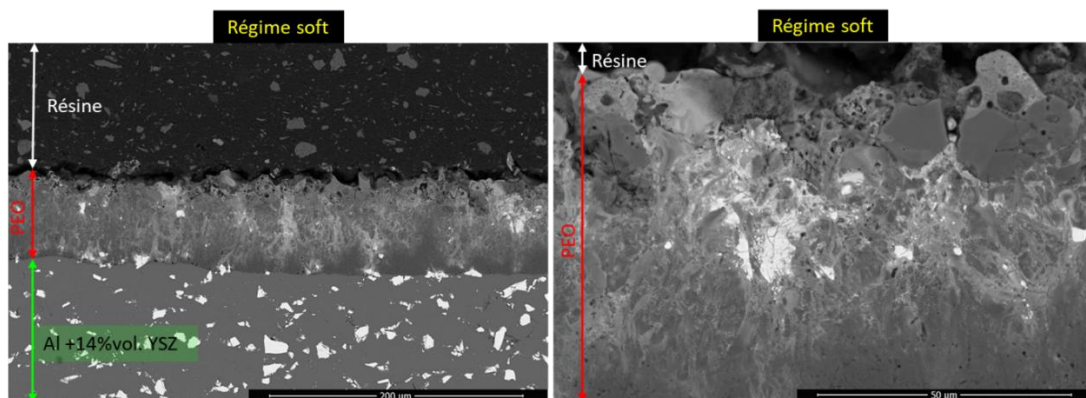


Figure 10 : Micrographies en mode BSE de coupes transverses à différents grossissements de l'échantillon 14YSZ_PEO35 traité en régime soft

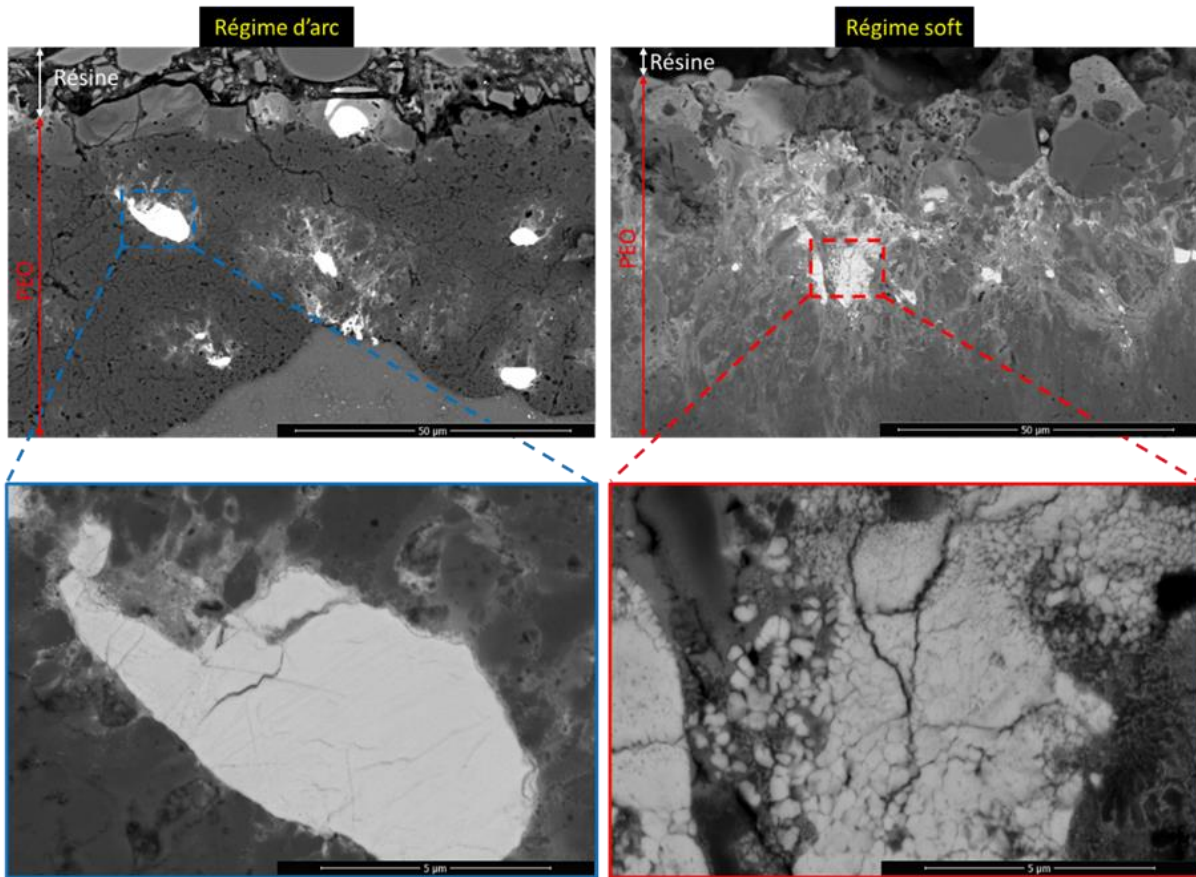


Figure 11 : Micrographies de coupes transverses en mode BSE présentant la différence de morphologie pour des échantillons contenant 14%vol de YSZ traités en régime d'arc et en régime soft

La comparaison entre les deux couches formées sous les deux régimes montre d'abord une différence importante sur leur aspect général : le passage en régime soft réduit fortement l'observation des particules céramiques. En effet, en régime d'arc des particules majoritairement non transformées sont visibles alors qu'elles sont très impactées d'un point de vue morphologique après passage au régime soft. On observe d'ailleurs localement dans ces particules des gradients très importants (filaments noirs) qui sont, soit de la fissuration, soit des zones très pauvres en zirconium. De plus, il est important de noter que ce qui s'apparente à de la fissuration dans le haut de la particule (figure 11) en régime soft ne peut pas être un vestige de la fissuration lors de la projection à froid comme le montre la figure 12. On peut voir que, ni la taille, ni l'aspect général ne sont similaires. Il est aussi important de noter qu'avant l'obtention du régime soft, l'échantillon passe par un traitement plus ou moins long en régime d'arc pour lequel nous avons déjà montré que toute la partie supérieure du bord de la particule subit une transformation morphologique.

A présent, intéressons-nous à la composition de ces couches PEO. La figure 13 présente le spectre DRX de l'échantillon 14YSZ_PEO35. Celui-ci montre la présence d'aluminium. Cette phase est observée car le faisceau de rayons X incidents pénètre au-delà de la couche d'oxyde formée. Des pics, relatifs à ceux de deux types d'Al₂O₃ (α et η) ainsi que des pics de ZrO₂ sous

forme quadratique correspondant à la phase qui a été projetée. Les pics de la phase cubique ne sont pas visibles.

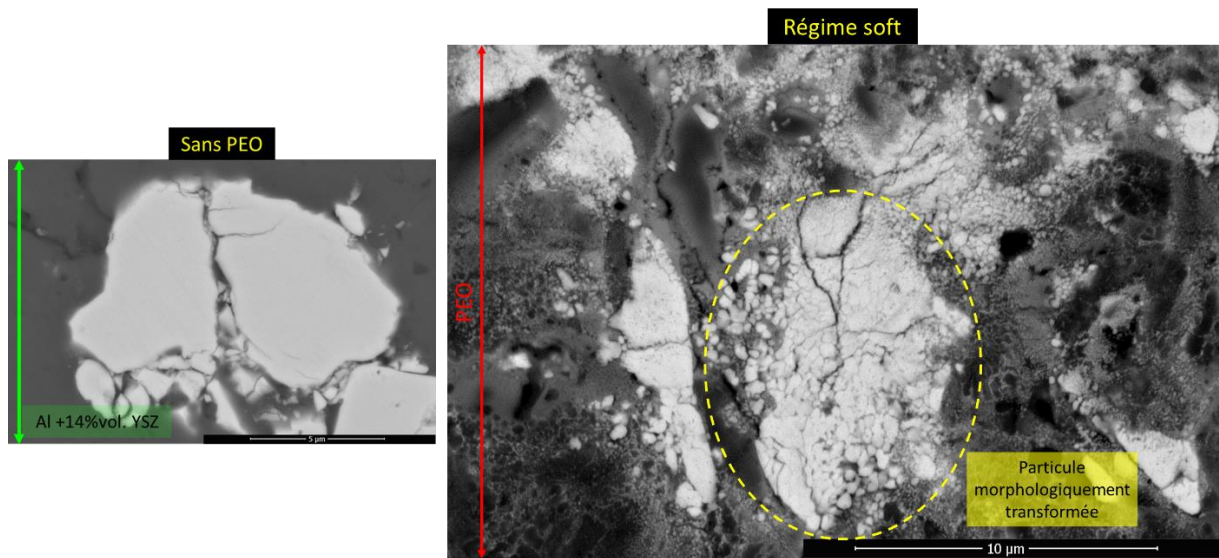


Figure 12 : Micrographies d'une coupe transverse en mode BSE de la couche PEO de l'échantillon 14YSZ_PEO35 non traité (à gauche) et traité en régime soft (à droite)

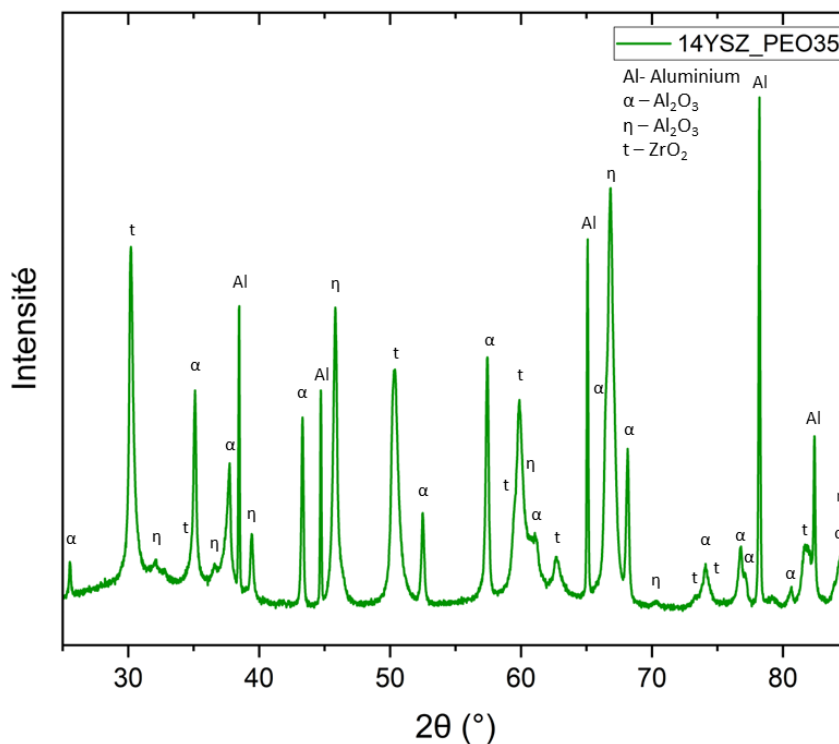


Figure 13 : Spectre obtenu par DRX sur l'échantillon 14YSZ_PEO35 traité par PEO

La largeur des pics de la phase quadratique de ZrO₂, phase principale de la poudre projetée stabilisée à 3% molaire de Y₂O₃ a pour effet de masquer la signature de la phase cubique de ZrO₂ comme cela a déjà été présenté précédemment. Nous n'avons donc pas d'information sur l'évolution de la proportion de chaque phase avec la mesure par DRX. Des analyses à plus

petite échelle ont été effectuées pour en apprendre plus sur la structure de cet oxyde ; elles seront présentées par la suite. De plus, aucun oxyde combiné de type Al_xZr_yO_z n'est observable et ne semble avoir été formé. Cela s'explique par les diagrammes de phases Al₂O₃-ZrO₂ (voir paragraphe 3.4) ([YU2022], [JOY1990]) qui montrent qu'il n'existe pas d'oxyde thermodynamiquement stable de ce type à cause de la très faible affinité entre Al et Zr. Intéressons-nous à présent au rapport d'intensité des pics de la phase α et η respectivement à 43,6° et 45,96°. Ces intensités, ainsi que celles obtenues au chapitre 3 pour les échantillons avec et sans corindon traités avec les mêmes paramètres, sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Rapports d'intensités relatives des pics correspondant à α et η pour différents échantillons (CSAI_PEO35, 14Al₂O₃_PEO35 et 14YSZ_PEO35)

Rapport d'intensité relative des pics (en %)			
	CSAI PEO35	14Al ₂ O ₃ PEO35	14YSZ PEO35
Intensité du pic α	14,74	100	16,2
Intensité du pic η	27,54	52,42	24,02
Rapport pic α/pic η	0,54	1,91	0,67

Ce rapport d'intensité de pics pour la céramique YSZ présente une valeur supérieure de 25% par rapport au traitement duplex sans céramiques et une valeur inférieure de 65% par rapport à l'ajout de corindon dans le revêtement cold spray du traitement duplex. L'ajout de céramiques YSZ semble donc avoir un effet bien moins important que celui de particules de corindon sur la production de corindon lors du procédé PEO. Il est important de tenir compte du fait que, le rapport pour l'échantillon 14Al₂O₃_PEO prend aussi en compte l'ajout de corindon incorporé durant la projection. Toutefois, comme nous l'avons expliqué, cette proportion est relativement faible et on peut ici conclure que l'ajout de corindon par projection est bénéfique à la production de corindon par PEO. L'ajout d'un autre type de céramique, ici YSZ ne présente pas de net avantage, en termes de production de corindon lors du procédé PEO.

3.3. L'aspect de la surface dans les premiers instants du traitement PEO

Nous avons vu que le bord des particules subissait un changement de morphologie contrairement au centre de celles-ci lors du régime d'arc. Nous nous sommes donc intéressés aux premières décharges lumineuses pour essayer d'observer le comportement de ces arcs. La figure 14 présente la surface de l'échantillon 14YSZ traité par PEO pendant 15 secondes, observée en microscopie électronique en mode BSE et SE. Les deux micrographies du haut en mode SE et BSE montrent les particules de YSZ (en clair) encore très clairement visibles avec des bords nets, tout du moins pour les plus grosses d'entre elles. Des zones composées des fragments de céramique ou sur le bord des particules de céramique présentent un aspect grisé, comme cela est visible sur les micrographies en mode SE et BSE à plus fort grossissement (en bas de la figure 14).

La présence d'arc se détecte par une structure formée d'un cratère entouré d'un dôme comme celle entourée en violet sur le bas de la partie gauche de la figure 14. Une telle structure est observable sur les bords des particules de YSZ (entourés en rouge sur le bas de la partie droite de la figure 14). Le dôme est matérialisé par la partie grisée qui résulte du contraste introduit par la présence d'alumine. Hormis sur les bords, les particules céramiques sont intactes ; aucune trace d'arc n'est visible dans le centre de celles-ci sur l'ensemble de la surface. Le comportement des premiers arcs est fortement influencé par la composition de la surface avec des zones préférentielles d'amorçage des arcs se trouvant être sur les bords des particules de YSZ.

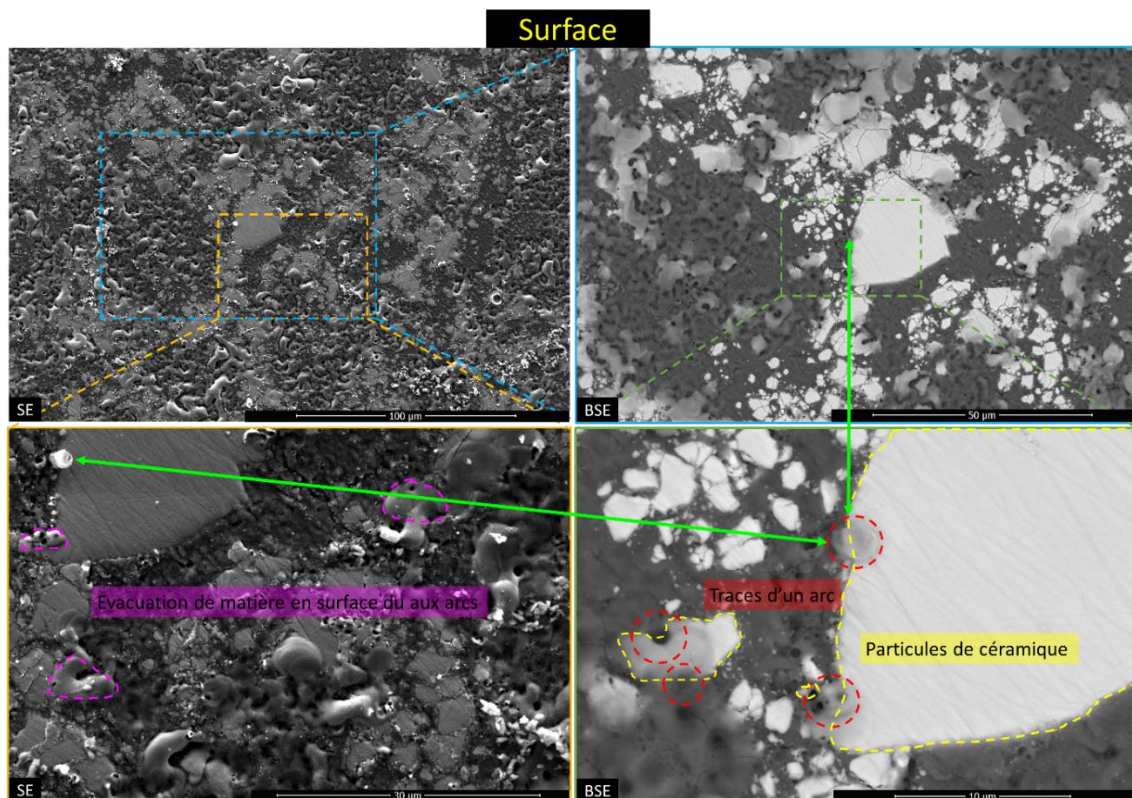


Figure 14 : Micrographies en mode SE et BSE de la surface d'un échantillon de 14YSZ traité par PEO pendant 15 secondes

L'échantillon a ensuite été traité pendant 1 minute au total. Des micrographies de la surface de l'échantillon observées en mode BSE au bord et au centre sont présentées sur la figure 15. Observons dans un premier temps le bord de l'échantillon (haut de la figure). Cette partie de l'échantillon semble présenter un recouvrement total par la couche en plaque. De plus, des gradients en nuance de gris sont visibles sur l'ensemble de celle-ci. Des analyses chimiques, présentées dans le tableau de la figure 15, indiquent une plus forte proportion de zirconium dans les zones plus claires (pointé B1) que dans des zones plus sombres (pointé B2). Il semblerait donc très probable que les zones claires soient plus riches en ZrO_2 que les zones sombres.

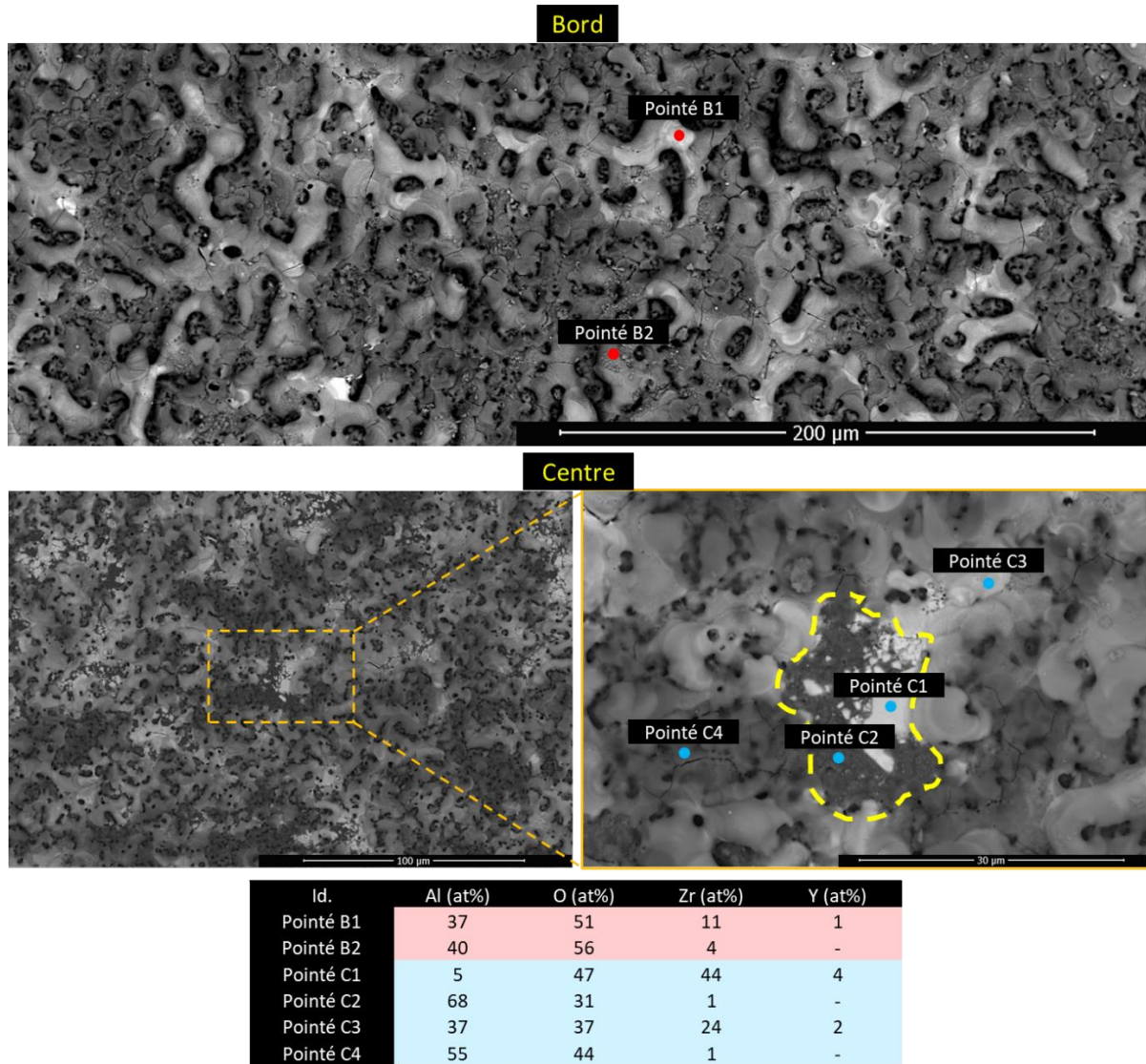


Figure 15 : Micrographies en mode BSE de la surface d'un échantillon de 14YSZ traité par PEO 1 minute à différents endroits de l'échantillon (bord et centre) ainsi qu'un tableau donnant les pourcentages atomiques des différents éléments obtenus par des pointés de mesure de composition.

Les observations réalisées au centre de l'échantillon montrent que le traitement ne recouvre pas encore la surface complètement. Le traitement présente un retard sur le bord par rapport au centre. Localement, des zones ne présentant pas de signes de transformation par le procédé PEO sont visibles (entourée en jaune). Dans cette zone, les particules présentent des bords nets et très facilement discernables du reste de l'échantillon. Différents pointés ont été effectués et sont présentés dans le tableau figure 15. Le pointé C1, présente une très forte proportion de zircon, il s'agit bien d'une particule encore non traitée. La présence d'Aluminium est très probablement due à la taille de la zone analysée et à la présence d'Aluminium tout autour. Le pointé C2, réalisé à proximité de la particule de YSZ dans une zone ne présentant pas de traces d'arc, révèle une très forte proportion d'oxygène. Ceci est probablement dû à la présence d'une couche d'oxyde barrière en surface précédant le claquage diélectrique. Les proportions d'oxygène mesurées ici sont relativement faibles. En effet, si l'on considère la

présence de ZrO₂ ou de Al₂O₃ comme principaux oxydes, les proportions atomiques d'oxygène sont de 67% et 60% respectivement. Le fait que les proportions d'oxygène mesurées soient plus faibles est dû à la profondeur de la zone de mesure. Etant au début du traitement d'oxydation, la couche d'oxyde est relativement fine et la mesure se fait aussi en partie sur la couche métallique en dessous. Les deux derniers pointés présentent le même constat que celui fait précédemment au bord avec une augmentation de la proportion de zirconium dans les zones claires.

3.4. La structure de la couche en plaque à très fort grossissement, analyses MET

La couche en plaque de la couche d'oxyde résulte de la solidification des éléments de la surface traitée après oxydation et transport par les canaux de décharges des arcs traversant la couche d'oxyde en formation [HUS2010], [HUS2014], [HUS2016]. Du fait de ce mécanisme, cette couche présente un mélange important de différents types d'oxydes obtenus en fonction de la composition de la surface traitée. En effet, les observations précédentes montrent des canaux de décharges contenant du zirconium sous forme de ZrO₂ quadratique. La couche en plaque de surface présente de nombreuses traces de fusion et de solidifications et donc un fort mélange rythmé par des claquages diélectriques locaux. Les arcs les plus importants (de type B) sont ceux apportant la matière par le biais des canaux de décharges. Nos premières observations, basées sur des analyses DRX et sur des observations microstructurales, vont être complétées par une analyse à plus petite échelle au microscope électronique à transmission (MET) sur une lame mince préparée par découpe FIB (décrit au chapitre 2). Cette lame a été produite dans une coupe transverse de l'échantillon à l'endroit de la micrographie présentée en figure 16. Celle-ci est prélevée à une même profondeur par rapport à la surface de l'échantillon comme le montre le schéma sur cette figure. Cette lame est prise de manière perpendiculaire à la coupe transverse. La lame mince a été prélevée dans une zone de la couche en plaque permettant l'observation d'un maximum de structures différentes comme le montre l'établissement de deux régions visibles par observation au MEB. Localement des différences de contrastes en mode BSE correspondant à des différences de compositions (la présence de zirconium se détecte dans les zones claires). Dans cette lame, nous distinguons deux régions principales, la région 1 (rouge) et la région 2 (bleu). Ces deux régions sont localisées sur les figures 16 et 17.

La lame obtenue pour l'analyse est présentée en figure 17. Celle-ci est présentée après rotation avec, en haut la région 2 et en bas la région 1. La lame présente aussi un renfort centrale horizontale afin d'éviter que celle-ci ne se brise. Le bord de la lame s'est cassé sur la partie gauche lors de l'affinement de celle-ci. Il est important de préciser que cette lame est pour son ensemble prise à la même profondeur dans l'échantillon et que la disposition verticale a été adoptée sur les prochaines figures.

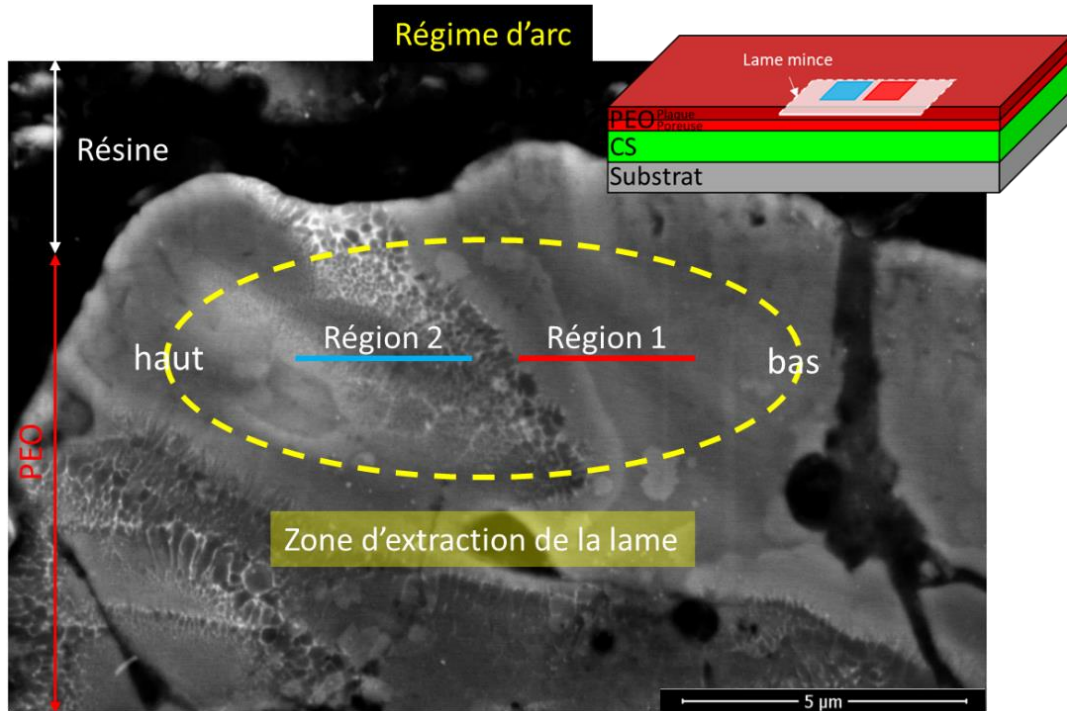


Figure 16 : Micrographie en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon 14YSZ_PEO18 avec la présentation de la zone où a été extraite la lame par FIB pour l'observation au MET

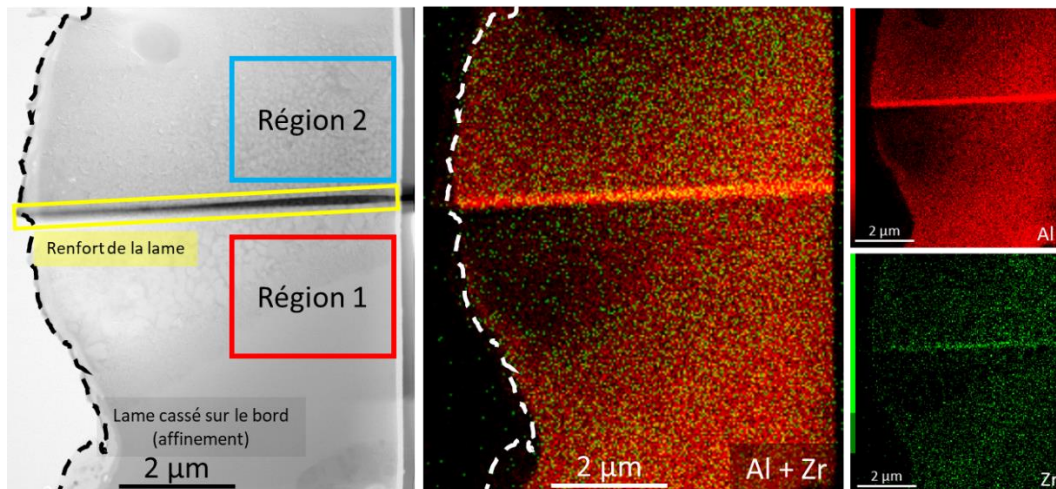


Figure 17 : Micrographie en champ clair de la lame extraite dans l'échantillon 14YSZ_PEO18 et cartographies en éléments chimiques, MET-EDS (Al et Zr)

Sur la figure 17 sont présentées différentes cartographies des éléments Zr et Al. Ces éléments sont présents sur l'ensemble de la lame à cette échelle. La précision des mesures n'est pas suffisante pour distinguer des différences locales. Il est aussi essentiel de préciser que cette lame mince est prélevée dans une couche d'oxyde et donc que l'oxygène est présent sur l'ensemble de la lame. Cet élément ne figurera pas sur les analyses chimiques pour une question de facilité de lecture, l'objectif de l'étude étant d'observer et d'analyser la répartition de Al et Zr ainsi que des différents oxydes produits dans la couche en plaque.

La lame mince étant présentée, commençons l'analyse plus détaillée avec l'étude de la région 1, présentée sur la figure 18. A cette résolution spatiale, plus élevée que précédemment, différentes morphologies apparaissent. Elles sont séparées en zones 1, 2 et 3 présentant des différences sur la micrographie en champ sombre et sur les cartographies en éléments chimiques. Cette structure présente un affinement dans le sens de la diagonale avec une séparation marquée entre Al et Ti dans la zone 3 pour ne plus l'être dans la zone 1.

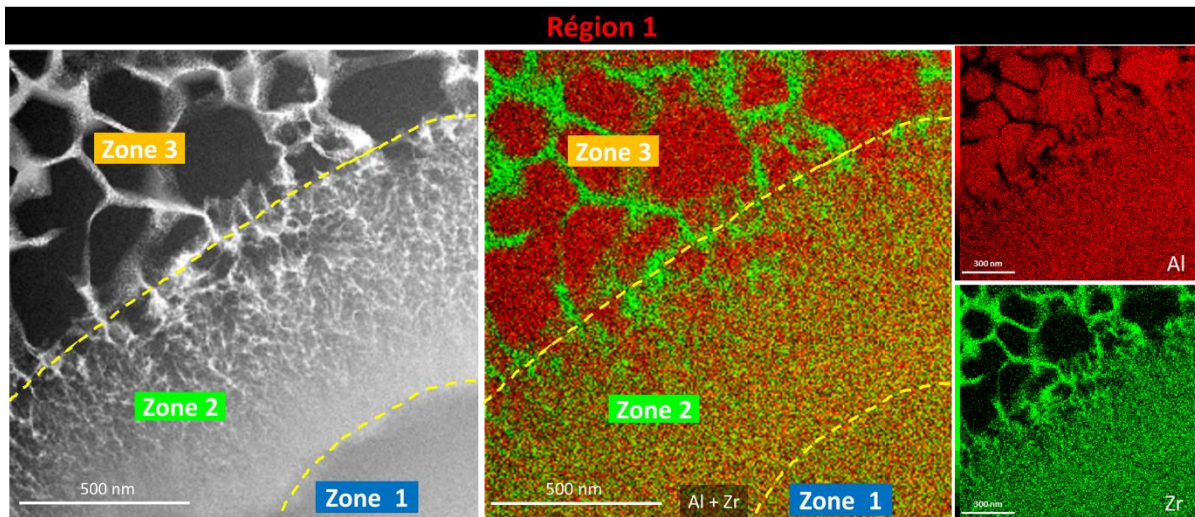


Figure 18 : Micrographie en champ sombre avec cartographies en éléments chimiques MET-EDS (Al et Zr) pour la région 1

Les analyses de la zone 3 de la région 1 sont présentées sur la figure 19. La micrographie en HRTEM (en haut à droite) est obtenue sur la limite entre deux domaines riches en Al. A des fins de compréhension, des filtres rouge et vert sont ajoutés sur cette micrographie. On observe deux grains riches en Al (rouge) et à l'interface, on trouve une séparation riche en Zr. La transformée de Fourier rapide (FFT), réalisée à partir des micrographies dans la sous zone 1 (riche en Zr) révèlent la structure de la ZrO₂ sous forme quadratique. Quant aux FFT réalisées sur la sous zone 2 (riche en Al), elles sont associées à la structure η de Al₂O₃ ainsi qu'à un possible halo amorphe. Une telle structure avec ces phases a été observée par Jayaram et al. [JAY1990].

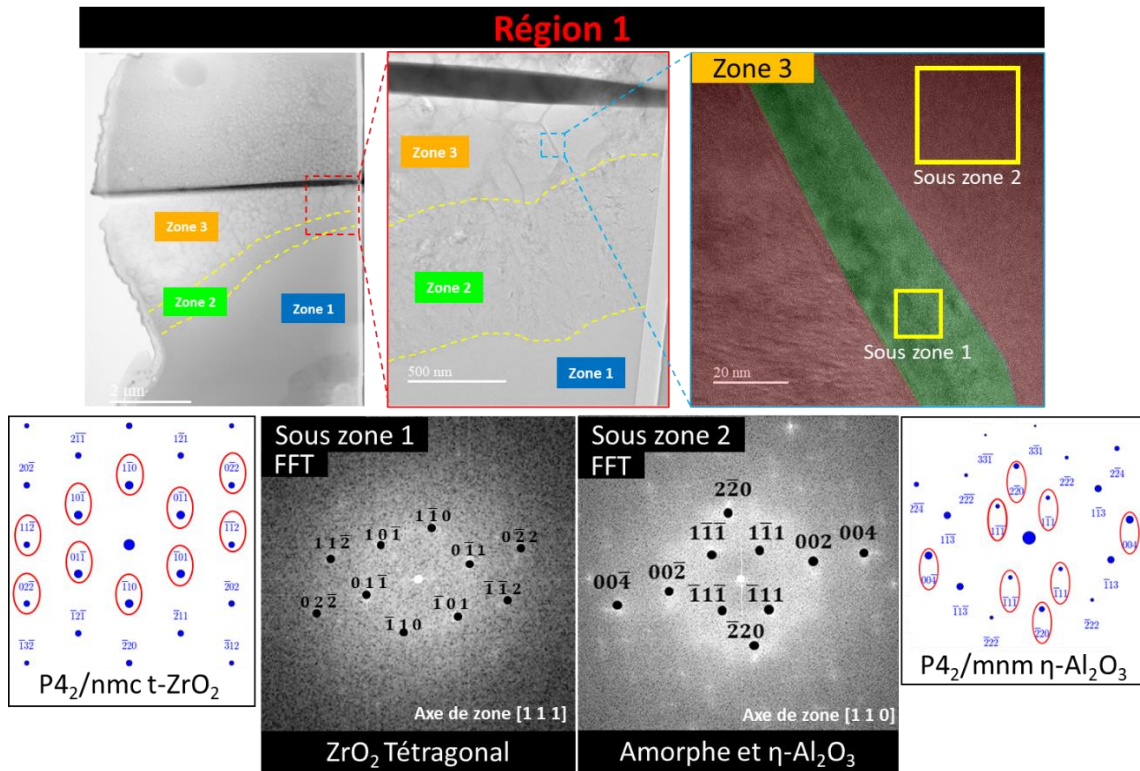


Figure 19 : Micrographies en champ clair de la région 1, micrographies HRTEM sur lesquelles sont faites des FFT dans la zone 1 de la région 1

La FFT réalisée sur la zone 1 de la région 1 (figure 20) présente un halo. Ce résultat est typique d'un manque d'organisation structurale de la zone étudiée et donc de la présence d'une structure amorphe dans cette zone. Ce résultat était prévisible dès la première observation MET avec la non-émergence d'une structure clairement définie même à petite échelle ou encore de l'homogénéité de la composition en éléments observée par la cartographie en éléments chimiques.

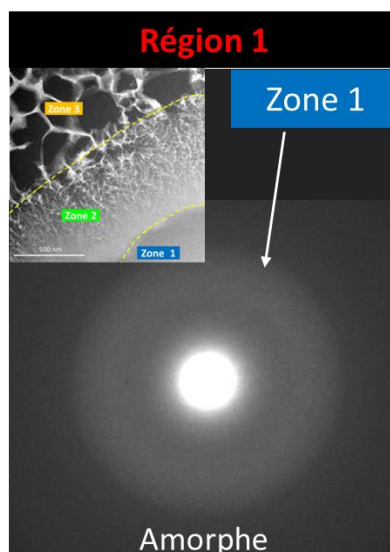


Figure 20 : Diffraction électronique effectuée dans la zone 2 de la région 1

La FFT réalisée sur la zone 2 de la région 1 est présentée sur la figure 21. On note la présence d'une structure amorphe et d'une structure peu cristallisée de la phase η de Al₂O₃.

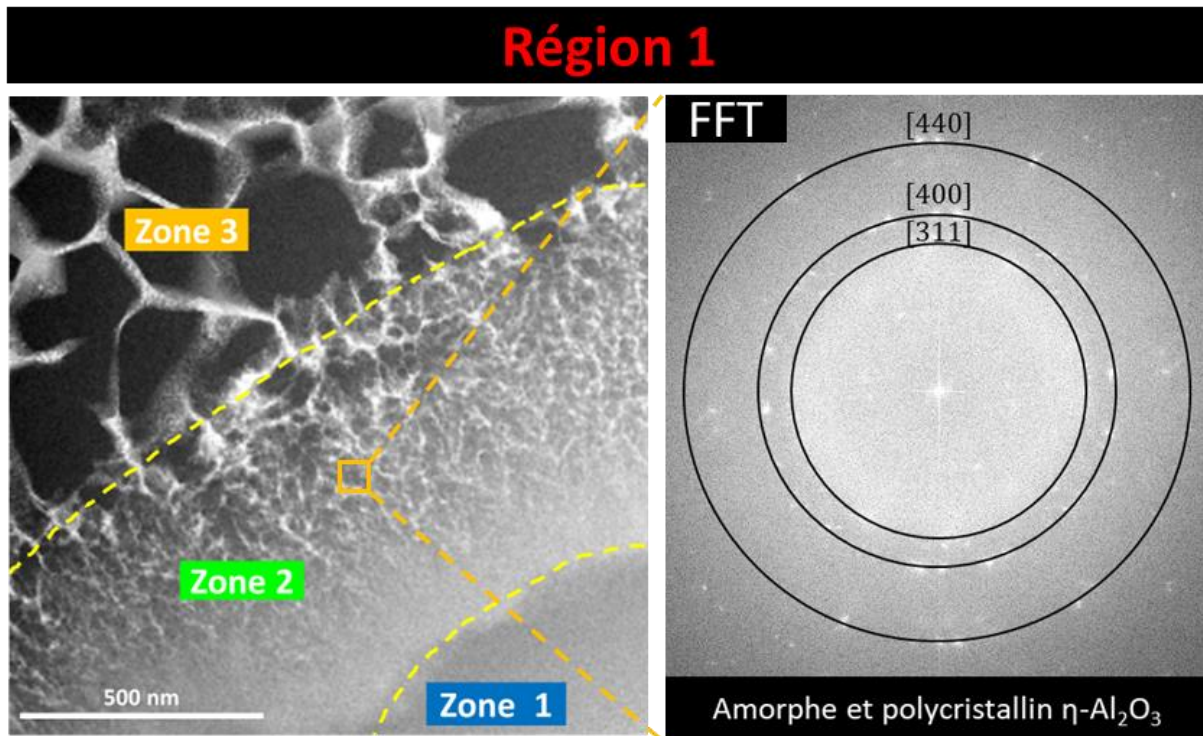


Figure 21 : Micrographie en champ sombre et FFT de la zone intermédiaire de la région 1

La transformée de Fourier de la zone 2 met en avant, dans un premier temps un disque clair, signe de la présence d'une très probable structure amorphe dans cette zone. De plus, les spots sont présents suivant des anneaux que nous identifions comme correspondant aux distances caractéristiques de η -Al₂O₃. Ce type de cliché de diffraction correspond à une structure polycristalline par la présence d'anneaux. Les spots sur les anneaux correspondent à des plans de diffraction propres à différents grains ayant une orientation différente, ici identifiée comme étant de la même phase. Chaque cristal pouvant avoir une orientation différente, lors de la FFT plusieurs spots apparaissent avec comme lien la même distance par rapport au centre, propre au plan de diffraction. En fonction de la taille de ces grains, de leurs quantités ainsi que la présence ou non d'une orientation préférentielle, les anneaux ont des taches plus ou moins marquées et sont plus ou moins homogènes. La zone analysée par ce cliché de diffraction est petite comme le montre la figure 21. Dans cette zone, Al₂O₃ est sous forme η et il est très probable que ZrO₂ ait une structure amorphe. Nous discuterons plus tard de l'évolution de ses structures en termes de vitesse de solidification.

A présent, passons à la seconde région de cette lame, présentée sur la figure 22 dans la partie haute de la lame présentant à grande échelle une nanostructure.

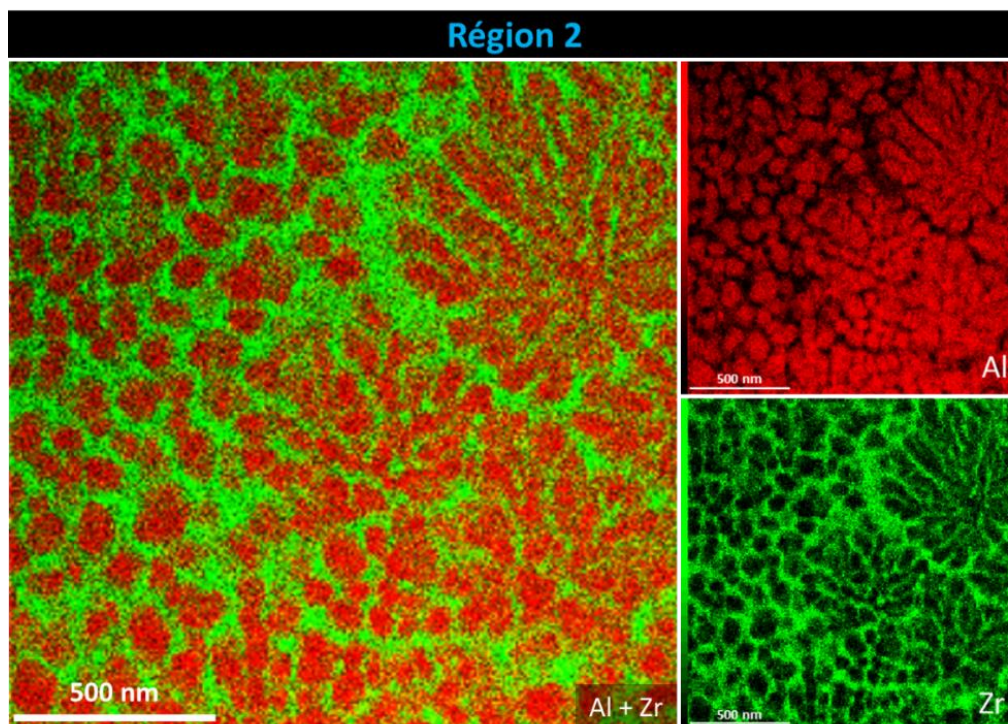


Figure 22 : Cartographie en éléments chimiques MET-EDS (Al et Zr) de la région 2

Cette région est à première vue très similaire à la zone 3 de la région 1 avec des domaines riches en Al entourés de Zr. Il est important de noter que cette région 2 est spatialement proche de la zone 3 de la région 1. Cette structure semble d'ailleurs homogène sur l'ensemble de la région malgré la présence locale plus importante de Zr notamment sur la partie gauche de la région. Ces domaines riches en Al présentent une taille d'environ 50 nm. Nous observons ici une structure dite cellulaire, comme présentée en annexe et sur laquelle nous reviendrons plus tard. La figure 23 présente les résultats d'observations localisées de cette région.

Les domaines riches en Al présentés précédemment comme étant de la phase η -Al₂O₃ sont toujours présents, entourés de zones riches en élément Zr. Si l'on s'intéresse à ces zones riches en Zr, on constate qu'elles présentent une structure amorphe ainsi que des marqueurs que l'on peut associer à la structure quadratique de ZrO₂ si on se fie aux cartographies en éléments. Précédemment, nous observions ZrO₂ sous forme quadratique. La présence de phase amorphe montre que la cristallisation de la zircone quadratique est difficile à réaliser. Il est aussi important de noter que l'étude de cette lame n'a pas mis en évidence un oxyde combinant Al et Zr. Pour interpréter nos résultats, intéressons-nous au diagramme de phase de Al₂O₃-ZrO₂ présenté par Chraska et al. [CHR2008] sur la figure 24.

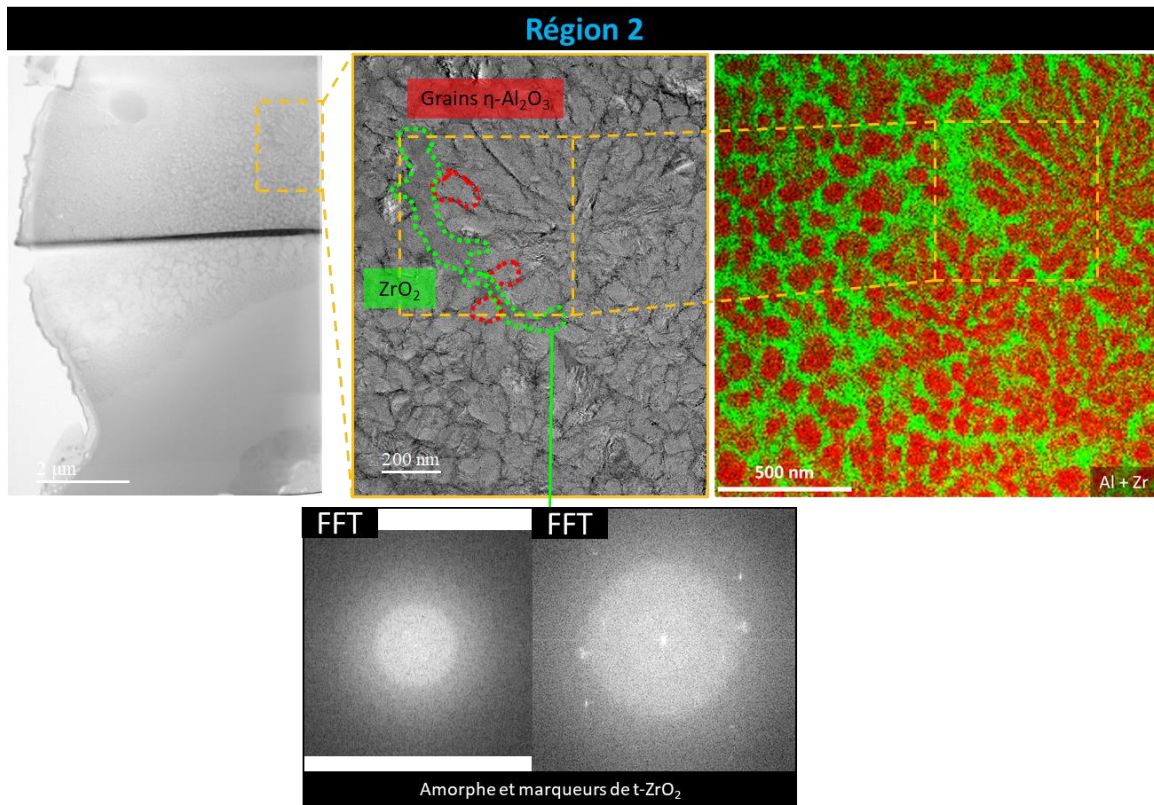


Figure 23 : Micrographie en champ clair de la région 2, micrographie et champ sombre et cartographie en éléments chimiques MET-EDS (Al et Zr) et FFT de la zone ZrO₂

Ce diagramme en pourcentage massique indique qu'il n'existe pas, à l'équilibre thermodynamique, d'oxyde de type Al_xZr_yO_z (avec x, y et z entiers positifs) et ce quelle que soit la température. Localement, à cause des forts mélanges engendrés par le procédé PEO pour la production de la couche en plaque, la composition est très variable comme le laissent voir les différents gradients de composition présentés dans l'ensemble de ce chapitre. Ce diagramme met d'ailleurs en avant la faible affinité entre Al et Zr. Pan et al. [PAN 2017] ont discuté le comportement à la solidification d'un mélange de Al₂O₃ (72 mol%) et ZrO₂ soumis à un refroidissement élevé et présentant un gradient de vitesse de refroidissement. Les auteurs présentent différents points, tout d'abord la conservation de la structure quadratique (haute température) pour des refroidissements rapides au détriment de la phase monoclinique, phase stable à température ambiante. Ils présentent aussi une évolution de la cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement avec, pour les refroidissements les plus rapides, une structure amorphe. La structure est de taille nanométrique pour des vitesses de refroidissement plus faibles. Cette structure augmente en taille avec la réduction de la vitesse de refroidissement pour prendre la forme d'une structure dite cellulaire (domaines Al₂O₃ entourés de ZrO₂). Cette dernière est comparable à celle présentée dans ce travail et en particulier dans la région 1. Cet article est d'ailleurs présenté dans l'annexe sur les solidifications eutectiques.

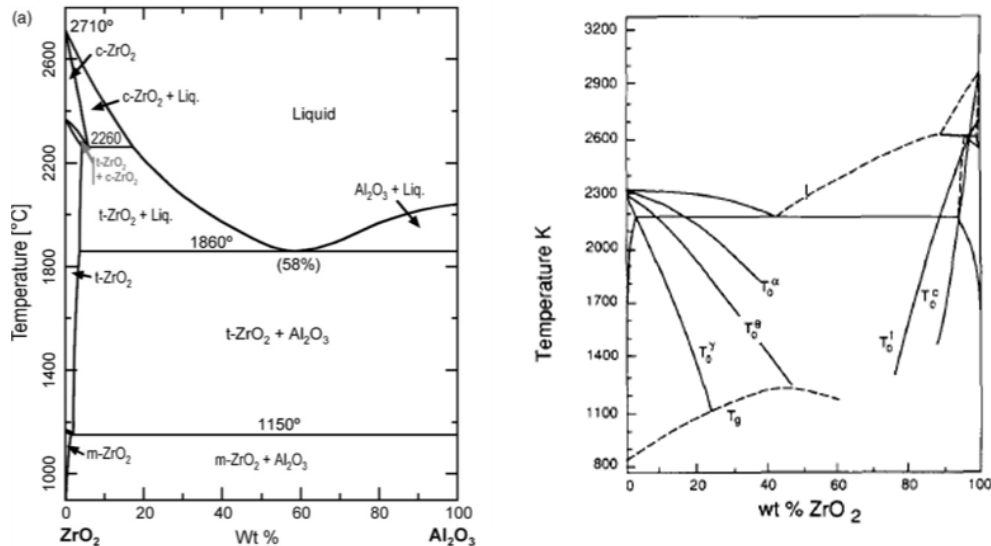


Figure 24 : (à gauche) Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ à l'équilibre thermodynamique [CHR2008] (à droite) prise en compte des aspects solidifications hors-équilibre thermodynamique [JAY1990]

Selon la littérature et nos observations, nous pouvons faire la conclusion suivante. La partie basse de notre lame aurait subi un refroidissement plus rapide que la partie haute. La partie basse correspond à la région 1, notamment là où la structure amorphe est obtenue. La figure 16 de la coupe transverse sur laquelle a été prélevée la lame mince, présente, sur la partie droite, une fissure verticale pouvant être associée à la trace d'un arc de type B débouchant avec, au centre un pancake. A proximité, due à la température locale, et au refroidissement rapide, la structure se présente comme amorphe. Plus nous nous en éloignons, plus la structure de la lame évolue selon des vitesses de refroidissement plus lentes comme proposé par Pan et al. [PAN 2017] allant jusqu'à une structure de type cellulaire, dite « eutectique divorcée », obtenue sur la partie haute de la lame au plus loin cette trace d'arc débouchant. Il est aussi important de préciser que la composition de la couche en plaque n'est pas homogène à cause des mécanismes régissant sa production [YU2022], [PAN2017], [SHA2022], [JAY1990]. Tarasi et al. [TAR2010] ont montré que, lors de la projection à chaud de ces deux céramiques combinées, le refroidissement rapide imposé permet l'obtention de phases amorphes, favorisée par la très faible affinité entre Al_2O_3 et ZrO_2 . De plus, Al_2O_3 permettrait de stabiliser la phase quadratique de ZrO_2 . Selon le refroidissement, il est possible d'obtenir une microstructure particulière appelé AHZ (alumina hardened zirconia) ou ZTA (zirconia toughened alumina) qui sont des précipitations depuis la phase amorphe avec cristallisation de l'un des deux oxydes et précipitation du second [TAR2010]. Dans le cas présenté ici, la composition évolue très localement. Toutefois, la lame étudiée présente une structure cellulaire de type AHZ par précipitation de ZrO_2 autour de domaines Al_2O_3 .

Ce composite nanostructuré produit en surface présente des différences de composition et de structure très localement dues aux conditions du traitement PEO. Ces deux oxydes mis en contact présentent une affinité très faible induisant des zones de divorce produisant cette nanostructure décrite dans la littérature. En fonction du type de refroidissement, une tendance

à l'évolution de la structure de ZrO_2 est souvent observable. Toutefois, dans le cas présenté, la présence de stabilisateurs de deux types (Y_2O_3 et Al_2O_3) semble permettre la conservation de cette phase quadratique. L'étude de la présence de l'oxyde d'yttrium n'a pas été menée lors de l'analyse de cette lame. Il est aussi important de préciser que l'observation de cette lame et de cet échantillon se fait à un instant donné. La structure, observée en 2 dimensions, résulte de celle d'un objet en 3 dimensions. Si l'on considère la figure 16, au-dessus de la zone de prélèvement de la lame mince se trouve la surface de l'échantillon. Sur la partie gauche de la zone de prélèvement de la lame mince se trouve une partie plus claire, semblant structurée et correspondant à la partie haute de la lame (la structure divorcée avec les domaines riches en Al entourés de zones riches en Zr). Cette structure cristallisée semble se poursuivre en dehors de la zone de prélèvement jusqu'à la surface, région où le refroidissement serait plus rapide. Ce qui rentrerait en contradiction avec l'obtention d'une structure cristallisée, si nous ne prenions par en compte le fait que cette observation se fait à un instant t suivant un historique local globalement inconnu. C'est pour cela que, en plus de la composition très variable, des vitesses de refroidissement sont réalisées en fonction de la position dans cette couche en plaque. La microstructure, et la nanostructure sont aussi impactées par les refroidissements successifs présentant une chronologie très variable dans la couche en plaque.

Pour conclure ces observations sur l'ajout de YSZ dans le revêtement cold spray initial, le comportement observé lors du traitement PEO en régime d'arc est semblable à celui présenté dans le chapitre 3. C'est-à-dire, la conservation de la structure des particules céramiques projetées lors du traitement PEO en régime d'arc. La différence de nature chimique permet ici de comprendre le rôle joué par la céramique et surtout en quoi celle-ci influence la réaction d'un échantillon de cette nature soumis au traitement PEO en régime d'arc. A présent, observons le comportement d'une autre céramique, TiO_2 sous forme de rutilite avec de la phase Magnéli présentant une nature physico-chimique différente de YSZ.

4. Les traitements PEO des projection d'AMMC avec TiO_2

4.1. Les traitements sans décharges apparentes

Pour cette partie, les échantillons CS avec TiO_2 sont traités par PEO suivant le même protocole et les mêmes paramètres que ceux présentés précédemment. La mesure de tension maximale anodique en fonction du temps est présentée sur la figure 25 pour échantillon 14 TiO_2 _PEO35_sa. Comme expliqué dans le chapitre 2 l'échantillon est divisé en 2 parties égales et traité suivant le montage schématisé dans l'encart de la figure 25.

Chapitre IV : Les traitements duplex avec projection de TiO₂ et YSZ

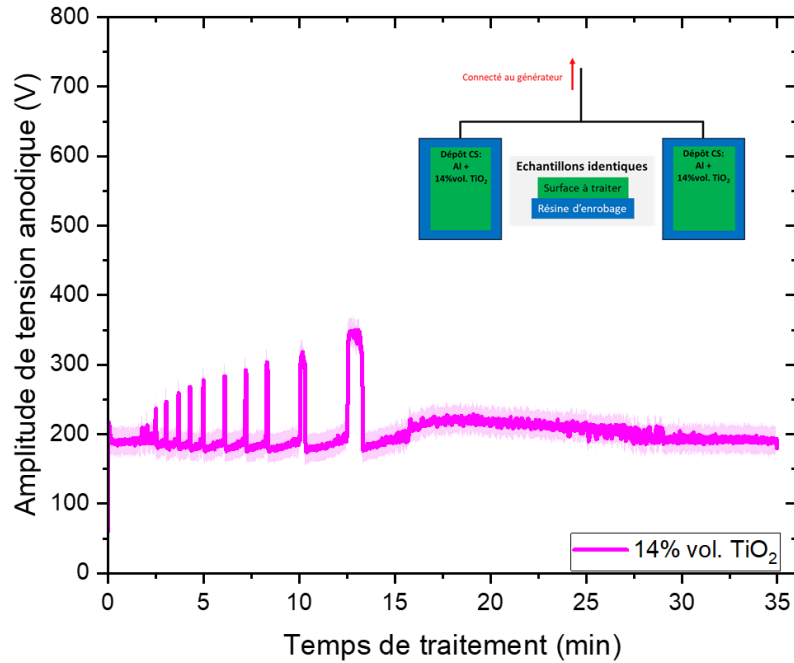


Figure 25 : Evolution de la tension anodique maximale moyenne en fonction du temps pour l'échantillon 14TiO₂_PEO35_sa

Le comportement électrique des échantillons lors de cette expérience est complètement différent de ceux présentés dans les travaux précédents. La tension mesurée est aux alentours de 200 V sous forme impulsionnelle et ne dépassant pas les 350 V. Le courant présente lui aussi des variations comme le présente la figure 26. Ce graphique ne se focalise que sur les 15 premières minutes de traitement.

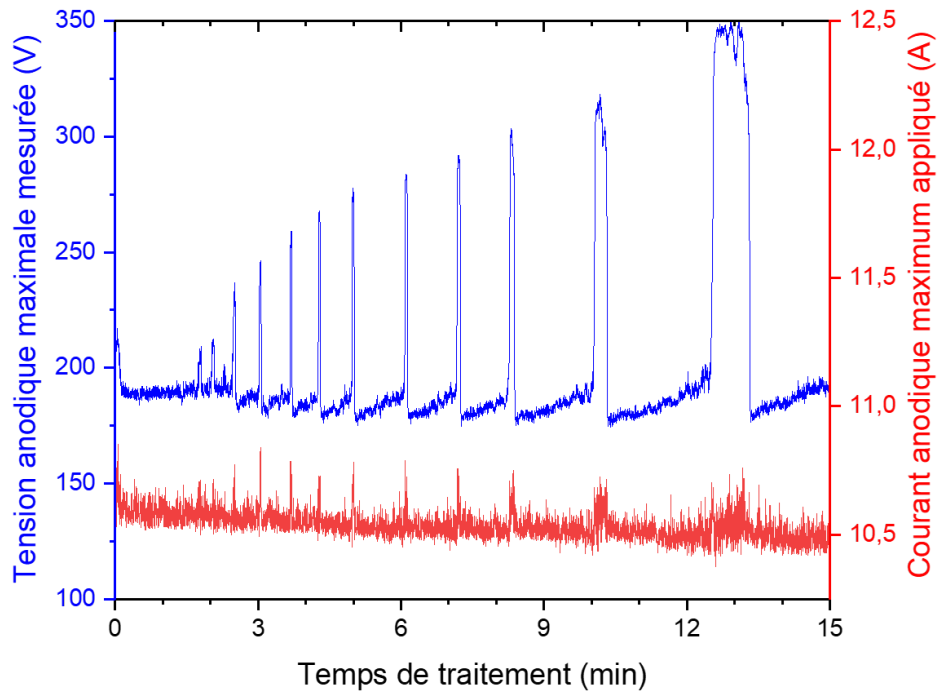


Figure 26 : Evolution de la tension et du courant mesuré lors des 15 premières minutes de traitement de l'échantillon 14TiO₂_PEO35_sa

Ces impulsions de tension et de courant sont directement liées, et sont superposés temporellement comme cela est visible sur la figure 26. Lors de traitements PEO, la composition des échantillons joue donc un rôle essentiel quant à la réponse de celui-ci. Lors de ce traitement, aucune décharge lumineuse n'a été observée. L'hypothèse est que la tension de claquage de la couche d'oxyde n'est pas atteinte malgré les augmentations locales de tension. Celle-ci est principalement du TiO₂ sous forme de rutile et de la phase Magnéli, oxyde conducteur de formule chimique Ti_nO_{2n-1} [VAR2023]. Ces différents points font que la conductivité générale de la couche d'oxyde est trop importante avec les paramètres utilisés ici. Nous avons toutefois voulu observer l'échantillon soumis à ce traitement par PEO singulier. Une coupe transverse obtenue sur le bord de l'échantillon et observée au MEB est présentée sur la figure 27. Plusieurs zones d'intérêt sont délimitées par des points-tillés de couleurs différentes. Le haut de la micrographie correspond à la résine d'enrobage et le bas à la couche projetée comprenant de la céramique (rutile). Entre les deux, de manière discontinue (en épaisseur), se trouve la couche PEO apparaissant en gris foncé. Certaines régions en extrême surface n'ont pas été converties (ovale en bleu sur la figure 27).

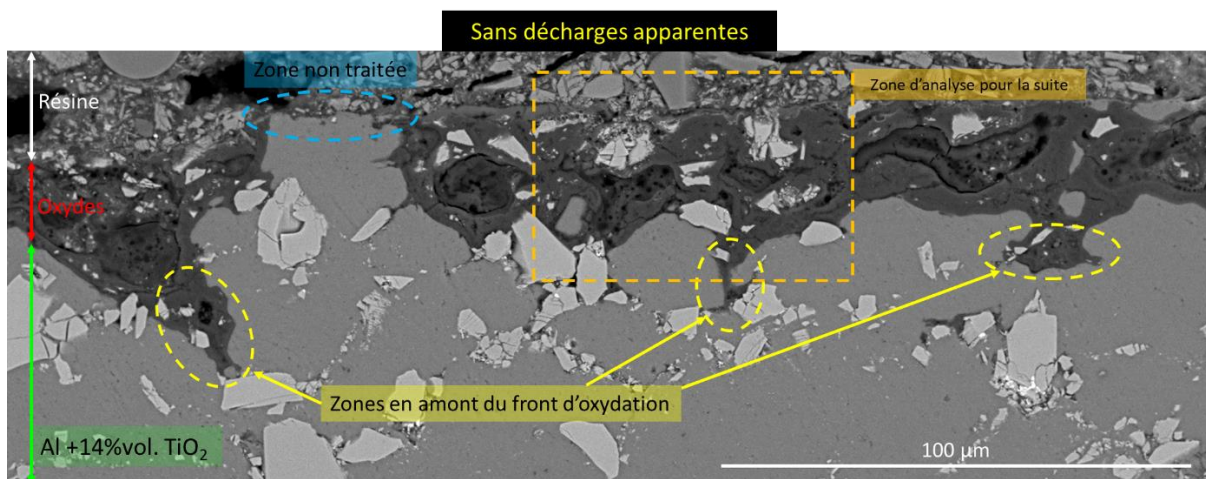


Figure 27 : Micrographie électronique en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon 14TiO₂_PEO35_ son observée au bord de l'échantillon

La couche d'oxyde obtenue présente une morphologie différente de celle observée jusqu'ici. Ceci se matérialise par le caractère discontinu de la couche et la présence de porosités importantes sur l'ensemble de la micrographie. De plus, le front d'oxydation présente des avancées locales importantes, matérialisées en jaune sur la figure 27. Ces avancées semblent chercher à atteindre les particules de rutile présentes dans la couche CS projetée. Le dernier point concerne l'état des particules de céramique contenues dans la zone de conversion : elles ne semblent pas avoir subi de modification, ni sur leurs bords, ni vers le. Ce constat peut d'ailleurs être fait sur la figure 28 qui présente des micrographies en mode BSE et des cartographies en éléments chimiques de ces particules dans la couche PEO. Cependant, une augmentation du grossissement (micrographie de droite) permet de voir que sur les quelques

premiers microns depuis la surface de l'échantillon, les contours de ces particules ne sont plus aussi nets et elles présentent une modification morphologique. Il est important de noter que ce traitement a été fait sans décharges lumineuses apparentes.

Cette figure indique aussi que l'ensemble de la couche traitée sans décharge lumineuse apparente présente de l'oxygène. L'ensemble de cette couche semble donc oxydé. L'analyse DRX de cet échantillon ne présente pas de signature caractéristique d'oxydes hormis ceux déjà présents avant le traitement PEO. Il est probable que cet oxyde soit sous forme amorphe car le traitement sans décharges lumineuses visibles semble correspondre à une oxydation de type anodisation.

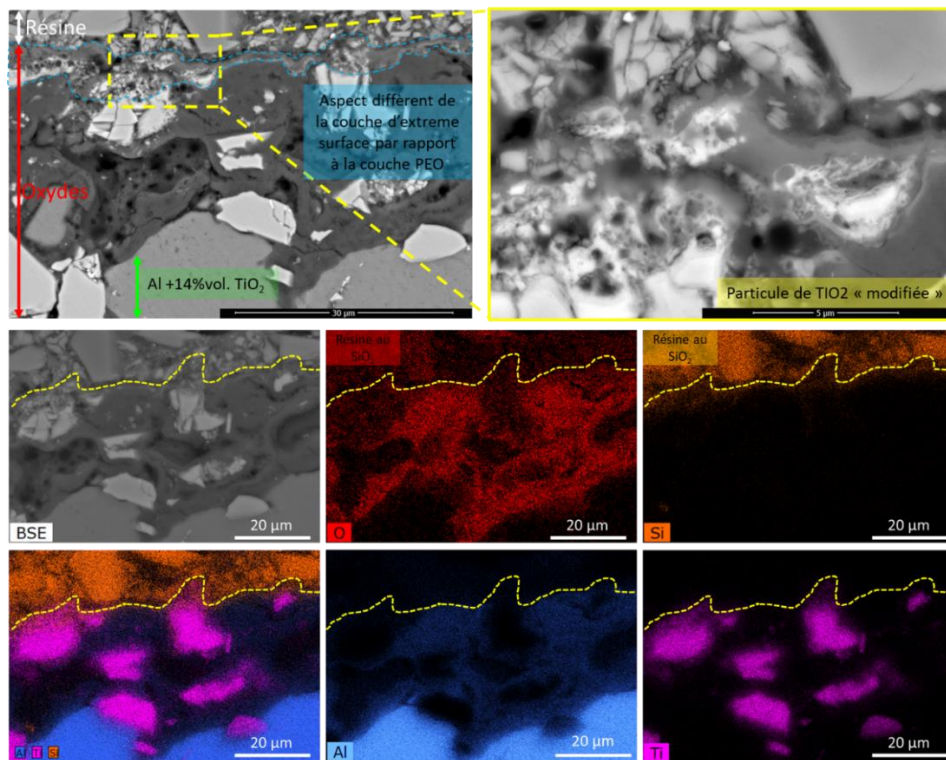


Figure 28 : Micrographies électroniques en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon 14TiO₂_PEO35_sa et sa cartographie en éléments

La couche d'oxyde observée au centre de ce même échantillon est présentée sur la figure 29. La ligne jaune pointillée marque la limite entre la couche PEO et la résine. Dans cette région de l'échantillon, la couche obtenue est globalement très fine (quelques microns) voir inexistante sur une grande partie de l'échantillon. La couche d'oxyde au centre de l'échantillon présente une morphologie plus proche de celle obtenue en anodisation que de celle que l'on obtient typiquement par PEO. Les particules de TiO_2 sont morphologiquement inchangées et les diffractogrammes (non présentés ici) ne montrent aucunement la présence d' Al_2O_3 sous forme cristallisée. La nature de la céramique utilisée, présentant une conductivité importante, est néfaste au bon comportement PEO. Lors du début du traitement d'oxydation, seule la matrice Al subit un changement par oxydation sans claquage diélectrique apparent (comme

cela est d'ailleurs le cas pour les échantillons précédents). Toutefois la différence intervient à ce moment. La surface ne présente pas un oxyde ayant les caractéristiques suffisantes pour, avec nos paramètres de traitement, atteindre la tension de claquage diélectrique ce qui se traduit par l'apparition d'arcs. Ces céramiques présentent une fuite de courant localisée dans la couche sensée être résistive ce qui donne une structure proche de celle obtenue par anodisation a fort courant sans l'obtention du régime d'arc typique du PEO.

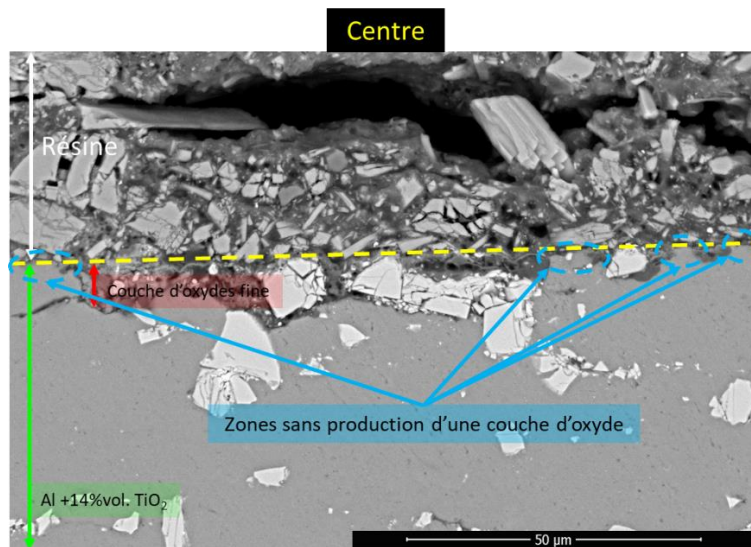


Figure 29 : Micrographie électronique en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon 14TiO₂_PEO35_au centre

4.2. Les traitements en régime d'arc sur les projections d'AMMC avec TiO₂

4.2.1. Evolution du montage expérimental

Les observations faites dans le paragraphe 4.1 nous ont amené à revoir le montage expérimental. Pour cela, dans notre montage comprenant deux échantillons identiques en parallèle, l'un des deux a été modifié afin de correspondre au schéma présenté sur la figure 30. Le second échantillon, composé uniquement d'Al déposé par projection à froid a la même surface que l'échantillon contenant du rutile. Chacun des deux échantillons correspond à la moitié de la surface totale à traiter. A ce nouveau montage est imposée la même consigne, dans le même électrolyte avec le même temps de traitement. L'idée est ici de forcer la moitié du montage à passer en régime d'arc (partie composée du dépôt contenant uniquement Al) en formant sur sa surface une couche d'Al₂O₃ passive permettant d'atteindre la tension de claquage malgré la fuite de courant présente sur la seconde partie du montage. La tension étant la même aux bornes des deux échantillons, si la tension de claquage est obtenue d'un côté, elle le sera aussi de l'autre. En raison de disfonctionnements, la courbe de tension anodique maximale mesurée en fonction du temps n'est pas disponible. Toutefois, des micro-

décharges étaient visibles sur les deux échantillons lors du traitement avec un léger retard au démarrage des décharges lumineuses sur l'échantillon contenant TiO_2 de l'ordre de 3 minutes. Les observations faites lors du traitement indiquent que l'on est en présence du régime arc sans observation de passage en régime soft. Ce comportement de l'échantillon et l'obtention du régime d'arc sur les deux échantillons traités montrent d'ailleurs qu'au maximum en multipliant par 2 la densité de courant (en supposant que l'échantillon de Al ne nécessite qu'une infime partie du courant envoyé), la mise en parallèle de 2 échantillons contenant du TiO_2 doit présenter un traitement en régime d'arc car l'augmentation de la densité de courant devrait compenser la perte due aux fuites de courant. Toutefois, une telle étude n'a pas été effectuée.

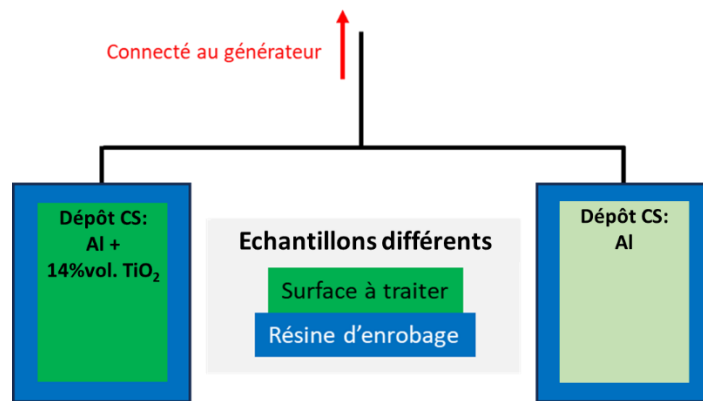


Figure 30 : Schéma de l'évolution du montage des échantillons pour le traitement PEO des échantillons CS contenant du TiO_2

4.2.2. Observation du régime d'arc sur les projections d'AMMC avec TiO_2

La figure 31 montre une coupe transverse en mode BSE de l'échantillon 14 TiO_2 _PEO35 comprenant du TiO_2 dans la couche projetée. L'aspect de la couche d'oxyde obtenue par PEO, au milieu de la micrographie est globalement très différent de ce que l'on a observé sur la figure 27 lors du traitement sans décharges lumineuses visibles. Cette couche d'oxyde est composée sur la surface de l'échantillon d'une couche en plaque, confirmant l'état en régime d'arc de l'échantillon avant l'arrêt du traitement, ainsi que d'une couche dense plus en profondeur. Cette couche PEO est toutefois relativement fine ($27 \pm 5 \mu\text{m}$). Le front d'oxydation n'est pas linéaire et n'est pas parallèle à la surface de l'échantillon. En effet, localement, des avancés du front sont visibles et semblent localisés sur les particules de TiO_2 comme nous pouvions d'ailleurs déjà le voir sur la figure 27. A cette échelle, les particules, restent bien discernables, toutefois, leur bord n'est pas net et la délimitation entre particules de TiO_2 et Al projeté n'est pas aussi claire que dans la couche projetée non convertie par PEO (plus en profondeur). Les cartographies en éléments présentées sur la figure 32 insistent sur ce constat. Si l'on considère l'oxygène, cet élément est présent dans l'ensemble de la couche

d'oxyde, l'aluminium se retrouve en moins grande quantité dans la couche d'oxyde (associé avec l'oxygène et plus seul) et Ti est présent dans les particules non traitées.

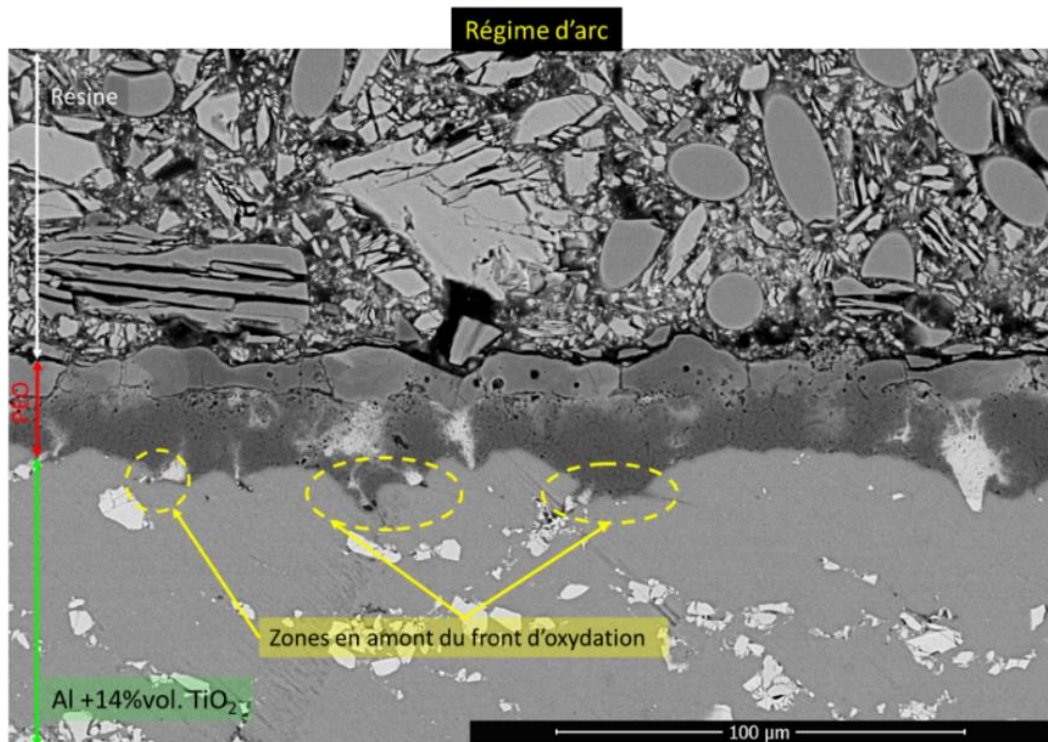


Figure 31 : Micrographie électronique en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon $14\text{TiO}_2\text{-PEO35}$ en régime d'arc observé au bord

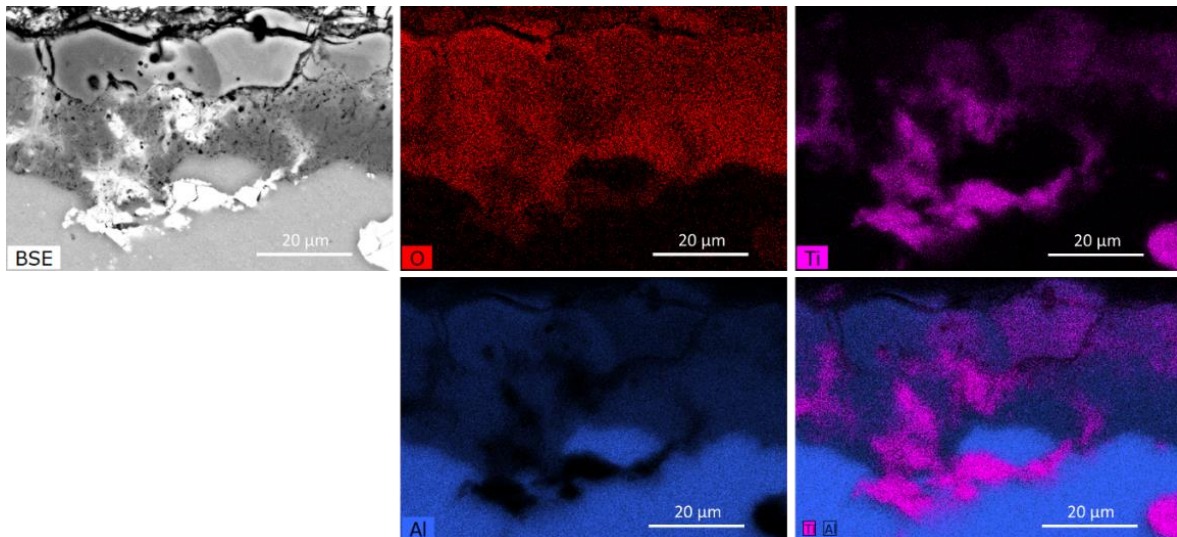


Figure 32 : Micrographie électronique en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon $14\text{TiO}_2\text{-PEO35}$ observée sur le bord avec des cartographies en éléments

Les zones contenant du Ti sont nettement délimitées sur le bas de la cartographie. Cette délimitation est moins nette dans la couche dense qui semble présenter des gradients de concentration dans l'ensemble de la couche en plaque.

La figure 33 est une observation en mode BSE d'une particule de TiO_2 présente sur le front d'oxydation lors du traitement PEO. Cette particule présente deux morphologies complètement différentes. La première, en bas sous la courbe pointillée bleue, non encore atteinte par le front d'oxydation, présente un aspect similaire à celui des particules après projection à froid. La seconde, au-dessus de la courbe pointillée bleue, se situe dans la couche d'oxyde PEO. Cette partie est semblable à ce que l'on observe typiquement dans une couche PEO en régime d'arc avec de la porosité fine et de la fissuration. Cette ligne pointillée bleue, prolonge le front de diffusion au travers de la particule de TiO_2 . Ainsi, pendant le régime d'arc, il y a transformation morphologique à cœur de la particule. Une autre particule présente sur cette micrographie à droite est, elle, complètement incluse dans la couche PEO et présente une morphologie homogène. De plus, on peut voir dans la couche en plaque au milieu de la micrographie un gradient de nuance de gris qui correspond à ce qui a été décrit sur la figure 29, comme étant la présence de Ti à différentes concentrations.

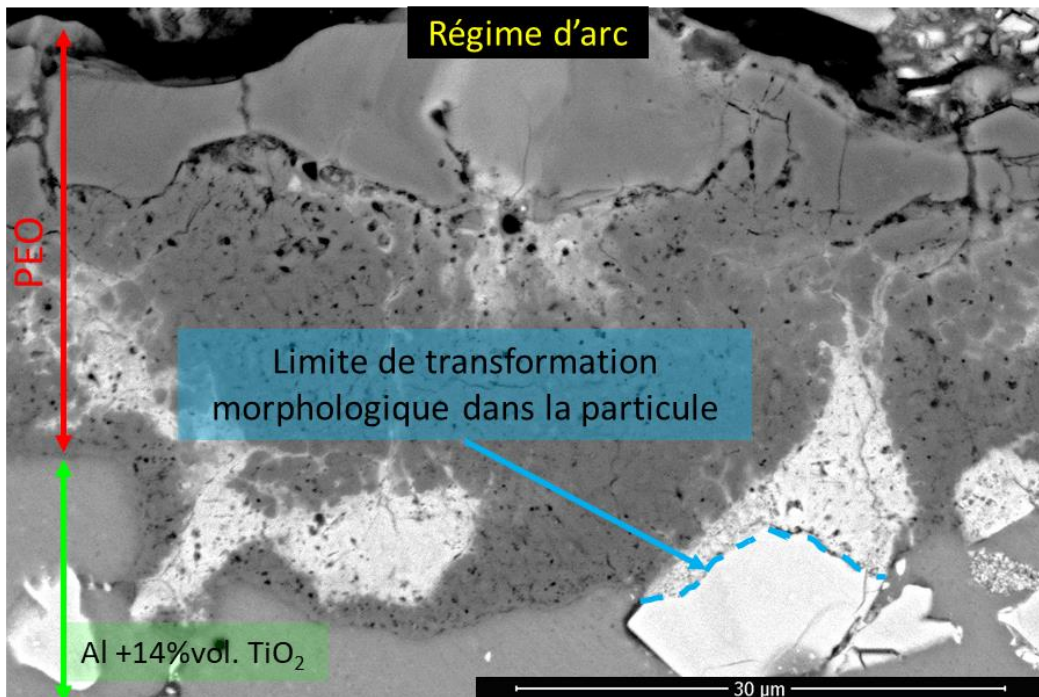


Figure 33 : Micrographie électronique en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon 14TiO₂_PEO35 montrant la morphologie des particules de TiO₂ en régime d'arc

Comme dans le cas de l'utilisation de YSZ comme céramique, (présenté en figure 8) on a en régime d'arc, un mélange de matière se faisant sur le dessus de la particule et non en dessous. La présence de filaments clairs sur le dessus des particules de TiO₂ présentes dans la couche PEO en est la preuve (figure 33). Le comportement de la couche d'aluminium contenant du TiO₂ et traitée par PEO, est différent de ce que l'on a pu observer avec des particules de Al₂O₃ ou YSZ. Il est indéniable que cette différence est directement liée à la nature de la céramique ajoutée ici et à ses propriétés intrinsèques. Pour tenter d'expliquer nos observations, nous

allons nous appuyer sur une modélisation développée dans la littérature. Cai et al. [CAI2019] présentent l'évolution temporelle d'une arborescence électrique dans un matériau composite avec un paramètre en particulier, l'endommagement (figure 34). Il est très important de noter que la représentation en couleurs ne correspond pas à la propagation des décharges mais à la propagation de l'endommagement du matériau s ($s = 0$ pas d'endommagement, $s = 1$ endommagement total) conduisant à la formation d'un arbre électrique qui, une fois que ce dernier relie les deux électrodes, conduit à une décharge électrique. De plus, il est important de préciser que la vitesse de propagation, sans dimension, ici sélectionnée a un impact sur le résultat comparé à la vitesse d'endommagement du matériau. Ainsi, pour des vitesses de propagation de l'arbre faibles devant les vitesses d'endommagement du matériau, l'arbre aura une trajectoire linéaire. Dans le cas contraire, l'arbre contiendra plus de branches tortueuses ; un tel processus demande plus d'énergie et permet d'augmenter la résistance à la rupture diélectrique. La figure 34 met notamment en évidence l'évolution du champ électrique en fonction de la déformation induite dans le milieu. Les courbes de niveau correspondent aux lignes équipotentielles du champ électrique. Dans le cas f, le contact électrique se fait, il y a claquage diélectrique et le champ devient nul.

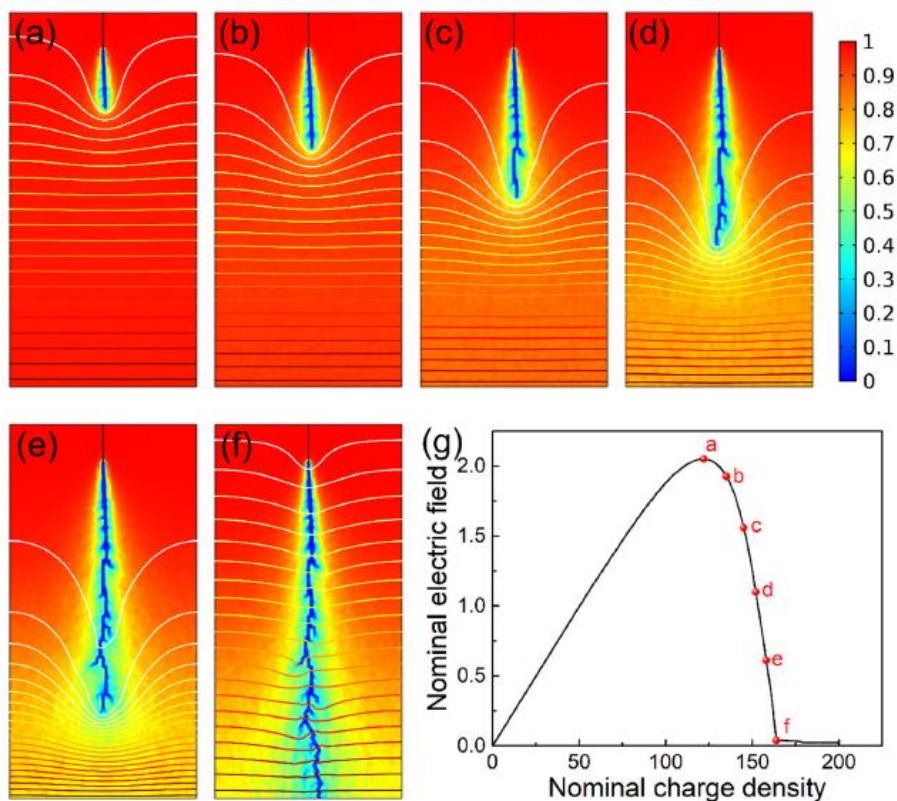


Figure 34 : (a) à (f) Instantanés du processus de formation d'un arbre électrique dans un condensateur diélectrique à plaques parallèles. (g) évolution de la tension nominale en fonction de la densité de charge nominale. Les six instantanés (a) à (f) correspondent aux six points sur la courbe présentée en (g) [CAI2019]

Cai et al. [CAI2019] ont également modélisé l'influence de particules diélectriques réparties dans un diélectrique massif. Ils ont fait évoluer les paramètres suivants (l'indice f est relatif à

la particule, pas d'indice pour le matériau massif) : mobilité relative d'endommagement (m_f/m), permittivité relative ($\varepsilon_f/\varepsilon$) et énergie d'endommagement relative (Γ_f/Γ). Γ correspond approximativement à l'énergie de claquage.

La figure 35 montre l'influence des différents paramètres sur l'arborescence électrique finale :

- a, lorsqu'un diélectrique est rempli avec des particules de permittivité inférieure, des endommagements partiels ont tendance à se former au niveau des particules dans le matériau, là où le champ électrique est concentré. Les vides à l'intérieur d'une matrice (cavités) peuvent également être considérés comme des diélectriques de faible permittivité, mais avec une énergie de claquage relativement faible. Ils améliorent rarement la résistance à la rupture diélectrique et favorisent ainsi le claquage diélectrique.
- b, dans le cas d'un composite diélectrique chargé avec des particules de permittivité plus élevée (figure 35b), l'arbre électrique comprend moins de branches avec un chemin plus droit entre les électrodes et la résistance au claquage est réduite (ceci correspond à notre cas pour le rutile). Les modèles de Han et al. [HAN2023] et Bordeori et al. [BOR2022] confirment ces résultats.
- La figure 35c montre l'effet de particules avec une énergie de claquage inférieure à celle de la matrice. Les particules se décomposent avant la matrice et agissent comme des phases sacrificielles. L'arbre électrique dans la matrice grandira alors en connectant ces particules décomposées lors de l'étape suivante. Dans ce cas la résistance au claquage est améliorée.
- Le cas où la permittivité des particules est plus élevée mais où l'énergie de claquage est inférieure (figure 35d)

Une amélioration de la résistance au claquage est également observée dans un composite diélectrique avec des charges dont l'énergie de claquage est plus élevée. Au lieu d'agir en tant que phase sacrificielle, ces particules ne se décomposent pas avant ou avec la matrice et forment une barrière qui dévie les arbres électriques. Ces particules favorisent la ramification et conduisent à une morphologie arborescente tortueuse, et finalement à une résistance à la rupture diélectrique plus élevée du composite.

Pour terminer, on retiendra qu'il est nécessaire d'avoir des arbres électriques pour produire une décharge électrique entre la surface et le substrat en aluminium. Un tel mécanisme est nécessaire dans le régime dit de décharges d'arc. Ces différentes observations et résultats mis en avant par Cai et al. montrent l'importance de la nature de la céramique. Dans notre étude, les permittivités relatives sont : Al₂O₃ \approx 10, ZrO₂ \approx 12.5 et TiO₂ \approx 86 (axe a) et 170 (axe c) [ABY2019]. Ces différences importantes entre nos différents oxydes expliqueraient une certaine faculté à la dégradation interne à la particule lors de l'oxydation par PEO. Cette arborescence, qui dégrade, sous fort champ électrique notre matériau se couple aux décharges partielles. Il est probable que ces phénomènes liés aux propriétés intrinsèques de

notre céramique projetée induisent les dégradations ici observables et notamment le changement de morphologie des particules de TiO₂ se trouvant dans la couche d'oxyde par déformation sous champ électrique.

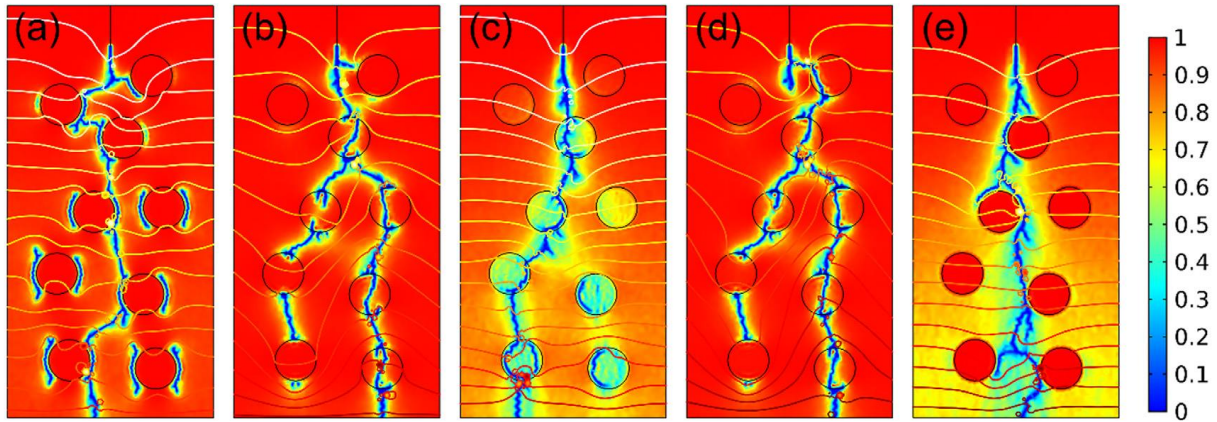


Figure 35 : (a) à (e) Arborescences électriques finales après rupture de composites diélectriques remplis d'un diélectrique et de particules diélectriques ayant une (a) permittivité inférieure, (b) permittivité supérieure, (c) énergie de claquage inférieure, (d) permittivité plus élevée et énergie de claquage inférieure, (e) énergie de claquage plus élevée [CAI2019]

Cette même couche PEO permet aussi d'autres observations et notamment celles présentées sur la figure 36 qui est une coupe transverse en mode BSE de la couche PEO. La zone entourée en jaune correspond à la couche dense sur toute son épaisseur, avec en bas de celle-ci une particule de TiO₂ et en haut de celle-ci la couche en plaque.

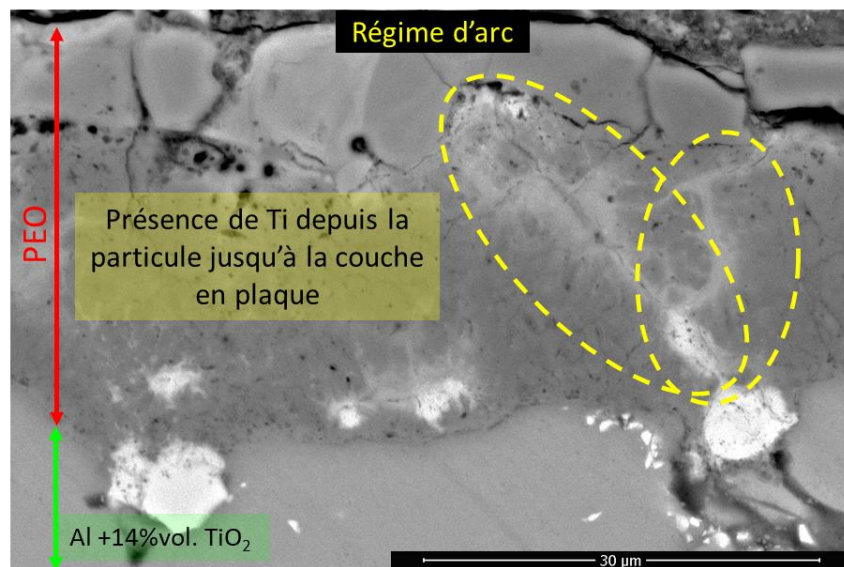


Figure 36 : Micrographie électronique en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon 14TiO₂_PEO35 en régime d'arc présentant un canal de décharge

On observe dans les zones entourées en jaune une zone plus claire allant de la particule à la couche en plaque. Cette différence de teinte est due à la présence de Ti dans la zone plus claire. On peut très clairement en déduire un supposé canal de décharge. On constate que ce

canal est traversant, de la particule jusqu'à la couche en plaque de surface. Il est possible de visualiser ce canal par le fait de la fusion et de la solidification de l'oxyde de titane qui est ainsi visible en mode BSE à l'endroit où il s'est solidifié. Il semblerait que nous ayons, ici, figé un canal de décharge de type B ayant pour origine une particule de TiO₂. Cet échantillon a aussi été analysé en diffraction des rayons X et le diffractogramme est présenté sur la figure 37. Nous observons les signatures habituelles telles que Al, η et α-Al₂O₃ ainsi que TiO₂ sous forme de rutile (r) et sous forme de Magnéli (m).

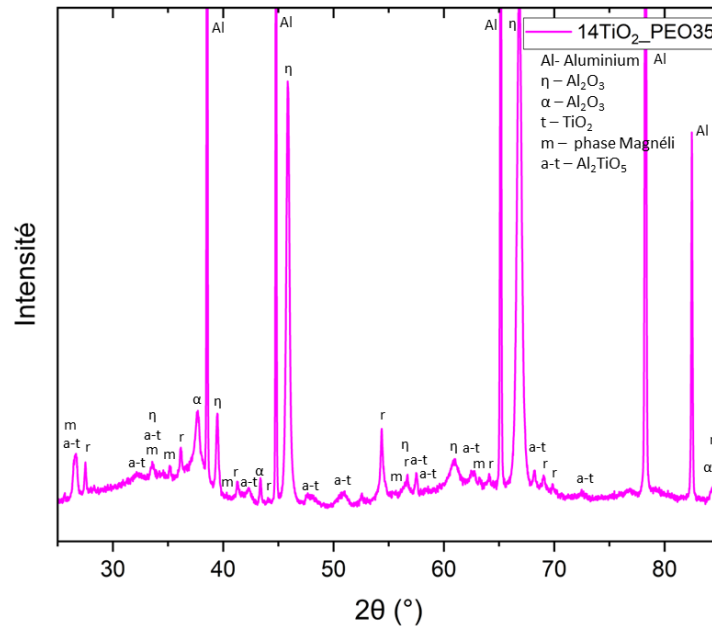


Figure 37 : Diffractogramme de l'échantillon 14TiO₂_PEO35

En plus de ces phases se trouve un autre oxyde qui est composé de Al et Ti sous la forme Al₂TiO₅. La figure 38, présente deux diagrammes de phases selon Ohishi et al. [OHI2004], et Lang et al. [LAN1952] définis sur deux domaines de températures se chevauchant comme indiqué sur la figure. Cet oxyde est noté α-Al₂O₃.TiO₂ ou β-Al₂O₃.TiO₂ en fonction du polymorphe en présence. Le diagramme de gauche est défini en mol % et celui de droite en masse %, toutefois des correspondances peuvent être faites entre ces deux diagrammes. Ce composé défini Al₂TiO₅ présente deux polymorphes : la phase α ayant un domaine de stabilité compris entre 1820 °C – 1860 °C et la phase β présentant deux domaines de stabilités en fonction de la température. En effet, cette phase est métastable et présente une décomposition en α-Al₂O₃ et TiO₂ (rutile) pour une gamme de température comprise entre 800 °C et 1200 °C [AZA2020], [FRE1991], [OHI2004], [TIS2017]. Les bornes de ces domaines présentent des variations en fonction des sources mais sont globalement centrées sur ces valeurs avec un maximum de décomposition aux environs de 1100 °C et une baisse drastique de ce taux de décomposition en dessous de 900 °C. Avec un taux de décomposition maximale aux environs de 1100 °C. Les bornes de ce domaine de stabilité évoluent en fonction des sources et des conditions de test [AZA2020], [FRE1991], [OHI2004], [BUS1998]. Les diagrammes de phase

étant valables pour un refroidissement lent, cela explique la partie basse du diagramme de phase proposé par Ohishi et al. pour lequel en dessous de 1100°C , Al_2TiO_5 n'est plus observable. L'aluminium et le titane présentent une certaine affinité par la présence de cet oxyde combiné qu'il est possible d'observer à température ambiante.

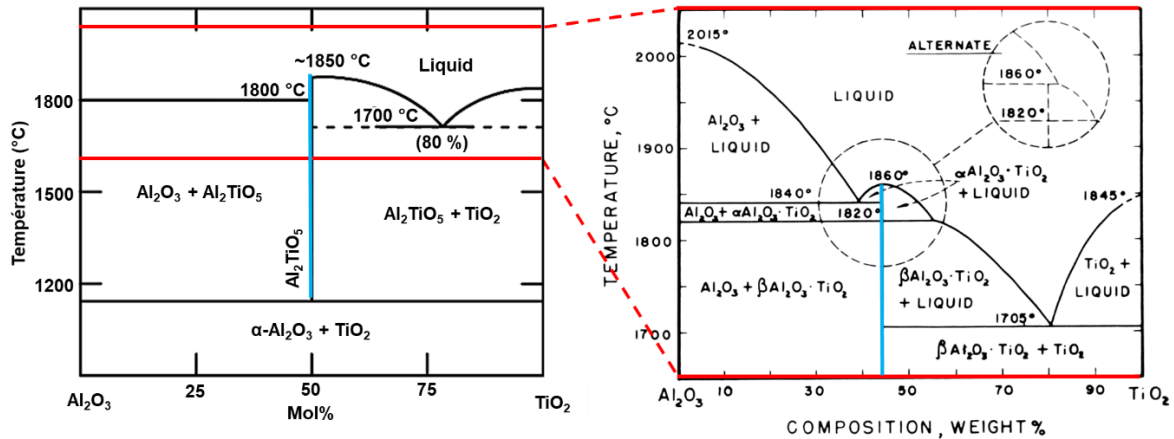


Figure 38 : Diagramme de phase $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [OHI2004], [LAN1952]

4.2.3. Analyses MET

4.2.3.1. La structure de la couche en plaque sur les revêtements d'AMMC avec TiO_2 , analyses MET

Afin de comprendre le comportement à plus petite échelle, des analyses par MET ont été effectuées sur deux lames. La première a été obtenue dans la couche en plaque et la seconde dans la couche dense d'un même échantillon. L'objectif est d'observer le comportement après traitement PEO à petite échelle de ces deux régions distinctes d'analyser la structure obtenue afin de la comparer avec les cas d'AMMC avec YSZ obtenus par PEO.

Commençons par la première lame, celle-ci est prélevée dans la couche en plaque comme le montre la figure 39. Notons que cette lame est prélevée de la même manière que précédemment, c'est-à-dire, perpendiculaire à une couche transverse. L'ensemble de la lame se situe approximativement à la même profondeur dans l'échantillon (schéma figure 39). Cette lame est prélevée dans une région présentant une différence de teinte importante pour observer les différences que cela peut induire. La lame est présentée sur la figure 40. Elle présente un renfort horizontal sur toute sa largeur afin de la solidifier. La zone centrale (verticale) présente une différence de contraste net (au centre) due à une différence d'épaisseur importante résultant de l'affinement de celle-ci pour éviter qu'elle ne casse. Cela n'a aucune relation avec la composition du matériau.

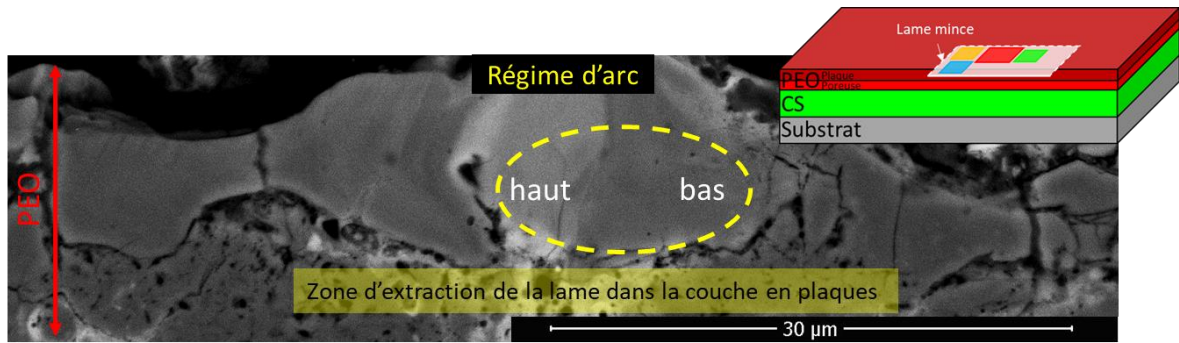


Figure 39 : Micrographie électronique en mode BSE d'une coupe transverse de l'échantillon 14TiO₂_PEO35 montrant où la lame mince a été prélevée par FIB pour analyse MET avec un schéma de sa localisation dans l'échantillon. Le code couleur correspond aux différentes zones observées par la suite

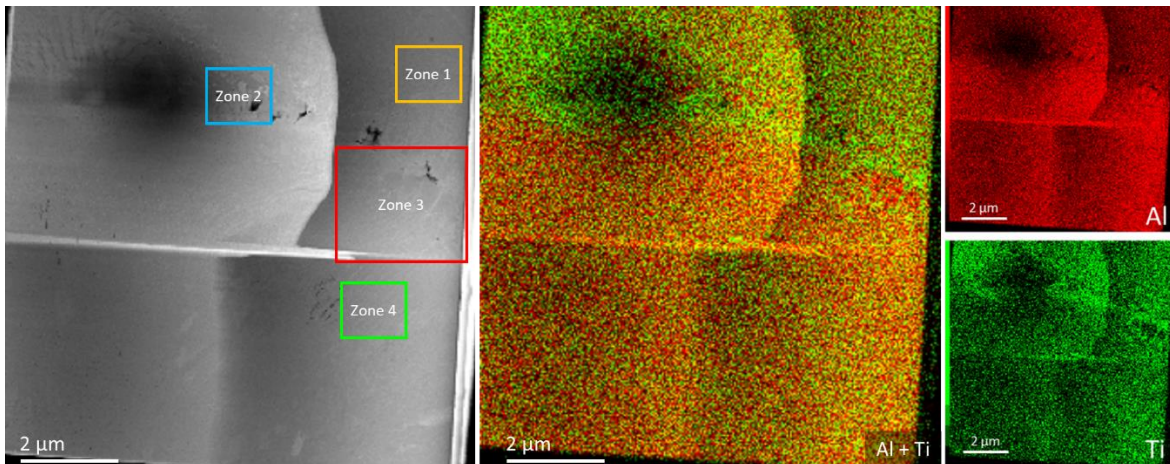


Figure 40 : Micrographie électronique en champ clair de la lame observée au MET et cartographies en éléments (Al et Ti)

Dans cette lame, 4 zones sont identifiées et seront présentées plus en détails. La cartographie en éléments présentée sur la partie droite de la figure 40 ne fait pas apparaître l'oxygène pour une question de lisibilité comme expliqué précédemment. Le haut de la lame est plus riche en titane comme cela était prévisible avec la zone de prélèvement de la lame mince présenté sur la figure 39. Les différentes zones définies l'ont été en fonction de la vitesse de refroidissement. Celle-ci est la plus importante en haut à gauche de la lame mince et est plus faible dans la partie basse de la lame mince comme nous le verrons plus tard.

La zone 1 (jaune) qui est présentée sur la figure 41 se trouve tout en haut de la lame dans la zone plus riche en Ti. La structure observée est plutôt granulaire avec des domaines plus riches en Al entourés de domaines plus riches en Ti. Ce comportement est surtout observable dans la partie basse de la zone 1. La séparation entre les domaines riches en Al et ceux riches en Ti ne se fait pas de manière nette. Dans le haut de cette zone 1, l'homogénéisation de la composition sur les cartographies en éléments est due à l'affinement de la structure comme on peut le voir sur la micrographie en champ sombre (à gauche) de cette même figure. On

peut aussi noter la présence de Si se trouvant dans les zones riches en Ti. La présence de cet élément et sa proportion seront discutées par la suite.

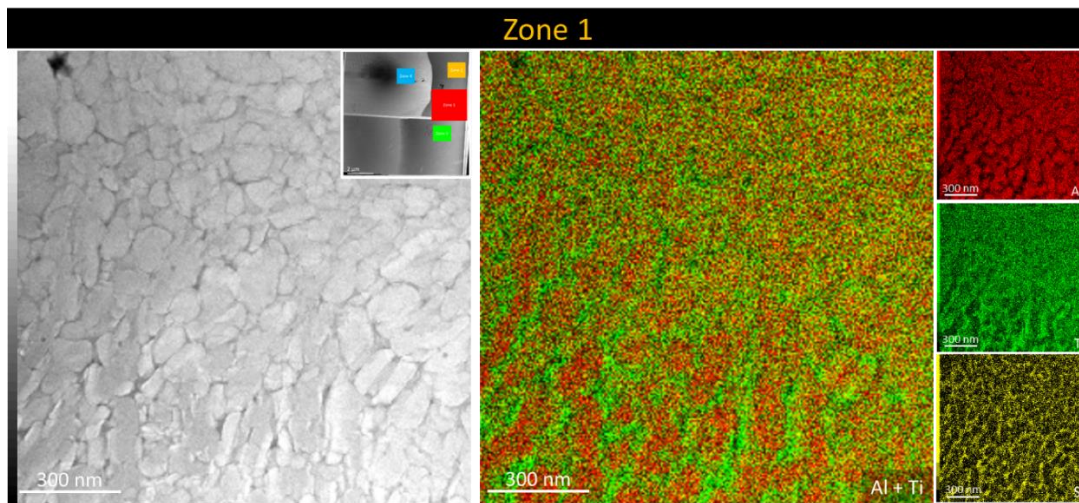


Figure 41 : Micrographie électronique en champ sombre et cartographies en éléments MET-EDS (Al, Ti et Si) de la zone 1

Les observations réalisées sur la zone 2 (bleu) sont présentées sur la figure 42. Cette zone se trouve dans le haut de la lame sur la partie gauche, sur la limite entre la région plus riche en Ti et celle plus riche en Al. Premièrement la partie haute de la lame présente des domaines très riches en Al entourés de Ti avec Si, comme pour les autres zones. Cette zone a la particularité de présenter deux régions très distinctes côte à côte et notamment une sous zone complètement mixte comme le montrent les cartographies en éléments. La seconde partie de la lame présente de larges domaines riches en Al entouré de Ti et localement d'un mélange Al et Ti. L'élément Si, quant à lui, se trouve en périphérie de ces domaines là où se trouve du Ti.

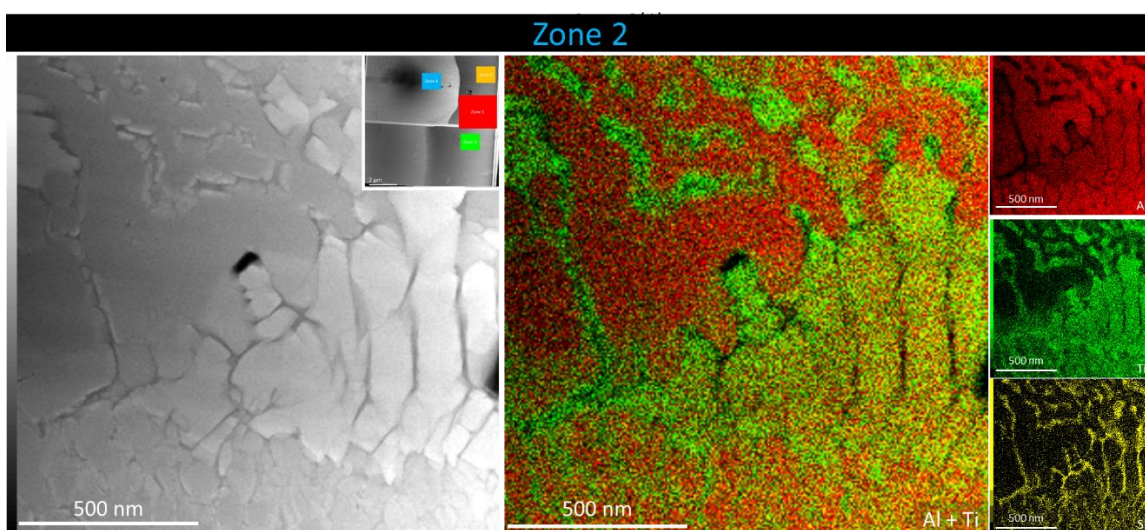


Figure 42 : Micrographie électronique en champ sombre et cartographies en éléments MET-EDS (Al, Ti et Si) de la zone 2

La couche en plaque de l'échantillon 14TiO₂_PEO35 présente de nombreuses structures. En effet, en fonction de la composition locale imposée par le mélange de poudres dans la couche en plaque, des vitesses de solidification et de l'historique des décharges ; le type de structure obtenue varie. Due à une forte affinité, un composé défini, stable à haute température est prévu par les différents diagrammes de phase. Il semblerait que ce composé soit obtenu localement dans la couche en plaque. De plus, nous observons une évolution de la microstructure du haut vers le bas de la lame. Il est à prendre en compte deux points importants qui sont l'évolution de la concentration en Ti ainsi que la vitesse de refroidissement. Dans les zones plus riches en Ti, de nombreux domaines mixtes sont visibles comme présenté précédemment. Ces domaines présentent des tailles de grains relativement petites et principalement observables dans le coin en haut à gauche de la lame zone 1 (orange). Cette structure présente une taille de grain plus importante vers le bas jusqu'à atteindre un changement de structure vers une organisation lamellaire dû principalement à la diminution de la vitesse de refroidissement dans le bas de la lame. Intéressons-nous à présent à la zone 3 (rouge) présentée sur la figure 43. La partie haute de la zone 3 est plus riche en Ti que la partie basse. La zone 3 présente 3 sous parties principales. La partie basse, très riche en Al montre une structure lamellaire. Cette partie sera présentée plus en détails par la suite. Les deux autres sous parties sont délimitées en blanc sur la figure 43 et se situent sur la partie haute de la zone 3. Cette zone se trouve précisément sur la limite entre les deux régions décrites sur la figure 40.

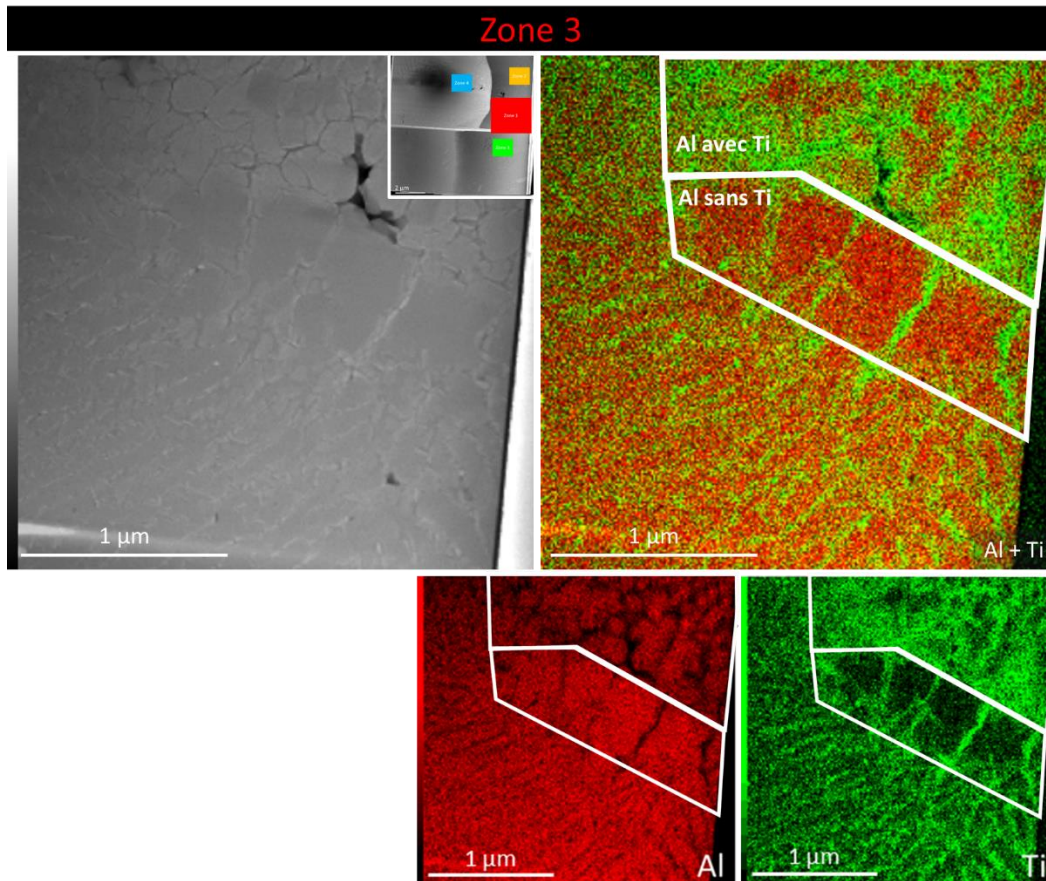


Figure 43 : Micrographie en champ foncé et cartographie en éléments MET-EDS (Al, Ti et Si) de la zone 1

En dessous de cette limite, dans la partie pauvre en Ti, on observe des gros domaines riches en Al entourés de sous zones riches en Ti. Au-dessus de cette limite, on trouve des domaines plutôt mixtes où la séparation entre les domaines riches en Al et les sous zones riches en Ti n'est plus aussi nette. Ces zones présentent probablement des oxydes combinés dont le composé défini prévu dans le diagramme de phases présenté en figure 38. La zone 4 (verte) est présentée sur la figure 44. Cette zone se situe en dessous de la zone 2 dans la partie de la lame plus riche en Al. Cette structure est la continuité de ce que nous observons sur la partie basse de la zone 2. Cette zone présente une structure principalement lamellaire. Sur cette figure, un graphique présente des pointés suivant une ligne perpendiculaire à celles de la structure. Cette analyse met en avant un caractère de ségrégation de Al d'un côté, dans les lamelles les plus larges et la présence quasi exclusive de Ti entre 2 lamelles larges. La précision de la mesure et la finesse de la structure cachent un peu ce phénomène. La proportion de Si est elle aussi mesurée. Cet élément se trouve à nouveau avec le Ti dans de faibles proportions. Cette zone présente aussi une seconde structure disséminée sur l'ensemble de la zone mais présente surtout sur la partie droite dans laquelle la séparation entre Ti et Al n'est plus aussi franche et la structure est plus granulaire que lamellaire. L'analyse de cette lame, pour en déterminer les phases en présence, est fortement limitée par la présence de défauts dus aux contraintes siégeant dans la lame comme le montre la figure 45.

Chapitre IV : Les traitements duplex avec projection de TiO_2 et YSZ

Cette micrographie en champ clair prise sur cette lame présente de nombreux défauts, sous forme de lignes verticales. Pour compléter cette analyse, une seconde lame a été extraite de cet échantillon mais cette fois ci dans la couche dense c'est-à-dire plus en profondeur.

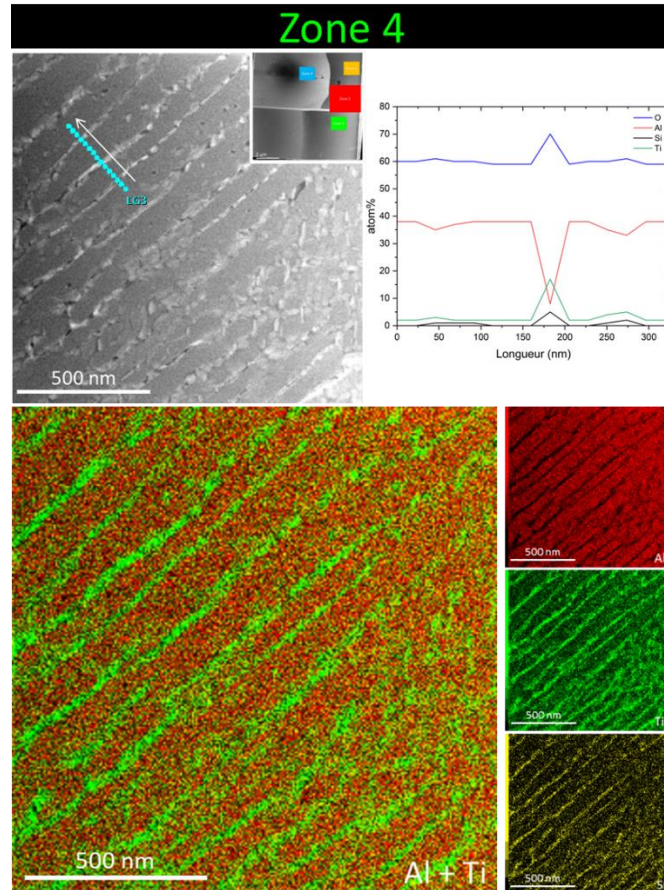


Figure 44 : Micrographie électronique en champ sombre sur laquelle sont effectuées des pointés en composition présentés sur un graphique en pourcentage atomiques et cartographie en éléments MET-EDS (Al, Ti et Si) pour la zone 4

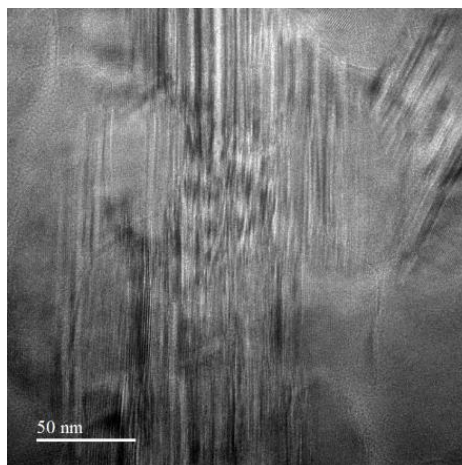


Figure 45 : Micrographies présentant la forte présence de défauts sur la lame FIB dû à sa morphologie observée au MET

4.2.3.2. La structure de la couche dense sur les projections d'AMMC avec TiO₂, analyses MET

Après l'observation de la couche en plaque, passons à la couche dense. La micrographie de la figure 46 présente la zone où a été prélevée la lame. Cette zone d'extraction a été choisie car elle se trouve sur ce que nous supposons être les vestiges des canaux de décharges. Ces canaux présenteraient une forte proportion de Ti avec Al comme nous l'avons présenté précédemment. L'objectif de cette lame est d'observer l'interface entre ces supposés canaux et la partie oxydée par PEO.

Contrairement à la couche en plaque, cette partie de la couche PEO présenterait moins de mélange ainsi que des températures plus importantes. Nous pouvons ainsi observer que cette région présente de forts gradients de composition (par rapport aux niveaux de gris). L'intérêt est donc de savoir comment cela se répercute sur la structure de cette région.

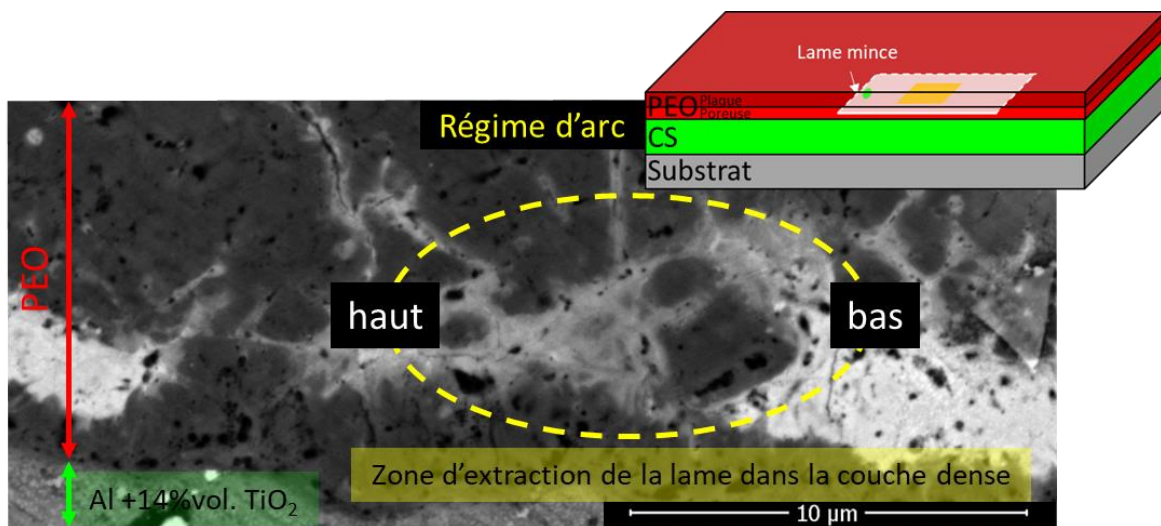


Figure 46 : Micrographie en mode BSE de l'endroit où une lame a été prélevée par FIB pour analyse MET avec un schéma de sa localisation dans l'échantillon

La lame prélevée est présentée en figure 47. La micrographie en champ sombre sur la droite de la figure présente un contraste en niveau de gris entre le haut et le bas de la lame qui correspond à une différence chimique. Cette lame présente aussi de nombreux défauts (fissurations, pores) sur l'ensemble du domaine observé. La cartographie en éléments met en avant la différence de composition entre le haut (plus riche en Ti) et le bas (riche en Al). La lame présente un renfort horizontal dans sa partie haute. Une fois encore l'élément oxygène n'est pas pris en compte sur la cartographie car présent sur l'ensemble de la zone observée. La lame est extraite de la couche PEO. Nous distinguons sur cette lame mince la région de séparation qui se trouve à l'interface entre la zone riche en Ti et celle en Al ainsi qu'une zone 1 qui seront présentées par la suite. Commençons par la région de séparation. Une analyse de la composition en éléments par des pointés EDS faits de manière régulière et lamellaire entre la zone riche en Al et celle riche en Ti est présentée sur la figure 48.

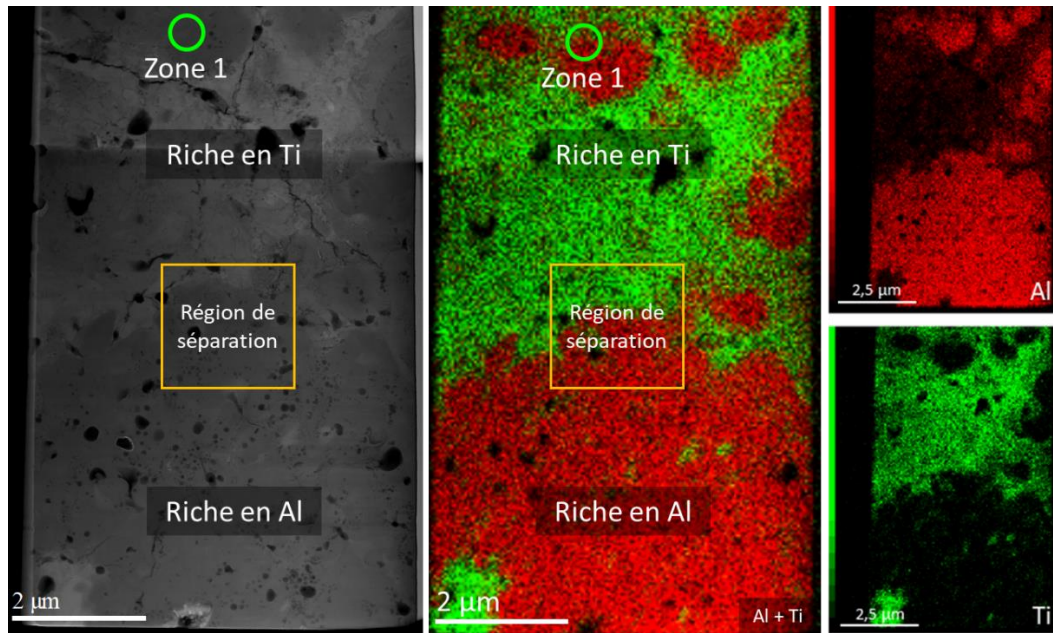


Figure 47 : Micrographie en champ foncé de la lame prélevée par FIB avec des cartographies en éléments MET-EDS (Al et Ti)

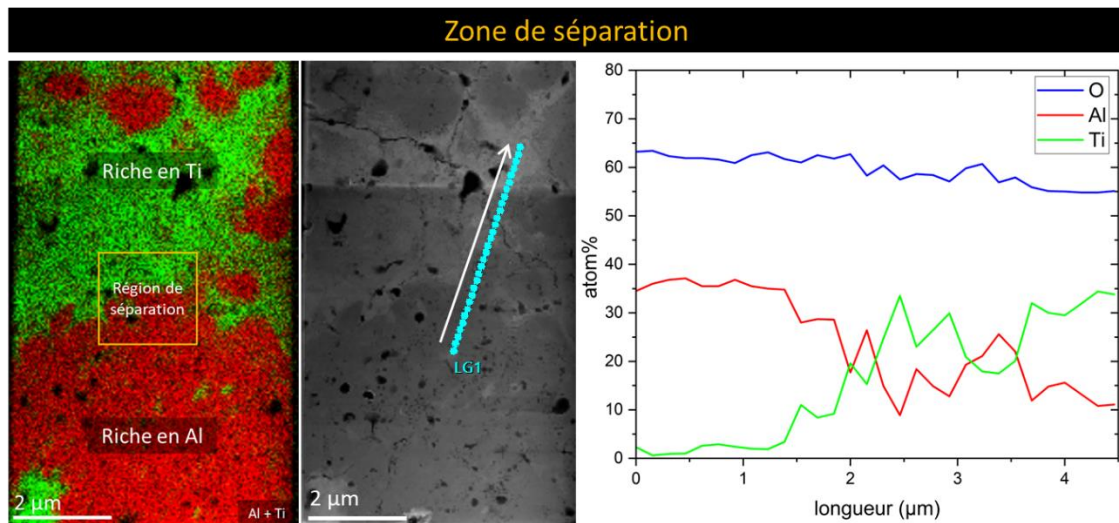


Figure 48 : Analyse de la zone de séparation avec une cartographie en éléments MET-EDS (Al et Ti) une micrographie en champ foncé et des pointés de composition en éléments présentés sur un graphique en pourcentages atomiques

Ce graphique peut être divisé en trois parties. La première correspond à la zone riche en Al présentant peu ou pas de Ti (0-1,3 μm). La deuxième zone (1,3- 2,3 μm) ce que nous appelons la région de séparation (entre la zone riche en Al et celle en Ti) et enfin la troisième zone (2,3- 4,5 μm) correspondant à la zone plus riche en Ti et comprenant toutefois une proportion conséquente d'aluminium. Cette répartition en éléments s'explique en considérant les canaux de décharge. En effet, la zone riche en Al ne présentant pas de Ti est, avant le traitement PEO, une zone, uniquement composée d'aluminium, est convertie en Al₂O₃ par PEO. A présent passons à la figure 49 avec l'analyse à plus fort grossissement de la région de séparation. Sur

le haut de cette zone de séparation, nous sommes dans la partie riche en Ti de la lame. La diffraction électronique met en évidence du TiO_2 sous forme de rutile (phase principale de la poudre projetée). Dans la partie basse de la zone, partie très riche en Al, la diffraction électronique locale effectuée met en évidence $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entre les deux, nous avons la région dite de séparation. Les analyses par diffraction des électrons n'ont pas permis de mettre en avant les phases présentes dans cette zone. Il est possible que ce soit la phase Al_2TiO_5 ou encore un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Il se peut aussi que localement ces deux situations soient possibles en fonction de la vitesse de refroidissement et des compositions locales en éléments.

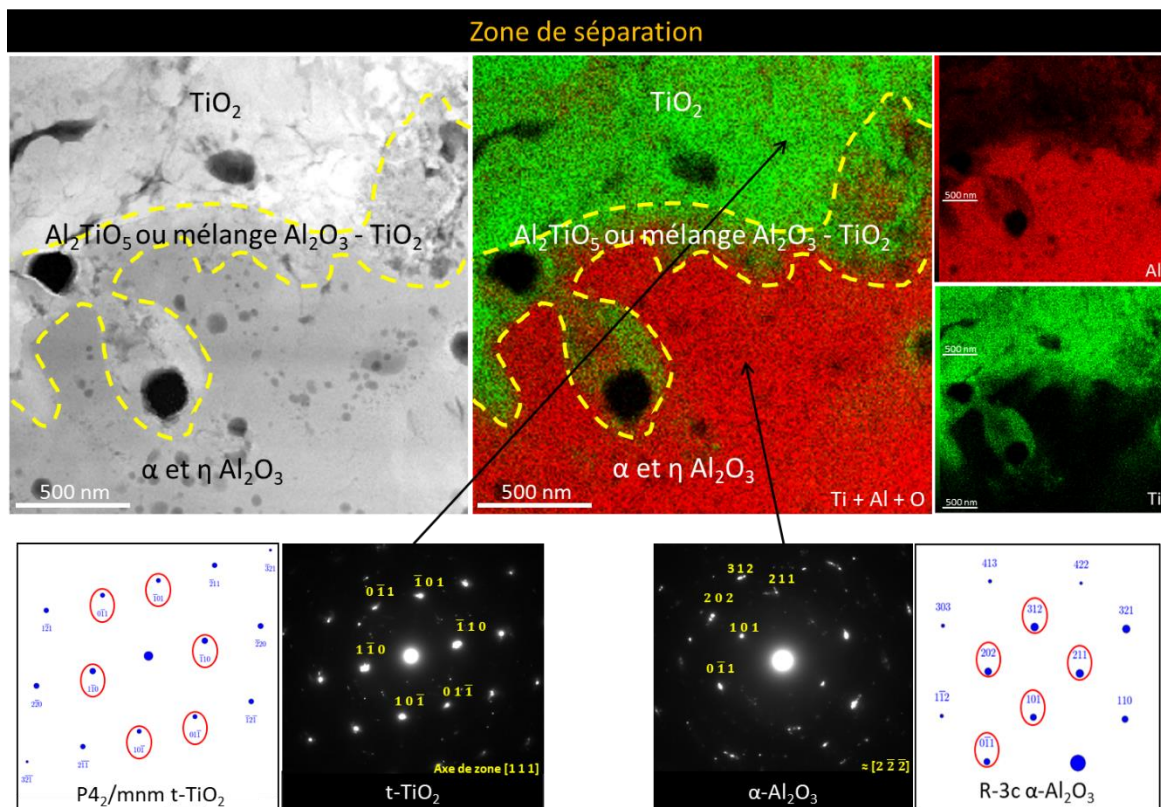


Figure 49 : Analyse de la zone de séparation avec micrographie en champ sombre, des cartographies en éléments MET-EDS (Al et Ti) ainsi que des clichés de diffraction électronique et FFT

Pour compléter cette analyse, intéressons-nous à la figure 50 qui concerne la zone 1, tout en haut de la lame mince. Cette analyse est effectuée dans une partie de la lame mince présentant à la fois Al et Ti. Cette zone présente deux phases distinctes et identifiables superposées. Nous avons en bleu du rutile (TiO_2 sous forme quadratique) et en jaune $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette observation peut être due à une superposition dans la profondeur de la lame de deux grains contenant chacun une de ces phases. Dans notre cas, Al_2O_3 est sous forme η alors que la décomposition de Al_2TiO_5 prévue par le diagramme de phase devrait donner Al_2O_3 sous forme α . Soit, nous sommes hors équilibre, soit ces deux phases se sont solidifiées indépendamment.

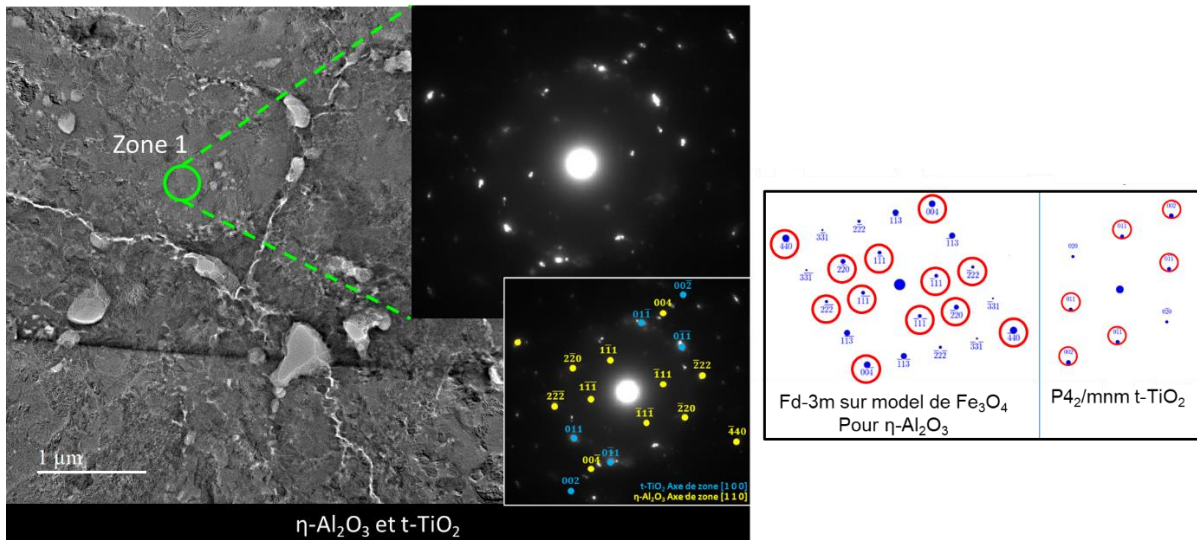


Figure 50 : Micrographie en champ sombre de la zone 1 et analyse de la diffraction électronique

4.3. Proposition de mécanismes sur la réaction de particules céramiques projetées

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la différence de comportement d'échantillons comprenant du YSZ avec ceux comprenant du TiO_2 . En fonction de la nature de la céramique et de ses propriétés (notamment la permittivité), une différence de comportement de la répartition des défauts est mise en avant par CAI et al. [CAI2019].

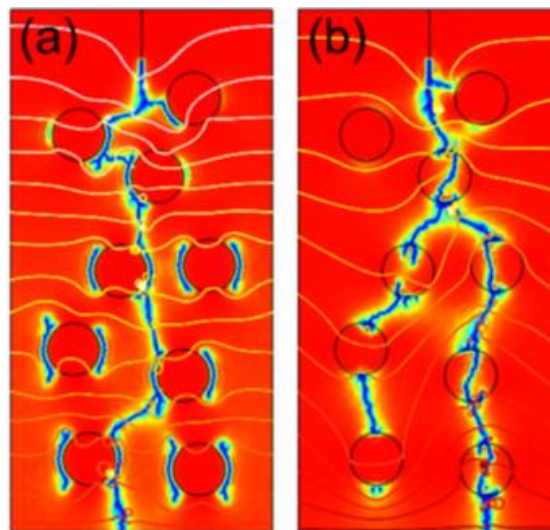


Figure 51 : Arbres électriques finaux après rupture de composites diélectriques remplis d'un diélectrique et de particules diélectriques ayant une (a) permittivité inférieure, (b) permittivité supérieure [CAI2019]

Le cas représenté sur la figure 51a serait celui de YSZ à permittivité faible et le cas décrit sur la figure 49b serait celui de TiO_2 . Des mécanismes de ces décharges et de leurs interactions avec les particules sont proposés par la suite.

4.3.1. Ajout de YSZ (permittivité faible)

A partir des différentes observations effectuées ainsi que de la littérature, nous proposons de schématiser le comportement des particules céramiques présentes dans un échantillon durant le traitement PEO. Commençons par le schéma concernant les particules de YSZ présenté sur la figure 52.

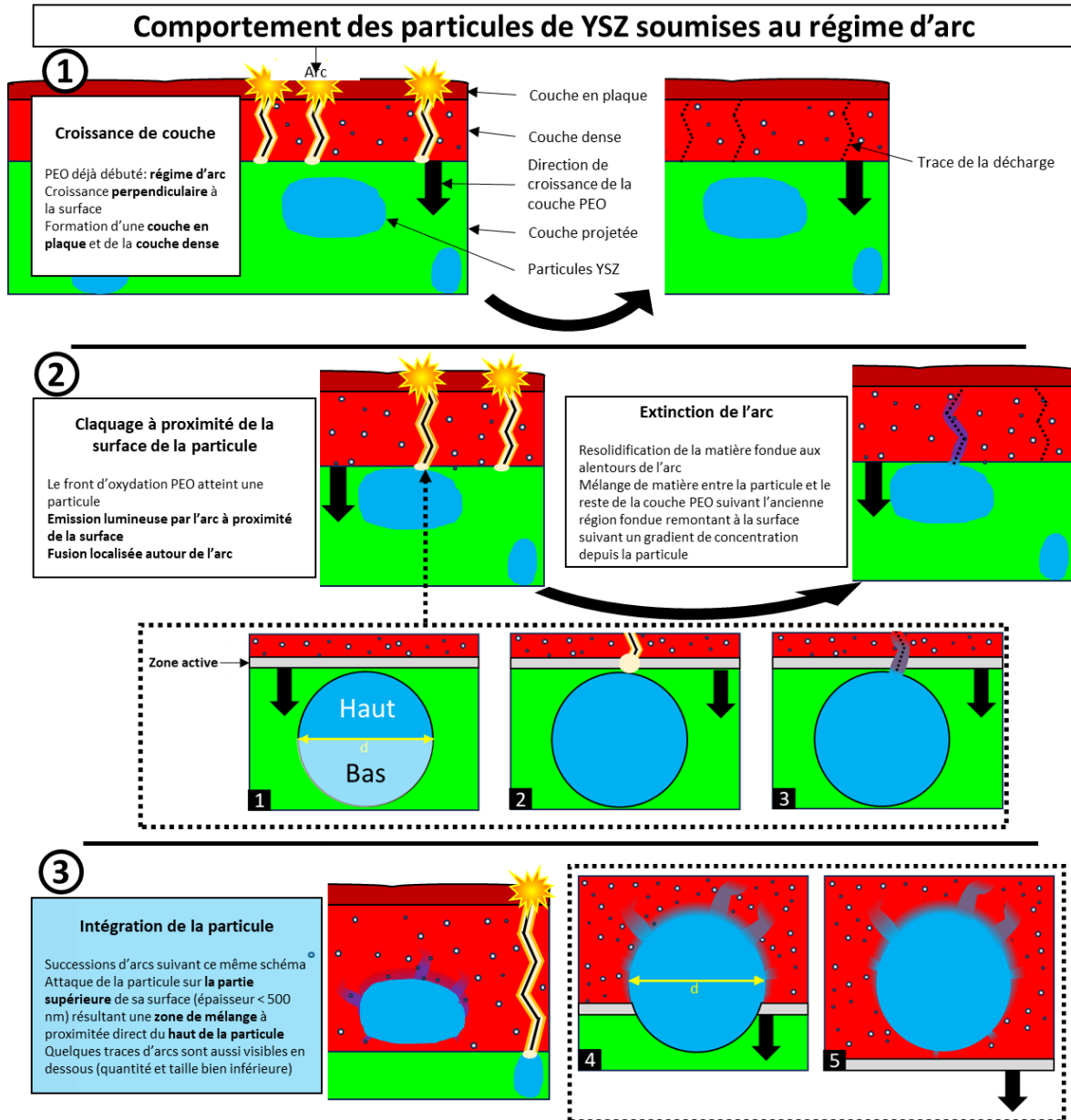


Figure 52 : Schéma de l'évolution de la morphologie de la couche PEO quand la céramique projetée est YSZ

Trois étapes principales ont été observées et sont donc ici schématisées. Nous ne représentons que les décharges de type B, qui sont les décharges traversantes et s'initiant à l'interface métal/oxyde [HUS2013]. La première étape est la croissance de la couche sans rencontrer de particules de YSZ. La croissance de la couche, comme présentée dans la

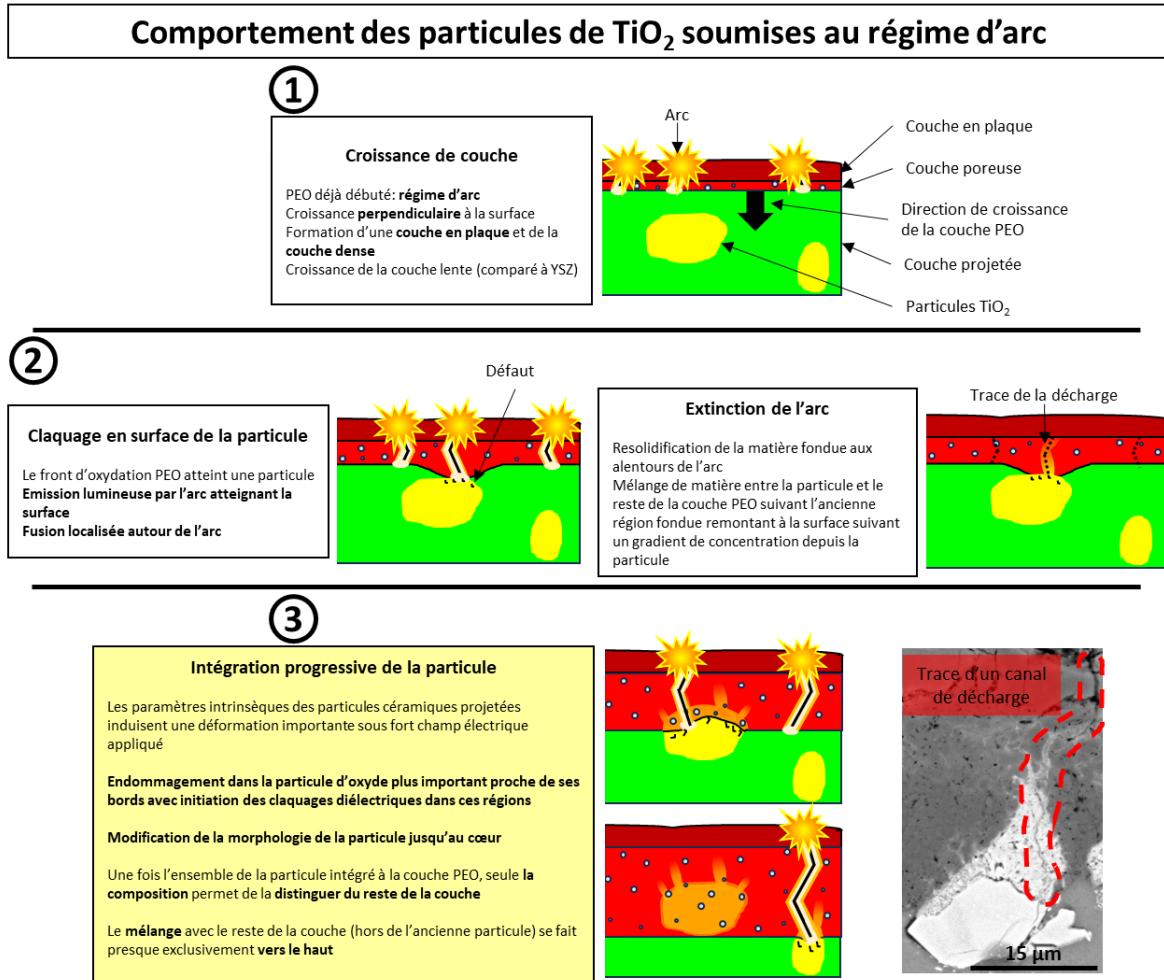
littérature, se fait de manière perpendiculaire à la surface de l'échantillon et se caractérise par l'oxydation du métal. Nous avons représenté les « traces » de ces canaux de décharges formées à la suite de fusion locale de matière, qui est, dans ce cas, de l'alumine (partie 1 de la figure 50). Etant donné que l'on a de l'alumine, à la fois dans la couche et dans le canal, il n'est alors pas possible de distinguer les vestiges de ces canaux sur des micrographies MEB. Ils sont représentés par des pointillés sur la figure 52.

Dans la deuxième étape, le front d'oxydation atteint les particules de YSZ. A proximité de ces particules, des décharges peuvent s'amorcer et traverser l'ensemble de la couche d'oxyde. La particule est partiellement (en extrême surface) fondue, de par sa proximité avec de la zone active. Pour simplifier, nous représentons la particule sous forme d'une sphère (dans la partie encadrée en pointillées et numérotée de 1 à 3) et donc sous forme d'un disque en deux dimensions. L'avancée du front d'oxydation se faisant perpendiculairement à la surface de l'échantillon, le haut de la sphère sera le premier en contact avec la zone oxydée et donc le premier à proximité de la zone active. Après le claquage diélectrique de cette zone, l'interface entre la couche PEO et la particule projetée est plus difficile à distinguer. A l'interface, se trouve une zone que nous qualifions de mélangée où se trouve un mélange des oxydes de la particule céramique projetée et de la matrice oxydée, comme le montrent nos observations. La morphologie locale de cette première zone de contact est ainsi globalement figée pour le reste du régime d'arc. Ainsi, les vestiges de ces canaux de décharges de type B sont visibles en mode BSE au MEB par la différence de nature chimique et donc le changement de contraste de la matière. Ce phénomène peut s'étendre sur une grande partie du canal. Dans le même temps, des décharges se produisent loin de particules ; les traces de celles-ci n'étant pas visibles sur les coupes transverses.

La troisième étape consiste en l'intégration de la particule à la couche d'oxyde PEO. Dans ce cas, la particule a subi de nombreux claquages en surface lors de l'avancée du front d'oxydation. La modification morphologique n'a lieu que sur l'extrême bord comme suggérée par la figure 51a. Le comportement des décharges est différent quand le prolongement du front d'oxydation dépasse le diamètre de la particule céramique projetée. Ces schémas (encadrés en pointillées numérotés 4 et 5) présentent la particule pour un temps de traitement plus avancé. Dans cette partie, l'épaisseur de corde augmente avec la profondeur. Les claquages à proximité de la particule sont alors beaucoup moins probables. Il est aussi possible que les zones de mélange observées dans la partie basse de la particule soient le résultat de décharges partielles et non de décharges traversantes. Les particules de céramique, une fois entièrement intégrées à la couche d'oxyde, ne subissent plus de modifications morphologiques par le procédé PEO tant que l'on reste en régime d'arc. Selon nous, ce comportement est directement lié à l'impact de la géométrie de la particule lors de claquages à proximité de la particule céramique projetée.

4.3.2. Ajout de TiO₂ (permittivité élevée)

Le second schéma sur les mécanismes présentés en figure 53 concerne le comportement de particules de TiO₂ projetées dans une matrice de Al soumis au traitement PEO. Ce schéma concerne le traitement en régime d'arc.



La troisième étape montre l'intégration progressive de la particule à la couche d'oxyde PEO. La permittivité de TiO_2 est bien plus élevée que celle de l'alumine. Ainsi, soumise au champ électrique, la particule de TiO_2 subit des endommagements internes (figure 51b). Ces défauts pourraient constituer des zones de concentration de charges qui amèneraient à des claquages diélectriques directement dans les particules céramiques projetées.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, des AMMC avec TiO_2 et YSZ comme céramiques ont été étudiés. Ces deux céramiques ont été utilisées car elles sont de natures chimiques différentes et, dans le cas de TiO_2 , présentent des propriétés intrinsèques différentes de Al_2O_3 .

Dans le cas de YSZ, le comportement électrochimique est assez similaire à celui où des particules de Al_2O_3 sont incorporées. Toutefois la différence de nature chimique nous a permis de mettre en évidence le comportement des particules pendant le traitement PEO dans les différents régimes (arc et soft). Premièrement, les particules ne sont pas impactées à cœur lors du traitement en régime d'arc. L'extrême surface des particules subit une altération et un mélange s'opère avec Al_2O_3 produit par PEO sur le haut des particules. Une analyse nanostructurale de la couche en plaque a mis en avant l'obtention d'une structure eutectique divorcée due à la non-affinité entre ZrO_2 et Al_2O_3 . En fonction de la vitesse de refroidissement, l'obtention d'une structure amorphe contenant ZrO_2 et Al_2O_3 est aussi observable.

Dans le cas de TiO_2 , sa nature plus conductrice que les deux autres céramiques a nécessité une adaptation des paramètres de traitement PEO afin de réaliser un régime d'arc et non une anodisation sans décharges. Ceci a aussi un impact sur la morphologie obtenue lors du traitement par PEO avec, en régime d'arc une modification morphologique des particules de TiO_2 présents dans la couche PEO. Nous avons aussi mis en évidence par DRX la présence d'un oxyde combiné Al_2TiO_5 résultant d'une affinité plus importante entre TiO_2 et Al_2O_3 qu'entre ZrO_2 et Al_2O_3 .

Ces observations montrent que la nature de la surface traitée impacte directement le procédé PEO en termes de comportement de la décharge ainsi que la nanostructure des oxydes formés.

Conclusion générale et perspectives

Le but de cette thèse a été de contribuer à l'étude du comportement d'un traitement duplex, constitué d'une d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) sur des couches à base d'aluminium (avec ou sans particules d'oxyde) élaborées par Cold Spray (CS). Cette étude s'est principalement orientée sur l'exploration des mécanismes de ce procédé duplex dans les différents régimes arc et soft qu'il est possible d'obtenir en PEO sous certaines conditions avec un générateur de courant en mode bipolaire. Les objectifs étaient multiples. Premièrement, nous nous sommes intéressés aux aspects procédés du traitement PEO. Nous avons cherché à comprendre quel était l'impact de l'insertion d'oxyde dans la couche d'aluminium déposée par cold spray. Afin d'évaluer l'influence sur le procédé PEO de la nature de l'oxyde introduit dans les couches CS d'aluminium, nous avons introduit de l'alumine alpha, de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) et de l'oxyde de titane rutile (TiO_2). Nous nous sommes particulièrement intéressés au régime d'arc et au régime soft. Deuxièmement, nous avons caractérisé les couches d'oxydes obtenues par ce procédé duplex à différentes échelles. En particulier, nous avons montré par microscopie électronique en transmission toute la richesse des microstructures offertes par les traitements duplex. Une étude tribologique a été menée sur des couches obtenues avec des traitements cold spray contenant uniquement de l'aluminium ou des couches contenant à la fois de l'aluminium et de l'alumine alpha, avec ou sans post-traitement PEO. Nous avons ainsi montré qu'un traitement duplex améliorait considérablement les propriétés tribologiques des surfaces.

Dans le troisième chapitre, nous avons tout d'abord étudié des couches réalisées à partir de traitements CS contenant uniquement de l'aluminium ou des couches contenant à la fois de l'aluminium et de l'alumine alpha. Nous avons montré que l'incorporation de particules d'alumine alpha dans la couche d'aluminium permettait de densifier la couche obtenue par CS. Lors du traitement par PEO de l'aluminium, deux phases principales sont formées : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. La phase α , qui a de meilleures propriétés mécaniques, est présente plus en profondeur dans la couche d'oxyde. Avec une proportion de céramiques dans le revêtement de 14 % en volume, nous avons observé une production de Al_2O_3 sous forme α plus importante. La production par PEO de cette phase a été favorisée par la présence au préalable de cette phase dans la couche CS. Toutefois, cette augmentation est difficile à quantifier.

Nous avons étudié l'influence de la porosité ainsi que l'influence de l'état de surface des couches CS sur les propriétés des couches PEO. Nous avons montré que, plus la couche CS est poreuse, plus l'épaisseur des revêtements obtenus par PEO est importante. Une des originalités de nos travaux réside dans la mise en évidence de l'influence de l'état de surface des couches CS, à la fois sur les caractéristiques des couches et sur le procédé PEO. Des

traitements PEO ont été réalisés sur des surfaces CS brutes de projection et polies. Ils montrent que le polissage des surfaces améliore non seulement l'homogénéité des couches PEO, mais aussi leurs épaisseurs, le tout pour des conditions de traitement PEO identiques. Par ailleurs, nous avons observé une influence différente sur le temps de passage du régime d'arc au régime soft des particules d'alumine ajoutées dans la couche CS. En effet, ce temps de passage est plus grand pour les couches brutes de projection que pour les couches polies. Ce phénomène est probablement lié au temps plus grand nécessaire pour obtenir un traitement uniforme sur l'ensemble de la couche dans le cas des couches brutes de projection que dans celui des couches polies.

Nous avons aussi montré que l'épaisseur des couches CS peut avoir une importance considérable sur les propriétés des couches PEO obtenues à l'issue de traitements duplex. Ainsi, il est préférable de ne pas convertir l'ensemble la couche CS lors des traitements réalisés par PEO. En effet, nos tests tribologiques ont montré que le comportement mécanique de couches duplex avec une couche CS complètement convertie en couche d'oxyde par un traitement PEO est très inférieur à celui de couche duplex dans lesquelles il reste une sous-couche d'aluminium entre le substrat et la couche superficielle obtenue par PEO. Des dégradations importantes se présentant sous la forme de fissuration et délamination ont été observées dans les couches CS fines traitées par PEO. Ceci est probablement attribuable à la faculté de la couche d'aluminium CS à accommoder les déformations. Ce point mériterait d'être approfondi.

Un autre aspect original de nos travaux se trouve dans l'examen des particules d'alumine initialement présentes dans la couche CS ayant été traitée par PEO dans les régimes d'arcs et soft. Nous avons montré qu'il était possible d'observer sur des coupes transverses les particules d'alumine dans la couche traitée par PEO en régime d'arc. Dans ce régime, les particules ne présentent pas d'altération de leur morphologie. Ce n'est plus le cas en régime soft pour lequel il n'est plus possible de distinguer les particules d'alumine initialement présentes dans la couche CS de l'alumine résultant du traitement PEO. Pour expliquer un tel comportement, nous avons proposé un mécanisme de décharge en régime soft. Ce mécanisme est basé sur l'existence de décharges partielles (assimilables aux décharges de type D décrites dans la littérature) qui se produiraient à l'intérieur de la couche d'oxyde en cours de construction. Ces décharges partielles seraient dues à l'accumulation de charges sur les surfaces internes de pores ou de défauts de la couche d'oxyde lors de la polarisation bipolaire des substrats. Comme les décharges d'arc (décharges de type B décrite dans la littérature) ont disparu dans le régime soft, une très grande partie de la puissance se dissipe dans ces décharges internes, ce qui donne une fusion complète des particules d'alumine incorporées lors du traitement CS. L'importance de la quantité de ces décharges partielles et leurs répétitions à proximité des particules céramiques sont très probablement responsables

Conclusion générale et perspectives

de la transformation morphologique de ces particules. Ainsi, le régime connu sous le nom de soft ne l'est probablement pas tant que cela.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation de deux céramiques (oxydes) différentes : YSZ et TiO_2 . La deuxième céramique utilisée, YSZ, a présenté un comportement proche du corindon, notamment en ce qui concerne l'évolution de la morphologie des particules projetées entre les deux régimes PEO arc et soft. L'utilisation de cet oxyde nous a permis de mettre en avant le comportement d'une particule céramique lors de ces deux différents régimes du traitement PEO.

En régime d'arc, les particules céramiques de YSZ subissent une modification morphologique uniquement au voisinage de leur surface. Cette modification est bien plus importante sur le dessus de la particule (entre la particule et la surface de l'échantillon) qu'elle ne l'est en dessous (entre la particule et la couche CS non traitée). Nous avons tenté d'expliquer ce comportement en nous basant sur le principe de propagation des décharges d'arc (type B). La valeur de permittivité de YSZ étant très proche de celle de l'alumine, l'arbre électrique (chemin de déformation dans lequel va se propager la décharge électrique) va contourner les particules de YSZ. Cependant des décharges peuvent se produire à proximité des particules et induire des dégradations de la surface des particules. Ce type de dégradation de la particule produit des régions de « mélange » locales entre l'oxyde de la particule et celui de la matrice d'aluminium oxydé. Ces régions de la particule sont formées par fusion de la matière lors de la décharge diélectrique. Le fait qu'elles soient principalement localisées entre la particule et la surface indique que la décharge se produit depuis l'interface métal-couche PEO vers la surface. La solidification de la matière fondue s'effectuant dans cette direction, il est plus probable d'avoir de grandes quantités de matière fondue appartenant à la particule sur sa partie supérieure. En régime soft, les particules de YSZ suivent un comportement identique à celui du corindon avec une transformation morphologique à cœur. L'utilisation de cette céramique au comportement proche du corindon a permis par contraste chimique d'observer plus précisément la répartition de la matière dans la couche d'oxyde formée par PEO.

Les observations réalisées en microscopie électronique à transmission (MET) ont montré une très riche variété de microstructures. On retrouve ainsi des zones de très forts mélanges dans la couche en plaque qui se sont formées par transport de matière fondue dans les canaux de décharges. Dans ces zones mélangées de la couche en plaque, on a mis en évidence des structures de tailles nanométriques. En particulier, on observe une structure eutectique divorcée due à la faible affinité entre les oxydes d'aluminium et de zirconium. Localement, la matière solidifie sous forme amorphe. Ces structures sont fortement dépendantes des vitesses de solidification locales.

La dernière céramique utilisée (TiO_2) présente un comportement différent de celui des deux premières. En effet, avec cette céramique présente dans la couche d'aluminium CS, il n'est

pas possible d'obtenir des décharges électriques avec les mêmes paramètres que précédemment. Nous avons tout de même observé et décrit la croissance d'une couche d'oxyde très hétérogène lors de ces traitements sans décharges apparentes. Afin de passer d'une anodisation à fort courant au régime d'arc, le montage a été modifié pour obtenir une augmentation de la densité de courant appliqué aux échantillons contenant des particules de TiO_2 . Il serait intéressant de poursuivre des essais afin de mieux comprendre ce phénomène. Traités en régime d'arc, les échantillons contenant TiO_2 présentent un comportement qui diffère notamment sur la réaction des particules céramiques. En effet, celles-ci sont sujettes à des transformations morphologiques à cœur dès le régime d'arc. Les paramètres physiques intrinsèques à cet oxyde favorisent un endommagement fort sous champs électriques appliqués, ce qui provoque des fractures au sein des particules de TiO_2 présentes dans la couche PEO. De plus, comme pour les cas précédents, le claquage diélectrique des arcs de type B à proximité des particules provoque des zones de mélanges notamment visibles dans les traces des canaux de décharge et dans la couche en plaque. Les études de la nanostructure à la fois dans la couche en plaque et dans les traces des canaux de décharges au centre de la couche d'oxyde mettent en avant la forte affinité entre les oxyde d'Al et de Ti par la présence de l'oxyde Al_2TiO_5 observé en DRX ainsi que par la présence, dans la couche en plaque comme dans la couche dense, de zones localisées riches à la fois en Al et en Ti. Les structures obtenues sont évidemment fortement influencées par les vitesses de refroidissement rapides réalisées dans ce procédé. Ainsi, les phases thermodynamiquement stables à température ambiante ne sont pas forcément observables. Il n'a pas été possible d'obtenir le régime soft, avec les échantillons contenant TiO_2 .

Dans l'étude présentée ici, les particules incorporées dans les couches CS correspondent à des oxydes de métaux valves. Les revêtements produits sont sujets à des changements morphologiques par la succession de décharges diélectriques de différents types. Il en résulte des régions subissant un très fort mélange, tant dans la couche en plaque, qu'à proximité directe des particules projetées dans les deux régimes. Toutefois, l'utilisation d'un oxyde d'un métal non-valve pourrait apporter une information supplémentaire sur le procédé PEO. L'ensemble des analyses ici faites se base sur des observations de micrographies. On est donc limité à des observations en deux dimensions et il est très difficile d'observer les canaux de décharges même en utilisant des céramiques TiO_2 et YSZ comme traceurs chimiques. L'hypothèse de décharges de type B allant de l'interface entre le métal et la surface en traversant toute la couche d'oxyde et passant à proximité directe des particules pourrait de ce fait être confortée par traçage chimique avec des observations réalisées en trois dimensions.

Ressources bibliographiques

- [ABY2019]** A.M. Abyzov, Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃. *Refract Ind Ceram* 60, (2019) 24–32, <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>
- [AGU2018]** L. Agureev, S. Savushkina, A. Ashmarin, A. Borisov, A. Apelfeld, K. Aniki, N. Tkachenko, M. Gerasimov, A. Shcherbakov, V. Ignatenko, N. Bogdashkina, Study of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum composites, *Metals* 8 (2018) 459, <https://doi.org/10.3390/met8060459>
- [ALB1987]** J.M. Albella, I. Montero, J.M. Martinez-Duart, A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation, *Electrochimica acta*, vol. 32, No. 2 (1987) 255-258, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85032-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85032-6)
- [ALM2017]** B. Almangour, Fundamentals of cold-spray processing: evolution and future perspectives, *Cold-Spray Coatings*, Springer (2018) https://doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3_1
- [ARR2009]** R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2207–2220, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.011>
- [ARU1989]** V. M. Arutyunyan, Physical properties of the semiconductor-electrolyte interface, *Sov. Phys. Usp.* 32 (6 (1989) 521-542, <https://doi.org/10.1070/PU1989v032n06ABEH002726>
- [ASS2003]** H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Mater.* 51 (2003) 4379–4394, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00274-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00274-X)
- [ASS2016]** H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, T. Klassen, Cold spraying - A materials perspective, *Acta Mater.* 116 (2016) 382-407, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034>
- [AZA2020]** A. Azarniya, H.R.M. Hosseini, C. Amutha, S.Ramakrishna, Effect of nanostructuring on thermal stability and decomposition of aluminium titanate (Al₂TiO₅): A phase transformation study, *Materials Characterization Volume 173* (2021) 110764 <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110764>
- [BAR2017]** Gh. Barati Darband, M. Aliofkhaezrai, P. Hamghalam, N. Valizade, Plasma Electrolytic Oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications, *J. Magnes. Alloy.* 5 (2017) 74-132, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>
- [BEH2020]** M.P. Behera, T. Dougherty, S. Singamneni, K. De Silva, Selective laser melting of aluminium metal-matrix composites and the challenges, *Mater. Today – Proc.* 33 (2020) 5729–5733, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.086>
- [BHO2020]** N.K. Bhoi, H. Singh H, S. Pratap, Developments in the aluminium metal matrix composites reinforced by micro/nano particles – a review, *J. Compos. Mater.* 54 (2020) 813–33, <https://doi.org/10.1177/0021998319865307>
- [BIK2020]** B. Basu, M. Kalin, B. Venkata Manoj Kumar, Friction and wear of ceramics: principles and case studies, *wear of ceramics and lubrication*, First Edition (2020) 155- 184, <https://doi.org/10.1002/9781119538790>
- [BLA2021]** P. Blanchart, Dioxyde de titane - Propriétés et applications, *Matériaux | Verres et céramiques* (2021) N4813 V1

Ressources bibliographiques

- [BOR2022]** M.M. Bordeori, N. Gupta, A three-dimensional stochastic model for the study of treeing in epoxy and its nanocomposites. 2022 IEEE 4th International Conference on Dielectrics (ICD) 625-628, <https://doi.org/10.1109/ICD53806.2022.9863552>
- [BRO1971]** S. D. Brown, K. J. Kuna, T. Bao Van, Anodic spark deposition from aqueous solutions of NaAlO₂ and Na₂SiO₃, Journal of The American Ceramic Society 54, 8 (1971) 384-390, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12328.x>
- [BUL2019]** A. Buling, J. Zerrer, Increasing the application fields of magnesium by ultracermic[®]: Corrosion and wear protection by plasma electrolytical oxidation (PEO) of Mg alloys, Surf. Coat. Technol. 369 (2019) 142-155, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.025>
- [BUS1998]** V. Buscaglia, Decomposition of Al₂TiO₅ and Al_{2(1-x)}Mg_xTi_(1+x)O₅ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 81 10 (1998) 2645–2653
- [CAI2019]** Z. Cai, X. Wang, L. Li, W. Hong, Electrical treeing: A phase-field model. Extreme mechanics letters, 28 (2019) 87-95, <https://doi.org/10.1016/j.eml.2019.02.006>
- [CAV2014]** P. Cavaliere, A. Silvello, Processing parameters affecting cold spray coatings performances, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 71 (2014) 263–277 <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5465-0>
- [CHA2005]** V.K. Champagne, D. Helfrich, P. Leyman, S. Grendahl, B. Klotz, Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process, J Therm Spray Tech 14, (2005) 330–334, <https://doi.org/10.1361/105996305X59332>
- [CHE2013]** Y.L. Cheng, Z.G. Xue, Q. Wang, X.Q. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy, Electrochim. Acta 107 (2013) 358-378, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.022>
- [CHE2014]** Y.L. Cheng, J. Cao, Z. Peng, Q. Wang, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson. Wear resistant coatings formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes, Electrochim. Acta 116 (2014) 453-466, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.079>
- [CHE2016]** Y. L. Cheng, J. Cao, M. Mao, H. Xie, P. Skeldon, Key factors determining the development of two morphologies of plasma electrolytic coatings on an Al-Cu-Li alloy in aluminate electrolytes, Surf. Coat. Technol. 291 (2016) 239-249, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.054>
- [CHE2017]** J. Chen, B. Ma, G. Liu, H. Song, J. Wu, L. C, Z. Zheng, Wear and Corrosion Properties of 316L-SiC Composite Coating Deposited by Cold Spray on Magnesium Alloy, J Therm Spray Tech 26 (2017), 1381–1392 <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0583-0>
- [CHR2008]** T. Chraska, K. Neufuss, J. Dubský, P. Ctibor, P. Rohan, Fabrication of bulk nanocrystalline alumina–zirconia materials, Ceramics International 34 (2008) 1229–1236, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.04.001>
- [CHR2017]** R.R. Chromik, S.A. Alidokht, J.M. Shockley, Y. Zhang, Cold-Spray Coatings, Tribological coatings prepared by cold spray, cold spray coatings, Springer (2017) 321-348, https://doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3_11
- [CIZ2014]** J. Cizek, O. Man, P. Roupčova, K. Loke, I. Dlouhy, Oxidation performance of cold spray Ti–Al barrier coated γ -TiAl intermetallic substrates, Surface & Coatings Technology 268 (2015) 85–89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.004>
- [CLY2019]** T. W. Clyne, S.C. Troughton, A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, Int. Mater. Rev. 64 (2019) 127-162, <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492>

- [COT2021]** M. Coto, S.C. Troughton, P. Knight, R. Joshi, R. Francis, R.V. Kumar, T.W. Clyne, Optimization of the microstructure of TiO₂ photocatalytic surfaces created by Plasma Electrolytic Oxidation of titanium substrates, *Surf. Coat. Technol.* 411 (2021) 127000, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127000>
- [CUR2005]** J.A. Curran, T.W. Clyne, Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 168-176, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.037>
- [CUR2007]** J.A. Curran, H. Kalkanci, Y. Magurova, T.W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8683-8687, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.050>
- [DAS2023]** C. Da Silva Tousch, L. Magniez, S. Fontana, G. Marcos, C. Hérold, G. Henrion, T. Czerwicz, J. Martin, Influence of carbon nanotubes on the plasma electrolytic oxidation process of aluminum under “soft” sparking conditions *Surf. Coat. Technol.* 468 (2023) 129779, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129779>
- [EC2001]** EC 60270: 200 standard (BS EN 60270:2001)
- [FAR2017]** M. Farajimotlagh, R. Poursalehi, M. Aliofkhaezai, Synthesis Mechanisms, Optical and Structural Properties of α -Al₂O₃ Based Nanoparticles Prepared by DC Arc Discharge in Environmentally Friendly Liquids, *Ceramics International*, 43, 10 (2017) 7717-7723, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.075>
- [FLO2022]** M. Florkowski, Influence of harmonics on partial discharge measurements and interpretation of phase-resolved patterns, *Measurement* 196 (2022) 111198, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111198>
- [FRE1991]** B. Freudenberg, Aluminum titanate, *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials* (1991) 20-22, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034720-2.50015-0>
- [FU2023]** Y. Fu, H. Wang, X. Wang, Similarity theory and scaling laws for low-temperature plasma discharges: a comprehensive review, *Reviews of Modern Plasma Physics* 7 (2023) 7-10, <https://doi.org/10.1007/s41614-022-00112-1>
- [GAR2020]** A.L. Garner, G. Meng, Y. Fu, A.M. Loveless, R.S. Brayfield, A.M. Darr, Transitions between electron emission and gas breakdown mechanisms across length and pressure scales, *J. Appl. Phys.* 128 (2020) 210903, <https://doi.org/10.1063/5.0030220>
- [GEB2013]** W. Gebarowski, S. Pietrzyk, Influence of the cathodic pulse on the formation and morphology of oxide coatings on aluminium produced by plasma electrolytic oxidation, *Metall. Mater.* 58 (2013) 241–245, <https://doi.org/10.2478/v10172-012-0180-7>
- [GER1990]** H. Gerischer, The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry, *Electrochimica Acta*, Vol. 35, No. 11/12 (1990) 1677-1699, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87067-C](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87067-C)
- [GER1991]** H. Gerischer, Electron-transfer kinetics of redox reactions at the semiconductor/electrolyte contact. A New Approach, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 1356-1359, <https://doi.org/10.1021/j100156a060>
- [GNE2017]** S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Ergokin, I.E. Vyalyi, D.V. Mashtalyar, K.V. Nadaraia, D.K. Ryabov, V.M. Buznik, Formation and properties of composite coatings on aluminum alloys, *Russ. J. Inorg. Chem.* 62 (2017) 1-11, <https://doi.org/10.1134/S0036023617010065>

Ressources bibliographiques

- [GRU2003]** M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, D. Helfritsch, Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process, *Applied Surface Science* 219 (2003) 211–227, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00643-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00643-3)
- [GUN1928]** A. Guntherschulze, *Electric Rectifiers and Valves*, John Wiley and Sons (1928)
- [GUP2007]** P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8746-8760, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.023>
- [HAN2023]** L. Han, Y. Zhu, Q. Li, J. He, Study on the Electrical Tree Propagation Evolution in Polymer Composites via Phase Field Method. In 2023 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC) (2023, June) 1-4, <https://doi.org/10.1109/EIC55835.2023.10177337>
- [HAS2023]** M. Hashemzadeh, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, F. Simchen, A. Hakimizad, M. Santamaria, T. Lampke, The importance of type of Ti-based additives on the PEO process and properties of Al₂O₃-TiO₂ coating, *Surfaces and Interfaces* 36 (2023) 102523, <https://doi.org/10.1016/j.surf.2022.102523>
- [HUS2010]** R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews, Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behavior during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 105203, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/10/105203>
- [HUS2010-2]** R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behavior and aluminium oxide coating microstructure, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1659-1667, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.059>
- [HUS2010-3]** R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process, *J. Vac. Sci. Technol. A* 28 (2010) 766-773, <https://doi.org/10.1116/1.3429583>
- [HUS2013]** R.O. Hussein*, X. Nie, D.O. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasmaelectrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 111–119, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.137>
- [HUS2014]** R.O. Hussein, D.O. Northwood, Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), chapter 11, Intech (2014) 201-239
- [IRI2007]** E. Irissou, J.-G. Legoux, B. Arsenault, C. Moreau, Investigation of Al-Al₂O₃ cold spray coating formation and properties, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 16 (5-6) (2007) 661-668, <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9086-8>
- [JAS2007]** 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, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8677–8682, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.005>
- [JAY1990]** V. Jayaram, C. G. Levi, T. Whitney, R. Mehrabian, Characterization of Al₂O₃-ZrO₂ powders produced by electrohydrodynamic atomization, *Materials Science and Engineering: A*, 124, 1 (1990) 65-81, [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90336-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90336-2)
- [JEA2020]** M. Jeandin, M. Ducos, Projection dynamique par gaz froid (ou cold spray), *Matériaux, technique de l'ingénieur* (2020) M1648 V1
- [JIA2023]** C. Jiang, Y. Wang, S. Wang, Y. Zou, J. Ouyang, D. Jia, Y. Zhou, Effects of negative voltage on microstructure, electrical insulating, anti-corrosion, and thermal physical performance of plasma

electrolytic oxidation coating on SiCp/Al composite, *Appl. Surf. Sci.* 636 (2023) 157789, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157789>

[JIN2018] Z. Jing, K. Dejun, Effect of micro arc oxidation on micro – structure and electrochemical corrosion performance of cold sprayed aluminum coating, *Anti-Corros. Methods Mater.* 65 (2018) 572-579, <https://doi.org/10.1108/ACMM-05-2018-1942>

[KAS2020] M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah, Y. G. Ko, Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance, *Progress in Materials Science Volume 117* (2021) 100735, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735>

[KHA2010] R.H.U. Khan, A. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews, Surface characterization of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1679-1688, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.052>

[KHA2016] R. Khanna, T. Kokubo, T. Matsushita, H. Takadama, Fabrication of dense α -alumina layer on Ti-6Al-4V alloy hybrid for bearing surfaces of artificial hip joint, *Mater. Sci. Eng., C* 69 (2016) 1229–1239, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.025>

[KHA2023] M.Y. Khalid, R. Umer, K.A. Khan, Review of recent trends and developments in aluminium 7075 alloy and its metal matrix composites (MMCs) for aircraft applications, *Res. Eng.* 20 (2023) 101372, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101372>

[KIM2017] C.S. Kim, K. Cho, M.H. Manjili, M. Nezafati, Mechanical performance of particulate reinforced Al metal-matrix composites (MMCs) and Al Metal-Matrix Nano-Composites (MMNCs), *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 13319–49, <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1378-x>

[KLI2005] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, M. Rein, Cold spray deposition: significance of particle impact phenomena, *Aerospace Science and Technology* 9 (2005) 582–591, <https://doi.org/10.1016/j.ast.2005.03.005>

[KRE1989] F.H. Kreuger, *Partial Discharge Detection in High-voltage Equipment*, Butterworths & Co. (Publishers) Ltd (1989) 6-7

[KRI2013] L. Rama Krishna, G. Poshal, A. Jyothirmayi, G. Sundararajan, Compositionally modulated CGDS + MAO duplex coatings for corrosion protection of AZ91 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 578 (2013) 355–361, <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.036>

[KRO2017] R. Kromer, Y. Danlos, E. Aubignat, C. Verdy, S. Costil, Coating deposition and adhesion enhancements by laser surface texturing—metallic particles on different classes of substrates in cold spraying process, *Materials and Manufacturing Processes* 32, 14 (2017) 1642-1652 <https://doi.org/10.1080/10426914.2017.1364750>

[KRO2018] R. Kromer, Y. Danlos, S. Costil, Cold Gas-Sprayed Deposition of Metallic Coatings onto Ceramic Substrates Using Laser Surface Texturing Pre-treatment, *J Therm Spray Tech* 27, (2018) 809–817, <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0718-y>

[KUS1991] V.N. Kuskov, Yu.N. Kuskov, I.M. kovenski, Special features of growth of the coating in microarc oxidation of aluminium alloys, *Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 5 (1991) 580-582

[LAN1952] S.M. Lang, C.L. Fillmore, L.H. Maxwell, The system beryllia-alumina-titania: phase relations and general physical properties of three component porcelains, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Vol. 48, No.4* (1952) 298-312

Ressources bibliographiques

- [LEM1985]** P. Lemasson, Electrochemistry: a versatile technique for investigation of bulk and surface properties of II–VI compounds, *Journal of Crystal Growth* 72 (1985) 405-418, [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(85\)90183-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90183-6)
- [LI2004]** L.H. Li, Y.M. Kong, H.W. Kim, Y.W. Kim, H.E. Kim, S.J. Heo, J.Y. Koak, Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation, *Biomater.* 25 (2004) 2867–2875, [10.1016/j.biomaterials.2003.09.048](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.048)
- [LIN2022]** K. Ling, Q. Mo, X. Lv, G. Qin, W. Yang, L. Li, W. Li, Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on Al-Mg composite plate, *Vacuum* 195 (2022) 110640, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110640>
- [LIU2015]** R. Liu, N. Weng, W. Xue, M. Hua, G. Liud, W. Li, Analyses of reinforcement phases during plasma electrolytic oxidation on magnesium matrix composites, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 212–219, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.062>
- [LUZ2011]** V. Luzin, K. Spencer, M.-X. Zhang, Residual stress and thermo-mechanical properties of cold spray metal coatings, *Acta Materialia* 59 (2011) 1259–1270, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.058>
- [MAC2017]** D. MacDonald, A. Nastic, B. Jodoin, Cold-spray coatings, understanding adhesion, cold spray coatings, Springer (2017) 421-450, https://doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3_15
- [MAG2023]** L. Magniez, C. Da Silva Tusch, S. Fontana, J. Martin, T. Czerwiec, C. Hérold, G. Henrion, How carbon black nanoparticles affect the occurrence of soft-sparking during plasma electrolytic oxidation, *Mater. Lett.* 350 (2023) 134960, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134960>
- [MAI2024]** A. Maizeray, G. Marcos, A. Capella, M.P. Planche, H. Liao, G. Henrion, T. Czerwiec, J. Martin, Effects of dispersed α -Al₂O₃ particles into a cold-sprayed aluminium coating on its subsequent oxidation by the PEO process, *Surface and Coatings Technology*, 482 (2024) 130713, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130713>
- [MAR2013]** J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwiec, T. Belmonte, Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 221 (2013) 70-76, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.029>
- [MAR2015]** J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, T. Belmonte, Influence of electrolyte ageing on the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 36–46, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.001>
- [MAR2020]** 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 & Coatings Technology* 392 (2020) 125756, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125756>
- [MAR2023]** J. Martin, A. Maizeray, C. Da Silva Tusch, G. Marcos a b, T. Czerwiec a b, 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* 36 (2023) 106676, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106676>
- [MAS2019]** D. Mashtalyar, K. Nadaraia, S. Sinebryukhov, S. Gnedenkov, Polymer-containing layers formed by PEO and spray coating method, *Mater. Today : Proc.* 11 (2019) 150-154, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.123>

- [MAT2009]** E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6767-6778, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.088>
- [MAT2010]** E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Belenguer, AC PEO of aluminium with porous alumina precursor films, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1668–1678, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.014>
- [MAT2010-2]** E. Matykina, R. Arrabal, D.J. Scurr, A. Baron, P. Skeldon, G.E. Thompson, Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using ¹⁸O tracer, *Corrosion Science* 52 (2010) 1070–1076, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.038>
- [MAT2016]** A. Mathis, E. Rocca, D. Veys-Renaux, J. Tardelli, Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential, *Electrochim. Acta* 202 (2016) 253-261, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.027>
- [MEC2005]** F. Mecuson Jaspard, Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches, INPL (2005)
- [MEL2011]** A. Melhem, G. Henrion, T. Czerwiec, J.L. Briançon, T. Duchanoy, F. Brochard, T. Belmonte, Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) S133–S136, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.046>
- [MOL2021]** M. Molaei, K. Babaei, A. Fattah-Alhosseini, Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coating applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review, *J. Magnes. Alloy.* 9 (2021) 1164-1186, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.016>
- [MOR2014]** A. Moridi, S. M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao, Cold spray coating: review of material systems and future perspectives, *Surf. Eng.* 30 (2014) 369-395, <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000270>
- [MOU2008]** G. Moulin, J. Favergeon, G. Béranger, Zircon - Céramique fonctionnelle, *Matériaux | Verres et céramiques* (2008) N3210 V1
- [MUH2021]** F. Muhaffel, M. Bayogan, H. Cimenoglu, A study to enhance the mechanical durability of the MAO coating fabricated on the 7075 Al alloy for wear-related high temperature applications, *Surf. Coat. Technol.* 409 (2021) 126843, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126843>
- [NIE2002]** X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, A.L. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews, Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coating fabricated using plasma electrolysis, *Surface and Coating Technology*, 149, 2-3 (2002) 245-251, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01453-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01453-0)
- [NOM2014]** A. Nominé, Micro-décharges en milieu électrolytique aqueux et leur interaction avec les matériaux : le cas du procédé d'oxydation par plasma électrolytique (PEO), Université de Lorraine (2014)
- [NYK1998]** H.M. Nykyforchyn, M.D. Klapkiv, V.M. Posuvailo, Properties of synthesised oxide-ceramic coating in electrolyte plasma on aluminium alloys, *Surface and Coating Technology*, 100 (1998) 219-221, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00617-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00617-8)

Ressources bibliographiques

- [OH12004]** Y. Ohishi, Y. Miyauchi, H. Ohsato, K.-I. Kakimoto, Controlled temperature coefficient of resonant frequency of Al₂O₃-TiO₂ ceramics by annealing treatment, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 6A (2004) <http://doi.org/749-751>, [10.1143/JJAP.43.L749](https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L749)
- [PAN2017]** J. Pan, Y. Zheng, Y. Zheng, W. Ye, W. Yu, Solidification mechanism and microstructure evolution of Al₂O₃-ZrO₂ ceramic coating prepared by combustion synthesis and thermal explosion spraying, *Ceramics International* 43 (2017) 4037–4041, <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.153>
- [PAR2020]** L.V. Parfenova, E.S. Lukina, Z.R. Galimshina, G.U. Gil'fanova, V.R. Mukaeva, R.G. Farrakhov, K.V. Danilko, G.S. Dyakonov, E.V. Parfenov, Biocompatible organic coatings based on bisphosphonic acid RGD-derivatives for PEO-modified titanium implants, *Molecules* 25 (2020) 229–250, <https://doi.org/10.3390/molecules25010229>
- [PAR1981]** Partial Discharge Measurements, IEC 270 (1981)
- [PEZ2021]** L. Pezzato, K. Brunelli, S. Diodati, M. Pigato, M. Bonesso, M. Dabalà, Microstructural and corrosion properties of hydroxyapatite containing PEO coating produced on AZ31 Mg alloy, *Materials* 14 (2021) 1531–1545, <https://doi.org/10.3390/ma14061531>
- [PRI2020]** R.Prins, On the structure of γ -Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, Volume 392 (2020) 336–346, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.010>
- [QAD2023]** J. Qadir, A.S Lewis, G.J.J. Wessley, G.D. Samuel, Influence of nanoparticles in reinforced aluminium metal matrix composites in aerospace applications – A review, *Mater. Today – Proc.* In Press (2023), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.06.414>
- [RAO2018]** R.N. Raelisona, Y. Xie, T. Sapanathan, M.P. Planche, R. Kromer, S. Costil, C. Langlade, Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date, *Addit. Manuf.* 19 (2018) 134–159, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.07.001>
- [RAO2021]** Y. Rao, Q. Wang, J. Chen, C. S. Ramachandran, Abrasion, sliding wear, corrosion, and cavitation erosion characteristics of a duplex coating formed on AZ31 Mg alloy by sequential application of cold spray and plasma electrolytic oxidation techniques, *Materials Today Communications* 26 (2021) 101978, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101978>
- [ROG2017]** 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* 33 (2017) 11059–11069, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02284>
- [ROG2021]** A.B. Rogov, Y. Huang, D. Shore, A. Matthews, Aleksey Yerokhin, Toward rational design of ceramic coatings generated on valve metals by plasma electrolytic oxidation: The role of cathodic polarisation, *Ceramics International*, Volume 47, Issue 24 (2021) 341RO37–34158, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.324>
- [SAM2020]** P. Samal, P.R. Vundavilli, A. Meher, M.M. Mahapatra, Recent progress in aluminum metal matrix composites: A review on processing, mechanical and wear properties, *J. Manuf. Process.* 59 (2020) 131–152, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.010>
- [SCH2006]** T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye, Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia* 54 (2006) 729–742, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.005>

- [SCH2009]** T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen, From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (5-6) (2009) 794-808, <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9357-7>
- [SCH2010]** W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry, The semiconductor-electrolyte interface*, 2nd edition (2010) 117–131, https://doi.org/10.1007/978-3-642-04937-8_11
- [SHA2021]** D.K. Sharma, V. Badheka, V. Patel, G. Upadhyay, Recent developments in hybrid surface metal matrix composites produced by friction stir processing: A Review, *J. Tribol.* 143 (2021) 050801, <https://doi.org/10.1115/1.4049590>
- [SHA2022]** W. Shao, C. Liu, Q. Wu, H. Li, L.A. Angurel, G.F. de la Fuente, B. Jiang, Comparison of in-situ oxidation behavior of Zr by micro-arc oxidation and selective laser melting, *Journal of the European Ceramic Society* 42 (2022) 6703–6712, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.07.005>
- [SHO2015]** J.M. Shockley, S. Descartes, P. Vo, E. Irissou, R.R. Chromik, The influence of Al₂O₃ particle morphology on the coating formation and dry sliding wear behavior of cold sprayed Al–Al₂O₃ composites, *Surface & Coatings Technology* 270 (2015) 324–333, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.057>
- [SIL2018]** J.F. Silvain, J.M. Heintz, A. Veillere, *Matériaux composites à matrices métalliques, Techniques de l'Ingénieur* (2018) M250 V2
- [SIM2020]** F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, T. Lampke, Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An overview of the process and applications, *Coatings* 10 (2020) 628, <https://doi.org/10.3390/coatings10070628>
- [SIN2023]** B. Singh, I. Kumar, K.K. Saxena, K.A. Mohammed, M. Ijaz Khan, S. Ben Moussa, S.S. Abdullaev, A future prospects and current scenario of aluminium metal matrix composites characteristics, *Alexandria Eng. J.* 76 (2023) 1–17, <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.06.028>
- [SLO2008]** A. I. Slonova, O. P. Terleeva, Morphology, structure, and phase composition of microplasma coatings formed on Al-Cu-Mg alloy, *Prot. Met.* 44 (2008) 65-75, <https://doi.org/10.1134/S0033173208010098>
- [SMI2007]** M.F. Smith, *The Cold Spray Materials Deposition Process, Fundamentals and Applications*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering (2007) 43-61, <https://doi.org/10.1533/9781845693787.1.43>
- [SMI2012]** I. Smid, A. E. Segall, P. Walia, G. Aggarwal, T. J. Eden, J. K. Potter, Cold-sprayed Ni-hBN self-lubricating coatings, *Tribology Transactions*, 55:5, 599-605, <https://doi.org/10.1080/10402004.2012.686085>
- [SOH2001]** K. Sohlberg, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, Surface Reconstruction and the Difference in Surface Acidity between γ - and α -Alumina, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 26-29, <https://doi.org/10.1021/ja002095a>
- [SPE2009]** K. Spencer, D.M. Fabijanic, M.-X. Zhang, The use of Al–Al₂O₃ cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 336–344, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.032>
- [STO2020]** S. Stojadinović, N. Radić, N. Tadić R. Vasilić, B. Grbić, Enhanced ultraviolet light driven photocatalytic activity of ZnO particles incorporated by plasma electrolytic oxidation into Al₂O₃ coatings co-doped with Ce³⁺, *Opt. Mater.* 101 (2020) 109768, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109768>

Ressources bibliographiques

- [TAO2009]** Y. Tao, T. Xiong, C. Sun, H. Jin, H. Du, T. Li, Effect of α -Al₂O₃ on the properties of cold sprayed Al/ α -Al₂O₃ composite coatings on AZ91D magnesium alloy, *Applied Surface Science* 256 (2009) 261–266, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.012>
- [TAR2010]** F. Tarasi, Suspension plasma sprayed alumina-yttria stabilized zirconia nano- composite thermal barrier coatings – Formation and roles of the amorphous phase, Concordia University Montreal (2010)
- [TAZ2014]** O. Tazegul, F. Muhaffel, O. Meydanoglu, M. Baydogan, E. Sabri Kayali, H. Cimenoglu, Wear and corrosion characteristics of novel alumina coatings produced by micro arc oxidation on AZ91D magnesium alloy, *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 168–173, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.035>
- [TIA2002]** J. Tian, Z. Luo, S. Qi, X. Sun, Structure and antiwear behaviour of micro-arc oxidized coatings on aluminium alloy, *Surface and Coating Technology*, 154 (1), (2002), 1-7, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01671-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01671-1)
- [TIL2006]** K. Tillous, Contribution à l'étude de l'aluminium et ses alliages 2214-T6 et 7050-T74 transformés par oxydation micro-arcs (OMA), INPL, 2006
- [TIS2017]** Ya. S. Tishchenko, S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, O. V. Dudnik, Isothermal section of the Al₂O₃-TiO₂-Gd₂O₃ phase diagram at 1400°C, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 56 1-2 (2017) 88-93, <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9875-7>
- [TSA2018]** D.S. Tsai, C.C. Chou, Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation, *Metals* 8 (2018) 105, <https://doi.org/10.3390/met8020105>
- [TU2017]** W. Tu, Y. Cheng, X. Wang, T. Zhan, J. Han, Y. Cheng, Plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy in aluminate-tungstate electrolytes and the coating formation mechanism, *J. Alloys Comp.* 725 (2017) 199-216, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.117>
- [VAN2002]** T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles, *Surface and Coatings Technology* 154 (2002) 237–252, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00018-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00018-X)
- [VAR2023]** F. Vargas-Galvis, J.D. Holguin-Villa, J.A. Arias Gomez, A.F. Mejía, A.A. Velasquez, M. Arroyave, and C.C. Palacio Espinosa, Formation, transformation, and electrical performance of Magnéli phases obtained by flame spraying from TiO₂ particles, *Journal of Materials Engineering and Performance* (2023) <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08887-1>
- [VIS2018]** A. Viscusi, A. Astarita, S. Genna & C. Leone, On the influence of different superficial laser texturing on the deposition of powders through cold spray process, *Transactions of the IMF*, 96:1 (2018) 34-40, <https://doi.org/10.1080/00202967.2018.1403096>
- [WAN2010]** Q. Wang, K. Spencer, N. Birbilis, M.-X. Zhang, The influence of ceramic particles on bond strength of cold spray composite coatings on AZ91 alloy substrate, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 50–56, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.008>
- [WAN2015]** Q. Wang, M. Zhang, Cold-spray coatings on magnesium and its alloys, *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications*, (2015) 379-405 <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-078-1.00014-1>
- [WAN2019]** D.-D. Wang, X.-T. Liu, Y. Su, Y.-K. Wu, Z. Yang, H.-P. Han, X.-Z. Zhang, G.-R. Wu, D.-J. Shen, Influences of edge effect on microstructure and corrosion behaviour of PEO coating, *Surface Engineering*, 36:2 (2019) 184-191, <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1644935>

- [WOY2023]** M. Woydt, Tribologie des céramiques, Mécanique | Frottement, usure et lubrification (2023) TRI4550 V2
- [XIA2019]** Q. Xia, D. Zhang, D. Li, Z. Jiang, Z. Yao, Preparation of the plasma electrolytic oxidation coating on Mg-Li alloy and its thermal control performance, Surf. Coat. Technol. 369 (2019) 252-256, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.073>
- [XIE2014]** J. Xie, Simulation of the cold spray particule déposition process, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2014)
- [XIN2006]** S. Xin, L. Song, R. Zhao, X. Hu, Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process, Thin Solid Films 515 (2006) 326 – 332, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.087>
- [XUE2000]** W. Xue; Z. Deng, R. Chen, T. Zhang Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al–Cu–Mg alloy, 372(1-2) (2000) 114–117 [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01026-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01026-9)
- [XUE2006]** W. Xue, Features of film growth during plasma anodizing of Al 2024/SiC metal matrix composite, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 6195-6200, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.08.029>
- [YAN2020]** Z. Yang, W. Cai, J. Zhou, Q. Xia, T. Wang, Fast, Large-Scale, and Stable Preparation of η-Al₂O₃ Microspheres by Fully Utilizing N,N-Dimethylformamide at Room Temperature, Ind. Eng. Chem. Res., 59 (2020) 4203–4209, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05407>
- [YER1999]** A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 73–93, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7)
- [YER2005]** A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process, Surf. Coat. Technol. 199 (2005) 150-157, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.147>
- [YU2022]** Y. Yu, W. Yu, X. Liu, Y. Yuan, H. Yin, Y. Zheng, X. He, Preparation and microstructural evolution of cellular submicrocrystal Al₂O₃/TZP powders, Applied Surface Science 587 (2022) 152832, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152832>
- [ZHA2012]** Z. Zhang, J.T. Yates, Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces, Chem. Rev., 112 (2012) 5520–5551, <https://doi.org/10.1021/cr3000626>
- [ZHA2019]** T. Zhang, Y. Lei, J. Yin, J. Du, P. Yu, Effects of pores on dielectric breakdown of alumina ceramics under AC electric field, Ceram. Int. 45 (2019) 13951-13957, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.024>
- [ZHA2020]** T. Zhang, J. Du, Y. Lei, Y. Cheng, W. Liu, X. Yi, J. Yin, P. Yu, Effect of pores on dielectric breakdown strength of alumina ceramics via surface and volume effects, J. Europ. Ceram. Soc. 40 (2020) 3019-3026, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.024>
- [ZHA2021]** Y. Zhang, Q. Wang, R. Ye, C. Seshadri 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 892 (2021) 162094, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162094>

Ressources bibliographiques

[ZHA2023] L. Zhao, N.H. Tariq, X. Cui, J. Wang, T. Xiong, Properties and research progress of cold-sprayed aluminum matrix composite coatings: a concise review, *Heat Treat. Surf. Eng.* 5 (2023) 2175528, <https://doi.org/10.1080/25787616.2023.2175528>

[ZHA2023-2] C. Zhang, S. Wang, Z. Chen, H. Zhang, X. Zha, F. Zhou, J. Li, S. Li, Electrical treeing failure in silicone gel insulation for encapsulation under high frequency bipolar square-wave voltage, *Engineering Failure Analysis* 148 (2023) 107092, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107092>

[ZHE2022] I.G. Zhevtun, P.S. Gordienko, D.V. Mashtalyar, Y.N. Kulchin, S.B. Yarusova, V.A. Nepomnyushchaya, Z.E. Kornakova, S.S. Griбанова, D.V. Gritsuk, A.I. Nikitin, Tribological properties of Ti-TiC composite coatings on titanium alloys, *Materials* 15 (2022) 8941, <https://doi.org/10.3390/ma15248941>

[ZHO2009] K. Zhou, G. Wu, X. Guo, L. Zhou, T. Zhang, Partial discharge activity of inter-turn insulation under different parameters of square wave voltage, *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials*, 129 (2009) 922-930, <https://doi.org/10.1541/ieejfms.129.922>

[ZHU2024] H. Zhu, J. Huang, Y. Gong, D. Zhao, H. Zhang, D. Chen, M. Wang, H. Wang, Insight into continuous growth mechanisms of ZrO₂-Al₂O₃ composite PEO coatings with superior cavitation erosion resistance, *Surface & Coatings Technology* 477 (2024) 130355, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130355>

Annexe : Transformation eutectique dans les céramiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

1. Généralités sur les transformations eutectiques

Un système eutectique ou mélange eutectique est un mélange homogène qui a un point de fusion inférieur à ceux de ses constituants. Le point de fusion le plus bas possible pour tous les rapports de mélange des constituants est appelé point eutectique (figure A1 gauche). Il définit la température et la composition eutectique. A mesure qu'un mélange non eutectique refroidit, chacun de ses composants se solidifie à une température différente, jusqu'à ce que la masse entière soit solide. Au point eutectique la solidification donne directement les phases α et β . Les compositions de systèmes eutectiques qui ne sont pas au point eutectique peuvent être classées comme hypoeutectiques ou hypereutectiques. Les compositions hypoeutectiques sont celles avec un plus petit pourcentage de composition d'espèces β et une plus grande composition d'espèces α que la composition eutectique, tandis que les solutions hypereutectiques correspondent au cas contraire. Lorsque la température d'une composition non eutectique diminue, le mélange liquide précipitera un composant du mélange avant l'autre. Dans une solution hypereutectique, il y aura une phase pro-eutectique d'espèce β alors qu'une solution hypoeutectique aura une phase pro-eutectique α [JEN2022].

La solidification de type eutectique progresse grâce à la croissance coopérative et simultanée de deux phases solides cristallines différentes (figure A1 droite). Dans ce cas, les deux solutés sont rejetés du front de solidification : le soluté B s'accumule devant la phase α et le soluté A s'accumule devant la phase β (figure A1 droite). Le soluté diffuse ensuite le long de l'interface solide/liquide dans la phase désignée (figure A1 droite). Cela aboutit souvent à des microstructures auto-assemblées avec des lamelles, des scripts, des bâtonnets ou des particules équiaxes qui se répètent périodiquement. Afin de classer les nombreuses microstructures obtenues lors de la solidification d'alliages eutectiques dans les systèmes biphasés, on peut utiliser le critère de Jackson. [JAC1966], [CHE2016] Celui-ci est basé sur un facteur de rugosité a , donnant la nature facettée ou non de l'interface de solidification. $a = (\Delta S_{\text{fusion}}/R) A$. Dans cette relation, ΔS_{fusion} est l'entropie de fusion qui décrit la cinétique d'attachement d'un atome à l'interface solide-liquide, R est la constante des gaz parfaits et A est un paramètre cristallographique qui est le rapport entre le nombre de liaison dans le plan divisé par la coordinence. Si $a > 2$, l'interface solide-liquide est lisse à l'échelle atomique et elle avance dans le liquide par propagation de marches atomiques le long de l'interface. La croissance de ce type d'interface nécessite une importante surfusion cinétique. La croissance de tels cristaux est facettée. Si $a < 2$, l'interface de solidification est rugueuse à l'échelle

atomique et de nombreux sites sont disponibles pour l'attachement de nouveaux atomes. Ce type d'interface croît facilement et ne nécessite pas une surfusion cinétique importante. La croissance de tels cristaux est non-facettée. L'application de ce critère α à la croissance eutectique d'un alliage binaire permet de prédire la microstructure obtenue par solidification. Différentes configurations d'interface sont alors possibles, selon la structure des interfaces de croissance de chacune des phases : si l'une des interfaces est facettée, la morphologie est irrégulière. Si l'interface est produite entre deux solides rugueux, la structure est lamellaire ou fibreuse (figure A2). Parmi les structures qui nous intéressent particulièrement, on distingue les structures de type austénite divorcée (partie de droite de la figure A2).

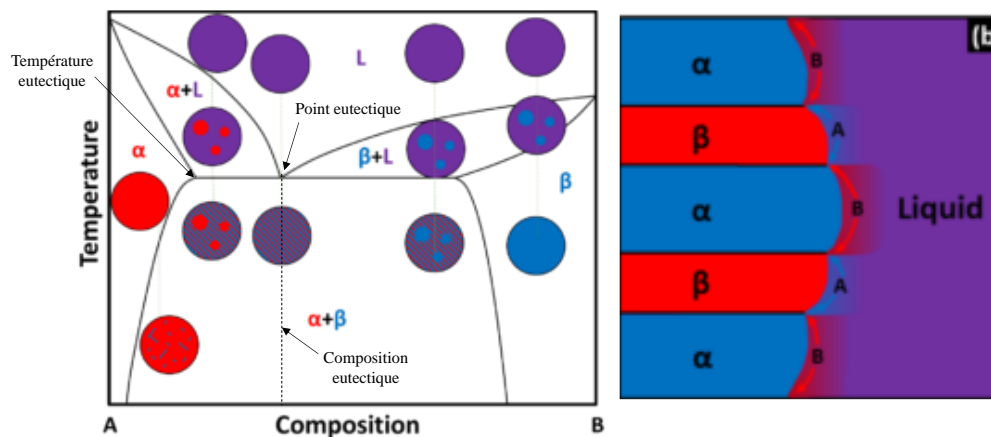


Figure A1 : A gauche : Diagramme de phases pour un mélange chimique binaire fictif (avec les deux composants désignés par a et b) utilisé pour décrire la composition, la température et le point eutectique (L désigne l'état liquide). A droite : Mécanisme de solidification dans une transformation de type eutectique lamellaire [JEN2022]

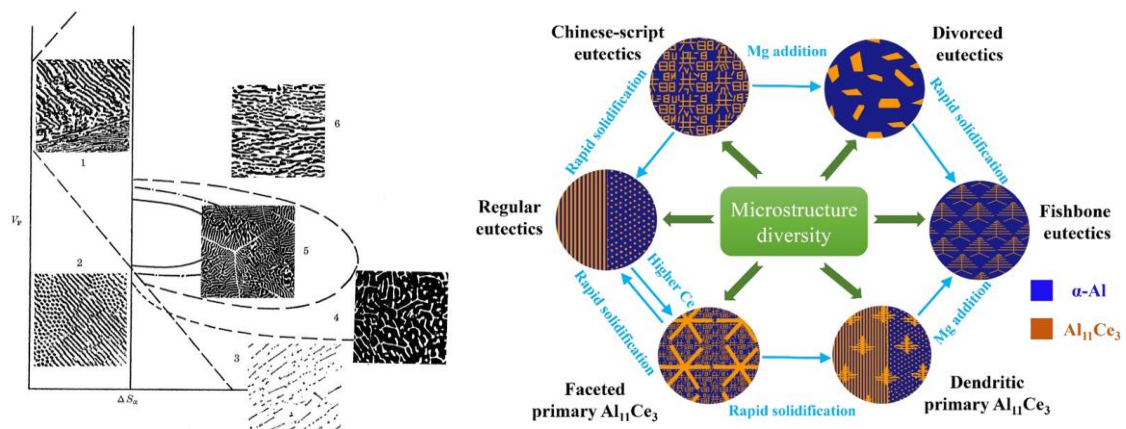


Figure A2 : A gauche, classification de la morphologie des eutectiques binaires en fonction de la fraction volumique V_f de la phase α et de l'entropie de la solution i , $\Delta S_{\alpha}(i)$, pour une vitesse approximative de $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$: 1 : Lamellaire régulière ; 2 : Fibreuse régulière ; 3 : Lamellaire irrégulière « rompue » ; 4 : Irrégulière ; 5 : Complexe régulière ; 6 : Quasi-régulière. [JAC1966] Représentation schématique des structures eutectiques possibles dans des alliages Al-Ce.

2. Eutectiques divorcés et structure amorphe dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Les structures de type austénite divorcée regroupent un grand nombre de structures dans lesquels les phases α et β sont localisées de manière individuelle sans l'ordre habituel lié à une croissance coopérative. [HEC2001] Ce type de structure ne se retrouve qu'en dehors du domaine de composition eutectique. Dans le domaine hypoeutectique, la croissance de la phase α va continuer le long de l'extension métastable du liquidus, jusqu'à ce que la phase β se forme, éventuellement sous forme de couche. [GUO2022] L'explication du retard de la formation de la phase β peut s'expliquer par une surfusion élevée pour la nucléation ou encore l'existence de forces répulsives qui repoussent les particules de la phase β en cours de croissance à l'interface solide-liquide avec la phase α . [HEC2001] Dans cette définition de la croissance de l'austénite divorcée, on ne retrouve plus l'échange de soluté et la croissance coopérative. [HEC2001] Le terme austénite divorcée vient du fait qu'une couche de liquide « sépare » les phases α et β . Le diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ à l'équilibre est présenté sur la figure A3. La structure divorcée qui nous intéresse se retrouve pour des compositions en zircon faible (<20 % molaire) et des conditions de refroidissement rapide et est illustrée sur la figure A4. Il existe plusieurs versions de ce diagramme. Ainsi, la miscibilité de l'alumine et de la zircon est totale dans la partie riche en alumine pour Chromik et al. et Niessen et al. [CHR2008] et [NIE2024] alors qu'il existe une limite de solubilité pour Jayaram et al. [JAY1990] Des changements sont aussi envisageables dans la partie riche en ZrO_2 [PAN2017] qui nous intéresse moins pour nos travaux.

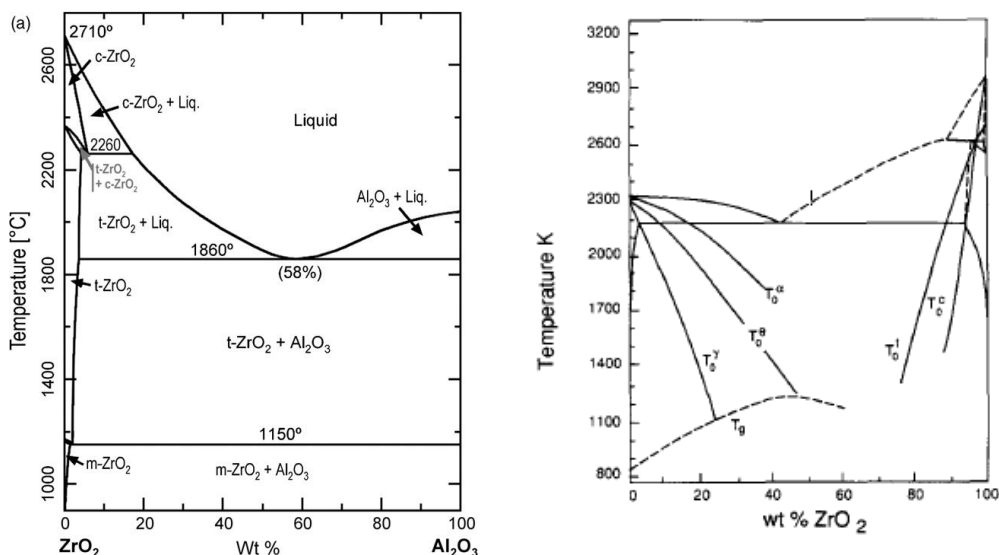


Figure A3 : Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (à gauche) à l'équilibre thermodynamique [CHR2008] et (à droite) modifié pour prendre en compte les aspects solidifications hors-équilibre thermodynamique [JAY1990]

La figure A4A montre quelques illustrations de structures eutectiques divorcées. Les structures divorcées observées par Jayaram et al. [JAY1990] ont été obtenues sur des poudres fabriquées par atomisation électro-hydrodynamique. Pour une composition en zircon quadratique (t-

ZrO₂) de 17 % pds et des tailles de particules supérieures à 10 nm, la structure divorcée est observée (figure A4A). Des structures nano-cristallisées ou amorphes sont observées pour des tailles de particules plus petites (vitesse de refroidissement plus faibles). Ils expliquent la formation de la structure divorcée à partir de la petite dimension (de l'ordre de 2 nm) de la phase dendritique eutectique primaire qui permet une décomposition eutectique dans laquelle la phase secondaire d'alumine peut diffuser et croître sur la phase primaire laissant la zircone former un composé inter-dendritique.

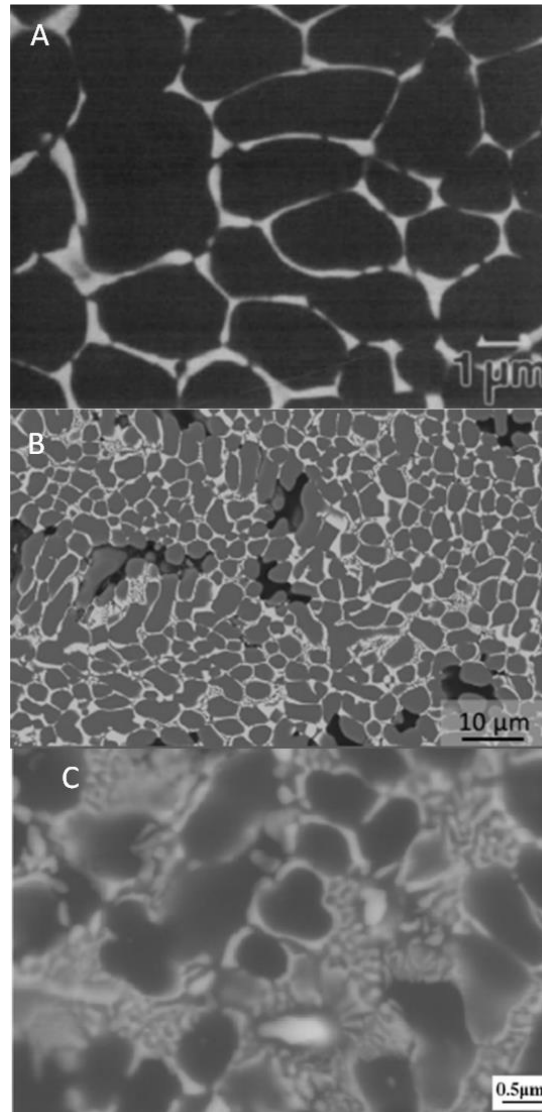


Figure A4 : Représentation de quelques structures divorcées reportées dans la littérature pour le système Al₂O₃-ZrO₂. A [JAY1990], B [NIE2024] et C [PAN2017]

La formation de phase amorphe est aussi discutée par Jayaram et al. [JAY1990] Les courbes T₀ de la figure A3 permettent de visualiser les domaines de formation des différentes phases, ainsi que la courbe de transition vitreuse T_g.

La figure A4B montre la structure divorcée obtenue par Niessen et al. [NIE2024] par la technique de lévitation aéro-acoustique avec des vitesses de refroidissement rapides (500-

600 K.s⁻¹). D'après ces auteurs, le temps de solidification de l'eutectique est 10 fois plus grand que le temps de refroidissement de l'alumine. La structure obtenue sur la figure A4B correspond à une composition en zircone quadratique (t-ZrO₂) de 20 % molaire. D'après ces auteurs, la vitesse de croissance élevée associée à un faible taux de nucléation pour la zircone empêche la formation d'eutectique lamellaire. La nucléation de la zircone sur l'alumine est difficile, on parle de nucléation non réciproque. Niessen et al. [NIE2024] pointent l'importance du phénomène de recalescence (Réchauffement de l'alliage au cours de son refroidissement, dû au passage de l'état liquide à l'état solide) dans la formation des morphologies particulières. Pan et al. [PAN2017] ont préparé des revêtements Al₂O₃-ZrO₂ par synthèse par combustion et par pulvérisation par explosion thermique et correspondant à une composition en zircone quadratique (t-ZrO₂) de 28 % molaire (figure A4C). Pan et al. [PAN2017] ont calculée les vitesses de refroidissement aux points 3 et 6. Elles sont respectivement de 168000 K.s⁻¹ et 35000 K.s⁻¹. Il semble que ces vitesses soient trop élevées pour être réalistes.

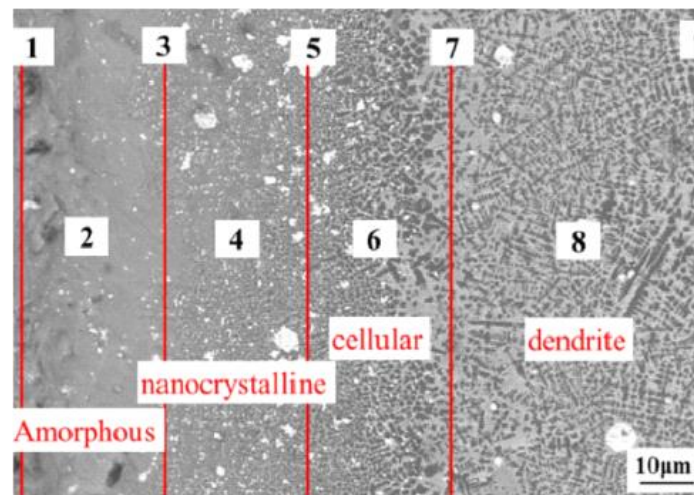


Figure A5 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale d'un revêtement [PAN2017]

Yasuda et al. [YAS2003] ont utilisé l'analyse thermique différentielle lors de l'élaboration d'alliages Al₂O₃-Y₂O₃ (21% mol) - ZrO₂ (12% mol) solidifiés à grande vitesse. La figure A6 montre les structures obtenues à différentes vitesses de refroidissement. Comme le montre la figure A6, la structure divorcée est obtenue pour des vitesses de refroidissement supérieure 300 K.s⁻¹ et des vitesses de croissance de 10⁻³ m.s⁻¹.

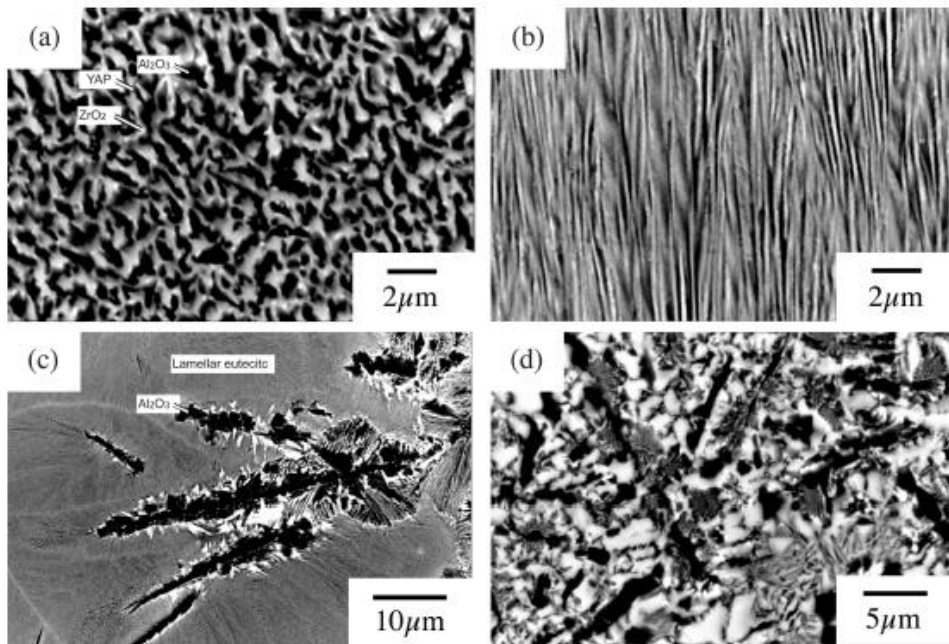


Figure A6 : Microstructure observée au MEB d'échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (21% mol) - ZrO_2 (12% mol) d'échantillons solidifiés à des températures supérieures à 2400 K et différentes vitesses de refroidissement (a) $0,8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) $17 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, (c) $72 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, et (d) $360 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ [YAS2003]

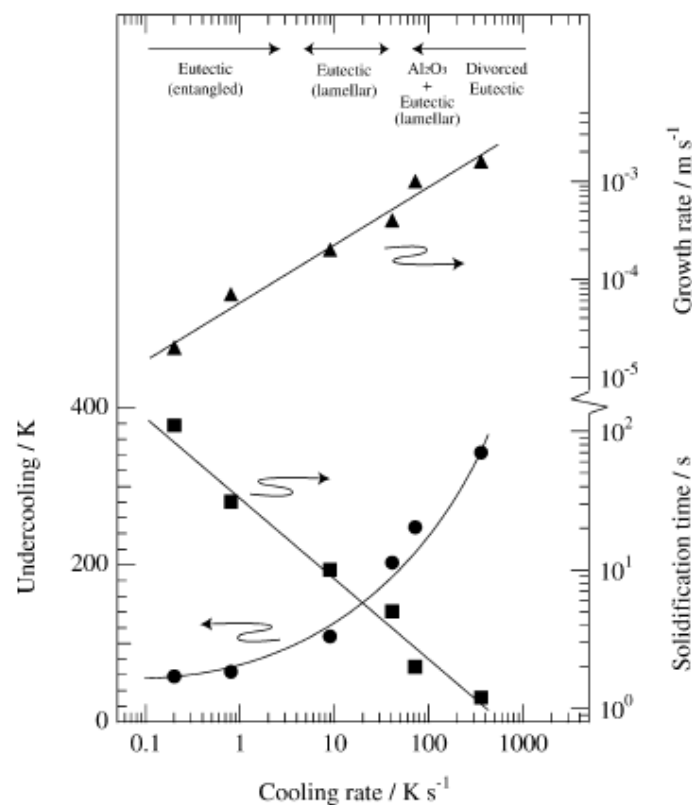


Figure A7 : Evolution du sous-refroidissement, du temps de solidification et de la vitesse de croissance en fonction de la vitesse de refroidissement et de la morphologie pour des échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (21% mol) - ZrO_2 (12% mol) [YAS2003]

Ressources bibliographiques annexe

[CHE2016] M. Cherif, Croissance de la céramique eutectique Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 :Y et étude de la microstructure Chinese Script, thèse de l'Université Grenoble, Alpes (2016)

[CHR2008] T. Chraska, K. Neufuss, J. Dubský, P. Ctibor, P. Rohan, Fabrication of bulk nanocrystalline alumina–zirconia materials, *Ceramics International* 34 (2008) 1229–1236, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.04.001>

[GUO2022] Y. Guo, J. Hu, Q. Han, B. Sun, J. Wang, C. Liu, Microstructure diversity dominated by the interplay between primary intermetallics and eutectics for Al-Ce heat-resistant alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 899 (2022) 162914, <https://doi.org/10.1016/j.amf.2024.200131>

[HEC2001] U. Hecht, S.G. Fries, S. Rex, Divorced Eutectic Growth in a Ternary Al-Mn-Si Alloy Under Microgravity, *Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and Biotechnology, Proceedings of the First International Symposium 10-15 September 2000 in Sorrento, Italy*. Edited by O. Minster and B. Schürmann. European Space Agency, ESA SP-454 (2001) 565

[JAC1966] K.A. Jackson, J.D. Hunt, Lamellar and rod eutectic growth, *Trans Metal Soc AIME*, 236 (1966) 129-1142

[JAY1990] V. Jayaram, C.G. Levi, T. Whitney, R. Mehrabian, Characterization of Al_2O_3 - ZrO_2 Powders Produced by Electrohydrodynamic Atomization *Materials Science and Engineering A* 124 (1990) 65-81, [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90336-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90336-2)

[JEN2022] <https://deringerney.com/liquid-to-solid-phase-transformations-in-noble-metal-alloys/>

[NIE2024] J. Niessen, D. Muehmer, T. Tonnesen, R. Telle, J. Gonzalez-Julian, Aero acoustic levitation to unveil the solidification of complex oxides: Case study of the system Al_2O_3 - ZrO_2 , *J. Euro. Ceramic Society* 44 (2024) 2787–2796, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.059>

[PAN2017] J. Pan, Y. Zheng, Y. Zheng, W. Ye, W. Yu, Solidification mechanism and microstructure evolution of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramic coating prepared by combustion synthesis and thermal explosion spraying, *Ceramics International* 43 (2017) 4037–4041, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.153>

[YAS2003] H. Yasuda, Y. Mizutani; I. Ohnaka; M. Kirihara, T. Sakimura, Application of an Optical DTA for Morphological Transition in the Al_2O_3 -YAP- ZrO_2 Metastable Eutectic System, *ISIJ International* 43, 11 (2003), 1733–1741, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1733>

Protection et fonctionnalisation de surface d'alliages métalliques légers par un traitement duplex combinant des revêtements réalisés par le procédé cold-spray et des traitements thermochimiques sélectifs

Le procédé de traitement de surface d'oxydation par plasma électrolytique (PEO) permet de faire croître en surface d'alliages métalliques légers (Al, Mg, Ti) une couche d'oxyde dense et protectrice. Ce procédé repose sur le claquage diélectrique de la couche d'oxyde dans un électrolyte faiblement alcalin. Ce procédé est ici couplé à la projection de poudre à froid, le cold spray (CS) permettant à la fois de revêtir des métaux ayant un mauvais comportement par PEO ainsi que de modifier la composition de la couche de surface notamment en combinant différents matériaux pour produire des composites à matrice métallique d'aluminium (AMMC). L'objectif de cette étude est de former de revêtement duplex combinant CS et PEO puis de comprendre l'impact de la modification de la composition par la production d'AMMC sur le comportement du traitement PEO pour en apprendre plus sur les différents régimes régissant ce procédé.

Différentes céramiques ont été utilisées dans cette étude permettant de montrer des différences de comportement de la couche PEO directement liée à la composition. L'état de la couche projeté joue un rôle important sur la morphologie de la couche duplex formé ainsi que sur l'apparition du régime soft. L'utilisation d'oxydes de composition différentes a aussi permis de mettre en avant certaines caractéristiques dans les mécanismes des décharges diélectriques se produisant lors du traitement par PEO. Une évolution de la nature des décharges entre les régimes d'arc et soft passant d'un schéma en décharge transverses de dimensions importante à des décharges partiels interne à la couche d'oxyde de dimensions bien plus faible est ici présenté.

Mots-clés : Plasma Electrolytic Oxidation, cold spray, duplex, décharges partielles

Light metal alloy surfaces protection and functionalizing using a duplex treatment combining cold spray coatings and selective thermochemical treatments.

Plasma Electrolytic oxidation (PEO) is a process which enables the grow of a dense and protective oxide layer on light metals (Al, Mg, Ti). This process uses the dielectric breakdown of the oxide layer in a light alkaline electrolyte. In this study is this process coupled with the cold spray (CS) process. This combination enables to coat metals that are poorly treated by PEO directly and to modify the composition of the surface layer especially by combining different metals together of to produce composite such as AMMC. The aim of this study is to produce duplex coatings using CS and PEO and to understand in which way the composition of the top layer impact the behaviour of the PEO process and then to better understand the different regimes of this process.

Different ceramics were used to show differences between arc and soft regime. The condition and the composition of the sprayed layer plays a key role on the obtained morphology and the soft regime obtention. The use of different composition oxides also enables us to bring to light some characteristics in the electrical discharge mechanisms occurring during the PEO process. A discharge nature evolution between the two regimes is supposed. The arc regimes present transversal discharges with important size, and this evolve to partially internal discharges in the oxide layer with lower size in the soft regime.

Key words: Plasma Electrolytic Oxidation, cold spray, duplex, partial discharges