

UNIVERSITÉ DES ANTILLES

-Faculté des Sciences exactes et Naturelles-

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline: Physique

Présentée par

Jean Wilner PETIT

**Développement et caractérisation d'une nouvelle
méthode de dépôt de films superficiels minces à
activités tribologiques**

Sous la direction du Pr. Jean Louis MANSOT

Soutenue le 27 Octobre 2017

Mme M.I. DE BARROS BOUCHET	MCF HDR, École Centrale de Lyon	Rapporteur
Mr J. DENAPE	Professeur, ENIT Tarbes	Rapporteur
Mme K. BILBA	Professeure, COVACHIMM, Université des Antilles	Examineur
Mr P. BILAS	MCF, GTSI, Université des Antilles	Examineur
Mr J.L. MANSOT	Professeur, C ³ MAG, Université des Antilles	Directeur

Centre Commun de Caractérisation des Matériaux des Antilles et de la Guyane C³MAG

Université des Antilles - UFR des Sciences Exactes et Naturelles

Campus de Fouillole - Département Physique

BP250, 97157 Pointe-à Pitre Cedex

Ces travaux ont été financés par l'École Normale Supérieure de l'Université d'État d'Haïti.

A ma famille

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de C³MAG (Centre Commun de Caractérisation des Matériaux des Antilles et de la Guyane) sous la direction du Professeur Jean Louis MANSOT.

Je tiens à remercier tout d'abord le professeur Jean Louis MANSOT, mon directeur de thèse, qui a accepté de m'accueillir au laboratoire et qui a suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt. Je tiens à lui remercier pour la liberté et la confiance qu'il m'a accordées tout au long de cette étude. Merci pour vos précieux conseils et votre disponibilité de tous les jours. Votre grande rigueur scientifique, vos qualités pédagogiques et les fructueuses discussions que nous avons eues m'ont beaucoup aidé à progresser, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Je tiens par ailleurs à exprimer ma reconnaissance envers la professeure Ketty BILBA de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury ainsi que Madame Maria Isabel DE BARROS BOUCHET, MCF HDR et le Professeur Jean DENAPE pour le temps (pris sur leurs vacances...) qu'ils ont passé à la lecture de ce rapport. Malgré son accident, le Professeur Jean DENAPE a eu le courage de rédiger le rapport sur mon manuscrit, je lui souhaite de tout cœur un bon rétablissement. J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur Philippe BILAS, MCF et à Monsieur Bernard FILS-LYCAON, directeur de recherche à l'INRA, pour leur participation au jury de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Monsieur Yves Bercion, ingénieur au C3MAG, pour sa disponibilité, sa bonne humeur, et surtout son aide précieuse pour le montage des expériences in situ et l'analyse de données.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse du Dr Audrey Molza qui m'a fait toujours des rappels sur le Raman et qui a accepté de relire mon manuscrit. Merci pour ton aide pendant la préparation de la soutenance: << t'inquiète pas, tout va très bien se passer >>; voilà cette petite phrase qui m'a fortifié le jour de la thèse.

Que tous les autres membres du C³MAG trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères pour l'ambiance de travail dans la bonne humeur qu'ils ont su créer au cours de ces trois années et demi. Un merci particulier à Mathieu Adoue pour son aide, à Andi Mikosch Cuka, Farid Begarin Anel P Nelson, Selmarc François, pour leurs encouragements et leur soutien.

Que tous les membres du GTSI soient associés à ces remerciements particulièrement Nadiege Nomede, Georges Minatchi, Laurence Romana... et tous ceux avec qui j'ai passé de bons moments.

Je ne saurais terminer sans remercier la Congrégation du Saint Esprit (CSSP) de la Guadeloupe qui m'a accueilli et qui m'a soutenu durant les trois derniers mois de ma thèse. Merci à Père CHERY, mon Ami, mon Frère... pour son soutien de tous les instants et pour avoir su me supporter dans les moments les plus difficiles.

Ma reconnaissance va bien évidemment à toute ma famille, mes parents, ma petite pouponette Vann Chloée Petit, ma Taina Tranquille Petit, qui a toujours été là pour moi, pour m'encourager et me soutenir.

Que les oubliés me pardonnent !

Résumé

Le frottement est un phénomène inhérent à tout système mécanique entre deux corps en contact ou animés de mouvement relatif. Des systèmes les plus élémentaires (la micro-mécanique) au plus complexes (les machines à combustion, la boîte de vitesse, les systèmes de freinage, les articulations, les prothèses etc), le frottement est défini comme la force qui s'oppose au glissement des deux corps. Ce phénomène génère une perte d'énergie, et lorsqu'il devient important, il s'accompagne de l'endommagement (usure) de la surface des pièces frottantes qui est l'une des causes majeures des pertes de performances, voire de la destruction des équipements.

Le moyen actuellement connu pour lutter contre le frottement et réduire les endommagements des pièces est la lubrification qui consiste à introduire entre les surfaces frottantes un matériau solide, gel, liquide ou gazeux qui facilite le glissement des dites surfaces (réduction de frottement) et qui est capable de supporter la pression à la surface de celles-ci, empêchant ainsi le contact entre aspérités (réduction d'usure).

En lubrification liquide, selon les vitesses de déplacement relatif des surfaces, la viscosité du lubrifiant et la charge supportée par le contact, quatre régimes sont ainsi identifiés: le régime hydrodynamique (HD), le régime élastohydrodynamique (EHD), le régime mixte et le régime limite. Ce dernier régime est rencontré lorsque la vitesse de glissement est quasiment nulle. Il est caractérisé par l'absence d'un film lubrifiant au niveau du contact; il en résulte alors un frottement élevé et une usure importante des surfaces frottantes.

Le travail proposé dans ce manuscrit s'intéresse à la réduction du frottement et de l'usure dans le régime de lubrification limite qui est le plus sévère et omniprésent au démarrage et à l'arrêt dans la plupart des mécanismes. En effet, au démarrage ou à l'arrêt, certains mécanismes fonctionnent en absence d'huile lubrifiante pendant une courte période (quelques dizaines de cycles) correspondant à l'établissement d'un film d'huile lubrifiante entre les surfaces frottantes. Pendant cette courte période, les surfaces peuvent subir une usure sévère. Pour pallier le manque d'huile lubrifiante initiale, la présence d'un film lubrifiant solide sur les surfaces peut se révéler bénéfique en ce sens que ce revêtement solide va assurer la lubrification du mécanisme jusqu'à la formation du film d'huile lubrifiante et un fonctionnement sans endommagement par usure des surfaces frottantes.

Plus spécifiquement, ce travail vise la réalisation de dépôts de films minces à performances tribologiques par une technique assistée par frottement. Il s'intéresse également

Résumé

à la compréhension des mécanismes de formation et de fonctionnement de ces revêtements dans les conditions technologiques pour lesquelles ils sont destinés à être utilisés. Le but est de mettre au point cette technique et de concevoir des revêtements à l'aide de matériaux lubrifiants solides peu coûteux et relativement propres et qui sont connus pour leurs performances tribologiques. Des matériaux lamellaires tels le graphite, le nitrure de bore et le bisulfure de molybdène ont été choisis à cet effet.

De nombreuses techniques de dépôt de films minces ont déjà été développées par le passé dont les plus connues et les plus utilisées sont des dépôts sous vide en phase vapeur activés chimiquement ou physiquement (CVD - Chemical Vapor Deposition, PVD - Physical Vapor Deposition). La plupart de ces méthodes sont coûteuses du fait de l'appareillage et de la complexité technologique qu'elles requièrent.

La technique mise au point dans ce travail (technique tribo-assistée) a l'avantage de mise en œuvre simple en termes d'appareillage et de technologie.

La technique tribo-assistée est un procédé de dépôt par voie mécanique qui utilise un contact tribologique pour élaborer un film. Un frotteur et un substrat sur lequel se réalise le dépôt constituent les deux surfaces antagonistes. Le matériau à déposer est introduit dans le contact tribologique, où règnent des conditions physiques favorables à la formation d'un tribofilm adhérent au substrat (pressions élevées - de l'ordre du GPa, taux de cisaillement extrêmes - de l'ordre de 10^5 s^{-1}). Pour traiter une grande surface, celle-ci doit être balayée par le contact tribologique en présence du matériau lubrifiant et sous les mêmes conditions physiques. Étant donné le confinement des contacts dans ces conditions physiques, le matériau à déposer doit être de petite taille (nanométrique à micrométrique) afin de faciliter son passage dans le contact. Les particules peuvent être utilisées seules ou en dispersion dans un solvant organique ou inorganique de faible à moyenne viscosité, volatil ou non volatil selon les durées des traitements. Le rôle du liquide dans ce cas est de ramener les particules vers le convergent du contact afin d'assurer une alimentation permanente de celui-ci en particules neuves.

Le dispositif expérimental utilisé pour nos premiers essais est un tribomètre alternatif grand déplacement à géométrie sphère/plan. Une bille et un plan, tous deux en acier 100Cr6, sont respectivement utilisés comme frotteur et comme substrat. Le balayage de la zone de traitement a été réalisé par un mouvement combiné entre les deux surfaces.

La technique est expérimentée avec les trois produits (la graphite, le h-BN et le MoS_2) afin de montrer ses performances et son applicabilité avec des produits différents. Les nanoparticules sont mises en dispersion dans du dodécane.

Résumé

Les films tribo-assistés déposés ont une structure lisse avec une épaisseur moyenne de 0,4 μm . Les tests de frottement effectués dans des conditions sévères (conditions technologiques dans lesquelles les films sont destinés à être utilisés) ont mis en évidence leurs performances tribologiques: ils sont immédiatement tribo-actifs, c'est à dire ne présentent pas de période d'induction, ils présentent un faible coefficient de frottement, un fort potentiel auto-réparateur et une durabilité moyenne de 1500 cycles; à l'exception des dépôts de h-BN qui ont une durabilité d'environ 100 cycles.

Les films déposés par la technique tribo-assistée ont une cinétique de formation instantanée. Ils ont une structure compacte pour ceux qui sont déposés à partir des nanoparticules de graphite et de MoS_2 et une structure poreuse pour ceux qui sont formés à partir des nanoparticules de h-BN.

Autre que son rôle consistant à ramener les nanoparticules dans le convergent du contact, l'utilisation du dodécane joue deux autres rôles fondamentaux dans le processus de dépôt: réduire la désorganisation structurale des nanoparticules déposées en subissant préférentiellement les contraintes de cisaillement appliquées au contact au cours du dépôt, orienter les particules du film avec leurs feuillets de base parallèlement à la direction de glissement; ceci étant responsable du comportement tribo-actif du film déposé.

Avec l'augmentation du taux de cisaillement au cours du fonctionnement du film (frottement à sec), les particules se désorganisent graduellement et cette désorganisation est corrélée au niveau de frottement enregistré; plus les particules sont désorganisées plus le frottement est élevé.

Ce travail a montré les performances de la technique tribo-assistée dans l'élaboration de films minces à partir de nanoparticules de matériaux lubrifiants différents. Il a permis également de comprendre les mécanismes de formation et de fonctionnement des films minces élaborés par cette technique.

Table des matières

1	Introduction générale	12
1.1	La tribologie et les enjeux économiques et environnementaux.	12
1.2	Perspectives de la tribologie.	13
1.3	La lubrification	13
1.4	Contexte du travail.	16
1.4.1	Mécanismes d'action et limitations des additifs conventionnels. . . .	16
1.4.2	Nouvelles stratégies de lubrification.	17
1.4.2.1	Intérêt des traitements de surface.	18
1.5	Objectifs et stratégies de la thèse.	18
2	Méthodes générales de dépôt de films minces.	23
2.1	Procédés de dépôt de films minces.	23
2.1.1	Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD).	24
2.1.2	Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).	24
2.1.3	Autres méthodes.	25
2.1.4	Le procédé de dépôt assisté par frottement.	25
2.1.4.1	Description de la technique tribo-assistée.	25
2.1.4.2	Dispositif expérimental mis en place pour les premiers essais. . . .	27
2.1.4.3	Contexte métallurgique des essais de dépôt.	29
3	Matériels et techniques de caractérisation.	31
3.1	Mesure des propriétés tribologiques.	31
3.1.1	Le tribomètre alternatif.	31
3.2	Caractérisation topographique.	34
3.2.1	Le rugosimètre.	34
3.3	Caractérisation micro-structurale.	34
3.3.1	La Microscopie Électronique à Balayage Analytique (MEBA). . . .	34
3.3.2	La Microscopie Électronique en transmission Analytique (META). . .	35

3.3.3	La spectroscopie Raman/fluorescence.	37
3.4	Dispositif expérimental pour les mesures in situ.	39
3.4.1	Méthode de mesures des paramètres physico-chimiques.	40
3.4.1.1	Mesure d'épaisseur	40
3.4.1.2	Mesure d'épaisseur par spectrométrie de fluorescence.	42
3.5	Les matériaux de l'étude.	43
3.5.1	Structure cristalline du graphite.	43
3.5.2	Structure cristalline du bisulfure de molybdène (MoS ₂).	47
3.5.3	Structure cristalline du Bore hexagonal (h-BN)	49
4	Préparation par technique tribo-assistée et caractérisation de films minces à activités tribologiques.	52
4.1	Propriétés tribologiques intrinsèques des matériaux de départ.	52
4.1.1	Propriétés tribologiques intrinsèques du graphite exfolié.	53
4.1.2	Propriétés tribologiques intrinsèques du MoS ₂	54
4.1.3	Propriétés tribologiques intrinsèques du h-BN.	56
4.2	Élaboration de films minces par technique tribo-assistée à partir des nanoparticules en dispersion.	57
4.2.1	Rôle et choix du lubrifiant.	57
4.2.2	Préparation des dispersions.	57
4.2.3	Préparation du substrat et du frotteur.	57
4.2.4	Topographique de la surface du plan et de la bille.	58
4.2.5	Conditions expérimentales des dépôts.	59
4.3	Essai de dépôt de film tribo-assisté à partir de nanoparticules de graphite exfolié.	60
4.3.1	Analyses morphologiques du film.	60
4.3.2	Analyses topographiques du dépôt.	63
4.3.3	Caractérisation de la microstructure du film de graphite par spectroscopie Raman.	64
4.3.4	Propriétés tribologiques intrinsèques du film tribo-assisté de graphite exfolié.	66
4.3.4.1	Mesures de référence.	66
4.3.4.2	Frottement et durabilité du film tribo-assisté de graphite exfolié.	66
4.3.4.3	Transférabilité du film tribo-assisté de graphite exfolié.	67
4.3.5	Étude micro-analytique du film tribo-assisté de graphite exfolié par microscopie électronique en transmission.	70

4.3.5.1	Préparation des échantillons.	71
4.3.5.2	Description de la méthode de réplique extractive.	71
4.3.5.3	Analyses de la microstructure du film de graphite exfolié.	71
4.3.5.4	Analyses chimiques du film tribo-assisté de graphite exfolié.	74
4.4	Détermination des conditions optimales de dépôt.	76
4.4.1	Influence de la concentration de la dispersion sur la structure et les propriétés tribologiques du film.	76
4.4.1.1	Caractérisation de la microstructure des films par spectrométrie Raman.	79
4.4.1.2	Propriétés tribologiques intrinsèques des films.	80
4.4.1.3	Caractérisation du niveau d'occupation spatiale de l'épaisseur du film par Microscopie Électronique à Balayage.	85
4.4.2	Influence de la vitesse de déplacement latérale du plan sur la structure et les propriétés tribologiques du film.	93
4.4.2.1	Propriétés tribologiques des films.	96
4.4.3	Influence de la force normale de dépôt sur la structure et les propriétés tribologiques du film.	100
4.5	Essai de dépôt de film par technique tribo-assistée à partir des nanoparticules de (MoS ₂) dispersées dans du dodécane.	102
4.5.1	Analyses morphologiques du film.	102
4.5.2	Analyses topographiques du film tribo-assisté de MoS ₂	105
4.5.3	Analyse de phase oxydée du film de MoS ₂ par spectrométrie Raman.	105
4.5.4	Propriétés tribologiques du film tribo-assisté de MoS ₂	107
4.5.4.1	Propriétés de transférabilité du film.	108
4.5.5	Étude de la structure et de la composition chimique du film de MoS ₂ par microscopie électronique en transmission.	109
4.5.5.1	Analyses chimiques du dépôt.	110
4.6	Essai de dépôt de film par technique tribo-assistée à partir de nanoparticules de h-BN.	112
4.6.1	Analyses morphologiques du film tribo-assisté de h-BN.	112
4.6.2	Topographiques du film tribo-assisté de h-BN.	113
4.6.3	Analyse de la micro-structure du film tribo-assisté de h-BN par spectrométrie Raman.	114
4.6.4	Propriétés tribologiques du film tribo-assisté de h-BN.	116
4.6.4.1	Transférabilité du film tribo-assisté de h-BN.	117
4.6.5	Étude de la structure du film tribo-assisté de h-BN par microscopie électronique en transmission.	118

4.7	Conclusion.	119
5	Étude et compréhension des mécanismes de formation du film tribo-assisté et de ses performances en frottement à sec.	121
5.1	Rôle de la base dans le processus de dépôt.	121
5.1.1	Influence de la base sur les propriétés tribologiques du film de graphite exfolié au cours du dépôt tribo-assisté.	122
5.1.2	Influence de la base sur les propriétés tribologiques du film de MoS ₂ au cours du dépôt tribo-assisté.	126
5.1.3	Influence de la base sur les propriétés tribologiques du film de h-BN au cours du dépôt tribo-assisté.	130
5.2	Étude de l'architecture et de la morphologie des films tribo-assistés.	134
5.2.1	Architecture du film tribo-assisté de graphite exfolié.	134
5.2.2	Architecture du film de bisulfure de molybdène.	135
5.2.3	Architecture du film de nitrure de bore.	136
5.3	Caractérisation par MEB de la morphologie des films tribo-assistés.	138
5.3.1	Conclusion.	140
5.4	Étude par spectrométrie Raman in situ des transformations physico-chimiques des nanoparticules au cours du dépôt et pendant le fonctionnement du film.	142
5.4.1	Étude de la formation et du fonctionnement du film de graphite exfolié.	143
5.4.2	Étude de la formation et du fonctionnement du film de MoS ₂	146
5.4.3	Étude de la formation et du fonctionnement du film de nitrure de bore.	149
5.4.4	Conclusion.	152
5.5	Analyse de la micro-structure des films par microscopie électronique en transmission.	153
5.5.1	Micro-structure du film tribo-assisté de graphite exfolié.	153
5.5.2	Micro-structure du film tribo-assisté de MoS ₂	154
5.5.3	Micro-structure du film tribo-assisté de h-BN.	155
5.6	Conclusion.	156
6	Conclusion générale.	158

Chapitre 1

Introduction générale

Le mot tribologie vient du grec *tribein* qui signifie frotter et *logos* pour étude ou science ; ainsi, étymologiquement la tribologie est la science du frottement. En tant que telle, cette discipline regroupe les sciences et les technologies s'intéressant aux phénomènes susceptibles de se produire lorsque deux corps sont en contact ou animés de mouvement relatif [1]. Plus spécifiquement, elle regroupe tout ce qui touche à la mécanique des contacts : le frottement, l'usure, la lubrification..., qui sont ses principaux aspects, et fait appel à de nombreuses sciences fondamentales telles que la physique, la chimie, la mécanique des solides, la mécanique des fluides, la science des matériaux... pour traiter ses sujets. La tribologie est donc une science pluridisciplinaire.

Le frottement est défini comme la force qui s'oppose au glissement de deux corps en contact. Il est inhérent à tout système mécanique aussi bien dans les plus élémentaires (micro-mécanique) que dans les plus complexes tels : les machines à combustion, la boîte de vitesse, les systèmes de freinage... dans le système du vivant dans les articulations, les prothèses etc. Le frottement génère une perte d'énergie qui fait chuter le rendement des systèmes. Lorsqu'il devient important, il s'accompagne de l'endommagement (usure) de la surface des pièces qui est l'une des causes majeures des pertes de performances, voire de la destruction des équipements.

Ainsi, l'étude de la tribologie se révèle d'une importance capitale dans la recherche de solution à ces problèmes qui, non seulement ont des impacts économiques majeurs mais aussi sont très néfastes pour l'environnement. Le principal objet de la tribologie consiste à optimiser les interactions entre les surfaces en contact qui existent dans les systèmes mécaniques afin de minimiser les pertes d'énergie et de matière.

1.1 La tribologie et les enjeux économiques et environnementaux.

Le frottement et l'usure sont deux phénomènes auxquels fait face le secteur de l'industrie. Ces phénomènes sont très coûteux et ont des conséquences très néfastes sur

l'environnement. En effet, du point de vue économique, on estime, pour les pays industrialisés, que les pertes d'énergies générées par frottement représentent entre 1,5 à 3 % de leur PNB. L'usure associée quant à elle représente 30 % des causes d'avaries dans les applications mécaniques [2]. Le coût de l'usure en France a été évalué à 164 milliards de francs en 1994 d'après une estimation du *C'Entre Technique des Industries Mécaniques* CETIM [3]. Il est évalué à 5 milliards de dollars canadiens au Canada en 1982, dont 25 % économisables d'après une étude du *National Research Council of Canada*.

Par ailleurs, la consommation mondiale annuelle de lubrifiants, toutes catégories confondues, représente un peu plus de 1,1 % de la consommation mondiale de pétrole, soit de l'ordre de 42 millions de tonnes [4]. L'Union Européenne consomme près de 5 millions de tonnes de lubrifiants dont 40 % sont des huiles pour moteurs.

Ces estimations montrent à l'évidence qu'une meilleure maîtrise des phénomènes de frottement et d'usure ainsi que la diminution de la consommation de lubrifiant pourraient ainsi permettre d'une part des économies importantes d'énergie et de matière et d'autre part elle contribuerait à la protection de l'environnement en limitant les émissions de gaz et de particules qui sont très nocifs pour l'environnement. On comprend bien que des initiatives visant la compréhension et la réduction des phénomènes de frottement et d'usure participent aujourd'hui au programme de développement de technologies durables et d'utilisation rationnelle de l'énergie imposée par l'épuisement des réserves de combustibles fossiles.

1.2 Perspectives de la tribologie.

Confrontée aux exigences du monde moderne, la tribologie doit affronter des situations nouvelles et complexes. L'accroissement des performances, la miniaturisation des composants, les soucis d'économie d'énergie et de matière, les exigences de fiabilité et de longévité, la variété des environnements, l'introduction de nouveaux matériaux et l'interdiction de certains autres... sont autant de facteurs qu'il convient de prendre en compte dans les solutions aux problèmes tribologiques. Dans cette perspective, les recherches fondamentales et finalisées sont souvent associées pour prendre en compte la variété et la complexité des situations. Elles permettent d'améliorer les techniques connues ou la création de nouvelles et de faire apparaître de nouveaux aspects concernant la compréhension du frottement, la conception des nouveaux mécanismes, l'utilisation de nouveaux matériaux et les méthodes et moyens de lubrification.

1.3 La lubrification

Il est évident que lutter contre les phénomènes de frottement et d'usure passe par une bonne stratégie de lubrification. C'est le seul moyen actuellement connu.

La lubrification consiste à introduire entre les surfaces frottantes un matériau solide, gel, liquide ou gazeux qui facilite le glissement des dites surfaces (réduction de frottement) et qui est capable de supporter la pression à la surface de celles-ci, empêchant ainsi le contact entre aspérités (réduction d'usure).

Dans les grands assemblages notamment dans les moteurs de voiture, la variété, la compatibilité des pièces et les conditions de fonctionnement donnent lieu à différents régimes de lubrification. En lubrification liquide, selon les vitesses de déplacement relatif des surfaces, la viscosité du lubrifiant et la charge supportée par le contact, on distingue quatre régimes de lubrification : la lubrification HydroDynamique notée HD, la lubrification ÉlastoHydroDynamique notée EHD, la lubrification mixte et la lubrification limite. Ces différents régimes de lubrification sont présentés sur le diagramme ci après communément appelé courbe de Stribeck (figure 1.1) qui décrit l'évolution du coefficient de frottement noté μ et de l'épaisseur du film lubrifiant (en échelle log) en fonction du rapport $\frac{\eta V}{F_N}$ où η est la viscosité du lubrifiant, V la vitesse relative de glissement des pièces en contact et F_N la charge ou force normale appliquée au contact [5].

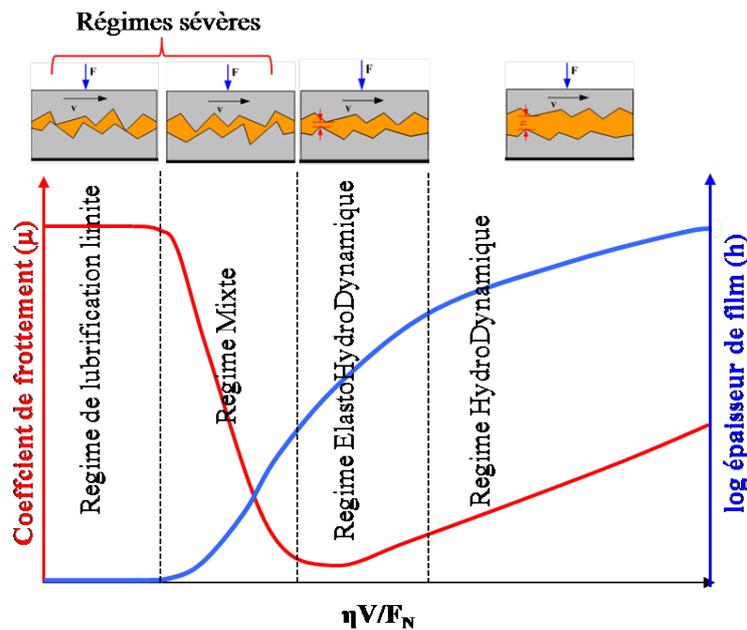


FIGURE 1.1 – Courbe de Stribeck présentant les différents régimes de lubrification par rapport à l'évolution du coefficient de frottement et de l'épaisseur de film en fonction du nombre de Stribeck ($\eta v / F_N$).

- En régime de lubrification hydrodynamique, un film d'huile est généré par l'entraînement du lubrifiant liquide dans le contact par le déplacement relatif des surfaces. Ce film, relativement épais (entre 1 et 100 μm) sépare les surfaces en contact glissant, et il n'y a donc pas de contact solide - solide. La viscosité du lubrifiant est un paramètre essentiel dans la formation du film d'huile. A vitesse et charge fixes, plus le lubrifiant est visqueux, plus le film aura tendance à être épais. La pression à l'interface est entièrement supportée par le lubrifiant. Dans ce régime, la déformation élastique des surfaces reste faible. Le frottement est très réduit (entre 0,1 à

0,01) et l'usure est pratiquement nulle. On retrouve en particulier ce régime dans les paliers lisses.

- Dans le cas du régime de lubrification élastohydrodynamique, le film lubrifiant est mince (ordre de grandeur 0,1 - 1 μm), mais suffisant pour séparer les surfaces. Dans de tels contacts, la charge est concentrée sur une petite surface de contact aboutissant à des pressions très élevées, typiquement de 1 à 5 GPa. Cette pression est alors suffisamment élevée pour modifier le comportement du lubrifiant et déformer élastiquement les surfaces. L'épaisseur du film dépend fortement de la viscosité et croît avec l'augmentation de la vitesse d'entraînement. Le coefficient de frottement varie entre 0,01 et 0,001. Ce régime est associé à des contacts non conformes, c'est à dire impliquant des points ou lignes de contact dans des éléments de roulements, d'embrayages, de cames et de poussoir.
- Comme le montre la courbe de Stribeck, le régime de lubrification mixte est un régime intermédiaire entre le régime élastohydrodynamique et le régime limite. L'épaisseur du film lubrifiant est inférieure à trois fois la rugosité composite et il n'est plus possible d'éviter les contacts entre les aspérités. La charge appliquée est supportée à la fois par le film de lubrifiant et par les aspérités partiellement et transitoirement en contact. La vitesse qui contrôle l'épaisseur du film est un paramètre important pour spécifier le caractère limite ou élastohydrodynamique du régime mixte.
- Le régime de lubrification limite concerne les surfaces sollicitées sous fortes pressions avec de faibles vitesses de déplacement. L'épaisseur du film lubrifiant entre les surfaces est inférieure à environ 0,1 μm à la rugosité composite et est donc insuffisante pour éviter les contacts directs entre aspérités des deux surfaces. La charge normale transmise par l'interface est alors principalement supportée par les aspérités présentes à la surface des deux solides en contact. Le rôle du lubrifiant se limite alors à dissiper la chaleur et à introduire dans le contact tribologique les additifs présents dans le lubrifiant pour créer un film solide adhérent appelé tribofilm. Dans ce régime, le frottement est relativement important (0,05 à 1) et est déterminé par les propriétés des surfaces frottantes ainsi que par les propriétés physico-chimiques des molécules d'additifs introduites dans la base lubrifiante.

Les régimes mixte et limite sont rencontrés dans les phases de démarrage et d'arrêt de la plupart des mécanismes (vitesse de glissement quasiment nulle) au niveau des contacts segments chemises aux points morts haut et bas par exemple.

Un lubrifiant utilisé dans un mécanisme complexe soumis à différents régimes de lubrification devra donc être en mesure d'apporter une amélioration dans chacun des régimes rencontrés. Les lubrifiants couramment utilisés sont des liquides. Ils sont constitués d'une base (huile minérale ou de synthèse) à plus de 70 % et des additifs améliorant ses propriétés physico-chimiques (additifs détergents, dispersants, anti-oxydants, anti-corrosions et des additifs réducteurs de frottement et d'usure) [6, 7].

1.4 Contexte du travail.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la réduction du frottement et de l'usure dans le régime de lubrification limite qui est le plus sévère et omniprésent au démarrage et à l'arrêt dans la plupart des mécanismes. Au démarrage ou à l'arrêt, certains mécanismes fonctionnent en absence d'huile lubrifiante pendant une courte période correspondant à l'établissement d'un film d'huile lubrifiante entre les surfaces frottantes. Pendant cette courte période d'élaboration du film lubrifiant, les surfaces peuvent subir une usure sévère. Pour résoudre ce problème, la présence d'un film lubrifiant solide sur les surfaces peut se révéler bénéfique en ce sens que ce film solide (revêtement) va assurer la lubrification jusqu'à la formation du film d'huile lubrifiante après quelques dizaines de cycles. Ainsi, le revêtement peut permettre de pallier le manque d'huile initiale et d'assurer un fonctionnement sans endommagement par usure des surfaces frottantes.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans cet ordre là en cherchant à optimiser les propriétés tribologiques des surfaces par des revêtements afin de répondre à certaines exigences tribologiques.

1.4.1 Mécanismes d'action et limitations des additifs conventionnels.

Nous avons vu précédemment qu'en régime de lubrification limite, le frottement et l'usure sont contrôlés par les propriétés des surfaces et des additifs présents dans les lubrifiants. Depuis plusieurs décennies, le dialkyl ditiophosphate de zinc (ZnDTP) et le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) figurent parmi les additifs les plus connus et les plus performants en termes de réduction de frottement et d'usure en lubrification mixte et limite [8]. Leurs actions tribologiques sont jusqu'à aujourd'hui d'une efficacité remarquable. Leurs mécanismes d'action, extrêmement complexes ont fait l'objet de nombreuses études dont certaines ont montré que l'action de ces additifs est liée à la création sur les surfaces frottantes d'un film tribologique anti-usure de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur [9, 10, 11, 12]. Ce tribofilm résulte de réactions chimiques entre les additifs et les surfaces dans les conditions physiques du contact (pression, température, taux de cisaillement...). Dans le cas du ZnDTP particulièrement étudié, le tribofilm est composé principalement d'une matrice de polyphosphates mixtes de fer et de zinc de structure amorphe dans laquelle quelques nanoparticules (FeS, ZnS) cristallisées sont présentes (figure 1.2).

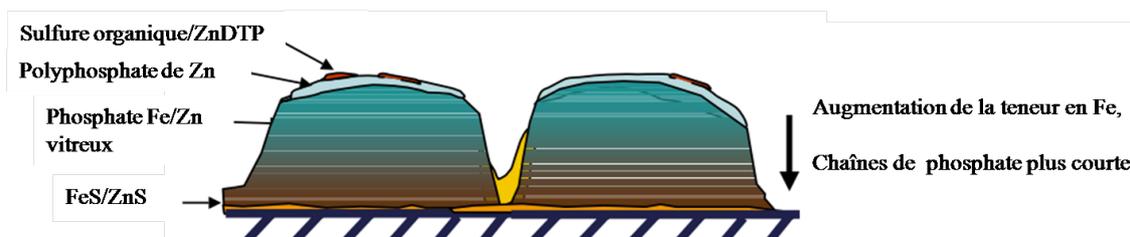


FIGURE 1.2 – Représentation du tribofilm de ZnDTP formé en régime de lubrification limite sur une surface en acier [13]

Malgré les remarquables propriétés tribologiques de ces additifs et les avancées concernant la compréhension de leurs mécanismes d'action et leur optimisation, leur utilisation est de plus en plus mise en cause, et ce pour trois principales raisons :

1. ces composés sont thermiquement activés, donc ils nécessitent une température « minimale » de fonctionnement en dessous de laquelle ils perdent leur efficacité (inefficacité à froid). Par conséquent, la formation du film tribologique n'est pas immédiate. Une période de formation dite d'induction plus ou moins longue (quelques centaines à quelques milliers de cycles) est nécessaire pour donner lieu au produit tribologique actif. Durant cette période, les surfaces subissent une usure sévère avant d'atteindre le régime où l'usure est quasiment nulle.
2. la nécessité pour ces additifs dans leur mécanisme d'action de réagir avec les substrats les rend inopérants dans le cas des pièces mécaniques en matériaux inertes chimiquement (chrome, céramique...) ou en présence d'additifs antagonistes ou d'atmosphère agressive.
3. l'action de ces additifs est profondément modifiée (amoindrie) en présence d'eau et de composés initiateurs de corrosion présents dans nos régions (climat équatorial/tropical humide).

A cela il faut rajouter les contraintes internationales imposées par les nouvelles réglementations environnementales sur les rejets des produits soufrés et phosphorés dont ces molécules sont constituées [14] (directive européenne 2009/30/CE).

1.4.2 Nouvelles stratégies de lubrification.

Les limitations des additifs conventionnels et les contraintes réglementaires impliquent un cahier de charges industriels de plus en plus strict, et imposent aux acteurs de la recherche de lever en permanence des verrous technologiques essentiellement dans le domaine des matériaux. A titre d'illustration, la nouvelle réglementation environnementale européenne (Registration, Evaluation And authorisation of Chemicals) impose d'éliminer les revêtements anti-usures à base de chrome très largement répandus dans le secteur aéronautique. Elle recommande également de réduire l'utilisation de lubrifiants qui contiennent de nombreuses autres substances toxiques. Ces restrictions ont conduit les chercheurs à développer de nouvelles stratégies de lubrification, et de nos jours, les

efforts de recherche sont de plus en plus tournés vers l'utilisation de nanoparticules de phases réductrices de frottement et d'usure comme additifs dans les lubrifiants liquides [15]. D'autres stratégies consistent à développer de nouveaux revêtements afin d'optimiser les propriétés tribologiques des surfaces en contact.

Des études effectuées au laboratoire ont montré que des nanoparticules notamment celles de type lamellaire (graphite, bisulfure de molybdène, thiophosphate de nickel...), lorsqu'elles sont utilisées en dispersion dans une base lubrifiante, possèdent des performances tribologiques inattendues. Ils ont abouti à une réduction du frottement d'un facteur de 2 à 8, selon le composé utilisé; ce qui les rend supérieures aux meilleurs réducteurs de frottement actuels. La réduction du frottement, dans le cas des NiPS₃ par exemple, est spectaculaire puisqu'il passe de 0,20 à 0,05 [16, 17, 18].

Par ailleurs, depuis ces vingt dernières années, de nombreux travaux traitent de l'élaboration de couches minces par différents procédés de dépôt en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux afin de leur procurer des propriétés superficielles particulières.

1.4.2.1 Intérêt des traitements de surface.

Les lubrifiants solides sont nécessaires pour la lubrification des mécanismes fonctionnant dans des conditions particulières (haute température, sous vide, environnement agressif, corrosif, forte humidité...) où les lubrifiants liquides ou fluides ne conviennent plus, mais aussi lorsque, comme dans la plupart des systèmes mécaniques (engrenages, axe/paliers, roulements à billes...) au démarrage le mécanisme fonctionne en absence d'huile lubrifiante pendant une courte période correspondant à l'établissement d'un film d'huile lubrifiante entre les surfaces frottantes. Dans ce dernier cas, la présence du film lubrifiant solide sur les surfaces pallie le manque d'huile initiale et permet ainsi un fonctionnement sans endommagement au démarrage.

Le recours aux revêtements tribologiques est aussi important lorsque pour certaines applications tribo-mécaniques, le matériau le mieux adapté en termes de dureté, de résistance à la corrosion et autres ne possède pas les propriétés tribologiques nécessaires et, en outre, qu'il soit impossible pour des raisons physiques ou économiques d'utiliser un autre matériau qui aurait les propriétés tribologiques appropriées. Par conséquent, il convient de protéger la surface des matériaux en contact par des revêtements aptes à réduire le frottement et l'usure. Ceci présente un double avantage en ce sens qu'on peut utiliser un matériau (substrat) à faible valeur ajoutée tout en ayant les propriétés de surface requises; ce qui réduit les coûts de fabrication des pièces.

1.5 Objectifs et stratégies de la thèse.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour motivation principale la réalisation de dépôts de films minces à performances tribologiques par une technique assistée par

frottement. Il s'intéresse également à la compréhension des mécanismes de formation et de fonctionnement de ces revêtements dans les conditions technologiques pour lesquelles ils sont destinés à être utilisés. Le but est de mettre au point cette technique et de concevoir des revêtements à l'aide de matériaux lubrifiants solides, peu coûteux, et relativement "propres" (éco-respectueux). Cette technique est baptisée technique tribo-assistée. C'est une technique de dépôt par voie mécanique qui utilise un contact tribologique pour créer et déposer le film.

L'idée de cette technique vient des travaux déjà effectués et qui ont montré que lorsque des nanoparticules sont introduites dans un contact tribologique où règnent des conditions physiques favorables, il se forme au cours du glissement par transformations physico-chimiques un tribofilm adhérent sur le substrat. C'est en se basant sur ce principe que nous pensons à développer une technique qui permettra de déposer un film sur une surface par frottement.

De nombreuses techniques de dépôt de films minces ont déjà été développées par le passé parmi lesquelles les dépôts par trempage, par méthode électrochimique, par pulvérisation ou par évaporation sous vide, dépôt en phase vapeur activé chimiquement ou physiquement (CVD - Chemical Vapor Deposition, PVD - Physical Vapor Deposition). La plupart de ces méthodes sont coûteuses du fait de l'appareillage et de la complexité technologique qu'elles requièrent. Et, dans certains cas elles nécessitent des pré-traitements et/ou des posts traitements thermiques. Ces méthodes conduisent le plus souvent à des revêtements dont les performances initiales (au début du frottement) sont médiocres mais s'améliorent en cours de fonctionnement. Une certaine période dite d'induction est nécessaire pour que le frottement et l'usure se réduisent. Durant cette période de frottement le revêtement déposé subit des modifications de structure lui conférant ainsi les propriétés tribologiques espérées.

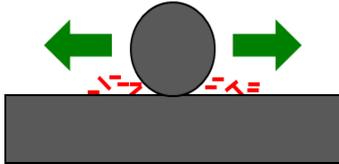
La technique mise au point dans ce travail est l'avantage de mise en œuvre simple en terme d'appareillage et de technologie. Elle nécessite un frotteur, un substrat et un mécanisme de balayage ; elle est donc peu coûteuse. De plus, les films élaborés par ce procédé sont tribologiquement actifs dès le début du frottement (pas de période d'induction) et présentent une durabilité de quelques centaines de cycles en conditions très sévères.

Des matériaux à structure lamellaire tels que le graphite, le nitrure de bore et le bisulfure de molybdène sont utilisés pour montrer la pertinence de la méthode. Ils sont préférentiellement choisis car ils sont connus pour leurs excellentes propriétés de frottement. Ils sont utilisés comme lubrifiants solides dans les conditions de lubrification limite depuis les années 50 [19, 20]. Toutefois, leurs mécanismes d'action n'ont toujours pas reçu d'explication complète. Ainsi, la caractérisation tribo-mécanique et micro-structurale des films élaborés par la technique tribo-assistée à partir de ces matériaux doit nous permettre, entre autres, d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes d'action de ces matériaux réducteurs de frottement et d'usure en lubrification sèche ou en présence de liquide.

Nous avons adopté la méthodologie résumée sur la figure 1.3 afin d'atteindre les objectifs visés.

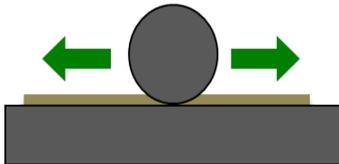
Étape 1 : Mise en œuvre du dispositif de dépôt

Étape 2 : Caractérisation microstructurale et tribologique des matériaux initiaux



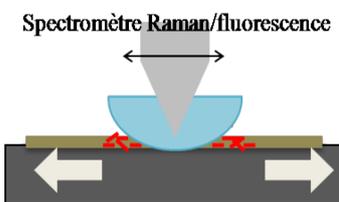
- Analyses morphologique et microstructurale des particules lamellaires de l'étude (MEB, TEM, Spectrométrie Raman)
- Évaluation des propriétés tribologiques des particules

Étape 3 : Élaboration et caractérisation des films déposés par méthode tribo-assistée.



- Analyses morphologique, topographique et microstructurale des films tribo-assistés (MEB, Rugosimètre, TEM, Spectrométrie Raman)
- Étude des propriétés tribologiques des films tribo-assistés et optimisation des paramètres de dépôt.

Étape 4 : Étude et compréhension des mécanismes de formation du film tribo-assisté et de ses performances en frottement à sec.



- Étude in situ dans le contact par microscopie photonique de la cinétique de formation du film tribo-assisté.
- Étude in situ dans le contact par microspectrométrie de fluorescence de:
 - l'influence de la base sur les propriétés tribologiques du films tribo-assisté
 - de l'architecture des films tribo-assistés en cours de dépôt.
- Étude in situ dans le contact par spectrométrie Raman des transformations physico-chimiques des nanoparticules au cours du dépôt et pendant le fonctionnement à sec du film.

FIGURE 1.3 – Résumé de la démarche expérimentale adoptée dans ce travail afin d'atteindre les objectifs visés.

Les analyses effectuées aux étapes 2 et 3 sont basées sur des approches post mortem et les informations obtenues permettront la reconstruction d'un scénario des processus de transformation des phases dans le contact tribologique. La dernière approche (étape 4) permet l'analyse et la mesure in situ des paramètres physiques (pression, épaisseur, température...) et des processus physicochimiques (modification des espèces chimiques) existant dans le contact dynamique par microscopie Raman/fluorescence. La mise au point de cette approche in situ dans un contact tribologique a fait l'objet de plusieurs études antérieures [21, 22].

Outre cette introduction, le manuscrit est constitué de quatre autres chapitres.

Le deuxième chapitre est dédié aux principaux procédés de dépôts de films minces généralement utilisés et à la description de la technique tribo-assistée développée dans ce travail. Le dispositif expérimental mis en place pour les premiers essais de dépôt sera également présenté et décrit.

Le troisième chapitre présente les différents matériels et méthodes utilisés pour l'évaluation des propriétés tribologiques et la caractérisation des produits de base (les constituants des dépôts) et les différents films déposés par la technique tribo-assistée. Le tribomètre ainsi que les différentes techniques d'analyse microscopique post mortem et le dispositif utilisé pour les analyses in situ seront présentés. A la fin de ce chapitre, nous présenterons la structure cristalline des matériaux qui seront utilisés pour élaborer les films. Dans la suite du manuscrit, les films déposés par la technique tribo-assistée seront appelés films tribo-assistés.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les différents résultats obtenus au cours de ce travail. La morphologie, la structure des films tribo-assistés, ainsi que leurs propriétés tribologiques seront caractérisées dans un premier temps pour le film constitué de particules de graphite exfolié. Cette partie sera suivie par une étude systématique de l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques et les propriétés tribologiques du film de graphite exfolié tribo-assisté. En fin de chapitre, nous présenteront les résultats relatifs aux films tribo-assistés réalisés à l'aide des nanoparticules bisulfure de molybdène (MoS_2) et de nitrure de bore hexagonal (h-BN) qui montreront les performances et l'applicabilité de la technique tribo-assistée à d'autres matériaux.

Au cinquième chapitre nous aborderons, dans un premier temps, l'étude in situ par spectrométrie de fluorescence du rôle de la base dans laquelle les nanoparticules sont mises en dispersion sur les propriétés tribologiques du film en cours de dépôt qui sera suivie par l'étude de la compacité des films tribo-assistés, et dans un deuxième temps, nous aborderons l'étude par spectrométrie Raman in situ des transformations physiques et chimiques des nanoparticules au cours de la formation et pendant l'utilisation fonctionnelle des films tribo-assistés.

Enfin, une conclusion générale reprendra les résultats les plus marquants de ces deux derniers chapitres et quelques perspectives sur la suite du travail seront données.

Chapitre 2

Méthodes générales de dépôt de films minces.

Après avoir présenté en début de ce chapitre les différents procédés de dépôt couramment utilisés pour l'élaboration de couches minces, nous focaliserons notre attention sur la technique de dépôt assistée par frottement développée dans ce travail. Cette technique, baptisée technique tribo-assistée, sera d'abord décrite en détail, ensuite nous porterons une attention sur quelques types de surfaces et de contacts qui sont susceptibles d'être traité par cette méthode. Et en fin, nous présenterons le dispositif expérimental (un tribomètre alternatif grand déplacement à géométrie sphère/plan) utilisé pour réaliser nos premiers essais de dépôt.

2.1 Procédés de dépôt de films minces.

Les techniques permettant de réaliser des dépôts des couches minces sont très nombreuses. La technologie et les machines de dépôt de matériaux en couches minces ont beaucoup évolué depuis les années soixante. Le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse de surface et de contrôle de plus en plus précises ont favorisé une meilleure compréhension des processus de dépôts et une adaptation de plus en plus performante des films déposés.

Les plus connus et les plus utilisés sont les procédés sous vide utilisant un précurseur gazeux. Ces procédés peuvent être répertoriés en deux grandes familles : les procédés physiques en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) et les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition). Le schéma général présenté sur la figure 2.1 résume la classification de ces méthodes.

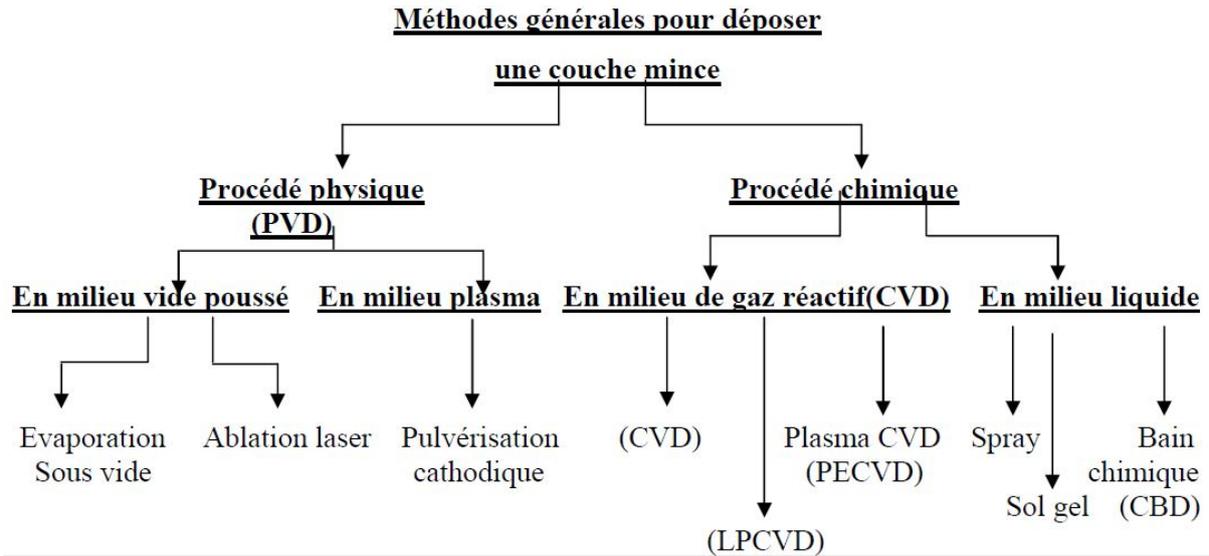


FIGURE 2.1 – Schéma de la classification générale des procédés de dépôt de couches minces.

2.1.1 Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat. Ces procédés regroupent toutes les techniques qui mettent en œuvre des dépôts de films minces sous vide par condensation d'une phase vapeur du matériau sur le substrat. La source est généralement une cible solide que l'on vaporise de diverses manières, et la dénomination du procédé dépend de la technique utilisée pour évaporer la cible. Ainsi, on distingue :

- les techniques par faisceau d'ions (EBPVD pour Electron Beam Physical Vapor Deposition) ;
- les techniques d'évaporation par arc électrique (Cathodic Arc) ;
- les techniques de pulvérisation cathodique (Sputtering) ;
- les techniques d'ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition).

Une fois vaporisés, les atomes de la cible sont transférés vers le substrat à travers un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) afin d'éviter la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Lorsque ces atomes rencontrent le substrat qui est légèrement plus froid qu'eux, ils s'y condensent définitivement pour former le dépôt.

2.1.2 Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Les techniques de dépôt par voie chimique encore appelées Chemical Vapor Deposition (CVD) permettent de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé à haute température à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide. Les précurseurs sont le plus souvent des hydrocarbures, des hydrures mais aussi des fluorures, des chlorures, des bromures, des iodures, des organométalliques y compris les carbonyles [23]. Les composés volatils du matériau à déposer peuvent être éventuellement

dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où est placé le substrat. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé.

Le dépôt résulte d'un ensemble de réactions chimiques, de processus thermodynamiques et cinétiques. Les réactions chimiques déterminent la nature du dépôt et le type d'espèces présentes. Elles peuvent être activées de différentes manières :

- thermiquement (chauffage par effet joule, induction, rayonnement, ...CVD) ;
- par impact électronique (plasma, PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ;
- par des photons (lasers, lampes à mercure, photo-CVD...) etc.

Cette technique offre l'avantage de pouvoir recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées. Elle présente cependant un inconvénient majeur : la limite de température que peut supporter le substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C afin que les réactions chimiques et les transformations physiques voulues puissent avoir lieu. Or de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma. Dans ces dernières conditions, l'énergie thermique nécessaire aux réactions est fournie par les électrons et les ions énergétiques du plasma qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance.

2.1.3 Autres méthodes.

D'autres méthodes consistent au dépôt par pulvérisation de dispersion de particules lubrifiantes dans des résines polymères thermoplastiques ou thermodurcissables [24, 25]. Enfin une méthode consiste en l'utilisation d'un élément de transfert, pièce en métal ou en céramique de forme adaptée à la surface à traiter, enduit préalablement d'un film de lubrifiant solide pur ou d'une dispersion de particules de lubrifiant solide dans un liant organique ou inorganique et dont le transfert est assuré par contact physique entre les deux pièces [26].

2.1.4 Le procédé de dépôt assisté par frottement.

2.1.4.1 Description de la technique tribo-assistée.

La technique de dépôt assisté par frottement est un procédé de dépôt par voie "mécanique" qui utilise un contact tribologique pour élaborer un film. En effet, dans certaines conditions physiques, un contact tribologique peut être le siège de la formation d'un film mince (tribofilm). Des études ont montré que lorsque des nanoparticules sont introduits dans un contact tribologique sous des conditions physiques favorables, celles-ci

s'agglomèrent (cas du graphite par exemple) ou s'exfolient (cas des nano-oignons de carbone par exemple) dans le contact pour former un film tribologique (tribofilm) qui adhère aux surfaces frottantes [27, 28, 29]. Une étude réalisée au laboratoire a permis de mettre au point une technique d'alimentation d'un contact tribologique par des nanoparticules qui permet la formation sous les conditions physiques régnant dans le contact d'un film tribologique.

La technique mise au point dans ce travail est baptisée "technique tribo-assistée". Ce procédé met principalement en œuvre un système de frottement entre deux surfaces : un frotteur et un substrat sur lequel se réalise le dépôt. Le matériau à déposer est introduit dans le contact tribologique, où règnent des conditions physiques favorables à la formation d'un tribofilm adhérent au substrat (pressions élevées - de l'ordre du GPa, taux de cisaillement extrêmes - de l'ordre de 10^5 s^{-1}). Pour traiter une grande surface, celle-ci doit être balayée par le contact tribologique en présence du matériau lubrifiant et sous les mêmes conditions physiques. Étant donné le confinement des contacts dans ces conditions physiques, le matériau à déposer doit être de petite taille (nanométrique à micrométrique) afin de faciliter son passage dans le contact. Les particules peuvent être utilisées seules ou en dispersion dans un solvant organique ou inorganique de faible à moyenne viscosité, volatil ou non volatil selon les durées des traitements. Le rôle du liquide dans ce cas est de ramener les particules vers le convergent du contact afin d'assurer une alimentation permanente de celui-ci en particules neuves.

La technique tribo-assistée nécessite l'application d'un frotteur sur la surface à traiter (substrat) en présence du lubrifiant solide. Le frotteur doit être adapté à la géométrie de la surface à traiter afin de permettre un contact aisé de petite dimension. Ainsi, cette technique trouvera ses limites dans le cas des surfaces à géométrie complexe. Généralement, les géométries les plus adaptées sont les plans, les cylindres et toutes autres géométries qui permettent un contact tribologique aisé entre frotteur et substrat. Dans le cas des surfaces planes ou cylindriques, le frotteur peut être une bille, un pion à surface hémisphérique, un pion à surface plane, un cylindre, etc. La figure 2.2 présente quelques géométries de surface et de frotteur, susceptibles d'être utilisées par la méthode, ainsi que la nature du contact (frotteur/surface) et une combinaison de mouvements possibles entre ces éléments pour le balayage de la surface à traiter.

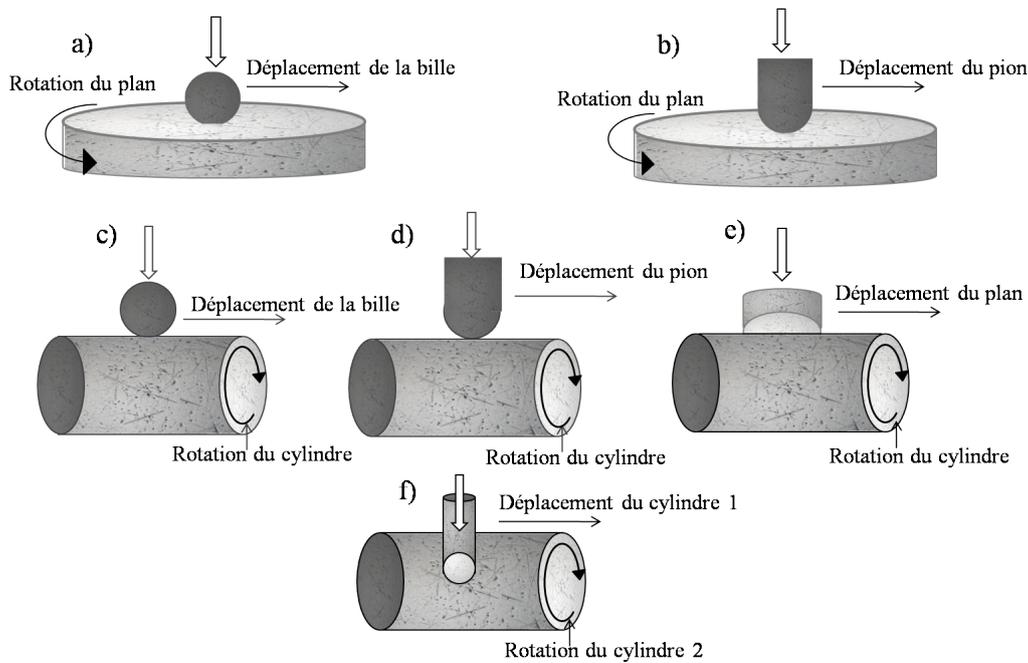


FIGURE 2.2 – Schématisation de quelques géométries de frotteurs et de surfaces pouvant être traitées par la technique tribo-assistée ainsi que les types de contact (frotteur/surface) et des mouvements possibles entre ces éléments pour réaliser le dépôt. Dans tous les cas, le substrat est l'élément situé en dessous. Les contacts en a), b) sont de type sphère/plan; c), d), e) sont de type linéiques et f) est de type elliptique.

2.1.4.2 Dispositif expérimental mis en place pour les premiers essais.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail pour déposer les films lubrifiants est un tribomètre alternatif grand déplacement à géométrie sphère/plan. La figure 2.3 est une photographie de l'appareil et des accessoires utilisés. La sphère (une bille) est utilisée comme frotteur et le plan comme substrat. La bille, collée à son porte bille, est attachée à un bras qui lui permet d'effectuer, grâce à un pot vibrant un mouvement alternatif linéaire (dans une seule direction) sur le plan. L'amplitude du mouvement peut être réglée selon les dimensions de la surfaces à traiter. Le plan (le substrat), fixé dans son porte plan, est monté sur une platine tri-axiale (XYZ) à déplacement micrométrique dans les trois directions. Une force normale est appliquée sur le plan à l'aide de masses marquées. Le dispositif permet de créer les conditions standards avoisinant celles d'une cage de roulement à bille, favorables pour créer le dépôt.

Afin de permettre le déplacement du contact tribologique sur l'ensemble de la zone à traiter, un déplacement micrométrique continu du plan perpendiculaire au déplacement de la bille est réalisé grâce à un petit moteur à courant continu relié au vérin micrométrique. La figure 2.4 est une représentation schématique du mouvement combiné de la bille et du plan lors du dépôt. Ces deux mouvements simultanés combinés vont permettre au contact de balayer une grande surface qui sera la juxtaposition d'un ensemble de micro-surfaces qui se chevauchent.

Le dispositif est piloté par un programme développé par l'ingénieur Yves Bercion

à partir du logiciel labview qui permet d'imposer la vitesse de glissement de la sphère et la vitesse de déplacement latéral du plan. Le dispositif est doté d'un capteur de force de type piézoélectrique qui mesure les forces normale et tangentielle et permet d'évaluer le coefficient de frottement du film en cours de dépôt en utilisant la relation $\mu = \frac{F_T}{F_N}$. Le contact est placé dans un circuit électrique; ce qui permet aussi de mesurer, au cours du dépôt, la résistance électrique de contact (REC). Ces deux paramètres (μ et REC) permettent de suivre le processus de formation de dépôt du film dans le contact. La résistance électrique (REC) est nulle pour le contact acier/acier entre la bille et le plan, et augmente avec l'épaisseur du film présent dans le contact.

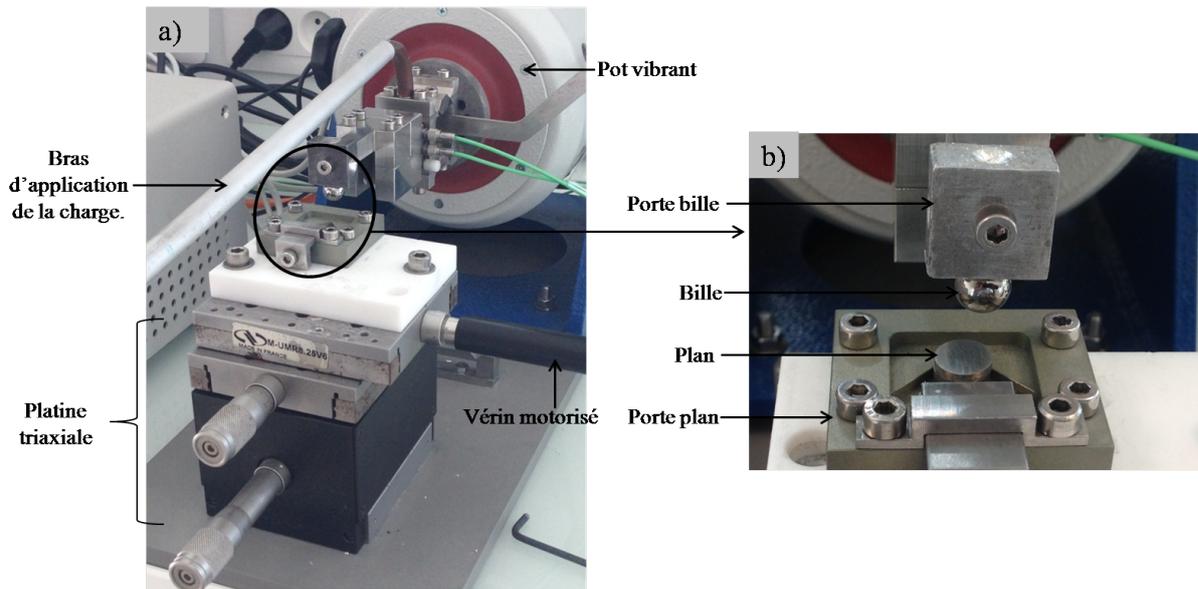


FIGURE 2.3 – Dispositif expérimental utilisé pour les essais de dépôt. a) - le tribomètre alternatif grand déplacement, b) - un agrandissement de la zone du dispositif montrant les composantes métalliques (la bille et le plan), utilisées respectivement comme frotteur et substrat.

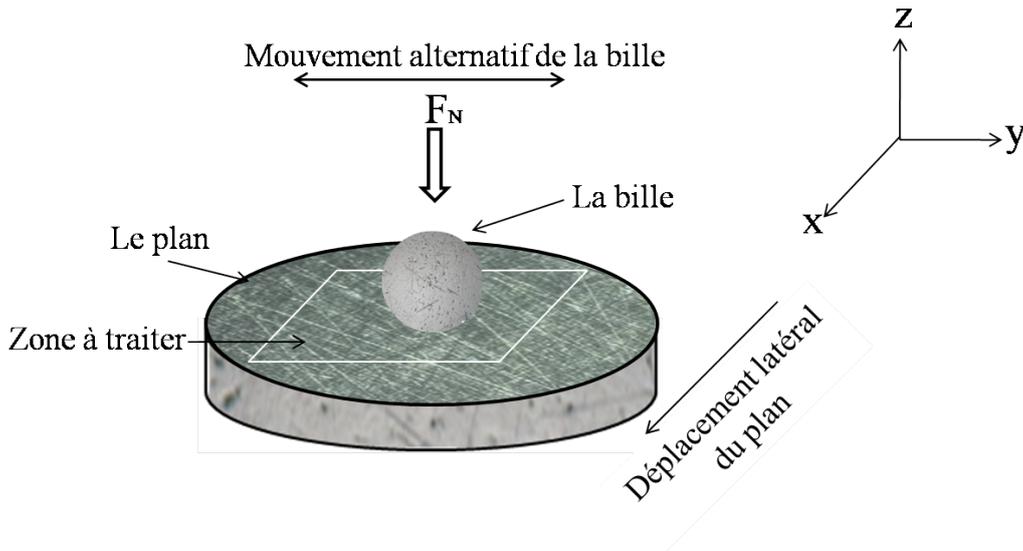


FIGURE 2.4 – Schématisation du mouvement combiné de la bille et du plan permettant au contact (bille/plan) de balayer l'ensemble de la surface à traiter. La bille effectue un mouvement alternatif dans la direction y et simultanément le plan effectue un mouvement micrométrique continu dans la direction x . Il en résulte le balayage d'une zone rectangulaire.

2.1.4.3 Contexte métallurgique des essais de dépôt.

Le frotteur et le substrat (la bille, le plan) utilisés pour les essais de dépôts sont en acier 100Cr6. La composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage et les caractéristiques mécaniques de cet acier sont rassemblées dans les tableaux 2.1 et 2.2. L'élément majeur constituant ce matériau est le fer. Il est présent à hauteur de 97 %.

Éléments	Fe	Cr	C	Mn	P	S	Si
% massique	97	1,45	1	0,35	0,025	0,015	0,25

TABLE 2.1 – Composition élémentaire de l'acier 100Cr6 en pourcentage massique moyen des éléments.

Caractéristiques.	Bille en acier 100Cr6	Plan en acier 100Cr6
Module de Young (E)	210 GPa	
Coefficient de Poisson (ν)	0,3	
Dureté Vickers (HV)	8,5 GPa	
Dimension	Rayon : 4,75 mm	Diamètre : 1 cm

TABLE 2.2 – Caractéristiques mécaniques et géométriques de la bille et du plan utilisés pour les essais de dépôt.

Les relations théoriques de Hertz, dans le cas d'une configuration géométrique sphère/plan, permettent de définir le rayon (a) de l'aire réelle de contact (contact circulaire) et les pressions maximale P_0 et moyenne P_m régnant dans le contact au cours du dépôt.

$$a = \left[\frac{3F_N R}{4E^*} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.1)$$

$$P(r) = P_0 \left[1 - \frac{r^2}{a^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

$$P_m = \frac{F_N}{\pi a^2} \quad (2.3)$$

$$P_0 = \frac{3}{2} P_m \quad (2.4)$$

Où F_N est la force normale qui sera appliquée à la bille, R le rayon de la bille et E^* est le module de Young réduit des éléments métalliques. Étant donnée que les deux surfaces sont du même matériau, E^* est donné par la relation 2.5 :

$$E^* = \frac{E}{2(1 - \nu^2)} \quad (2.5)$$

Chapitre 3

Matériels et techniques de caractérisation.

Les matériaux lubrifiants utilisés pour cette étude et les films tribo-assistés doivent être caractérisés en vue de connaître leur morphologie, leur structure et d'évaluer leur performances tribologiques. Ce chapitre est dédié à la description de l'ensemble des matériels et les méthodes de caractérisation (tribologique, structurale et mécanique) utilisés pour caractériser d'abord les produits initiaux puis les films tribo-assistés formés à partir de ces produits. Le tribomètre, le rugosimètre, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission et la spectrométrie Raman... sont les principaux matériels et techniques qui seront décrits. Nous focaliserons ensuite notre attention sur le dispositif de l'analyse in situ qui permettra d'étudier le rôle du solvant dans le processus de dépôt, la compacité des films tribo-assistés et de suivre en temps réel les transformations physiques et chimiques subies par les nanoparticules au cours de la formation et pendant le fonctionnement du film. Nous terminerons ce chapitre par la présentation de la structure cristalline des différents matériaux lubrifiants utilisés dans ce travail.

3.1 Mesure des propriétés tribologiques.

3.1.1 Le tribomètre alternatif.

Le tribomètre utilisé pour mesurer les propriétés tribologiques des matériaux est le même que celui utilisé pour effectuer les dépôts tribo-assistés décrit précédemment. Pour les mesures tribologiques, la platine est fixe et la bille effectue un mouvement de va et vient simple. Les éléments métalliques (bille et plan) utilisés pour ces mesures sont les mêmes que ceux utilisés pour réaliser les dépôts. La figure 3.1 est une représentation schématique du contact tribologique en test de frottement. Le déplacement de la bille est mesuré à l'aide d'un capteur inductif de position. Un cycle de frottement est défini comme un aller-retour de la bille sur le plan. Une charge normale F_N constante de 10 N est appliquée sur la bille, et au cours du frottement, les forces normale et tangentielle

(force de frottement) sont enregistrées, permettant de suivre l'évolution du coefficient de frottement ($\mu = \frac{F_T}{F_N}$) en fonction du nombre de cycles. Ces forces sont mesurées par les capteurs piézoélectriques. La figure 3.2 fait une description de la courbe de frottement sur un cycle de frottement.

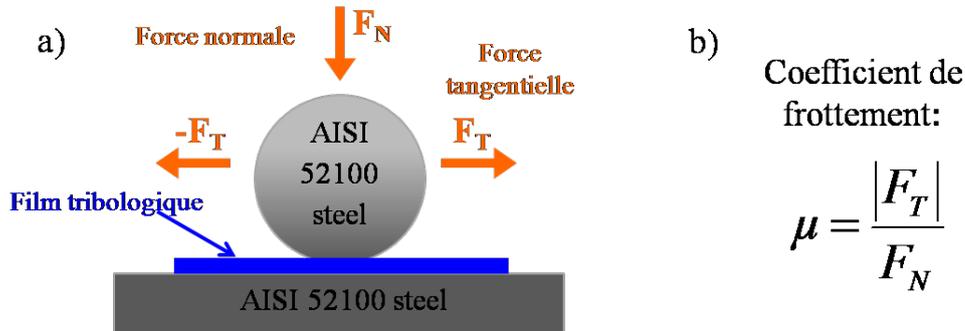


FIGURE 3.1 – a) Représentation schématique du tribomètre alternatif sphère/plan avec un film lubrifiant ; b) Paramètre mesuré : coefficient de frottement noté μ .

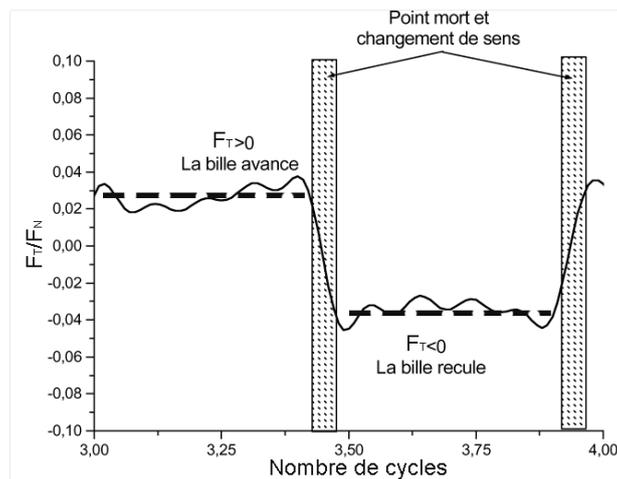


FIGURE 3.2 – Description de la courbe du coefficient de frottement brut, μ_{brut} . La première partie de ce signal est associée à l'avancée de la bille ($F_T > 0$) ; la seconde correspond à l'immobilisation de la bille avant le changement de sens du déplacement ; la troisième correspond au retour de la bille et donc ($F_T < 0$), enfin à la quatrième étape, la bille s'arrête de nouveau. Ces 4 étapes constituent un cycle de frottement.

Les matériaux lubrifiants qui sont utilisés pour constituer les films tribo-assistés sont sous forme de poudre. Leurs propriétés tribologiques intrinsèques sont évaluées sous forme de film déposé par méthode beurrage sur un plan en acier 100Cr6. Cette méthode consiste à écraser manuellement entre deux plans une petite quantité du matériau étudié (figure 3.3) et sous l'effet du cisaillement, un film superficiel d'une épaisseur moyenne de 2 μm est déposé sur les surfaces. Le frottement est effectué directement sur le film beurré. Cette méthode à l'avantage de ne pas modifier la structure des matériaux [72].

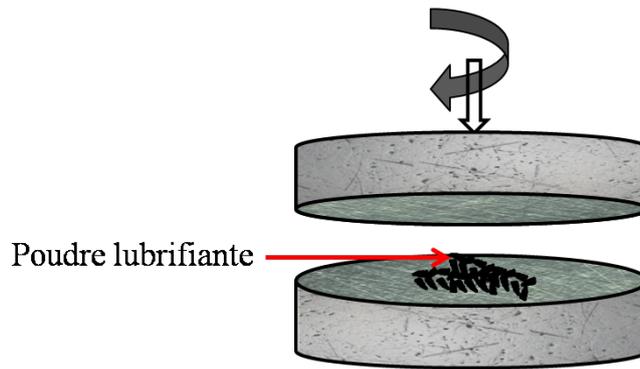


FIGURE 3.3 – Représentation schématique du principe de dépôt par beurrage (brunissage) permettant l'évaluation des propriétés tribologiques des nanoparticules des matériaux lubrifiants de l'étude.

Le plan est ensuite immobilisé sur la platine micrométrique tri-axiale permettant de choisir précisément la zone de contact de la bille. Une charge normale (F_N) de 10 N est appliquée sur la bille qui effectue un mouvement de va et vient avec une vitesse de 4 mm/s. Ces conditions conduisent, selon la théorie de Hertz (relation 1, 2 et 3), à une pression moyenne de contact de 0,7 GPa, une pression maximale de 1 GPa et un diamètre réel de contact de 140 μm . Les expériences se déroulent à l'air, à température ambiante et à pression atmosphérique avec une humidité relative comprise entre 50 et 55 %.

Pour la mesure des propriétés tribologiques des films tribo-assistés, après le dépôt, le plan est immobilisé sur la platine comme dans le cas des films beurrés de nanoparticules initiales, et les zones de contact de la bille sont choisis à l'aide des vérins de la platine. Les tests sont réalisés quasiment dans les mêmes conditions expérimentales que pour les produits initiaux à l'exception de la vitesse de la bille qui est de 3,2 mm/s. Ces conditions expérimentales sont rassemblées dans le tableau 3.1.

Paramètres	Mesure	Précision
Charge normale : F_N (N)	10 N	0,2
Vitesse de la bille (mm/s)	4 (particules initiales) 3,2 (films tribo-assistés)	0,1
Rayon de l'aire réelle de contact (μm)	70 μm	Hertz
Pression moyenne de contact : P_m (GPa)	0,7	Hertz
Pression maximale de contact : P_{max} (GPa)	1,05	Hertz

TABLE 3.1 – Conditions expérimentales et paramètres physiques régnant dans le contact au cours des essais tribologiques sur les produits initiaux et les films tribo-assistés.

3.2 Caractérisation topographique.

3.2.1 Le rugosimètre.

Afin d'évaluer l'épaisseur des films tribo-assistés déposés, un profilomètre (Altisurf 500) du Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (GTSI) a été utilisé. Le dispositif a aussi été utilisé pour évaluer l'état de surface des plans et des billes utilisés respectivement comme substrat et frotteur pour réaliser les dépôts. Ce profilomètre est doté de deux systèmes de mesures : un capteur haute résolution lumière blanche et un palpeur mécanique (voir annexe B). Le système optique a été utilisé pour nos mesures. L'Altisurf 500 est un appareil de mesure de topographie à balayage. Il permet de déterminer des cartographies et des profils de rugosité de surface avec une résolution de 9,2 nm sur une gamme de dénivelé de 300 μm . Les paramètres statistiques généralement utilisés pour caractériser l'état de rugosité d'une surface sont Ra et Rq (paramètres en 2 dimensions) et leur équivalent Sa et Sq (paramètres en 3 dimensions). Ra est la moyenne arithmétique des écarts des points du profil par rapport à la ligne moyenne et Rq correspond à la moyenne quadratique des écarts des points du profil par rapport à la ligne moyenne. Ce terme est aussi désigné par R.M.S (Root Mean Square).

Les dépôts tribo-assistés, dans certains cas (graphite...) sont peu réfléchissants. La partie de la lumière incidente absorbée par le film perturbe ou rend impossible les mesures. Pour s'affranchir de cet effet, les dépôts sont alors recouverts par pulvérisation cathodique sous vide d'une couche d'or de 4 nm d'épaisseur mesurée à l'aide d'une balance à quartz.

3.3 Caractérisation micro-structurale.

Afin de pouvoir analyser et de caractériser la microstructure des produits initiaux et des films tribo-assistés, différentes techniques de microscopie ont été utilisées et sont décrites dans la partie suivante.

3.3.1 La Microscopie Électronique à Balayage Analytique (MEBA).

La microscopie électronique à balayage Analytique (MEBA) est une technique qui permet d'obtenir des images ainsi que la composition chimique d'un échantillon massif. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons/matière (Voir annexe B). Trois types de rayonnements peuvent être détectés pour former des images de l'échantillon : les électrons secondaires qui donnent une image en contraste topographique, les électrons rétrodiffusés qui donnent une image en contraste de numéro atomique et les rayons X qui permettent de réaliser des cartographies élémentaires par des analyses en énergies dispersives (EDS).

Les électrons secondaires résultent d'interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons des atomes de l'échantillon. Ils ont une faible énergie (inférieure à 50 eV) et proviennent des couches superficielles (profondeur d'échappement inférieure à quelques nanomètres). Ainsi, leur détection fournit une image dont le contraste est lié à la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés résultent d'interactions élastiques des électrons incidents avec les noyaux des atomes. Ces électrons sont émis avec une énergie proche de l'énergie du faisceau primaire et ont une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion étant directement lié au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, la détection des électrons rétrodiffusés fournit alors une image dont le contraste est lié au numéro atomique des éléments constituant l'échantillon.

Les rayons X résultent du retour d'un atome ionisé sous l'impact du faisceau incident à l'état fondamental. La différence d'énergie entre ces deux couches provoque l'émission d'un photon X, possédant une énergie caractéristique propre à chaque élément. La détection de ces photons X classés suivant leurs énergies (EDS) ou leur longueur d'onde (WDS) permet de réaliser des analyses chimiques et des cartographies élémentaires.

Pour nos analyses de morphologie et de composition chimique des nanoparticules et des dépôts tribo-assistés, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage environnemental FEI Quanta 250 pouvant fonctionner sous des tensions d'accélération allant de 500V à 30 kV avec un filament tungstène. Le microscope est équipé d'un détecteur en dispersion d'énergie SDD Xmax Oxford.

3.3.2 La Microscopie Électronique en transmission Analytique (META).

La microscopie électronique en transmission est une technique qui permet à la fois d'obtenir des images, des diffractions, des microanalyses chimiques grâce à l'association de différents modes (l'imagerie, la diffraction électronique, la spectrométrie d'émission de rayon X et la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons transmis).

Deux types d'images peuvent être obtenus par cette technique : les images en champ clair (Bright Field - BF en anglais) et les images en champ sombre (Dark Field - DF en anglais). La première catégorie (BF) est réalisée en sélectionnant les électrons non diffractés à l'aide du diaphragme objectif situé dans le plan focal image de la lentille objectif. Ces images permettent la mise en évidence de la morphologie (taille, forme) et des zones cristallisées/amorphes (zones sombres, zones claires de l'échantillon). Les images en champ sombre sont obtenues en sélectionnant les électrons qui diffractent à des angles choisis à l'aide du diaphragme objectif. Ce mode permet de mettre en évidence des domaines cristallins diffractant selon la direction sélectionnée ; les zones de l'échantillon qui ne diffractent pas ou qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres.

En mode image, le plan de la première image intermédiaire est conjugué avec

l'écran ou la caméra du TEM par le système lentille intermédiaire et projecteurs.

En mode diffraction, le système lentille intermédiaire et projecteurs conjuguent le plan focal image de l'objet avec le plan de l'écran ou de la caméra. Une représentation schématique de ces deux modes (image et diffraction) est donnée sur la figure 3.4.

Les clichés de diffraction obtenus présentent des points ou des anneaux lumineux qui correspondent aux nœuds du réseau cristallin respectant les conditions de Bragg. La position des taches ou des anneaux est directement liée aux distances inter-atomiques.

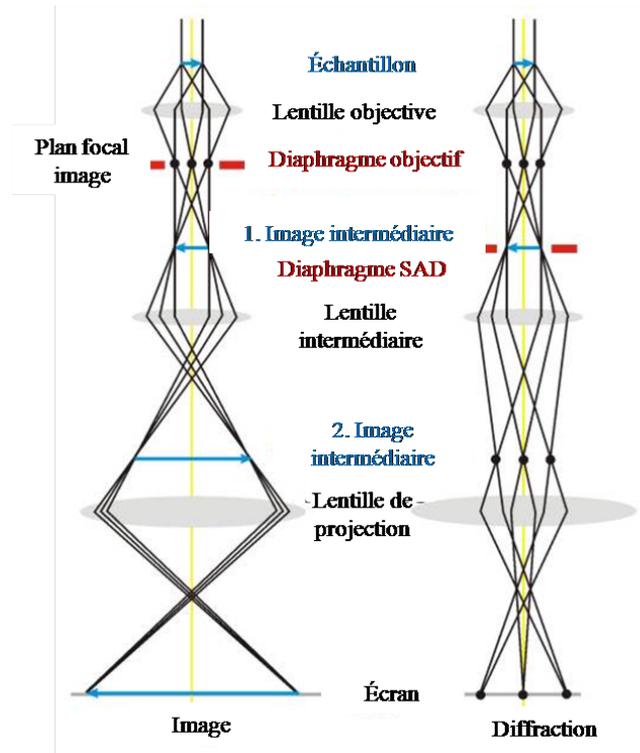


FIGURE 3.4 – Représentation schématique du principe de formation des images et des clichés de diffraction en microscopie électronique en transmission

Les images en haute résolution présentent des interférences reconstruites à partir de toutes les ondes diffractées par les atomes de l'objet (contraste de phase). Ce contraste de phase permet d'obtenir des images à résolution atomique, les atomes apparaissent en noir ou en blanc en fonction de la défocalisation. Ces images permettent de remonter à la structure atomique des matériaux en les comparant à des images simulées.

Les investigations en spectrométrie de pertes d'énergie en électrons transmis (EELS) permettent d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et d'avoir des informations sur la structure électronique, les liaisons chimiques et l'épaisseur de l'échantillon.

Le microscope électronique en transmission utilisé pour effectuer les caractérisations des nanoparticules et des films tribo-assistés est un Tecnaï F20 Xtwin (FEI) fonctionnant sous une tension de 200 kV avec un canon à émission de champ (FEG : émetteur Schottky). Le microscope est équipé d'un détecteur de rayons X en dispersion d'énergie (SiLi EDAX) refroidi à l'azote liquide et d'un spectromètre de pertes d'énergie quantum Gatan.

3.3.3 La spectroscopie Raman/fluorescence.

La spectroscopie Raman est une technique qui permet de caractériser de manière non-destructive la structure moléculaire ou cristalline d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. L'analyse se fait par irradiation de l'échantillon par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. Lorsque le rayonnement incident interagit avec l'échantillon, une grande partie de la lumière est diffusée élastiquement ; il s'agit de la diffusion Rayleigh (sans changement d'énergie) et une très petite partie (10^{-6} à 10^{-9}) est diffusée inélastiquement avec un gain ou une perte d'énergie correspondant aux diffusions Raman Stokes et antiStokes. Ces échanges d'énergie se traduisent par des décalages de fréquence dépendant de la nature et de la structure de la matière observée.

Par ailleurs, le phénomène de désexcitation (retour à l'état fondamental) des atomes ayant absorbé des photons lors des interactions avec le faisceau incident conduit à une forte émission de lumière : c'est la fluorescence.

La figure 3.5 présente une schématisation des différents processus qui peuvent intervenir lorsqu'un échantillon est soumis à un faisceau excitateur monochromatique.

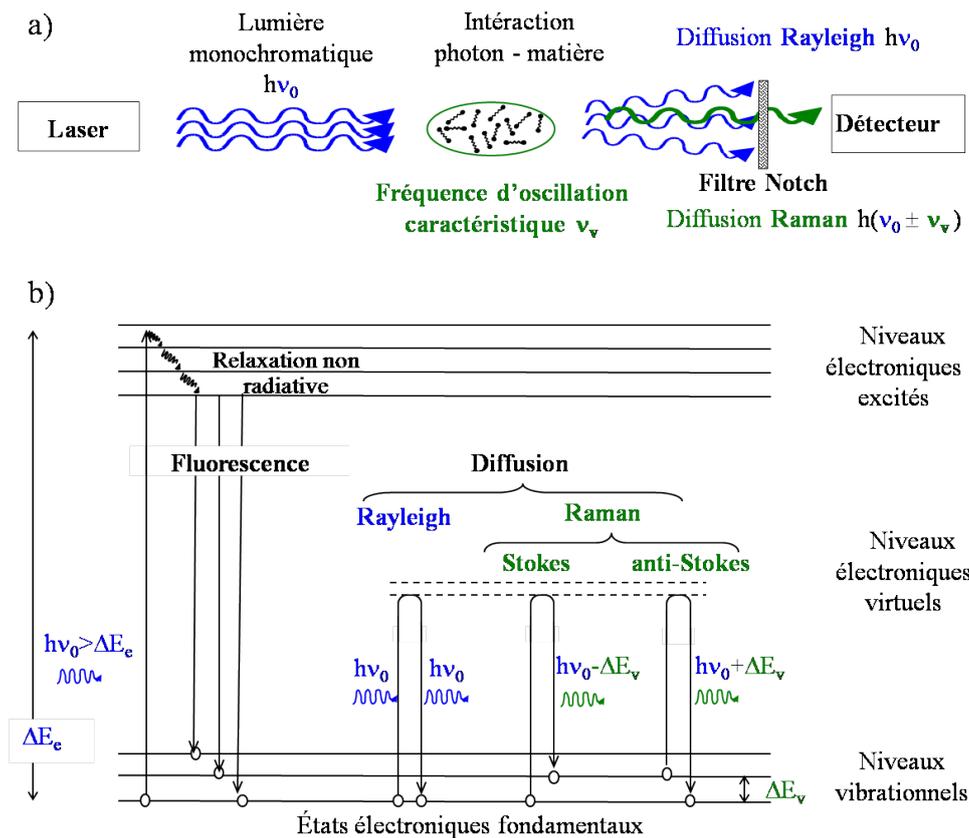


FIGURE 3.5 – a) - Schéma du processus de détection de la diffusion Raman. b) - Émission de lumière par fluorescence et processus de diffusion Rayleigh et Raman d'un échantillon. La radiation excitatrice a une énergie $h\nu_0$. Le rayonnement correspondant à la diffusion Rayleigh a une énergie $h\nu_0$ et celui correspondant à la diffusion Raman a une énergie $h\nu_0 \pm \Delta E_v$. Les deux processus se produisent simultanément ; la diffusion Rayleigh étant plus importante.

La spectrométrie Raman présente deux inconvénients. La faible intensité de la

diffusion Raman normal la rend donc difficilement détectable, de plus, un phénomène de désexcitation peut se produire en présence de molécules susceptibles de conduire au phénomène de fluorescence ; ce qui rend sa détection encore plus difficile.

Un spectre Raman représente l'intensité du rayonnement diffusé en fonction du nombre d'onde relatif $\bar{\nu}$ (figure 3.6). Le nombre d'onde relatif, caractéristique des échanges, traduit les transitions entre deux niveaux vibrationnels de l'échantillon. Ainsi, un spectre Raman contient diverses informations relatives à l'état chimique et physique du matériau au moment de son analyse. Plusieurs paramètres du spectre Raman permettent de remonter à ces informations caractéristiques :

- La position de la bande de diffusion Raman nous renseigne sur la nature des liaisons et la structure moléculaire du composé étudié. En effet, à pression ambiante, la position de la bande de diffusion notée $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) caractérise les niveaux d'énergies de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Ces vibrations dépendent du type d'atomes présents dans la structure et du type de liaison entre eux.
- L'intensité de la bande de diffusion Raman est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le volume analysé [30]. L'intensité Raman va dépendre, dans certaines conditions expérimentales, de la polarisation de l'excitatrice par rapport aux axes principaux du cristal. Les spectres Raman polarisés peuvent fournir une compréhension physique des propriétés de symétrie des modes normaux de vibrations et renseigner sur les anisotropies de l'échantillon. Dans certains cas, comme pour les matériaux graphitisés, l'intensité relative de certaines bandes est liée au désordre structural du matériau.
- Le décalage de la bande de diffusion Raman autour de sa position d'équilibre traduit une perturbation sous l'effet d'une contrainte mécanique de la longueur et de la raideur des liaisons chimiques ainsi qu'une modification des niveaux d'énergies vibrationnelles par rapport à l'état d'équilibre sans contrainte [31, 32, 33, 34].

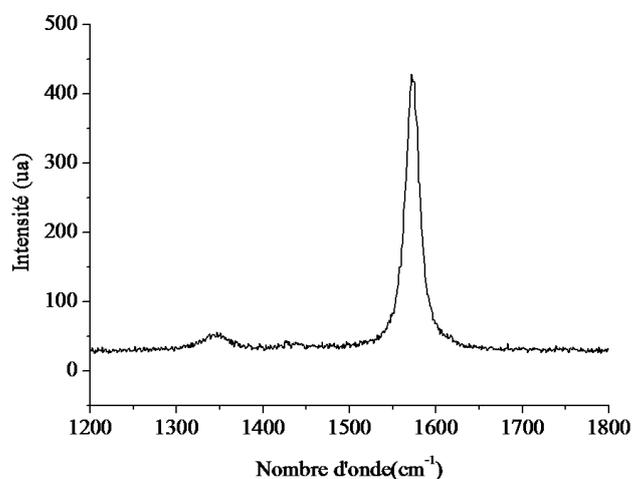


FIGURE 3.6 – Spectre Raman montrant l'intensité des modes actifs en fonction du nombre d'onde : Spectre typique du graphite exfolié.

Pour nos analyses, nous avons utilisé un spectromètre multicanaux HR Evo HORIBA, qui utilise un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi par effet Peltier pour enregistrer le signal. Des excitatrices verte (514 nm), violet (405 nm) ou bleu (488 nm) ont été utilisées selon les observations. Le pré-monochromateur est un filtre Edge et le monochromateur est un réseau holographique de 1800 traits/mm, 600 traits/mm ou 150 traits/mm selon le cas. Dans les conditions standard (lentille objective $\times 50$ diamètre du trou confocal 500 μm , le diamètre de la sonde est de 7 μm . Avec le réseau de 1800 traits/mm la résolution atteinte est de 1,5 cm^{-1} et la dispersion de 0,75 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$ [35]. Pour définir avec précision les positions des bandes Raman, les raies d'émission caractéristiques d'une lampe à vapeur de mercure ont été utilisées comme étalon interne.

3.4 Dispositif expérimental pour les mesures in situ.

Pour les investigations in situ, le spectromètre Raman décrit précédemment est couplé à un tribomètre alternatif posé sur une table motorisée XYZ et placée sous le microscope du spectromètre figure 3.7. Le tribomètre présente la même géométrie (sphère/plan) et les mêmes caractéristiques que celui utilisé pour réaliser les dépôts décrit précédemment. La seule différence la bille est remplacée par une calotte sphérique en saphir monocristallin hyper polie.

Le faisceau excitateur est focalisé dans le contact au travers la calotte sphérique en saphir, la partie sphérique étant au contact du plan. La rétrodiffusion Raman de la zone analysée dans l'interface est collectée par l'objectif du microscope. Le signal Raman rétrodiffusé passe ensuite par un filtre interférentiel Edge (filtre à réjection de la fréquence de l'excitatrice) ou Notch (filtre passe bande à la fréquence de l'excitatrice) qui sert à éliminer la diffusion Rayleigh. Le signal, débarrassé de la diffusion élastique, est ensuite dispersé selon la longueur d'onde par un réseau dispersif (150, 300, 600, 1800, 2400 tr/mm) selon la gamme de nombre d'onde et la résolution spectrale choisie. Ce signal lumineux est ensuite reçu par le détecteur CCD qui le convertit en signal électrique pour une acquisition par un ordinateur. L'acquisition et l'exploitation des spectres sont réalisées avec le logiciel Labspec 6 qui permet à la fois de gérer les conditions expérimentales de l'acquisition et de recueillir les spectres expérimentaux. Un programme de pilotage utilisant le logiciel Labview mise au point par l'ingénieur Yves Bercion permet de contrôler et de synchroniser simultanément l'acquisition des spectres et le déplacement de la table de positionnement XYZ pour réaliser des profils, des cartographies et des images spectroscopiques.

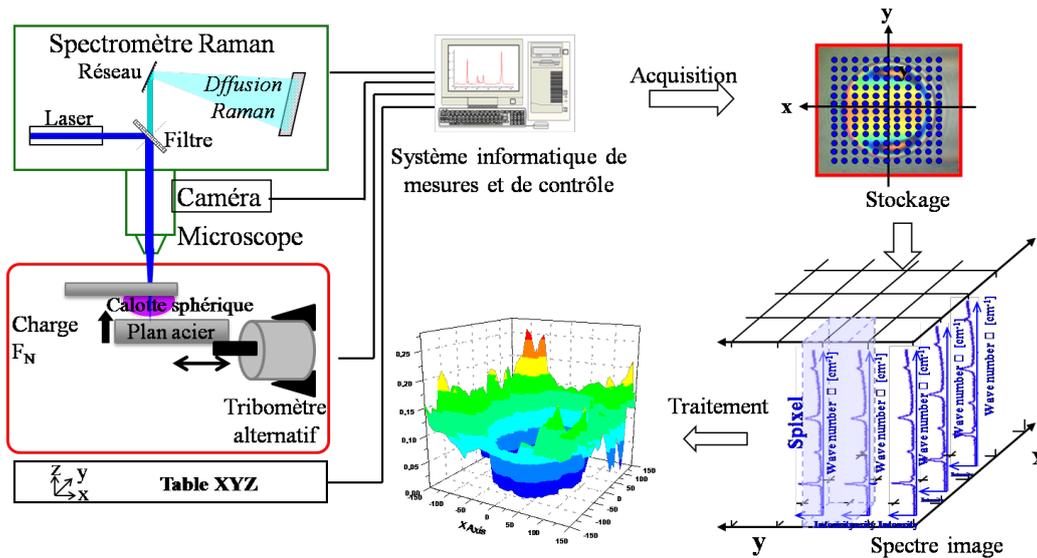


FIGURE 3.7 – Schéma explicatif du dispositif de mesures in situ montrant le couplage du spectromètre Raman et du tribomètre alternatif (placé sur une table XYZ sous le microscope du spectromètre) et la chaîne des opérations : acquisition de spectres Raman point par point dans l'interface, constitution d'une image spectroscopique, distribution spatiale caractéristique après traitement de l'image spectroscopique.

3.4.1 Méthode de mesures des paramètres physico-chimiques.

3.4.1.1 Mesure d'épaisseur

L'interférométrie optique est une technique largement utilisée pour des analyses in situ des distributions d'épaisseur de films lubrifiants dans les contacts dynamiques. Proposé par Gohar [36] au début des années 60, cette technique a vu depuis de nombreux perfectionnements qui en font aujourd'hui une méthode quantitative particulièrement précise et adaptée aux films minces rencontrés dans le domaine de lubrification élastohydrodynamique [37].

Cette technique ne convient pas aux films épais. Elle permet de mesurer des épaisseurs de films très faibles variant de quelques nanomètres à quelques micromètres [38].

Les analyses Raman réalisées par Hutchinson en 1995 sur un contact bille en acier et pion en diamant ont montré une relation entre l'intensité des bandes Raman Stokes caractéristique du lubrifiant et son épaisseur [38]. D'autres études réalisées ultérieurement dans un contact EHD [39, 40] ont permis de confirmer ces premiers résultats et de développer une méthode quantitative de mesure d'épaisseur de film lubrifiant.

L'intensité d'une bande Raman caractéristique ($\bar{\nu}$) d'un composé dépend, pour une intensité d'excitatrice donnée (I_0), du volume analysé et de la concentration en composé étudié. Elle peut donc s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$I(\bar{\nu}_c) = \sigma[C]VI_0 \quad (3.1)$$

σ : Section efficace de diffusion spécifique ;

[C] : Concentration de la phase analysée en composé actif ;

V : Volume analysé par la sonde Raman.

Il a été démontré dans les conditions de focalisation normales dans l'interface tribologique que le volume analysé (épaisseur maximum de quelques micromètres) peut être assimilé à un cylindre de longueur égale à l'épaisseur h du lubrifiant et de surface de base S égale à la section de la sonde laser [39] (figure 3.8.a). L'intensité de la raie Raman enregistrée en un point du contact sera alors proportionnelle à l'épaisseur locale h du lubrifiant en ce point et s'écrit sous la forme

$$I(\bar{\nu}_c) = \sigma[C]hSI_0 = \sigma_h h \quad (3.2)$$

Avec $\sigma_h = \sigma[C]SI_0$

Lorsque σ_h est connu, il sera donc possible à partir de l'intensité de la raie caractéristique de déduire les distributions en épaisseur du lubrifiant.

Il convient de déterminer σ_h pour chaque expérience à partir de l'évolution géométrique de l'épaisseur de lubrifiant contenu dans la partie non déformée du convergent (figure 3.8.b). Dans cette partie l'évolution de l'épaisseur de lubrifiant entre la sphère et le plan a pour expression :

En un point A_i (x_i ; $y = 0$)

$$h_i = R - \sqrt{R^2 - x_i^2} + \delta \quad (3.3)$$

R : Rayon de la calotte ,

δ : Distance entre la calotte et le plan ;

h_i : Épaisseur de lubrifiant au point A_i (x_i ; $y = 0$)

Dans la zone de convergence non déformée, l'intensité expérimentale de la raie Raman utilisée doit suivre l'expression théorique de l'intensité :

$$I(\bar{\nu}_c) = \sigma_h(R - \sqrt{R^2 - x_i^2} + \delta) \quad (3.4)$$

L'ajustement des courbes expérimentale et théorique s'effectue en faisant varier les paramètres σ_h et δ jusqu'à concordance parfaite entre ces deux courbes dans la zone non déformée. Le σ_h obtenu permet alors de remonter aux épaisseurs dans le contact en divisant l'intensité de la bande par σ_h .

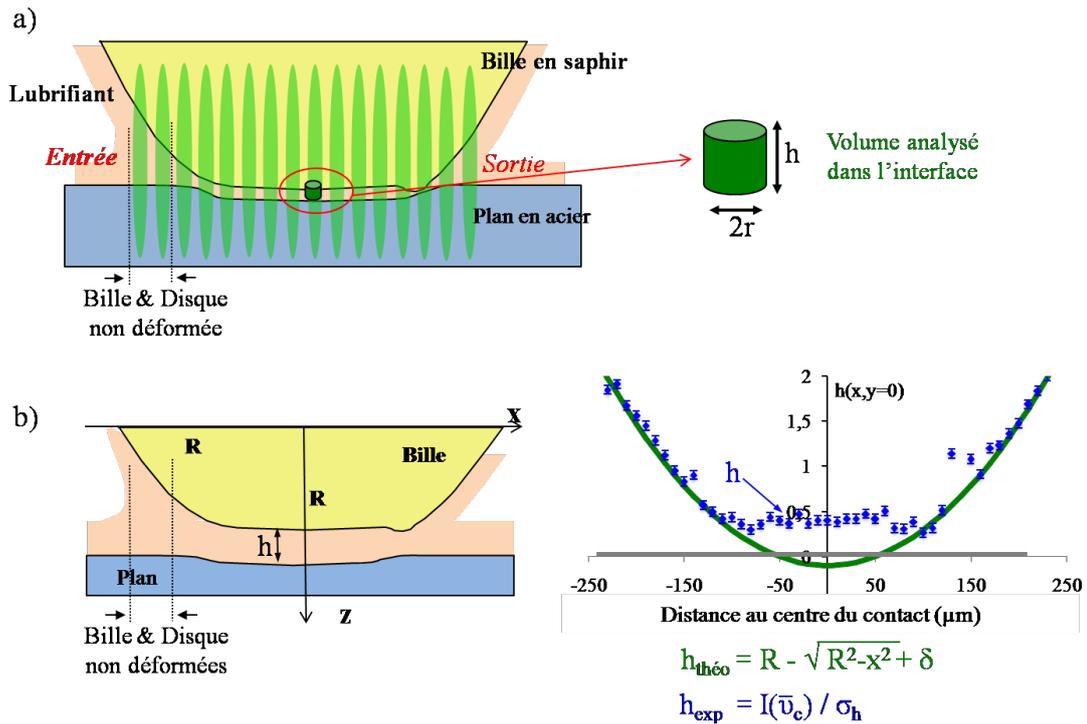


FIGURE 3.8 – Méthode utilisée pour mesurer l'épaisseur du film fluide dans l'interface tribologique. a) : Représentation schématique de la sonde Raman dans l'interface et volume de lubrifiant analysé. b) : Principe d'étalonnage pour la mesure de l'épaisseur de fluide dans le contact. L'épaisseur est obtenu en faisant varier les paramètres σ_h et δ par une procédure d'ajustement afin d'avoir une coïncidence entre l'intensité de la bande Raman $I(\bar{\nu}_c)$ divisé par σ_h et l'évolution théorique de l'épaisseur du lubrifiant entre la bille et le plan dans la zone périphérique non déformée .

3.4.1.2 Mesure d'épaisseur par spectrométrie de fluorescence.

A cause de la faible sensibilité de la spectrométrie Raman comparée à la diffusion Rayleigh et à la fluorescence (la fluorescence est 10^6 fois plus intense que la diffusion Raman normale), la technique de mesure d'épaisseur basée sur ce principe se trouve très vite limitée quand l'épaisseur du film est très faible. Afin de contourner cette difficulté, une méthode in situ basée sur la spectrométrie de fluorescence a donc été développée. Ainsi, une sonde fluorescente moléculaire (*Tracer[®]* from *Highside Chemicals Inc.*) soluble dans le dodécane a été introduite à faible concentration (0,05 %) dans la dispersion de nanoparticules permettant alors d'analyser de faibles épaisseurs de film fluide.

Cette technique offre des avantages de pouvoir faire des analyses de faible épaisseur de film fluide dans l'interface tribologique au cours du glissement et à l'arrêt avec un temps d'acquisition de spectres très court (quelques fractions de secondes).

L'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente (I_0), à la concentration de la sonde fluorescente (C) dans le dodécane, au rendement quantique ϕ et à l'épaisseur fluide dans l'interface (L). Elle est donnée par la relation

suivante :

$$I_f = 2.3\phi I_0 \varepsilon LC \quad (3.5)$$

avec :

- I_f : intensité fluorescente ;
- ϕ : rendement quantique de fluorescence ;
- L : longueur de la zone analysée = épaisseur de fluide dans l'interface au lieu d'analyse ;
- C : concentration de la sonde fluorescente (mol^{-1}) ;
- ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- I_0 : intensité incidente.

Lorsque l'intensité de fluorescence est connue (intensité expérimentale), son ajustement avec l'intensité théorique dans la zone non déformée du convergent permet d'établir l'épaisseur de film fluide et d'en déduire la distribution dans l'interface.

3.5 Les matériaux de l'étude.

Le graphite, le bisulfure de molybdène (MoS_2) et le nitrure de bore hexagonal (hBN) sont connus pour leurs excellentes propriétés tribologiques et sont utilisés depuis les années 50 comme lubrifiants solides dans les conditions de lubrification limite. [41, 42, 43, 44]. Leurs performances tribologiques sont associées à leur structure lamellaire et aux faibles liaisons de type Van der Waals ou coulombienne à longue portée entre les feuillets qui favorisent une faible résistance au cisaillement d'un feuillet par rapport à l'autre. Ces trois matériaux lamellaires sont préférentiellement choisis dans cette étude.

Ce travail étant inscrit dans un cadre industriel, les produits qui ont été utilisés ont déjà subi certains traitements industriels (broyage, exfoliation...). Ils sont sous forme de poudre et sont utilisés pour nos essais sans traitements supplémentaires.

3.5.1 Structure cristalline du graphite.

Le graphite fait partie de la famille des lubrifiants solides. Ce matériau est composé uniquement d'atomes de carbone dans une répartition spatiale anisotrope [45] qui lui confère sa structure lamellaire. Ses excellentes propriétés tribologiques sont fortement liées à cette structure feuilletée [46, 47, 48] et sont modifiées avec les conditions atmosphériques [49, 50]. A l'air, le coefficient de frottement généralement mesuré est de 0,1 et sous argon il est de 0,2 [51, 52, 53].

L'édifice graphitique est constitué d'un empilement de feuillets appelés graphène. Dans chaque feuillet de graphène, les atomes de carbone sont liés entre eux par des liaisons covalentes dans une géométrie hexagonale d'hybridation sp^2 . La distance entre

deux atomes de carbone (d_{c-c}) est de 0,14 nm. Les feuillets, distants de 0,35 nm (d_G), sont liés entre eux par des interactions faibles de type Van de Waals ; ce qui explique une faible résistance au cisaillement. La figure 3.9 présente une vue en perspective et une projection dans le plan (a, b) de la structure cristalline du graphite.

Le graphite existe sous deux formes : la forme hexagonale dont la maille élémentaire contient 4 atomes et la forme rhomboédrique dissymétrique, appartenant au groupe d'espace $R\bar{3}m$ et dont la maille élémentaire est constituée de 6 atomes. Dans la configuration hexagonale, la séquence d'empilement des feuillets est notée ABAB où le plan B est construit à partir d'une translation suivant le vecteur $\vec{r} = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b}$ du feuillet A (\vec{a} et \vec{b} étant les vecteurs unitaires de la maille). La structure appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$ et les paramètres de la maille hexagonale cristalline sont : $a = b = 0,24$ nm, $c = 0,67$ nm [54]. Dans la configuration rhomboédrique dissymétrique, les feuillets de graphène sont empilés dans une séquence ABCABC, où la position du feuillet B est déduite de celle du feuillet A par la translation \vec{r} précédemment citée. La position du feuillet C est déduite de celle du feuillet B par cette même translation \vec{r} . La figure 3.10 est une représentation de la structure du graphite rhomboédrique.

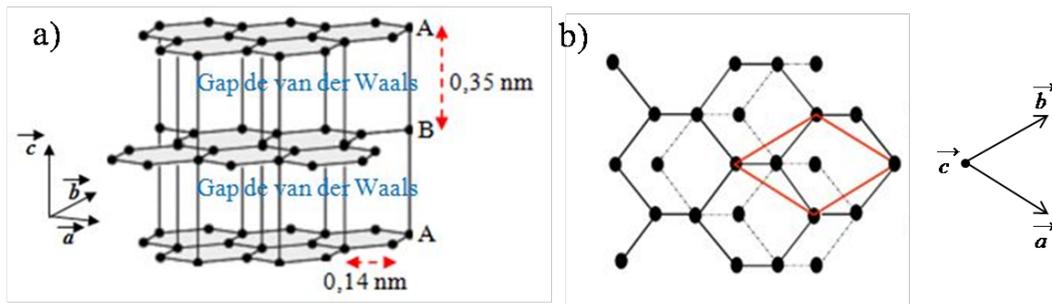


FIGURE 3.9 – Schématisation de la structure cristalline du graphite hexagonal (groupe d'espace $P6_3/mmc$) : a) une vue en perspective et b) une projection dans le plan (a, b) de l'édifice graphitique.

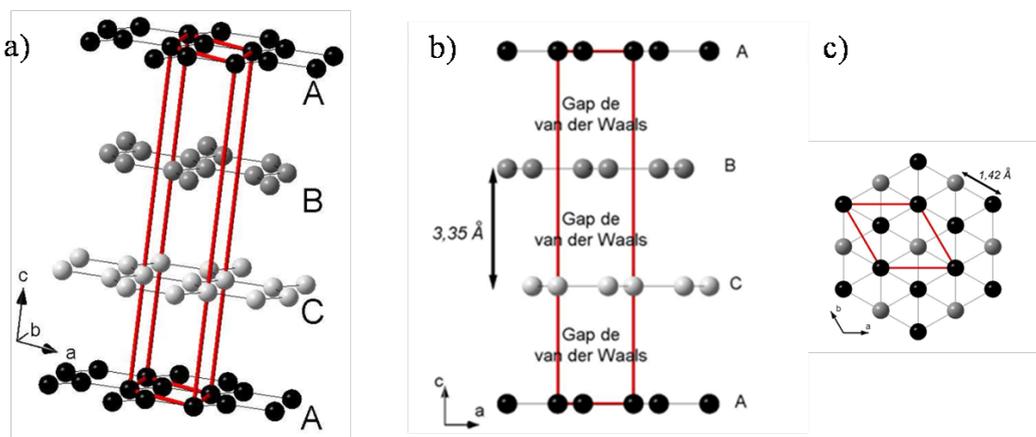


FIGURE 3.10 – a) - Schématisation du graphite rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$) avec un empilement ABCABC. Les atomes de carbone du plan A sont en noirs, ceux du plan B en gris et ceux du plan C en gris clair. b)- et c) sont respectivement une projection dans le plan (a, c) et une projection dans le plan (a, b) de l'édifice graphitique rhomboédrique.

Le graphite que nous avons utilisé pour nos essais est du graphite exfolié commercialisé par la société TIMCAL. Le produit, tel qu'il nous est parvenu, a une densité de 0.045 g/cm^3 . La figure 3.11 présente une image au microscope électronique à balayage en électrons secondaires de la poudre de graphite exfolié et la distribution en taille des particules.

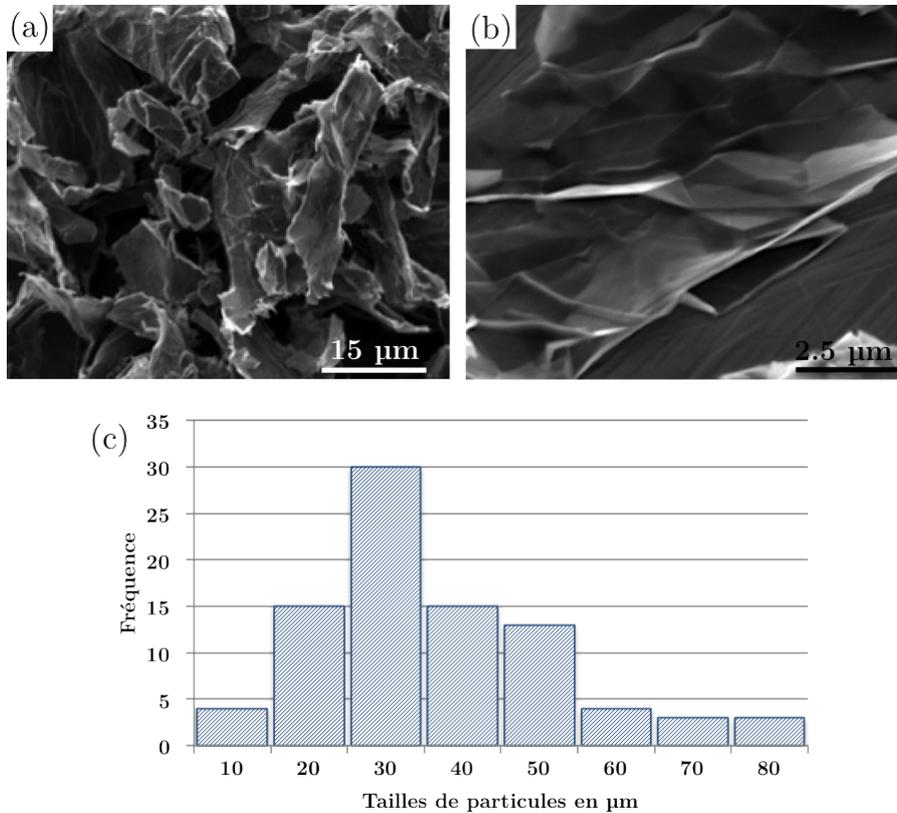


FIGURE 3.11 – a, b) - Images au Microscope électronique à balayage en électrons secondaires des particules de la poudre de graphite. c) - Distribution en taille des particules de l'échantillon

Les particules se présentent sous forme de feuillets repliés et très froissés. Elles ont une taille moyenne d'environ $40 \mu\text{m}$ pour une épaisseur moyenne de l'ordre de 100 nm . L'épaisseur des particules a été évaluée au microscope électronique en transmission par la technique de pertes d'énergies qui permet de calculer l'épaisseur de l'échantillon en mesurant le pic sans perte et celui de faible énergie (plasmon).

Taille des domaines graphitiques cristallisés

La spectrométrie Raman offre d'intéressantes possibilités pour la caractérisation des matériaux carbonés notamment dans l'évaluation de leur niveau d'organisation. En effet, dans la gamme $1000\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$, les phases carbonées graphitiques comportent généralement une bande caractéristique notée G. Dans le cas du graphite, cette bande se situe à 1580 cm^{-1} et correspond au mode de vibration de symétrie E_{2g} relatif aux déplacements des atomes de carbone suivant les plans de graphène. Deux autres bandes associées

au désordre (D vers 1350 cm^{-1} et D' vers 1610 cm^{-1}) peuvent également être observées (figure 3.12) [55].

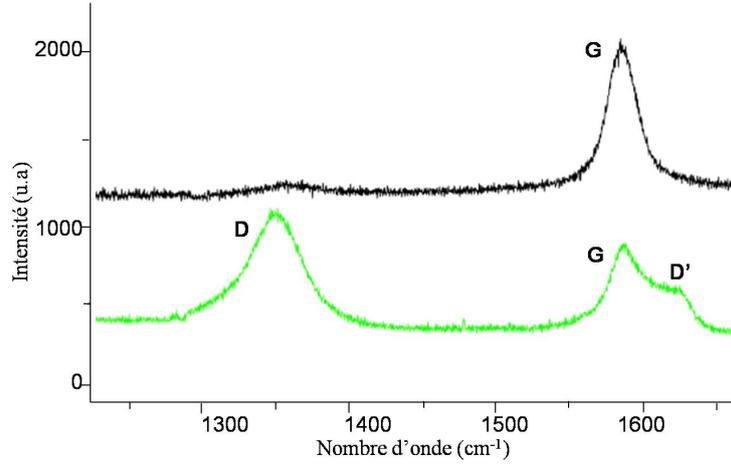


FIGURE 3.12 – Spectres Raman d'un graphite organisé (en noir) et d'un graphite désorganisé (en vert) montrant entre autres la présence des bandes D et D', caractéristiques du désordre dans le second cas.

En 1970 Tuinstra et Koenig furent les premiers à mettre en évidence une relation entre une longueur de cohérence (L_a) le long des feuillets de graphène (extension des domaines cristallins dans les plans a,b) et le rapport d'intensité entre la bande G, et la bande «des défauts» D [56, 57]. La relation qu'ils ont proposée est la suivante :

$$L_a = C(\lambda) \times \frac{I_{G(1580\text{cm}^{-1})}}{I_{D(1350\text{cm}^{-1})}}, \quad (3.6)$$

où $C(\lambda) = -12.6 + 0.033\lambda$, valide pour $400\text{ nm} \leq \lambda \leq 700\text{ nm}$; λ étant la longueur du faisceau excitateur.

Des travaux visant à améliorer les coefficient $C(\lambda)$ ont permis ces dernières années à des groupes de recherche de développer différentes relations dont la plus récente est celle établie par Cançado et al en 2006 (relation 3.7) [58]. Elle a été utilisée dans notre travail pour évaluer la taille des domaines cristallisés de l'échantillon de graphite exfolié.

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_{laser}^4} \left(\frac{I_G}{I_D} \right) = (2.44 \times 10^{-10}) \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_G}{I_D} \right) \quad (3.7)$$

La figure 3.13 présente deux spectres Raman enregistrés sur le graphite naturel et sur la poudre de graphite exfolié utilisé dans cette étude. Les domaines cristallins des particules de graphite exfolié sont estimés à $150 \pm 13\text{ nm}$.

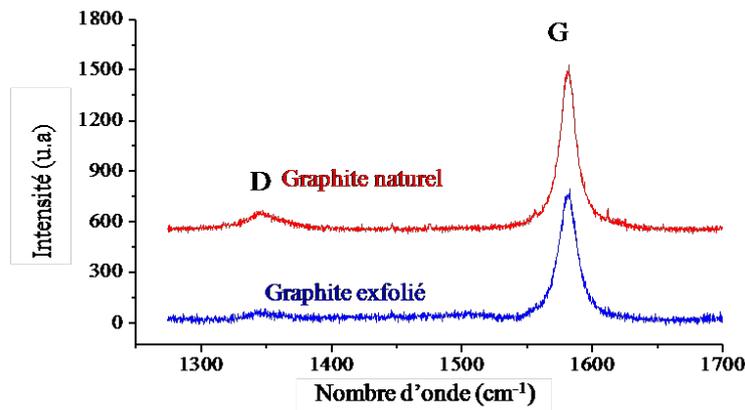


FIGURE 3.13 – Spectres Raman du graphite naturel et du graphite exfolié.

3.5.2 Structure cristalline du bisulfure de molybdène (MoS_2).

Le bisulfure de molybdène, de formule chimique MoS_2 , est bien connu pour ses performances dans la réduction des phénomènes de frottement et d'usure. Ces bonnes propriétés tribologiques sont largement liées à sa structure cristalline. Le MoS_2 est un composé à structure lamellaire appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$ [59]. Sa structure rappelle celle du graphite. Il est composé d'un empilement de feuillets S-Mo-S dans lesquels chaque atome de molybdène est entouré de six atomes de soufre situés au sommet d'un prisme trigonal (figure 3.14). Dans un feuillet, la distance minimale entre deux atomes de soufre est égale à 0,315 nm alors que la distance entre un atome de molybdène et un atome de soufre est égale à 0,241 nm. La distance minimale entre deux atomes de soufre de deux couches adjacentes est égale à 0,349 nm [60, 61, 62, 63].

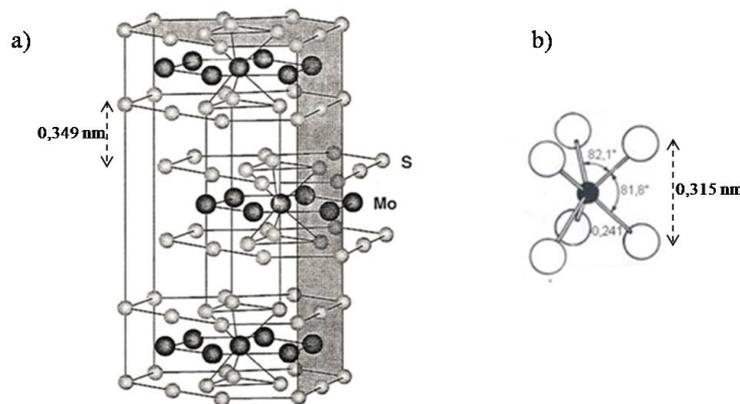


FIGURE 3.14 – Représentation de la structure cristalline du bisulfure de molybdène. La structure appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. a) : Vue en perspective des feuillets : distance entre deux atomes de soufre de deux feuillets consécutifs est de 0,349 nm. b) : configuration des atomes en site trigonal : distance entre deux atomes de soufre est de 0,315 nm et celle entre un atome de soufre et un atome de molybdène est de 0,241 nm . La distance de répétition des feuillets est égale à 0,615 nm.

Les atomes à l'intérieur d'un feuillet sont fortement liés par des liaisons covalentes alors que les atomes de soufre entre deux feuillets consécutifs sont faiblement liés par des liaisons de type coulombienne à longue portée. Ces faibles liaisons inter-feuillets sont responsables d'un glissement aisé entre les feuillets et expliquent donc les propriétés réductrices de frottement du MoS₂ [64].

Des études ont montré que l'environnement dans lequel sont utilisées les couches de MoS₂ influe sur leur performance tribologique. Dans le cas d'un contact entre deux surfaces métalliques lubrifiées par un revêtement de MoS₂, le coefficient de frottement augmente avec l'humidité jusqu'à 65% RH [65]. Une augmentation de la pression de contact ou de la vitesse entraîne une diminution du coefficient de frottement [66].

L'échantillon de bisulfure de molybdène que nous avons utilisé dans cette étude a été acheté à "MoS₂Crystals" et provient d'une mine d'Australie. La figure 3.15 présente une image en microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de la poudre de MoS₂ et une distribution en taille des particules qui ont une forme allongée avec une longueur moyenne de 5 µm, une largeur moyenne de 3 µm et une épaisseur moyenne de 0,5 µm.

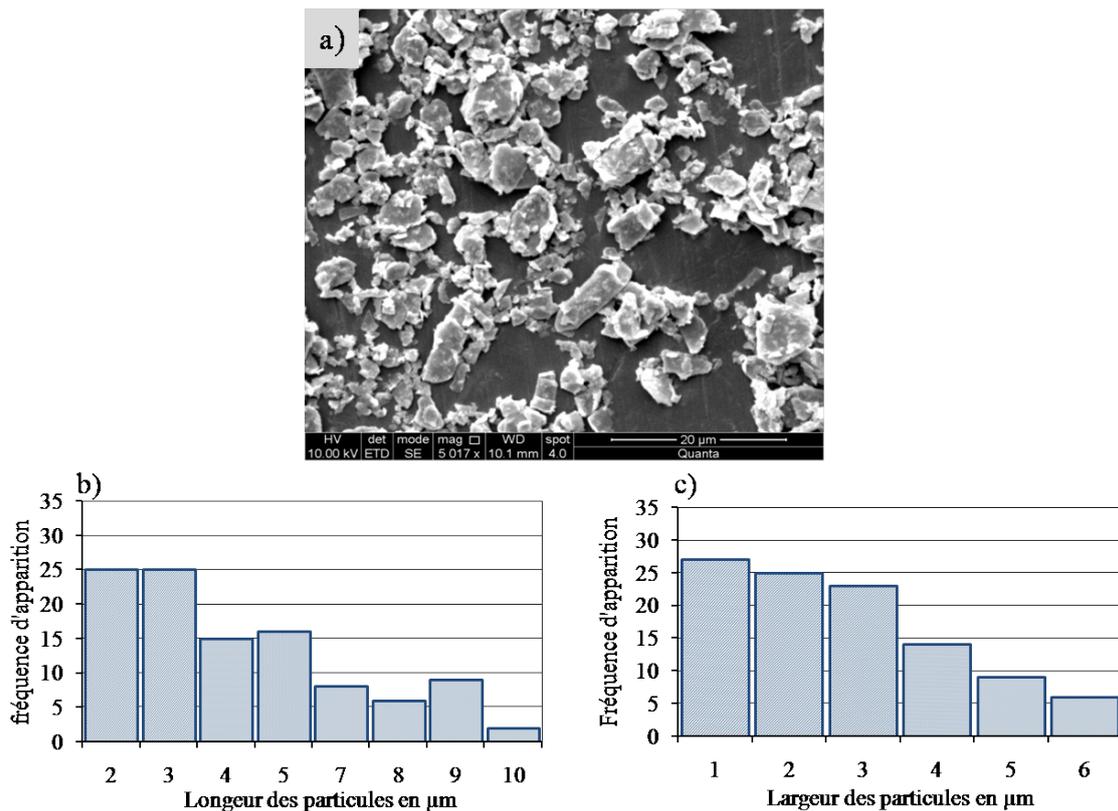


FIGURE 3.15 – a) : Micrographie MEB en électrons secondaires de la poudre de MoS₂. b) et c) Représentation sous forme d'histogramme de la longueur et de la largeur des particules qui présentent une longueur et une largeur moyenne respectivement de 5 µm et de 3 µm avec une épaisseur d'environ 0,5 µm.

3.5.3 Structure cristalline du Bore hexagonal (h-BN)

Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) présente une structure lamellaire similaire à celle du graphite. On l'appelle d'ailleurs " graphite blanc " [67]. La figure 3.16 présente une vue en perspective de la structure cristalline de h-BN et une projection sur le plan (a, b) mettant en évidence le décalage entre deux feuilletts successifs. Le h-BN est constitué d'un empilement de feuilletts hexagonaux d'atomes de bore et d'azote. Chaque atome de bore est lié dans un même plan à trois atomes d'azote par des liaisons covalentes, et réciproquement. La distance entre un atome de bore et un atome d'azote est de 0,144 nm. La séquence des plans est de type ABAB [68], les plans B étant déduits des plans A par une rotation de 60° et une translation $(0, 0, 1/2)$. Contrairement au graphite, les atomes sont alignés verticalement. La structure appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille sont $a = b = 0,250$ nm et $c = 0,665$ nm.

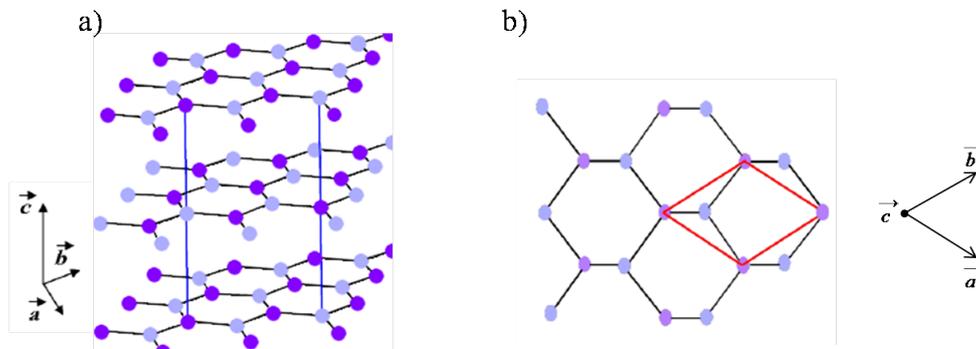


FIGURE 3.16 – Représentation de la structure cristalline du nitrure de bore hexagonal. La structure appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille sont $a = b = 0,250$ nm, $c = 0,665$ nm. a) : Vue en perspective. b) : Projection dans le plan (a, b).

Grâce à ses excellentes propriétés, le nitrure de bore hexagonal pourrait être utilisé sous forme de revêtement dans de nombreux domaines d'applications notamment dans des systèmes tribologiques. Sa bonne tenue en température liée à sa résistance chimique sous oxydation permettrait de préserver des pièces métalliques sollicitées à haute température en atmosphère oxydante et humide.

En régime de lubrification limite, à haute température (600°C), le nitrure de bore hexagonal présente des propriétés lubrifiantes supérieures au graphite. Son coefficient de frottement est de 0,1 alors que celui du graphite est de l'ordre de 1,0 [69]. Les travaux réalisés par Kimura en 1999 ont montré l'efficacité du nitrure de bore hexagonal en tant qu'additif dans les huiles lubrifiantes [70].

Le nitrure de bore hexagonal utilisé dans ce travail est commercialisé par la société "Sigma Aldrich". Le matériau est sous forme de poudre. La figure 3.17 présente une photographie MEB en électrons secondaires de la poudre de nitrure de bore. Les particules ont une forme arrondie (elliptique) et aplatie semblables à des petites galettes. Elles ont une épaisseur moyenne de $0,2\ \mu\text{m}$ et leurs diamètres moyens grand et petit sont respectivement de $2\ \mu\text{m}$ et de $1,5\ \mu\text{m}$.

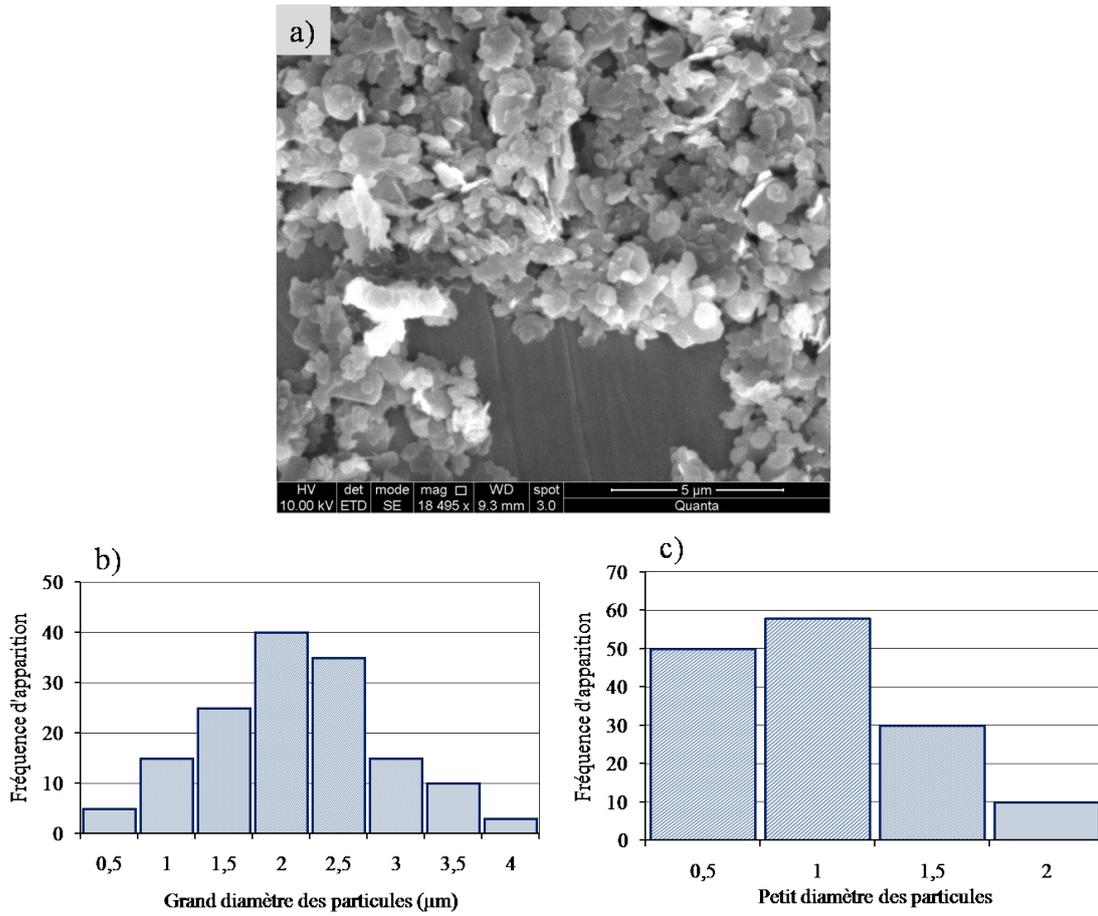


FIGURE 3.17 – a) : Micrographie de la poudre au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires montrant des particules arrondies. b) et c) Représentation sous forme d'histogramme des diamètres (grand et petit) des particules.

Taille des domaines cristallisés des particules de h-BN.

La spectroscopie Raman s'avère d'une grande utilité dans l'identification de la nature et de la structure du nitrure de bore. Le matériau présente une phase Raman active située à 1366 cm^{-1} (figure 3.18). Nemanich et al ont étudié les effets sur la structure du h-BN liés aux transformations physicochimiques du matériau [71]. Ils ont montré que la raie caractérisant le mode de vibration intra-plan (1366 cm^{-1}) se déplace vers les hautes fréquences et s'élargit avec la diminution de la taille des cristallites. Ainsi, ils ont proposé deux relations (relation 3.8 et 3.9) basées sur les caractéristiques de ce pic Raman (la position et la largeur à mi-hauteur) pour calculer la taille des cristallites (L_a) du nitrure de bore hexagonal.

$$L_a(\text{nm}) = \frac{14,17 \times 10^{-8}}{\Gamma_{1/2} - 8,70} \quad (3.8)$$

où $\Gamma_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur du pic est en cm^{-1}

$$L_a(\text{nm}) = \frac{3,80 \times 10^{-8}}{\Delta\nu + 0,29} \quad (3.9)$$

où $\Delta\nu$ est le shift de la position du pic en cm^{-1}

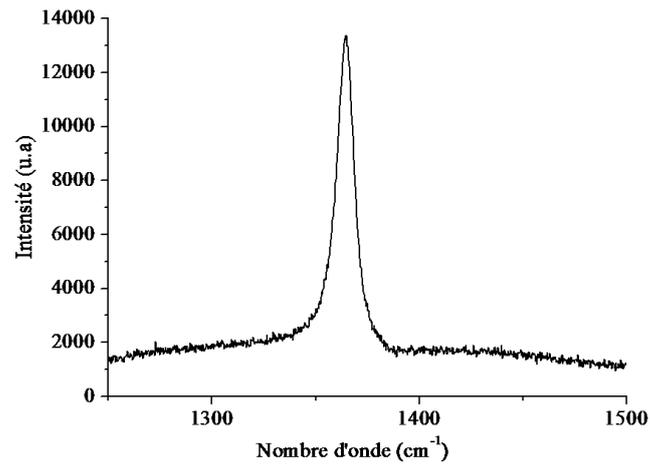


FIGURE 3.18 – *Spectre Raman acquis sur la poudre de nitrure de bore hexagonal*

Nous avons utilisé la relation (3.8) relative à la largeur à mi-hauteur pour évaluer la taille de domaines cristallisés de l'échantillon de h-BN avant le dépôt. Les domaines cristallisés sont évalués à $13,2 \pm 2$ nm.

Chapitre 4

Préparation par technique tribo-assistée et caractérisation de films minces à activités tribologiques.

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les dépôts ainsi que le contexte métallurgique des essais de dépôt ont été présentés dans le chapitre 2. Ce présent chapitre est consacré aux essais de dépôt et à la caractérisation des différents films tribo-assistés obtenus.

Afin de mener à bien cette étude, nous évaluerons d'abord les propriétés tribologiques intrinsèques des matériaux qui vont constituer les films tribo-assistés. Les premiers essais seront effectués avec des nanoparticules de graphite exfolié. Dans cette partie, une étude systématique sur les conditions expérimentales de dépôt visant l'amélioration de la structure et des propriétés tribologiques du film de graphite sera effectuée. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée aux essais de dépôt et de caractérisation des films tribo-assistés de MoS_2 et de h-BN ; ceci permettra de montrer les performances et l'applicabilité de la technique tribo-assistée pour élaborer des films minces à partir de nanoparticules de matériaux lubrifiants différents.

4.1 Propriétés tribologiques intrinsèques des matériaux de départ.

La technique utilisée ainsi que les conditions expérimentales des tests tribologiques effectués sur les particules des produits initiaux sont présentés dans la section 3.1 du chapitre 3. Nous présentons dans cette partie les principaux résultats obtenus.

4.1.1 Propriétés tribologiques intrinsèques du graphite exfolié.

La figure 4.1.a présente l'évolution du coefficient de frottement du graphite exfolié en fonction du nombre de cycles. Au début du test de frottement, le coefficient est $\mu = 0,15 \pm 0,01$ puis il chute progressivement sur environ une dizaine de cycles pour se stabiliser autour de $0,07 \pm 0,01$ (figure 4.1.b). La partie de la courbe avant la stabilisation correspond à la période d'induction, c'est à dire au nombre de cycles nécessaires pour atteindre les propriétés tribologiques optimales du matériau. Après cette période dite d'induction, le film a un comportement optimal et le coefficient de frottement reste stable jusqu'à la dégradation du tribofilm (quelques centaines de cycles). Sur l'ensemble des expériences réalisées, la période d'induction du graphite exfolié varie entre 10 et 50 cycles.

Les figures 4.1.c et 4.1.d sont des clichés du tribofilm de graphite et de la trace d'usure de la bille obtenus par microscopie photonique en champ clair. On peut noter la présence des rayures initiales de préparation du plan dans la zone frottée, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu usure significative du plan au cours du frottement. De plus, le diamètre de la cicatrice d'usure laissée sur la bille (figure 4.2.d) est de $140 \mu\text{m}$, égale à la valeur prévue par la théorie de Hertz ($140 \mu\text{m}$).

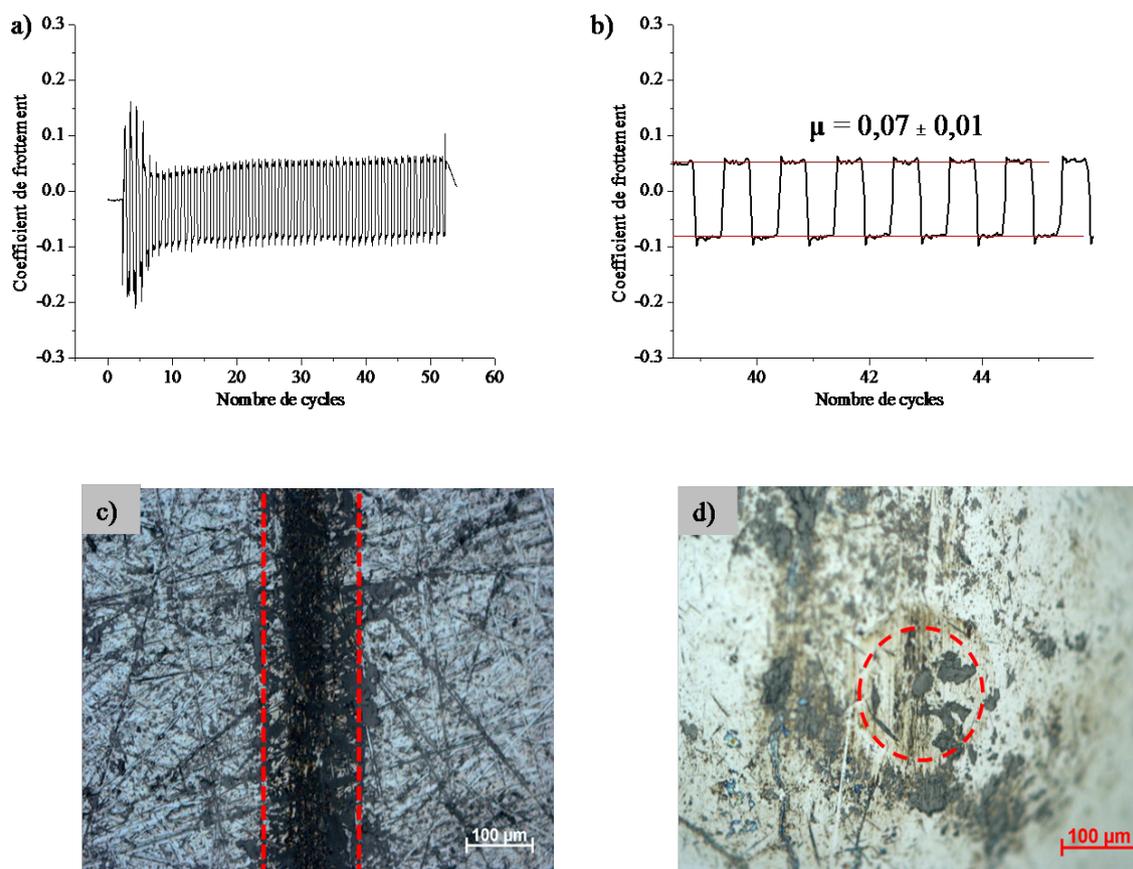


FIGURE 4.1 – a) : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles (période d'induction : 10 cycles). b) : Agrandissement de la courbe de frottement autour du 42^{ème} cycle montrant un coefficient de frottement optimal $\mu = 0,07 \pm 0,01$. c), d) : Micrographie photonique en champ clair respectivement du tribofilm déposé sur le plan et la cicatrice d'usure de la bille qui présente une trace de contact de diamètre $\phi \approx 140 \mu\text{m}$ égale à la prévision de Hertz.

4.1.2 Propriétés tribologiques intrinsèques du MoS₂.

Les résultats des tests tribologiques effectués sur les particules de MoS₂ sont présentés sur la figure 4.2. La courbe présente une période d'induction d'une dizaine de cycles (figure 4.2.a) avant de se stabiliser autour de $\mu = 0,05 \pm 0,01$ (figure 4.2.b). Sur l'ensemble des tests réalisés, la période d'induction est faible, ne dépassant pas 10 cycles.

Une micrographie photonique en champ clair du tribofilm de MoS₂ présentée sur la figure 4.2.c montre une trace d'usure de 180 μm de diamètre supérieur à celui prévu par la théorie de Hertz. Cependant, on peut noter que les rayures originales du plan sont complètement masquées par le film, ce qui traduit la présence d'un film épais dans la zone de frottement. La largeur de trace supérieure à l'aire réelle de contact déduite par la théorie de Hertz est obtenue en la présence du film épais qui conduit à une zone de pénombre de Hertz située de part et d'autre de la trace. Cette configuration est illustrée sur la figure (figure 4.3).

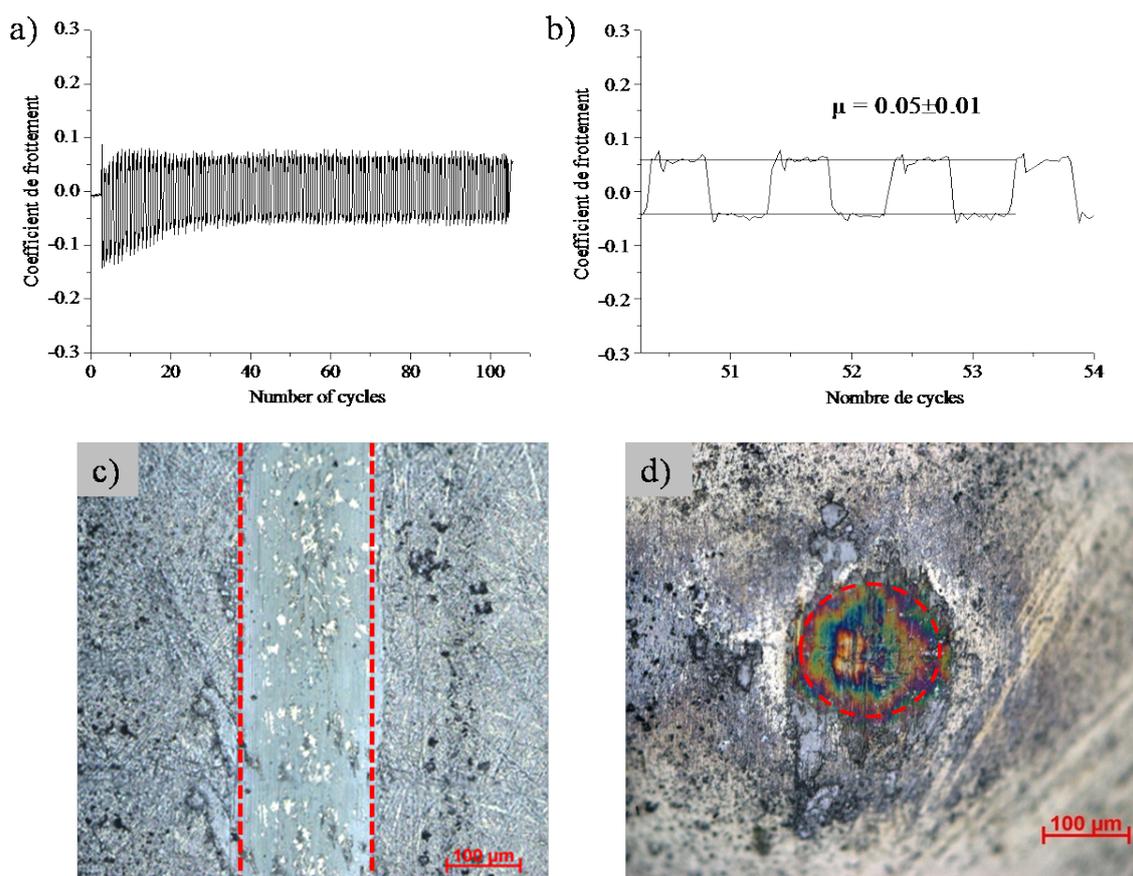


FIGURE 4.2 – a) : Évolution du coefficient de frottement du MoS_2 en fonction du nombre de cycles (période d'induction : 10 cycles). b) : Agrandissement de la courbe de frottement autour du 52^{ème} cycle montrant un coefficient de frottement optimal $\mu = 0,05 \pm 0,01$. c), d) : Micrographie photonique en champ clair respectivement du tribofilm déposé sur le plan et la cicatrice d'usure de la bille qui présente un diamètre $\phi \approx 180 \mu\text{m}$ supérieur à la prévision de Hertz.

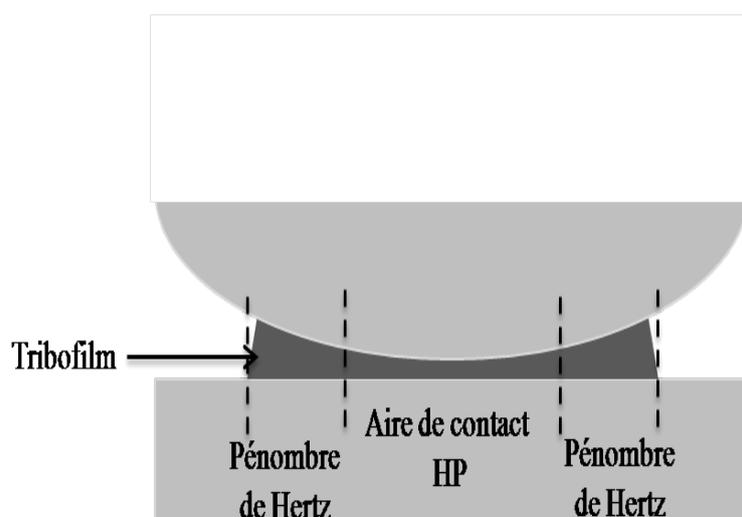


FIGURE 4.3 – Schéma représentatif de l'aire de contact avec la présence de la pénombre de Hertz dans le cas d'un tribofilm épais.

4.1.3 Propriétés tribologiques intrinsèques du h-BN.

La figure 4.4.a montre l'évolution du coefficient de frottement des particules de h-BN en fonction du nombre de cycles. Au début du test, le coefficient de frottement est très élevé ($\mu = 0,50 \pm 0,01$) et correspond à un coefficient composite entre l'acier et les particules de h-BN. Après une chute progressive sur une vingtaine de cycles, le coefficient se stabilise autour de $\mu = 0,31 \pm 0,04$.

Sur l'ensemble des expériences de frottement réalisées, la période d'induction des particules de h-BN varie entre 10 et 30 cycles et le coefficient de frottement de la phase stabilisée est compris entre 0,30 et 0,45. La figure 4.4.c présente une micrographie photonique en champ clair de la trace de frottement qui montre un diamètre de 200 μm supérieur à celui prévu par la théorie de Hertz (140 μm) traduisant l'usure de la surface qui a été générée pendant les premiers cycles de frottement avant la phase de frottement optimal des particules.

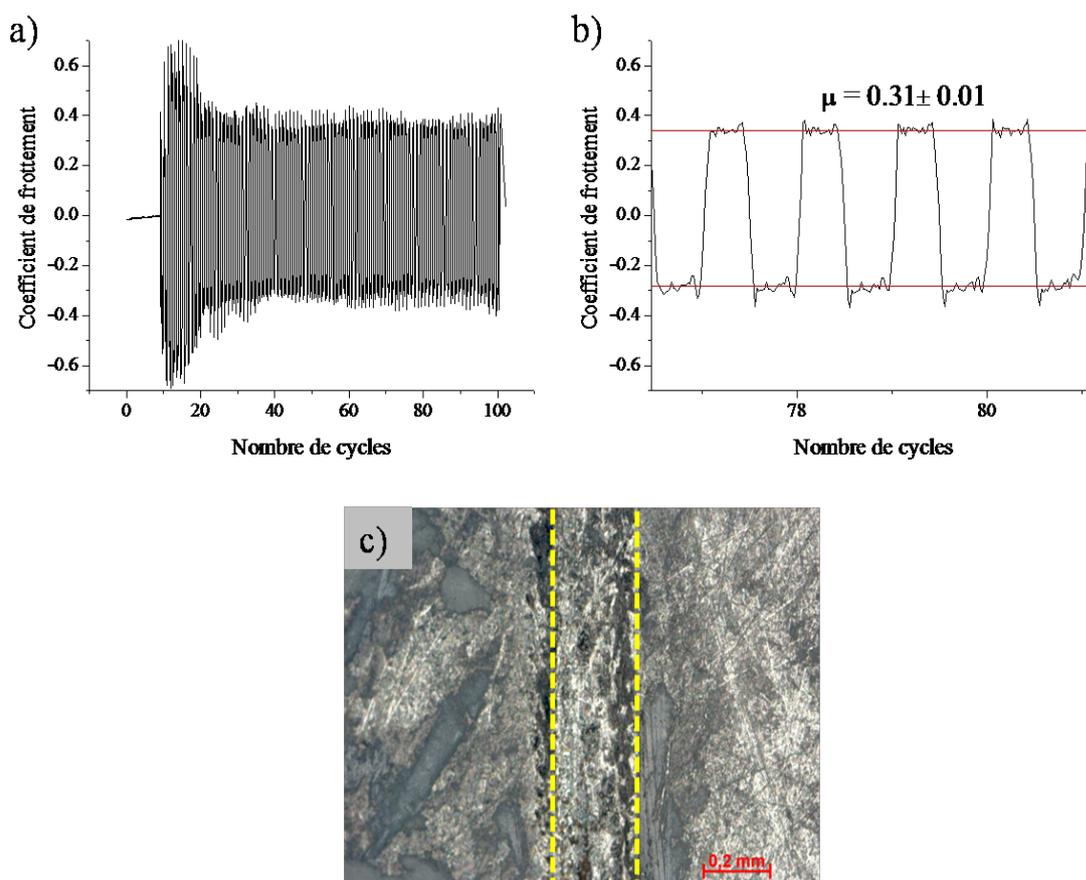


FIGURE 4.4 – a) : Évolution du coefficient de frottement des particules de h-BN en fonction du nombre de cycles (période d'induction : 10 cycles). b) : Agrandissement de la courbe de frottement autour du 79^{ème} cycle (coefficient de frottement : $\mu = 0,31 \pm 0,04$). c) Micrographie photonique en champ clair de la trace de frottement qui présente un diamètre $\phi \approx 200 \mu\text{m}$ supérieur à la prévision de Hertz traduisant l'usure de la surface.

L'ensemble de ces tests de frottement effectués sur les particules des produits initiaux confirme les performances tribologiques de ces matériaux pour la réduction du frotte-

ment et de l'usure. Le tableau 4.1 présente un récapitulatif des propriétés tribologiques intrinsèques de ces matériaux qui seront utilisés pour réaliser les dépôts.

Matériaux	Coefficient de frottement	Largeur de trace (μm)	Période d'induction (nombre de cycles)
Graphite exfolié	0,07 \pm 0,01	140	[10 - 50]
MoS ₂	0,05 \pm 0,01	180	[5 - 10]
h-BN	0,31 \pm 0,02	200	[10 - 20]

TABLE 4.1 – *Tableau récapitulatif des propriétés tribologiques intrinsèques, à l'air sur une centaine de cycles avec une vitesse de 4 mm/s, des matériaux initiaux.*

4.2 Élaboration de films minces par technique tribo-assistée à partir des nanoparticules en dispersion.

4.2.1 Rôle et choix du lubrifiant.

Pour réaliser des dépôts de film par la technique tribo-assistée, les nanoparticules peuvent être utilisées seules ou en dispersion dans un liquide. Lorsqu'elles sont utilisées seules, au moment du frottement les nanoparticules sont repoussées par la bille et ne peuvent plus revenir dans la zone de contact. Pour pallier ce problème l'utilisation d'un liquide pouvant favoriser la concentration de ces nano-matériaux dans le convergent du contact est préférable. On comprend bien que le liquide choisit doit avoir un certain nombre de propriétés.

Pour des dépôts qui durent, il est nécessaire d'utiliser un liquide non ou peu volatil et qui soit capable de concentrer les nanoparticules dans le convergent du contact ; donc peu dispersif. Ces conditions nous ont mené à utiliser le dodécane qui est un liquide non volatile (pression de vapeur saturante 0,12 mbar à 20°C, comparé à celle de l'éthanol qui est de 58 mbar à la même température) ; de viscosité dynamique de 1,324 mPs à 24,95 °C. De plus, ce lubrifiant est largement utilisé dans les laboratoires dans de nombreux travaux relatifs au régime de lubrification limite.

4.2.2 Préparation des dispersions.

Les nanoparticules sont mises en dispersion dans le dodécane et le mélange est ensuite passé aux ultrasons pendant 15 mn afin de dissocier les gros agrégats. Les prélèvements sont effectués sous forme de gouttes à l'aide d'une pipette de verre Pasteur.

4.2.3 Préparation du substrat et du frotteur.

La technique tribo-assistée est purement un procédé mécanique, alors l'état de surface du substrat est un paramètre incontournable pour l'adhérence du film qui se fait

par piégeage des particules dans les rugosités du substrat.

Afin d'optimiser l'état de surface du plan, nous avons effectué un dépolissage mécanique à l'aide de papier abrasif P400 dont la taille moyenne des grains vaut $35\ \mu\text{m}$ en présence d'éthanol absolu. Cette préparation a été effectuée dans tous les sens de manière à ce qu'il ne résulte pas d'orientations préférentielles des rayures. Les particules abrasives et les substances grasses résiduelles adhérentes à la surface sont éliminées par des bains successifs d'acétone et d'éthanol absolu à 99% sous ultrasons dans un bain à ultrasons (BRANSON 35510). Chaque bain dure 5 min. La bille est utilisé dans son état de livraison mais nettoyé dans les mêmes conditions que le plan. Les éléments sont ensuite séchés à l'air libre à la température ambiante.

4.2.4 Topographique de la surface du plan et de la bille.

Une micrographie photonique en champ clair de la surface du plan et de la bille après préparation, présentée sur la figure 4.5.a, montre une distribution des rayures dans toutes les directions. Elles sont de diverses largeurs. La cartographie de rugosité (figure 4.5.b) et le profil acquis le long de la ligne en pointillé (figure 4.5.c) permettent d'extraire les paramètres de rugosité R_a (rugosité moyenne) et R_q (racine carré de la moyenne du carré des déviations) dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau 4.2.

De la même façon la cartographie de la surface de la bille (figure 4.6.b) et le profil de rugosité acquis le long de la ligne rouge (figure 4.6.c) permettent d'évaluer son état de surface. Les paramètres de rugosité sont rassemblés dans le tableau 4.2.

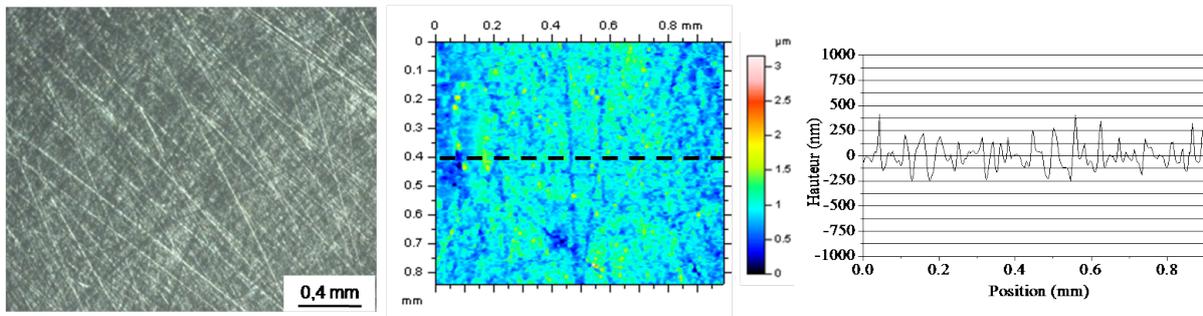


FIGURE 4.5 – a) : Micrographie photonique en champ clair de la surface du plan après polissage et nettoyage montrant des rayures dans tous les sens. b) et c) : Respectivement une cartographie et un profil de rugosité de la surface enregistré le long de la ligne noire de la cartographie de paramètres caractéristiques : $R_a = 90\ \text{nm}$ et $R_q = 120\ \text{nm}$.

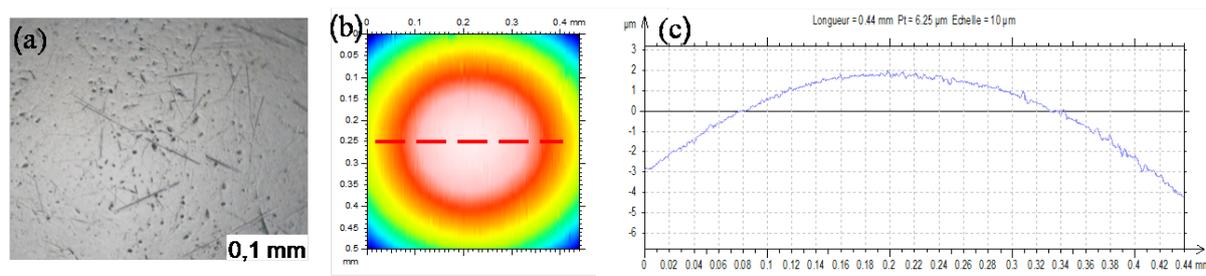


FIGURE 4.6 – a) : Micrographie photonique en champ clair de la surface de la bille après nettoyage. b) et c) : Respectivement une cartographie et un profil de rugosité de la surface enregistré le long de la ligne rouge de la cartographie de paramètres caractéristiques : $R_a = 42 \text{ nm}$ et $R_q = 57 \text{ nm}$.

Élément	Plan acier 100Cr6	Bille acier 100Cr6
R_a (nm)	90	42
R_q (nm)	120	57

TABLE 4.2 – État de surface du plan et de la bille. Paramètres statistiques caractéristiques de la rugosité des surfaces

4.2.5 Conditions expérimentales des dépôts.

Une charge normale de 10 N est appliquée sur la bille. La fréquence du pot vibrant est fixée à 1 Hz. La bille parcourt une longueur de 4 mm pendant un cycle, ce qui lui impose une vitesse moyenne de glissement sur le plan de 4 mm/s. La vitesse latérale du plan par rapport à la bille est fixée à 1 $\mu\text{m/s}$. Selon les relations de Hertz, le diamètre de contact (2a) vaut 140 μm . Les pressions maximale et moyenne régnant dans le contact sont respectivement $P_0 = 1 \text{ GPa}$ et $P_m = 0,7 \text{ GPa}$.

Notons que le déplacement latéral du plan pendant un cycle est très faible devant le diamètre de l'aire réelle de contact (140 μm) afin que tous les points de la zone traitée subissent un nombre de cycles supérieur à la période d'induction de tous les produits qui sont utilisés. A chaque passage, la bille balaye une microsurface de 140 μm de largeur et de 2 mm de longueur. Le film déposé est donc la juxtaposition de ces micro-traces qui se chevauchent avec un décalage successif de 1 μm . La figure 4.7 rappelle schématiquement les mouvements décrits par la bille et le plan au cours du dépôt.

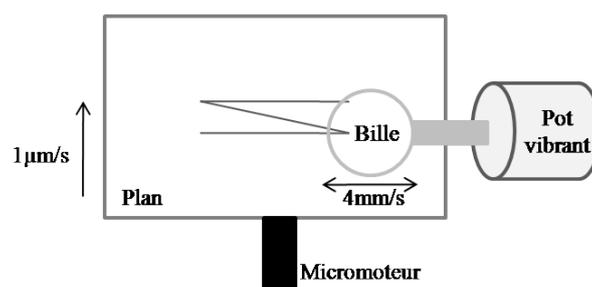


FIGURE 4.7 – Schéma rappelant les mouvements décrits simultanément par la bille et le plan au cours du dépôt.

Les paramètres expérimentaux sont résumés dans le tableau 4.3 suivant.

Charge normale (N)	10
Fréquence du pot vibrant (Hz)	1
Amplitude du mouvement (mm)	2
Vitesse de glissement de la bille (mm/s)	4
Vitesse latérale du plan ($\mu\text{m/s}$)	1
Pression moyenne de contact (GPa)	0.7
Pression maximale de contact (GPa)	1
Nombre de passage par point	140

TABLE 4.3 – *Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux des dépôts et des paramètres physiques régnant dans le contact tribologique au cours du processus.*

4.3 Essai de dépôt de film tribo-assisté à partir de nanoparticules de graphite exfolié.

Les premiers essais ont été réalisés avec des nanoparticules de graphite exfolié mises en dispersion dans le dodécane. Une surface de 2 x 3 mm a été recouverte. Le dépôt a duré 50 minutes. A la fin du processus, le film est rincé d'abord avec du dodécane, puis avec de l'éther de pétrole pour évacuer les particules qui n'ont pas été déposées. Il est ensuite placé sous vide (10^{-4} mbar) pendant 20 minutes afin de faire disparaître toute trace de liquide préalable à son introduction dans le microscope électronique à balayage. Ceci permettra d'évaluer la structure et les propriétés intrinsèques du film tribo-assisté.

4.3.1 Analyses morphologiques du film.

Après rinçage et séchage sous vide, le dépôt a été observé au microscope photonique. La figure 4.8 ci dessous présente une micrographie photonique en champ clair du film ainsi que la bille qui a été utilisée pour réaliser ce dépôt. La zone de dépôt est délimitée par le rectangle jaune en pointillé.

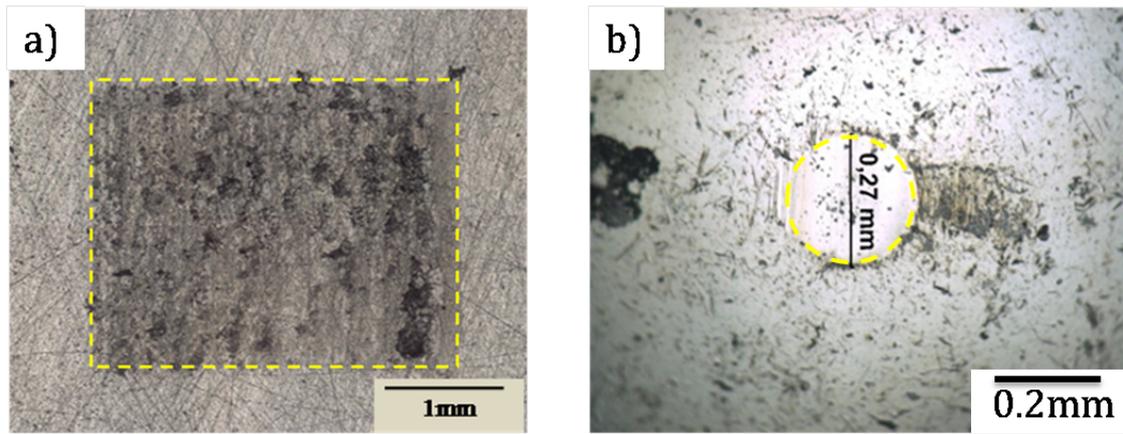


FIGURE 4.8 – a) : Microphotographie photonique en champ clair du film de graphite exfolié : le dépôt est délimité par le rectangle jaune en pointillé b) : Microphotographie photonique en champ clair de la cicatrice d'usure de la bille utilisée pour réaliser le dépôt présentant un diamètre ($\phi = 0,27$ mm) supérieur à la prévision de Hertz ($0,14$ mm).

L'image photonique du film présente des nuances de gris qui sont liées à une répartition non homogène de l'épaisseur sur la surface. Les zones les plus épaisses apparaissent plus sombres et les plus minces apparaissent plus claires. Le diamètre de la cicatrice d'usure ($0,27$ mm) est supérieur à la prévision de Hertz ($0,14$ μ m) mettant en évidence l'usure subie par la bille au cours du processus de dépôt.

La figure 4.9 présente différents clichés MEB du dépôt acquis en mode électrons secondaires. Bien que le mode d'imagerie utilisé soit en électrons secondaires, on peut noter que le contraste des images est diminué par les électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique). Ceci est dû au fait que l'examen de la surface est réalisé avec la surface perpendiculaire au faisceau d'électrons incidents conduisant à un faible rendement d'émission d'électrons secondaires. Le détecteur Everhart Thornley (ETD) utilisé reçoit simultanément les électrons rétrodiffusés dans sa direction leur intensité étant dans ces conditions supérieure à celle des électrons secondaires émis par la surface. On peut ainsi noter que les zones couvertes par le film de graphite exfolié ($z = 6$) apparaissent en plus sombre (de gris foncé à noir) alors que la surface d'acier vierge ($z = 27$) apparaît en gris clair.

On peut ainsi remarquer (4.9.a₃) que le film est déposé sur l'ensemble de la surface avec des zones où le film apparaît très fin (gris clair) laissant ainsi passer une intensité élevée d'électrons rétrodiffusés par l'acier sous jacent et des zones où le film apparaît très sombre (noir), caractéristique d'une forte épaisseur de film de graphite empêchant les électrons rétrodiffusés de l'acier de se libérer.

De ces observations, nous pouvons donc dire que le film couvre l'ensemble de la surface mais que sa distribution en épaisseur est inhomogène. Les zones de fortes épaisseurs où le film est constitué d'agrégats compactés de particules de graphite exfolié sont distribuées sous forme d'ilots sur la surface du plan.

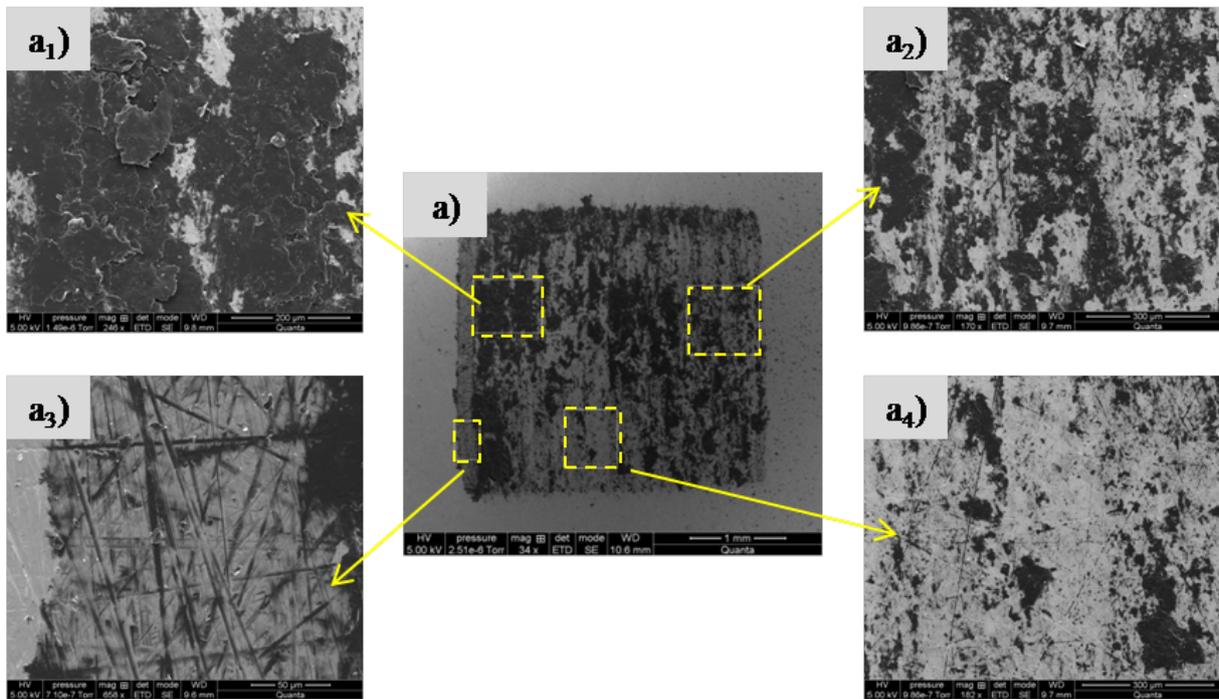


FIGURE 4.9 – a) : Micrographie électronique en électrons secondaires du film. a1), a2), a3) et a4) : Agrandissements des différentes zones sélectionnées en jaune pointillé sur le film montrant sa structure en îlots formés d'agrégats compacts de particules de graphite exfolié et la répartition non homogène de l'épaisseur sur la surface.

Au cours du processus de dépôt, le coefficient de frottement ainsi que la résistance électrique de contact (REC) ont été mesurés. Ces deux paramètres permettent de suivre l'établissement du film dans l'interface de glissement. La présence du film dans l'interface se traduit par une réduction du coefficient de frottement et une augmentation de la REC par rapport au contact acier/acier.

La figure 4.10 présente l'évolution du coefficient de frottement et de la REC en fonction du nombre de cycles ainsi que la cartographie 3D de ces deux paramètres respectifs. On peut noter qu'ils présentent de fortes variations au cours du temps. Ces variations peuvent être attribuées à la présence de film d'épaisseurs variables lors du glissement. Lorsque l'épaisseur du film est faible et que des contacts entre aspérités acier/acier existent le coefficient de frottement augmente et la REC chute tandis que dans les zones où le film déposé est épais le coefficient de frottement atteint sa valeur minimale et la REC sa valeur maximale. Ces résultats confirment ainsi l'inhomogénéité de la distribution d'épaisseur du film mise en évidence par analyse MEB et montre une probable variation de l'alimentation du contact par les nanoparticules de graphite exfolié au cours de l'essai. Ce phénomène d'alimentation variable de l'interface en particules peut être associé à l'agglomération / désagglomération périodique de particules dans l'interface produisant pendant les phases d'agglomération un filtrage du lubrifiant limitant le nombre de particules dans l'interface de glissement [73].

Ces processus peuvent probablement être minimisés en optimisant la concentration de nanoparticules dans le lubrifiant et en stabilisant leur dispersion.

L'optimisation de la concentration en nanoparticules sera abordée plus loin dans ce chapitre.

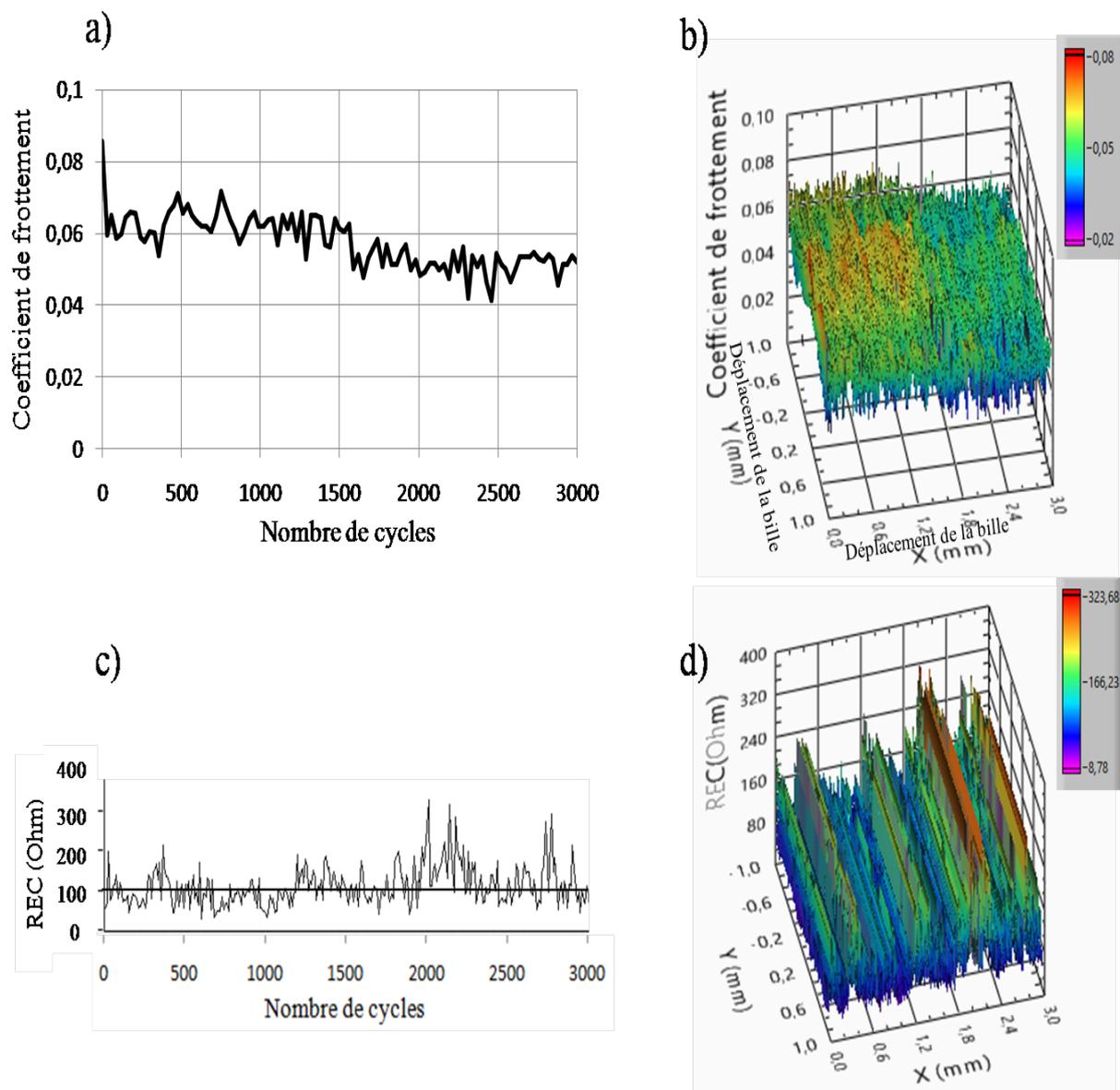


FIGURE 4.10 – a) et b) : Évolution du coefficient de frottement respectivement en fonction du nombre de cycles et de la position sur la surface du plan lors de l'essai de dépôt du film tribo-assisté de graphite exfolié. c) et d) Évolution de la REC respectivement en fonction du nombre de cycles et de la position sur la surface du plan lors de l'essai de dépôt du film tribo-assisté de graphite exfolié. Des fluctuations importantes du coefficient de frottement et de la REC peuvent être observées traduisant l'alimentation discontinue du contact.

4.3.2 Analyses topographiques du dépôt.

Afin d'évaluer l'épaisseur et l'état de surface du film de graphite exfolié, des analyses topographiques ont été réalisées en utilisant la sonde optique du rugosimètre (Altisurf500). Les images topographiques enregistrées sont présentées sur le figure 4.11. La cartographie 3D (figure 4.11.a) confirme la structure en îlots du film avec une répar-

tition non homogène de l'épaisseur. Une épaisseur moyenne de $0.4 \mu\text{m}$ est révélée par le profil topographique (figure 4.11.c). Le profil de rugosité de la surface du film (figure 4.11.d), enregistré le long de la ligne en pointillé rouge, permet d'extraire les paramètres caractéristiques de l'état de surface du film : $R_a = 10 \text{ nm}$ et $R_q = 14 \text{ nm}$. La surface du film déposé est donc très lisse par rapport à la surface initiale du plan ($R_a = 90 \text{ nm}$ et $R_q = 120 \text{ nm}$)

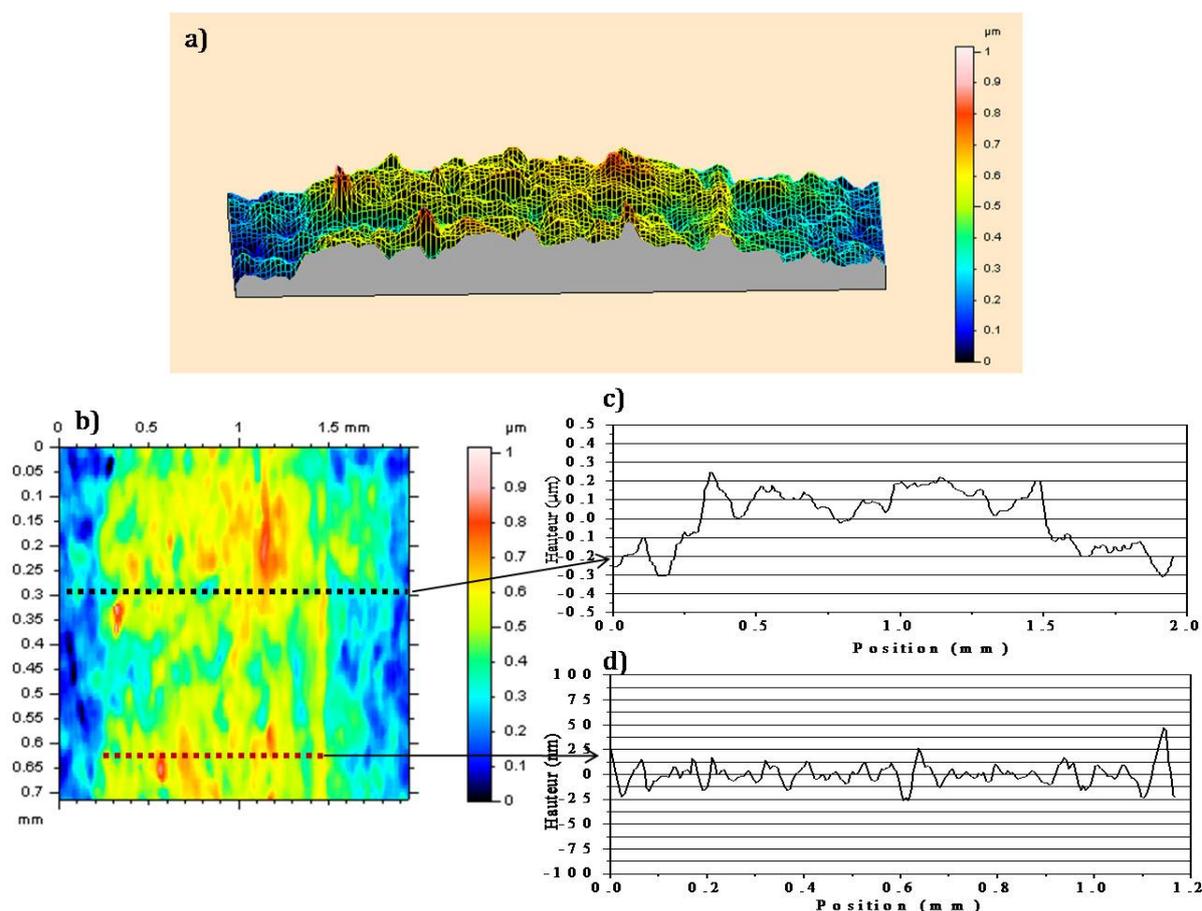


FIGURE 4.11 – a) : Cartographie 3D de la surface du film montrant des îlots d'épaisseur différente. b) : Cartographie 2D de la surface du film. c) : Profil topographique enregistré le long de la ligne noire en pointillé sur film révélant une épaisseur moyenne $0.4 \mu\text{m}$. c) : Profil de rugosité du film seul enregistré le long de la ligne rouge permettant d'extraire les paramètres caractéristiques : $R_a = 10 \text{ nm}$ et $R_q = 14 \text{ nm}$.

4.3.3 Caractérisation de la microstructure du film de graphite par spectroscopie Raman.

La spectrométrie Raman est une technique largement utilisée pour caractériser le niveau d'organisation des matériaux carbonés. Nous avons utilisé cette technique pour évaluer l'étalement spatial dans le plan (a, b) des domaines cristallisés du film tribo-assisté de graphite exfolié. La relation publiée par Cancado et al en 2006 (cf. relation 3.7) a été utilisée pour effectuer les calculs. La figure 4.12 présente un échantillon de quelques spectres acquis sur le film et l'évolution du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ des spectres Raman ainsi que

l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la position d'analyse sur le film.

Le rapport des intensités des bandes Raman enregistrées sur différentes zones du film vaut en moyenne 2,3, ce qui signifie que la bande D, caractéristique du désordre structural du matériau, est deux fois plus intense que la bande G, traduisant ainsi une désorganisation structurale des feuillets de graphène au cours du dépôt. Les domaines organisés atteints une taille moyenne de 8 nm, inférieure à la taille moyenne des cristallites des particules de la poudre de départ (130 nm), confirmant la désorganisation des particules au cours du dépôt. Cette réduction de la taille des domaines organisés dans le film, résulte du cisaillement subi par les particules lors de leur passage dans l'interface de glissement. On peut noter que les zones présentant les domaines organisés de plus grande expansion spatiale correspondent aux zones de plus fortes épaisseur de film donc ayant subi les plus faibles taux de cisaillement ($\gamma = \frac{v}{e}$).

La cinétique de ces transformations structurales seront abordées en détails au chapitre 5 par une étude in situ par spectrométrie Raman.

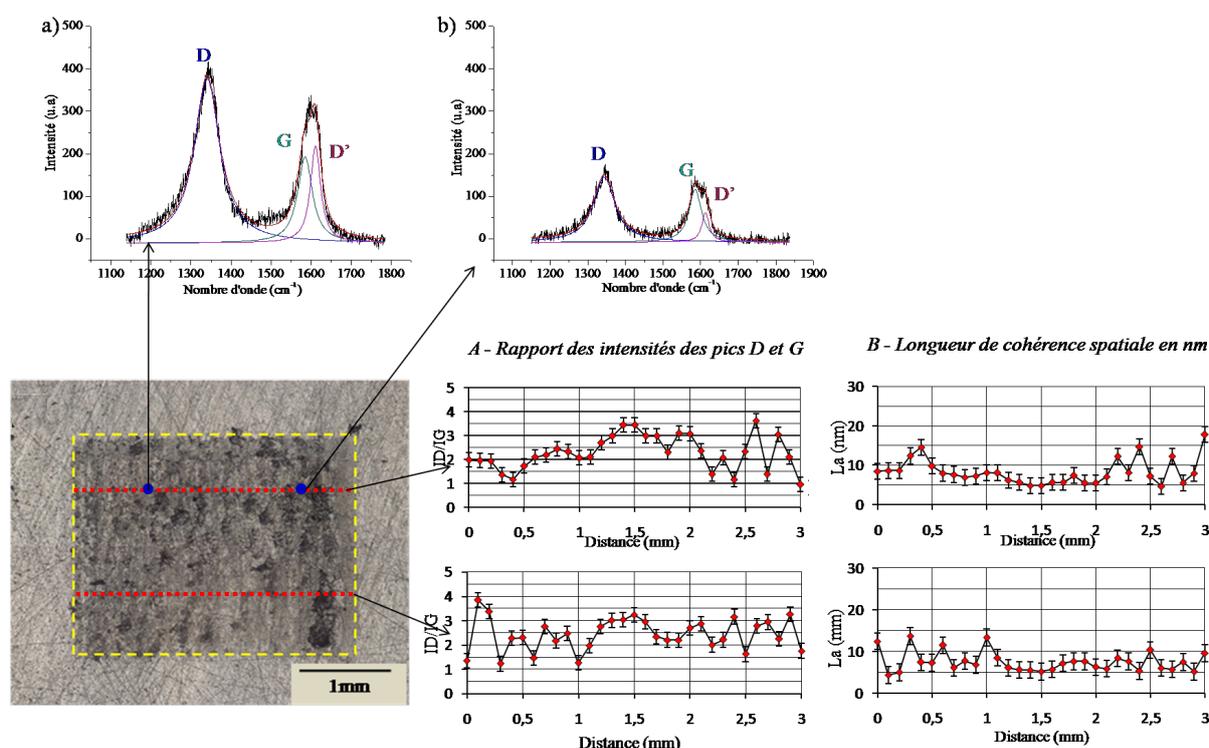


FIGURE 4.12 – a), b) : Deux spectres Raman typiques correspondant au point d'analyses bleus sur le film montrant la bande D très intense par rapport à la bande G ainsi que la présence de la bande D'. A et B sont respectivement l'évolution du rapport des intensités des pics D et G du graphite et l'évolution de la taille des domaines cristallisés en fonction de la position d'analyse associée aux lignes pointillées rouges sur le film. La taille moyenne des domaines cristallisés est de 8 nm inférieure à celle des particules initiales (130 nm) traduisant la désorganisation structurale des particules au cours du dépôt.

4.3.4 Propriétés tribologiques intrinsèques du film tribo-assisté de graphite exfolié.

Les dépôts étant placés sous vide après rinçage, leurs propriétés tribologiques intrinsèques (film seul) sont évaluées par une série de tests de frottement. Les tests ont été réalisés à sec, à la température ambiante (25 °C) et dans des conditions de sollicitations très sévères :

- Charge normale de 10 Newton, conduisant à une pression maximale de 1 GPa.
- Vitesse de glissement de la bille de 3.2 mm/s.

Le protocole utilisé pour cette étude consiste à mesurer d'abord le coefficient de frottement du substrat (mesures de référence), ensuite évaluer les propriétés tribologiques du film tribo-assisté. Des traces de frottement d'une longueur de 1.6 mm ont été réalisées. Les tests s'arrêtent lorsque le coefficient de frottement se rapproche de la valeur du coefficient de frottement du substrat (acier/acier).

4.3.4.1 Mesures de référence.

Les résultats des tests de frottement réalisés sur le substrat (acier 100Cr6) sont présentés sur la figure 4.13. Le coefficient de frottement de l'acier, mesuré au début du frottement, est de $0,60 \pm 0,05$. La zone stabilisée de la courbe de frottement correspond à la formation de l'oxyde de fer dans le contact tribologique au cours du glissement.

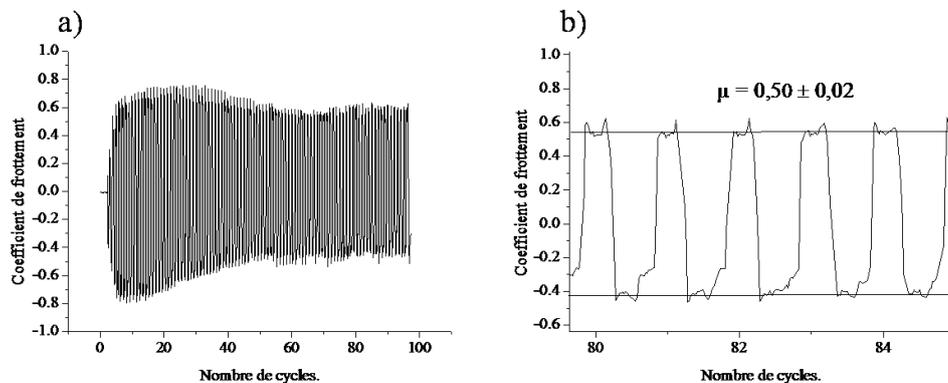


FIGURE 4.13 – a) : Évolution du coefficient de frottement de l'acier 100Cr6 en fonction du nombre de cycles ($\mu = 0,6 \pm 0,05$). b) : Agrandissement de la courbe de frottement autour du 82^{ème} cycle.

4.3.4.2 Frottement et durabilité du film tribo-assisté de graphite exfolié.

Deux traces de frottement ont été effectuées sur le film dans les conditions expérimentales citées précédemment. La figure 4.14 présente l'évolution en fonction du nombre de cycles du coefficient de frottement correspondant enregistré au cours du frottement et une micrographie photonique en champ clair de deux traces de frottement effectuées sur le film de graphite exfolié.

Sur l'ensemble des tests effectués, l'évolution du coefficient de frottement ne présente pas de période d'induction ; le coefficient de frottement est stable dès le début du frottement. Il est $\mu \leq 0.07$ et se maintient jusqu'à 600 cycles pour la première trace et 650 cycles pour la deuxième trace. L'absence de la période d'induction au cours du frottement signifie que le film est tribo-actif avec des performances optimales dès le début du frottement.

La durabilité du film (durée de vie) est définie comme le nombre de cycles de fonctionnement avant sa détérioration qui se traduit par une augmentation drastique du coefficient de frottement proche de la valeur acier/acier (coefficient du substrat). $\mu = 0,1$ a été choisi comme valeur seuil pour évaluer la durabilité des films, car les expériences ont montré qu'au delà de cette valeur les films se dégradent très vite.

Sur l'ensemble des tests effectués, la durabilité du film tribo-assisté de graphite exfolié est de 650 cycles en moyenne.

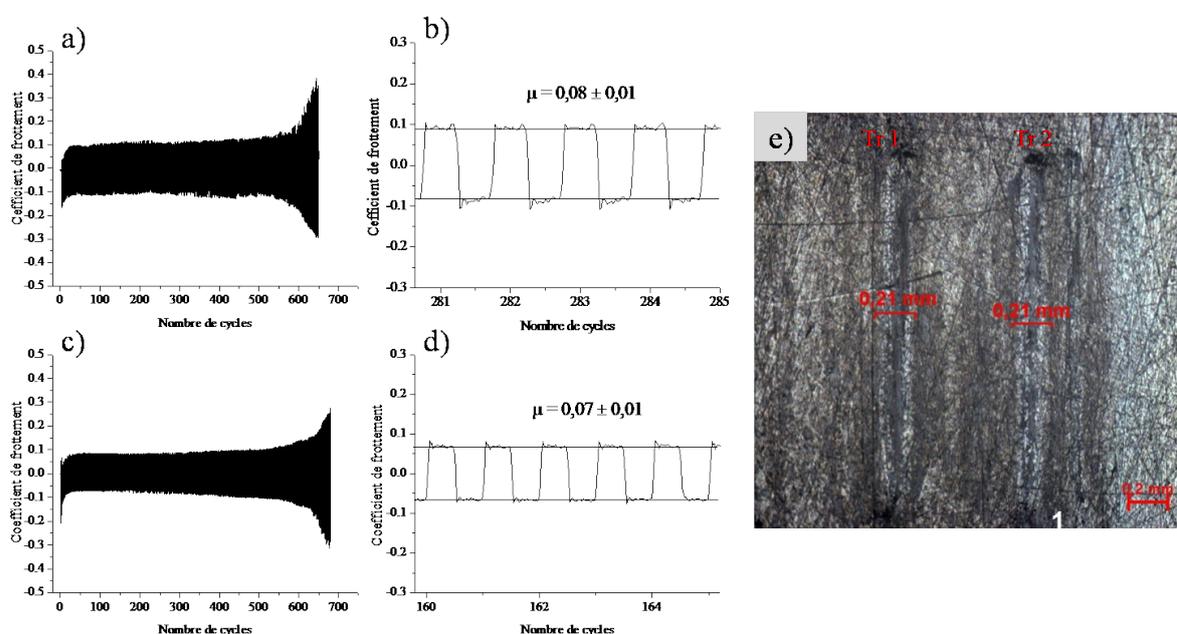


FIGURE 4.14 – a), b) : Évolution en fonction du nombre de cycles du coefficient de frottement correspondant à la 1^{ère} trace de frottement : $\mu = 0,08 \pm 0,01$ et la durabilité est de 600 cycles. c), d) : Évolution en fonction du nombre de cycles du coefficient de frottement correspondant à la 2^{ème} trace de frottement : $\mu = 0,07 \pm 0,01$ et la durabilité est de 650 cycles. e) : Micrographie photonique en champ clair des traces de frottement.

4.3.4.3 Transférabilité du film tribo-assisté de graphite exfolié.

Dans le but d'étudier les propriétés de transférabilité du film tribo-assisté de graphite exfolié, c'est à dire la possibilité de transférer au cours du fonctionnement par l'intermédiaire de la bille des particules d'une zone couverte à une zone neuve ou pauvre en particules, nous avons été amenés à réaliser des tests de frottement en chevauchement sur le film et la partie vierge du substrat (le plan). Une représentation schématique du protocole utilisé pour ces tests est donnée sur la figure 4.15.

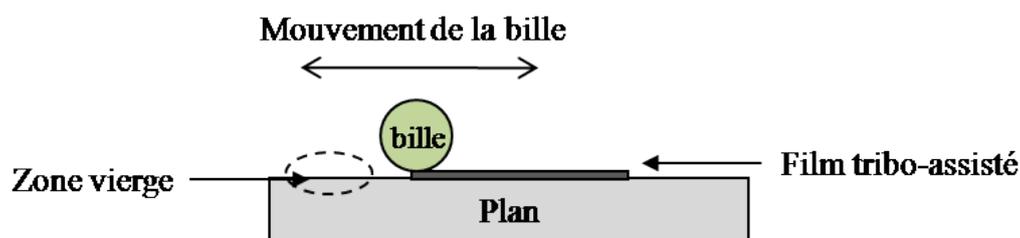


FIGURE 4.15 – Schéma descriptif du protocole des tests de transférabilité

Le frotteur se déplace en partie sur le film et sur la zone vierge du plan. Les tests ont été effectués suivant deux directions : dans le sens du balayage lors du dépôt du film et dans le sens perpendiculaire au sens du balayage de traitement. Ceci permettra de voir si la direction du glissement lors du dépôt influence sur la transférabilité et les propriétés tribologiques du film.

La figure 4.16 présente les coefficients de frottement enregistrés au cours du frottement ainsi que deux micrographies photoniques en champ clair correspondant aux deux traces de frottement. Les deux zones sont délimitées par la ligne jaune en pointillé.

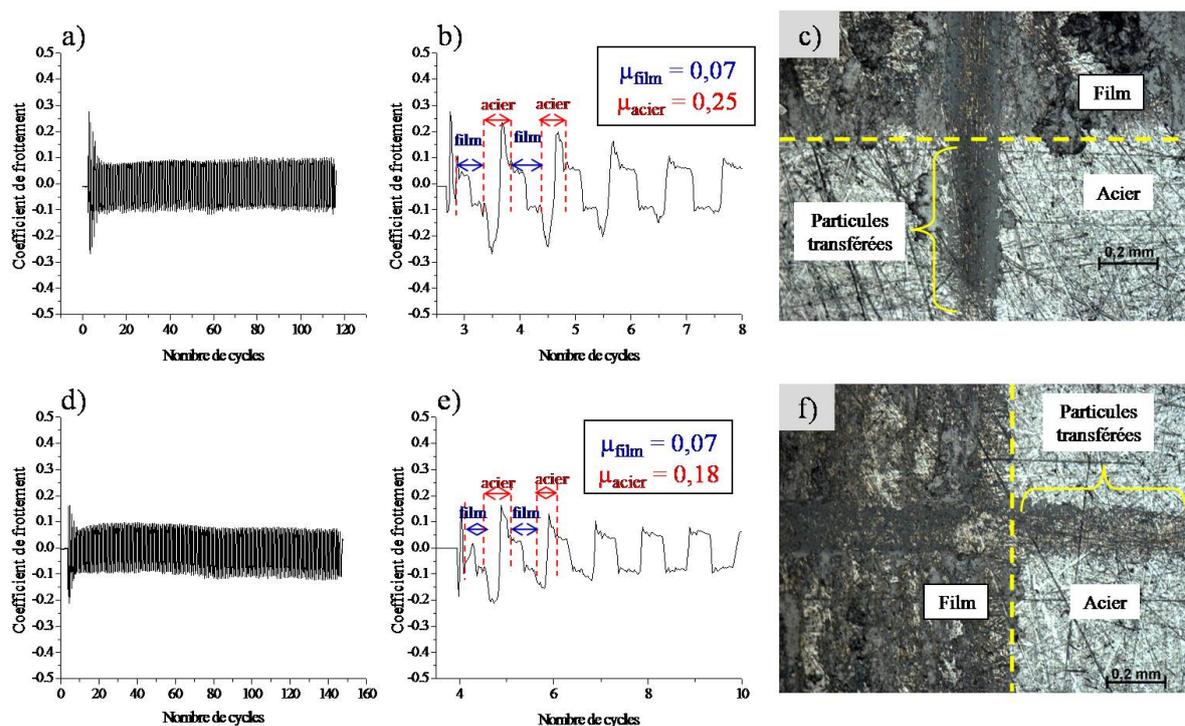


FIGURE 4.16 – a) et d) : Évolution en fonction du nombre de cycles du coefficient de frottement correspondant respectivement à la trace parallèle et perpendiculaire à la direction d'application du film. b) et e) : Évolution en fonction du nombre de cycles du coefficient de frottement en début de frottement montrant que le transfert des particules a commencé dès les premiers cycles de frottement sur les deux traces. c) et f) : Images photoniques en champ clair des traces de frottements respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction d'application du film montrant les particules du film transférées sur la partie vierge du plan.

Les observations montrent sur les deux traces le transfert de film vers la zone vierge du substrat. L'agrandissement de la courbe de frottement au début de l'expérience

(figures 4.16.b et 4.16.e) montrent que la valeur de départ du coefficient de frottement est de 0,07, ce qui signifie que le frottement a débuté sur le film. Au passage à la zone vierge, une modification du signal est nettement visible indiquant une augmentation du coefficient de frottement à 0,25 sur la première trace et 0,18 sur la deuxième trace très éloigné du coefficient de frottement du contact acier/acier (0,6). Ceci met en évidence la présence d'un agent réducteur de frottement à l'interface bille - plan vierge dès le début du processus. Au fur et à mesure que le frottement se poursuit, la valeur du coefficient correspondant au passage de la bille sur la partie préalablement vierge du plan diminue pour atteindre 0,07 après une dizaine de cycles.

Ces résultats montrent les performances tribologiques du film tribo-assisté de graphite exfolié en permettant, par l'intermédiaire de la bille, le transfert de particules d'une zone couverte vers une zone vierge ou pauvre en particules. Sous les conditions physiques très sévères régnant dans le contact, le transfert a commencé dès le début du frottement. De plus, l'absence de différences significatives entre les résultats obtenus lorsque le déplacement de la bille est parallèle ou perpendiculaire à la direction du dépôt montre que le processus de transfert ne dépend pas de la direction d'application du film. Ces résultats mettent en évidence le potentiel auto-réparateur du film au cours de son fonctionnement.

Niveau d'organisation du film transféré.

La figure 4.17 présente une étude analytique par spectrométrie Raman du niveau d'organisation des particules transférées sur la partie vierge comparé à celles qui sont restées coté dépôt. Les résultats montrent que les particules ont le même niveau de désorganisation. La taille moyenne des cristallites est de 6 nm des deux cotés de la trace, que le frottement ait lieu parallèlement ou perpendiculairement à la direction d'application du film.

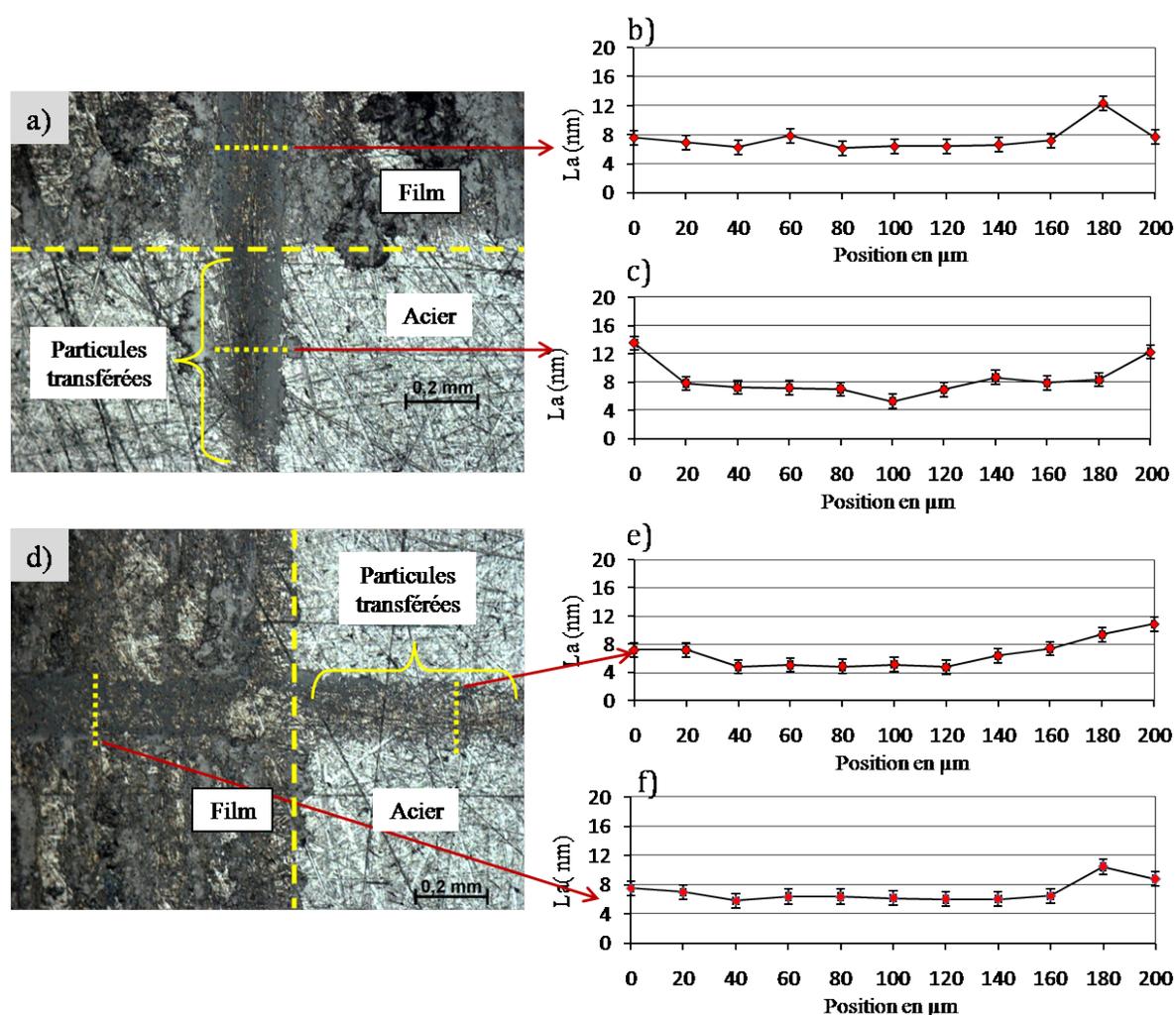


FIGURE 4.17 – a) et d) : Micrographie photonique en champ clair montrant les particules transférées sur la surface vierge dans les deux sens du frottement. b), c), e) et f) : Évolution de la taille des domaines cristallins du film associée aux enregistrements le long des lignes pointillées jaunes sur les images. La taille moyenne des domaines cristallisés est de 6 nm.

4.3.5 Étude micro-analytique du film tribo-assisté de graphite exfolié par microscopie électronique en transmission.

Afin d'étudier la morphologie, la structure et la composition chimique du film de graphite exfolié déposé par méthode tribo-assistée, nous avons réalisé une étude par microscopie électronique en transmission. La morphologie et l'orientation des zones organisées ont été analysées par imagerie champ clair (BF). La structure a été caractérisée par diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) et imagerie haute résolution (HREM) et la composition chimique a été étudiée par spectroscopie de pertes d'énergie en électrons transmis (EELS).

4.3.5.1 Préparation des échantillons.

La technique utilisée pour préparer les échantillons pour les investigations en microscopie électronique en transmission est la méthode de réplique extractive décrite ci dessous.

4.3.5.2 Description de la méthode de réplique extractive.

Une goutte (50 μ l) d'une solution à 2% de collodion dans de l'acétate d'isoamyle est déposée sur la surface recouverte du film tribo-assisté. Après évaporation du solvant, la couche de collodion solide est arrachée de la surface à l'aide d'une pointe d'acier inoxydable. La couche de collodion se détache en ramenant avec elle tout ou une partie du film déposé sur la surface (réplique extractive). La réplique est ensuite déposée sur un film de carbone à trou supporté par une grille de support en cuivre (600 mech) de 3 mm de diamètre. La grille est déposée sur du papier filtre et ce dernier est imprégné d'acétate d'isoamyle jusqu'à extraction complète du collodion. Les particules du film tribo-assisté, n'étant pas soluble dans le solvant, restent collées sur le film de carbone à trous.

La figure 4.18 présente un schéma descriptif des différentes étapes de cette technique.

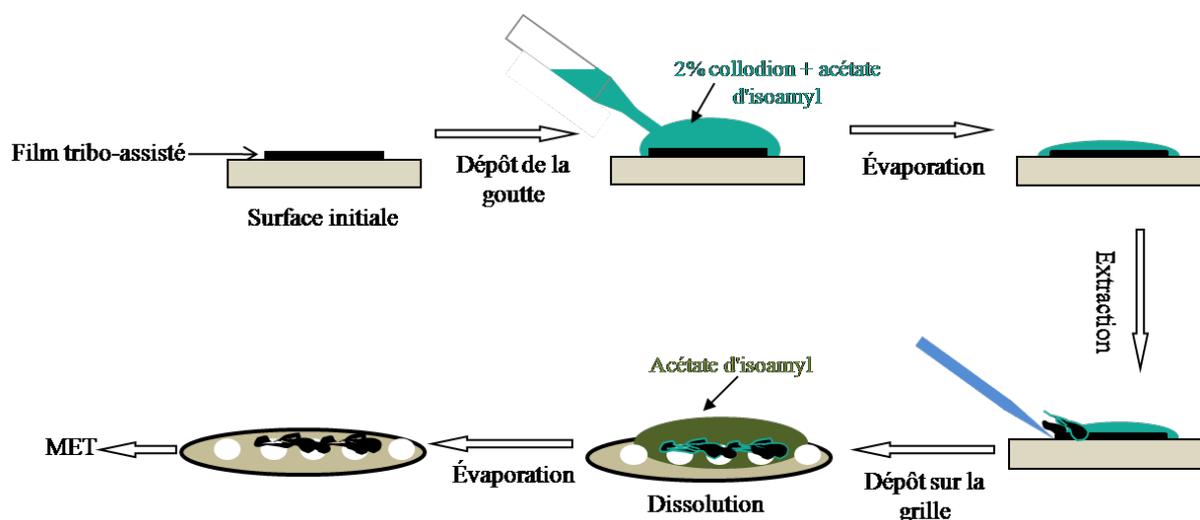


FIGURE 4.18 – Schéma descriptif des différentes étapes de la technique de préparation des échantillons de films tribo-assistés pour analyse au microscope électronique en transmission.

4.3.5.3 Analyses de la microstructure du film de graphite exfolié.

Afin de déterminer la microstructure du film, des investigations ont été effectuées par diffraction électronique en Aire Sélectionnée (SAED). La figure 4.19 présente une image en champ clair acquise sur des fragments du film (figure 4.19.a), un cliché de diffraction (figure 4.19.c) réalisée sur la zone sélectionnée de l'image (figure 4.19.b) ainsi qu'un profil d'intensité enregistré le long du diagramme de diffraction (figure 4.19.d).

Le diagramme de diffraction électronique est constitué principalement d'anneaux de Debye Scherrer mettant en évidence la structure polycristalline du film. Trois principaux anneaux sont indexés : le premier correspond aux distances inter réticulaires entre les plans (002), le deuxième et le troisième correspondent respectivement aux familles de plan (101) et (110). Le profil d'intensité des anneaux extrait le long d'un rayon du diagramme montre une faible intensité de la réflexion (002) par rapport aux réflexions (101) et (110). Compte tenu de la méthode de réplique extractive utilisée pour l'extraction du film de la surface qui conserve l'orientation du film lors du dépôt de l'échantillon sur la grille, on peut en déduire que les feuillets des particules constituant le film sont majoritairement parallèles à la surface du plan donc orientées parallèlement au plan de glissement.

L'image Haute Résolution (HREM) présentée sur la figure 4.20.b a été acquise sur l'extrémité recourbée de la particule sur la figure 4.20.a. On visualise les feuillets de graphène, parallèle ici au faisceau incident, par l'alternance de lignes noires et blanches séparées par une distance de 3,4 Å correspondant à la famille des plans réticulaires (002).

Le cliché HREM 4.20.c a été acquis sur une partie de la particule parallèle au support (perpendiculaire au faisceau incident). On peut noter la présence de réseau de points et de lignes. La transformée de Fourier réalisée sur la zone encerclée en blanc, présentée sur la figure 4.20.d, caractérise un empilement hexagonal. Le cliché de la figure 4.20.e obtenu par application d'un masque sélectionnant les spots brillants (figure 4.20.d) et la transformée de Fourier inverse, montrent clairement l'empilement hexagonal des colonnes atomiques selon les plans (a, b).

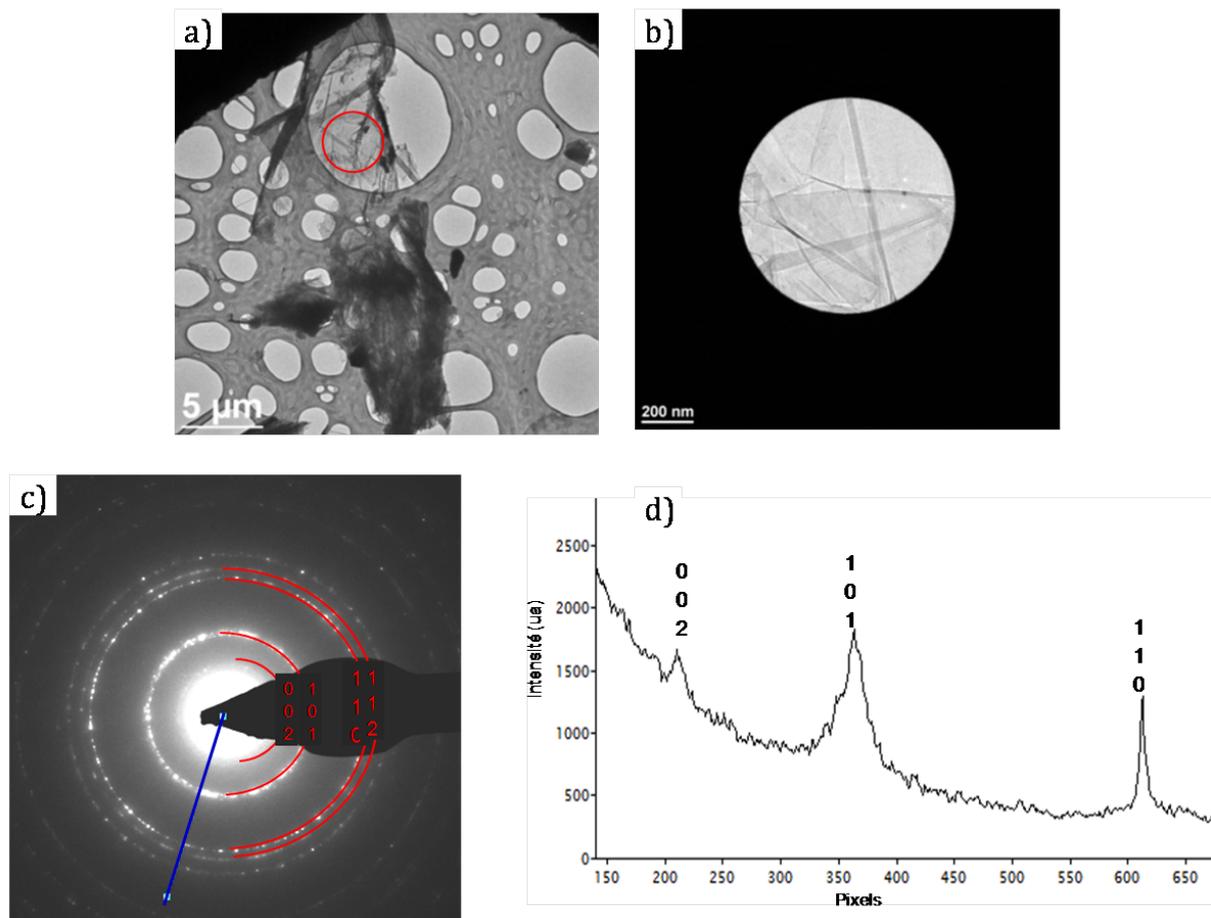


FIGURE 4.19 – a) : Image en champ clair d'un fragment de film. b) : Zone de diffraction sélectionnée (SAED). c) : Cliché de diffraction électronique constituée d'anneaux de Debye Scherrer mettant en évidence la structure polycristalline du film. d) : Profil d'intensité extrait le long d'un rayon du diagramme de diffraction montrant une faible intensité de la réflexion (002) comparée à celle des plans (101) et (110) mettant en évidence l'orientation préférentielle des particules avec leurs feuillets de graphène parallèles aux surfaces des pièces frottantes; donc parallèle au plan de glissement.

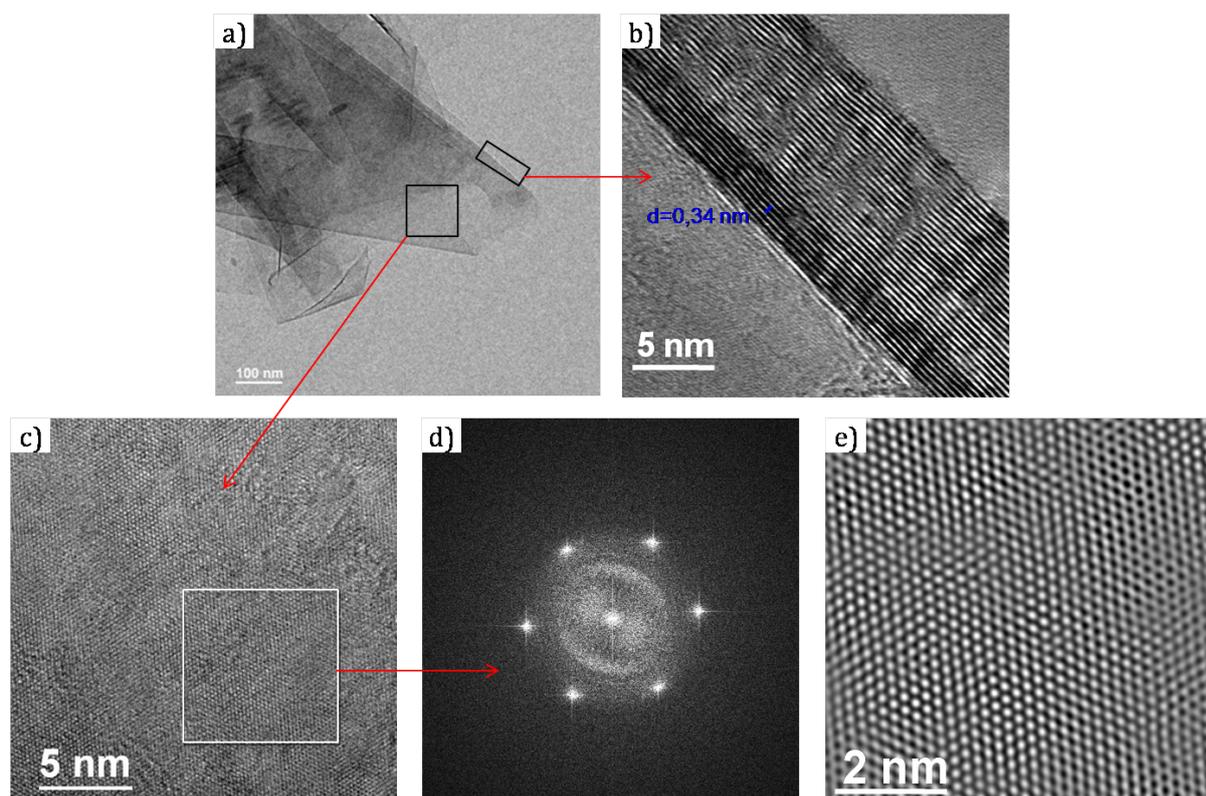


FIGURE 4.20 – a) : Image en champ clair d'une zone mince du film. b) : Image en haute résolution de l'extrémité recourbée d'une particule permettant de visualiser les feuillets de graphènes (alternance de lignes noires et blanches) qui sont perpendiculaires au faisceau. c) : Image haute résolution de la zone encadrée sur le fragment du film montrant un réseau de points et de lignes. d) : FFT correspondant à la zone encerclée en blanc de l'image en haute résolution révélant un empilement hexagonal. e) : Image filtrée après l'application de masques sur les taches de diffraction correspondant aux réflexions principales montrant les colonnes atomiques selon les plans (a, b).

4.3.5.4 Analyses chimiques du film tribo-assisté de graphite exfolié.

Les dépôts étant réalisés dans l'air, la possibilité d'insertion d'oxygène dans le film déposé par méthode tribo-assistée ainsi que la nature des liaisons et de l'organisation des atomes de carbone ont été étudiées par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons transmis. Les analyses sont effectuées sur une partie très mince du film située dans un trou du support de carbone et les résultats sont présentés sur la figure 4.21.

De nombreux travaux ont montré que les structures fines présentes au seuil K du carbone peuvent être interprétées comme des transitions électroniques dipolaires permises entre des niveaux 1s du carbone et des niveaux antiliants de type σ^* ou π^* [74, 75, 76, 77, 78]. La figure 4.21.a présente les structures fines correspondant au seuil K du carbone enregistrées sur quatre composés standards : le carbone amorphe, le graphite, le diamant et le carbonate de calcium (CaCO_3). Les transitions dipolaires sont indexées et correspondent à l'existence dans les composés des liaisons covalentes de type C-C, C=C, C-O, C=O. Les énergies relatives à ces transitions sont rassemblées dans le tableau 4.4.

Transitions électroniques	Pertes d'énergie (eV)	Composé de référence
$1s \rightarrow \pi^*$ [C = C]	284	Graphite
$1s \rightarrow \sigma^*$ [C - C]	291	Graphite
$1s \rightarrow \pi^*$ [C = O]	288	CaCO ₃
$1s \rightarrow \sigma^*$ [C - O]	299	CaCO ₃

TABLE 4.4 – Transitions électroniques et pertes d'énergies enregistrées sur les composés standards (le carbone amorphe, le graphite, le diamant et le carbonate de calcium).

Deux spectres typiques acquis sur le film dans les gammes de pertes d'énergie 260 - 400 eV et 510 - 710 eV sont présentés sur la figure 4.21.

On peut d'abord noter, dans la gamme 510 - 710 eV (figure 4.21.c), l'absence de signal correspondant au seuil K de l'oxygène, normalement situé vers 532 eV. Ce résultat démontre l'absence d'oxygène dans le film tribo-assisté de graphite exfolié.

Le seuil K du carbone (figure 4.21.b) situé à 284 eV montre les structures fines correspondant aux transitions $1s \rightarrow \sigma^*$ et $1s \rightarrow \pi^*$ caractéristiques de la présence de liaison carbone/carbone simples et doubles que l'on retrouve dans le graphite. La faible intensité de la transition $1s \rightarrow \pi^*$ confirme l'orientation des particules avec leurs plans de graphène perpendiculaire au faisceau d'électrons incidents.

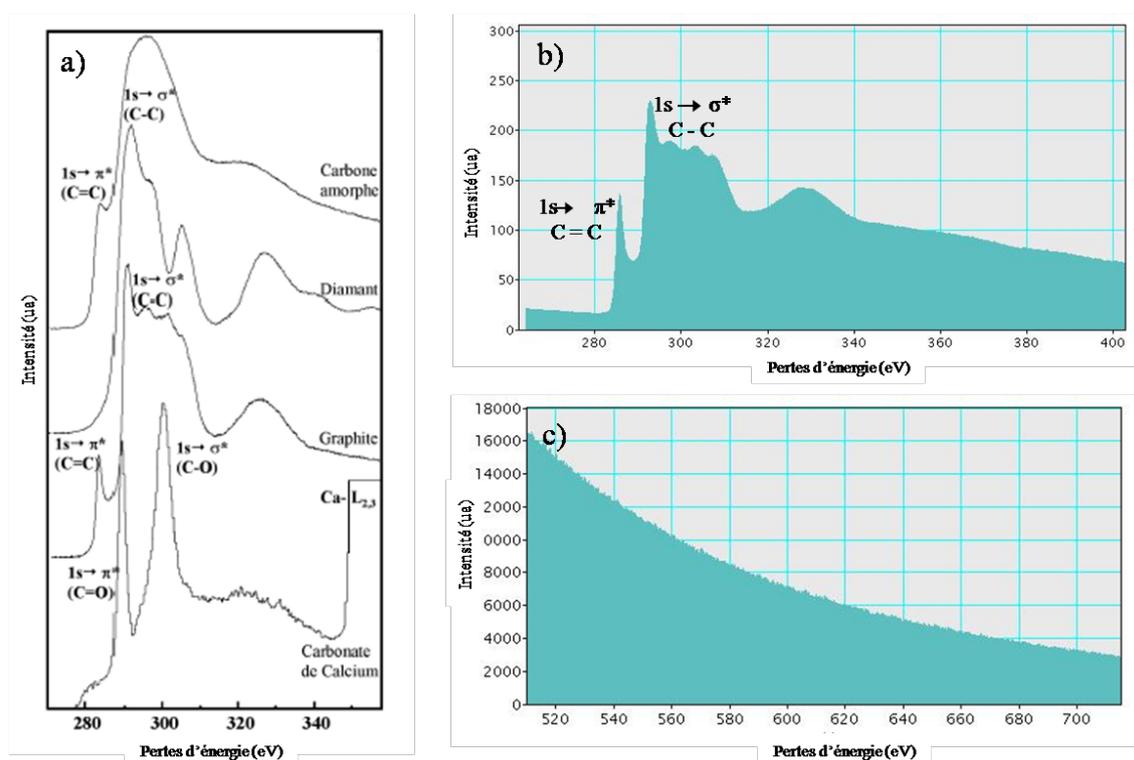


FIGURE 4.21 – a) : Spectres de pertes d'énergie des composés carbonés de référence. b) et c) : Spectres de pertes d'énergie enregistrés sur le film de graphite correspondant respectivement au seuil K du graphite et au seuil K de l'oxygène (532 eV). L'oxygène est absent dans la composition du film qui est constitué uniquement d'atomes de carbone.

Conclusion.

Au cours de cette partie, nous avons effectué les premiers essais de dépôts de film par méthode tribo-assistée à l'aide des nanoparticules de graphite exfolié. Les films obtenus présentent une distribution d'épaisseur inhomogène, les zones épaisses étant constituées d'agrégats compacts de nanoparticules de graphite exfolié d'épaisseur moyenne de 0,4 μm réparti sous forme d'îlots sur la surface du substrat. La surface du film déposé présente une rugosité caractéristique de : $R_a = 10 \text{ nm}$ et $R_q = 14 \text{ nm}$ très inférieure à celle du substrat initial ($R_a = 135 \text{ nm}$ et $R_q = 163 \text{ nm}$).

La spectrométrie Raman a mis en évidence le niveau de désorganisation structurale du film qui est constitué d'un ensemble de domaine cristallisés avec une extension spatiale dans le plan (a, b), plan des feuillets de graphène, de l'ordre de 8 nm très inférieure à la taille des cristallites des particules de départ (130 nm). Cela traduit une modification de structure des particules au cours du dépôt ; une amorphisation ou une désorientation des feuillets de graphène les uns par rapport aux autres résultant des forts taux de cisaillement subis lors du glissement.

Le film est constitué uniquement d'atomes de carbone et les particules sont majoritairement orientées avec leurs feuillets de graphène parallèles à la direction du glissement.

Les tests de frottement effectués dans des conditions sévères montrent que le film est tribologiquement performant. Il présente un faible coefficient de frottement ($\mu \leq 0.07$) optimale dès le début du frottement, une durée de vie (durabilité) de 650 cycles et un potentiel auto-réparateur. Toutefois, ces performances peuvent être améliorée, et la suite du chapitre sera consacrée à la détermination des conditions de dépôt qui donneraient un film tribo-assisté de graphite exfolié de performances tribologiques meilleures.

4.4 Détermination des conditions optimales de dépôt.

4.4.1 Influence de la concentration de la dispersion sur la structure et les propriétés tribologiques du film.

Nous avons vu précédemment que le film tribo-assisté de graphite exfolié avait une structure en îlot avec une répartition non homogène de l'épaisseur sur la surface et que cette structure résulte de l'alimentation discontinue du contact au cours du dépôt qui est probablement liée à la concentration de la dispersion des particules de graphite dans le dodécane. On comprend bien que les performances tribologiques du film sont reliées à la répartition de son épaisseur sur la surface.

Afin de déterminer la concentration qui conduirait à un dépôt de propriétés tribologiques optimales, des films ont été déposés en utilisant des dispersions de 1%, 2%,

3%, 4%, 5% et 7 % de concentration massique. La figure 4.22 présente une photographie de ces dispersions.

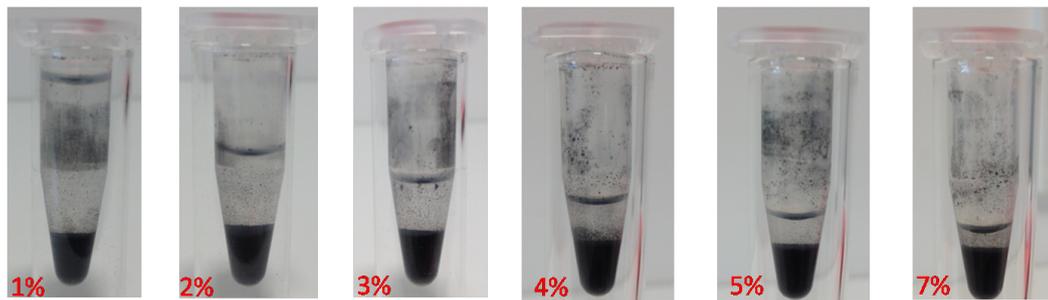


FIGURE 4.22 – Photographie des dispersions de graphite exfolié dans du dodécane à différentes concentrations en masse.

Les dépôts ont été élaborés dans les mêmes conditions expérimentales définies précédemment. Les plans, les billes ont subi les mêmes préparations et tous les films ont été soigneusement rincés et séchés sous vide.

La figure 4.23 présente des micrographies photoniques en champ clair des différents films déposés après rinçage et séchage.

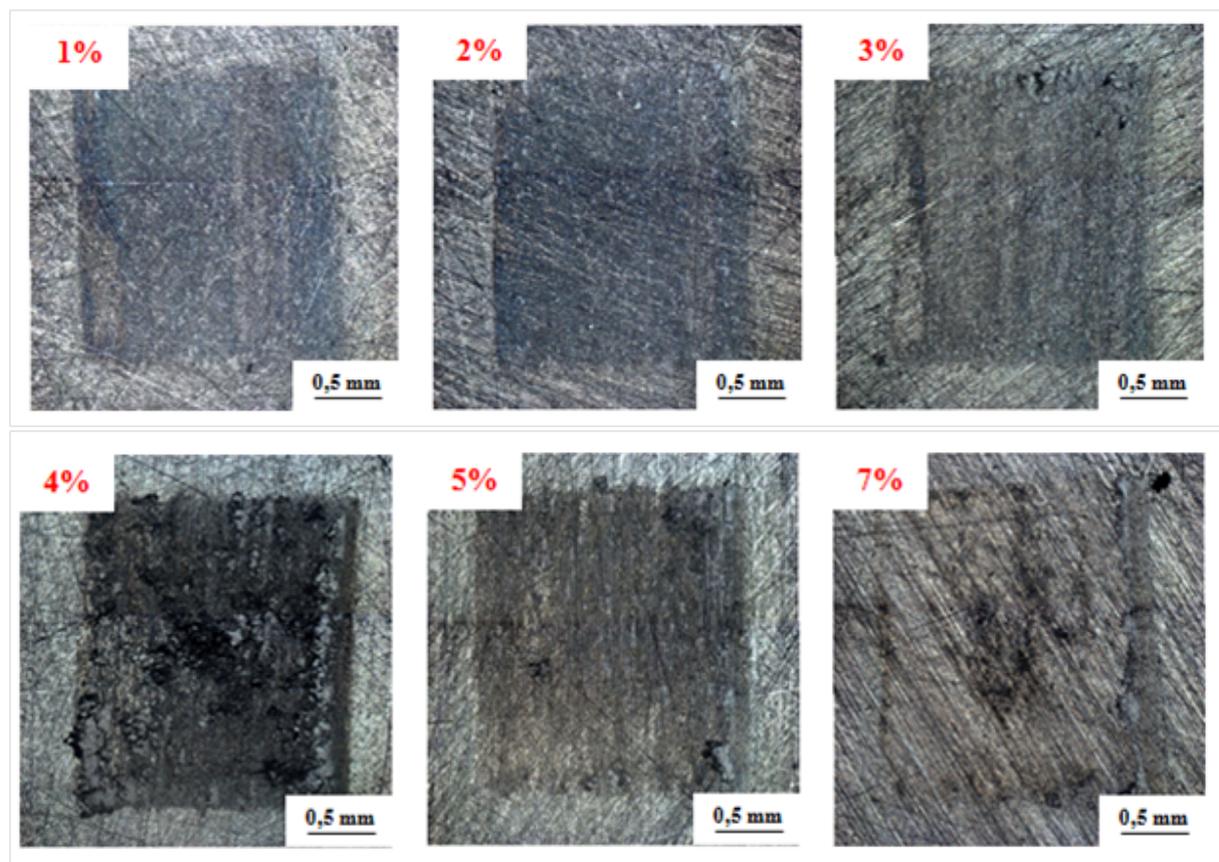


FIGURE 4.23 – Micrographies photoniques en champ clair des différents films tribo-assistés de graphite exfolié déposés à l'aide des dispersions de 1%, 2%, 3%, 4%, 5% et 7% en masse de graphite exfolié dans du dodécane.

Des différences significatives de taux de recouvrement des surfaces par les films

peuvent être remarquées à partir des nuances de gris observées entre les différents films. On peut noter qu'au fur et à mesure que la concentration de la dispersion augmente, le taux d'occupation de la surface et l'épaisseur du film augmente et l'optimum est atteint à 4 %. Le dépôt à 7% présente uniquement quelques fragments de films.

On peut noter dans la gamme de concentration de 1 % à 4 % une augmentation linéaire de l'épaisseur du film avec la concentration, traduisant ainsi une amélioration de l'alimentation du contact au fur et à mesure que la concentration augmente. Au delà de 4 %, l'épaisseur du film chute et à 7 % il n'y a que quelques fragments de film sur la surface du plan. Cette diminution de l'épaisseur du film au delà de la concentration de 4 % s'explique par le fait qu'à partir de cette concentration les particules commencent à s'agglomérer autour du contact dans la zone faible pression, créant un effet de portance/filtrage au cours du glissement. Ceci a pour effet de faire chuter la pression au centre du contact d'une part et d'autre part de diminuer la mobilité des particules à passer dans le contact. Dans ces conditions, un film épais et peu adhérent se forme dans le contact (concentration de 4 %), et lorsque la concentration augmente, entraînant avec elle une amplification de l'effet de portance, la pression au centre du contact est insuffisante pour accrocher les particules dans les interstices de la surface. Par conséquent, seuls quelques fragments de films arrivent à s'accrocher sur la surface (exemple film à 7%).

Ces phénomènes de filtrage et de portance peuvent être aussi mis en évidence par le diamètre des cicatrices d'usure des billes utilisées pour les dépôts et les coefficients de frottement enregistrés au cours du processus. La figure 4.24 présente des images photoniques en champ clair des cicatrices d'usure des différentes billes utilisées pour les dépôts ainsi que les coefficients de frottement enregistrés au cours du processus. Le coefficient de frottement est de $0,11 \pm 0,01$ pour les dispersions de 1 % à 3 % et il chute à $0,08 \pm 0,01$ pour la dispersion de 4 % puis à $0,06 \pm 0,01$ pour les dispersions de 5 % et 7 %. Ce qui confirme l'amplification du phénomène de portance avec la concentration. De plus, les cicatrices d'usure des billes utilisées sont plus importantes pour les dispersions de 1 % à 3 %, traduisant une usure plus importante qui résulte d'une pression de contact plus importante. On s'attend à ce que les films déposés à partir de ces dispersions soient plus adhérents.

Les valeurs du coefficient de frottement et du diamètre de la cicatrice d'usure des billes utilisées pour les différents dépôts sont rassemblés dans le tableau 4.5.

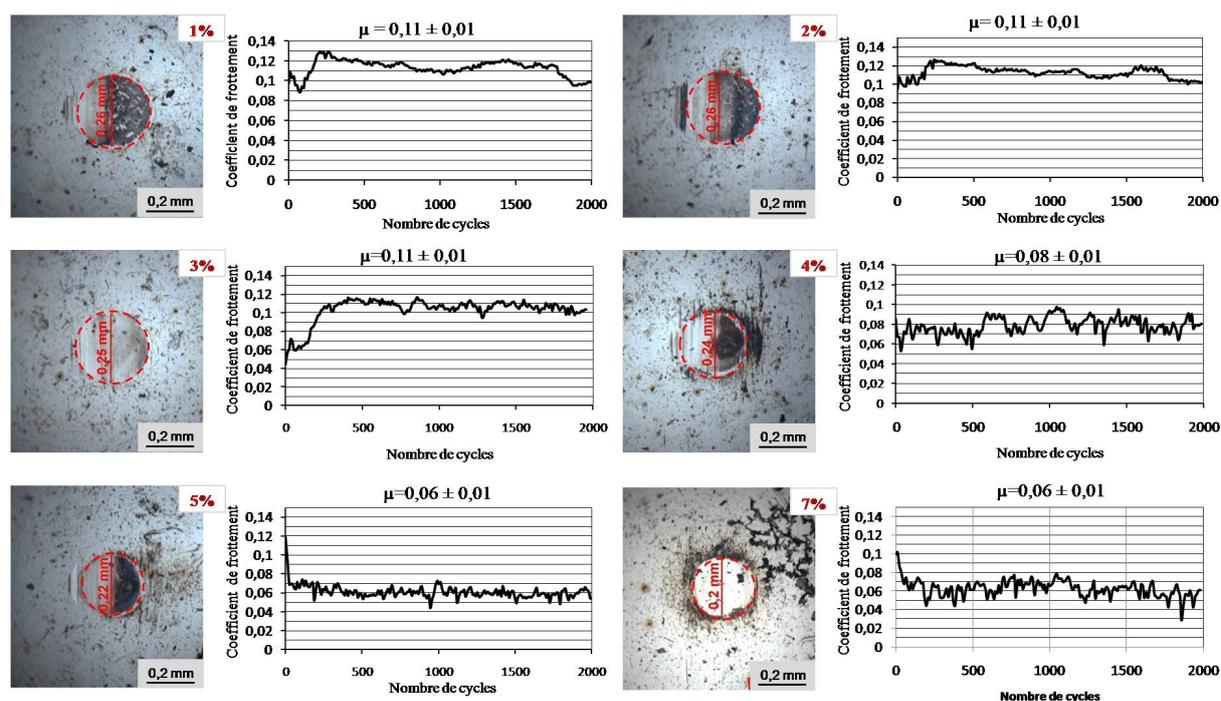


FIGURE 4.24 – Micrographies photoniques en champ clair de la cicatrice d’usure des billes utilisées pour les dépôts et évolution en fonction du nombre des cycles du coefficient de frottement enregistré au cours du processus de dépôt avec des dispersions de 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % et 7 %.

concentration de la dispersion (% massique)	Coefficient de frottement	diamètre de la cicatrice d’usure (mm)
1	0,11 ±0,01	0,26
2	0,11 ±0,01	0,26
3	0,11 ±0,01	0,26
4	0,08 ±0,01	0,24
5	0,06 ±0,01	0,22
7	0,06 ±0,01	0,20

TABLE 4.5 – Tableau récapitulatif des coefficients de frottement enregistrés au cours des dépôts ainsi que le diamètre de la cicatrice d’usure laissée sur les billes utilisées.

Dans la suite, les études porteront sur les films élaborés à 1%, 2%, 3%, 4%, et 5%, car le dépôt à 7% ne présente que quelques fragments de films.

4.4.1.1 Caractérisation de la microstructure des films par spectrométrie Raman.

Afin d’étudier et de comparer le niveau d’organisation des différents dépôts par spectrométrie Raman, des spectres ont été acquis suivant une ligne d’analyse (ligne rouge) sur chaque film. La figure 4.25 présente l’évolution de l’extension dans le plan (a, b) des domaines organisés (L_a) en fonction de la position d’analyse sur le film.

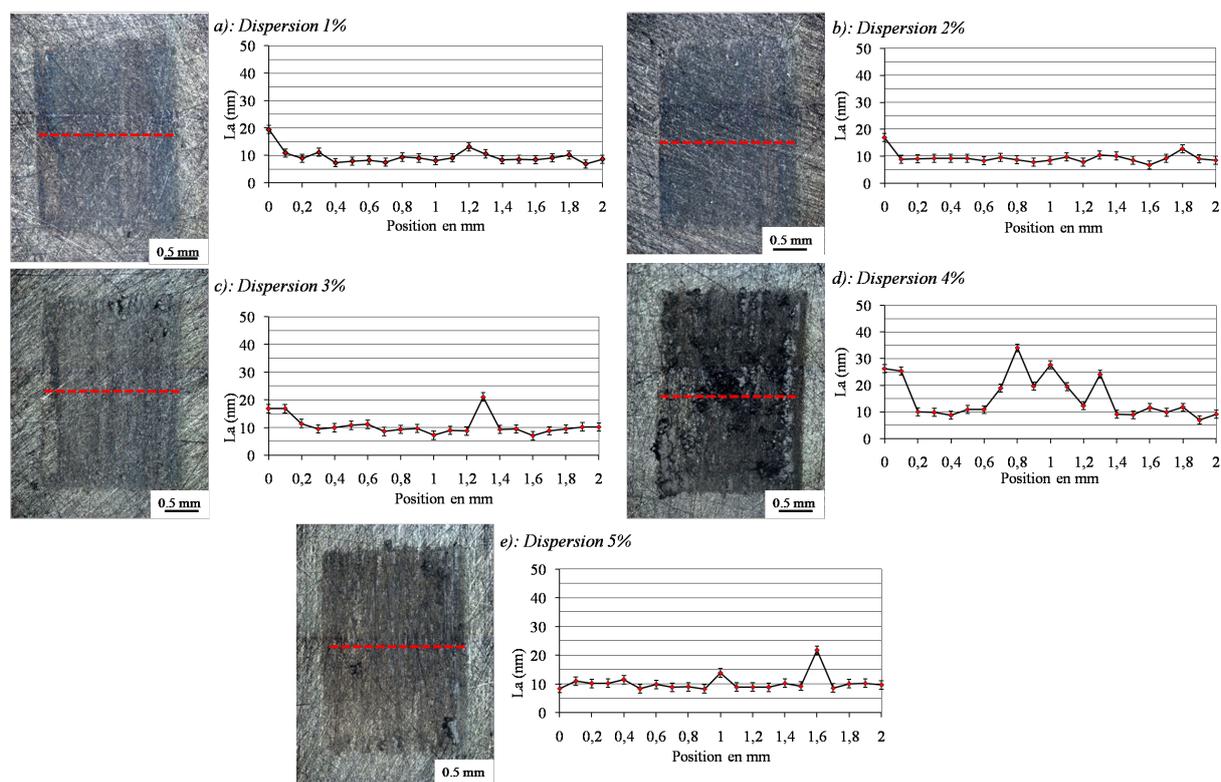


FIGURE 4.25 – Évolution de l'extension spatiale dans le plan (a, b) des domaines cristallisés le long de la ligne rouge d'enregistrement des spectres Raman sur les films. La taille moyenne des domaines cristallisés est de 10 nm. Le film à 4% a une structure moins homogène que les autres.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les films ont le même niveau de désorganisation structural. L'extension spatiale des domaines organisés est de l'ordre de 8 à 10 nm. Le dépôt à 4% présente des fluctuations importantes avec des domaines de plus de 60 nm ; ceci indique que certaines particules ont subi un taux de cisaillement plus faible.

4.4.1.2 Propriétés tribologiques intrinsèques des films.

Des tests de frottement ont été réalisés sur chaque film afin d'évaluer leurs propriétés tribologiques intrinsèques. Ces tests ont été réalisés dans les conditions physiques présentées précédemment.

Une bille neuve est utilisée pour chaque test sur chaque film et on arrête le frottement lorsque le coefficient de frottement brut augmente de manière drastique et atteint la valeur de 0,3. Ce niveau de frottement est suffisante pour produire une sévère usure des surfaces antagonistes. La valeur $\mu = 0,1$ du coefficient de frottement est gardée comme valeur seuil pour évaluer la durabilité des films.

Les résultats tribologiques présentés sur les figures 4.26 à 4.30 montrent que tous les films présentent un faible coefficient de frottement $\mu \leq 0,07$, sans période d'induction. Toutefois, on a observé des différences de durabilité. Les films élaborés à l'aide d'une dispersion de 2% et 3% présentent les meilleures durabilités. Ces résultats sont regroupés

dans le tableau 4.6.

Par ailleurs, on peut noter que pour un même dépôt (même concentration) on peut avoir des différences de durabilité selon la zone de test. Dans tous les cas, les meilleures durabilités sont enregistrées sur les zones dont la répartition de l'épaisseur du film est la plus homogène.

Les billes utilisées pour les tests de frottement ont été observées à la fin du processus. Ces observations montrent dans le cas des films déposés à l'aide de dispersions de 1% à 3% qu'il y a très peu de fragments de films transférés sur la bille ; ce qui signifie que le frottement a eu lieu sans arrachage du film de la surface (figures 4.26.b, 4.26.c, 4.27.b, 4.27.c, 4.27.d, 4.28.b, 4.28.c et 4.28.d). Dans le cas des films déposés à l'aide des dispersions de 4% et 5%, de gros fragments de films peuvent être observés sur la surface des billes autour de la zone de contact (figures 4.29.b, 4.29.c, 4.29.d, 4.30.b, 4.30.c et 4.30.d). Ceci signifie que du film a été arraché de la surface au cours du frottement. Dans le cas du film à 4% (le plus épais) les fragments de film arrachés sont plus importants, traduisant la mauvaise d'adhérence du film sur la surface.

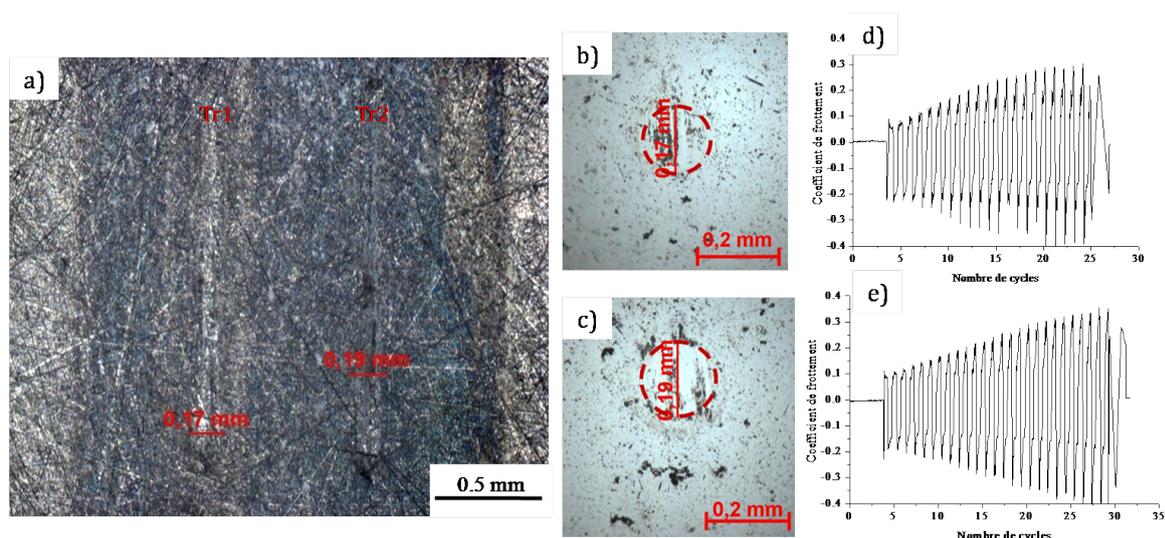


FIGURE 4.26 – Tests de frottement réalisés sur le film élaboré à l'aide de la dispersion de graphite de 1%. a) : image photonique en champ clair des traces de frottement. b), c) sont les cicatrices d'usure des billes utilisées. e), f) : Coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles correspondant respectivement à la 1^{ère} trace (Tr1) et à la 2^{ème} trace (Tr2). La durabilité est environ 3 cycles.

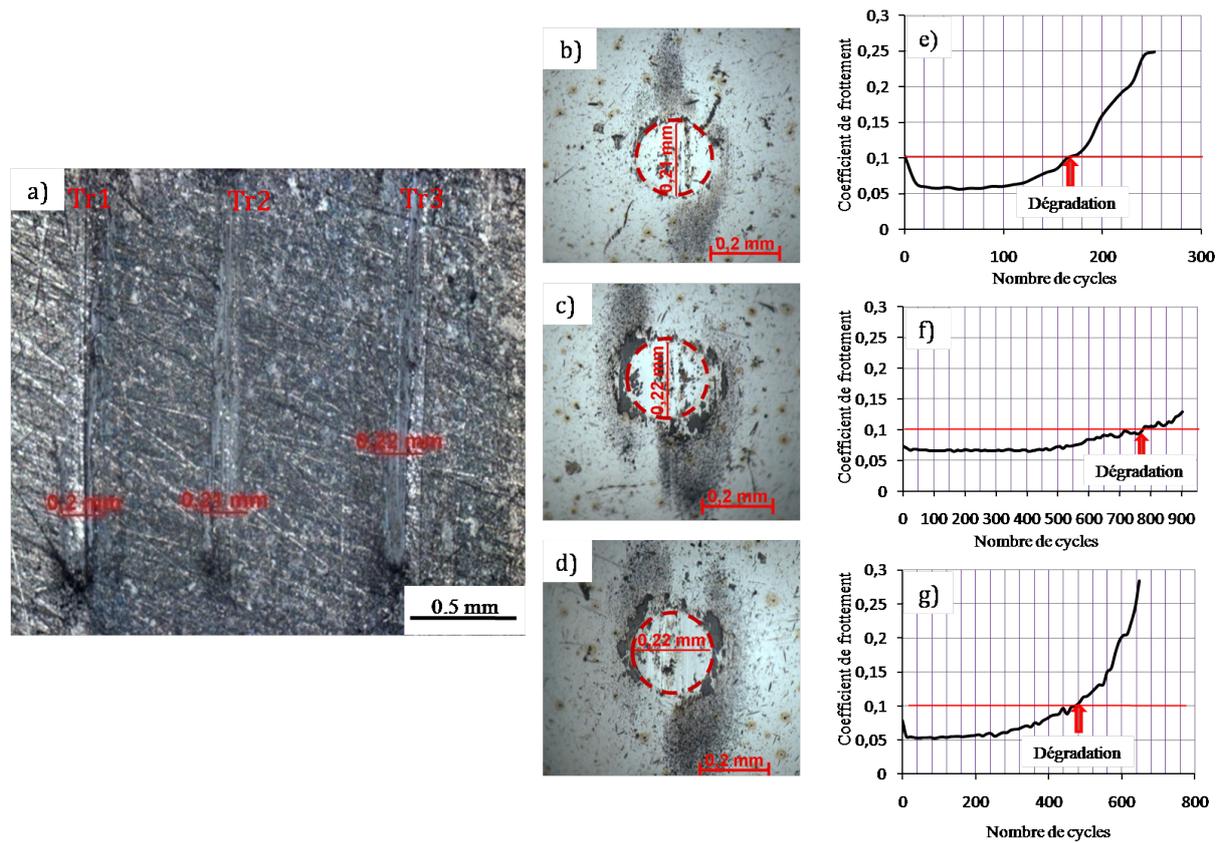


FIGURE 4.27 – Tests de frottement réalisés sur le film élaboré avec une dispersion de graphite de 2%. a) : image photonique en champ clair des traces de frottement. b), c), d) sont les cicatrices d'usure des billes utilisées montrant quelques fragments de film transférés sur la bille. e), f) et g) : Coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles correspondant respectivement à la 1^{ère} trace (Tr1), la 2^{ème} trace (Tr2) et la 3^{ème} trace (Tr3) montrant une durabilité respective de 170 cycles, 800 cycles et 440 cycles.

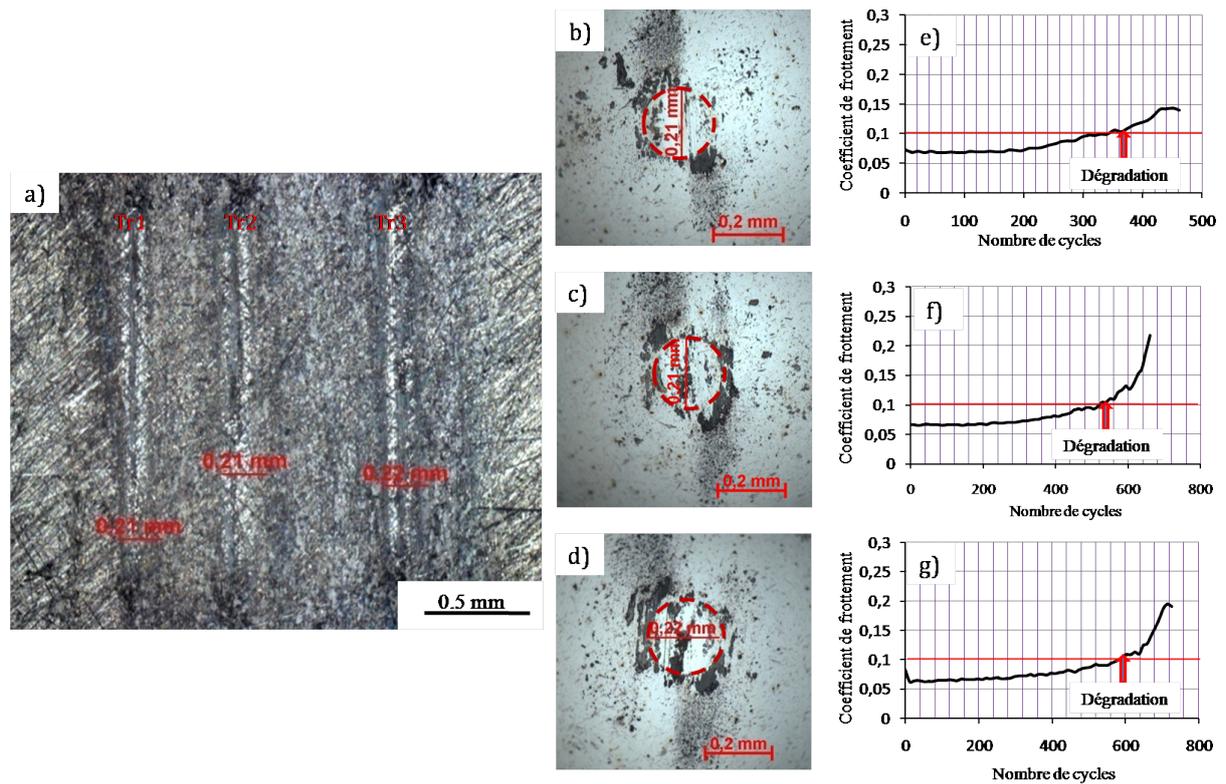


FIGURE 4.28 – Tests de frottement réalisés sur le film élaboré avec une dispersion de graphite de 3%. a) : image photonique en champ clair des traces de frottement. b), c), d) sont les cicatrices d'usure des billes utilisées, montrant quelques fragments de film transférés sur la bille. e), f) et g) : Coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles correspondant respectivement à la 1^{ère} trace (Tr1), la 2^{ème} trace (Tr2) et la 3^{ème} trace (Tr3), montrant une durabilité respective de 370 cycles, 530 cycles et 610 cycles.

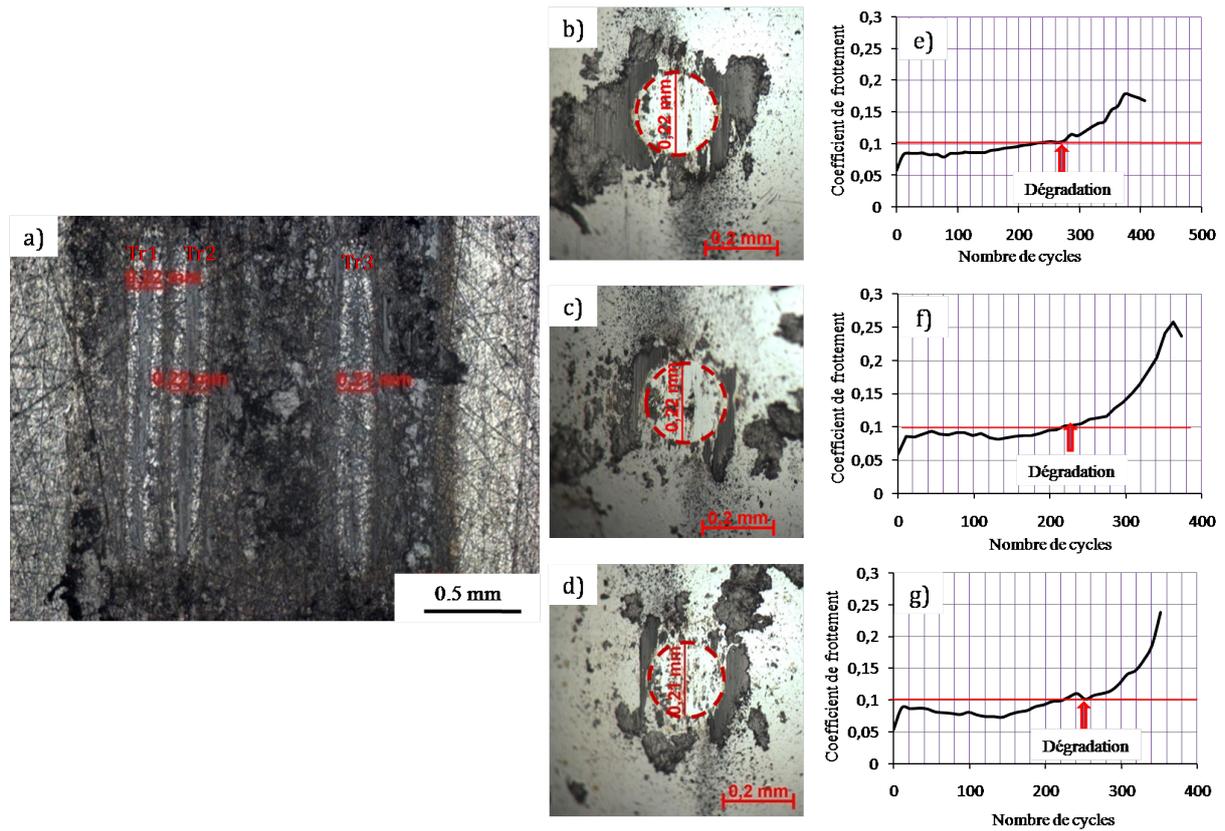


FIGURE 4.29 – Tests de frottement réalisés sur le film élaboré avec une dispersion de graphite de 4%. a) : image photonique en champ clair des traces de frottement. b), c), d) sont les cicatrices d'usure des billes utilisées, montrant de gros fragments de film transférés sur la bille. e), f) et g) : Coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles correspondant respectivement à la 1^{ère} trace (Tr1), à la 2^{ème} trace (Tr2) et à la 3^{ème} trace (Tr3), montrant une durabilité respective de 280 cycles, 230 cycles et 260 cycles.

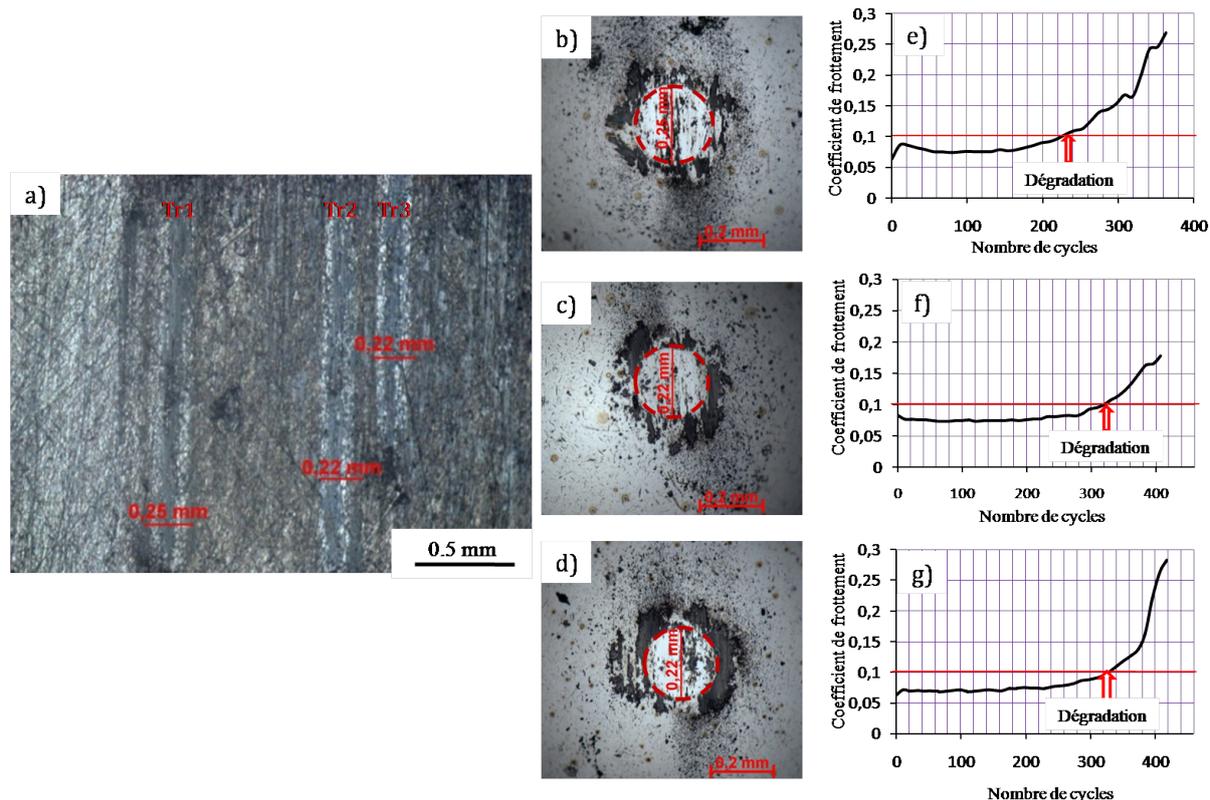


FIGURE 4.30 – Tests de frottement réalisés sur le film élaboré avec une dispersion de graphite de 5%. a) : image photonique en champ clair des traces de frottement. b), c), d) sont les cicatrices d'usure des billes utilisées, montrant des fragments de film transférés sur la bille. e), f) et g) : Coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles correspondant respectivement à la 1^{ère} trace (Tr1), à la 2^{ème} trace (Tr2) et à la 3^{ème} trace (Tr3), montrant une durabilité respective de 230 cycles, 320 cycles et 325 cycles.

Film tribo-assisté	Durabilité (nombre de cycles)
Élaboré à 1%	3
Élaboré à 2%	[170 - 800 - 440]
Élaboré à 3%	[360 - 530 - 600]
Élaboré à 4%	[280 - 230 - 260]
Élaboré à 5%	[230 - 320 - 325]

TABLE 4.6 – Tableau récapitulatif des valeurs de durabilité des différents films de graphite exfolié déposés par méthode tribo-assistée à l'aide des dispersions de 1%, 2%, 3%, 4% et 5%.

4.4.1.3 Caractérisation du niveau d'occupation spatiale de l'épaisseur du film par Microscopie Électronique à Balayage.

Afin de mettre en évidence la distribution spatiale de l'épaisseur du film des différents dépôts, des zones représentatives sur chaque film ont été sélectionnées et une cartographie élémentaire par analyse EDX a été effectuée. Cette analyse a permis de comparer le taux d'occupation de la surface par le film pour les différents dépôts.

L'épaisseur des films a été évaluée à l'aide d'un modèle de simulation de type Monte Carlo (modèle Win X ray) qui permet, pour une valeur de tension d'accélération de simuler la profondeur d'interaction des électrons dans le film de graphite. L'analyse est réalisée en plusieurs étapes. On réalise d'abord une analyse EDX sur une zone sélectionnée du film avec une faible valeur de tension que l'on ajuste graduellement jusqu'à la détection sur le spectre d'analyse du substrat (le fer) situé sous le film (figure 4.31). Cette tension (maximale) de détection du fer est alors injectée dans le modèle pour simuler le volume d'interaction des électrons avec le film, et la profondeur maximale de pénétration des électrons dans le film correspond à l'épaisseur du film situé dans la zone d'analyse. Ces analyses sont répétées sur diverses zones de l'ensemble du film afin d'en évaluer une épaisseur moyenne.

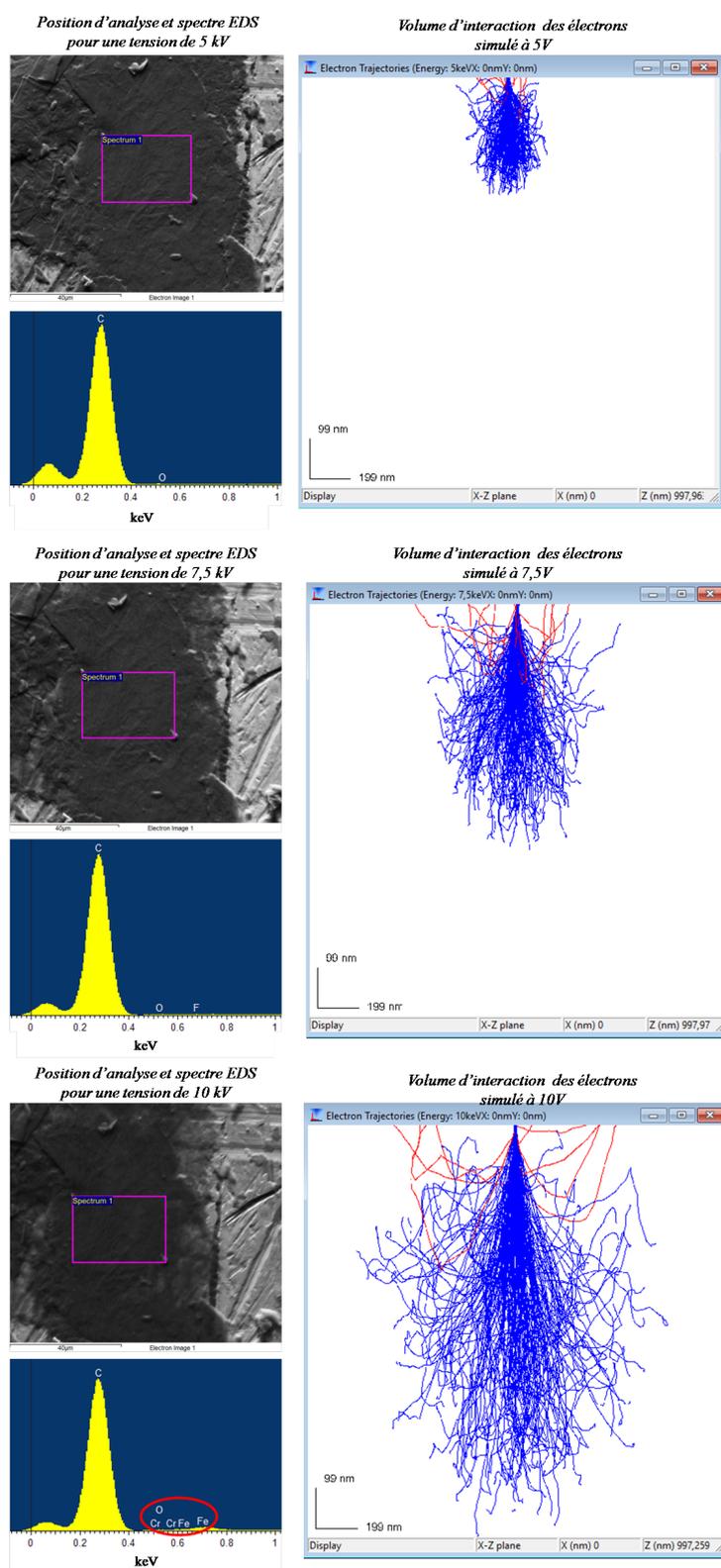


FIGURE 4.31 – Analyses EDS avec variations de la tension d'accélération permettant l'évaluation de l'épaisseur du film par simulation Monte Carlo du volume d'interaction des électrons avec le film.

Résultats :

Les résultats relatifs à cette étude sont présentés sur les figures 4.32 à 4.36. Sur les cartographies élémentaires par analyse EDX, le carbone apparaît en blanc. Le signal carbone n'étant sensible que pour les parties épaisses du film, une analyse en plage de niveau de gris a été effectuée sur l'image MEB / BSE et a permis de montrer la surface effectivement couverte par le film.

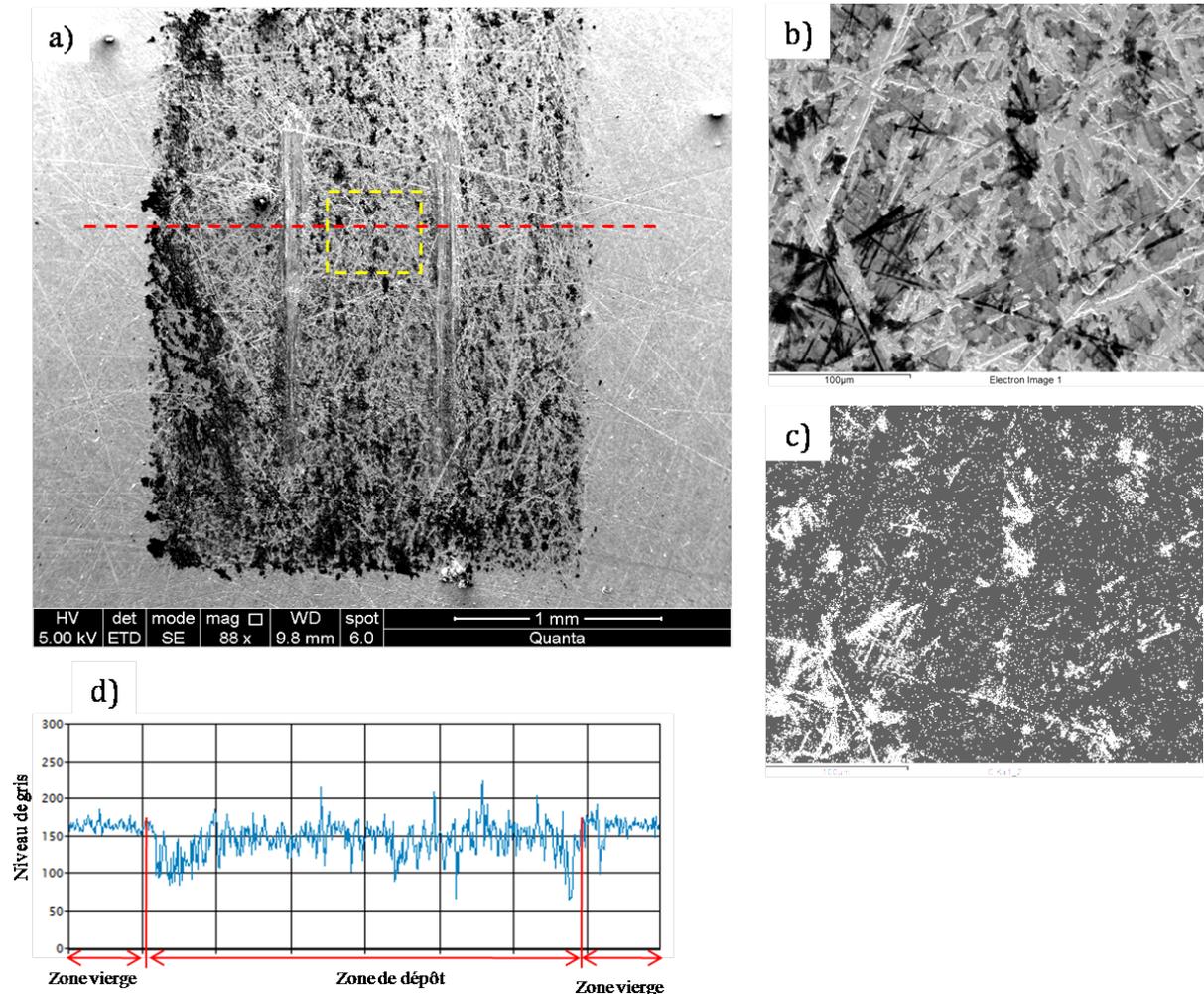


FIGURE 4.32 – Répartition de l'épaisseur du film élaboré à l'aide de la dispersion de 1% sur la surface du plan. a) Image MEB en électrons rétrodiffusés du film. b) et c) sont respectivement une micrographie en électrons rétrodiffusés de la zone délimitée en jaune sur le film et la cartographie élémentaire (carbone) correspondante. Les zones les plus épaisses apparaissent en blanc sur la cartographie. d) Profil typique de niveau de gris enregistré le long de la ligne rouge du dépôt montrant un taux de couverture d'environ 50%.

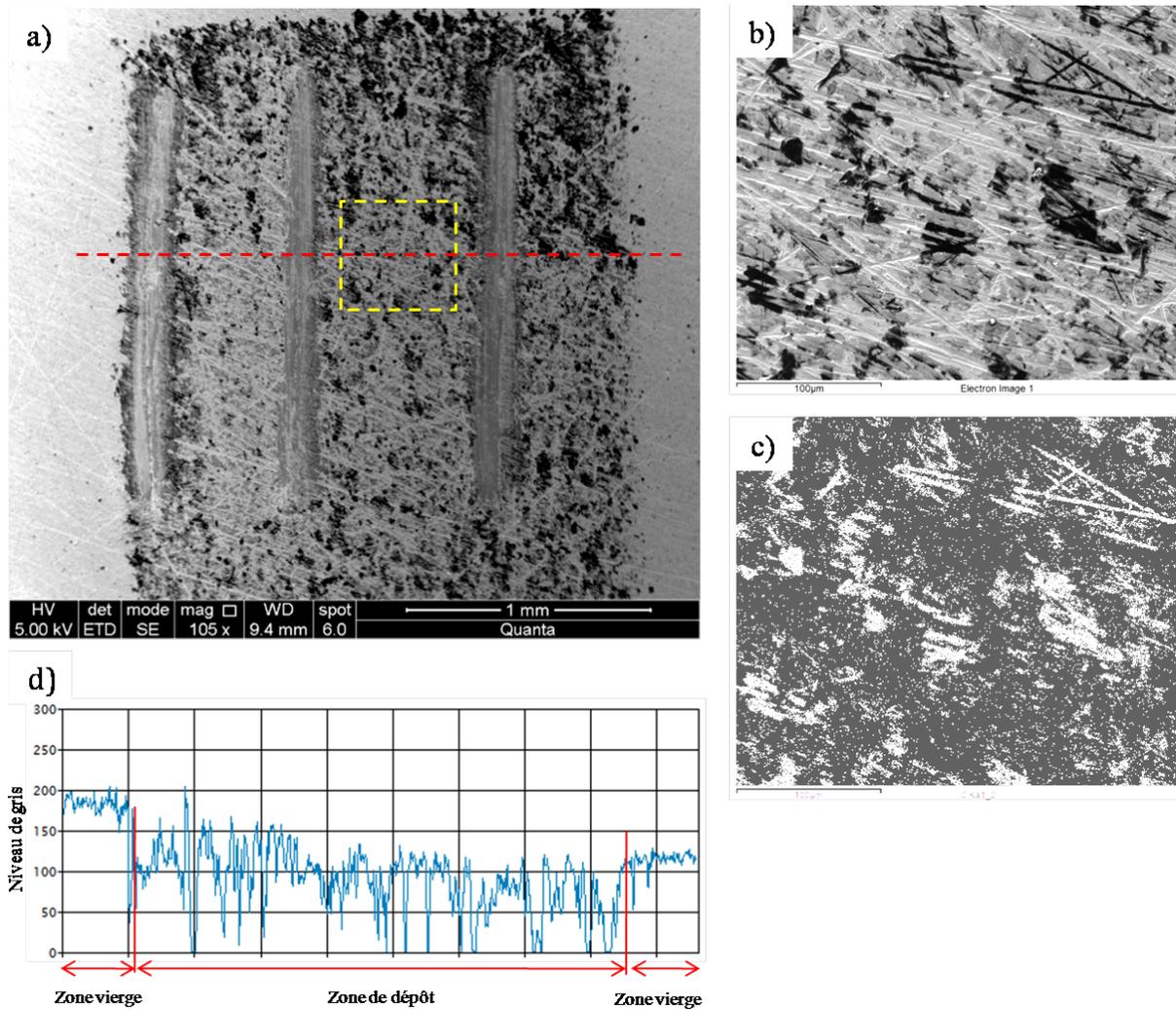


FIGURE 4.33 – Répartition de l'épaisseur du film élaboré à l'aide de la dispersion de 2% sur la surface du plan. a) Image MEB en électrons rétrodiffusés du film. b) et c) sont respectivement une micrographie en électrons rétrodiffusés de la zone sélectionnée en jaune sur le film et la cartographie élémentaire (carbone) correspondant. Les zones les plus épaisses apparaissent en blanc sur la cartographie. d) Profil typique de niveau de gris enregistré suivant la ligne rouge du dépôt montrant un taux de couverture d'environ 60 %..

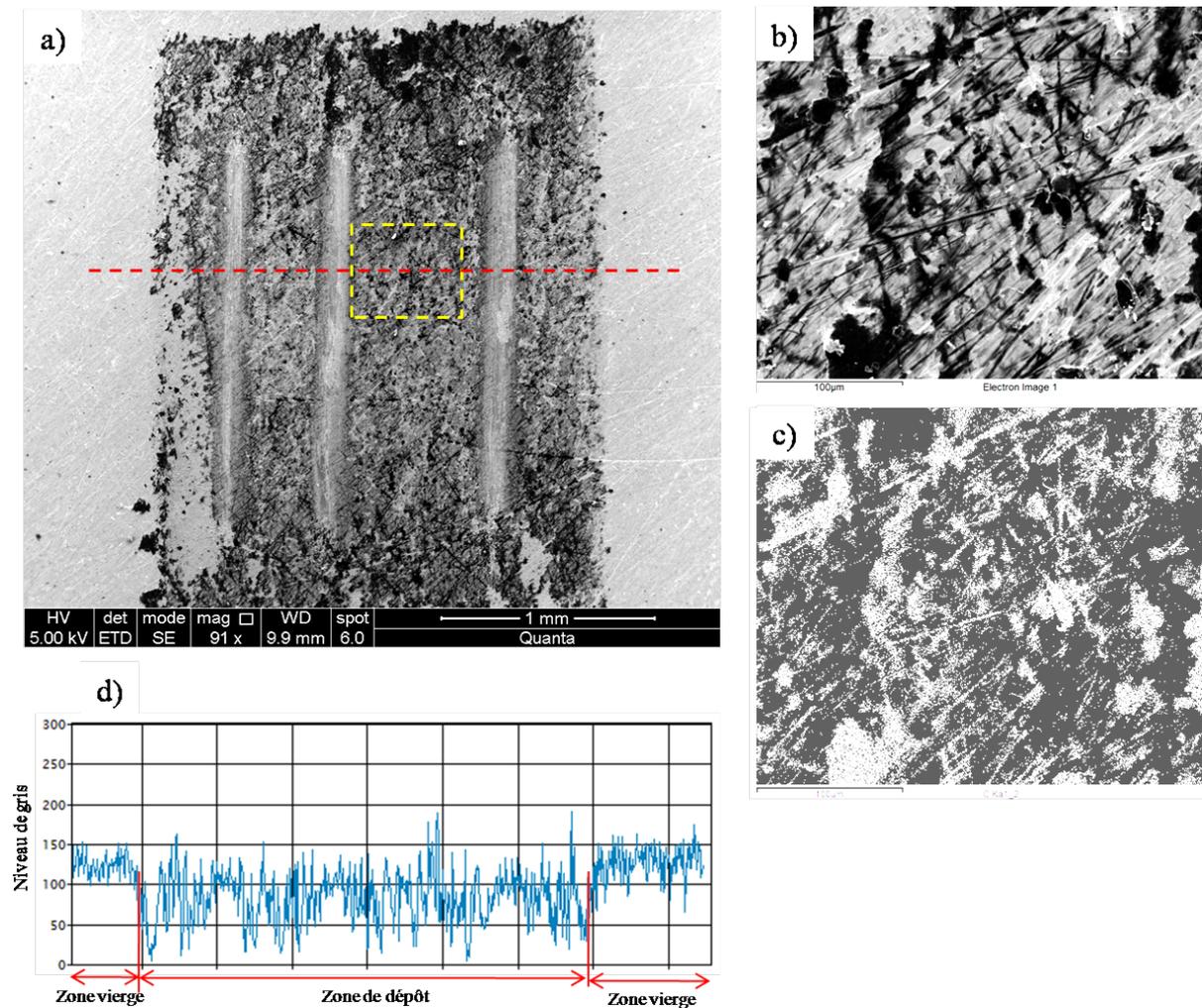


FIGURE 4.34 – Répartition de l'épaisseur du film élaboré à l'aide de la dispersion de 3% sur la surface du plan. a) Image MEB en électrons rétrodiffusés du film. b) et c) sont respectivement une micrographie en électrons rétrodiffusés de la zone sélectionnée en jaune sur le film et la cartographie élémentaire (carbone) correspondant. Les zones les plus épaisses apparaissent en blanc sur la cartographie. d) Profil typique de niveau de gris enregistré suivant la ligne rouge du dépôt montrant un taux de couverture d'environ 80 %.

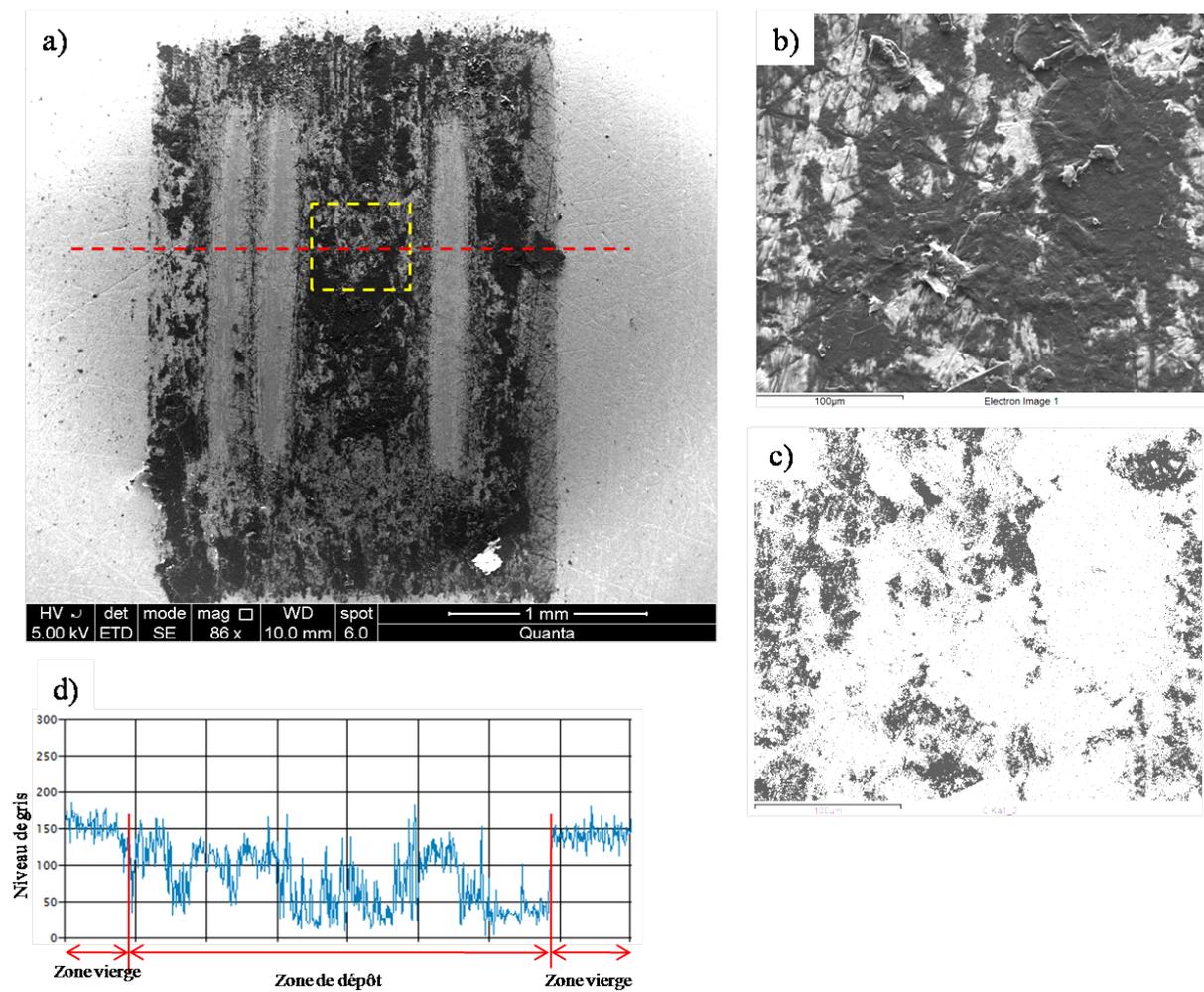


FIGURE 4.35 – Répartition de l'épaisseur du film élaboré à l'aide de la dispersion de 4% sur la surface du plan. a) Image MEB en électrons rétrodiffusés du film. b) et c) sont respectivement une micrographie en électrons rétrodiffusés de la zone sélectionnée en jaune sur le film et la cartographie élémentaire (carbone) correspondant. Les zones les plus épaisses apparaissent en blanc sur la cartographie. d) Profil typique de niveau de gris enregistré le long de la ligne rouge du dépôt montrant une surface totalement couverte.

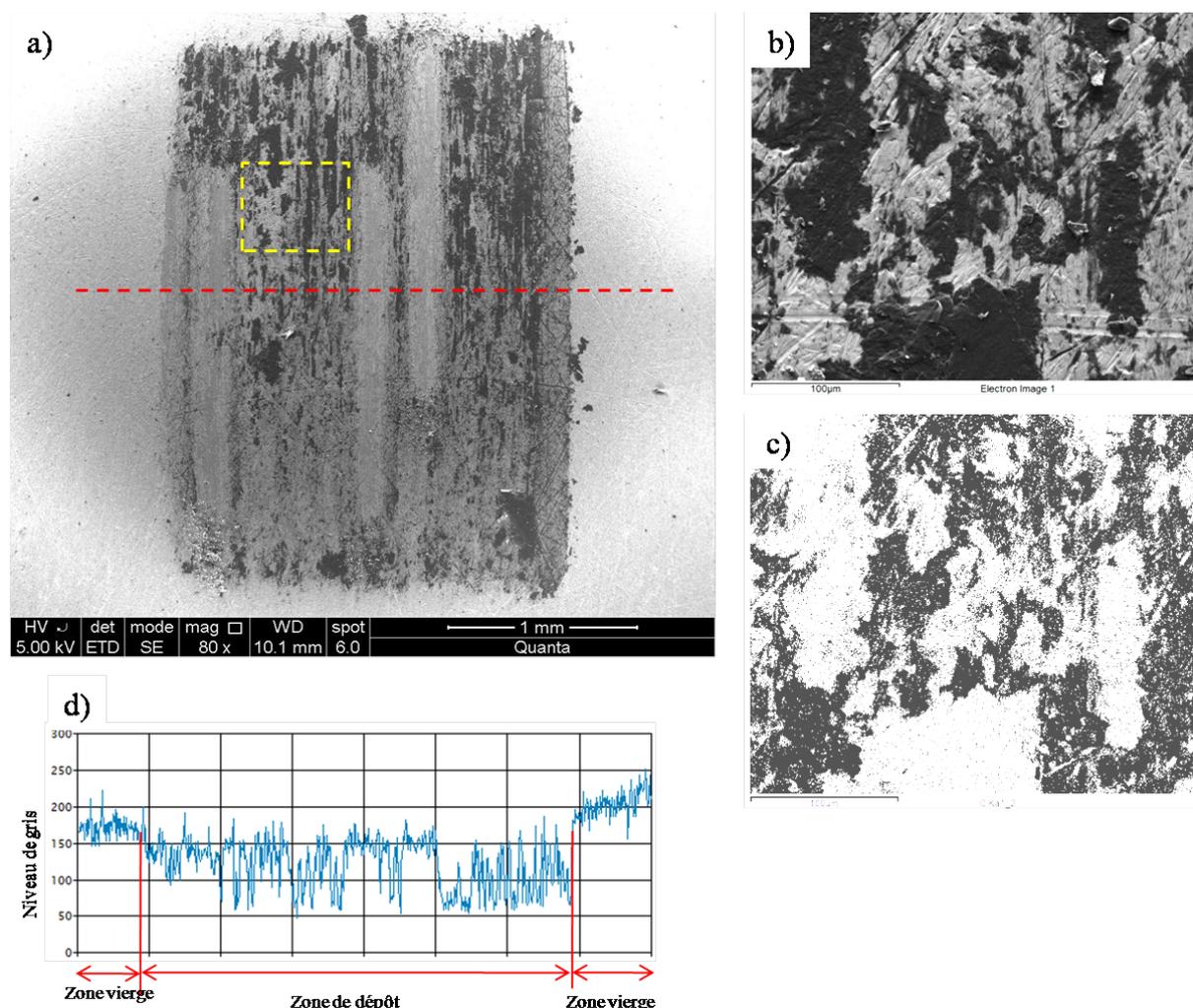


FIGURE 4.36 – Répartition de l'épaisseur du film élaboré à l'aide de la dispersion de 5% sur la surface du plan. a) Image MEB en électrons rétrodiffusés du film. b) et c) sont respectivement une micrographie en électrons rétrodiffusés de la zone sélectionnée en jaune sur le film et la cartographie élémentaire (carbone) correspondant. Les zones les plus épaisses apparaissent en blanc sur la cartographie. d) Profil typique de niveau de gris enregistré le long de la ligne rouge du dépôt montrant une surface totalement couverte.

Ces analyses montrent que les films de graphite élaborés à l'aide des dispersions de 1% et 2% ont un taux de couverture totale d'environ 60%. Toutefois, les gros agrégats de particules (zones épaisses) ont une répartition plus faible ; ils couvrent environ 40% de la surface. L'épaisseur du film évaluée par la simulation Monte Carlo est comprise entre 0,1 et 0,15 µm.

Les films élaborés à 3%, 4% et 5% ont une meilleure couverture, entre 80% et 100%, et sont plus épais. L'épaisseur des îlots varie entre 0,2 et 4 µm ; le film à 4% étant le plus épais. On peut aussi noter que les films n'ont pas la même morphologie. Les films élaborés à 4% et à 5% ont une structure ondulée avec des particules qui se détachent de la surface du substrat et qui peuvent être arrachées très facilement au moment du frottement (figures 4.35 et 4.36) ; ce qui a été observé au cours des tests tribologiques traduisant la mauvaise adhérence de ces films. Dans le cas du film élaboré à 3%, les agrégats compacts de particules sont piégés dans les rugosités du plan (figure 4.34.c) traduisant l'adhérence

du film au substrat. Donc la meilleure durabilité observée ainsi que l'absence de fragments de film transférés sur la surface de la bille au cours des tests tribologiques sont liées à la régularité des ilots et à la bonne tenue du film sur la surface.

Ainsi, la dispersion de graphite exfolié de 3% en masse semble celle qui permet d'avoir un dépôt avec des propriétés tribologiques optimales.

L'ensemble de ces résultats tribologiques et les observations microscopiques montrent que la durabilité du film de graphite exfolié est liée, entre autres, au taux de couverture de la surface par les ilots de film et l'ancrage des agrégats dans les rugosités du substrat qui servent de véritables pièges et de véritables réservoirs de particules.

4.4.2 Influence de la vitesse de déplacement latérale du plan sur la structure et les propriétés tribologiques du film.

L'ancrage des particules dans les rugosités du plan et la régularité de distribution des ilots sur la surface du plan sont les principaux facteurs qui peuvent améliorer les propriétés tribologiques du film tribo-assisté de graphite exfolié. Étant donné qu'au cours du dépôt le nombre de passages sur un même point est lié à la vitesse latérale du plan, nous avons aussi étudié l'influence du déplacement latéral du plan sur les propriétés tribologiques du film déposé. C'est ainsi que nous avons élaboré, avec une dispersion de 3% et sans modification de la vitesse de glissement de la bille sur le plan (4 mm/s), des films de graphite exfolié avec des vitesses de déplacement latéral du plan de 1 $\mu\text{m/s}$, 2 $\mu\text{m/s}$, 4 $\mu\text{m/s}$, 6 $\mu\text{m/s}$, 8 $\mu\text{m/s}$ et 10 $\mu\text{m/s}$. Chaque valeur de vitesse entraîne un nombre de passages par point central de la surface différent. Le tableau 4.7 rassemble le nombre de passages subi par chaque point central de la surface traitée en fonction de la vitesse de déplacement du plan.

Vitesse latérale du plan ($\mu\text{m/s}$)	Nombre de passage par point central
1	140
2	70
4	35
6	23
8	17
10	14

TABLE 4.7 – Tableau récapitulatif du nombre de passages sur un même point central de la surface traitée en fonction de la vitesse de déplacement latéral du plan.

Les figures 4.37 et 4.38 sont des clichés MEB en électrons rétrodiffusés des films déposés.

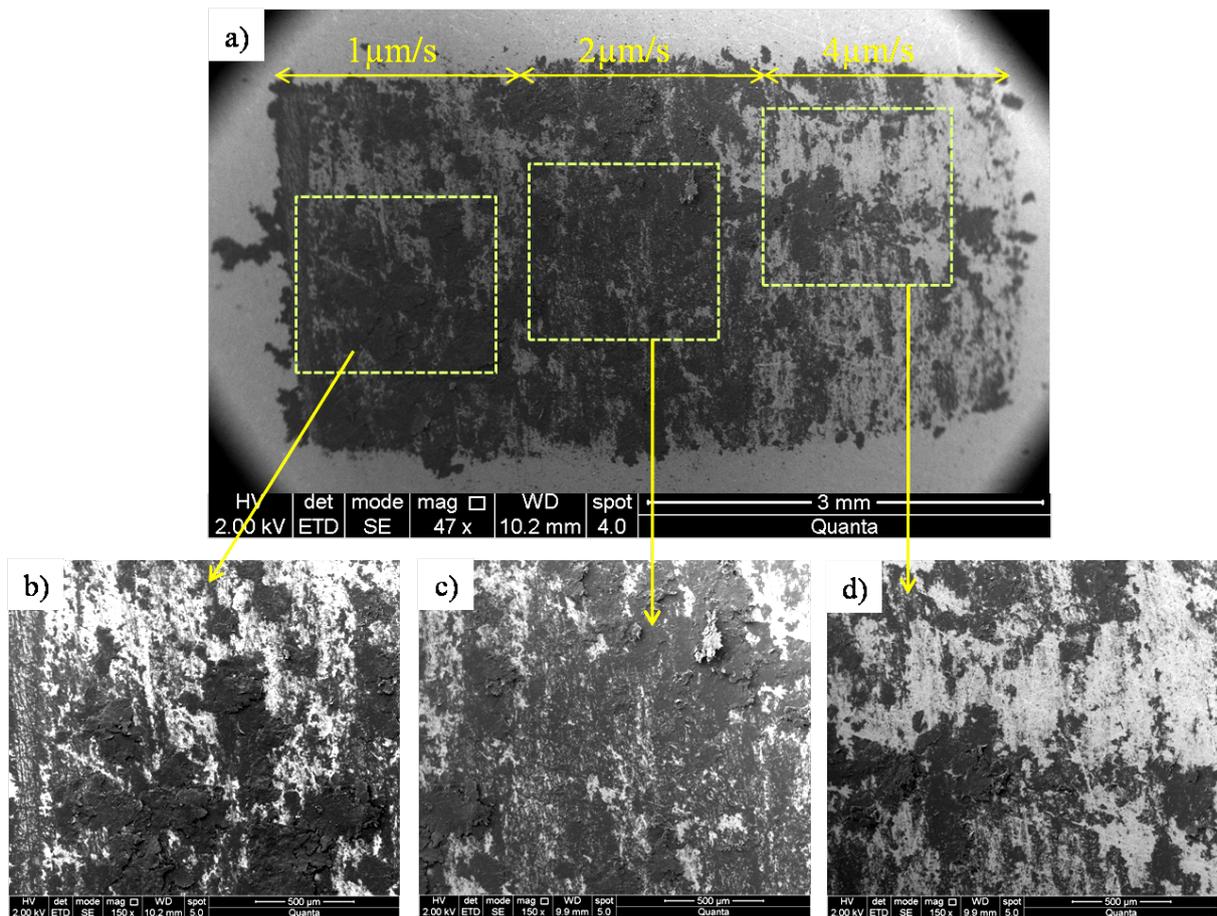


FIGURE 4.37 – Images MEB en électrons rétrodiffusé des films déposés à vitesse latérale du plan de 1 $\mu\text{m/s}$, 2 $\mu\text{m/s}$ et 4 $\mu\text{m/s}$. b), c) et d) respectivement des agrandissements des zones sélectionnées en jaune pointillé montrant une surface totalement couverte pour les dépôts à 1 $\mu\text{m/s}$ et 2 $\mu\text{m/s}$ et une couverture d'environ 70 % pour le dépôt à 4 $\mu\text{m/s}$.

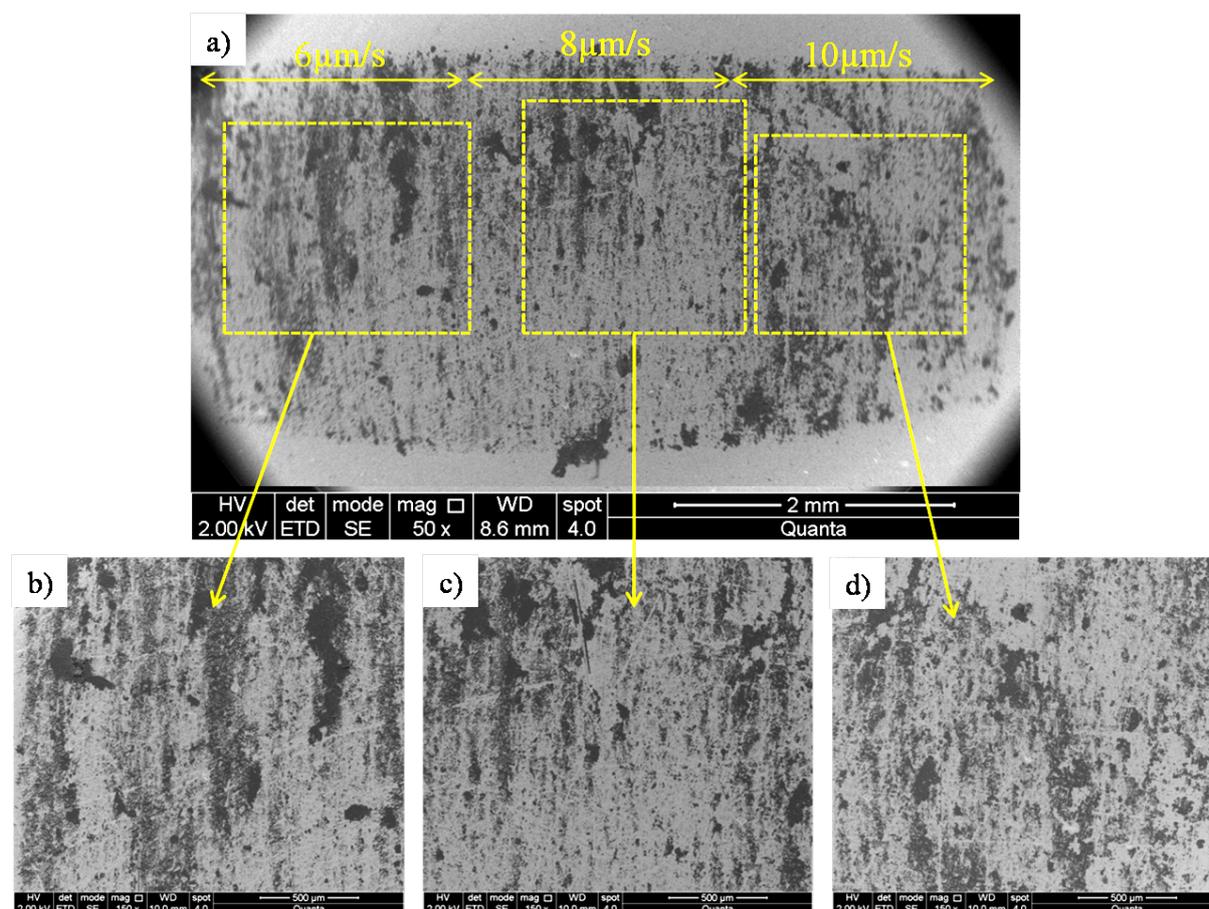


FIGURE 4.38 – Images MEB en électrons rétrodiffusés des films déposés à vitesse latérale du plan de $6 \mu\text{m/s}$, $8 \mu\text{m/s}$ et $10 \mu\text{m/s}$. b), c) et d) respectivement des agrandissements des zones sélectionnées en jaune pointillé

Sur les clichés MEB en électrons rétrodiffusés on peut noter des différences de taux de recouvrement de la surface par le film. Les films élaborés à vitesses latérales de $1 \mu\text{m/s}$, $2 \mu\text{m/s}$ et $4 \mu\text{m/s}$ sont plus homogène. Ils ont un taux d'occupation qui varie entre 70 % et 90 % et une épaisseur qui varie entre $0.2 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$.

Les dépôts à $6 \mu\text{m/s}$, $8 \mu\text{m/s}$ et $10 \mu\text{m/s}$ présentent un taux de couverture plus faible. Environ 50 % de la surface est recouverte par le film avec une épaisseur qui varie entre $0,1 \mu\text{m}$ et $0,5 \mu\text{m}$.

Ces observations montrent l'influence du nombre de passages par point qui est lié à la vitesse latérale, sur la répartition de l'épaisseur du film sur la surface. On peut noter que les vitesses $1 \mu\text{m/s}$, $2 \mu\text{m/s}$ et $4 \mu\text{m/s}$, donnant un nombre de passages dans la gamme de la période d'induction du graphite, donnent un meilleur dépôt avec une répartition homogène de l'épaisseur du film sur la surface. On s'attend à ce que ces films aient de meilleures propriétés tribologiques. Pour les vitesses $\geq 4 \mu\text{m/s}$, le nombre de passages semble insuffisant pour permettre l'ancrage du film sur toute la surface avec une épaisseur suffisante.

4.4.2.1 Propriétés tribologiques des films.

Les figures 4.39 à 4.44 présentent les résultats de l'ensemble des tests tribologiques effectués sur les films.

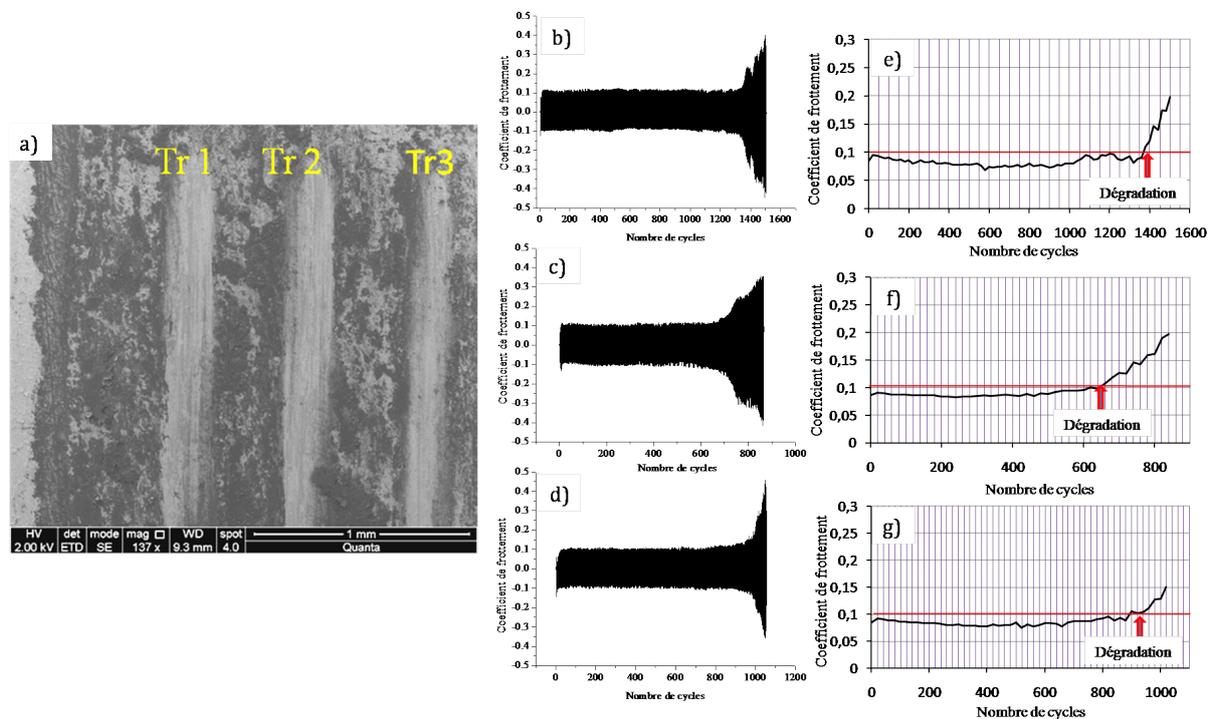


FIGURE 4.39 – Tests de frottement effectués sur le film déposé à vitesse latérale $1\mu\text{m/s}$. a) : Image MEB en électrons secondaires des traces de frottement. b), c) et d) sont respectivement les coefficients de frottement de la 1^{ère}, la 2^{ème} et la 3^{ème} trace de frottement. e), f) et g) : Traitement du coefficients de frottement permettant l'évaluation de la durabilité du film qui est de 1350 cycles pour la 1^{ère} trace, 650 cycles pour la 2^{ème} trace et 920 cycles pour la 3^{ème} trace. La troisième trace a été effectuée à la frontière des dépôts à $1\mu\text{m/s}$ et $2\mu\text{m/s}$.

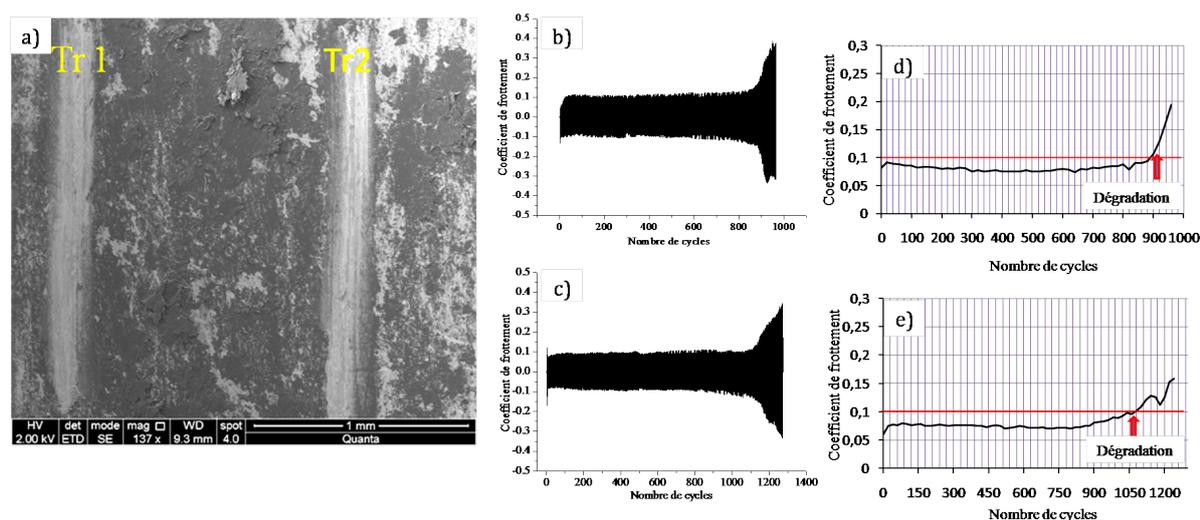


FIGURE 4.40 – Tests de frottement effectués sur le film déposé à vitesse latérale $2\mu\text{m/s}$. a) : Image MEB en électrons secondaires des traces de frottement. b) et c) sont respectivement les coefficients de frottement de la 1^{ère} et de la 2^{ème} trace de frottement. d) et e) : Traitement du coefficients de frottement permettant l'évaluation de la durabilité du film qui est de 890 cycles pour la 1^{ère} trace et 1080 cycles pour la 2^{ème} trace.

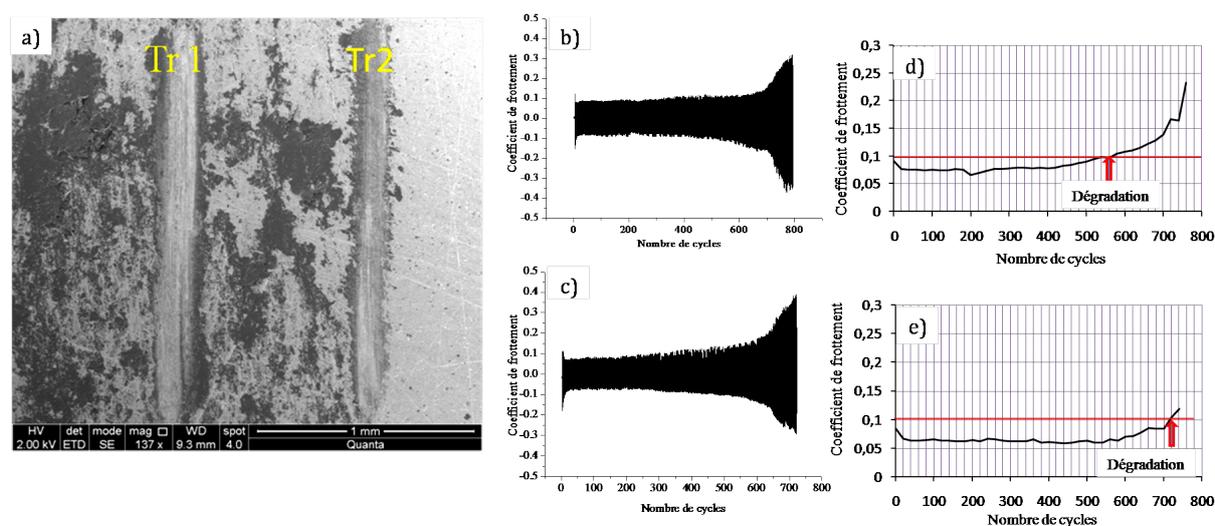


FIGURE 4.41 – Tests de frottement effectués sur le film déposé à vitesse latérale $4\mu\text{m/s}$. a) : Image MEB en électrons secondaires des traces de frottement. b) et c) sont respectivement les coefficients de frottement de la 1^{ère} et de la 2^{ème} trace de frottement. d) et e) : Traitement du coefficients de frottement permettant l'évaluation de la durabilité du film qui est de 570 cycles pour la 1^{ère} trace et 720 cycles pour la 2^{ème} trace.

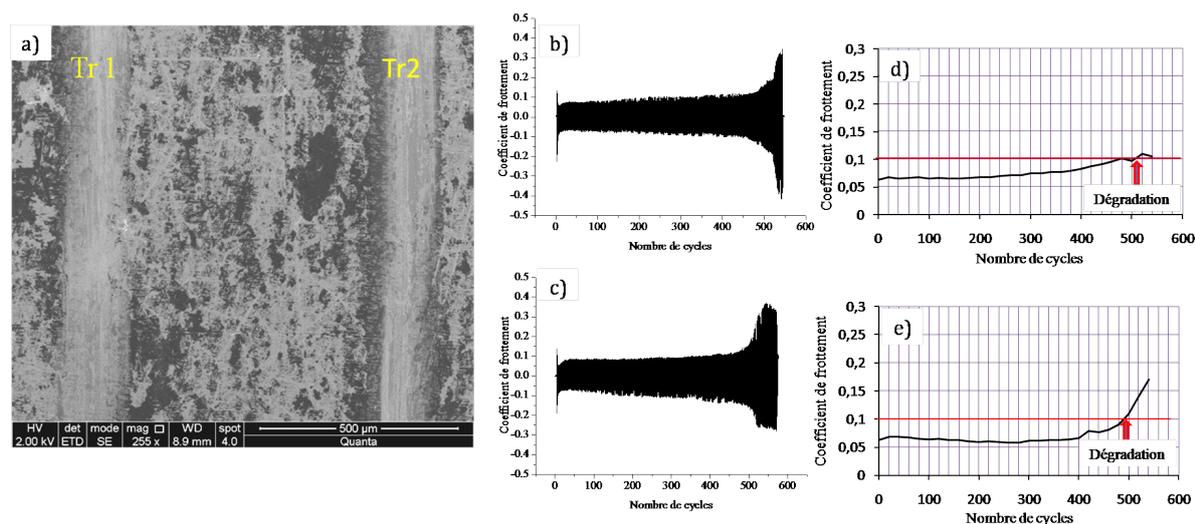


FIGURE 4.42 – Tests de frottement effectués sur le film déposé à vitesse latérale $6\mu\text{m/s}$. a) : Image MEB en électrons secondaires des traces de frottement. b) et c) sont respectivement les coefficients de frottements de la 1^{ère} et de la 2^{ème} trace de frottement. d) et e) : Traitement du coefficients de frottement permettant l'évaluation de la durabilité du film qui est de 492 cycles pour la 1^{ère} trace et 480 cycles pour la 2^{ème} trace.

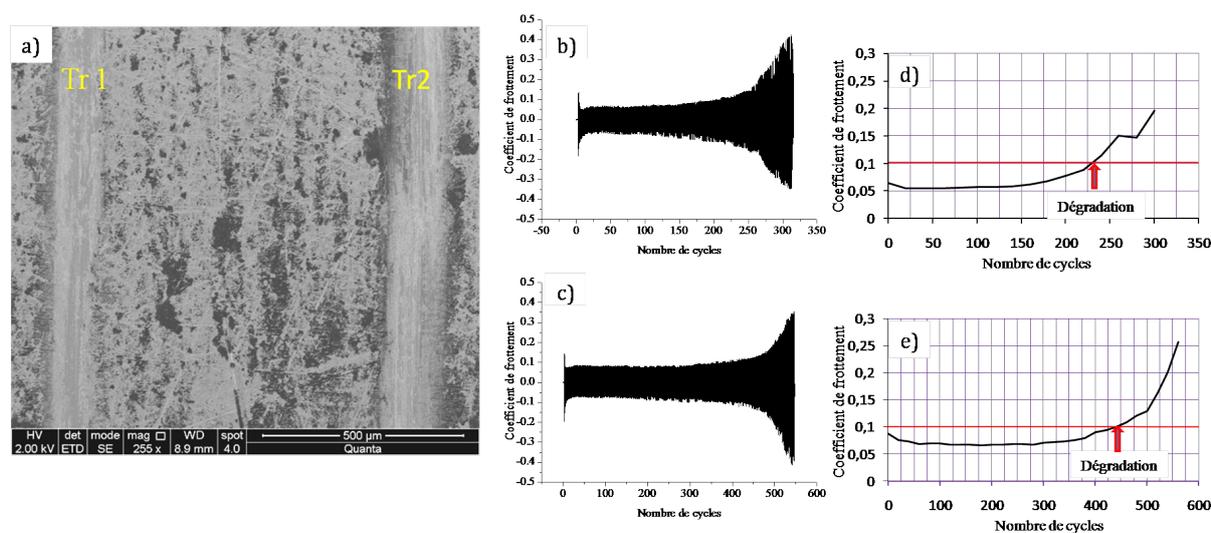


FIGURE 4.43 – Tests de frottement effectués sur le film déposé à vitesse latérale $8\mu\text{m/s}$. a) : Image MEB en électrons secondaires des traces de frottement. b) et c) sont respectivement les coefficients de frottements de la 1^{ère} et de la 2^{ème} trace de frottement. d) et e) : Traitement du coefficients de frottement permettant l'évaluation de la durabilité du film qui est de 230 cycles pour la 1^{ère} trace et 442 cycles pour la 2^{ème} trace.

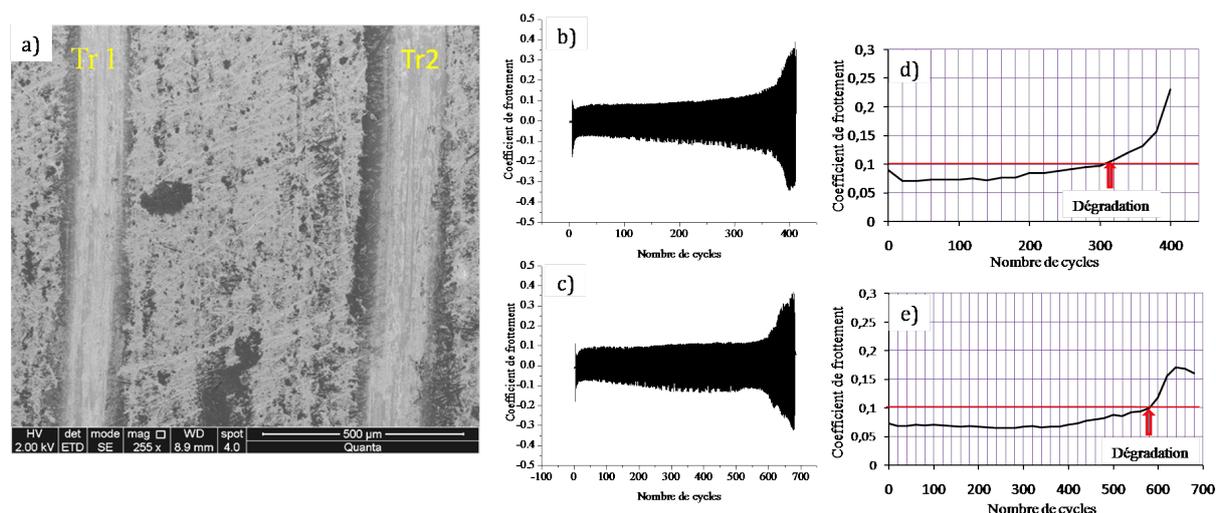


FIGURE 4.44 – Tests de frottement effectués sur le film déposé à vitesse latérale $10\mu\text{m/s}$. a) : Image MEB en électrons secondaires des traces de frottement. b) et c) sont respectivement les coefficients de frottements de la 1^{ère} et de la 2^{ème} trace de frottement. d) et e) : Traitement du coefficients de frottement permettant l'évaluation de la durabilité du film qui est de 307 cycles sur la 1^{ère} trace et 580 cycles sur la 2^{ème} trace.

Le tableau 4.8 ci dessous résume les propriétés tribologiques (coefficient de frottement et durabilité) les films déposés par méthode tribo-assistée avec différentes vitesses latérales du plan.

Vitesse latérale du plan au cours du dépôt ($\mu\text{m/s}$)	Coefficient de frottement du film déposé	Durabilité du film déposé (nombre de cycles)
1	$0,07\pm 0,03$	[1350 - 650 - 920] ± 20
2	$0,07\pm 0,03$	[920 - 890 - 1080] ± 20
4	$0,07\pm 0,03$	[570 - 720] ± 20
6	$0,07\pm 0,03$	[492 - 480] ± 20
8	$0,07\pm 0,013$	[230 - 442] ± 20
10	$0,07\pm 0,03$	[307 - 580] ± 20

TABLE 4.8 – Tableau récapitulatif des propriétés tribologiques des films

Les tests tribologiques effectués sur les différents films dans les conditions tribologiques sévères montrent qu'ils sont très performants ($\mu \leq 0,07$) et leurs propriétés tribologiques optimales sont obtenues dès le début du frottement (pas de période d'induction). Toutefois, on peut noter que les films élaborés à $1\mu\text{m/s}$ et $2\mu\text{m/s}$ de vitesse latérale du plan ont une plus grande durabilité qui est comprise entre 650 et 1350 cycles ; ce qui est attribué à leur meilleur taux de couverture de la surface. A partir de $4\mu\text{m/s}$, la durée de vie des films devient de plus en plus faible. Elle est comprise entre 230 et 720 cycles pour les films élaborés à partir de $4\mu\text{m/s}$ à $10\mu\text{m/s}$.

Ces résultats tribologiques confirment le lien entre la régularité des ilots, le taux de recouvrement et la durée de vie du film. L'homogénéité des films élaborés à vitesse

latérale du plan de 1 $\mu\text{m/s}$ et 2 $\mu\text{m/s}$ semble être liée au fait que ces faibles déplacements du plan donnent lieu à des nombres de passages par point central, respectivement 140 (70 cycles) et 70 (35 cycles), suffisants pour permettre l’ancrage des particules de graphite exfolié dans les rugosités du plan et la formation d’un film avec une épaisseur suffisante sur toute la surface. Avec les vitesses élevées ($\geq 4 \mu\text{m/s}$), le nombre de passages semble insuffisant pour permettre le processus d’encrage et de formation de film en épaisseur suffisante sur toute la surface.

Aussi, le déplacement latérale du plan de 2 $\mu\text{m/s}$, donnant lieu à un nombre de passages par point central de la surface de 70 (35 cycles), semble être l’optimum de déplacement du plan dans nos conditions expérimentales de dépôt.

4.4.3 Influence de la force normale de dépôt sur la structure et les propriétés tribologiques du film.

L’ancrage mécanique des particules dans les rugosités du plan est lié à la pression subie par celles ci au cours du frottement. Ainsi, la charge normale appliquée pour le dépôt, correspondant à une pression de contact spécifique, peut influencer sur les propriétés tribologiques du film déposé.

Une étude sur l’influence de la charge normale appliquée pour le dépôt a donc été étudiée afin d’en définir un optimum. Des films de graphite exfolié ont été élaborés avec des charges normales de 1 N, 2 N, 4 N, 6 N, 8 N, 10 N et 15 N. La dispersion optimale de 3% a été utilisée et le déplacement latéral du plan a été fixé à 2 $\mu\text{m/s}$ (valeur optimale). Les relations de Hertz définies dans la partie 2.1.4.3 ont permis d’évaluer les pressions maximale et moyenne régnant dans le contact au moment du dépôt ainsi que le rayon de l’aire de contact pour chaque valeur de charge appliquée. Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau 4.9.

Charge normale de dépôt appliquée (N)	Pression maximale (GPa)	Pression moyenne (GPa)	Rayon de l’aire réelle de contact (μm)
1	0,49	0,32	30
2	0,61	0,41	40
4	0,77	0,51	50
6	0,88	0,59	60
8	0,97	0,65	60
10	1	0,7	70
15	1,2	0,8	80

TABLE 4.9 – *Tableau de pression (maximale, moyenne) régnant dans le contact tribologique et du rayon de l’aire réelle de contact en fonction de la charge normale appliquée pour le dépôt selon Hertz.*

Les propriétés tribologiques intrinsèques des différents films ont été évaluées dans les conditions standards définies précédemment (charge normale de 10 N, vitesse de glis-

sement de la bille de 3.2 mm/s), et les principaux résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.45.

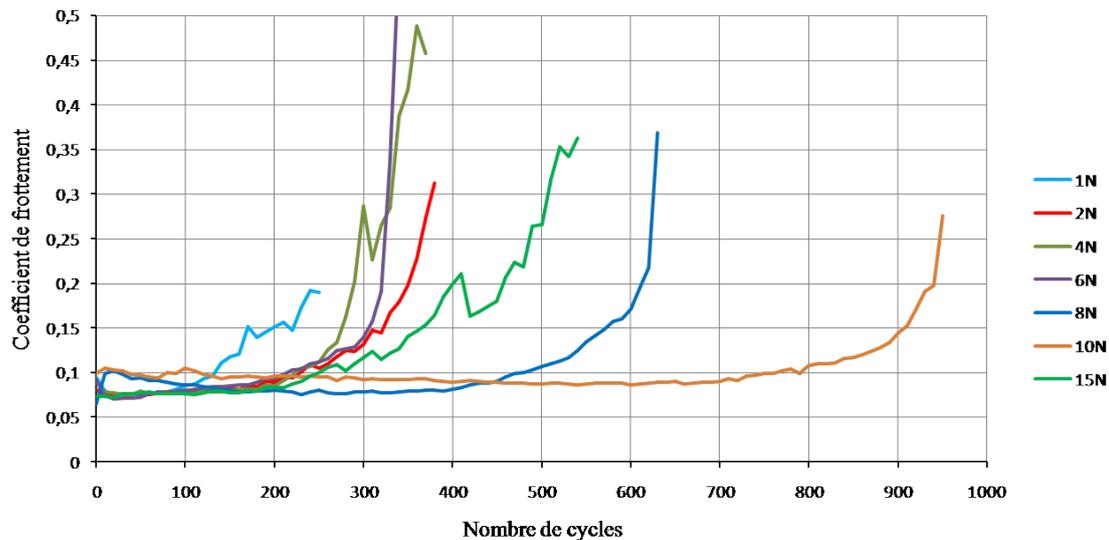


FIGURE 4.45 – Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles au cours des tests de frottement effectués sur les films tribo-assistés de graphite exfolié déposés avec les charges normales de 1 N, 2 N, 4 N, 6 N, 8 N, 10 N et 15 N montrant que l'optimum de la force de dépôt semble être autour de 10 N.

Les résultats des tests tribologiques montrent l'influence de la charge normale appliquée au cours du dépôt sur la durabilité des films déposés. On peut noter que la durabilité des films augmente de manière non linéaire avec la charge et passe par un maximum qui se situe autour de 10 N. La durabilité correspondante est de 800 cycles.

Conclusion.

Au cours de cette partie, des essais de dépôts de films par méthode tribo-assistée ont été effectués à l'aide des nanoparticules de graphite exfolié. Les films obtenus présentent une distribution d'épaisseur inhomogène, les zones épaisses étant constituées d'agrégats compacts de nanoparticules de graphite exfolié d'épaisseur moyenne de 0,4 μm répartis sous forme d'ilots sur la surface du substrat. La surface du film déposé présente une rugosité caractéristique de : $R_a = 10 \text{ nm}$ et $R_q = 14 \text{ nm}$ très inférieure à celle du substrat initial.

Les tests de frottement effectués dans des conditions sévères montrent que le film est tribologiquement performant : faible coefficient de frottement ($\mu \leq 0,07$) optimale dès le début du frottement, durée de vie (durabilité) de 650 cycles et le dépôt est potentiellement auto-réparateur.

Ces performances ont été améliorées, et des conditions optimum de dépôt ont été déterminées. Dans nos conditions expérimentales de dépôt, avec une dispersion de graphite exfolié de 3 % en masse, une vitesse latérale de déplacement du plan de 2 $\mu\text{m/s}$

et une charge normale appliquée de 10N, le film de graphite exfolié déposé présente une durabilité d'environ 1200 cycles dans les conditions sévères.

Par ailleurs, le film a une structure polycristalline et est composé uniquement d'atomes de carbone. Les particules ont une structure orientée majoritairement avec leurs feuillets parallèles à la direction du glissement, ce qui est à l'origine de l'absence de période d'induction observée au cours des tests tribologiques.

L'ensemble de ces résultats montre les performances de la méthode tribo-assistée pour déposer des films minces de graphite exfolié présentant de bonnes propriétés tribologiques. Dans la suite de ce chapitre, cette méthode sera expérimentée avec des nanoparticules de bisulfure de molybdène et de nitrure de bore afin de montrer son efficacité avec d'autres produits.

4.5 Essai de dépôt de film par technique tribo-assistée à partir des nanoparticules de (MoS₂) dispersées dans du dodécane.

Afin de montrer les performances de la technique tribo-assistée, nous avons réalisés des essais de dépôt à partir des nanoparticules de bisulfure de molybdène dispersées dans du dodécane. Le dépôt a été réalisé suivant le protocole précédemment établi et dans les mêmes conditions expérimentales. Une dispersion de départ de 10 % en concentration massique a été utilisée de manière à avoir une fraction volumique correspondant à celle de la dispersion optimale de graphite exfolié. Une surface de 2,5 x 1,5 mm a été recouverte. Le processus de dépôt a duré 25 minutes.

4.5.1 Analyses morphologiques du film.

Après rinçage et séchage sous vide, le film a été observé au microscope photonique. La figure 4.46 présente une image photonique en champ clair du film de MoS₂ ainsi que la cicatrice d'usure sur la bille qui a été utilisée lors du processus de dépôt. La zone de dépôt est délimitée par le rectangle rouge en pointillé. On peut noter que le film a une couleur blanchâtre qui résulte de la forte réflexion de la lumière blanche par la surface, traduisant par conséquent sa morphologie très lisse. On peut noter également que le film est très homogène car il couvre toute la surface de la zone de dépôt avec une bonne répartition de l'épaisseur. Le diamètre de la cicatrice d'usure de la bille (0,24 mm) est supérieur à la prévision de Hertz (0,14 mm) mettant en évidence soit une usure de la bille au cours du dépôt soit la présence d'un film épais dans les traces de frottement (traces de dépôt), faisant augmenter l'aire de contact avec la présence dans la zone de basse pression de la pénombre de Hertz.

Les petites piqures présentes dans la trace d'usure de la bille sont caractéristiques de son état initial et confirment l'absence d'usure lors du dépôt du film.

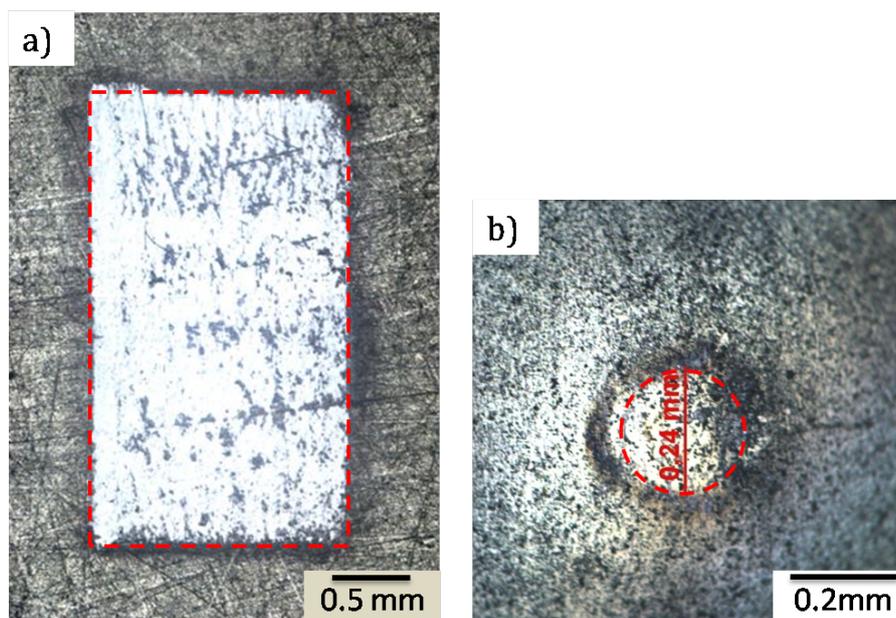


FIGURE 4.46 – a) : Micrographie photonique en champ clair du film tribo-assisté de MoS_2 montrant sa surface réfléchissante qui est liée à sa morphologie très lisse. b) : Micrographie photonique en champ clair de la cicatrice d'usure sur la bille utilisée au cours du dépôt qui présente un diamètre $\Phi = 0,24$ mm supérieur à la prévision de Hertz.

La figure 4.47 présente une observation du film au microscope électronique à balayage en électrons secondaires montrant une morphologie très lisse et une répartition très homogène de l'épaisseur du film sur la surface du substrat.

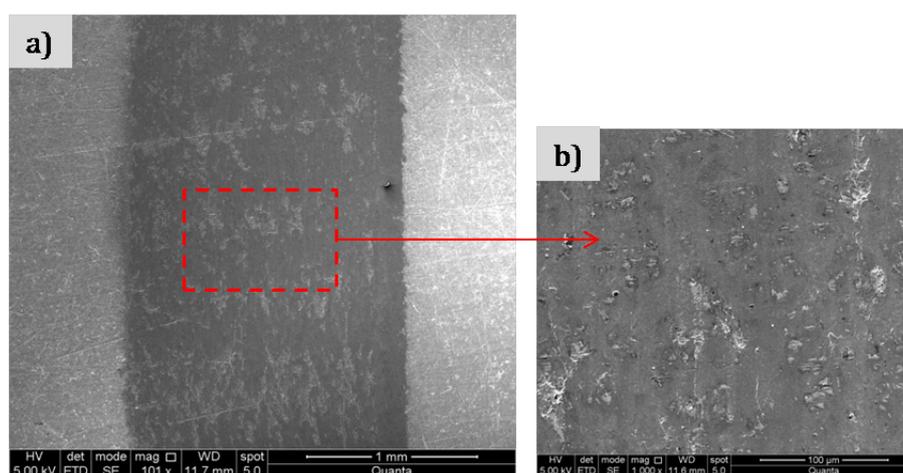


FIGURE 4.47 – a) : Micrographie MEB en électrons secondaires du film tribo-assisté de MoS_2 montrant sa morphologie lisse. b) : Agrandissement de la zone sélectionnée en rouge pointillé sur film montrant une couverture homogène de la zone traitée.

Le film tribo-assisté obtenu à partir des nanoparticules de MoS_2 est continu, et recouvre l'ensemble de la surface de la zone de dépôt avec une épaisseur suffisante.

L'influence de la concentration de la dispersion sur le taux de couverture du film sur la surface a été étudiée. Des dispersions de 1%, 5%, 10%, 15% et 20% ont été testées. La figure 4.48 présente des clichés MEB en électrons secondaires des films déposés correspondants. On peut noter qu'il n'y a pas de différences significatives de niveau d'occupation spatiale et de l'épaisseur du film avec la concentration. Dans tous les cas, le film recouvre l'ensemble de la zone de dépôt avec une répartition homogène de l'épaisseur sur la surface.

La concentration n'a donc aucune influence sur la répartition de l'épaisseur du film sur la surface. Ceci est lié à la propriété particulière du MoS₂ (grande filmabilité) pour former des films continus. De plus, la forme des particules de MoS₂ (légèrement arrondies) leur confèrent une grande mobilité pour passer dans le contact.

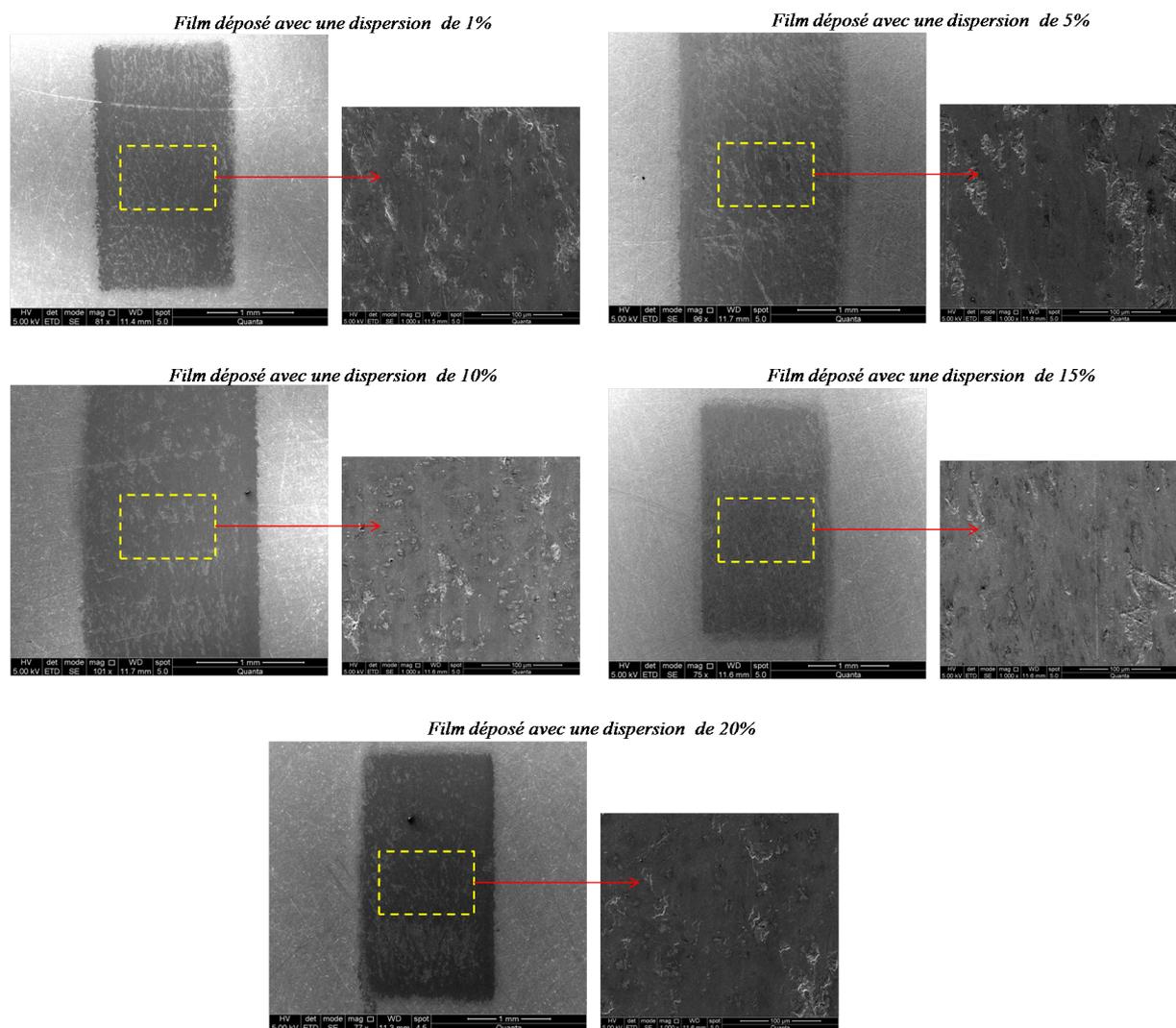


FIGURE 4.48 – Clichés MEB en électrons secondaires des différents films tribo-assistés de MoS₂ déposés à l'aide des dispersions de 1 %, 5 %, 10 %, 15 % et 20 % de concentration massique montrant que dans tous les cas le film couvre la totalité de la surface traitée.

Dans la suite, les analyses de caractérisation seront effectuées sur le film déposé à l'aide de la dispersion de 10 %.

4.5.2 Analyses topographiques du film tribo-assisté de MoS₂.

L'épaisseur et l'état de surface du film ont été évaluées à l'aide de la sonde optique du rugosimètre (Altisurf500). Les images topographiques et les profils topographiques enregistrés sont présentés sur les figures 4.49. Le profil topographique (figure 4.49.c) révèle que le film a une épaisseur moyenne de 0,5 μm . La figure 4.49.d correspond au profil de rugosité représentative du film enregistré le long de la ligne pointillée bleu sur la cartographie 2D. Les paramètres de rugosité caractéristique extraits sont : $R_a = 6,2 \text{ nm}$ et $R_q = 10 \text{ nm}$ et montrent que la surface du film est très lisse par rapport à l'état de surface initiale du substrat ($R_a = 90 \text{ nm}$ et $R_q = 120 \text{ nm}$).

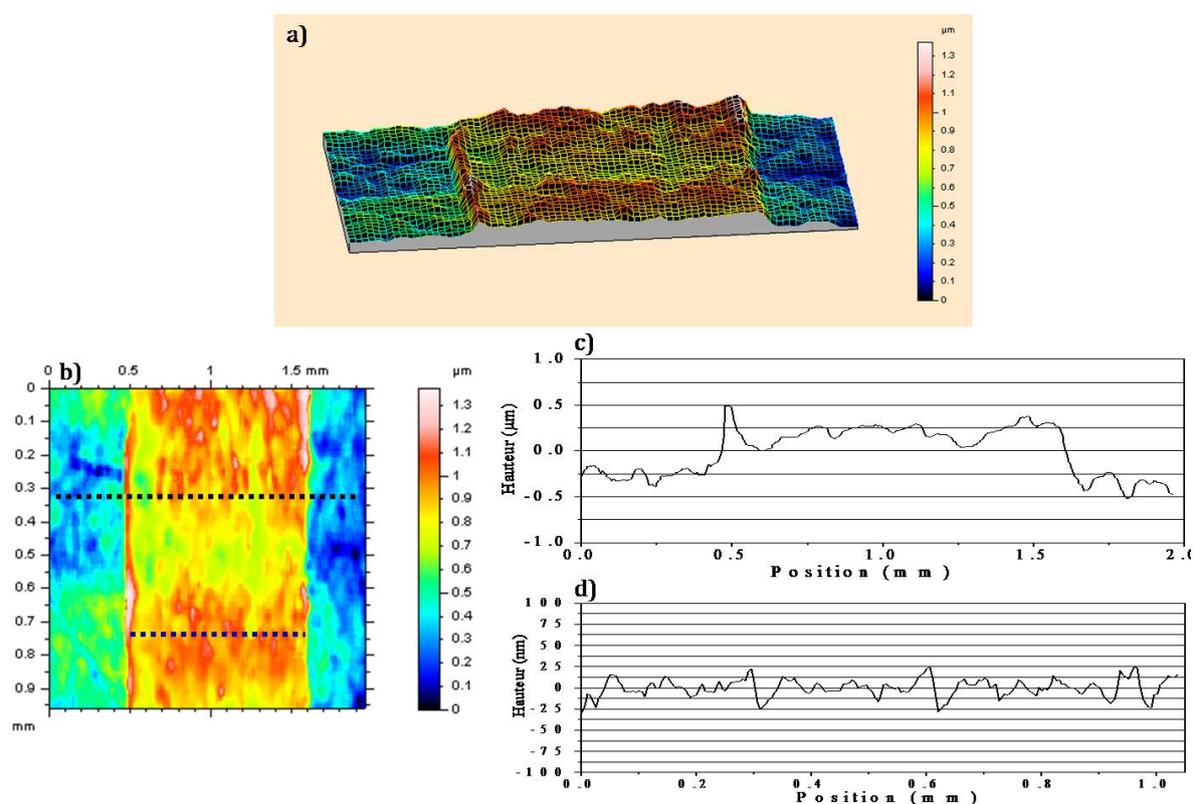


FIGURE 4.49 – Analyses topographiques du film de MoS₂. a), b) : Respectivement cartographie 3D et 2D du film. c) : Profil topographique du film révélant une épaisseur moyenne de 0,5 μm . d) : Profil de rugosité de la surface du film enregistré le long de la ligne pointillée bleue sur la cartographie 2D ($R_a = 6,2 \text{ nm}$ et $R_q = 10 \text{ nm}$).

4.5.3 Analyse de phase oxydée du film de MoS₂ par spectrométrie Raman.

Dans les applications tribologiques lubrifiées par des films de MoS₂, l'une des principales causes de pertes de performance est liée à la présence de phases oxydées dans le film [79, 80, 81]. Il a été montré que des atomes d'oxygène peuvent se substituer facilement aux atomes de soufre dans la structure du MoS₂ créant ainsi une phase isostructurale dénommée MoS_{2-x}O_x. Au delà d'un taux de 15% d'oxygène dans la structure, la substi-

tution n'est plus possible; il se forme alors du trioxyde de molybdène MoO_3 en plus de la phase lamellaire [82].

La spectrométrie Raman est un outil largement utilisé pour étudier les transformations chimiques du MoS_2 en MoO_3 [83, 84]. Les écarts relativement grands entre les positions des bandes Raman de ces deux composés expliquent l'efficacité de la spectrométrie Raman dans la détection des phases oxydées du film de MoS_2 . En effet, le MoS_2 a quatre modes Raman actifs : la bande E_{1g} située à 286 cm^{-1} , la bande E_{1g}^1 située à 383 cm^{-1} , la bande A_{1g} située à 408 cm^{-1} et la bande E_{2g}^2 située à 32 cm^{-1} . Tous ces modes résultent de la vibration des plans S-Mo-S à l'exception du E_{2g}^2 qui résulte de la vibration des couches rigides adjacentes (les feuillets) [85]. Les bandes Raman actives du MoO_3 sont situées à 158 cm^{-1} , 285 cm^{-1} , 666 cm^{-1} , 820 cm^{-1} et 995 cm^{-1} .

Les analyses Raman ont été effectuées avec le laser 488 nm avec une faible puissance (1 mW) et un temps d'acquisition de 5 secondes de manière à éviter la formation de phase MoO_3 dans la zone d'analyse par une élévation locale de la température [86, 87, 88].

La figure 4.50 présente un spectre typique acquis sur le film de MoS_2 (en noir) comparé à un spectre représentatif du MoO_3 (en rouge). Les principaux pics présents sur le spectre acquis sur le film correspondent aux bandes Raman du MoS_2 . Aucun pic correspondant à la formation du MoO_3 n'a été observé. Ceci signifie qu'il ne s'est pas formé du MoO_3 au cours du dépôt ou que cette phase est trop faible pour être détectée par la spectrométrie Raman. Aussi, ces analyses seront approfondies en microscopie électronique en transmission par l'étude de la composition chimique du film par EELS.

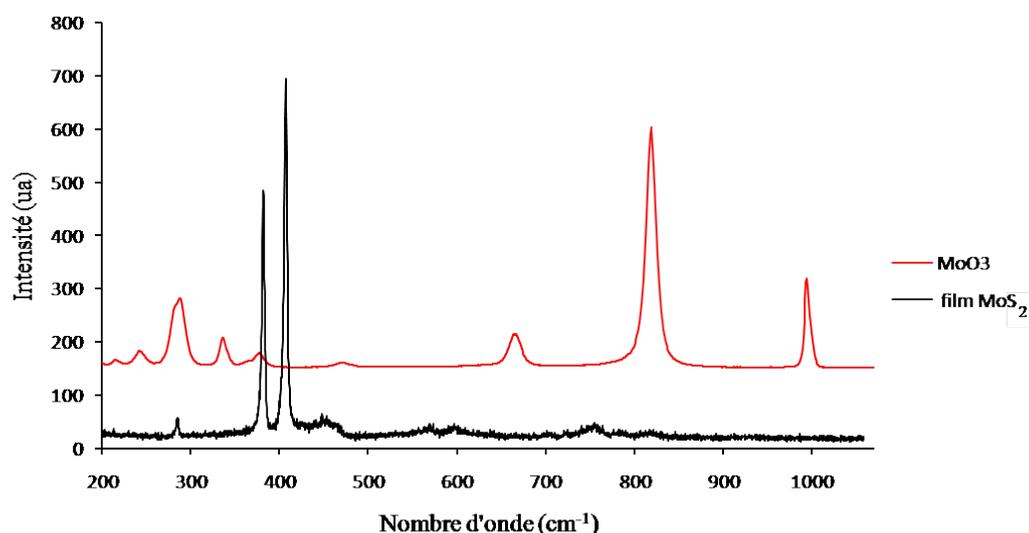


FIGURE 4.50 – Spectre Raman typique du film de MoS_2 (en noir) comparé au spectre représentatif du MoO_3 (en rouge) montrant que les bandes présentes sur le spectre acquis sur le film correspondent aux bandes actives de MoS_2 . Aucune phase oxydée de type MoO_3 n'a été détectée.

4.5.4 Propriétés tribologiques du film tribo-assisté de MoS₂.

Les propriétés tribologiques du film ont été évaluées selon le protocole défini dans la partie 4.2.6.4. La figure 4.51 présente les résultats des différents tests de frottement effectués sur le film et montre que celui-ci présente de bonnes propriétés tribologiques ($\mu \leq 0.05$), et sont optimales dès le début du frottement (absence de période d'induction). Sur l'ensemble des tests réalisés, le film a une durabilité moyenne de 1150 cycles.

La figure 4.51.a montre que les rayures originales de préparation du plan sont encore visibles dans quelques zones de la trace de frottement (extrémité haut sur l'image photonique des traces), indiquant une faible usure du substrat pendant le frottement. Les rayures parallèles au sens du glissement observées sur la cicatrice d'usure des billes utilisées pour le frottement et les diamètres de l'aire de contact supérieurs à la prévision de Hertz (figure 4.51.f et figure 4.51.g) confirment l'usure des surfaces.

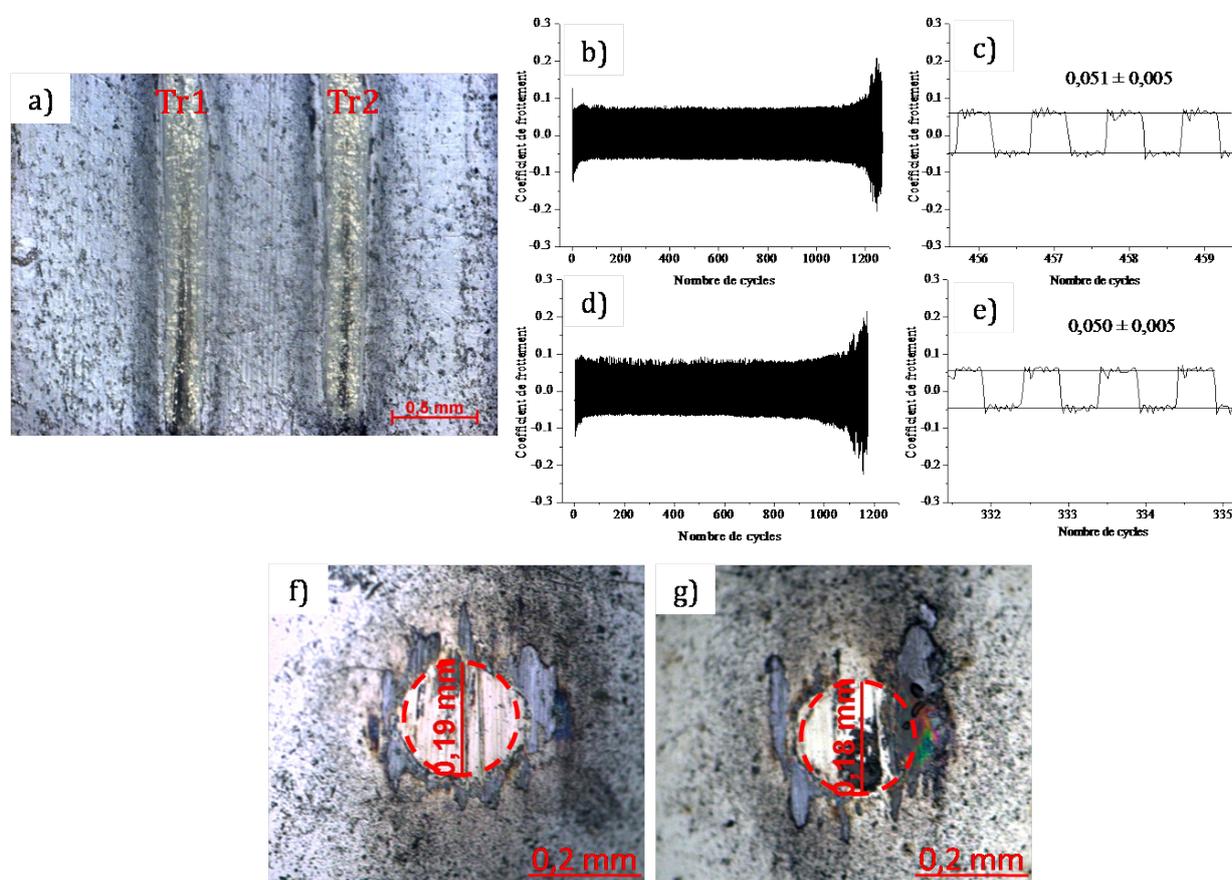


FIGURE 4.51 – a) : Micrographie photonique en champ clair des traces de frottement. b) et c) : Évolution en fonction du nombre de cycles du coefficient de frottement correspondant à la 1^{ère} trace (Tr1) et un agrandissement de cette courbe autour du 458^{ème} cycle ($\mu = 0,05 \pm 0,005$). d) et e) : Évolution en fonction du nombre de cycles du coefficient de frottement correspondant à la 2^{ème} trace (Tr2) et un agrandissement de cette courbe autour du 334^{ème} cycle ($\mu = 0,05 \pm 0,005$). f) et g) : Cicatrices d'usure observées sur les billes utilisées respectivement pour la 1^{ère} trace (Tr1) et la 2^{ème} (Tr2) trace de frottement, montrant un diamètre $\phi = 0,18$ mm supérieur à la prévision de Hertz, traduisant l'usure des surfaces.

4.5.4.1 Propriétés de transférabilité du film.

Des tests de frottement ont été effectués en chevauchement sur le film et la partie vierge du plan afin d'évaluer les propriétés de transférabilité du film. Les résultats sont regroupés sur la figure 4.52. La micrographie photonique en champ clair des traces de frottement (figure 4.52.a) montre le transfert de film vers la zone vierge du plan. Le coefficient de frottement enregistré au cours du processus (figure 4.53.b et figure 4.52.c) montre deux principales phases : une phase non stabilisée au début du frottement suivie d'une phase stabilisée. Un agrandissement de quelques cycles de la première phase (figure 4.52.d et figure 4.52.e) montre l'évolution du coefficient sur la partie vierge du plan et sur le film ; la valeur $\mu \approx 0,05$ correspond au passage de la bille sur le film et $\mu \approx 0,13$ correspond au passage de la bille sur la zone vierge. On peut noter que le transfert a commencé dès le début du frottement car la valeur coefficient ($\mu \approx 0,13$) au passage de la bille sur la zone vierge est très inférieure au coefficient de frottement acier/acier ($\mu \approx 0,6$).

Ces résultats montrent qu'au cours du frottement il est possible de transférer du film de la zone de dépôt vers une zone vierge par l'intermédiaire de la bille, ce qui traduit le potentiel auto-réparateur du film.

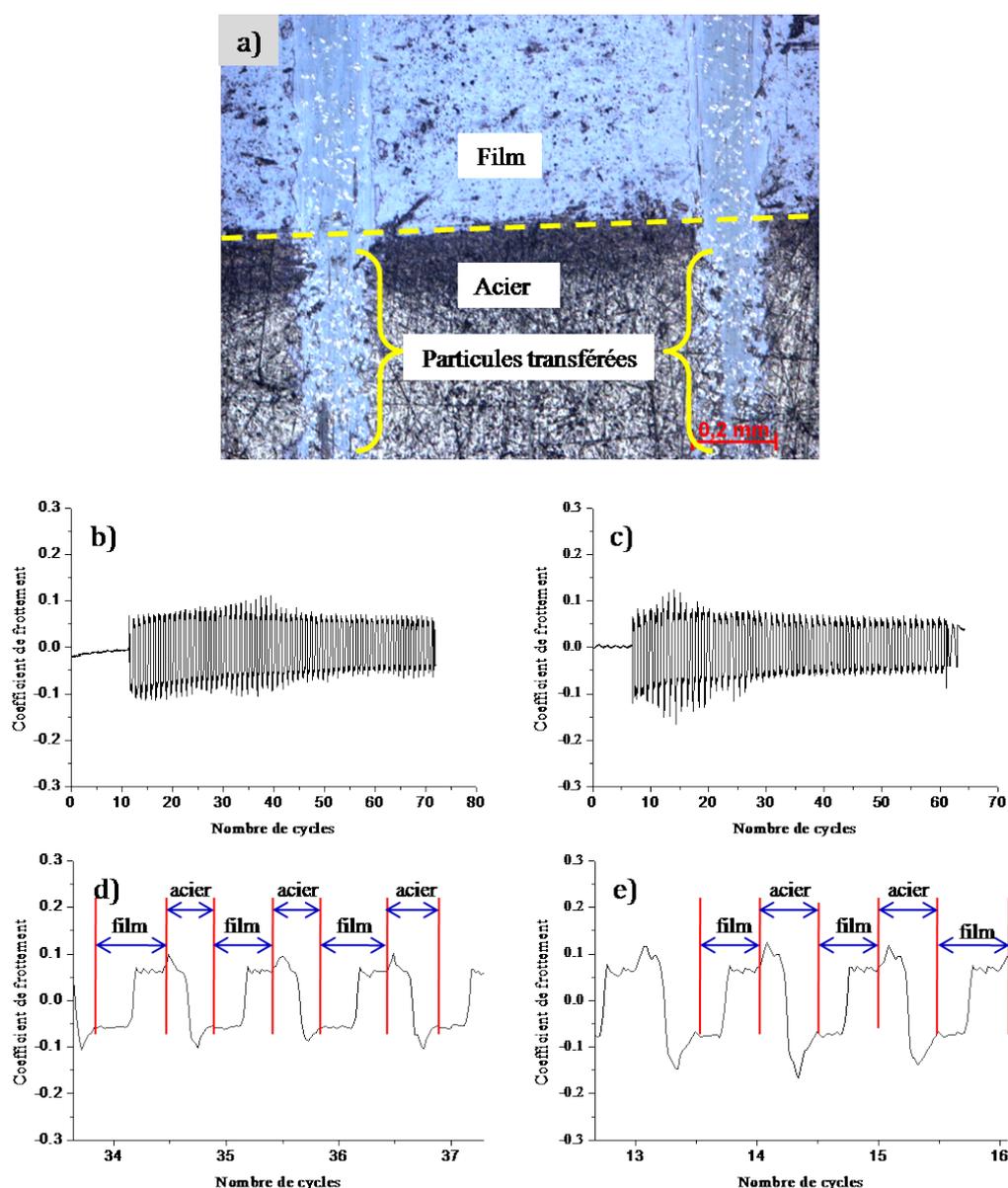


FIGURE 4.52 – a) : Micrographie photonique en champ clair montrant les particules transférées sur la partie vierge du plan. b) et c) sont les coefficients de frottement enregistrés respectivement pour la 1^{ère} trace (Tr1) et la 2^{ème} trace (Tr2). d) et e) : Agrandissement des courbes de frottement correspondant aux deux traces montrant l'évolution du coefficient de frottement sur les deux parties du plan au début du frottement.

4.5.5 Étude de la structure et de la composition chimique du film de MoS₂ par microscopie électronique en transmission.

Afin de caractériser la micro-structure et d'analyser la composition chimique du dépôt de MoS₂ par microscopie électronique en transmission, nous avons préparé des échantillons de film à l'aide de la méthode de réplique extractive. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 4.53. La diffraction électronique (figure 4.53.c) est constituée d'anneaux de Debye Scherrer révélant la structure polycristalline du film.

L'image en haute résolution (figure 4.53.d) acquise sur une partie fine de la particule parallèle au support montre la présence de réseaux de points et de lignes. La transformée de Fourier réalisée sur la zone sélectionnée en blanc, présentée sur la figure 4.53.e, caractérise l'empilement hexagonal. L'image filtrée (IFFT) obtenue après l'application de masques sur les tâches principales de diffraction (figure 4.53.f) montre clairement l'empilement hexagonal des colonnes atomiques selon les plans (a, b). Ceci signifie qu'un grand nombre de particules de MoS_2 sont perpendiculaires au faisceau d'électrons incidents, par conséquent elles sont orientées avec leurs feuillets parallèles à la direction de glissement.

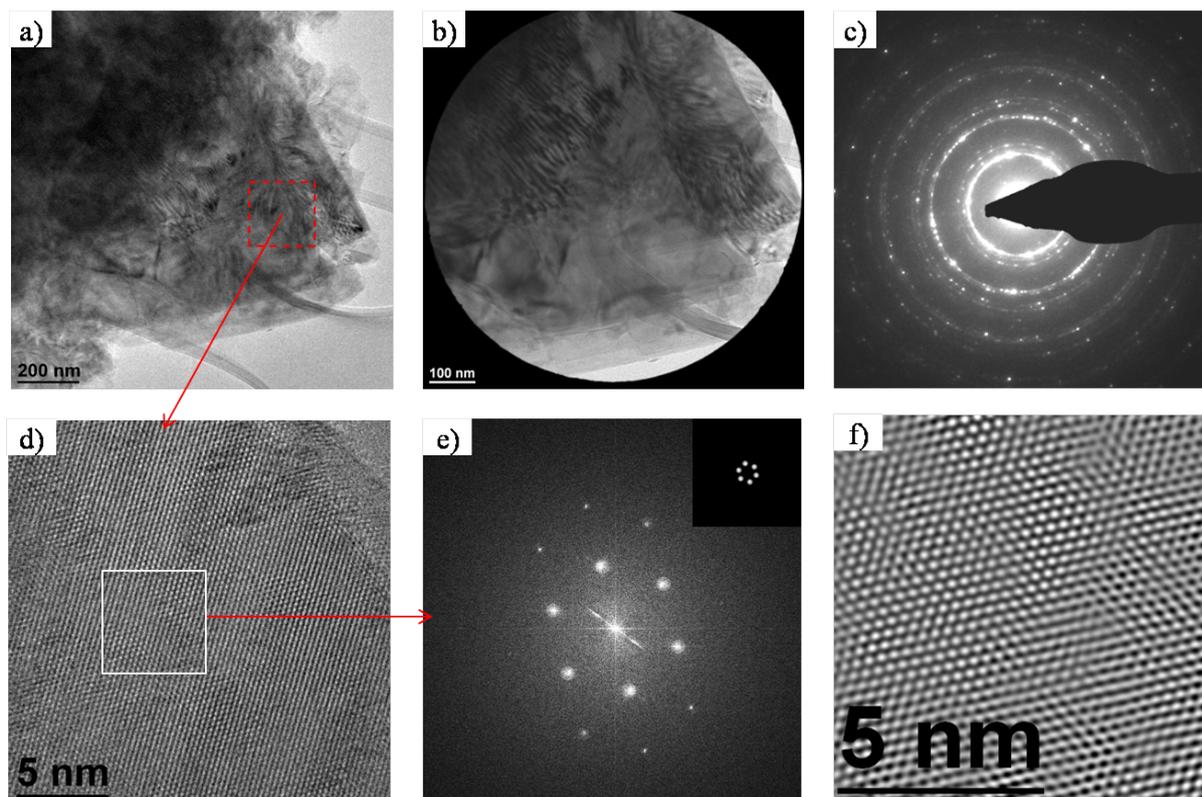


FIGURE 4.53 – a) : Image en champ clair d'un fragment de film de MoS_2 . b) : SAED de la zone de diffraction. c) : Diffraction de la zone sélectionnée révélant la structure polycristalline des particules. d) : Image haute résolution de la zone délimitée en rouge pointillé reportée sur l'image du fragment montrant un empilement hexagonal. e) et f) : Respectivement Transformée de fourrier (FFT) et transformée de Fourier inverse (IFFT) de la zone sélectionnée en gris sur l'image haute résolution montrant les colonnes atomiques selon les plans (a, b) traduisant l'orientation préférentielle des particules parallèlement à la direction du glissement.

4.5.5.1 Analyses chimiques du dépôt.

La composition chimique du film a été étudiée par la technique de pertes d'énergie en électrons transmis (EELS). Les spectres sont enregistrés sur une partie mince du film située dans les trous du support de carbone. Les résultats sont présentés sur la figure 4.54.

On peut d'abord noter, dans la gamme 510 - 710 eV (figure 4.54.d), l'absence de signal correspondant au seuil K de l'oxygène, normalement situé vers 532 eV. Ce résultat démontre l'absence d'oxygène dans le film de MoS_2 déposé par méthode tribo-assistée ; ce

qui confirme l'absence de phases oxydées de type MoO_3 et complète les résultats obtenus par spectrométrie Raman.

Au niveau des pertes faibles, les seuils M_2 (410 eV) et M_3 (392 eV) du molybdène (figure 4.54.a) et les seuils L_1 (229 eV) et $L_{2,3}$ (165 eV) du soufre (figure 4.54.b) sont clairement identifiés sur les spectres. Dans le domaine des énergies moyennes et plus élevées, les seuils L_2 (2625 eV) et L_3 (2520 eV) du molybdène sont aisément identifiés (figure 4.54.c). Le film est donc constitué de molybdène et de soufre.

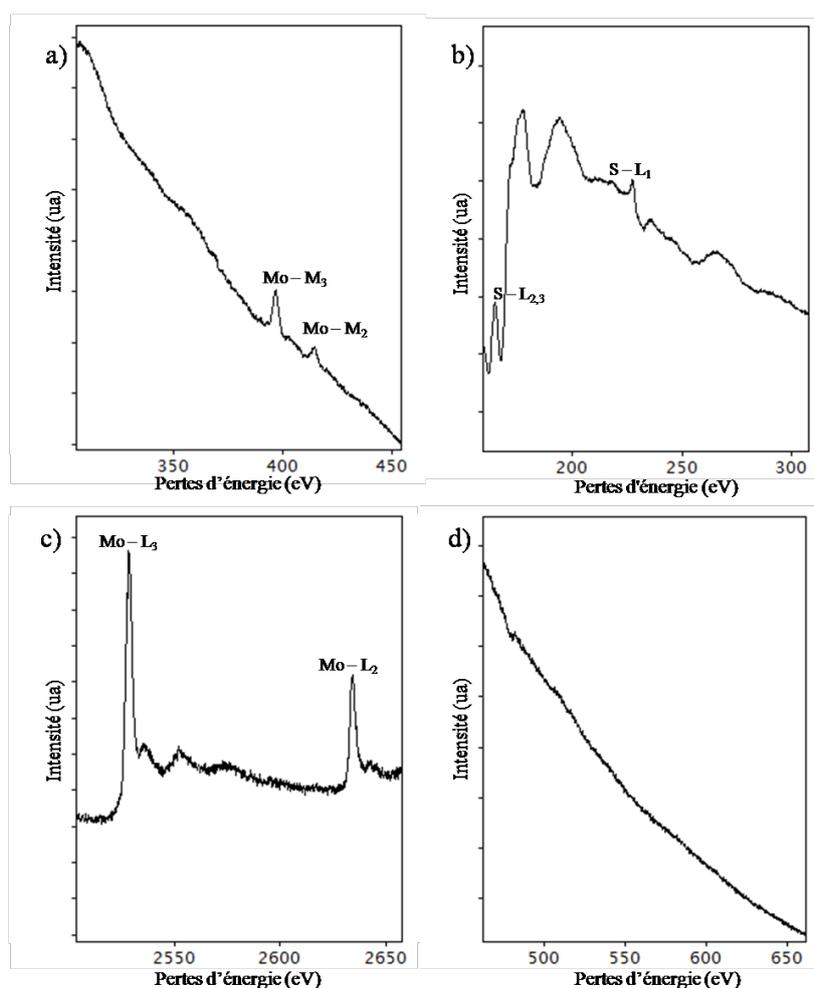


FIGURE 4.54 – Spectres de pertes d'énergie enregistés sur le film de MoS_2 . a) : Seuils $M_{2,3}$ du molybdène. b) : Seuils L_1 et $L_{2,3}$ du soufre. c) : Seuils $L_{2,3}$ du molybdène. d) : Seuils K de l'oxygène montrant l'absence de cet élément dans la composition chimique du film.

Conclusion

Les essais de dépôt réalisés avec le bisulfure de molybdène confirment la capacité de la technique tribo-assistée pour élaborer des dépôts de couches minces ayant de bonnes propriétés tribologiques à partir de nanoparticules d'autres produits que le graphite exfolié. Le film déposé à partir des nanoparticules de MoS_2 a une surface lisse et une épaisseur moyenne de $0.4 \mu\text{m}$ qui recouvre l'ensemble de la surface traitée. A la différence du film de graphite, le taux de couverture du film sur la surface ne dépend pas de la

concentration de la dispersion. Dans la gamme de nos essais [1% - 20%], le film déposé est continu et recouvre toute la surface de dépôt. Ceci est lié à la forte filmabilité du MoS₂ et à la grande mobilité des particules pour passer dans le contact résultant de leur forme légèrement arrondie et de leur petite taille.

Par ailleurs, les résultats des tests tribologiques effectués sur le film mettent en évidence ses performances à réduire le frottement et à protéger les surfaces contre l'usure. Le coefficient de frottement mesuré au cours des tests tribologiques est $\mu \leq 0.05$ et est atteint dès le début du frottement. Le film a un fort potentiel auto-réparateur et sa durée de vie est en moyenne de 1150 cycles.

Aucune phase oxydée n'a été formée au cours du dépôt du film de MoS₂ qui est composé uniquement d'atomes de molybdène et de soufre. Le film est polycristallin avec des particules qui sont majoritairement orientées parallèlement à la direction du glissement ; ce qui explique son comportement tribologique optimal dès le début du frottement observé au cours des tests tribologiques.

4.6 Essai de dépôt de film par technique tribo-assistée à partir de nanoparticules de h-BN.

Afin de valider l'applicabilité de la méthode de dépôt tribo-assistée à d'autres produits, un troisième essai a été réalisé avec des nanoparticules de nitrure de bore hexagonal. Le dépôt a été réalisé à partir d'une dispersion de 10 % en masse avec charge normale de 10 N et une vitesse latérale de 2 $\mu\text{m/s}$. Une surface de 2 x 3 mm a été recouverte et le processus a duré 50 minutes. Après le processus de dépôt, le film a été rincé et séché sous vide.

4.6.1 Analyses morphologiques du film tribo-assisté de h-BN.

Après rinçage et séchage, le film a été observé au microscope optique. La figure 4.55 présente une micrographie du film en champ clair (figure 4.55.a) et une micrographie en champ sombre (figure 4.55.b) ainsi que la cicatrice d'usure de la bille utilisée au cours du processus (figure 4.55.c). La zone de dépôt est délimitée par le rectangle jaune pointillé. On peut noter sur l'image en champ clair que le film apparaît noir et les rayures originales du plan sont bien visibles ; ce qui signifie qu'une grande partie de la lumière incidente a traversé le film jusqu'à atteindre le substrat et qu'une très faible quantité est réfléchiée par la surface du film. L'image en champ sombre obtenue, permettant d'améliorer le contraste, confirme la structure transparente du film. Du fait que la surface du film est peu réfléchissante traduit sa structure rugueuse.

La cicatrice d'usure de bille utilisée pour réaliser le dépôt présente un diamètre ($\phi = 0,2$ mm) supérieur à la prévision de Hertz (0.14 mm) traduisant l'usure de celle-ci au cours du processus de dépôt.

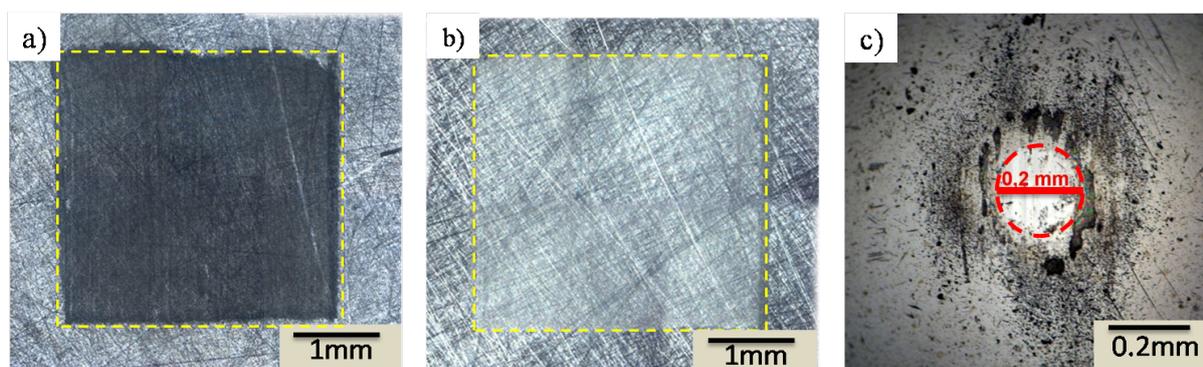


FIGURE 4.55 – a) et b) : Micrographie photonique respectivement en champ clair et en champ sombre du film de h-BN montrant sa nature transparent à la lumière visible. c) : Image en champ clair de la cicatrice d'usure de bille utilisée pour réaliser le dépôt présentant un diamètre $\phi = 0,2$ mm (supérieur à la prévision de par Hertz de $0,14$ mm) traduisant l'usure de la bille pendant le dépôt.

La figure 4.56 présente un cliché en électrons rétrodiffusés de la surface du film tribo-assisté de h-BN montrant une répartition très homogène de l'épaisseur sur la surface. Le film recouvre la quasi totalité de la surface traitée approchant un taux de couverture de 100 %. Par ailleurs, l'image agrandie de la zone encadrée en jaune pointillé montre que la surface est rugueuse.

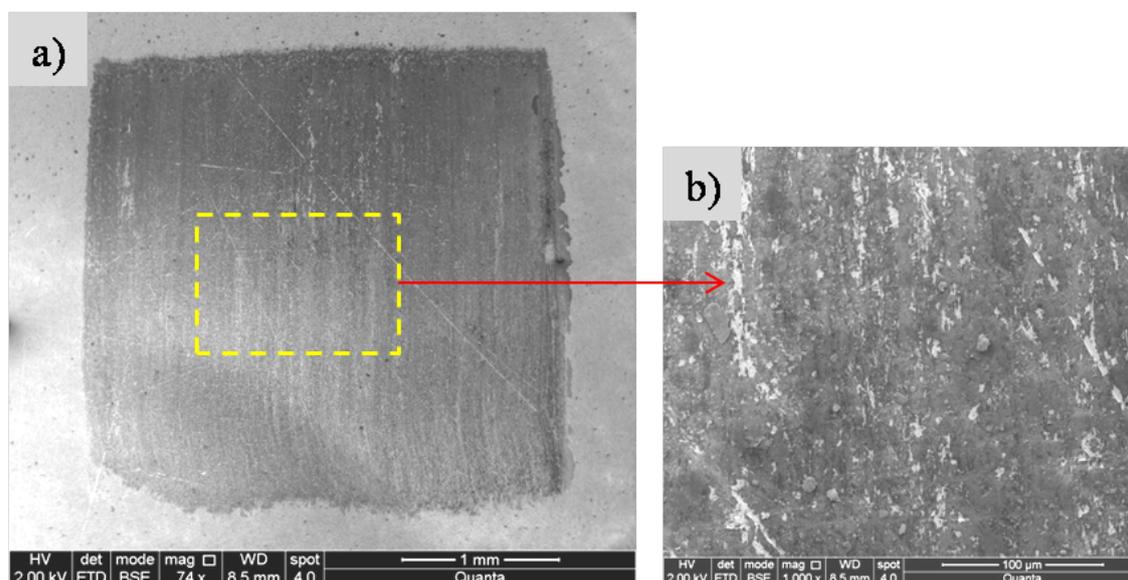


FIGURE 4.56 – a) : Image MEB en électrons rétrodiffusés du film montrant une couverture de la surface approchant 100 % avec une répartition homogène de l'épaisseur. b) : Agrandissement de de la zone délimitée en jaune pointillé sur le film montrant sa surface rugueuse.

4.6.2 Topographiques du film tribo-assisté de h-BN.

L'épaisseur ainsi que l'état de surface du film ont été évalués par profilométrie optique. Les mesures topographiques enregistrées sont présentées sur la figures 4.57. Le profil topographique (figure 4.57.c) extrait de la cartographie du film (figure 4.57.b) révèle

une épaisseur moyenne de $0,4 \mu\text{m}$. Les paramètres de rugosité caractéristiques extraits du profil de rugosité (figure 4.57.d) enregistré le long de ligne bleue de la cartographie 2D sont : $R_a = 32 \text{ nm}$ et $R_q = 43 \text{ nm}$, très supérieurs comparés à ceux obtenus avec les autres dépôts (graphite et MoS_2).

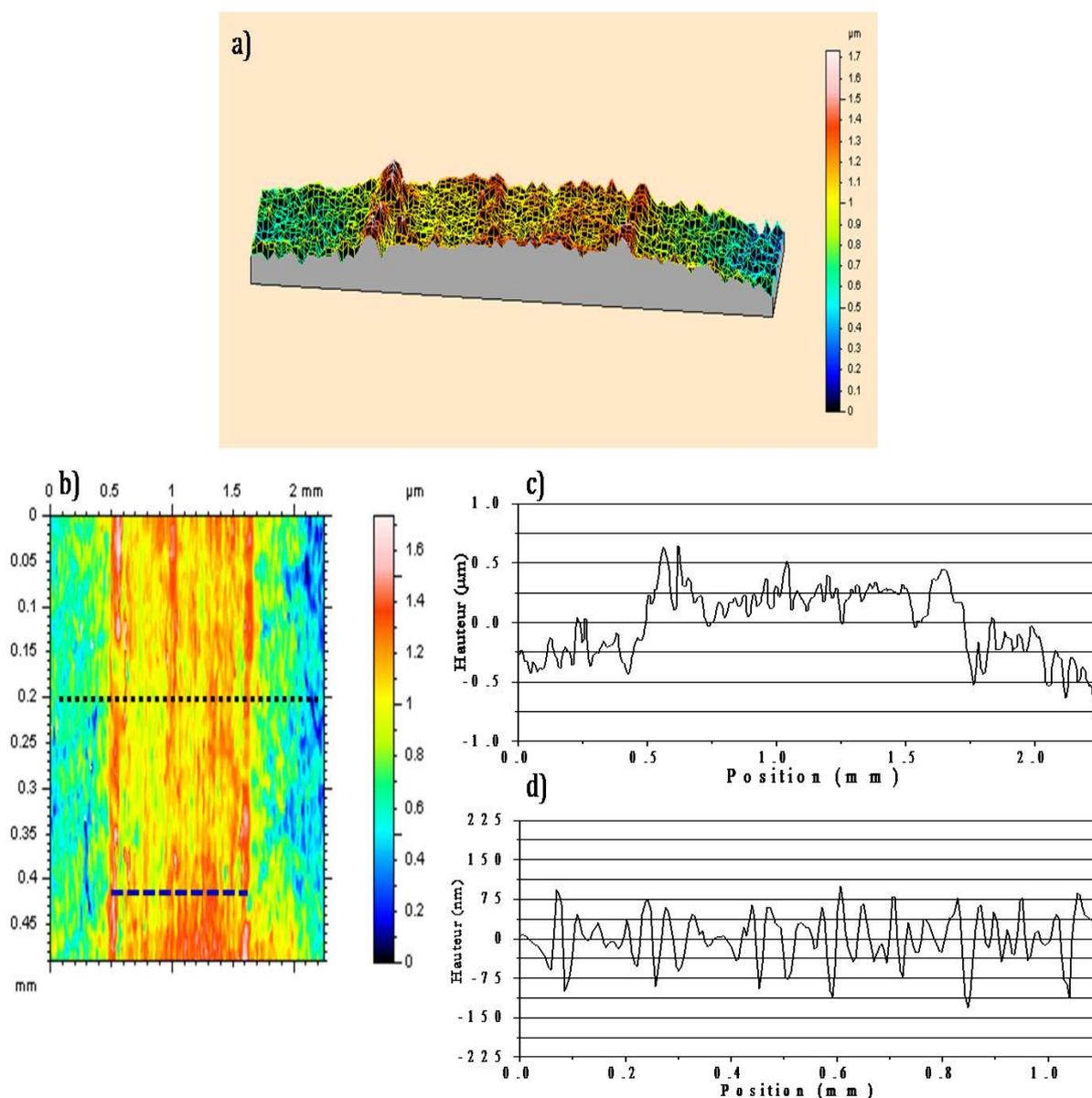


FIGURE 4.57 – a), b) : Respectivement cartographie 3D et 2D de la surface du film. c) : Profil topographique enregistré le long de la ligne pointillée noire sur la cartographie 2D révélant une épaisseur moyenne du film de $0,4 \mu\text{m}$. d) : Profil de rugosité de la surface du film enregistré le long de la ligne en pointillé bleue sur la cartographie 2D dont les paramètres caractéristiques extraits sont : $R_a = 32 \text{ nm}$ et $R_q = 43 \text{ nm}$.

4.6.3 Analyse de la micro-structure du film tribo-assisté de h-BN par spectrométrie Raman.

La spectrométrie Raman peut être utilisée pour étudier le niveau d'organisation des particules de nitrure de bore hexagonal constituant le film tribo-assisté. Nous avons

utilisé cette technique pour évaluer l'extension dans le plan (a,b) des domaines cristallisés caractéristiques du film en utilisant la relation définie par Nemanich et al (relation 3.8).

La figure 4.58 présente un spectre acquis sur la poudre initiale (figure 4.58.a), un spectre typique du film tribo-assisté de h-BN (figure 4.58.b) et l'évolution de la largeur à mi hauteur du pic de h-BN (figure 4.58.c) ainsi que l'évolution de la taille des domaines cristallisés (figure 4.58.d) en fonction de la position d'analyse sur le film. Les résultats obtenus montrent une diminution de la taille des domaines cristallisés du film (6 nm) par rapport aux domaines cristallisés des particules initiales (13.2 nm) traduisant une désorganisation des particules de h-BN au cours du dépôt du film.

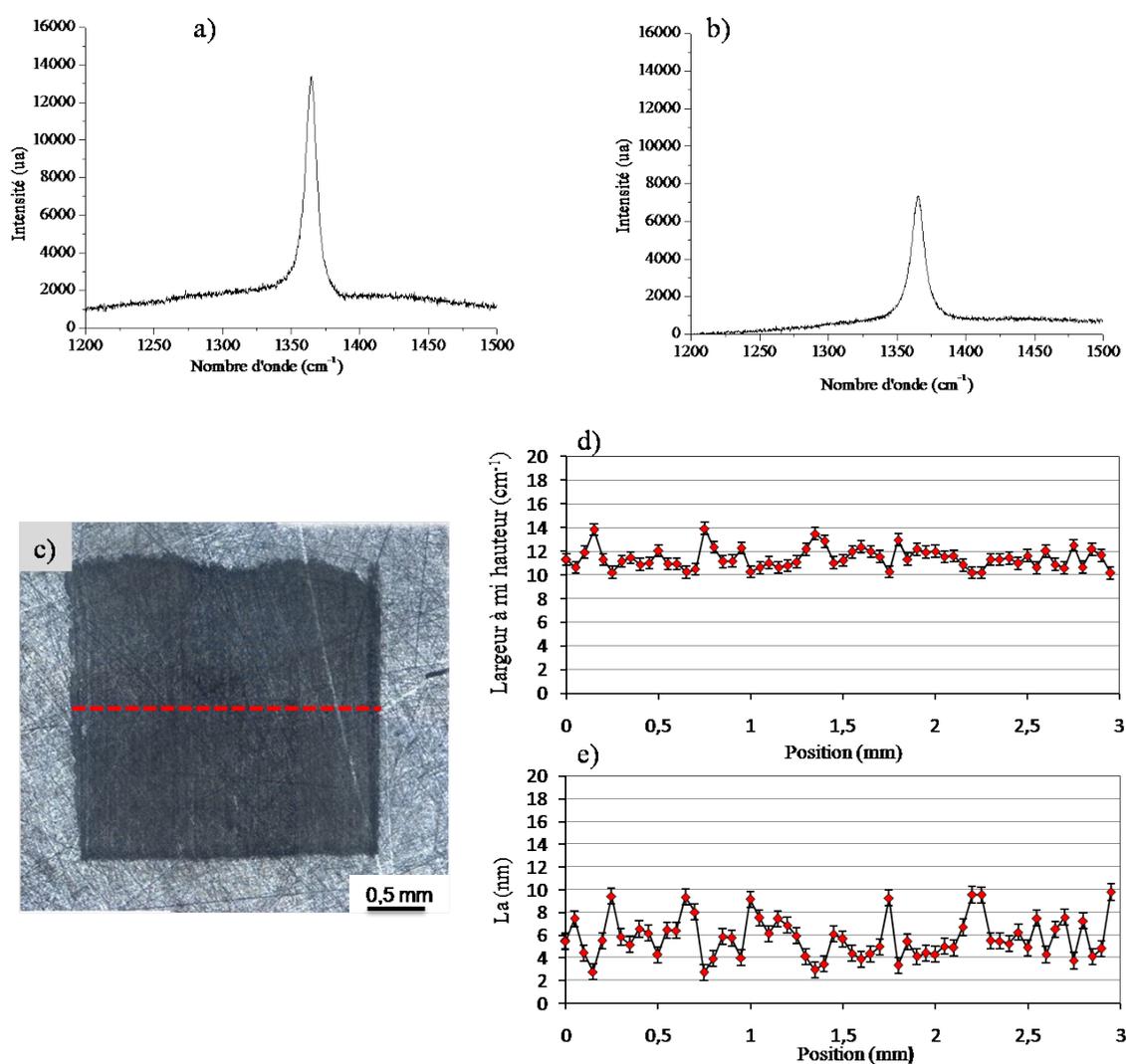


FIGURE 4.58 – a), b) Spectres Raman typiques acquis respectivement sur la poudre initiale et sur le film tribo-assisté de h-BN montrant, sur le deuxième spectre, une augmentation de la largeur à mi hauteur (Γ) traduisant une désorganisation des particules au cours du dépôt. c) : Zones d'analyse sur le film. d), e) : Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic caractéristique de h-BN (1366 cm^{-1}) et de la taille des cristallites en fonction de la position d'analyse sur le film montrant une taille moyenne de 6 nm inférieure à celle des particules de la poudre initiale (13,2 nm).

4.6.4 Propriétés tribologiques du film tribo-assisté de h-BN.

Les propriétés tribologiques intrinsèques du film ont été évaluées par un ensemble de tests de frottement. L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur la figure 4.59. On peut noter l'absence de la période d'induction dans l'évolution du coefficient de frottement qui se stabilise à $\mu = 0,23 \pm 0,01$ dès le début du processus (figures 4.59.c1, 4.59.c2 et 4.59.c3). Nous avons utilisé cette valeur du coefficient comme valeur seuil pour évaluer la durabilité du film, et sur l'ensemble des tests effectués, la durabilité est en moyenne de 60 cycles.

La présence des rayures originales observées dans les traces de frottement sur la figure 4.59.a, montre que la surface du substrat n'a pas été usée de manière significative au cours du frottement. Toutefois, l'augmentation des diamètres des cicatrices d'usure des billes (figure 4.59.b1, 4.59.b2 et 4.59.b3) au delà de la prévision de Hertz, est liée à l'usure du film au cours du frottement. La bille s'enfonce graduellement dans le film, ce qui fait augmenter l'aire réelle de contact.

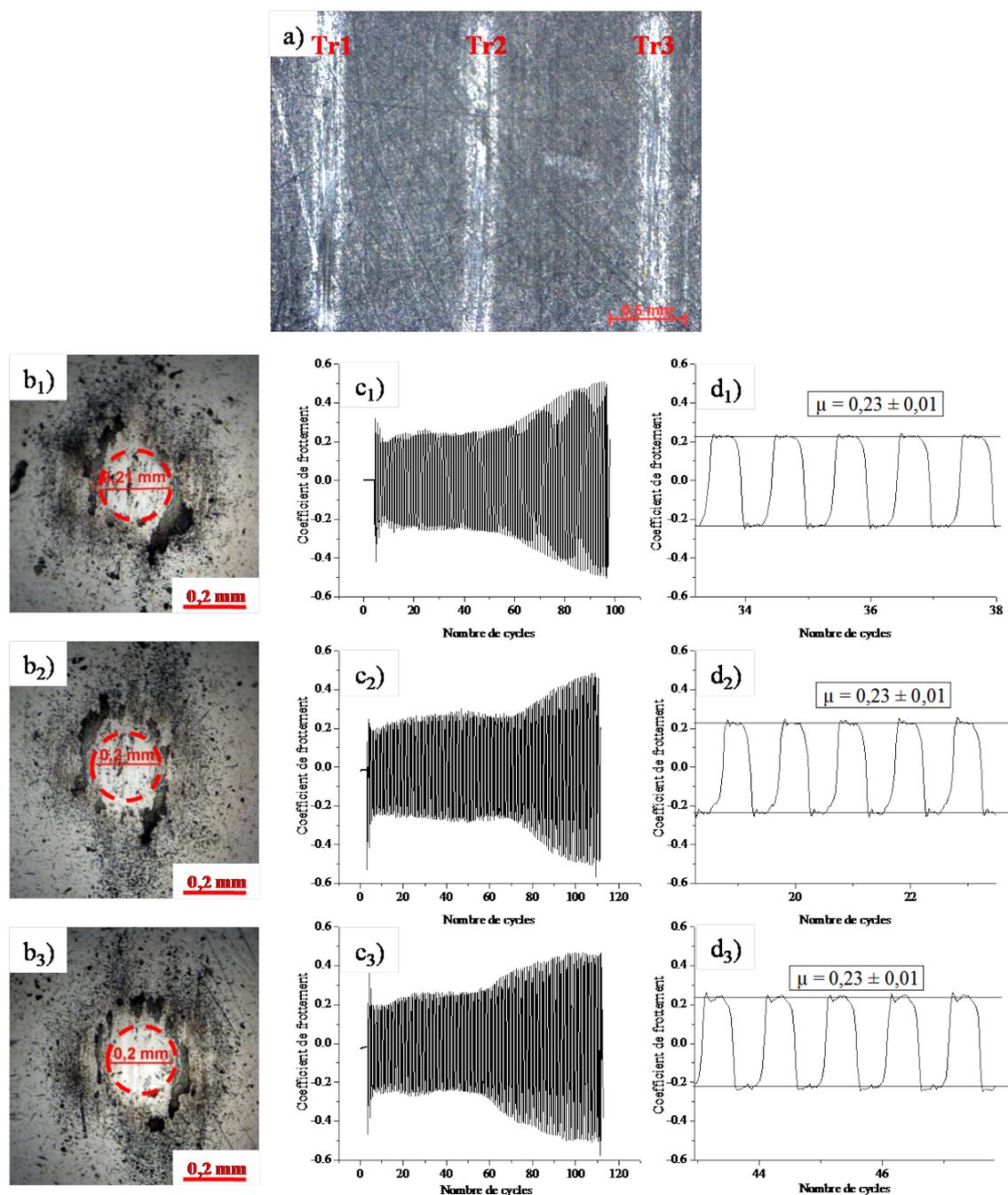


FIGURE 4.59 – a) : Image photonique des traces de frottement montrant la présence des rayures originales du plan dans les zones frottées. b₁), b₂) et b₃) sont les cicatrices d'usure des billes utilisées pour les trois tests, présentant un diamètre supérieur à la prévision. c₁), d₁), c₂), d₂), c₃) et d₃) : sont l'évolution du coefficient en fonction du nombre de cycles enregistrés pendant les trois tests montrant un coefficient de frottement de $0,23 \pm 0,01$ et une durabilité moyenne de 60 cycles.

4.6.4.1 Transférabilité du film tribo-assisté de h-BN.

Des tests de frottement en chevauchement entre le film et la partie vierge du plan ont été réalisés en vue d'évaluer les propriétés de transférabilité du film. Les résultats sont présentés sur la figure 4.60.

La figure 4.60.a est une image photonique en champ sombre des traces de frotte-

ment montrant très peu de fragments de film transférés sur la partie vierge du plan. Elle montre également que le film a été arraché de la surface au cours du frottement, ce qui est confirmé par la présence des fragments de film ramenés par la bille au bout de la trace sur la partie vierge du plan. Le coefficient de frottement enregistré au cours du frottement montre que le processus a débuté sur le film ($\mu \approx 0,36$) et au passage de la bille sur la partie vierge le coefficient a augmenté à $\mu = 0,6$ correspondant au frottement acier/acier (figure 4.60.d et figure 4.60.e), traduisant l'absence de film dans l'interface tribologique. Le film a été arraché de la surface et ramené au bout de la trace.

Ces résultats montrent que le dépôt n'a pas de bonnes propriétés de transférabilité; ce qui est associé à la faible adhérence des particules de h-BN sur le substrat et au coefficient de frottement élevé (0,23) du film de h-BN.

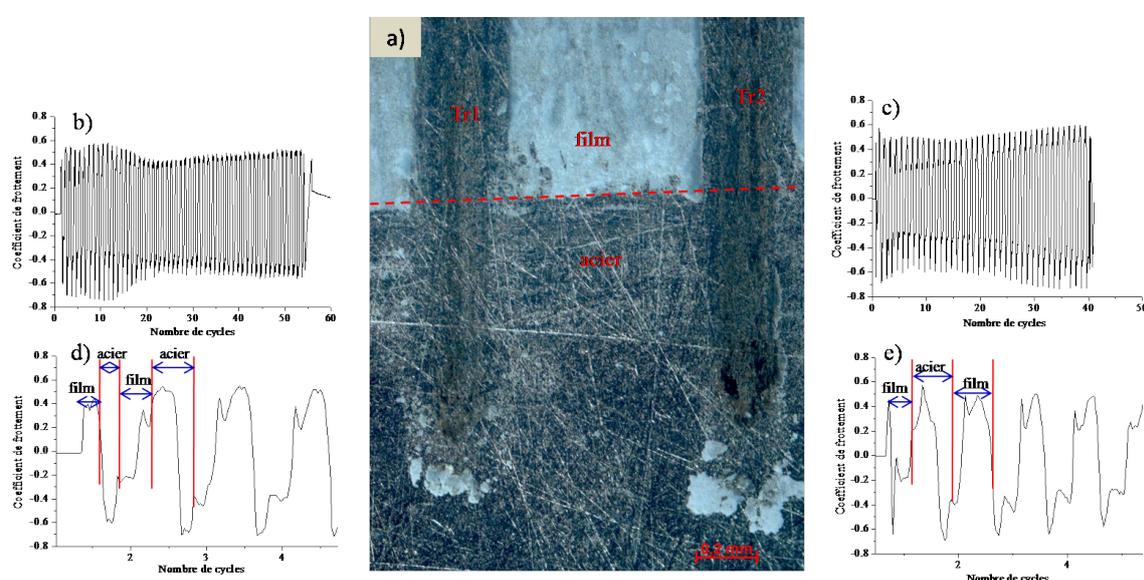


FIGURE 4.60 – a) : Micrographie photonique en champ sombre des traces de frottement montrant des fragments de films arrachés de la surface. b), c) : L'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles correspondant aux traces de frottement Tr1 et Tr2. d) et e) : Agrandissement des courbes de frottement au début du test montrant l'absence de film dans l'interface au passage de la bille sur la zone vierge.

4.6.5 Étude de la structure du film tribo-assisté de h-BN par microscopie électronique en transmission.

L'échantillon a été préparé par la méthode extractive décrite dans la partie 4.2.7.1. Les résultats des analyses de micro-structure sont présentés sur la figure 4.61.

La figure 4.61.a est une image en champ clair d'un fragment de film qui montre différents repliements des feuillets. La diffraction électronique (figure 4.61.b) est constituée des anneaux de Debye Scherrer mettant en évidence la structure polycristalline du film. Trois principaux anneaux sont indexés : le (002) correspondant aux distances inter réticulaires, les familles de plan (101) et (110). Le profil d'intensité des anneaux extrait le

long d'un rayon du diagramme (figure 4.61.c) montre une faible intensité de la réflexion (002) par rapport aux réflexions (101) et (110) traduisant l'orientation préférentielle des particules parallèlement à la direction du glissement. L'image en haute résolution (figure 4.61.d) enregistrée sur une zone mince du film et la transformée de Fourier (FFT - figure 4.61.e) réalisée sur la zone encadrée en blanc montrent un empilement hexagonal. L'image filtrée (IFFT) obtenue après l'application de masques sur les tâches principales de diffraction (figure 4.61.f) montre qu'un grand nombre de ces structures sont orientées perpendiculairement au faisceau d'électrons incidents; ce qui, par conséquent, confirme l'orientation préférentielle des particules parallèlement à la direction des surfaces frottantes.

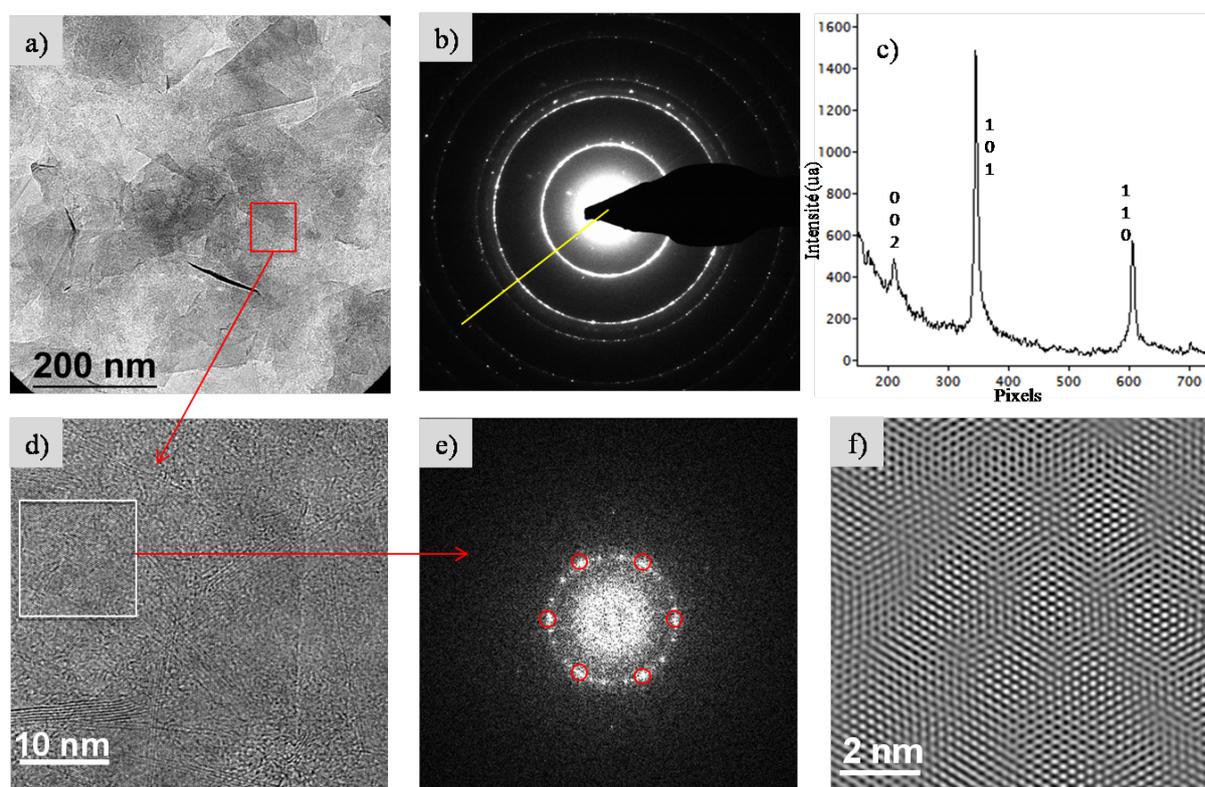


FIGURE 4.61 – a) : Image en champ clair d'un fragment de film de h-BN b) : Diffraction électronique de l'ensemble de la particule révélant sa structure polycristalline. c) : Profil en intensité de raie montrant la faible réflexion de la raie 0 0 2 par rapport aux autres, traduisant l'orientation préférentielle des particules. d) : Image haute résolution de la zone sélectionnée en rouge reportée sur l'image du fragment montrant un empilement hexagonal. e) et f) : Respectivement Transformée de fourrier (FFT) et transformée de Fourier inverse (IFFT) de la zone sélectionnée en gris sur l'image haute résolution montrant les colonnes atomiques selon les plans (a, b) traduisant l'orientation préférentielle des particules parallèlement à la direction du glissement.

4.7 Conclusion.

Les essais de dépôt par méthode tribo-assistée de films de graphite exfolié, de bisulfure de molybdène et du nitrure de bore ont permis de mettre en évidence les performances de la technique tribo-assistée pour créer des films minces à vocation tribologique

à partir de nanoparticules de matériaux lubrifiants solides différents. Ces dépôts ont été réalisés sur un substrat en acier 100Cr6 en présence du dodécane dont le rôle est d'une part de permettre la concentration des particules dans le convergent du contact de manière à assurer une bonne alimentation de celui-ci en particules neuves et d'autre part d'orienter les particules constituant le film avec leurs feuillets parallèles à la direction du glissement.

Les films déposés par la méthode tribo-assistée ont une épaisseur inférieure au micromètre et présentent de bonnes propriétés tribologiques dans des conditions de frottement sévère. Les coefficients de frottement enregistrés sont relativement faibles : 0,07 dans le cas du film tribo-assisté de graphite et 0,05 dans le cas du bisulfure de molybdène et 0,23 dans le cas du film de nitrure de bore. L'absence de la période d'induction dans l'évolution du frottement traduit le comportement tribo-actif des films qui est attribué au fait que les particules qui les constituent sont majoritairement orientées avec leurs feuillets parallèles à la direction de glissement et que ce comportement résulte de la méthode de préparation tribo-assistée.

La durée de vie du film (durabilité) peut atteindre jusqu'à 1500 cycles pour les films de graphite et de bisulfure de molybdène et 60 cycles dans le cas du nitrure de bore avec un taux d'usure de l'ordre de $10^{-5} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Compte tenu de ces performances tribologiques, ces dépôts peuvent être classés parmi les couches lubrifiantes à fort pouvoir réducteur de frottement et d'usure ; ce qui constitue d'ores et déjà un résultat significatif concernant la mise au point de la méthode tribo-assistée, finalité de ce travail.

Dans la suite de ce travail, nous allons étudier par spectrométrie de fluorescence in situ, le rôle du liquide dans le processus de dépôt par technique tribo-assistée, notamment son influence sur la structure et les propriétés tribologiques du film tribo-déposé. Cette étude sera approfondie par l'analyse in situ par spectrométrie Raman des transformations physiques et chimiques subies par les nanoparticules au cours de la formation du film et pendant son utilisation fonctionnelle à sec, c'est à dire dans les conditions dans lesquelles il est destiné à être utilisé.

Chapitre 5

Étude et compréhension des mécanismes de formation du film tribo-assisté et de ses performances en frottement à sec.

Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, les films déposés par la méthode tribo-assistée ont des performances tribologiques très intéressantes dans des conditions d'utilisation très sévères. Ils présentent un faible coefficient de frottement, un fort potentiel auto-réparateur et une durabilité de plusieurs centaines de cycles (à l'exception du film de nitrure de bore). Le début de ce chapitre est consacré à l'étude du mécanisme de formation du film tribo-assisté et en particulier à l'étude du rôle de la base lubrifiante dans la quelle les nanoparticules sont dispersées dans le processus de dépôt, notamment son influence sur la structure et les propriétés tribologiques du film en cours de dépôt. La fin du chapitre s'attache à l'étude in situ et ex situ des transformations physico-chimiques subies par les nanoparticules au cours du dépôt et pendant les phases de frottement à sec correspondant aux conditions technologiques d'utilisation de ces films.

5.1 Rôle de la base dans le processus de dépôt.

Le protocole expérimental ayant été présenté dans la section 4 du chapitre 3, nous rappelons ici brièvement le principe : une sonde fluorescente est introduite dans le dodécane à 0,05 % en masse puis les nanoparticules sont mises en dispersion dans la solution. Le suivi de l'évolution du film lubrifiant fluide dans l'interface est fait par spectrométrie de fluorescence dans l'interface de glissement. Les paramètres expérimentaux utilisés pour cette étude sont présentés dans le tableau 5.1.

Tribomètre	Charge normale : 10 N
	Vitesse de glissement : 0,8 mm/s
Spectromètre HRevo	Réseau : 150 tr/mm
	excitatrice : 514,5 nm
	Puissance : 30 μ W
	Temps d'acquisition/spectre : 0,2 s
Concentration de la sonde	0,05 % w/w

TABLE 5.1 – Paramètres expérimentaux de l'étude

Afin de mener à bien cette étude, nous avons simplifié l'essai en faisant nos analyses sur un déplacement alternatif unidirectionnel (une trace de dépôt) représentatif du dépôt de film tribo-assisté dans la mesure où, avec le dispositif de dépôt utilisé (voir partie 4.2.5), chaque point de la zone traitée (grande surface) subit 140 passages de la bille au cours du dépôt.

Des pointés d'analyse de fluorescence effectués, dès le début du processus, au centre du contact pour différentes positions du contact sur la trace de dépôt (en particulier aux extrémités et au milieu) nous permettront d'évaluer la présence ou non de liquide dans l'interface tribologique, d'en évaluer son épaisseur et de déduire son influence éventuelle sur le comportement tribologique du film tribo-assisté en formation.

5.1.1 Influence de la base sur les propriétés tribologiques du film de graphite exfolié au cours du dépôt tribo-assisté.

Une image de la zone de contact en glissement, extrait de la vidéo du processus au cours du troisième cycle de frottement (figure 5.1.a), montre l'existence d'un film solide et stable sur la surface métallique mettant en évidence une formation instantanée (dès le 1^{er} ou second cycle) du film tribologique. L'aire de contact présente une géométrie rectangulaire associée à la géométrie du tribofilm. Déjà observée par Audrey Molza dans son travail de thèse, cette géométrie du contact est liée à la conformité du contact entre le film solide qui prend la forme d'une gouttière et la bille [89]. Le coefficient de frottement enregistré pendant l'expérience (figure 5.1.b) présente une évolution stabilisée sur toute la durée du processus confirmant ainsi la présence d'un agent réducteur de frottement dès le début du frottement.

Le coefficient de frottement obtenu dans les conditions de dépôt ($\mu= 0,04$) est très inférieur à celui obtenu lors des tests de frottement effectués à sec sur le film ou sur les particules de départ ($\mu= 0,07$).

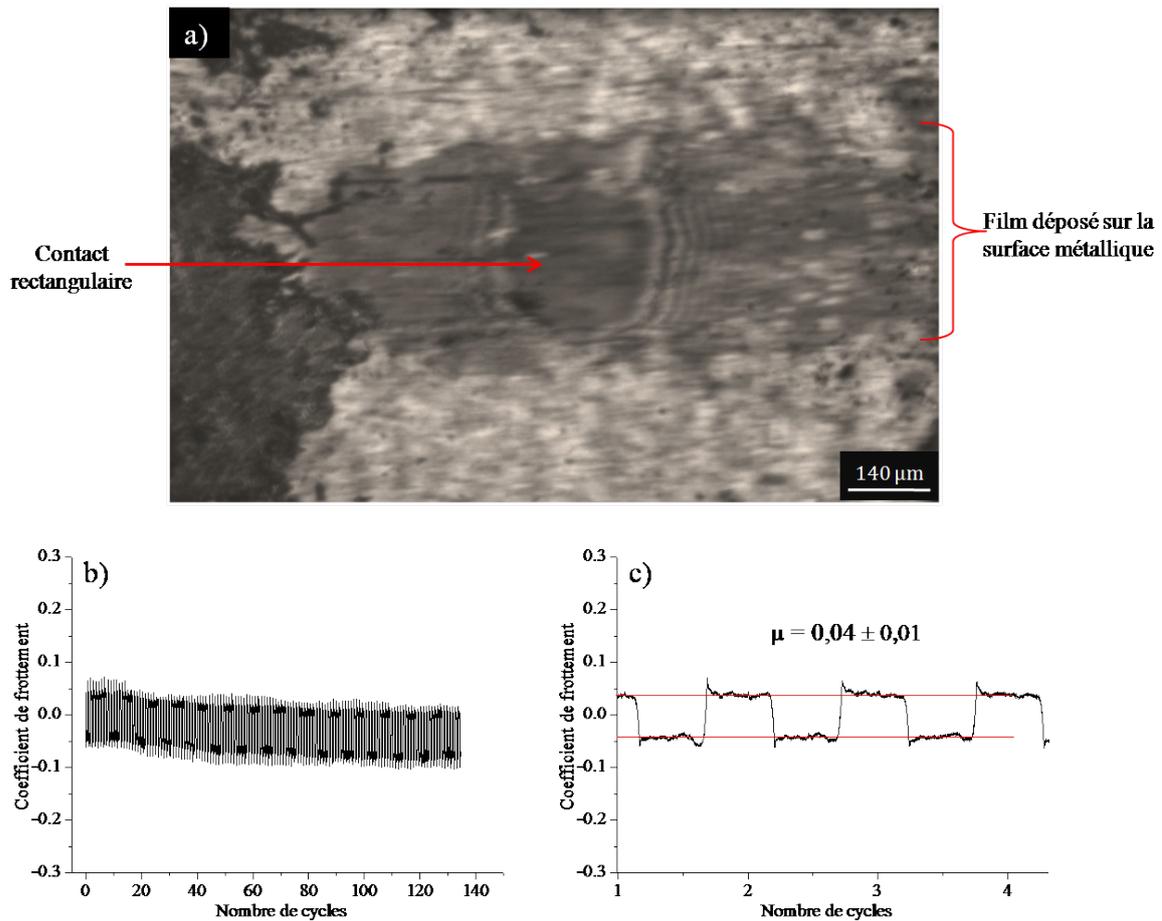


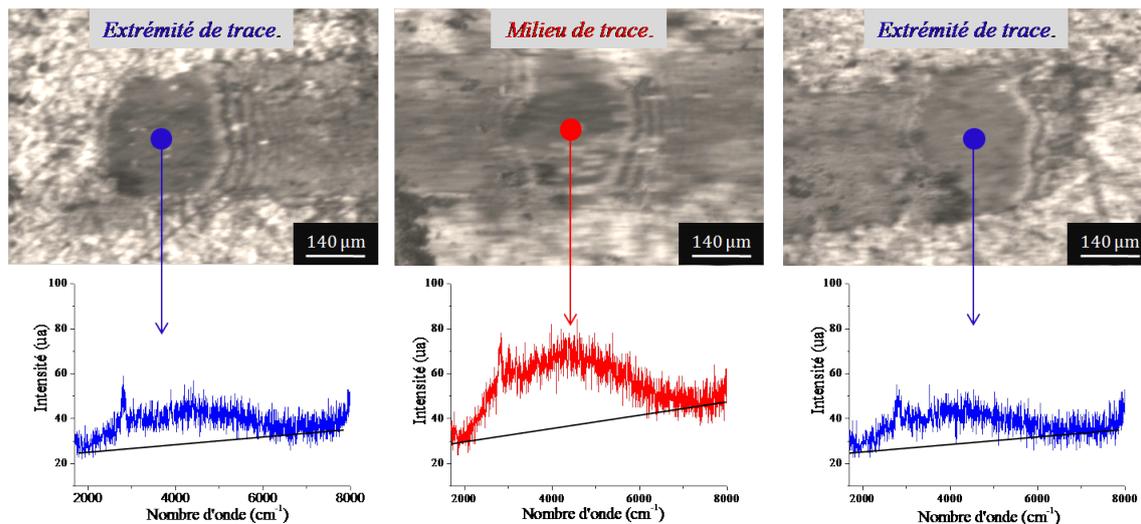
FIGURE 5.1 – a) : Image du contact en glissement acquise au cours du 3^{ème} cycle montrant la présence d'un film solide dans l'interface et une forme rectangulaire de l'aire de contact. b) : Évolution stabilisée du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de dépôt confirmant la formation instantanée du film tribo-assisté. c) : Agrandissement de la courbe de frottement : $\mu = 0,04 \pm 0,01$.

L'acquisition de 11 spectres de fluorescence ponctuels dans l'interface au centre du contact au cours de chaque cycle de glissement nous a permis de suivre l'évolution de la dispersion au sein de l'interface tribologique. La figure 5.2.A présente les spectres acquis lorsque le contact est aux extrémités et au centre de la trace de frottement. On note une intensité de fluorescence plus élevée au milieu de la trace qu'aux extrémités. Ceci met en évidence la présence du dodécane dans l'interface avec une épaisseur variable, l'épaisseur étant proportionnelle à l'intensité de fluorescence. La figure 5.2.B présente sur trois cycles représentatifs, l'évolution en fonction de la position du contact sur la trace (figure 5.2.a), du coefficient de frottement (figure 5.2.b), de l'intensité quantitative de fluorescence des spectres (figure 5.2.c) ainsi que l'épaisseur de dodécane correspondante obtenue après étalonnage, (figure 5.2.d). Elle montre une évolution décroissante de l'intensité de fluorescence, donc de l'épaisseur de dodécane, au fur et à mesure que le contact se rapproche des extrémités de la trace. L'épaisseur du dodécane est passée de 5 nm au milieu de la trace à 1,5 nm aux extrémités. On peut aussi noter la corrélation entre les fluctuations du coefficient de frottement sur la trace ($\mu = 0,06$ en extrémités de trace et $\mu = 0,04$ en milieu

de trace) et l'évolution de l'épaisseur du dodécane sur la trace en ce sens que les faibles valeurs du coefficient de frottement sont obtenues pour les épaisseurs de dodécane les plus élevées montrant une évolution du régime de lubrification au cours du mouvement de la bille sur le plan.

La figure 5.3 montre la courbe d'étalonnage de l'épaisseur du dodécane dans l'interface. La courbe en bleu représente l'intensité théorique et celle en rouge pointillé l'intensité expérimentale obtenue après arrêt du frottement. La constante d'étalonnage permettant l'ajustement des deux courbes est $\sigma_h = 2 \times 10^4$

A): Spectres de fluorescence acquis sur un aller de la bille.



B): Acquisitions sur 3 cycles de frottement.

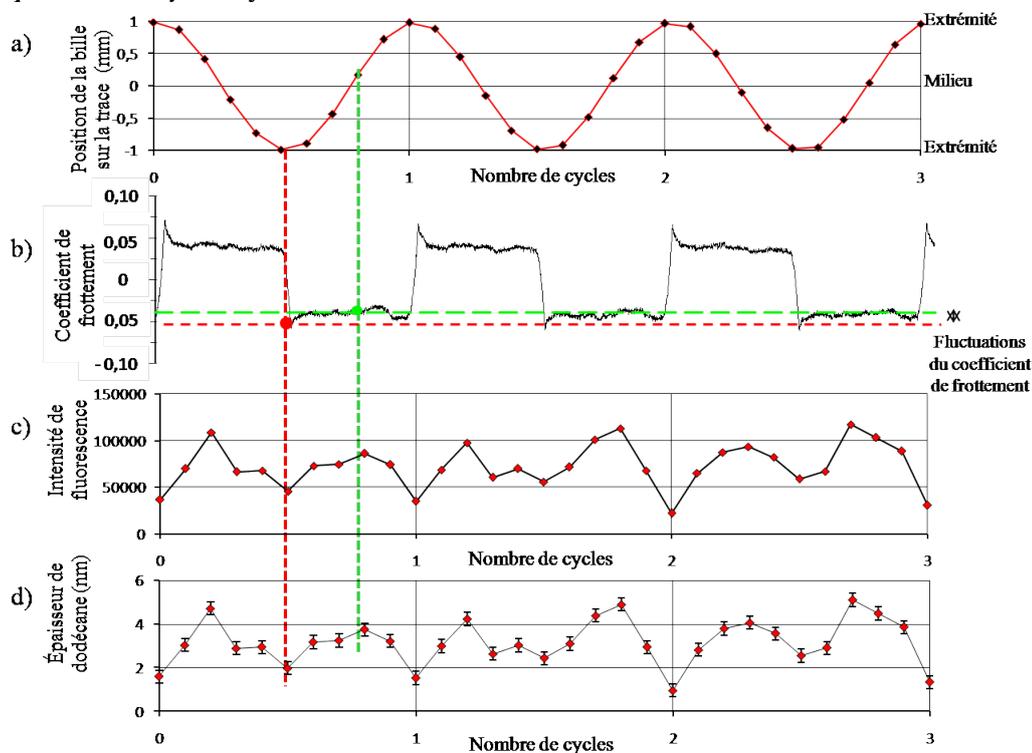


FIGURE 5.2 – A) : Spectres de fluorescence typiques acquis au centre du contact lorsque la bille est en extrémité de la trace et au milieu de la trace. La plus forte intensité en milieu de la trace révèle la présence du dodécane dans l'interface avec une épaisseur plus importante qu'aux extrémités. B) : Analyses effectuées sur trois cycles représentatifs montrant : a) l'évolution de la position du contact sur la trace au cours du frottement, b) l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la position du contact, c) et d) l'évolution respective de l'intensité de fluorescence et de l'épaisseur de dodécane en fonction de la position du contact.

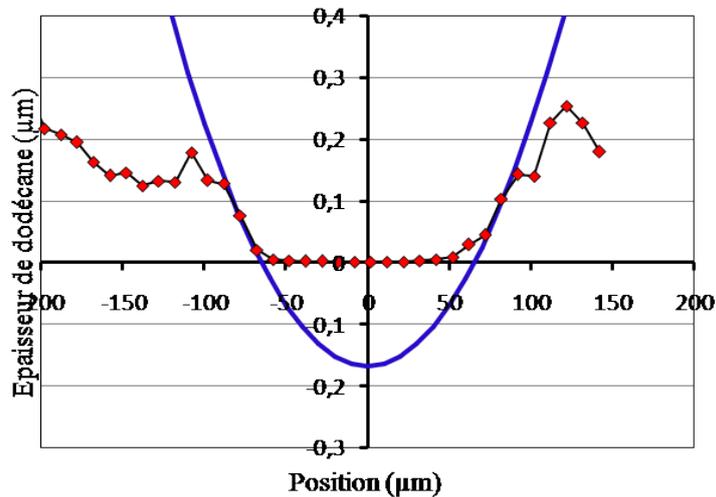


FIGURE 5.3 – Courbe d'étalonnage, obtenue avec une charge de 5 N, de l'épaisseur de dodécane dans l'interface tribologique au cours du dépôt du film de graphite exfolié. La constante d'étalonnage est $\sigma_h = 2 \times 10^4 \text{ Cp}/\mu\text{m}$.

5.1.2 Influence de la base sur les propriétés tribologiques du film de MoS₂ au cours du dépôt tribo-assisté.

Les mêmes analyses ont été réalisées au cours du dépôt du film de MoS₂ en utilisant le même protocole que précédemment. La figure 5.4.a présente une image de la zone de contact en glissement, extrait de la vidéo du processus au cours du deuxième cycle de frottement qui montre la présence d'un film solide, stable dans l'interface sur la surface métallique. L'aire de contact est de nouveau de forme rectangulaire révélant la conformité entre le film déposé et la bille. Cette observation met en évidence la cinétique de formation instantanée du film dans l'interface. Ceci est confirmé par l'évolution stabilisée du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles enregistrés au cours de l'expérience (figure 5.4.b). Par ailleurs, on peut noter une très faible réduction du coefficient de frottement du film ($\mu = 0,042$) par rapport à la valeur obtenue lors des tests effectués à sec sur les particules ou sur le film déposé ($\mu = 0,055$).

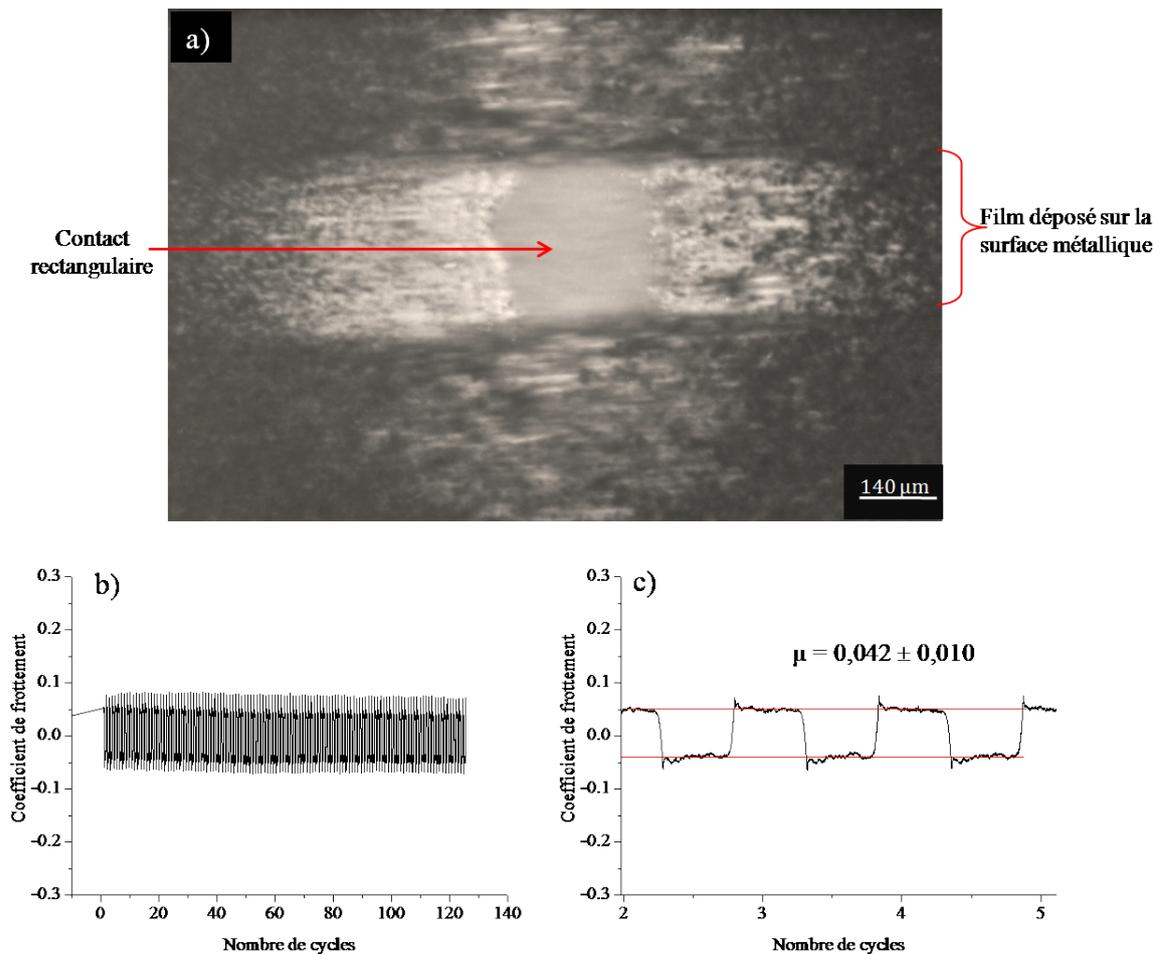


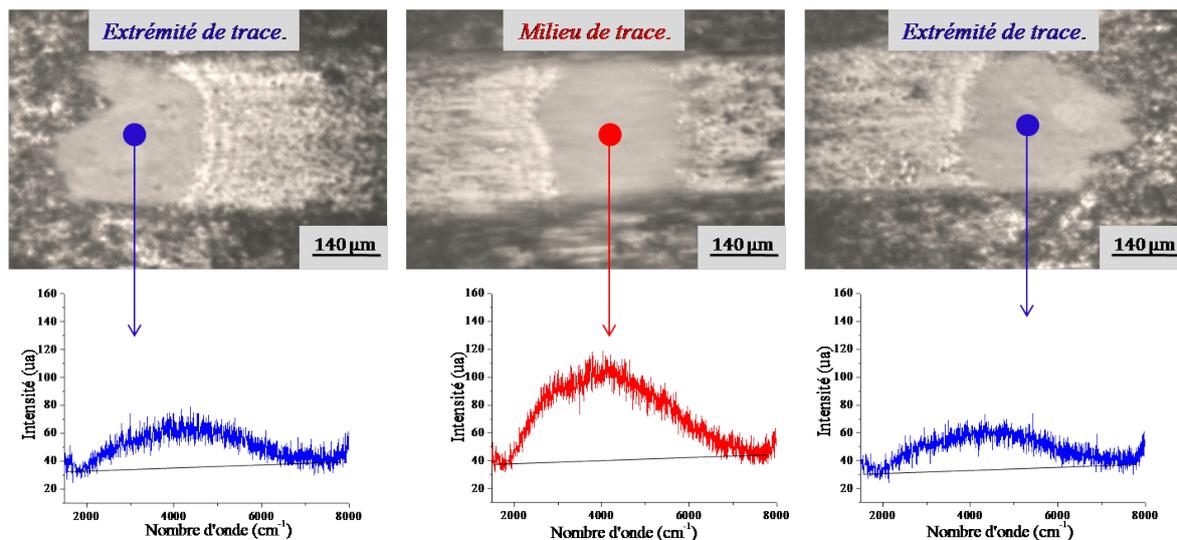
FIGURE 5.4 – a) : Image du contact en glissement acquise au cours du 3^{ème} cycle montrant la présence d'un film solide à la surface du plan métallique et une forme rectangulaire de l'aire de contact. b) : Évolution stabilisée du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de dépôt confirmant la formation instantanée du film tribo-assisté. c) : Agrandissement de la courbe de frottement : $\mu = 0,042 \pm 0,010$.

Comme dans le cas précédent, des analyses de fluorescence ont été effectuées in situ dans l'interface (11 spectres par cycle) afin d'évaluer la présence ou non de dodécane dans le contact au cours du glissement. La figure 5.5.A présente trois spectres de fluorescence extraits de l'ensemble des enregistrements correspondant à deux acquisitions aux deux extrémités de la trace et une acquisition au milieu de la trace ainsi que les images correspondantes. On note une intensité de fluorescence plus importante au milieu de trace qu'en extrémités révélant la présence du dodécane dans l'interface avec une épaisseur plus importante lorsque la bille est en milieu de trace. Un extrait des acquisitions sur trois cycles, présenté sur la figure 5.5.B, montre l'évolution en fonction de la position du contact sur la trace (figure 5.5.a) du coefficient de frottement (figure 5.5.b), de l'intensité quantitative de fluorescence (figure 5.5.c) ainsi que de l'épaisseur de dodécane correspondante, obtenue après étalonnage, (figure 5.5.d). L'épaisseur du liquide évolue entre 2 nm aux extrémités de trace et 8 nm au milieu de trace. On note également, comme lors du dépôt de graphite, une corrélation entre les fluctuations du coefficient de frottement sur la trace et l'évolution de l'épaisseur du dodécane à l'interface : aux extrémités de trace

l'épaisseur vaut 2 nm et $\mu = 0,062$, en milieu de trace l'épaisseur vaut 8 nm et $\mu = 0,042$. Ceci montre comme dans le cas du graphite une évolution du régime de lubrification au cours du glissement de la bille sur le film (limite vers mixte ou EHD).

La figure 5.6 montre la courbe d'étalonnage de l'épaisseur du dodécane dans l'interface. La courbe en bleu représente l'intensité théorique et celle en rouge pointillé l'intensité expérimentale obtenue après arrêt du frottement. La constante d'étalonnage permettant l'ajustement des deux courbes est $\sigma_h = 5 \times 10^4 \text{Cp}/\mu\text{m}$.

A): Spectres de fluorescence acquis sur un aller de la bille.



B): Acquisitions sur 3 cycles de frottement.

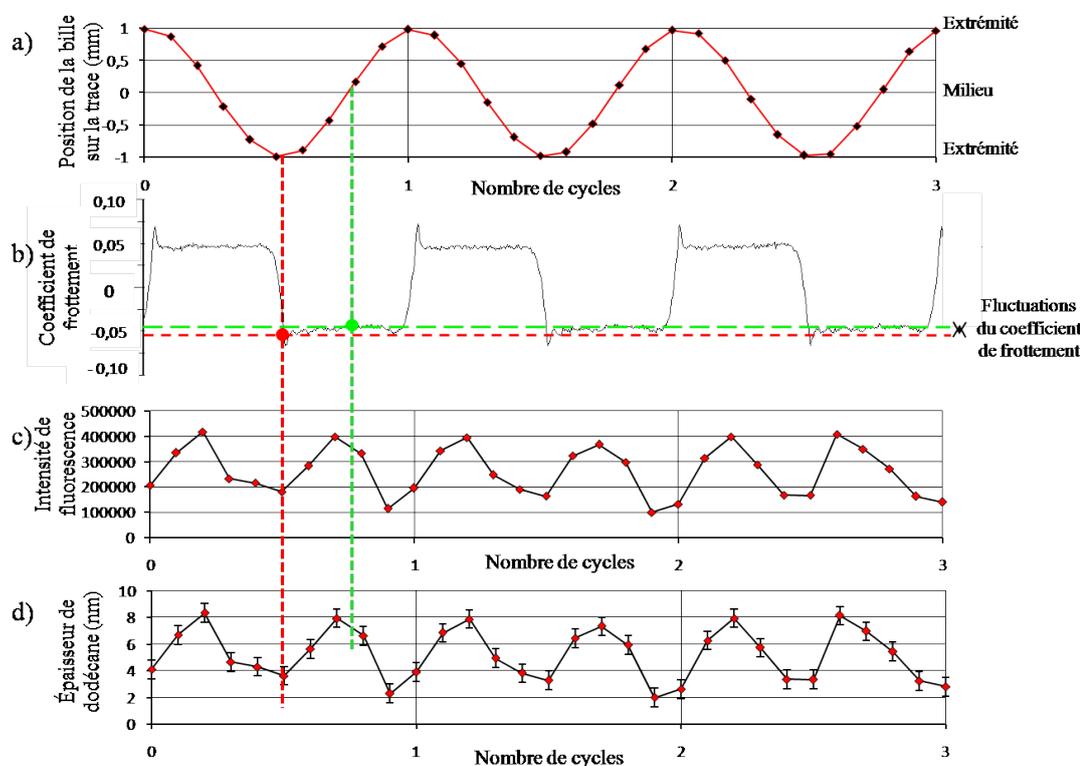


FIGURE 5.5 – A) : Spectres de fluorescence typiques acquis au centre du contact lorsque celui-ci est en extrémité de la trace et au milieu de la trace révélant la présence du dodécane dans l'interface avec une épaisseur plus importante en milieu de trace. B) : Analyses effectuées sur trois cycles représentatifs montrant : a) l'évolution de la position du centre du contact sur la trace au cours du frottement, b) l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la position du contact, c) et d) l'évolution respective de l'intensité de fluorescence et de l'épaisseur de dodécane en fonction de la position du contact.

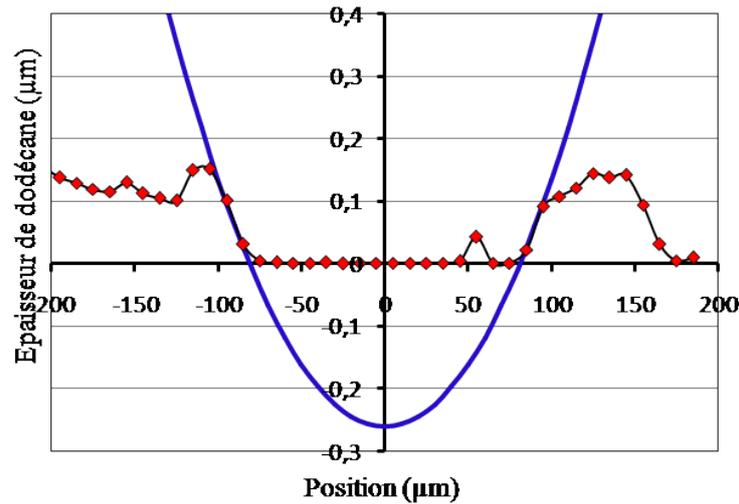


FIGURE 5.6 – Courbe d'étalonnage, obtenue avec une charge de 5 N, de l'épaisseur de dodécane dans l'interface tribologique au cours du dépôt du film de MoS_2 . La constante d'étalonnage est $\sigma_h = 5 \times 10^4 Cp/\mu m$.

5.1.3 Influence de la base sur les propriétés tribologiques du film de h-BN au cours du dépôt tribo-assisté.

Comme dans les deux cas précédents, des analyses ont été effectuées dans l'interface tribologique au cours du dépôt du film de h-BN suivant le même protocole. Une image de la zone de contact extrait de la vidéo du processus acquise au cours du quatrième cycle de frottement, présentée sur la figure 5.7.a, montre la présence d'un film solide stable sur la surface métallique confirmant la formation instantanée du film. La forme rectangulaire de l'aire de contact, déjà observée dans les deux cas précédents, confirme la conformité du contact entre le film tribo-assisté (en forme de gouttière) et la bille. De plus, l'évolution stabilisée du coefficient de frottement sur toute la durée de l'expérience (figure 5.7.b) indique la présence du tribo-film réducteur de frottement dans l'interface dès le début du frottement. Le coefficient de frottement est réduit ($\mu = 0,06$) par rapport à la valeur obtenue à sec avec les particules de h-BN seules ou avec le film tribo-assisté ($\mu = 0,23$).

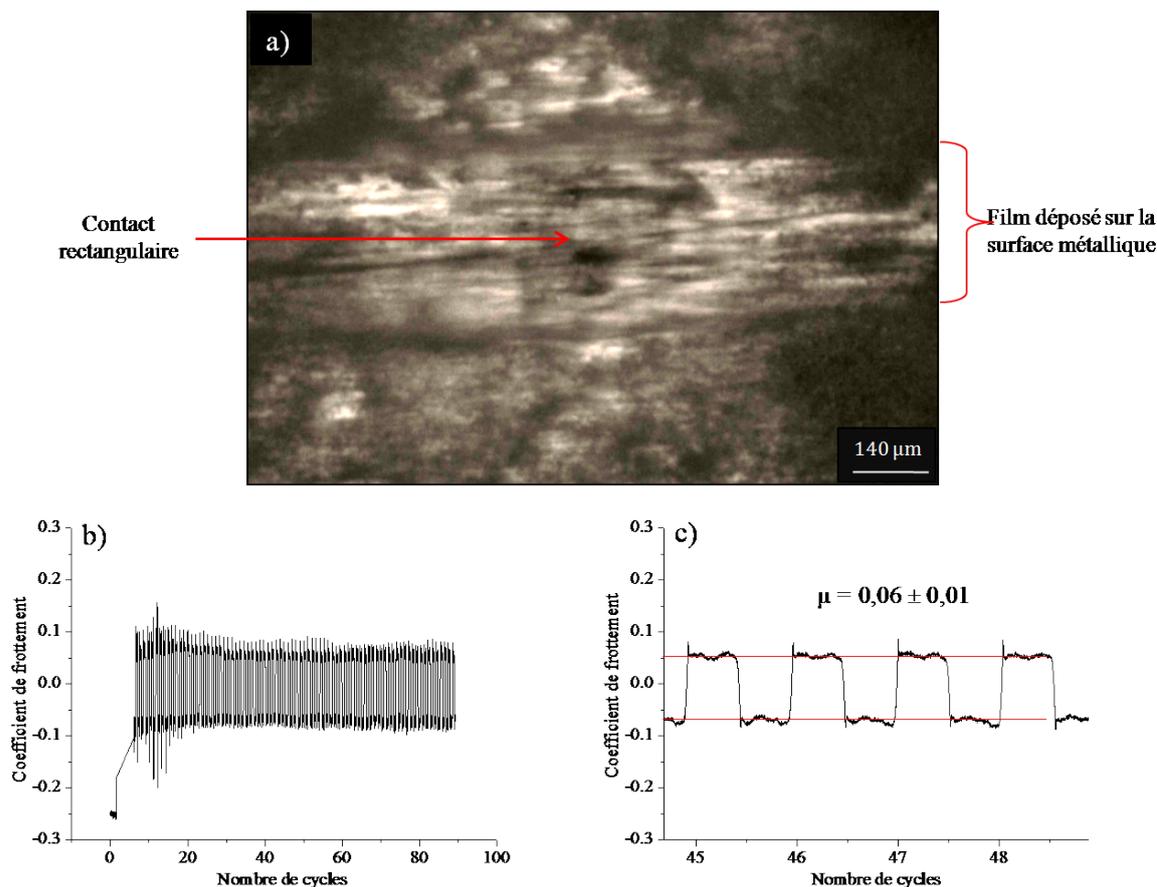


FIGURE 5.7 – a) : Image du contact en glissement acquise au cours du 4^{ème} cycle montrant la présence d'un film solide dans l'interface et une forme rectangulaire du contact. b) : Évolution stabilisée du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de dépôt confirmant la présence du tribofilm dans le contact dès le début processus. c) : Agrandissement de la courbe de frottement : $\mu = 0,06 \pm 0,01$.

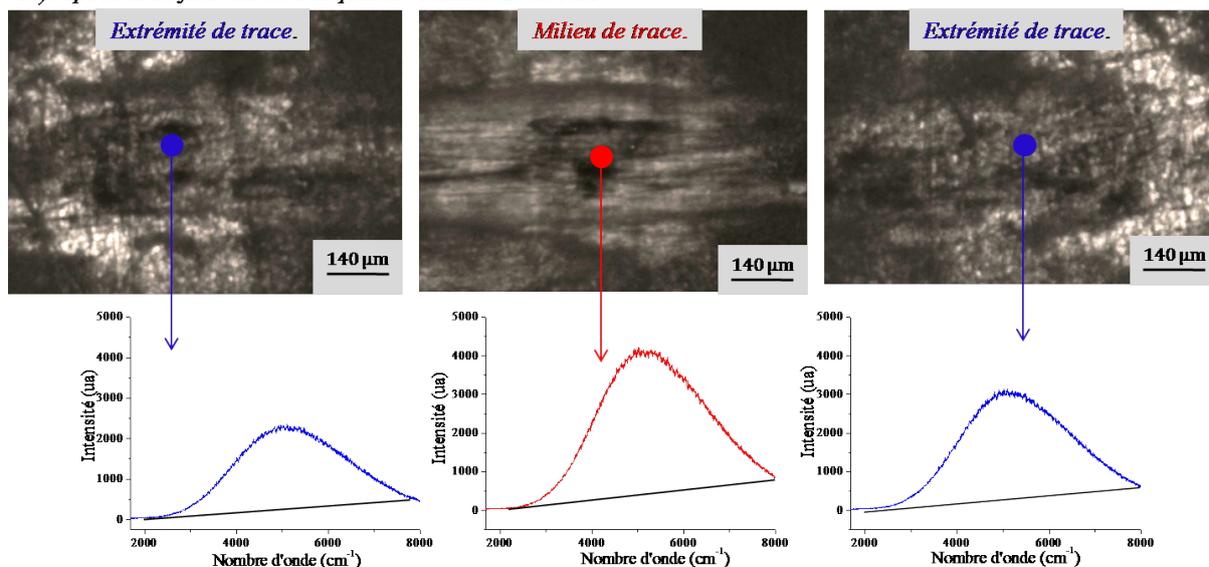
Comme dans les deux cas précédents, des analyses de fluorescence ont été effectuées in situ dans l'interface (11 spectres par cycle) afin d'évaluer la présence ou non de dodécane dans le contact au cours du glissement. La figure 5.8.A présente trois spectres de fluorescence extraits de l'ensemble des enregistrements correspondant à deux acquisitions aux deux extrémités de la trace et une acquisition au milieu de la trace ainsi que les images correspondantes. On note une intensité de fluorescence plus importante au milieu de trace qu'en extrémités révélant la présence du dodécane dans l'interface avec une épaisseur plus importante lorsque la bille est en milieu de trace. Un extrait des acquisitions sur trois cycles, présenté sur la figure 5.8.B, montre l'évolution en fonction de la position du contact sur la trace (figure 5.8.a) du coefficient de frottement (figure 5.8.b), de l'intensité de fluorescence (figure 5.8.c) ainsi que de l'épaisseur de dodécane correspondante, obtenue après étalonnage, (figure 5.8.d). L'épaisseur du liquide évolue entre 70 nm aux extrémités de trace et 150 nm au milieu de trace. On observe de nouveau une corrélation entre les fluctuations du coefficient de frottement avec l'épaisseur du dodécane ($\mu = 0,085$ aux extrémités de trace et $\mu = 0,062$ en milieu de trace). Ceci confirme, comme lors du dépôt de graphite et de MoS₂ une évolution du régime de lubrification au cours du glissement

de la bille sur le film (limite vers mixte ou EHD).

Par ailleurs on peut noter que l'épaisseur de dodécane détectée dans le cas du film de h-BN est très supérieure à celles détectées lors des dépôts de graphite ou de MoS₂; ce qui traduit un comportement particulier du film de h-BN. Une étude de la micro-structure des films se révèle donc nécessaire pour comprendre ce phénomène.

La figure 5.9 montre la courbe d'étalonnage de l'épaisseur du dodécane dans l'interface. La courbe en bleu représente l'intensité théorique et celle en rouge pointillé l'intensité expérimentale obtenue après arrêt du frottement. La constante d'étalonnage permettant l'ajustement des deux courbes est $\sigma_h = 14,5 \times 10^4 \text{Cp}/\mu\text{m}$.

A): Spectres de fluorescence acquis sur un aller de la bille.



Acquisitions extraites sur 3 cycles de frottement.

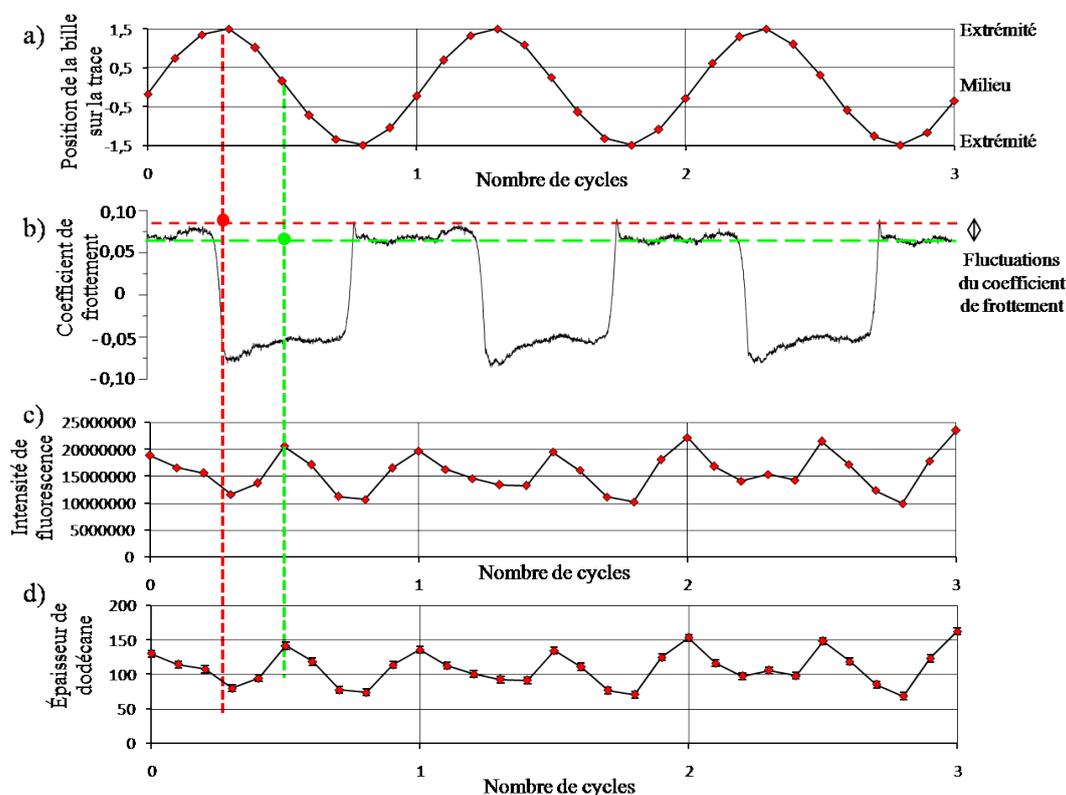


FIGURE 5.8 – A) : Spectres de fluorescence typiques acquis au centre du contact lorsque celui-ci est en extrémité de la trace et au milieu de la trace révélant la présence du dodécane dans l'interface avec une épaisseur plus importante en milieu de trace. B) : Analyses effectuées sur trois cycles représentatifs montrant : a) l'évolution de la position du centre du contact sur la trace au cours du frottement, b) l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la position du contact, c) et d) l'évolution respective de l'intensité de fluorescence et de l'épaisseur de dodécane en fonction de la position du contact.

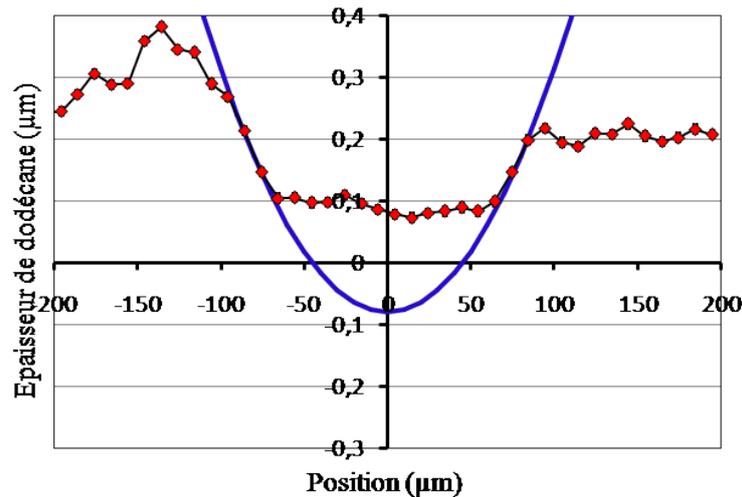


FIGURE 5.9 – Courbe d'étalonnage, obtenue avec une charge de 5 N, de l'épaisseur de dodécane dans l'interface tribologique au cours du dépôt du film de h-BN. La constante d'étalonnage est $\sigma_h = 14,5 \times 10^4 \text{ Cp}/\mu\text{m}$.

5.2 Étude de l'architecture et de la morphologie des films tribo-assistés.

L'étude de l'architecture des films tribo-assistés est réalisée sur le contact statique en fin de dépôt afin d'éliminer le film de liquide entrainé dans le contact dans les conditions dynamiques.

Des cartographies de la zone de contact en épaisseur de dodécane en utilisant toujours la spectrométrie de fluorescence in situ sont effectuées afin de mettre en évidence la présence ou non de liquide dans le contact statique. Ces analyses sont réalisées pour des valeurs de charge supportée par le contact de 10 N, 5 N, 2 N et 0.5 N afin d'évaluer la compacité et la rigidité des films dans la gamme de charge appliquée.

5.2.1 Architecture du film tribo-assisté de graphite exfolié.

La figure 5.10 regroupe l'ensemble des résultats des analyses d'épaisseur de dodécane dans le contact statique après le dépôt du film de graphite exfolié.

Les images photoniques en champ clair de la zone de contact, enregistrées pour chaque valeur de charge et les cartographies en épaisseur de dodécane confirment la géométrie de l'aire du contact rectangulaire entre la bille et la film solide dont les dimensions diminuent avec la charge. Les cartographies en épaisseur de dodécane montrent une épaisseur de liquide nulle dans le contact quelle que soit la charge appliquée. Un profil représentatif extrait suivant la longueur du contact en passant par le centre confirme ces résultats.

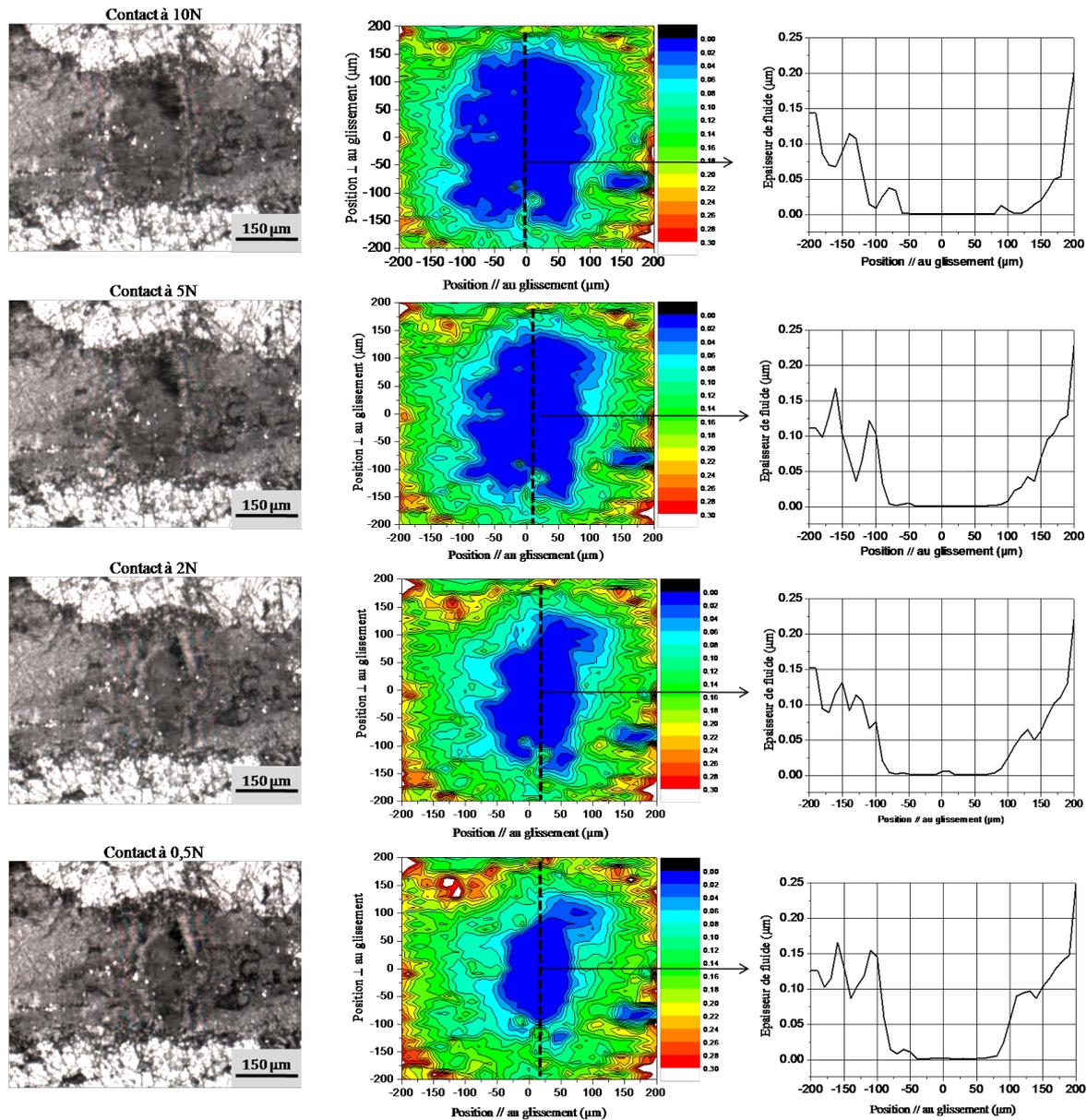


FIGURE 5.10 – Évolution de l'épaisseur du dodécane dans la zone de contact entre la bille et le film tribo-assisté de graphite exfolié montrant l'absence de dodécane dans le contact quelle que soit la charge appliquée.

5.2.2 Architecture du film de bisulfure de molybdène.

La figure 5.11 regroupe l'ensemble des résultats des analyses d'épaisseur de dodécane mesurées dans la zone de contact statique après dépôt du film de MoS_2 .

Les images photoniques de la zone de contact et les cartographies en épaisseur de dodécane confirment la géométrie de l'aire du contact rectangulaire entre la bille et le film solide dont les dimensions diminuent avec la charge. Les cartographies en épaisseur de dodécane révèlent une épaisseur de liquide nulle dans le contact. Un profil représentatif extrait de la cartographie suivant la longueur du contact le long de la ligne noire en pointillé confirme une épaisseur du dodécane nulle pour tous les points situés dans la

zone du contact à l'exception d'une petite zone correspondant à un trou dans le film où l'épaisseur mesurée vaut $0,08 \mu\text{m}$.

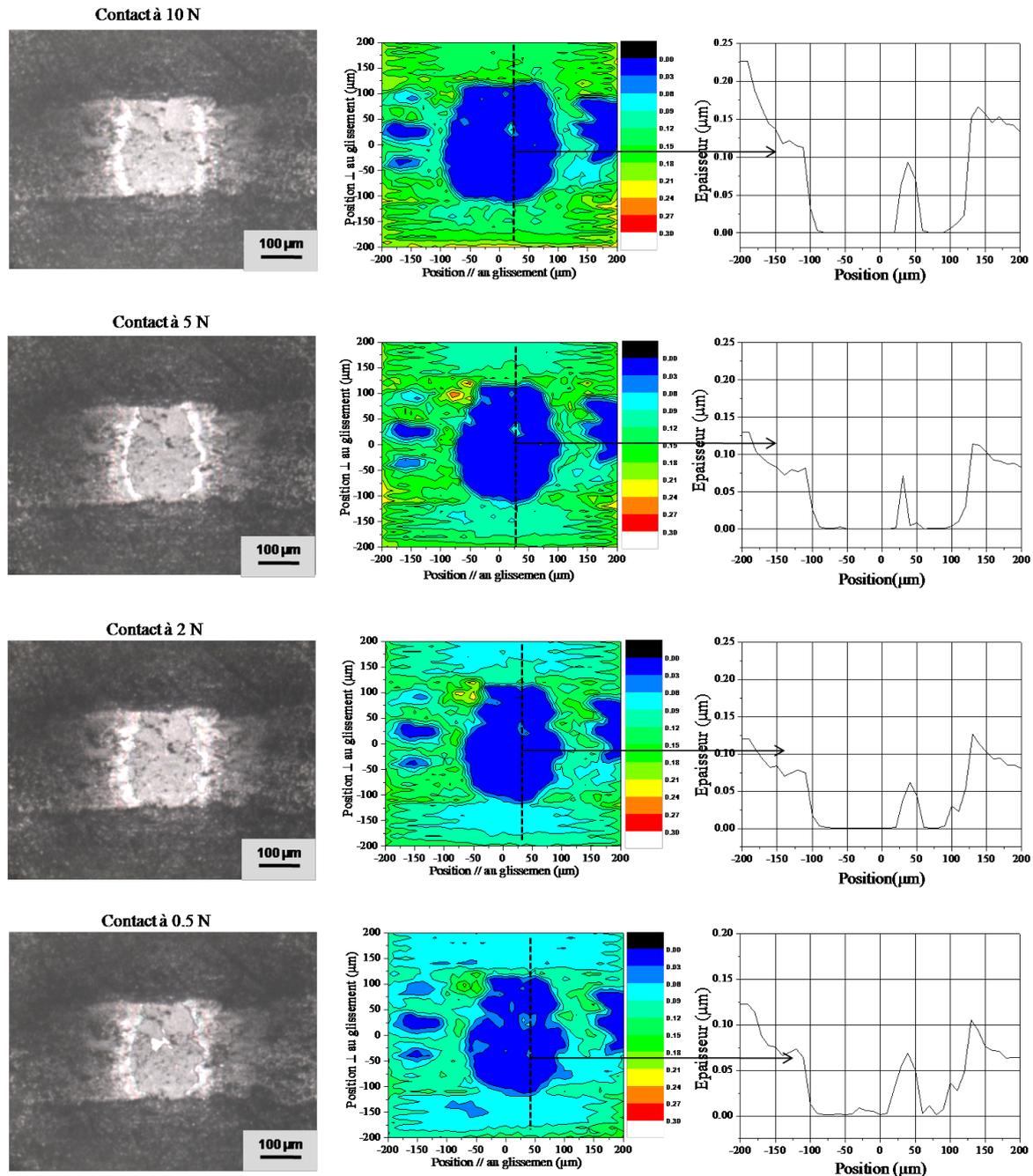


FIGURE 5.11 – Évolution de l'épaisseur de dodécane dans la zone de contact entre la bille et le film de MoS_2 montrant l'absence de fluide dans le contact quelle que soit la charge appliquée à l'exception d'une petite zone correspondant à un trou dans le film.

5.2.3 Architecture du film de nitrure de bore.

Les résultats de l'étude de l'architecture du film tribo-assisté de h-BN sont présentés sur la figure 5.12. Le film étant transparent, les images photoniques enregistrées après arrêt du glissement ne permettent pas de distinguer de manière claire, comme dans les deux cas précédents, la géométrie de l'aire du contact.

Les cartographies en épaisseur de dodécane de la zone de contact révèlent la présence de dodécane dans le contact ; ce qui est confirmé par les profils extraits suivant la longueur du contact. L'épaisseur du dodécane dans le contact statique évolue de manière aléatoire en passant par des minima et des maxima qui varient entre 7 nm et 130 nm. L'absence de film liquide au dessus du film solide en conditions de contact statique indique que le liquide détecté est présent dans le film indiquant que ce dernier est poreux et que le liquide est retenu dans les porosités. Toutefois, la quantité de liquide résiduel varie très peu avec la charge ce qui indique une faible relaxation du film dans la gamme de forces appliquées (0,5 N - 10 N) lors de la décharge du contact.

Afin de confirmer la porosité du film d'h-BN, une caractérisation des films est réalisée par MEB et par profilomètre optique.

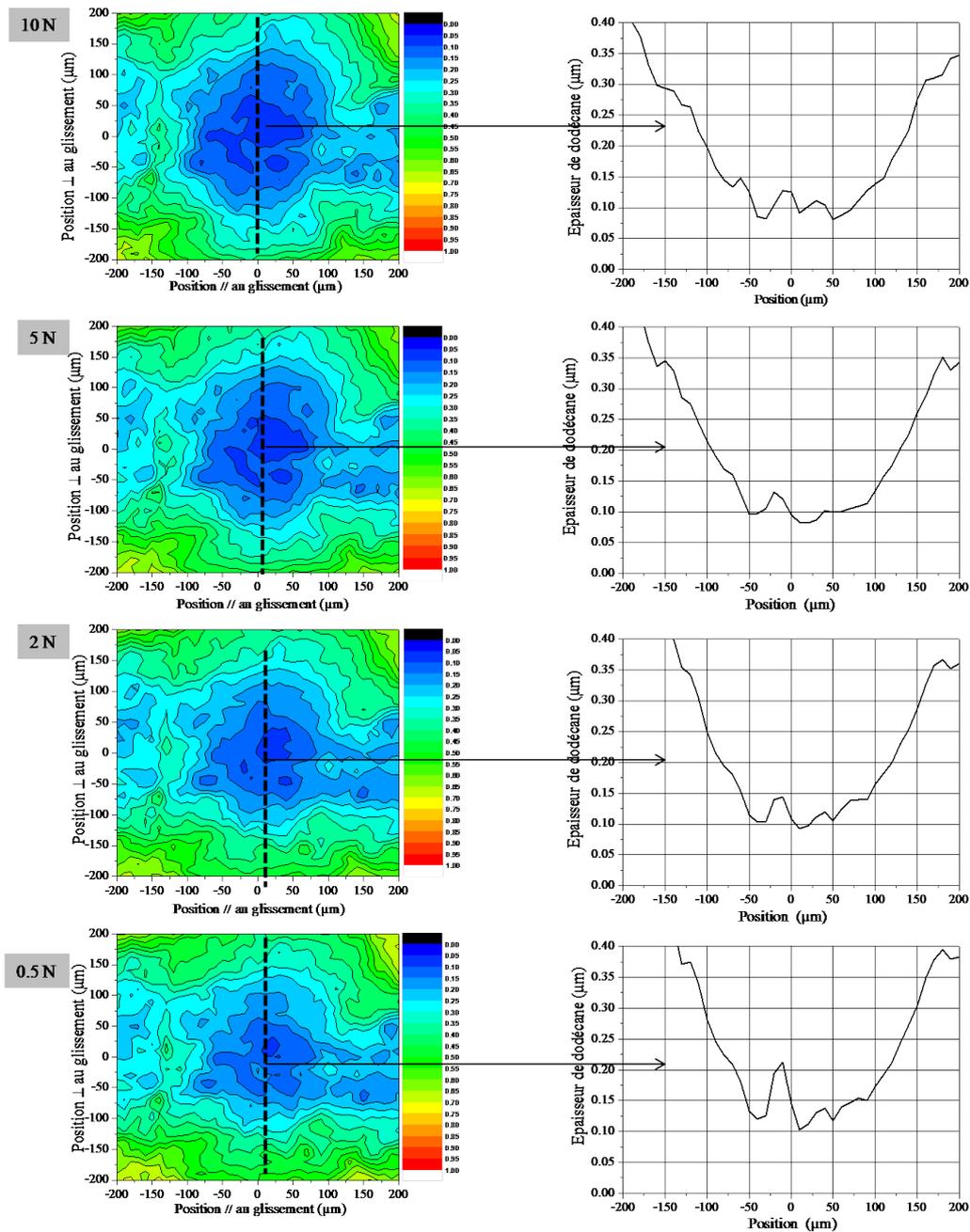


FIGURE 5.12 – Cartographie de l'épaisseur de dodécane dans l'interface tribologique en fonction de la position montrant la présence du liquide dans le contact statique quelle que soit la charge appliquée.

5.3 Caractérisation par MEB de la morphologique des films tribo-assistés.

Les clichés MEB enregistrés sur les différents dépôts (figure 5.13) montrent que les films formés de nanoparticules de graphite et de MoS_2 (figures 5.13.a et 5.13.b) ont une surface lisse, continue et ne comportent pas de fractures. Ils sont donc apparemment constitués par l'entassement compact des particules. Dans le cas du dépôt de h-BN, les

images MEB (figure 5.13.c) montrent une surface rugueuse résultant de l'empilement de particules rigides pouvant laisser des interstices entre elles.

Les analyses topographiques des surfaces (figures 5.14) confirment la rugosité importante de la surface du film de h-BN ($R_a = 35$ nm) figure 5.14.i comparé aux films de graphite ($R_a = 11$ nm) figure 5.14.c et de MoS_2 ($R_a = 6$ nm) figure 5.14.f, mettant ainsi en évidence la structure continue et bien aplatie des particules (des petites lamelles) constituant les films de graphite exfolié et de MoS_2 et la structure en écaille, rugueuse du film de h-BN.

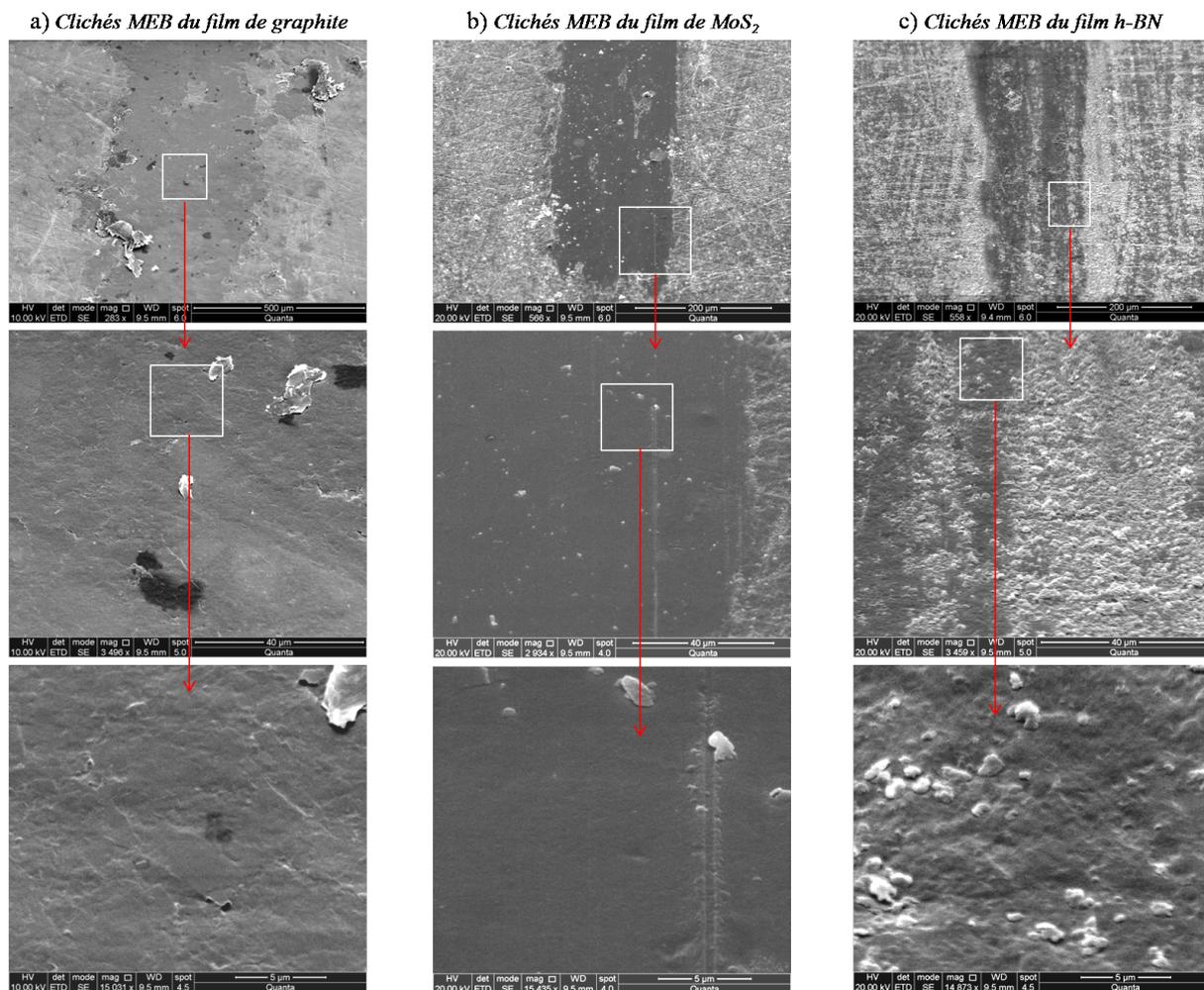
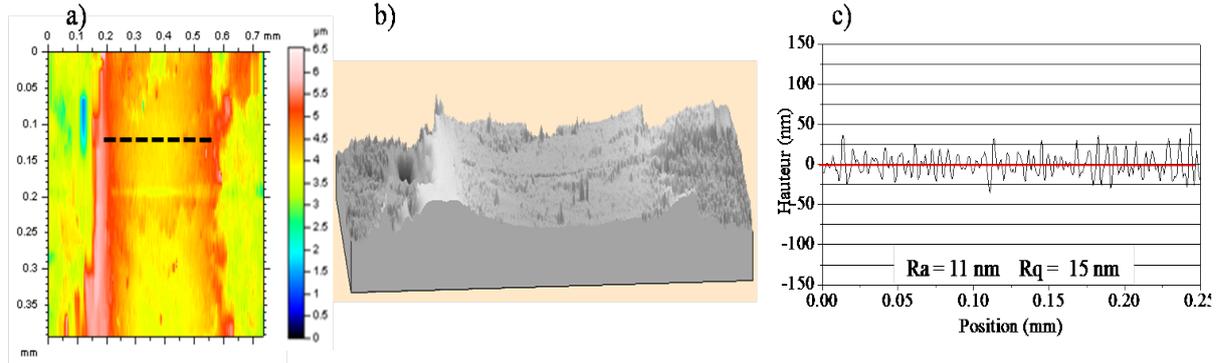
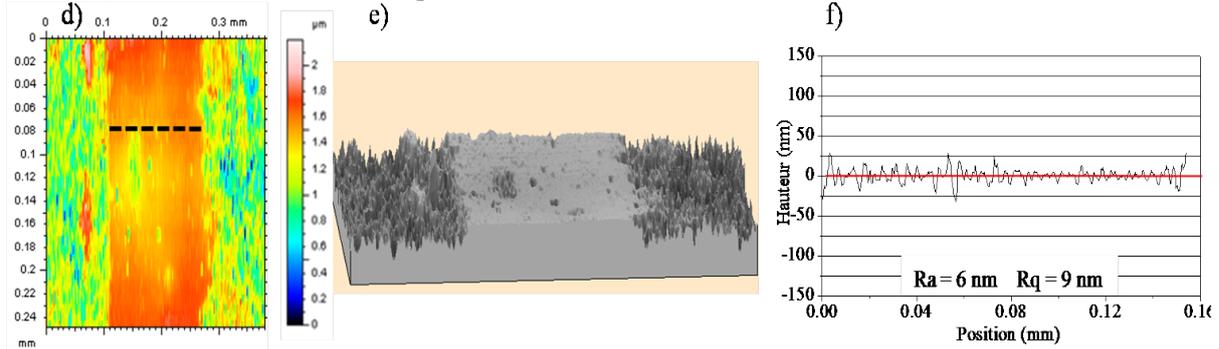


FIGURE 5.13 – a), b et c) : Clichés MEB en électrons secondaires enregistrés respectivement sur le film de graphite exfolié, de MoS_2 et de h-BN montrant dans les deux premiers cas une surface lisse et l'entassement compact des particules sous forme de petites lamelles et dans le troisième cas (film de h-BN) une surface rugueuse résultant de l'empilement de particules plus rigides.

État de surface du film tribo-assisté de graphite exfolié



État de surface du film tribo-assisté de MoS_2



État de surface du film tribo-assisté de h-BN

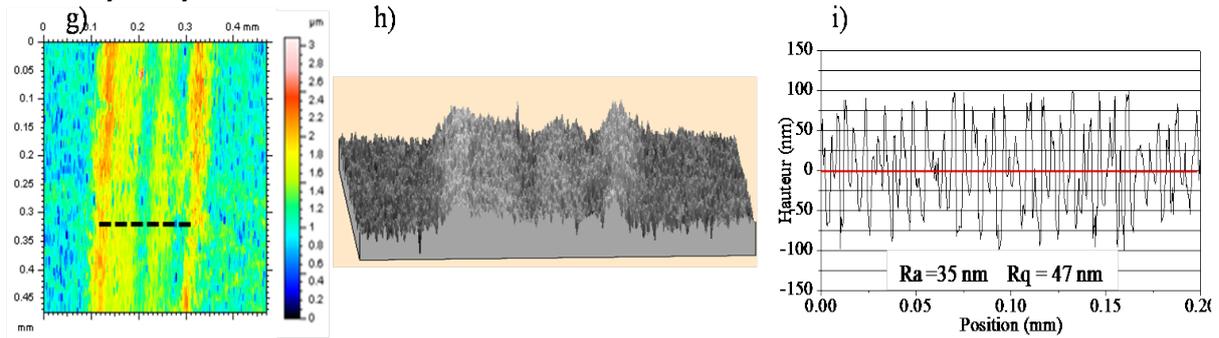


FIGURE 5.14 – a), d) et g) : Cartographies 2D de la surface respective des films tribo-assistés de graphite exfolié, de MoS_2 et de h-BN. b), e) et h) : Cartographies 3D de la trace de dépôt montrant la forme en gouttière du film traduisant la conformité du contact dans les 3 cas. c), f) et i) : Profils de rugosité de la surface des films reportés à la ligne en pointillée noire révélant l'état de surface des films : film de graphite ($R_a = 11 \text{ nm}$ et $R_q = 15 \text{ nm}$), film de MoS_2 ($R_a = 6 \text{ nm}$ et $R_q = 9 \text{ nm}$) et film de h-BN ($R_a = 35 \text{ nm}$ et $R_q = 47$).

5.3.1 Conclusion.

L'étude in situ par spectrométrie de fluorescence a permis de mettre en évidence le rôle de la base dans laquelle les nanoparticules sont dispersées dans le processus de dépôt, notamment son influence sur les propriétés tribologiques du film en cours de dépôt et son effet sur la structure du film déposé. La visualisation de la zone de contact au cours du processus de dépôt a mis en évidence la cinétique de formation instantanée des films tribo-assistés étudiés. Les films se forment dans l'interface dès le début du frottement

et sont stable sur la surface métallique. Le contact tribologique présente une géométrie rectangulaire résultant de la conformité du contact entre la bille et le film tribo-assisté qui prend la forme d'une gouttière. Un schéma explicatif de la géométrie du contact est donné sur la figure 5.15.

La dispersion des nanoparticules dans le dodécane a conduit au cours du dépôt tribo-assisté à une réduction du coefficient de frottement. Très significative dans le cas des nanoparticules de graphite exfolié et de h-BN, cette amélioration des comportements tribologiques est liée à la présence d'un film de dodécane dans l'interface tribologique au cours du glissement qui a entraîné un changement de régime de lubrification passant de régime limite en extrémités de trace ($v \approx 0$ mm/s) vers un régime mixte ou EHD en milieu de trace lorsque la vitesse de glissement est maximale. Le cisaillement subi par la dispersion (nanoparticules + dodécane) lors du frottement (dépôt) a lieu préférentiellement dans le film de liquide intermédiaire. Donc, au delà de son rôle consistant à concentrer les nanoparticules dans le convergent du contact, le liquide permet également de réduire les contraintes de cisaillement subies par les nanoparticules au cours du dépôt.

L'étude micro-structurale réalisée sur les films en fin de dépôt révèle que ceux formés de nanoparticules de graphite et de MoS₂ sont compacts et présentent une surface très lisse résultant de l'entassement des particules sous formes de petites lamelles tandis que ceux formés de nanoparticules de h-BN sont poreux et présentent une surface rugueuse qui résulte de l'empilement de particules plus rigides. Un schéma explicatif de la structure des films tribo-assistés dans les deux situations est proposé sur la figure 5.16.

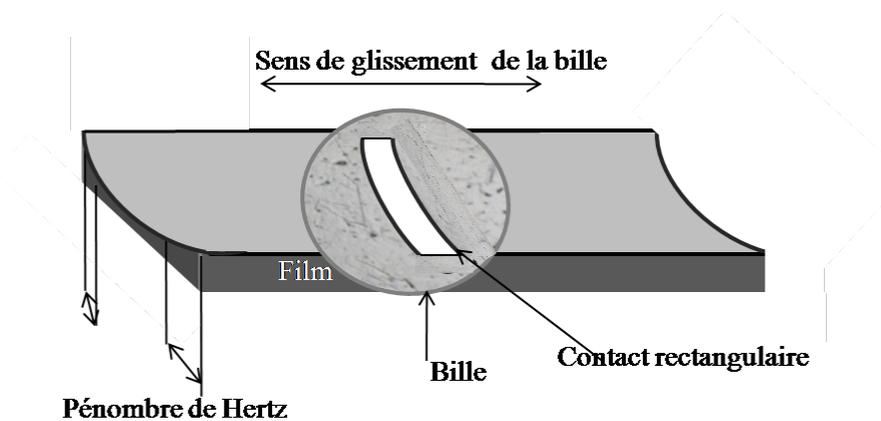


FIGURE 5.15 – Représentation schématique du contact conforme de la bille et du film tribo-assisté montrant la forme rectangulaire de l'aire du contact.

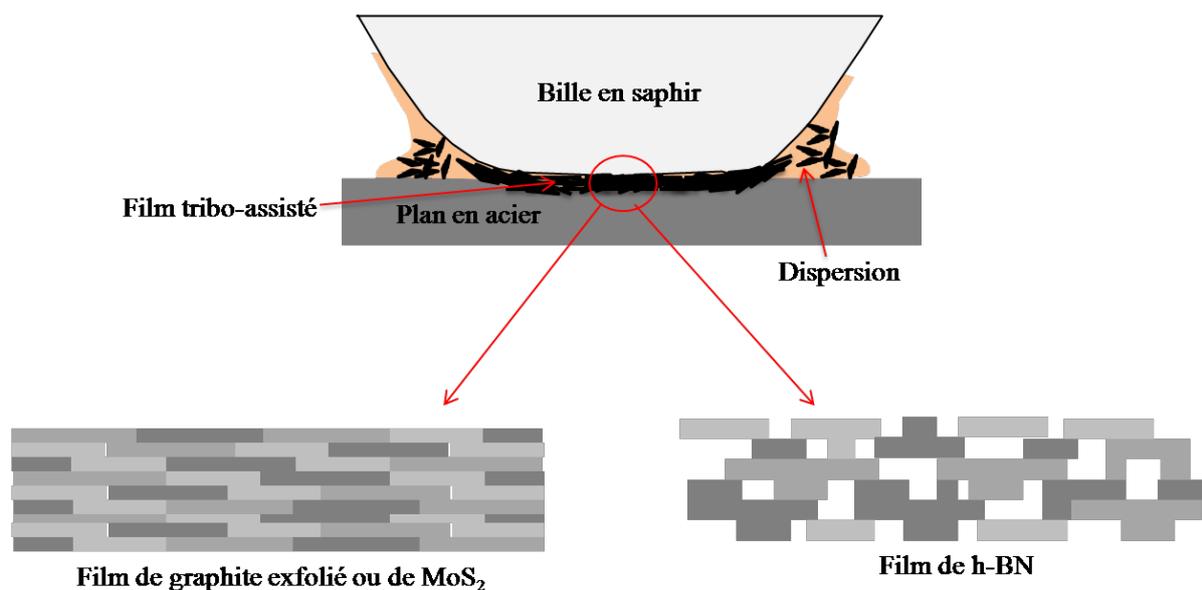


FIGURE 5.16 – Schéma explicatif résumant l'empilement des particules dans le cas des films compacts et poreux.

Récapitulatif.

Le tableau 5.2 présente un récapitulatif résumant les principaux résultats obtenus sur l'effet du liquide sur la réduction des contraintes subies par les particules au cours du dépôt ainsi que la morphologie et l'architecture des films en fin de dépôt.

Matériaux	(μ) particules à sec	(μ) au cours de dépôt	Structure des films	État de surface des films
Graphite exfolié	$0,07 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	Compacte	$R_a = 11 \text{ nm}$ $R_q = 15 \text{ nm}$
MoS ₂	$0,05 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	Compacte	$R_a = 6 \text{ nm}$ $R_q = 9 \text{ nm}$
h-BN	$0,31 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	Poreuse	$R_a = 35 \text{ nm}$ $R_q = 47 \text{ nm}$

TABLE 5.2 – Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient de frottement des trois matériaux (frottement à sec et pendant le dépôt du film), de la compacité des films tribo-assistés ainsi que leur état de surface.

5.4 Étude par spectrométrie Raman in situ des transformations physico-chimiques des nanoparticules au cours du dépôt et pendant le fonctionnement du film.

Nous l'avons vu, le film tribo-assisté est formé instantanément et un film fluide sépare la bille de la surface du film conduisant à une réduction importante du coefficient

de frottement et aussi des contraintes de cisaillement subies par le film conduisant à une grande stabilité des propriétés. L'étude proposée dans cette partie consiste à évaluer par spectrométrie Raman le niveau de désorganisation des particules constituant le film dans les conditions du dépôt puis en frottement à sec, c'est à dire dans les conditions tribologiques pour lesquelles il est destiné.

Comme dans le cas précédent, cette étude est réalisée sur une trace unidirectionnelle de dépôt selon le protocole suivant :

- Les particules sont dispersées dans du dodécane et une goutte de la dispersion est introduite au voisinage du contact. Un spectre Raman est acquis avant le glissement puis des acquisitions successives sont effectuées avec un temps de 2 secondes par spectres pendant le dépôt sur une centaine de cycles.
- Le processus de dépôt étant interrompu, la dispersion résiduelle est évacuée de la surface et le film est rincé avec de l'éther de pétrole puis séché à l'air pendant 20 minutes. La bille, après nettoyage, est remise en contact sur le film sec et les analyses se poursuivent.

Les paramètres expérimentaux relatifs à cette étude sont regroupés dans le tableau 5.3.

Tribomètre	Charge normale : 10 N
	Vitesse moyenne de glissement : 0,8 mm/s
Spectromètre	Réseau : 1600 tr/mm
	Excitatrice : 514 nm
	Puissance : 1 mW
	Temps d'acquisition/spectre : 2 s

TABLE 5.3 – *Tableau récapitulatif des conditions expérimentales des analyses par spectrométrie Raman in situ dans l'interface en glissement.*

5.4.1 Étude de la formation et du fonctionnement du film de graphite exfolié.

Les figures 5.17 et 5.18 présentent respectivement l'ensemble des résultats obtenus au cours de la formation et pendant le frottement à sec sur le film tribo-assisté de graphite exfolié. Sur la figure 5.17 (analyses au cours du dépôt), 3 spectres extraits de l'ensemble des acquisitions lors d'une expérience correspondant respectivement au spectre avant glissement (figure 5.17.a), au cours du 10^{ème} cycle (figure 5.17.b) et au cours du 35^{ème} cycle (figure 5.17.c) montrent une variation importante de l'intensité relative des bandes D et D' (caractéristiques du désordre) par rapport à la bande G, traduisant une désorganisation des particules du film au cours du glissement.

Le rapport des intensités des bandes D et G (figure 5.17.d) et la taille des domaines organisés (figure 5.17.e) évalués pour l'ensemble des spectres acquis au cours du dépôt, confirment la désorganisation structurale des particules pendant la durée du processus et montrent qu'elle se produit au cours des 20 premiers cycles. Pendant cette période, la

taille des domaines cristallisés passe de 97 nm à 12 nm puis reste quasiment constante jusqu'à la fin de l'essai.

Les analyses effectuées au cours du fonctionnement à sec du film, présentées sur la figure 5.18, montrent que la désorganisation structurale des particules évolue de manière croissante au cours du processus. Les figures 5.18.d et 5.18.f, représentent respectivement l'évolution du rapport des intensités et du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles. Elles montrent une corrélation entre le niveau de désorganisation structurale des particules et le frottement en ce sens que plus la désorganisation est grande plus le frottement est élevé.

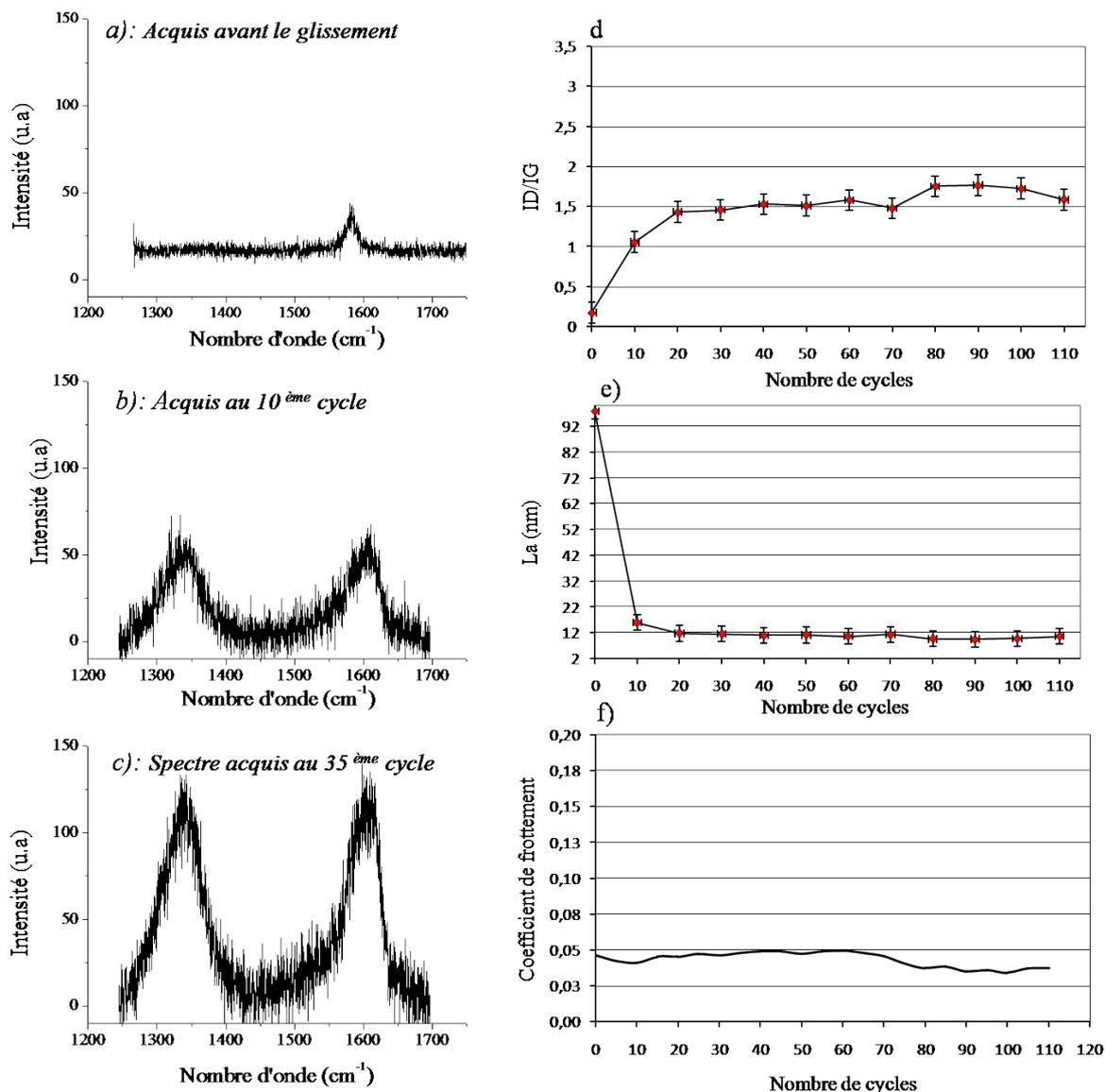


FIGURE 5.17 – a), b) et c) : Spectres Raman acquis respectivement avant glissement (dépôt), au 10^{ème} cycle et au 35^{ème} cycle montrant d'une part l'augmentation de l'intensité de la bande G caractéristique du graphite, traduisant une augmentation de l'épaisseur du film dans le contact et d'autre part l'augmentation des bandes D et D', caractéristiques du désordre, traduisant l'augmentation de la désorganisation des particules. d), e) et f) : Évolution en fonction du nombre de cycles respectivement du rapport des intensité $\frac{I_D}{I_G}$, de la taille des domaines cristallisés et du coefficient de frottement montrant une forte désorganisation des particules au début du dépôt.

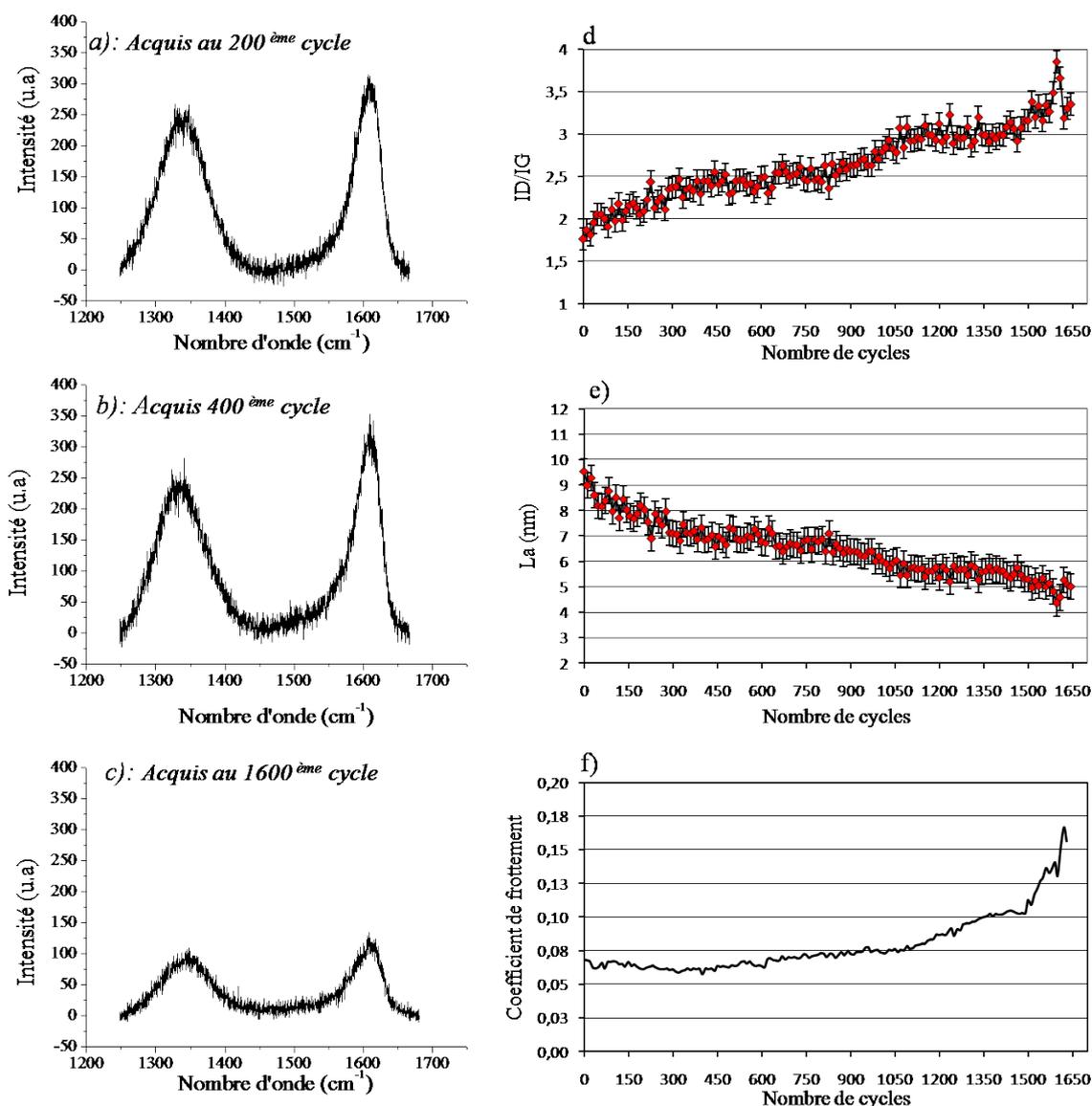


FIGURE 5.18 – a), b), c) : Spectres Raman correspondant respectivement au 200^{ème} cycles, au 400^{ème} cycle et au 1600^{ème} cycle, montrant une augmentation du désordre caractérisé par l'augmentation des bandes caractéristiques du désordre du graphite (D et D') par rapport à la bande G. d), e) : Évolution en fonction du nombre de cycles respectivement du rapport des intensités $\frac{I_D}{I_G}$ et de la taille des cristallites, montrant une augmentation du désordre structural des particules. f) : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles montrant la corrélation entre les phases de frottement et l'évolution du désordre structural des particules.

5.4.2 Étude de la formation et du fonctionnement du film de MoS₂.

Les mêmes analyses ont été réalisées avec des nanoparticules de MoS₂ pendant la formation et pendant le frottement à sec du film en utilisant la même démarche que précédemment.

En spectrométrie Raman, les transformations structurales subies par des par-

ticules de MoS₂ peuvent être mises en évidence par l'élargissement de la bande E_{2g} du matériau [90]. Ce mode, situé à 383 cm⁻¹, caractérise les vibrations des liaisons des atomes S - Mo - S dans le plan (a, b) lors du cisaillement subi par les particules [90, 91].

La figure 5.19 présente les résultats des transformations subies par les particules de MoS₂ au cours du dépôt du film. Trois spectres extraits de l'ensemble des enregistrements correspondant respectivement à l'acquisition avant glissement (figure 5.19.a), au 10^{ème} cycle (figure 5.19.b) et au 35^{ème} cycle (figure 5.19.c) montrent une faible modification structurale des particules caractérisée par l'élargissement peu significatif de la bande E_{2g}. L'évolution de Γ (largeur à mi hauteur du pic) en fonction du nombre de cycles de dépôt (figure 5.19.d) confirme la faible désorganisation structurale des particules avec toutefois une légère croissance pendant les 10 premiers cycles.

Trois spectres extraits de l'ensemble des enregistrements au cours frottement à sec, correspondant respectivement à une acquisition avant le frottement, une acquisition au cours du 100^{ème} cycle et une acquisition au cours 500^{ème} cycles montre une diminution de la quantité de matière dans l'interface caractérisée par la diminution de l'intensité des pics et une faible désorganisation des particules caractérisé par un faible élargissement de la bande E_{2g}. Les figures 5.20.d et 5.20.e, représentant respectivement l'évolution de Γ et du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles, montrent d'une part que les particules sont relativement stables jusqu'à 200 cycles puis se désorganisent graduellement et d'autre part une corrélation entre la désorganisation des particules et le frottement.

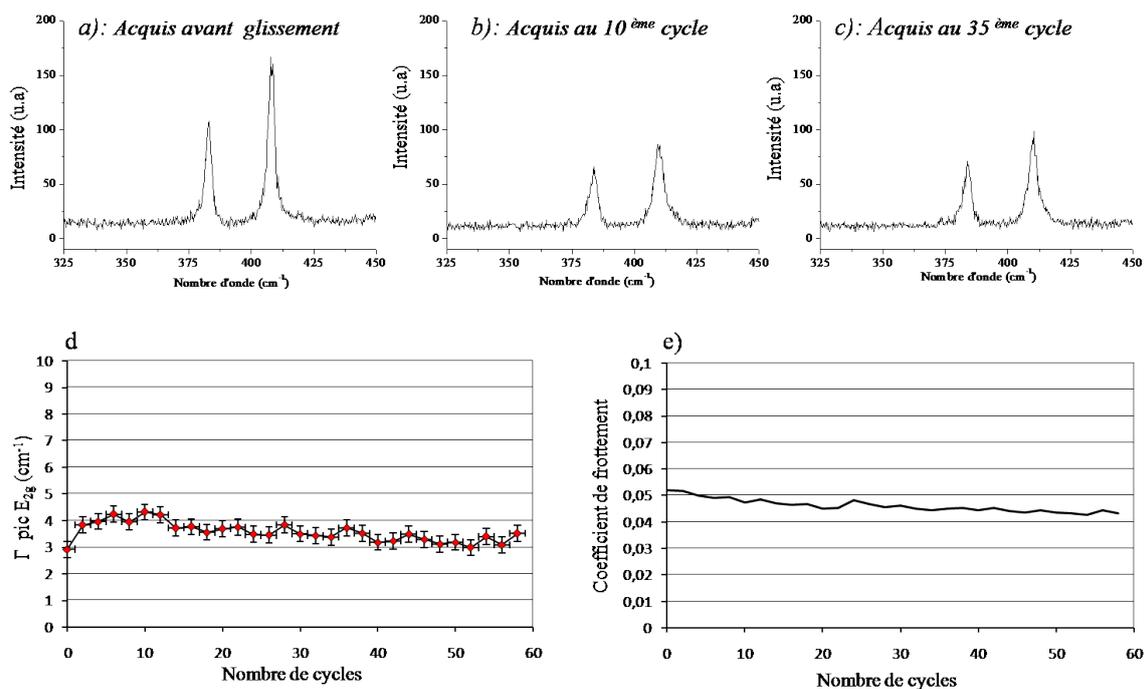


FIGURE 5.19 – a), b), c) : Spectres Raman extraits de l'ensemble des enregistrements lors d'une expérience de dépôt correspondant respectivement à l'acquisition avant frottement, pendant le 10^{ème} cycle et pendant le 35^{ème} cycle montrant une faible désorganisation des particules caractérisée par un faible élargissement de la bande E_{2g}. d) : Évolution en fonction du nombre de cycles de la largeur à mi hauteur de la bande E_{2g} (située à 383 cm⁻¹) des spectres Raman acquis au cours du dépôt confirmant une désorganisation peu significative des particules avec toutefois une croissance pendant les 10 premiers cycles de frottement. e) : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles.

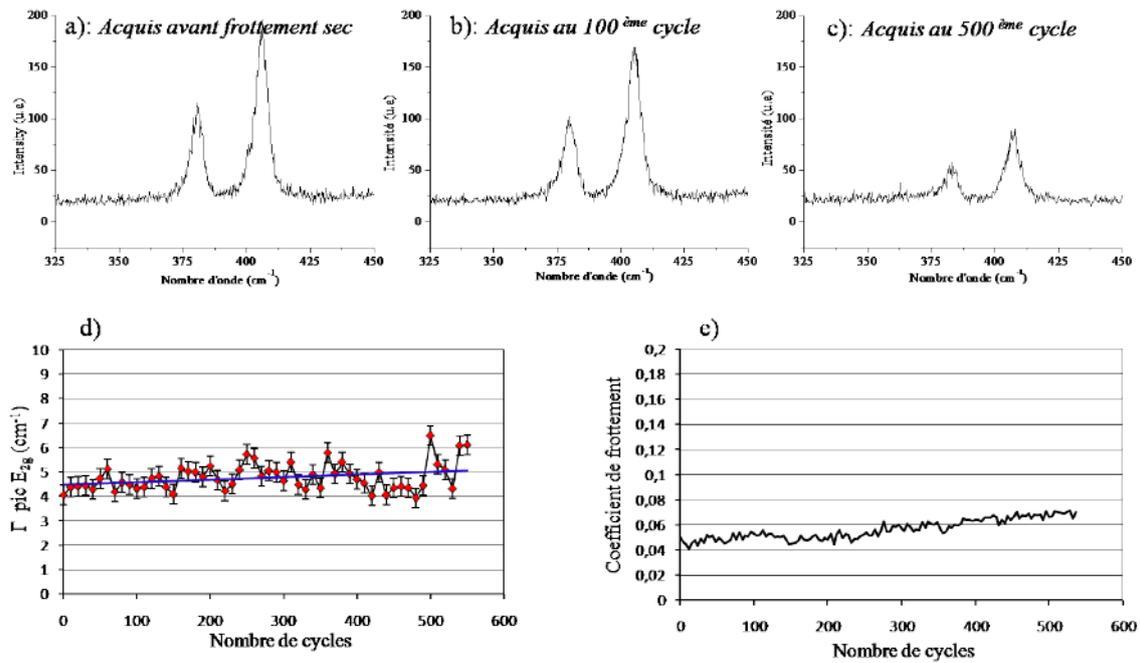


FIGURE 5.20 – a), b), c) : Spectres Raman extraits de l'ensemble des enregistrements lors d'une expérience de frottement à sec sur le film de MoS₂ correspondant respectivement à une acquisition avant le frottement, pendant le 100^{ème} cycle et pendant le 500^{ème} cycle montrant une faible désorganisation des particules caractérisée par un faible élargissement de la bande E_{2g}. Ils montrent aussi une perte de matière caractérisée par la réduction de l'intensité des pics. d) : Évolution en fonction du nombre de cycles de la bande E_{2g} (située à 383 cm⁻¹) des spectres Raman acquis au cours du frottement confirmant que la désorganisation des particules reste faible pendant le frottement. e) : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles montrant la corrélation entre le frottement et la déstructuration des particules.

5.4.3 Étude de la formation et du fonctionnement du film de nitrure de bore.

Les expériences que nous avons réalisées avec le nitrure de bore ont montré que les spectres acquis sur le film pendant un temps d'acquisition de 2 secondes présentent une intensité très faible qui les rend inexploitable. Un temps d'acquisition relativement long (quelques dizaines de secondes) est donc nécessaire pour acquérir des spectres suffisamment intenses et qui peuvent être exploités. Cette condition ne convient pas pour des analyses in situ dans un contact dynamique puisque selon notre protocole chaque cycle de frottement dure 5 secondes. De plus, des tests de frottement effectués antérieurement sur des films tribo-assistés de h-BN ont montré que ceux-ci se détériorent après une centaine de cycles. Donc le protocole précédemment établi ne convient pas pour évaluer de manière représentative les transformations subies par les particules de h-BN au cours du dépôt et pendant le fonctionnement du film.

Ainsi, pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé une stratégie qui consiste à faire les analyses en statique, c'est à dire à l'arrêt. On arrête le processus tous les 5 cycles et un spectre est acquis pendant une durée de 60 secondes. Cette stratégie est utilisée

pendant le dépôt et pendant le fonctionnement à sec du film.

Les figures 5.21.a, 5.21.b et 5.21.c présentent 3 spectres extraits de l'ensemble des enregistrements lors d'une expérience de dépôt correspondant respectivement à l'acquisition avant glissement, après 10 cycles et après 20 cycles qui montrent un élargissement significatif du pic de h-BN traduisant une désorganisation structurale des particules. L'évolution de Γ (largeur à mi hauteur du pic) (figure 5.21.d) et de L_a (figure 5.21.e) en fonction du nombre de cycles confirment la désorganisation des particules pendant toute la durée du dépôt et montre qu'elle est importante au début du frottement. Pendant les 20 premiers cycles, la taille des domaines cristallisés est passée de 7,3 nm à 4 nm puis évolue autour de cette dernière valeur jusqu'à la fin du processus de l'essai.

La figure 5.22 présente les résultats obtenus pendant la phase de frottement à sec du film. Trois spectres extraits de l'ensemble des enregistrements au cours du processus, correspondant à une acquisition avant le frottement (après remise en contact de la bille sur le film rincé et séché) (figure 5.22.a), après 20 cycles (figure 5.22.b) et après 100 cycles (figure 5.22.c), montrent une stabilité des particules au début du frottement à sec caractérisée par variation relativement faible de l'élargissement du pic. L'évolution en fonction du nombre de cycles de Γ (figure 5.22.d) et de L_a (figure 5.22.e) calculé pour l'ensemble des acquisitions effectuées au cours de l'expérience, confirment cette phase stabilisée des particules dès le début du frottement jusqu'au 70^{ème} cycle puis la désorganisation croit très rapidement ; ce qui a conduit à une réduction importante de la taille des domaines cristallisés jusqu'à 0,7 nm. On a noté également la corrélation entre le niveau de désorganisation des particules (figure 5.22.d) et le frottement (figure 5.22.f) en ce sens que plus les particules sont désorganisées plus le frottement est élevé.

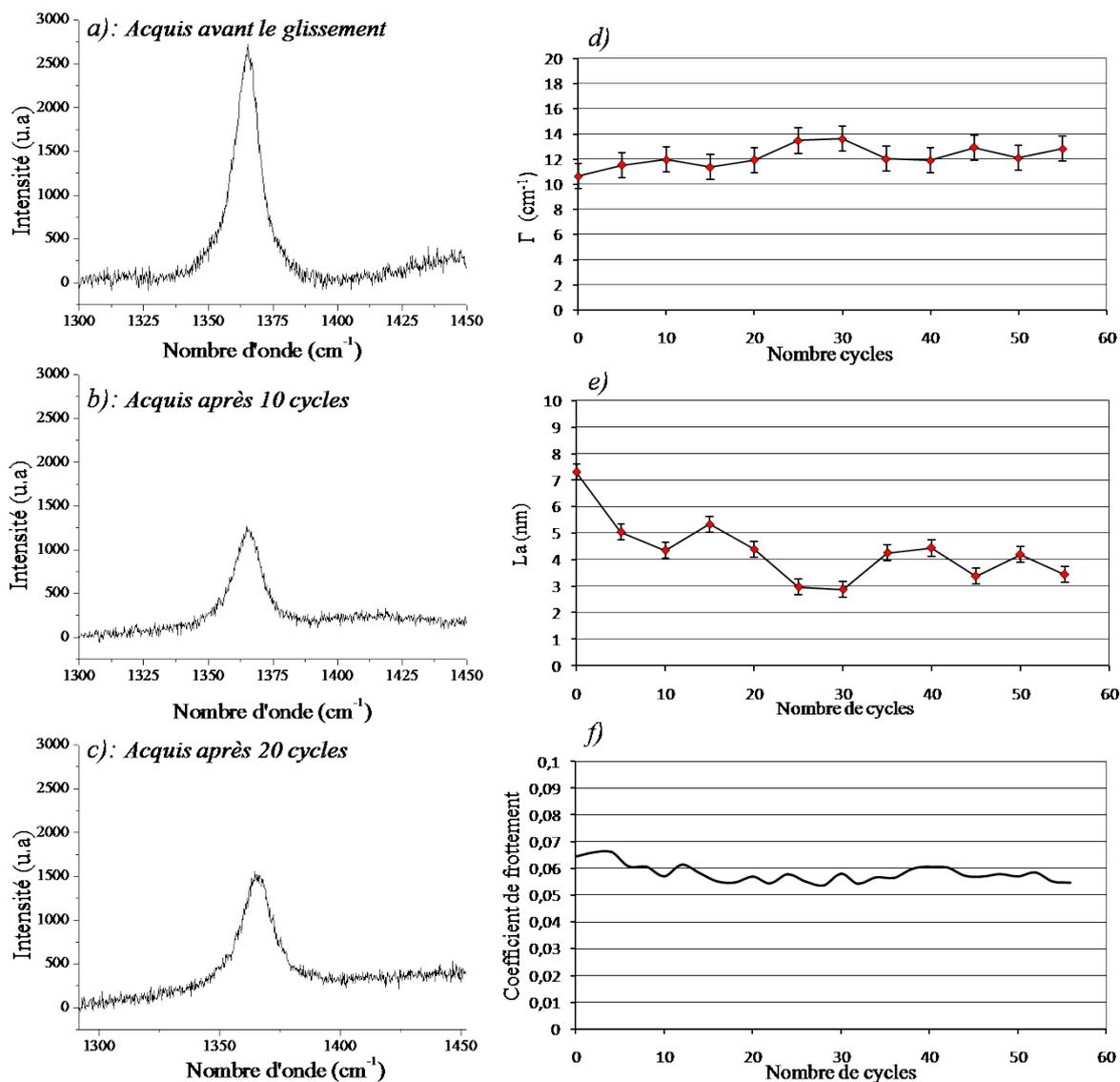


FIGURE 5.21 – a), b), c) : Spectres Raman extraits de l'ensemble des enregistrements lors d'une expérience de dépôt correspondant respectivement à une acquisition avant frottement, après 10 cycles et après 20 cycles montrant une désorganisation des particules caractérisée par l'élargissement de la bande d) et e) : Évolution respective en fonction du nombre de cycles de Γ et de L_a révélant une désorganisation significative des particules au début du processus soit pendant les 10 premiers cycles. e) : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles.

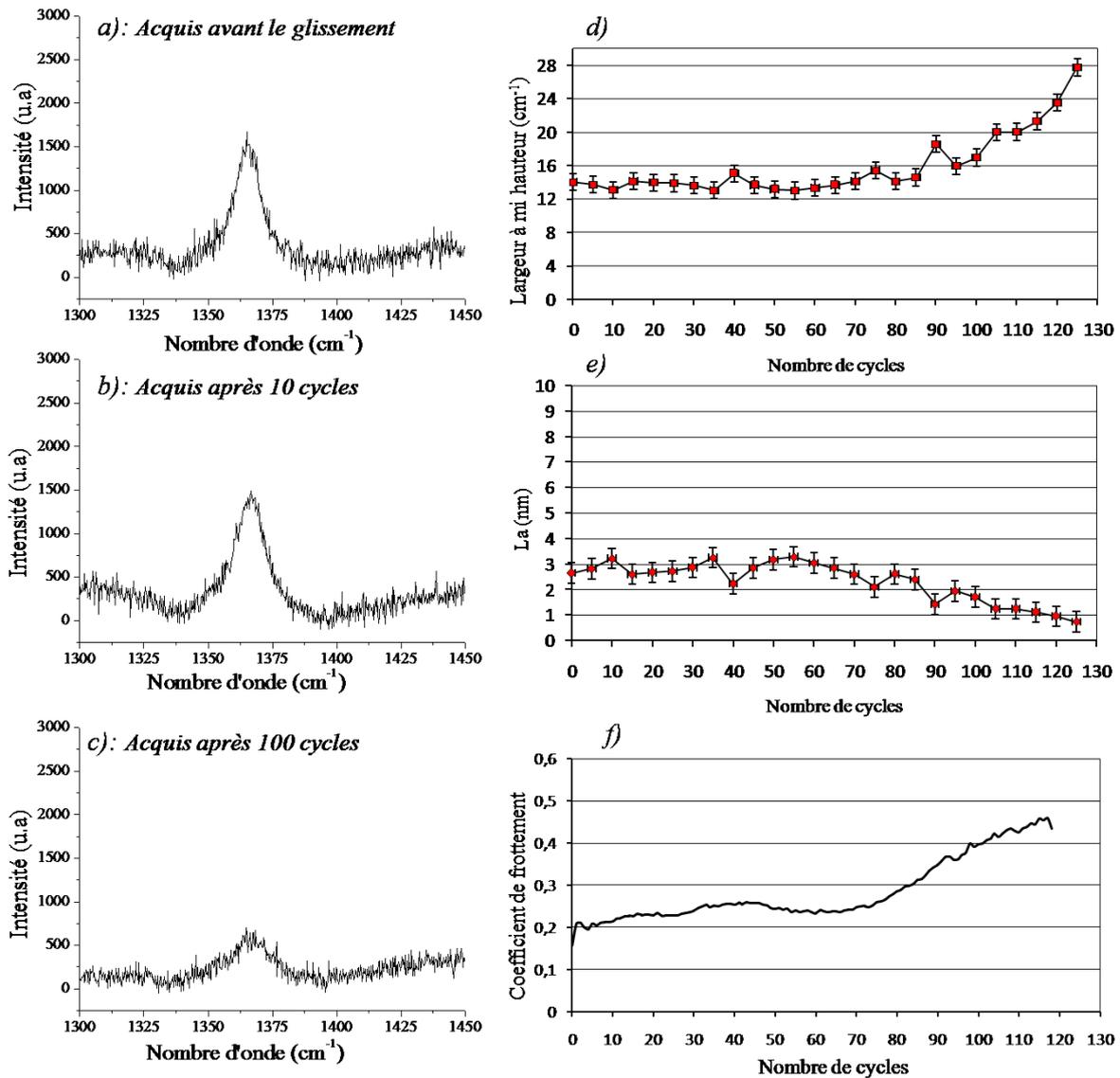


FIGURE 5.22 – a), b), c) : Spectres Raman extraits de l'ensemble des enregistrements lors d'une expérience de frottement à sec sur le film correspondant respectivement à une acquisition avant frottement, après 10 cycles et après 100 cycles montrant une désorganisation des particules caractérisée par l'élargissement de la bande et une perte de matière caractérisée par la réduction de l'intensité du pic. d) et e) : Évolution en fonction du nombre de cycles de Γ et de L_a montrant une évolution croissante de la désorganisation des particules. e) : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles montrant la corrélation entre l'évolution croissante de la déstructuration des particules et l'évolution croissante du frottement.

5.4.4 Conclusion.

Lors de la phase de dépôt en présence de la dispersion, la désorganisation mise en évidence par spectrométrie Raman est caractérisée par une désorientation dans le plan (a,b) des feuillets constituant les particules sous l'effet du cisaillement lors de leur passage dans le contact. Pour les trois produits étudiés, les analyses spectroscopiques montrent que les transformations se produisent principalement pendant les premiers cycles au cours du dépôt du film (entre 10 et 20 cycles). Pendant la phase de frottement à sec, les conditions

de cisaillement étant supérieures, la désorganisation des particules croît graduellement jusqu'à la détérioration du film et on a pu noter une corrélation entre l'augmentation du désordre structural et l'augmentation du coefficient de frottement.

Afin de compléter les résultats obtenus en spectrométrie Raman, une étude de la micro-structure des films (après dépôt et après frottement sec) par microscopie électronique en transmission s'avère donc nécessaire.

5.5 Analyse de la micro-structure des films par microscopie électronique en transmission.

Les analyses de micro-structure sont réalisées sur deux fragments de film pour chaque dépôt : un fragment du film juste après dépôt, noté film initial et un fragment du film en fin de phase de frottement à sec, noté film frotté. Les échantillons sont préparés par la technique de réplique extractive.

5.5.1 Micro-structure du film tribo-assisté de graphite exfolié.

La figure 5.23 présente les résultats des analyses de micro-structure réalisées sur les deux échantillons de films tribo-assisté de graphite exfolié. Une zone représentative pour chaque fragment sur laquelle sont réalisées les analyses est présentée sur la figure 5.23.a (image en champ clair du fragment initial) et sur la figure 5.23.d (image en champ clair du fragment frotté). Dans le cas du fragment initial, le diagramme de diffraction électronique acquis sur la zone correspondant à l'image a) (figure 5.23.b) montre des anneaux de Debye Scherrer indiquant que le fragment de film est polycristallin. L'absence de la réflexion (0 0 2) révèle que les particules étudiées ont leurs feuillets de base perpendiculaires au faisceau incident et donc parallèles aux surfaces frottantes. Ceci est confirmé par l'image HREM qui montre l'empilement hexagonal des colonnes atomiques typique lorsque l'échantillon de graphite est en axe de zone [0 0 1]. Dans le cas du fragment frotté, le diagramme de diffraction électronique acquis sur la zone correspondant à l'image d) (figure 5.23.e) montre des anneaux de Debye Scherrer relativement élargis et diffus indiquant une structure polynanocristalline. De plus, la présence de la réflexion (0 0 2) sur le diagramme indique que de nombreuses particules sont orientées avec les familles de plans (0 0 2) perpendiculaires aux surfaces frottantes. Ces résultats sont confirmés par l'image HREM (figure 5.23.f) qui montre des nanocristallites qui sont orientées dans toutes les directions.

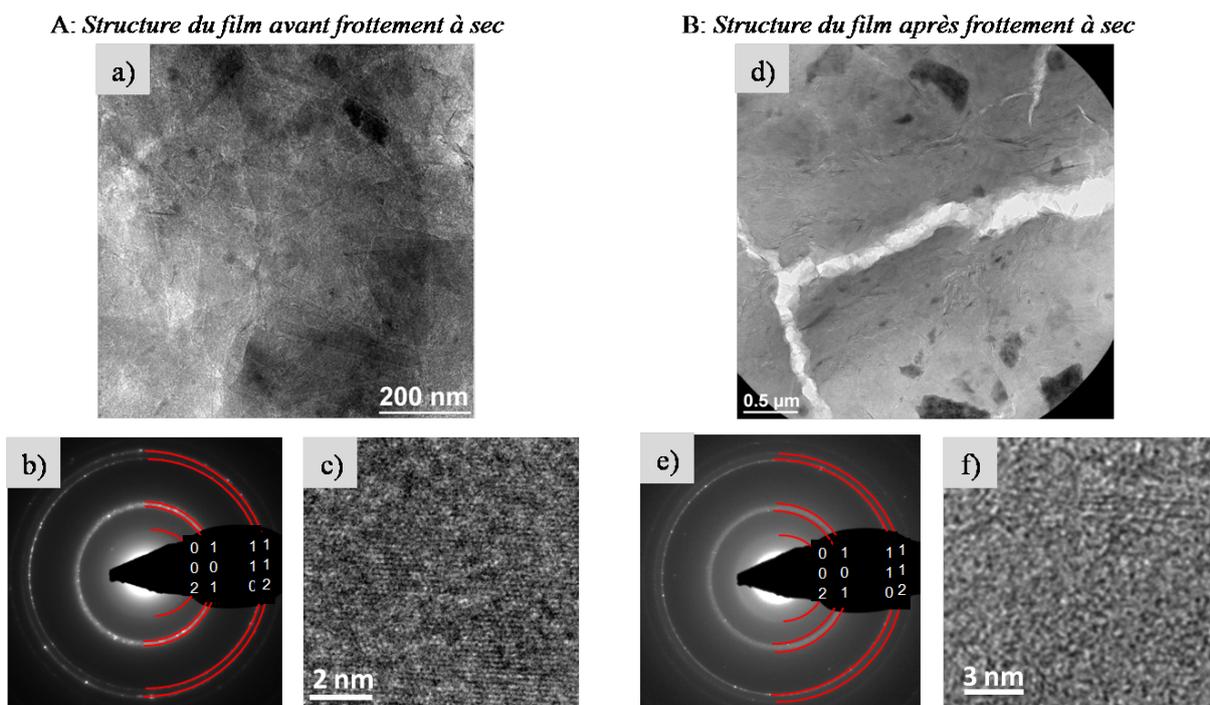


FIGURE 5.23 – A) et B) présentent respectivement les analyses de microstructure effectuées sur un échantillon du film vierge et un échantillon de film frotté. a) et d) sont les images en champ clair des zones d'analyse. b) et e) sont les diffractions électroniques effectuées sur l'ensemble des fragments respectifs. c) et f) sont les images en haute résolution acquises sur une zone mince des fragments de films respectifs.

5.5.2 Micro-structure du film tribo-assisté de MoS₂.

La figure 5.24 présente les analyses de micro-structure réalisées sur les deux échantillons de films tribo-assisté de MoS₂ (initial et frotté).

Une zone représentative pour chaque fragment sur laquelle ont été réalisées les analyses est présentée sur la figure 5.24.a (image en champ clair du fragment de film initial) et sur la figure 5.24.d (image en champ clair du fragment de film frotté). Dans le cas du fragment de film initial, le diagramme de diffraction électronique acquis sur la zone correspondant à l'image a) (figure 5.24.b) montre des anneaux de Debye Scherrer indiquant que le film est polycristallin. L'image HREM acquise sur une zone mince de l'échantillon montre un empilement hexagonal des colonnes atomiques typique lorsque les feuillets sont perpendiculaires au faisceau ; ce qui révèle que les particules sont orientées avec leurs feuillets parallèles aux surfaces frottantes. Dans le cas du fragment de film frotté, la diffraction électronique (figure 5.24.e) révèle la structure polycristalline du film et l'image HREM enregistrée sur une zone mince de l'échantillon (figure 5.24.f) montre que les particules sont encore bien orientées parallèlement aux surfaces frottantes. Ceci indique que les transformations structurales qu'elles ont subies au cours du frottement ne sont pas significatives ; ce qui confirme les résultats obtenus en spectrométrie Raman.

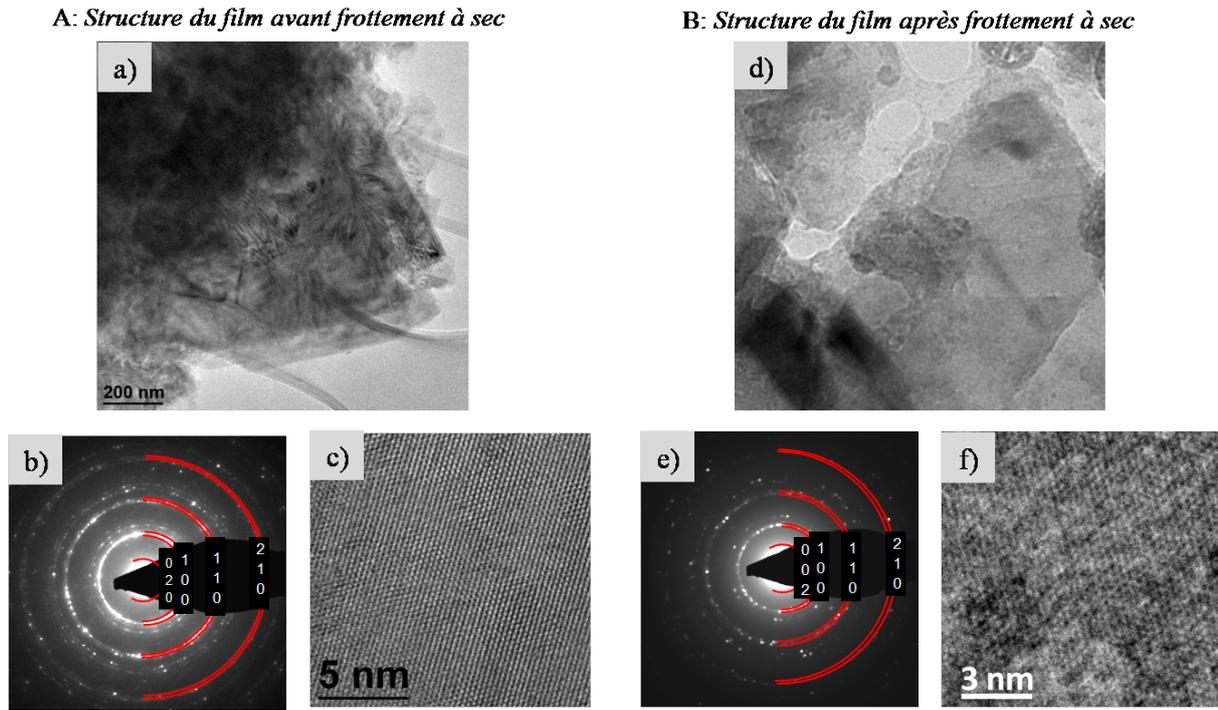


FIGURE 5.24 – A) et B) présentent respectivement les analyses de microstructure effectuées sur un échantillon du film initiale et un échantillon de film après frottement. a) et d) sont les images en champ clair des zones d'analyse. b) et e) sont les diffractions électroniques effectuées sur une zone des fragments respectifs. c) et f) sont les images en haute résolution acquises sur une zone mince des fragments de films respectifs.

5.5.3 Micro-structure du film tribo-assisté de h-BN.

La figure 5.25 présente les analyses de micro-structure réalisées sur les deux échantillons de films tribo-assisté de h-BN (initial et frotté)

Une zone représentative pour chaque fragment sur laquelle ont été réalisées les analyses est présentée sur les figures 5.25.a (image en champ clair du fragment initial) et 5.25.d (image en champ clair du fragment frotté). Dans le cas du fragment initial, le diagramme de diffraction électronique acquis sur la zone correspondant à l'image a) (figure 5.25.b) montre des anneaux de Debye Scherrer indiquant que le film est polycristallin. La faible intensité de la réflexion (0 0 2) révèle que les particules constituant l'échantillon étudié ont majoritairement leurs feuillets de base perpendiculaires au faisceau incident et donc parallèles aux surfaces frottantes. Ceci est confirmé par l'image HREM (figure 5.25.c) qui montre l'empilement hexagonal des colonnes atomiques typique lorsque l'échantillon de h-BN est en axe de zone [0 0 1]. Dans le cas du fragment frotté, le diagramme de diffraction électronique acquis sur la zone correspondant à l'image d) (figure 5.25.e) montre des anneaux de Debye Scherrer relativement élargis et diffus indiquant une structure mal organisée et polynanocrystalline ; ceci étant confirmé par l'image HREM (figure 5.25.f) qui montre des nanocristallites qui sont orientées dans toutes les directions.

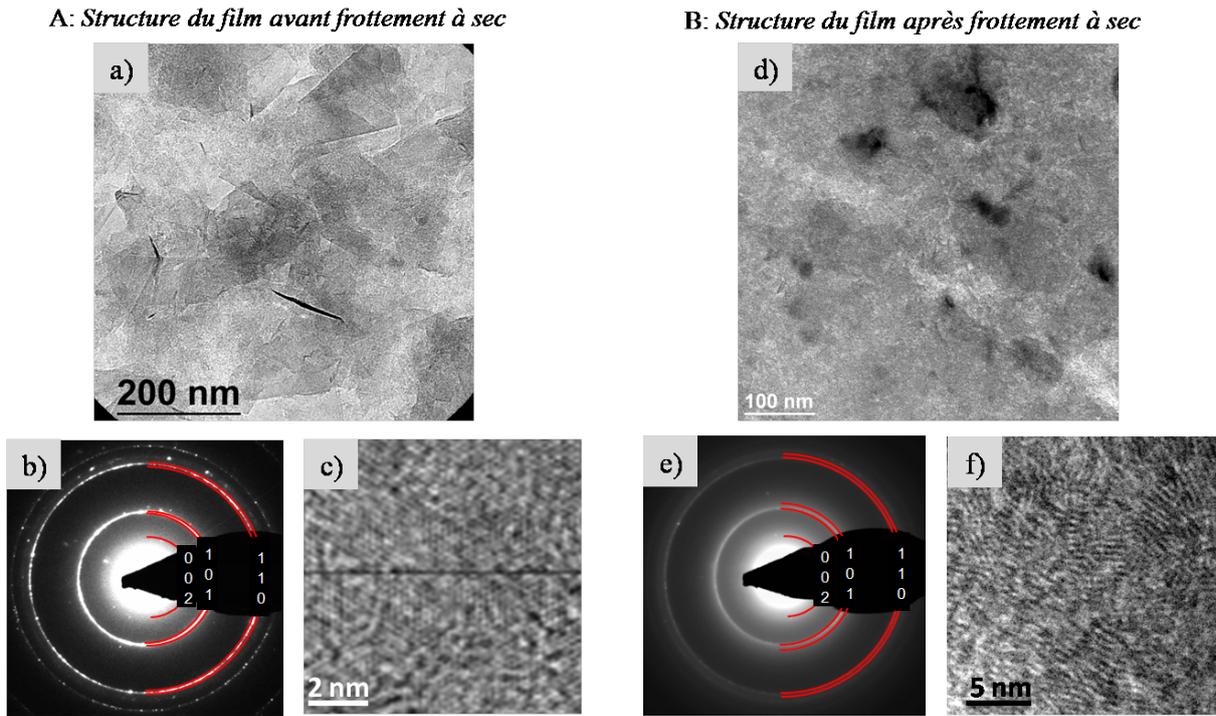


FIGURE 5.25 – A) et B) présentent respectivement les analyses de microstructure effectuées sur un échantillon du film initial et un échantillon de film après frottement. a) et d) sont les images en champ clair des zones d'analyse. b) et e) sont les diffractions électroniques effectuées sur des particules des fragments respectifs. c) et f) sont les images en haute résolution acquises sur une zone mince de chaque fragment.

5.6 Conclusion.

L'étude effectuée dans ce chapitre nous a permis de comprendre les mécanismes de formation des films tribo-assistés ainsi que leur fonctionnement à sec, c'est à dire dans les conditions pour lesquelles ils sont destinés à être utilisés. Cette étude, effectuée par spectrométrie de fluorescence/Raman in situ sur une trace unidirectionnelle représentative du dépôt a montré que les films tribo-assistés ont une cinétique de formation instantanée. Le fait que les nanoparticules sont dispersées dans le dodécane, a conduit à une réduction du frottement pendant le processus de dépôt, et cette amélioration des propriétés tribologiques des nanoparticules est liée à la présence dans l'interface d'un film de dodécane de quelques nanomètres d'épaisseur entraîné dans le contact par le mouvement des surfaces frottantes. La présence du liquide dans le contact a conduit à un changement de régime de lubrification passant de limite vers mixte ou EHD. Dans ces conditions, le cisaillement dans l'interface a lieu préférentiellement dans le liquide, ce qui réduit, par conséquent les contraintes de cisaillement subies par les nanoparticules déposées. Ainsi, qu'en plus de son rôle consistant à concentrer les particules dans le convergent du contact, le liquide permet également de réduire la désorganisation structurale du film tribo-déposé. Par ailleurs, il a été montré et confirmé dans ce travail qu'au cours de leur passage dans le contact tribologique, les particules se mettent à plat sous l'action du liquide; ce qui

entraîne leur orientation parallèle aux surfaces frottantes [89]. Ce phénomène n'étant pas observé pour des dépôts réalisés à sec, cela traduit un troisième rôle du liquide qui est de faciliter l'orientation des particules déposées parallèlement aux surfaces frottantes.

Étant donné qu'elles rentrent à plat dans le contact, la désorganisation subie par les nanoparticules sous l'effet du cisaillement au cours du dépôt est caractérisée par une désorientation des feuillets qui les constituent. Ces modifications de structure se produisent principalement au début du processus de dépôt (entre 10 et 20 cycles).

Les films déposés par la technique tribo-assistée à partir des nanoparticules de graphite et de MoS_2 ont une structure compacte résultant de la capacité de ces nanoparticules à subir de forte déformation en raison de leur épaisseur et de leur ductilité et ceux déposés à partir des nanoparticules de h-BN sont poreux ; ce qui résulte de l'empilement non compact des particules en raison de leur forme complexe et de leur rigidité.

Cette étude a aussi montré que pendant la phase de frottement à sec, c'est à dire dans les conditions technologiques dans lesquelles les films sont destinés à être utilisés, il y a une corrélation entre le niveau de désorganisation structurale des particules et le frottement en ce sens que plus les particules sont désorganisées plus le frottement est important. Ainsi, le comportement tribologique du film tribo-assisté au cours de son utilisation est étroitement lié au niveau d'organisation structurale des nanoparticules qui le compose.

Récapitulons :

La base dans laquelle les nanoparticules sont dispersées joue trois rôles essentiels dans le processus de dépôt :

1. permettre la concentration des nanoparticules dans le convergent du contact afin d'assurer une alimentation permanente de celui ci en particules neuves.
2. réduire la désorganisation structurale des nanoparticules du film tribo-assisté en subissant préférentiellement les forts taux de cisaillement appliqué au contact.
3. favoriser l'orientation des particules avec leurs feuillets de base parallèles à la direction de glissement ; ceci étant responsable du comportement tribo-actif du film tribo-assisté.

Au cours du dépôt, les particules subissent une désorganisation structurale partielle qui se produit pendant les premiers cycles (entre 10 et 20 cycles) et au cours de la phase de frottement à sec sur le film, le niveau de frottement est corrélé au niveau de désorganisation des particules.

Chapitre 6

Conclusion générale.

L'optimisation des propriétés de surface des matériaux par des revêtements solides tribologiquement performants présente un intérêt particulier pour la lubrification des mécanismes fonctionnant en régime limite et dans des conditions particulières. Pour des mécanismes fonctionnant sous vide, à haute température, dans un environnement agressif... où les lubrifiants liquides ou fluides ne conviennent pas, la présence d'un revêtement solide assure un fonctionnement sans endommagement par usure des surfaces frottantes. Pour des mécanismes fonctionnant, au démarrage ou à l'arrêt, en absence d'huile pendant une courte période correspondant à l'établissement d'un film d'huile lubrifiante entre les surfaces frottantes, la présence du film lubrifiant solide sur les surfaces pallie le manque d'huile initiale et permet ainsi un fonctionnement sans endommagement.

L'étude présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans le domaine de la lubrification des mécanismes par des revêtements tribologiques. Plus particulièrement elle s'intéresse à la mise au point d'une technique de dépôt de couches minces à partir de nanoparticules de matériaux lubrifiants et aussi à la compréhension des mécanismes de formation et de fonctionnement des films déposés.

Des techniques déjà développées par le passé montrent encore aujourd'hui des performances intéressantes dans l'élaboration de films minces. Les plus connues et les plus utilisées sont les techniques sous vide : les techniques de dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et les techniques de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD). Toutefois, ces procédés de dépôt sont très coûteux en terme d'appareillage et de technologie et nécessitent très souvent des pré-traitements thermiques.

La technique de dépôt développée dans ce travail, baptisée "technique tribo-assistée", est basée sur l'utilisation d'un contact tribologique entre deux surfaces frottantes pour créer le film qui se dépose sur l'une d'entre elles. C'est une technique relativement simple de mise en œuvre en terme d'appareillage et de technologie ; elle est donc peu coûteuse. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour nos premiers essais est un tribomètre alternatif à géométrie sphère/plan. Le plan est utilisé comme substrat sur lequel le film est déposé et la sphère (une bille) comme frotteur. Pour réaliser le traitement d'une surface, une combinaison de mouvements entre le frotteur et le substrat a permis au

contact de parcourir, dans les mêmes conditions physiques, la zone à traiter. La technique étant purement mécanique, l'adhérence du film se fait par ancrage des particules dans les rugosités de la surface du substrat qui, à cet effet, a été optimisée par dépolissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs.

Les premiers essais de dépôt ont été réalisés avec des nanoparticules de graphite exfolié dispersées dans du dodécane dont le rôle principal est de permettre la concentration de ces nanoparticules dans le convergent du contact afin d'assurer une alimentation permanente de celui-ci en particules neuves au cours du processus. Les films ont été déposés sur un plan en acier 100Cr6 avec une bille (frotteur) fait du même matériau.

Le film tribo-assisté obtenu a une structure en îlot avec une épaisseur moyenne de 0,4 μm et un état de surface très lisse (par rapport au substrat) dont les paramètres caractéristiques sont : $R_a = 10 \text{ nm}$, $R_q = 14 \text{ nm}$.

Les tests tribologiques effectués dans des conditions sévères (conditions technologiques dans lesquelles le film est destiné à être utilisé) ont mis en évidence les performances tribologiques du film qui est immédiatement tribo-actif, c'est à dire ne présente pas de période d'induction. Le coefficient de frottement mesuré est $\mu \leq 0,07$ et le film présente une durabilité moyenne de 650 cycles et un fort potentiel auto-réparateur en permettant le transfert de particules d'une zone couverte vers une zone vierge.

La structure et les performances tribologiques du film, notamment sa durabilité, ont été améliorées en optimisant le procédé de dépôt en fonction des conditions expérimentales. Ainsi, le film obtenu avec une dispersion de 3 % en masse, un nombre de balayages en chaque point de la zone traitée de 70 et une charge normale appliquée de 10 N présente une meilleure répartition de l'épaisseur sur la surface et une durabilité d'environ 1500 cycles.

Compte tenu des performances de la technique tribo-assistée, mises en évidence par les dépôts de graphite exfolié, le procédé a été expérimenté avec des nanoparticules de bisulfure de molybdène (MoS_2) et de nitrure de bore hexagonal (h-BN) afin de montrer son applicabilité à d'autres matériaux.

Les films déposés à partir des nanoparticules de MoS_2 présentent une structure très lisse ($R_a = 6,2 \text{ nm}$ et $R_q = 10 \text{ nm}$) avec une épaisseur moyenne de 0,4 μm qui recouvre toute la surface traitée. Ils présentent aussi dans des conditions sévères de bonnes performances tribologiques : tribo-actif, forte réduction du frottement $\mu \leq 0,05$, durabilité moyenne de 1500 cycles et potentiellement auto-réparateur.

Dans le cas des nanoparticules de h-BN, la surface des films obtenus est moins lisse ($R_a = 32 \text{ nm}$ et $R_q = 43 \text{ nm}$). Le film est transparent et recouvre toute la surface traitée. Les performances tribologiques évaluées dans des conditions sévères sont moyennes comparées aux autres films : tribo-actif, réduction du frottement $\mu \leq 0,23$, durabilité moyenne de 80 cycles et un faible potentiel auto-réparateur dû à la mauvaise adhérence du film sur le substrat.

Les films déposés par la technique tribo-assistée ont une cinétique de formation

instantanée. Ils ont une structure compacte pour ceux qui sont déposés à partir des nanoparticules de graphite et de MoS₂ et une structure poreuse pour ceux qui sont formés à partir des nanoparticules de h-BN.

Autre que sont rôle consistant à concentrer les particules dans le convergent du contact, l'utilisation d'un liquide joue d'autres rôles fondamentaux dans le processus de dépôt. Il permet de réduire la désorganisation structurale des nanoparticules déposées en subissant préférentiellement les contraintes de cisaillement appliquées au contact au cours du dépôt. Il permet également d'orienter les particules du film avec leurs feuillets de base parallèlement à la direction de glissement ; ceci étant responsable du comportement tribo-actif du film déposé.

Pendant le fonctionnement du film (frottement à sec), le fort taux de cisaillement entraîne une désorganisation graduelle des particules qui est corrélée au niveau de frottement enregistré : plus les particules se désorganisent plus le frottement est élevé.

Ce travail a montré l'aptitude de la technique tribo-assistée à élaborer de films minces à partir de nanoparticules de matériaux lubrifiants différents. Les dépôts ont duré entre 30 et 50 minutes. L'un des avantages de cette méthode est lié au fait qu'on peut utiliser une faible quantité de matériau lubrifiant (quelques μg) pour réaliser le dépôt ; la dispersion résiduelle étant récupérée et réutilisée jusqu'à son épuisement.

Les films élaborés dans le cadre de ce travail ont été étudiés dans le but d'évaluer les performances de la méthodes tribo-assistée. Si ce procédé a conduit à des films ayant des propriétés tribologiques intéressantes, connues et maîtrisées, il pourrait être intéressant d'envisager une application industrielle. Toutefois, les travaux doivent être approfondis notamment l'expérimentation de la méthode avec d'autres types substrats (nature et géométrie différentes) et d'autres produits lubrifiants afin de diversifier la technique tout en cherchant à améliorer les conditions de dépôt pour obtenir un film de qualité tribologique meilleure.

Une des perspectives intéressantes de cette étude serait de réaliser par la technique tribo-assistée des dépôts composites constitués de plusieurs variétés de matériaux de propriétés tribologiques différentes mais complémentaires en termes de réduction de frottement et d'usure. Par exemple il serait intéressant de réaliser un dépôt d'un film composé de nanoparticules de bisulfure de molybdène (bon réducteur de frottement) et de nitrure de bore (additif d'extrême pression). Les fonctionnalités nouvelles de ces couches permettront d'élargir les propriétés tribo-mécaniques des films déposés par la méthode tribo-assistée.

Annexes

Annexe A

Caractérisation topographique des surfaces.

Profilomètre.

Caractériser la topographie d'une surface revient à s'intéresser aux variations par rapport à une surface moyenne de la cote z (hauteur) en fonction des paramètres de positions x et y . Plusieurs techniques peuvent être utilisées et permettent d'évaluer des paramètres tels : les écarts de forme, la rugosité, l'épaisseur dans le cas des couches minces... Le paramètre mesuré dépend de l'échelle dans laquelle il est évalué :

- À l'échelle de la globalité de la pièce, on s'intéresse aux écarts de la surface moyenne par rapport à une surface idéale de forme simple : plan, sphère, cylindre ou cône par exemple. On s'intéresse aussi à l'épaisseur dans le cas des couche minces.
- À une échelle microscopique (quelques micromètres ou quelques dizaines de micromètres en x et y), il s'agit de ce qu'on appelle la rugosité, qui est étudiée généralement sur quelques échantillons judicieusement distribués.

Les écarts de forme sont définis comme des écarts de la surface réelle localement lissée, par rapport à la surface idéale, tandis que la rugosité représente les écarts par rapport à une surface lisse mais qui suit les écarts de forme de la surface réelle. La caractérisation géométrique de ce dernier paramètre est très complexe parce qu'il s'agit d'un paramètre statistique qui ne peut être défini par une seule mesure, et parce qu'il s'agit d'une variable dépendant de deux dimensions, en général analysée suivant une seule dimension.

De plus, entre les défauts de rugosité qui ne prennent en compte que les défauts de courtes périodes spatiales, c'est à dire de grandes fréquences, et les écarts de forme qui ne prennent en compte que les défauts de grandes périodes, c'est à dire de petites fréquences, on distingue l'ondulation qui rassemble les défauts dont les périodes spatiales sont comprises entre quelques centaines de micromètres et quelques millimètres. La rugosité et l'ondulation traduisent ce que l'on appelle l'état de surface. Ces notions sont enregistrées sur la figure 6.1 ci dessous.

Aussi, les techniques de caractérisation des surfaces déterminent l'état de surface d'un matériau à l'aide d'outils issus de la statistique, du traitement du signal et du traitement d'image. Les instruments fournissent une image en 2D ou 3D qui permet de

quantifier la rugosité d'un échantillon et de visualiser sa topographie. Les données sont obtenues soit à l'aide de capteur mécanique sur un tracé sélectionnée de la surface de l'échantillon soit par mesure optique sans contact.

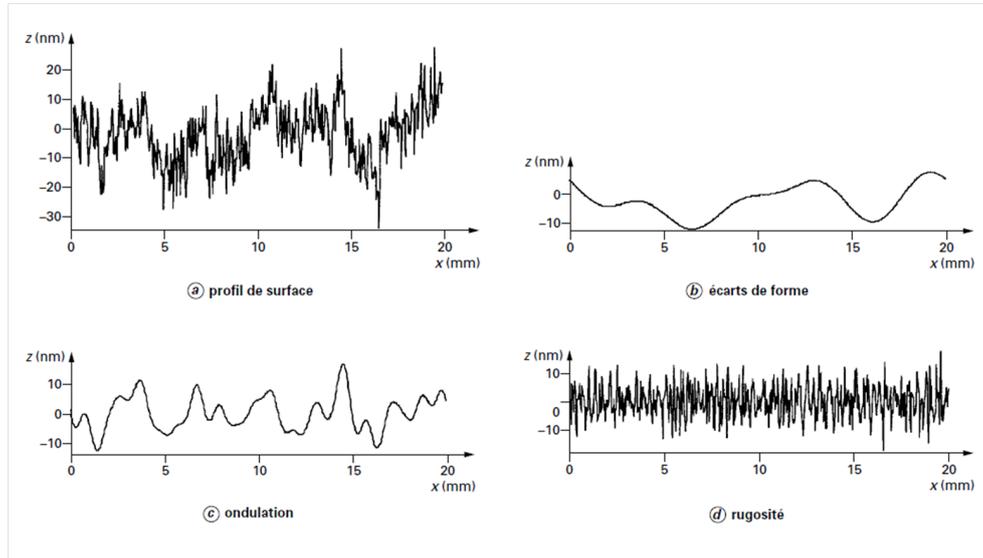


FIGURE 6.1 – a) : Profil complet, b) : écart de forme, c) : ondulation et d) : rugosité d'une surface enregistré sur une ligne.[92]

Définition de quelques paramètres de rugosité.

La rugosité des surfaces peut être décrite en mode bidimensionnel à l'aide d'un nombre restreint de paramètres. L'analyse d'un profil de surface consiste d'une part en la connaissance des amplitudes illustrées par les paramètres issus de la statistique et d'autre part en la définition des fonctions spectrales (TF, densité spectrale de puissance...) En ce qui concerne les amplitudes, les principaux paramètres sont déterminés directement à partir de la fonction de distribution des hauteurs $p(y)$. Un certains nombres d'entre eux permet de déterminer la rugosité de la surface. On peut citer notamment, parmi les plus utilisés (définis selon la norme internationale ISO 4287) :

- R_p , pic maximal observé sur la longueur analysée. Si l'on pose un repère cartésien dont l'axe des abscisses est aligné sur la ligne centrale de la surface à mesurer, le pic maximal, lu sur l'axe des ordonnées, pourra également être noté $R_p = y_{max}$ (voir figure 6.2 ci-dessous)
- R_c , creux maximal observé sur la longueur analysée (voir diagramme ci-dessous).
 $R_c : R_c = |y_{min}|$.
- R_t , rugosité totale. Elle correspond à la somme du pic maximal et du creux maximal observé sur la longueur analysée. $R_t = R_p + R_c$ (voir figure 6.2 ci-dessous).
- R_a , écart moyen, ou moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs. R_a correspond à la différence entre cette distance moyenne et la ligne centrale. Ce paramètre moyen permet de donner une indication générale résumant les autres paramètres de rugosité d'une surface donnée, et est par conséquent fréquemment

utilisé.

- R_q rugosité moyenne quadratique du profil correspondant à l'écart-type de la distribution des hauteurs sur la longueur d'évaluation. R_q fournit une information totalement corrélée avec R_a . Il est souvent appelé la rugosité RMS (root mean square).

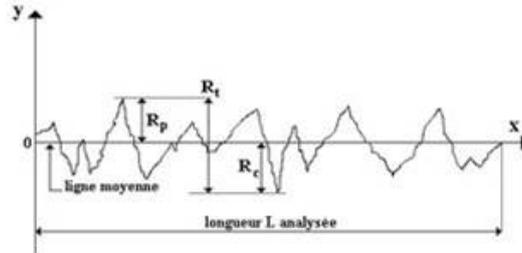


FIGURE 6.2 – Profil et quelques paramètres caractéristiques de rugosité de surface.

Les paramètres R_a et R_q sont donnés par les relations (15) et (16) ci dessous.

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (6.1)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2(x) dx} \quad (6.2)$$

Méthodes de mesure.

Comme cité précédemment, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour estimer la rugosité d'une surface.

Méthode mécanique.

Avec cette méthode, la rugosité d'une surface est déterminée à l'aide d'un palpeur mécanique qui balaye la surface de l'échantillon suivant une direction parallèle à celle ci. Deux instruments de mesures sont donc nécessaires : un capteur de déplacement x ou y et un capteur de faible amplitude et de grande sensibilité permettant la mesure des déplacements du palpeur suivant z au cours de sa course sur la surface.

Le mouvement vertical peut être capté soit par un système inductif, soit par un système optique avec réflexion d'un laser sur le levier du palpeur. Le signal mesuré est enregistré de façon digital par un ordinateur qui permet de visualiser les résultats sur un écran et de calculer les paramètres caractéristiques de rugosité. La distance maximale analysée (entre $1 \mu m$ et plusieurs cm) et la force appliquée (0.1 - 50 mN) sont aussi déterminées par ce type d'instrument. L'inclinaison de la surface de l'échantillon peut être contrôlée par le porte échantillon ou par le traitement d'image à l'aide de l'ordinateur.

Méthodes optiques.

Pour les faibles rugosités, le palpeur mécanique devient vite insuffisant et des techniques de mesures optiques prennent le relais. Le système est constitué entre autre d'une tête de mesure optique asservie qui fonctionne suivant le principe émetteur - récepteur. Une diode laser (émetteur) émet un faisceau lumineux sur la surface et le signal réfléchi est renvoyé sous incidence quasi normale sur un ensemble de quatre diodes (récepteur). Lorsque le faisceau rencontre un défaut de la surface lors du balayage, les angles sont modifiés, ce qui crée une défocalisation du faisceau incident. La recherche d'une focalisation automatique déclenche un déplacement vertical d'une lentille, et un système solidaire permet d'enregistrer la hauteur de focalisation. L'ensemble de ces mesures constitue le signal topographique de la surface.

Annexe B

Morphologie des surfaces.

Microscope électronique à balayage analytique (MEBA).

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons/matière. Un faisceau d'électrons de quelques centaines de Volts à 40kV balaye la surface de l'échantillon selon une trame de lignes parallèles.

Les processus d'interaction des électrons incidents avec la matière sont présentés sur la figure 6.3. Les différents rayonnements et particules émis par un échantillon sous irradiation électronique sont reportés sur la figure 6.4.a. Dans notre étude, seuls les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons x sont utilisés. La figure 6.4.b présente les caractéristiques du volume d'interaction pour chaque type d'émission.

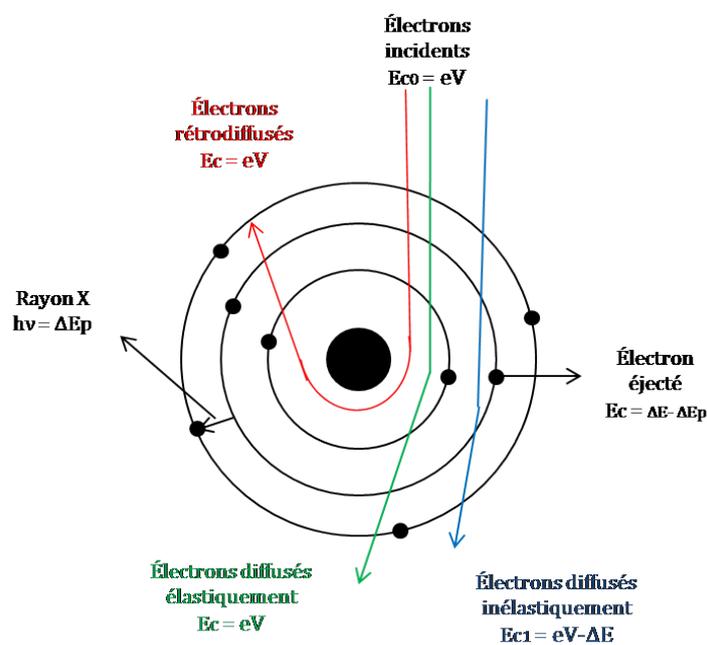


FIGURE 6.3 – Schéma descriptif des différentes interactions des électrons incidents avec un atome de l'échantillon.

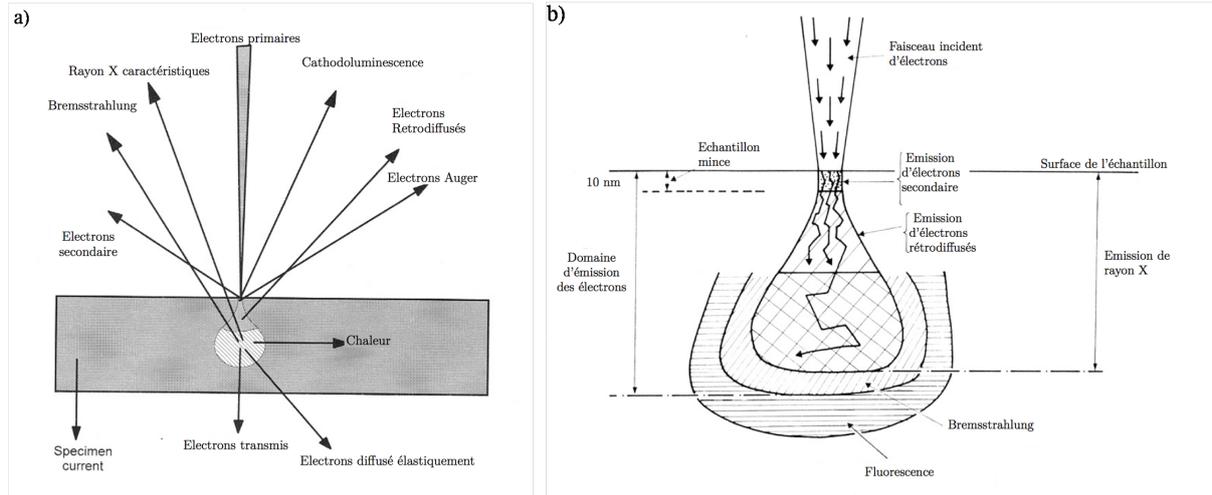


FIGURE 6.4 – a) Représentation schématique des différentes interactions entre un faisceau d'électrons et l'échantillon. b) Représentation schématique de la poire de diffusion caractéristique des domaines d'émission des différents rayonnements.

Les électrons secondaires (Secondary Electrons : SE en anglais) résultent de l'interaction inélastique entre les électrons incidents (énergie cinétique élevée) et les électrons composant le nuage électronique des atomes. Lors de son passage dans le nuage électronique, l'électron incident transmet une partie de son énergie à un électron peu lié, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier perpendiculairement à la trajectoire de l'électron incident. Les électrons secondaires sont peu énergétiques (énergie cinétique d'environ 50 eV), et de part leurs faibles énergies, seuls ceux qui sont émis proche de la surface (≤ 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur.

Sous vide poussé, le détecteur classique utilisé pour la collecte des électrons secondaires est un détecteur ETD (Everhardt Thorney Dectector). Les électrons secondaires sont accélérés par la cage de Faraday polarisée positivement sous quelques centaines de volts. Leurs impacts sur le scintillateur produisent des photons qui vont engendrer un signal électrique amplifié par un photomultiplicateur. Le fait que les électrons secondaires soient accélérés, ils sont tous collectés par le détecteur quelles que soient leurs directions d'émission par rapport au détecteur. Cependant, étant donnée que leurs directions d'émission sont perpendiculaires au faisceau d'électrons incidents, la moindre variation topographique de la surface va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Ceci est à l'origine des contrastes caractéristiques de la topographie dans les images en électrons secondaires. En effet, lorsque la surface est lisse et perpendiculaire au faisceau d'électrons incidents, une faible quantité d'électrons secondaires est émise (faible rendement d'émission). Tandis que, lorsque les interactions se produisent avec des surfaces présentant un petit angle ($< 90^\circ$) par rapport à la trajectoire du faisceau incident, la probabilité et donc le rendement d'émission d'électrons secondaires augmente.

Les électrons rétrodiffusés (BSE : Back scattered electrons en anglais) sont des électrons primaires ayant subi une rétrodiffusion élastique (attraction coulombienne par les noyaux atomiques) avec de faibles pertes d'énergie cinétique par irradiation de Bremss-

trahlung, ou des électrons primaires ayant subi une rétrodiffusion inélastique (interaction avec les électrons composant le nuage électronique des atomes). Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires et sont peu sensible à la topographie. En raison de leur énergie cinétique, ils n'ont pas besoin d'être accélérés pour être détectés par le détecteur ETD. Cependant, seuls les électrons rétrodiffusés émis dans la direction de collection du détecteur et quelques électrons secondaires sont collectés. Pour avoir une image en électrons rétrodiffusés purs, la cage de Faraday est polarisée par une tension négative de quelques centaines de volts ; ce qui permet de repousser complètement les électrons secondaires. Toutefois, la configuration particulière de collection avec le détecteur ETD (angle d'inclinaison de 20° avec l'horizontal) génère un effet ombrage qui révèle la topographie de la surface.

Les électrons rétrodiffusés sont le résultat de l'attraction coulombienne des électrons primaires avec les noyaux atomiques. Cette force est donnée par la relation ci-dessous :

$$F = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} \quad (6.3)$$

Avec Z le numéro atomique de l'échantillon constituant la cible, e la charge de l'électron, d paramètre d'impact (distance entre les électrons et le noyau). Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. D'où, sur les images en électrons rétrodiffusés les zones de l'échantillon formées d'atomes avec un numéro atomique élevé apparaissent plus claires que celles ayant un numéro atomique faible.

L'émission de rayons X résulte de la désexcitation des atomes ionisés sous l'impact du faisceau d'électrons incidents par des transitions électroniques internes jusqu'à revenir à l'état fondamental. En effet, quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La transition entre ces deux niveaux va s'accompagner d'une émission d'énergie ; dans notre cas, un photon x dont l'énergie $h\nu$ est égale à la différence d'énergies entre le niveau initial et le niveau final.

Les photons x sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction dont les dimensions dépend de l'énergie des électrons incidents. Les niveaux électroniques de chaque élément parfaitement quantifiés, les rayons x émis seront caractéristiques des éléments émetteurs.

Deux techniques de mesures sont classiquement utilisées : la dispersion des rayons x émis en longueur d'onde (WDS) et la dispersion en énergie (EDS). Le quanta 250 est équipé d'un détecteur (EDS) solide (;;;;;).

Bibliographie

- [1] K. Kato, History of Tribology, vol. 6. Longman London, 2011.
- [2] D. DOWSON, “History of Tribology, Longmans, London, (1979)
- [3] J.-M. BELOT, B. RIGAUT, Importance industrielle de l’usure, CETIM-Information n°141, déc. 1994.
- [4] Freedonia Group, “World lubricants,” tech. rep., 2013.
- [5] R. Stribeck, “Die wesentliche Eigenschaften der Gleit-und Rollenlager. Z. VDI 46 (1902),” VDI-Forschungsheft, vol. 7, 1903.
- [6] J. Georges, Frottement, usure et lubrification. CNRS ed. Paris, 2000.
- [7] G. Zambelli and L. Vincent, Matériaux et contacts : une approche tribologique. Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
- [8] P. L. Salzberg and J. H. Werntz, “Esters of the thio acids of phosphorus,” 1936
- [9] H. Spikes, “The history and mechanisms of ZDDP,” Tribol. Lett., vol. 17, pp. 469–489, oct 2004.
- [10] J.-M. Martin, J.-L. Mansot, I. Berbezier, M. Belin, and G. Balossier, “Microstructural aspects of lubricated mild wear with zinc dialkyldithiophosphate,” Wear, vol. 107, no. 4, pp. 355–366, 1986.
- [11] J.-M. Martin, Contribution à la tribologie : Etude du mécanisme d’action d’un additif antiusure en regime de lubrification limite. Aspects chimiques dans le cas des organodithiophosphates métalliques. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon, 1978.
- [12] J.-M. Martin, M. Belin, J.-L. Mansot, H. Dexpert, and P. Lagarde, “Friction-Induced Amorphization with ZDDP—An EXAFS Study,” A S L E Trans., vol. 29, no. 4, pp. 523–531, 1986
- [13] H. Spikes, “The history and mechanisms of ZDDP,” Tribol. Lett., vol. 17, pp. 469–489, oct 2004.
- [14] B. Otterholm, “Engine oils for EuroIV engines and beyond—need for low sulfur, phosphorus and sulfated ash,” in 14th Int. Colloquium Tribol. Lubr. Eng. Stuttgart/Ostfildern, Ger., 2004.
- [15] J.-L. Mansot, M. Hallouis, and J.-M. Martin, “Colloidal antiwear additives 2. Tribological behaviour of colloidal additives in mild wear regime,” Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 75, pp. 25–31, 1993.

-
- [16] J.-L. Mansot, B. Celestine, P. Thomas, and K. Delbé, “Influence of oxygen on the tribological properties of lamellar solid lubricants : the case of NiPS₃,” in Proc. 32th Leeds-Lyon Symp. Tribol., 2005.
- [17] N. Nomedé Martyr, J.-L. Mansot, P. Thomas, Y. Bercion, A. Sauldubois, P. Bilas, and L. Romana, “Influence of a liquid organic on tribologic properties of graphite particles,” in Annu. World Conf. Carbon, 2010.
- [18] N. Nomedé Marthyr, D. Himmel, K. Delbé, L. Romana, P. Thomas, and J.-L. Mansot, “Influence of environment on the tribological properties of lamellar solid lubricants : the case of nickel thiophosphate NiPS₃,” in Am. Soc. Annu. Meet. New Orleans(USA), 2008.
- [19] F.D. Bowden and D. Tabor. The friction and lubrication of solids. Oxford Clasic texts in the physical sciences, 1954.
- [20] RF. Deacon and J.F. Goodman. Lubrication by lamellar solids. Proc. Royal Society London Ser., A 243 (125) :464–482, 1958.
- [21] I. Jubault, J.-L. Mansot, P. Vergne, and D. Mazuyer, “In-situ Pressure Measurements Using Raman Microspectroscopy in a Rolling Elastohydrodynamic Contact,” J. Tribol., vol. 124, no. 1, p. 114, 2002.
- [22] D. J. Gardiner, E. M. Baird, C. Craggs, M. P. Dare-Edwards, and J. C. Bell, “Raman microspectroscopy of a working elastohydrodynamic contact,” Lubr. Sci., vol. 1, no. 4, pp. 301–313, 1989.
- [23] A. Richardt et A.-M. Durand. « Les interactions ions énergétiques-solides ». PARIS : IN FINE, 1997. 383 pages. ISBN 2-84046-047-5.
- [24] US patents N^o4473381, 3051546, 4303537,3146142, 4206060,
- [25] Japanese patent N^osho 61-4797
- [26] US patent N^oUS 20020183209A1
- [27] F.P. Bowden. Research, 3 :383, 1950.
- [28] D. Ugarte. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. Nature, 359 :707–709, 1992.
- [29] L. Joly-Pottuz and N. Ohmae. Nanolubricants. Carbon-Based Nanolubricants, 2008.
- [30] P. Colomban and J. Badot, “Frequency dependent conductivity and microwave relaxations in protonic conductors,” Solid State Ionics, vol. 61, no. 1, pp. 55–62, 1993.
- [31] D. Himmel, J.-L. Mansot, Y. Bercion, and A. A. Lubrecht, “In Situ Raman Microspectrometry of Lubricated Tribologic Contacts. Part Two : Simultaneous Measurements of Pressure, Lubricant Film Thickness and Temperature Distributions in a Running EHD Contact,” Tribol. Lett., vol. 41, pp. 131–144, sep 2010.
- [32] P. Colomban and J. Badot, “Frequency dependent conductivity and microwave relaxations in protonic conductors,” Solid State Ionics, vol. 61, no. 1, pp. 55–62, 1993.

- [33] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure," 1939.
- [34] M. T. Kirk, "Hydrodynamic Lubrication of 'Perspex'," *Nature*, vol. 194, pp. 965–966, 1962.
- [35] W. Weber and R. Merlin, *Raman Scattering in Materials Science*, vol. 53. Springer, 2000.
- [36] R. Gohar and A. Cameron, "Optical Measurement of Oil Film Thickness under Elastohydrodynamic Lubrication," *Nature*, vol. 200, pp. 458–459, nov 1963.
- [37] J. Molimard, M. Querry, and P. Vergne, *Lubrication at the Frontier - The Role of the Interface and Surface Layers in the Thin Film and Boundary Regime*, Proceedings of the 25th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, vol. 36 of Tribology Series. Elsevier, 1999.
- [38] E. J. Hutchinson, D. Shu, F. LaPlant, and D. Ben-Amotz, "Measurement of Fluid Film Thickness on Curved Surfaces by Raman Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 49, no. 9, pp. 1275–1278, 1995.
- [39] D. Himmel, J.-L. Mansot, Y. Bercion, and A. A. Lubrecht, "In Situ Raman Microspectrometry of Lubricated Tribologic Contacts. Part Two : Simultaneous Measurements of Pressure, Lubricant Film Thickness and Temperature Distributions in a Running EHD Contact," *Tribol. Lett.*, vol. 41, pp. 131–144, sep 2010.
- [40] D. Himmel, *Application de la microspectrometrie Raman a la mesure in situ de parametres physiques regnant dans un contact sphere/plan en regime de lubrification elastohydrodynamique*. PhD thesis, Universite des Antilles Guyane, 2005.
- [41] F.D. Bowden and D. Tabor. *The friction and lubrication of solids*. Oxford Clasic texts in the physical sciences, 1954.
- [42] F.P. Bowden. *Research*, 3 :383, 1950.
- [43] W. Bragg. *Introduction to crystal analysis*. G. Bell and Son Ltd., London, page 64, 1928.
- [44] RF. Deacon and J.F. Goodman. *Lubrication by lamellar solids*. Proc. Royal Society London Ser., A 243 (125) :464–482, 1958.
- [45] M. Hillert and N. Lange, "The structure of graphite filaments," *Zeitschrift für Krist.*, vol. 111, pp. 24–34, 1959.
- [46] R. H. Savage, "Graphite Lubrication," *J. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 1, p. 1, 1948.
- [47] Yves, pauleau. *Propriétés tribologiques des revêtements et couches minces anti-frottement à haute température* : Institut national Polytechnique de Grenoble, 1997
- [48] W. Bragg. *Introduction to crystal analysis*. G. Bell and Son Ltd., London, page 64, 1928.
- [49] K. Delbé, P. Thomas, D. Himmel, J.-L. Mansot, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, and A. Hamwi, "Tribological Properties of Room Temperature Fluorinated Graphite

- Heat- Treated Under Fluorine Atmosphere,” *Tribol. Lett.*, vol. 37, pp. 31–41, jul 2009.
- [50] J. Lancaster, “A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear,” *Tribol. Int.*, vol. 23, no. 6, pp. 371–389, 1990.
- [51] R. F. Deacon and J. F. Goodman, “Lubrication by Lamellar Solids,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 243, pp. 464–482, 1958.
- [52] K. Delbé, P. Thomas, D. Himmel, J.-L. Mansot, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, and A. Hamwi, “Tribological Properties of Room Temperature Fluorinated Graphite Heat- Treated Under Fluorine Atmosphere,” *Tribol. Lett.*, vol. 37, pp. 31–41, jul 2009.
- [53] J. Spreadborough, “The frictional behaviour of graphite,” *Wear*, vol. 5, pp. 18–30, jan 1962.
- [54] P. Trucano and R. Chen, “Structure of graphite by neutron diffraction,” *Nature*, vol. 258, pp. 136–137, 1975.
- [55] W. Weber and R. Merlin, *Raman Scattering in Materials Science*, vol. 53. Springer, 2000.
- [56] F. Tunistra and J.L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *Journal Chemical Physic*, 53 :1126, 1970.
- [57] R. Tsu, J. González H., and I. Hernández C., “Observation of splitting of the E_{2g} mode and two-phonon spectrum in graphites,” *Solid State Commun.*, vol. 27, pp. 507–510, aug 1978.
- [58] M. A. Pimenta^a, G. Dresselhaus,^b M. S. Dresselhaus,^{cd} L. G. Cançado,^a A. Jorio^a and R. Saito^e, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 1276–1291 | 1277.
- [59] F. Jellinek, G. Brauer and H. Müller, Molybdenum and NiobiumSulphides, *Nature* 185, 376-377,06 February 1960.
- [60] K.F. Mark, C. Lee, J; Hone, J. Shan, and T.F. Heinz, Atomically Thin MoS₂ : A New Direct Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105, 136805, 2010.
- [61] K.T. Park, M. Richards-Babb, M.S. Feund, J. weiss, and K. Klier, Surface Structure of Single-Crystal MoS₂(0002) and Cs/MoS₂(0002) by X-ray Photoelectron diffraction, *J. Phys. Chem.* 100, 10739-10745, 1996.
- [62] G. Du, Z. Guo, S. Wang, R. Zeng, Z. Chenb and H. Liu, Superior Stability and highcapacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries, *Chem. Commun.* 46, 1106, 2010.
- [63] C. Ballif, Propriétés électriques et optiques des couches minces de WS₂et MoS₂en vue d’application Photovoltaïque, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 1998.
- [64] Onodera et al. *J. Phys.Chem.B* 2010, 114.

- [65] M.B. Peterson et R.L. Johnson. Friction and wear investigations of molybdenum disulfide I : effect of moisture. NACA TN 3055, 1953.
- [66] W.O. Winer. Molybdenum disulphide as a lubricant : a review of the fundamental knowledge. *Wear* 10, 1967, pp. 422-452.
- [67] R.S. Pease. An x-ray study of boron nitride. *Acta Cryst.*, 5 :536–561, 1952.
- [68] G. Will, G. Nover, and von der Gönna. New experimental results on the phase diagram of boron nitride. *J. Solid State Chemistry*, 154 :280–285, 2000.
- [69] RF. Deacon and J.F. Goodman. Lubrication by lamellar solids. *Proc. Royal Society London Ser., A* 243 (125) :464–482, 1958.
- [70] Y. Kimura, T. Wakabayashi, K. Okada, T. Wada, and H. Nishikawa. Boron nitride as lubricant additive. *Wear*, 232 :199–206, 1999.
- [71] R. J. Nemanich, S. A. Solin, and Richard M. Martin, Light scattering study of boron nitride microcrystals, *Phys. Rev. B* 23, 6348 – 1981
- [72] H. Waghray, T. S. Lee, and B. J. Tatarchuk, “A study of the tribological and electrical properties of sputtered and burnished transition metal dichalcogenide films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 76-77, pp. 415–420, 1995.
- [73] A. MOLZA ; Contribution à la compréhension des mécanismes de lubrification par particules colloïdales, PhD thesis. Guadeloupe, 2016.
- [74] J.L. Mansot, J. Wery, et P. Lagarde. *Colloids and Surfaces, A* :167 - 182, 1994.
- [75] J.L. Martin, J.L Mansot, et M. Hallouis. *Ultramicroscopy*, 30 :321 - 328, 1989.
- [76] J.L. Martin, J.L Mansot, M. Hallouis, et H. Tenailleau. *Microsc. Microanal. microstruct.*, 2 :1 - 12, 1990.
- [77] J. SthÄor. *Nexafs Spectroscopy*. Springer-Verlag, New York, 1992.
- [78] Barry Carter C. Williams, D.B. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, 1996.
- [79] Degee, A.W., Salomon, G., Zaat, J.H. : On the mechanisms of MoS₂ film failure in sliding friction. *ASLE Trans.* 8, 156–163 (1965)
- [80] Salomon, G., Degee, A.W., Zaat, J.H. : Mechano-chemical factors in MoS₂ lubrication. *Wear* 7, 87–101 (1964)
- [81] Gardos, M.N. : Synergistic effects of graphite on friction and wear of MoS₂ in air. *Tribol. Trans.* 31, 214–227 (1987)
- [82] P.D. Fleischauer et J.R. Lince. A comparison of oxidation and oxygen substitution in MoS₂ solid film lubricant. *Tribology International* 32 (11), 1999, pp. 627-636.
- [83] McDevitt, N.T., Donley, M.S., Zabinski, J.S. : Utilization of Raman spectroscopy in tribochemistry studies. *Wear* 166, 65–72 (1993)
- [84] Zabinski, J.S., Bultman, J.E., Sanders, J.H., Hu, J.J. : Multi-environmental lubrication performance and lubrication mechanism of MoS₂/SbO₃/C composite films. *Tribol. Lett.* 23, 155–163 (2006)

- [85] Bret C. Windom • W. G. Sawyer • David W. Hahn : A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃ : Applications to Tribological Systems. Tribol Lett (2011) 42 :301–310 123
- [86] Bisson, E.E., Johnson, R.L., Swikert, M.A. : Friction, wear, and surface damage of metals as affected by solid films. Proc. Conf. Lubr. Wear, pp. 384–391 (1957)
- [87] Sliney, H.E. : Decomposition kinetics of some solid lubricants determined by elevated temperature X-ray diffraction techniques. Proc. US Air Force Aerosp. Fluids Lubr Conf., pp. 350–367 (1963)
- [88] Godfrey, D., Nelson, E.C. : Oxidation characteristics of molybdenum disulphide and effect of such oxidation on its role as a solid lubricant. NACA TN, paper no 1882 (1949)
- [89] A. MOLZA ; Contribution à la compréhension des mécanismes de lubrification par particules colloïdales, PhD thesis. Guadeloupe, 2016.
- [90] N. T. McDevitt., J. S. Zabinski and M. S. Donley. The use of Raman scattering to study disorder in pulsed laser deposited MoS₂ films. Thin Solid Films, 240 (1994) 76-81.
- [91] Wieting, T.J. and J.L. Verble. Infrared and Raman Studies of Long-Wavelength Optical Phonons in Hexagonal MoS₂. Physical Review B, 1971. 3(12) : p. 4286-4292
- [92] P. Bouchareine, Métrologie des surfaces, Techniques de l'ingénieur, Septembre 1999.