THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP² - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production
Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie
Unité de recherche : Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

Élaboration par pulvérisation cathodique de revêtements inorganiques comme alternative au fart fluoré pour optimiser la glisse en ski de fond

Inorganic sputtered coatings to optimize cross-country ski's sliding as alternative of fluorinated wax

Présentée par :

Pauline LEFEBVRE

Direction de thèse :

Elisabeth BLANQUET Directrice de Recherche CNRS, Université Grenoble Alpes	Directrice de thèse
Arnaud MANTOUX Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes	Co-encadrant de thèse
Pascal HAGENMULLER ICPEF, Météo-France - CNRS	Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Davy DALMAS
Chargé de Recherche CNRS, École Centrale Lyon
Jean-François PIERSON
Professeur des Universités, Université de Lorraine

Thèse soutenue publiquement le **4 novembre 2025**, devant le jury composé de :

Elisabeth BLANQUET Directrice de Recherche CNRS, Université Grenoble Alpes	Directrice de thèse
Davy DALMAS Chargé de Recherche CNRS, École Centrale Lyon	Rapporteur
Jean-François PIERSON Professeur des Universités, Université de Lorraine	Rapporteur
Ana LACOSTE Professeure des Universités, Université Grenoble Alpes	Examinatrice
Fabrice VILLE Professeur des Universités, INSA Lyon	Président

Invités :

Mathieu FAUVE
Ingénieur, Stöckli Swiss Sports AG
Arnaud MANTOUX
Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes
Pascal HAGENMULLER
ICPEF, Météo France - CNRS
Nicolas COULMY
Docteur, Fédération Française de Ski
Jean HERODY
Technicien, Fédération Française de Ski / CNSNMM

Table des matières

Introduction **1**

CHAPITRE 1 : Contexte, problématique et enjeux **7**
1.1 La glisse en ski 7
1.1.1 Généralités sur la friction 7
1.1.2 Généralités sur la neige 9
1.1.2.1 Formation des flocons de neige 9
1.1.2.2 Métamorphisme de la neige 11
1.1.2.3 Différents types de neige 13
1.1.2.4 Propriétés et caractéristiques de la neige 14
1.1.3 Principe de la friction sur neige 15
1.1.3.1 Théorie de la glisse sur neige 16
1.1.3.2 Régimes de friction 18
1.1.3.3 Influence des paramètres extérieurs sur le coefficient de friction . 22
1.1.4 Optimisation de la glisse 27
1.1.4.1 Architecture du ski 28
1.1.4.2 Polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE) 29
1.1.4.3 Structure 29
1.1.4.4 Fart 30
1.2 Les PFASs 31
1.2.1 Définition 31
1.2.2 Toxicité et réglementation 32
1.2.3 Les PFASs dans les skis 32
1.3 Problématique et enjeux 35
1.3.1 Cahier des charges 35
1.3.2 Alternatives aux farts fluorés 36
1.3.3 Sélection des matériaux 36
1.3.3.1 Nitrure de titane 37
1.3.3.2 Nitrure d'aluminium 38
1.3.3.3 Carbure de titane 38
1.3.3.4 Alumine 39
1.3.3.5 Multicouches 39
1.3.4 Objectifs 40
Références 44

CHAPITRE 2 : Préparation des skis de fond et caractérisation des farts fluorés **53**
2.1 Semelles 54
2.1.1 Matériaux 54
2.1.1.1 Polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE) 54
2.1.1.2 Additifs 55

2.1.2 Caractérisations des semelles pour neige mouillée . . . 55
2.2 Topographie de surface . . . 60
2.2.1 Structureuse . . . 60
2.2.1.1 Procédé de structuration des semelles . . . 60
2.2.1.2 Impact de la meule sur la structure finale . . . 62
2.2.1.3 Impact du diamant sur la structure finale . . . 63
2.2.1.4 Précision et écart à la consigne de la structureuse . . . 64
2.2.2 Choix des structures . . . 65
2.2.2.1 Topographie et type de neige . . . 65
2.2.2.2 Structure en neige mouillée . . . 66
2.2.3 Effet du fartage sur la structure . . . 68
2.3 Quantification et distribution du fart . . . 70
2.3.1 Matériaux . . . 70
2.3.2 Procédure de fartage . . . 71
2.3.3 Contrôle des skis en compétition par la FIS . . . 71
2.3.4 Techniques de mesure utilisées . . . 73
2.3.5 Distribution du fart . . . 74
2.3.5.1 Influence de la semelle . . . 75
2.3.5.2 Influence de la topographie de la semelle . . . 77
2.3.5.3 Influence du fart . . . 78
2.3.6 Quantification du fart . . . 79
Références . . . 81

CHAPITRE 3 : Elaboration et caractérisation des revêtements . . . 85
3.1 Méthode et méthodologie . . . 85
3.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) . . . 85
3.1.1.1 Généralités sur la pulvérisation cathodique . . . 86
3.1.1.2 Procédé en courant continu ou en radiofréquence . . . 87
3.1.1.3 Pulvérisation cathodique magnétron . . . 88
3.1.1.4 Pulvérisation cathodique en atmosphère réactive . . . 89
3.1.1.5 Instrumentation . . . 90
3.1.1.6 Caractéristiques des dépôts en pulvérisation cathodique . . . 90
3.1.2 Méthodologie des plans d'expériences . . . 94
3.1.3 Enjeu d'un dépôt sur polymère . . . 95
3.1.3.1 Température . . . 96
3.1.3.2 Adhésion . . . 96
3.1.3.3 Dégazage . . . 97
3.1.3.4 Croissance . . . 98
3.1.4 Substrats utilisés . . . 98
3.2 Plan d'expériences sur le nitrure de titane . . . 100
3.2.1 Expériences réalisées . . . 100
3.2.2 Cristallinité . . . 101
3.2.3 Morphologie et microstructure . . . 103
3.2.4 Composition chimique . . . 105
3.2.4.1 EDS . . . 105
3.2.4.2 XPS . . . 107
3.2.5 Vitesse de croissance . . . 107
3.2.6 Caractérisations physico-chimiques de surface . . . 110
3.3 Plan d'expériences sur le nitrure d'aluminium . . . 112
3.3.1 Expériences réalisées . . . 112

3.3.2 Cristallinité . . . 113
3.3.3 Morphologie et microstructure . . . 115
3.3.4 Composition chimique . . . 116
3.3.4.1 EDS . . . 116
3.3.4.2 XPS . . . 117
3.3.5 Vitesse de croissance . . . 120
3.3.6 Caractérisations physico-chimiques de surface . . . 121
3.4 Plan d'expériences sur le carbure de titane . . . 123
3.4.1 Expériences réalisées . . . 123
3.4.2 Cristallinité . . . 124
3.4.3 Morphologie et microstructure . . . 125
3.4.4 Composition chimique . . . 126
3.4.4.1 EDS . . . 126
3.4.4.2 XPS . . . 127
3.4.5 Vitesse de croissance . . . 129
3.4.6 Caractérisations physico-chimiques de surface . . . 131
3.5 Plan d'expériences sur l'alumine . . . 133
3.5.1 Expériences réalisées . . . 133
3.5.2 Cristallinité . . . 133
3.5.3 Morphologie et microstructure . . . 134
3.5.4 Composition chimique . . . 135
3.5.4.1 EDS . . . 135
3.5.4.2 XPS . . . 136
3.5.5 Vitesse de croissance . . . 139
3.5.6 Caractérisations physico-chimiques de surface . . . 139
3.6 Carbonitrure de titane . . . 141
3.6.1 Expériences réalisées . . . 141
3.6.2 Cristallinité . . . 141
3.6.3 Morphologie et microstructure . . . 141
3.6.4 Composition chimique . . . 142
3.6.4.1 EDS . . . 142
3.6.4.2 XPS . . . 144
3.6.5 Vitesse de croissance . . . 146
3.6.6 Caractérisations physico-chimiques de surface . . . 146
3.7 Matériaux multicouches . . . 147
3.7.1 Cristallinité . . . 147
3.7.2 Morphologie et microstructure . . . 148
3.7.3 Composition chimique . . . 149
3.7.3.1 EDS . . . 149
3.7.3.2 XPS . . . 149
3.7.4 Caractérisations physico-chimiques de surface . . . 151
3.8 Sélection des matériaux pour les essais de friction . . . 153
Références . . . 156

CHAPITRE 4 : Étude des revêtements en friction sur neige . . . 161
4.1 Principe de mesure du coefficient de friction . . . 162
4.1.1 Principe général . . . 162
4.1.2 État de l'art des tribomètres sur neige . . . 163
4.2 Tribomètre linéaire utilisé dans ces travaux . . . 167
4.2.1 Présentation du dispositif du WSL-SLF (Davos, Suisse) . . . 167

4.2.2 Protocole . . . 168
4.2.2.1 Préparation des revêtements . . . 168
4.2.2.2 Préparation de la neige . . . 169
4.2.2.3 Protocole de mesure . . . 171
4.2.2.4 Exploitation des résultats . . . 172
4.3 Caractérisation de la neige . . . 172
4.3.1 Tomographie X . . . 172
4.3.2 Calorimétrie . . . 173
4.4 Résultats des mesures de friction sur neige . . . 174
4.4.1 Nitrure de titane . . . 176
4.4.1.1 Propriétés des dépôts de différentes épaisseurs . . . 176
4.4.1.2 Friction sur neige . . . 177
4.4.2 Nitrure d'aluminium . . . 179
4.4.3 Carbure de titane . . . 180
4.4.3.1 Propriétés des dépôts de différentes épaisseurs . . . 180
4.4.3.2 Friction sur neige . . . 182
4.4.4 Alumine . . . 184
4.4.5 TiNC . . . 185
4.4.5.1 Propriétés des dépôts de différentes épaisseurs . . . 185
4.4.5.2 Friction sur neige . . . 186
4.4.6 Multicouches . . . 187
4.5 Discussion . . . 188
4.5.1 Influence des coupons de ski sur le dépôt . . . 189
4.5.2 Influence de la mouillabilité sur la friction . . . 191
4.5.3 Influence de la rugosité sur la friction . . . 192
4.5.4 Influence des propriétés mécaniques des dépôts : essais de rayure (scratch test) 192
Références . . . 199

Conclusion et perspectives . . . 201

Annexes . . . 207

CHAPITRE A: Caractérisation des matériaux et conditions opératoires 209
A.1 Microscopie électronique à balayage . . . 209
A.2 Sonde ionique focalisée . . . 210
A.3 Diffraction des rayons X . . . 210
A.4 Spectroscopies vibrationnelles . . . 212
A.4.1 Infrarouge . . . 215
A.4.2 Raman . . . 215
A.5 XPS . . . 216
A.6 Profilométrie optique . . . 217
A.6.1 Principe . . . 217
A.6.2 Paramètres de rugosité . . . 217
A.6.2.1 S_a : rugosité moyenne arithmétique . . . 218
A.6.2.2 S_q : rugosité quadratique moyenne . . . 219
A.6.2.3 S_{sk} : asymétrie . . . 219
A.6.2.4 S_{ku} : coefficient de Kurtosis . . . 219
A.6.2.5 S_{sm} : Largeur moyenne des éléments de surface . . . 220
A.6.2.6 S_{dq} : Moyenne quadratique du gradient de surface . . . 220
A.6.2.7 Hauteur moyenne pic-sillon . . . 220
A.6.3 Traitement des données profilométrique . . . 221

A.6.4 Choix des paramètres . . . 222
A.7 Mouillabilité . . . 222
A.8 Essai de rayure : scratch test . . . 224
A.9 Tomographie X . . . 225

CHAPITRE B: Microscopie électronique des dépôts issus des plans d'expériences . . . 227
B.1 Nitrure de titane . . . 228
B.2 Nitrure d'aluminium . . . 231
B.3 Carbure de titane . . . 234
B.4 Alumine . . . 237

CHAPITRE C: Elaboration et caractérisation des dépôts par ALD . . . 239
C.1 Méthode . . . 239
C.2 Élaboration . . . 241
C.3 Caractérisations . . . 242
C.3.1 Caractérisations physico-chimiques . . . 242
C.3.2 Friction sur neige . . . 245

Glossaire . . . 249

Résumé . . . 251

Summary . . . 253

Liste des figures

1.1 Définition du système tribologique . . . 8
1.2 Définition de l'aire apparente et de l'aire de contact réelle . . . 9
1.3 Croissance des cristaux à partir des germes de glace à différentes températures, tiré de [15] . . . 10
1.4 Diagramme de Nakaya : classification des flocons de neige en fonction de la saturation en eau (humidité) et de la température de l'air, tiré de [16, 17] . . . 10
1.5 Principe des canons à neige dans cet exemple bi-fluides, tiré de [18] . . . 11
1.7 Frittage de particules de glace, tiré de [1] . . . 12
1.8 Mécanisme du frittage en condition sèche (isotherme) à gauche et en présence d'eau liquide (neige humide) à droite, tiré de [8] . . . 12
1.9 Évolution des cristaux de neige en fonction de la température et du gradient vertical de température, les images sont tirées de [11] . . . 13
1.10 Exemple de quelques microstructures de différents types de neige : tomographie X, observation microscopique et valeurs de la densité et de la SSA, tiré de [8] . . . 15
1.11 Illustration des forces résistives pendant le ski de fond et les facteurs influençant ses forces, tiré de [14] . . . 16
1.12 Évolution de la surface de la glace en fonction de la température, tiré de [38] . . . 17
1.13 Élévation de la température de la piste de ski après le passage d'un morceau de ski mise en évidence par infrarouge (T_{air}=-6 °C, F_N=84 N, v=5 m.s^{-1}), tiré de [40] . . . 18
1.14 Caractérisation des régimes de lubrification selon Stribeck : en rouge et gris les surfaces en contact, en bleu le film lubrifiant . . . 19
1.16 Relation entre l'épaisseur du film d'eau liquide et l'aire de contact réelle (bearing ratio). La fonte de la neige mène à la création de nouveaux contacts, tiré de [40] . . . 20
1.17 Friction totale f, friction sèche f_D, friction dite lubrifiée f_W (mixte) et friction hydrodynamique f_s en fonction de l'épaisseur du film d'eau liquide selon le modèle de [13] . . . 21
1.18 Mécanismes en jeu dans la friction sur neige et stratégies pour la réduire, tiré de [14] 22
1.19 Évolution du coefficient de friction en fonction de la vitesse pour les différents régimes de friction, tiré de [26] . . . 23
1.20 Évolution du coefficient de friction en fonction de la vitesse et de la température, tiré de [26] . . . 24
1.21 Évolution du coefficient de friction en fonction de la température, tiré de [26] . . . 24
1.22 Évolution du coefficient de friction en fonction de l'aire de contact, tiré de [40] . . . 26
1.23 Évolution de la courbe de Stribeck avec la rugosité, inspiré de [25] . . . 27
1.24 Épaisseur du film d'eau liquide en fonction du produit de la conductivité du ski et de la température de la neige pour un ski infiniment long, tiré de [13] . . . 27
1.25 Géométrie des skis de fond classique et de skating, tiré de [57] . . . 28
1.26 Polymérisation du polyéthylène, tiré de [59] . . . 29
1.27 Exemples de structures : les zones noires représentent les sillons des structures et les zones grises représentent le plan de la semelle, la largeur des images correspond à la largeur d'un ski de fond (47 mm) . . . 30
1.28 Classification des différents per- et polyfluoroalkylés (PFASs), inspiré de [73, 75] . . . 31

1.29 Effet des PFASs sur la santé des êtres humains, tiré de [79] 33
1.30 Schéma représentant l'exposition aux PFASs lors du fartage des skis, tiré de [68] . . 34
1.31 Schéma représentant le transport des PFASs à partir de leur source d'émission, tiré de [76] 34
1.32 Critères de sélection des matériaux, tiré de [99] 36
1.33 Structure cristalline du nitrure de titane (TiN) 37
1.34 Structure cristalline du nitrure d'aluminium (AlN) 38
1.35 Structure cristalline du carbure de titane (TiC) 38
1.36 Différentes architectures de multicouches, tiré de [101] 40

2.1 Structure du polyéthylène semi-cristallin 54
2.2 Photo des semelles A et B montées sur leur ski respectif (à gauche) et seules (à droite) 55
2.3 Microscopie optique des semelles 56
2.4 Tomographie X à 40 kV, image en tranche d'un échantillon 5x5 mm des deux semelles 56
2.5 Images MEB en électrons rétrodiffusés BSD des deux semelles 57
2.6 Images MEB en électrons rétrodiffusés BSD à différents grandissements de la semelle B fartée 57
2.7 Spectres Raman des deux composantes identifiées dans la semelle B 58
2.8 Cartographie Raman de la semelle B : analyse à deux composantes 59
2.9 Structureuse World Cup Evo 140, Svecom Ski [34] 61
2.10 Mode de fonctionnement de l'usinage de la meule 61
2.11 Schéma et image profilométrique d'un diamant à 4 pointes 61
2.12 Exemples de structures : les zones noires représentent les sillons des structures et les zones grises représentent le plan de la semelle, la largeur des images correspond à la largeur d'un ski de fond (47 mm) 62
2.13 Image profilométrique d'une structure linéaire sur PMMA 62
2.14 Comparaison des écarts relatifs au pas choisi par le préparateur en fonction des valeurs mesurées au profilomètre (S_{sm}) pour les différents outils utilisés par la structureuse. La profondeur des sillons est fixée à 10 μm et 25 μm pour les données avec une * 64
2.15 Comparaison des écarts relatifs à la profondeur choisie par le préparateur en fonction des valeurs mesurées au profilomètre pour les différents outils utilisés par la structureuse 65
2.16 Schéma de consigne de la structureuse pour les structures 67
2.17 Images en profilométrie des structures étudiées observées sur PMMA 67
2.18 Images en profilométrie des structures étudiées observées sur les deux semelles de ski 68
2.19 Microscopie optique des semelles non-fartées et fartées 69
2.20 Images en profilométrie des semelles structurées linéairement après différents traitement 69
2.21 Spectromètre Alpha II lors d'un contrôle d'un ski [53] 71
2.22 Spectres infrarouges de semelles fartées et non fartées acquis avec le spectromètre Alpha II (DRIFTS) 72
2.23 Tableau de mesure officiel pour la détection du fluor sur les skis [53] 73
2.24 Image MEB et cartographie EDS du fluor de la semelle A fartée 74
2.25 Images MEB d'une zone de présence du fart sur la semelle à différents grandissements : les zones agrandies sont encadrées de différentes couleurs 74
2.26 Cartographies EDS du fluor des semelles fartées (structure linéaire), les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange 75
2.27 Spectres Raman des deux composantes identifiées de la semelle A fartée 76
2.28 Cartographie Raman de la semelle A fartée : analyse à deux composantes 76

2.29 Cartographies EDS du fluor des semelles fartées (structure lisse : pas 0,15 mm, profondeur 10 μm), les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange 77
2.30 Cartographie EDS du fluor de la semelle A fartée (structure linéaire) et brossée davantage, les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange 77
2.31 Cartographies EDS du fluor de la semelle A fartées avec différents produits (structure linéaire), les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange et ceux contenant du molybdène sont coloriés en rose 78
2.32 Comparaison des résultats du spectromètre Alpha II et de l'analyse EDS 79

3.1 Principe général de la pulvérisation cathodique, inspiré de [3] et [4] 86
3.2 Principaux mécanismes issus de l'interaction d'un ion énergétique et d'une surface, tiré de [2] 86
3.3 Potentiels du plasma obtenus dans le cas d'une source de tension DC et d'une source RF, inspiré de [3] 88
3.4 Schéma de principe du magnétron [6] 88
3.5 Schéma global d'une cathode équipée d'un dispositif magnétron [2] 89
3.6 Réacteur PVD PLASSYS MP500S « Pinocchio » 90
3.7 Différents mécanismes de nucléation, tiré de [1] 91
3.8 Diagramme de microstructure de Thornton [1], tiré de [14] 92
3.9 Diagramme de microstructure de Anders [2] 93
3.10 Exemples des difficultés rencontrées lors d'un dépôt de couche mince sur un polymère, tiré de [1] 96
3.11 Image MEB de la surface du substrat d'UHMW PE 99
3.12 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts de TiN sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiN cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,239 Å (ICDD : 04-004-2917) 101
3.13 Comparaison des diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ et *in-plane* de deux dépôts de TiN déposés sur substrat Si(100) et UHMW PE. Attribution des pics par une phase TiN cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,239 Å(ICDD : 04-004-2917) 102
3.14 Images MEB de la surface de quelques dépôts de TiN sur UHMW PE, les autres en annexe B 103
3.15 Sections transverses de quelques dépôts de TiN sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB, les autres sur Si(100) en annexe B 104
3.16 Spectres EDS (tension d'accélération : 8 keV) des dépôts de TiN sur UHMW PE . . . 105
3.17 Poids des différents paramètres sur la composition chimique du TiN mesurée sur UHMW PE par EDS : pourcentage atomique de (a) titane (b) azote et (c) oxygène. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 5 : Pression 6 : Polarisation du substrat 7 : Durée 106
3.18 Spectres XPS du dépôt TiN H8 sur UHMW PE 108
3.19 Poids des différents paramètres sur la vitesse de croissance du TiN sur Si(100). Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** 5 : Pression 6 : Polarisation du substrat 7 : Durée 109
3.20 Schéma des configurations étudiées pour l'étude de l'effet sur substrat (conductivité électrique et thermique) sur la vitesse de croissance de TiN H8 110
3.21 Poids des différents paramètres sur (a) l'angle de contact et (b) la rugosité. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 5 : Pression 6 : Polarisation du substrat 7 : Durée 110

3.22 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts d'AlN sur Si(100). Attribution des pics en noir par une phase AlN hexagonale P63mc (186) avec a=3,111 Å et c=4,978 Å (ICDD : 00-066-0534) ; en bleu par une phase d'aluminium métallique cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,049 Å (ICDD : 00-004-0787) ; et en violet par une phase Al_2OC hexagonale P63mc (186) avec a=3,200 Å et c=5,100 Å (ICDD : 01-072-3583) 113
3.23 Images MEB de la surface de quelques dépôts d'AlN sur UHMW PE, les autres en annexe B 115
3.24 Section transverse de quelques dépôts d'AlN sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB, les autres sur Si(100) en annexe B 116
3.25 Spectres EDS (tension d'accélération : 5 keV) des dépôts d'AlN sur UHMW PE . . . 117
3.26 Poids des différents paramètres sur la composition chimique d'AlN mesurée sur UHMW PE par EDS : pourcentage atomique de (a) aluminium (b) azote et (c) oxygène. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat 5 : Ratio Ar/N_2 6 : Cible 7 : Durée du nettoyage 117
3.27 Spectres XPS du dépôt d'AlN H3 sur UHMW PE 118
3.28 Spectres XPS du dépôt d'AlN H4 sur UHMW PE 119
3.29 Poids des différents paramètres sur la vitesse de croissance d'AlN sur silicium. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat 5 : Ratio Ar/N_2 6 : Cible 7 : Durée du nettoyage 121
3.30 Poids des différents paramètres de l'AlN sur (a) l'angle de contact et (b) la rugosité. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat 5 : Ratio Ar/N_2 6 : Cible 7 : Durée du nettoyage 122
3.31 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts de TiC sur Si(100). Attribution des pics en noir par une phase TiC cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,370 Å (ICDD : 04-024-6819) ; et en vert par une phase Ti_2C trigonale P-3m1 (164) avec a=3,020 Å et c=4,914 Å (ICDD : 04-020-5271) 124
3.32 Images MEB de la surface de quelques dépôts de TiC sur UHMW PE, les autres sont en annexe B 125
3.33 Sections transverses de quelques dépôts de TiC sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB, les autres sur Si(100)en annexe B 126
3.34 Spectres EDS (tension d'accélération : 8 keV) des dépôts de TiC sur UHMW PE . . . 126
3.35 Poids des différents paramètres sur la composition chimique du TiC mesurée sur UHMW PE par EDS : pourcentage atomique de (a) titane, (b) carbone et (c) oxygène. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance Ti 2 : Puissance C 3 : Pression 4 : Durée 5 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 6 : Durée 7 : Polarisation du substrat 127
3.36 Spectres XPS du dépôt TiC H4 sur UHMW PE 128
3.37 Spectres XPS du dépôt TiC H7 sur UHMW PE 129
3.38 Poids des différents paramètres sur la vitesse de croissance du TiC sur Si(100). Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance Ti 2 : Puissance C 3 : Pression 4 : Durée 5 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 6 : Durée 7 : Polarisation du subtrat 130
3.39 Poids des différents paramètres du TiC sur (a) l'angle de contact et (b) la rugosité. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance Ti 2 : Puissance C 3 : Pression 4 : Durée 5 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 6 : Durée 7 : Polarisation du substrat 131
3.40 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts d'Al_2O_3 sur Si(100). Attribution des pics par une phase d'aluminium métallique cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,049 Å (ICDD : 00-004-0787) 134

3.41 Images MEB de la surface de quelques dépôts d'Al_2O_3 sur UHMW PE, les autres en annexe B . . . 134
3.42 Sections transverses de quelques dépôts d'Al_2O_3 sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB, les autres sur Si(100) en annexe B . . . 135
3.43 Spectres EDS (tension d'accélération : 5 keV) des dépôts d'Al_2O_3 sur UHMW PE . . 136
3.44 Poids des différents paramètres sur la composition chimique d'Al_2O_3 mesurée sur UHMW PE par EDS : pourcentage atomique de (a) aluminium et (b) oxygène. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Ratio Ar/O_2 3 : Polarisation du substrat . . . 136
3.45 Spectres XPS du dépôt d'Al_2O_3 H1 sur UHMW PE . . . 137
3.46 Spectres XPS du dépôt d'Al_2O_3 H2 sur UHMW PE . . . 138
3.47 Poids des différents paramètres sur la vitesse de croissance d'Al_2O_3 sur silicium. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Ratio Ar/O_2 3 : Polarisation du substrat . . . 139
3.48 Poids des différents paramètres d'Al_2O_3 sur (a) l'angle de contact et (b) la rugosité. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Ratio Ar/O_2 3 : Polarisation du substrat . . . 140
3.49 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts de TiNC (H8) sur Si(100). Attribution des pics par une phase $TiN_{0,3}C_{0,7}$ cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,297 Å (ICDD : 00-042-1489) . . . 142
3.50 Spectres EDS (tension d'accélération : 8 keV) des dépôts de TiNC sur UHMW PE . . 142
3.51 Images MEB de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si) de dépôts de TiNC . . . 144
3.52 Spectres XPS du dépôt TiNC 2 sur UHMW PE . . . 145
3.53 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts multicouches et du monocouche TiN (H8) sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiN cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,239Å (ICDD : 04-004-2917) . . . 147
3.54 Sections transverses des dépôts multicouches sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB . . . 148
3.55 Images MEB de la surface des dépôts multicouches sur UHMW PE . . . 148
3.56 Spectres EDS (tension d'accélération : 8 keV) des dépôts multicouches et du monocouche TiN (H8) sur UHMW PE . . . 149
3.57 Spectres XPS du dépôt Ti/TiN sur UHMW PE . . . 150
3.58 Spectres XPS du dépôt $(Ti/TiN)_3$ sur UHMW PE . . . 151
3.59 Angle de contact des dépôts réalisés en PVD identifiés par leur numéro, R pour les répétitions, B pour bi-couche et M pour multicouche. Les différents symboles correspondent aux groupes mis en évidence dans les paragraphes précédents . . . 153

4.1 Différents systèmes d'essais tribologiques . . . 162
4.2 Exemple de protocole de mesure pour les essais sur le terrain : à gauche, position du skieur ; à droite, définition du tracé, tiré de [5] . . . 163
4.3 Évolution du coefficient de friction en ski de descente (vitesse maximale : 30 $m.s^{-1}$) en fonction de la température de la neige pour deux skieurs : mise en évidence de la dispersion des mesures de terrain, tiré de [7] . . . 164
4.4 *Ski tunnel* à Oberhof [4] . . . 164
4.5 Tribomètre rotatif décrit par Buhl, Fauve et Rhyner [3] (WSL-SLF, Davos, Suisse) . 165
4.6 Tribomètre rotatif décrit par Bäurle et al. [4] (WSL-SLF, Davos, Suisse) . . . 165
4.7 Tribomètre rotatif décrit par Takeda et al. [5] (Japon), avec L la poutre statique, FB la lame pour applanir la neige, S le ski . . . 165
4.8 Tribomètre linéaire décrit par Hasler et al. [6] (Innsbruck, Autriche) . . . 166

4.9 Tribomètre linéaire décrit par Lemmettylä et al. [7] (Vuokatti, Finlande) 166
4.10 Tribomètre linéaire décrit par Auganæs, Buene et Klein-Paste [8] (Trondheim, Norvège) 166
4.11 Tribomètre linéaire décrit par Sandberg et al. [9] (Luleå, Suède) 167
4.12 Tribomètre linéaire décrit par Budde et Himes [10] (Plymouth, États-Unis) 167
4.13 Tribomètre linéaire du WSL-SLF à Davos 167
4.14 Observation au profilomètre optique (grossissement x2,5) des plaques d'UHMW PE sur lesquelles les dépôts ont été réalisés 168
4.15 Observation au profilomètre optique (grossissement x2,5) des coupons de ski sur lesquelles les dépôts ont été réalisés 169
4.16 Disposition des substrats sur le porte-substrat du réacteur : échantillon de 5x9 cm pour les essais de friction et morceau d'UHMW PE de petite taille et silicium pour les caractérisations supplémentaires 169
4.17 Porte-échantillons de neige avant remplissage 170
4.18 Tamisage de la neige pour le remplissage des porte-échantillons 170
4.19 Porte-échantillons de neige remplis par tamisage 170
4.20 Film en polyéthylène déposé sur chaque échantillon de neige 170
4.21 Échantillons de neige avec couvercle 170
4.22 Compression de la neige avec une presse Shimadzu à -5 °C 170
4.23 Préparation de la neige avec la lampe IR pour le contrôle de la LWC 171
4.24 Tribomètre linéaire du WSL-SLF à Davos : mouvement et force en vigueur 171
4.25 Coefficient de friction mesuré en fonction du temps lors d'un essai 172
4.26 Neige observée par tomographie X avant et après compression 172
4.27 Schéma des expériences de calorimétrie et bilan thermique associé 173
4.28 Évolution de la LWC de la neige en fonction du temps d'exposition aux infrarouges 174
4.29 Évolution des coefficients de friction statique et dynamique en fonction de la LWC de la neige pour les plaques d'UHMW PE brutes et structurées (sans dépôt) 175
4.30 Épaisseurs des dépôts de TiN H8 mesurées par section transverse en MEB sur Si(100) en fonction de la durée du dépôt 176
4.31 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiN H8 de différentes épaisseurs sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiN cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,239 Å (ICDD : 04-004-2917) 176
4.32 Images MEB de la surface des dépôts de TiN H8 de différentes épaisseurs sur UHMW PE 177
4.33 Évolution du coefficient de friction dynamique du TiN H8 déposé sur coupon de ski structuré en fonction de l'épaisseur du dépôt 178
4.34 Photographie de l'échantillon AlN H4 sur substrat UHMW PE brut après un essai de friction : la neige reste collée à l'échantillon, rendant impossible la mesure 179
4.35 Épaisseurs des dépôts de TiC H4 et H7 mesurées par section transverse en MEB sur Si(100) en fonction de la durée du dépôt 180
4.36 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiC H4 de différentes épaisseurs sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiC cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,370 Å (ICDD : 04-024-6819) 181
4.37 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiC H7 de différentes épaisseurs sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiC cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,370 Å (ICDD : 04-024-6819) 181
4.38 Images MEB de la surface des dépôts de TiC H4 de différentes épaisseurs sur UHMW PE 182
4.39 Images MEB de la surface des dépôts de TiC H7 de différentes épaisseurs sur UHMW PE 182

4.40 Évolution du coefficient de friction dynamique du TiC H4 déposé sur coupon de ski structuré en fonction de l'épaisseur du dépôt . . . 183
4.41 Évolution du coefficient de friction dynamique du TiC H7 déposé sur coupon de ski structuré en fonction de l'épaisseur du dépôt . . . 184
4.42 Épaisseurs des dépôts de TiNC 2 mesurées par section transverse en MEB sur Si(100) en fonction de la durée du dépôt . . . 185
4.43 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiNC 2 de différentes épaisseurs sur Si(100). Attribution des pics par une phase $TiN_{0,3}C_{0,7}$ cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,297 Å (ICDD : 00-042-1489) . . . 185
4.44 Évolution du coefficient de friction dynamique du TiNC déposé sur coupon de ski structuré en fonction de l'épaisseur du dépôt . . . 186
4.45 Évolution des coefficients de friction dynamique en fonction de la LWC de la neige pour tous les dépôts sur UHMW PE brut . . . 188
4.46 Évolution des coefficients de friction dynamique en fonction de la LWC de la neige pour tous les dépôts sur coupon de ski structuré . . . 189
4.47 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiC H4 sur Si(100) avec et sans un coupon de ski dans le réacteur lors du dépôt. Attribution des pics par une phase $TiN_{0,3}C_{0,7}$ cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,297 Å (ICDD : 00-042-1489) . . 189
4.48 Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiC H7 sur Si(100) avec et sans un coupon de ski dans le réacteur lors du dépôt. Attribution des pics par une phase $TiN_{0,3}C_{0,7}$ cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,297 Å (ICDD : 00-042-1489) . . 190
4.49 Images MEB de la surface des dépôts de TiC H4 sur UHMW PE et coupon de ski . . 190
4.50 Images MEB de la surface des dépôts de TiC H7 sur UHMW PE et coupon de ski . . 191
4.51 Image en microscopie optique à la rupture (F=7 N) lors d'un essai de rayure sur TiN H8 - 130 nm déposé sur saphir . . . 193
4.52 Image en microscopie optique à la rupture (F=2,2 N) lors d'un essai de rayure sur TiC H4 - 110 nm déposé sur saphir . . . 193
4.53 Images en microscopie optique lors d'un essai de rayure sur Al_2O_3 H1 déposé sur saphir . . . 193
4.54 Image en microscopie optique d'une rayure sur TiN H8 - 130 nm déposé sur saphir 195
4.55 Image en microscopie optique d'une rayure sur Ti/TiN déposé sur saphir . . . 195
4.56 Image en microscopie optique d'une rayure sur $(Ti/TiN)_3$ déposé sur saphir . . . 195
4.57 Image en microscopie optique d'une rayure sur TiC H4 - 110 nm déposé sur saphir . 195
4.58 Image en microscopie optique d'une rayure sur TiC H7 - 100 nm déposé sur saphir . 195
4.59 Image en microscopie optique d'une rayure sur TiNC 2 - 50 nm déposé sur saphir . 196
4.60 Image en microscopie optique d'une rayure sur AlN H3 déposé sur saphir . . . 196
4.61 Image en microscopie optique d'une rayure sur Al_2O_3 H2 déposé sur saphir . . . 196

A.1 Schéma de principe d'un MEB-FIB à double colonne . . . 210
A.2 Description des zones d'une image MEB-FIB . . . 210
A.3 Diffractogramme de DRX $\theta/2\theta$ du substrat de polyéthylène . . . 211
A.4 Schéma de la géométrie *in-plane* . . . 212
A.5 Moments dipolaires des liaisons (flèches noires) et permanents (flèche jaune) pour les molécules de CO_2 et de H_2O . . . 213
A.6 Polarisation électronique d'une molécule apolaire sous l'effet d'un champ électrique ϵ 213
A.7 Modes de vibration et activité en infrarouge et Raman pour la molécule de CO_2 . . 214
A.8 Modes de vibration et activité en infrarouge et Raman pour la molécule de H_2O . . 214
A.9 Interaction entre un photon d'énergie $h\nu$ et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, tiré de [5] . . . 215
A.10 Schéma de fonctionnement d'un spectromètre Raman . . . 216

A.11 Schéma de fonctionnement du profilomètre, tiré de [11] 218
A.12 Représentation unidimensionsionelle de la rugosité moyenne arithmétique [15] . . 218
A.13 Représentation unidimensionsionelle du coefficient d'asymétrie, tiré de [11] 219
A.14 Représentation unidimensionsionelle du coefficient de Kurtosis, tiré de [11] 219
A.15 Représentation unidimensionsionelle de la largeur moyenne des éléments du profil, tiré de [16] 220
A.16 Surface en accordéon dont les plans sont inclinés de 45° par rapport au plan moyen, tiré de [16] 220
A.17 Remplaçement des valeurs manquantes 221
A.18 Retrait d'une surface d'ordre 2 avec l'image de la FigureA.17 221
A.19 Rotation d'une image en profilométrie pour aligner sa structure avec l'axe y 222
A.20 Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide. u étant le vecteur unitaire [22] 223
A.21 Profil d'angle de contact pour différentes mouillabilité de surface 223
A.22 Les modèles de mouillabilité pour les surfaces réelles 224
A.23 Schéma de principe d'un essai de rayure, tiré d'une présentation Anton Paar 225
A.24 Caractéristiques mesurées lors de l'essai de rayure : force normale (Fn), force tangentielle (Ft), coefficient de frottement (μ), émission acoustique (AE) et microscopie optique 225
A.25 Tomographe μCT 40 pour l'étude de la neige 226

C.1 Représentation schématique d'une cycle ALD, tiré de [28] 239
C.2 Schéma de réaction TMA /eau sur un polymère sans groupe de réaction par ALD. L'image MET montre un dépôt d'alumine déposé à 90 °C sur une fibre de polypropylène, tiré de [31] 240
C.3 Évolution des dépôts d'alumine sur Si(100) en fonction de la température 241
C.4 Images MEB de deux dépôts d'alumine par ALD sur UHMW PE aux morphologies très différentes 242
C.5 Spectres EDS d'un dépôt d'alumine déposé sur Si(100) et UHMW PE (T=100 °C, 1000 cycles, 0,1/5/0,1/30 s) 242
C.6 Spectres EDS des dépôts d'alumine de différentes épaisseurs déposés par ALD . . . 243
C.7 Évolution de l'épaisseur et de l'angle de contact des dépôts d'alumine par ALD en fonction du nombre de cycles 243
C.8 Spectres XPS du dépôt d'Al_2O_3 élaboré par ALD sur silicium 244

Liste des tableaux

1.1 Propriétés mécaniques des matériaux étudiés . . . 42
1.2 Propriétés thermiques des matériaux étudiés . . . 42

2.1 Identification et attribution des bandes du spectre Raman du polyéthylène (schémas tirés de [24]) . . . 58
2.2 Matériaux des différentes meules étudiées . . . 63
2.3 Géométrie des différents diamants étudiés . . . 63
2.4 Comparaison des valeurs de S_a, S_{ku} et S_{dq} obtenues avec la meule KFB et des diamants 403PG et 603PP pour différentes conditions . . . 63
2.5 Comparaison des valeurs de S_a, S_{ku}, S_{sm} et S_{dq} des semelles (linéaire) nues, fartées et chauffées . . . 70

3.1 Niveaux des paramètres du plan d'expériences pour le TiN . . . 100
3.2 Conditions expérimentales du plan d'expériences pour le TiN, les couleurs correspondent aux trois groupes identifiés et définies dans la suite . . . 100
3.3 Composition obtenue (normalisée à 1) par XPS après 1 min d'*etching* de TiN H8 déposé sur silicium et sur UHMW PE . . . 107
3.4 Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts de TiN . . . 109
3.5 Résumé des poids des paramètres sur les réponses mesurées lors du plan d'expériences pour le TiN . . . 111
3.6 Niveaux des paramètres du plan d'expériences pour l'AlN . . . 112
3.7 Conditions expérimentales du plan d'expériences pour l'AlN, les couleurs seront définies dans la suite . . . 113
3.8 Composition obtenue par XPS des dépôts d'AlN sur silicium et sur UHMW PE . . . 120
3.9 Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts d'AlN . . . 120
3.10 Résumé des poids des paramètres sur les réponses mesurées lors du plan d'expériences pour l'AlN . . . 122
3.11 Niveaux des paramètres du plan d'expériences pour le TiC . . . 123
3.12 Conditions expérimentales du plan d'expériences pour le TiC . . . 123
3.13 Composition obtenue par XPS après 1 min d'*etching* des dépôts de TiC sur UHMW PE 129
3.14 Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts de TiC . . . 130
3.15 Résumé des poids des paramètres sur les réponses mesurées lors du plan d'expériences pour le TiC . . . 132
3.16 Niveaux des paramètres du plan d'expériences pour l'Al_2O_3 . . . 133
3.17 Conditions expérimentales du plan d'expériences pour l'Al_2O_3, les couleurs seront définies dans la suite . . . 133
3.18 Composition obtenue par XPS des dépôts d'Al_2O_3 sur silicium et sur UHMW PE . . . 138
3.19 Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts d'Al_2O_3 . . . 139
3.20 Résumé des poids des paramètres sur les réponses mesurées lors du plan d'expériences pour l'Al_2O_3 . . . 140
3.21 Conditions expérimentales des dépôts de TiNC . . . 141

3.22 Composition obtenue par XPS du dépôt de TiNC 2 déposés sur silicium et sur UHMW PE . . . 144
3.23 Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts de TiNC . . . 146
3.24 Conditions expérimentales des dépôts multicouches . . . 147
3.25 Composition obtenue par XPS après 1 min d'*etching* des dépôts multicouches déposés sur UHMW PE . . . 150
3.26 Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts multicouches et du dépôt monocouche TiN (H8) . . . 151

4.1 Revêtements sélectionnés pour les mesures du coefficient de friction sur neige . . . 161
4.2 Substrats sélectionnés pour les caractérisations supplémentaires, dont les mesures de friction sur neige . . . 161
4.3 Caractéristiques de la neige, mesurées par tomographie X . . . 173
4.4 Valeurs de la LWC pour les différents temps d'exposition aux infrarouges . . . 174
4.5 Coefficient de friction dynamique des différents substrats (UHMW PE et coupon de ski) non-farté dans les différentes conditions de neige . . . 175
4.6 Coefficient de friction dynamique des morceaux ski structurés farté et non-farté dans les différentes conditions de neige . . . 175
4.7 Angle de contact et rugosité mesurés sur coupons de ski des dépôts de TiN H8 de différentes épaisseurs . . . 177
4.8 Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu de TiN H8 dans les différentes conditions de neige . . . 178
4.9 Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu de différentes épaisseurs de TiN H8 dans les différentes conditions de neige . . . 178
4.10 Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu des différents dépôts d'AlN dans les différentes conditions de neige . . . 179
4.11 Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu des différents dépôts d'AlN dans les différentes conditions de neige . . . 179
4.12 Évolution de l'épaisseur mesurée par section transverse en MEB sur Si(100) en fonction de la durée du dépôt pour les dépôts de TiC H4 et H7 . . . 180
4.13 Angle de contact et rugosité des dépôts de TiC H4 de différentes épaisseurs . . . 182
4.14 Angle de contact et rugosité des dépôts de TiC H7 de différentes épaisseurs . . . 182
4.15 Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu des différents dépôts de TiC dans les différentes conditions de neige . . . 183
4.16 Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu des différents dépôts de TiC de plusieurs épaisseurs dans les différentes conditions de neige . . . 183
4.17 Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu des différents dépôts d'Al_2O_3 dans les différentes conditions de neige . . . 184
4.18 Angle de contact et rugosité des dépôts de TiNC 2 de différentes épaisseurs . . . 186
4.19 Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu de TiNC 2 dans les différentes conditions de neige . . . 186
4.20 Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu de différentes épaisseurs de TiNC 2 dans les différentes conditions de neige . . . 186
4.21 Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu des multicouches dans les différentes conditions de neige . . . 187
4.22 Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu de différentes épaisseurs des multicouches dans les différentes conditions de neige . . . 187
4.23 Coefficients de friction et angles de contact des différents dépôts . . . 191
4.24 Coefficients de friction et rugosité arithmétique S_a des différents dépôts . . . 192
4.25 Coefficients de friction mesurés sur neige et lors d'une rayure des différents dépôts 194

4.26 Résultats des caractérisations des différents dépôts 197

A.1 Facteurs de sensibilité des éléments observés 217

B.1 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiN (1/3) 228
B.2 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiN (2/3) 229
B.3 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiN (3/3) 230
B.4 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'AlN (1/3) 231
B.5 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'AlN (2/3) 232
B.6 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'AlN (3/3) 233
B.7 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiC (1/3) 234
B.8 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiC (2/3) 235
B.9 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiC (3/3) 236
B.10 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'Al_2O_3 (1/2) 237
B.11 Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'Al_2O_3 (2/2) 238

C.1 Composition obtenue par XPS du dépôt d'Al_2O_3 élaboré par ALD déposé sur silicium et sur UHMW PE 243
C.2 Coefficient de friction dynamique du dépôt d'Al_2O_3 élaboré par ALD sur UHMW PE brut et sur substrat à base de ski (structuré) dans les différentes conditions de neige 245
C.3 Résultats des caractérisations des dépôts d'Al_2O_3 élaborés par PVD et ALD 245

Remerciements

Pour commencer, je tiens à remercier les membres de mon jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour nos discussions qui ont permis de clore trois ans de travail. Je remercie en particulier pour leur temps, leur relecture détaillée de mon manuscrit et la richesse de leurs remarques mes deux rapporteurs, M. Davy Dalmas et M. Jean-François Pierson, qui ont accepté de relire ces 270 pages. Je suis extrêmement reconnaissante à M. Jean-François Pierson pour les quelques échanges au cours de ma thèse, notamment à l'ICMCTF San Diego, et pour m'avoir transmis un peu de son savoir. Merci pour vos remarques qui ont permis de grandement améliorer la description de la pulvérisation cathodique et qui, je l'espère vous satisferont. Je remercie également mes examinateurs pour le regard qu'ils ont porté sur mon travail : Mme. Ana Lacoste et M. Fabrice Ville, qui a accepté de présider ce jury. Enfin, je dois également remercier Mathieu Fauve, invité de ce jury, qui a permis d'orienter la discussion vers une approche industrielle lors de cette soutenance.

Cette thèse n'aurait pas pu avoir lieu sans une entente parfaite entre Elisabeth Blanquet et Arnaud Mantoux du laboratoire SIMaP, Pascal Hagenmuller du Centre d'Étude de la Neige (Météo-France) et Nicolas Coulmy et Jean Herody de la Fédération Française de Ski.

Je tiens tout d'abord à remercier Elisabeth Blanquet, ma directrice de thèse, pour la confiance et le soutien que qu'elle m'a accordé et pour avoir toujours été présente dans les bons comme dans les mauvais moments. A un bureau d'écart, merci de laisser ta porte toujours ouverte pour discuter et de prêter une oreille attentive, même tard le soir avant l'alarme. Merci d'avoir su trouver des solutions, des nouvelles pistes et faire des choix (même arbitraires) lorsque l'on été dans une impasse. Merci pour tous tes bons conseils pendant la thèse et pour la suite de ma carrière. Et qui sait peut-être qu'on aura l'occasion, entre autres, de se croiser au marché de Chamalières.

Je remercie sincèrement Arnaud Mantoux d'avoir cru en moi dès le départ (sous réserve de l'avis de Marian Chatenet et de Raphaël Boichot). Merci de m'avoir guidé avec tes idées parfois farfelues, parfois poussé vers des chemins où ce n'était pas gagné d'avance et de m'avoir aussi laissé voler de mes propres ailes (vive les plans d'expériences !). Merci pour ces nombreuses discussions dans ton bureau, à la cafet, à l'improviste dans mon bureau ou à la plateforme quand tu y descends en héros pour résoudre tous les problèmes. Merci pour ces nombreux repas, pour ta bonne humeur et ton humour en toutes circonstances (même malade et heureusement car ça arrive souvent !).

L'expertise sur la neige a été possible grâce à Pascal Hagenmuller qui m'a fait découvrir que la neige n'était pas un matériau comme les autres. Je te remercie de m'avoir transmis un peu de ton savoir sur le matériau neige. Merci pour tes remarques toujours constructives, pour avoir plusieurs fois soulever des points importants desquels j'étais passé à côté. Je te suis profondément redevable d'avoir ouvert la voie pour la collaboration avec le WSL-SLF et ces quelques kilos de neige que tu m'as aidé à broyer (à la râpe à fromage !) et à tamiser à -20°C quand mes mains étaient congelées. Merci pour ta disponibilité (même dans le grand nord Canadien) et ton dynamisme.

En somme, merci à tous les trois pour m'avoir fait confiance, pour m'avoir fait grandir, et pour m'avoir montrer le chemin pour avoir confiance en moi. Ces trois années ont été riches en décou-

vertes autant scientifiques que humaines et je n'aurais pas pu rêver mieux comme encadrement.

Grâce à la Fédération Française de Ski, ces travaux ont pu s'inscrire dans une réelle problématique de terrain, et je suis très touchée par le soutien que m'ont apporté Nicolas Coulmy et Jean Herody. Merci à tous les deux pour votre expertise sur la glisse, l'intérêt que vous avez porté à mon sujet et votre disponibilité (même pendant la saison de course). Merci d'avoir, dès les premières semaines de thèse, fixer le cahier des charges et les objectifs en termes de conditions de neige. Merci Jean Herody d'avoir passé et repassé du temps à m'expliquer comment fonctionne la structureuse, je crois qu'au bout de trois ans j'ai enfin compris ! A charge de revanche, ça a été un plaisir de passer des heures au profilomètre pour t'aider à choisir les futures structures et les futures meules.

J'en profite également pour remercier le labex CEMAM, financeur de la thèse, et notamment Alain Pasturel et Jean-Jacques Blandin.

Cette thèse aurait été nettement moins fournie en résultats sans la collaboration avec le WSL-SLF et l'accueil et la disponibilité que nous a réservé Fabian Wolfsperger, à qui j'exprime ma profonde gratitude. Merci pour l'enthousiasme que tu as porté pour le sujet et ton expertise sur la friction sur neige. Je remercie également Matthias Jaggi et les personnes qui ont rendu ces moments en chambre froide moins longs, Valentin et Maxime.

J'ai eu la chance de réaliser ma thèse dans un environnement unique et rêvé pour un thésard : la plateforme PREMS, une équipe bien soudée avec beaucoup d'émulation et un dynamisme hors paire entre chercheurs, personnels techniques et thésards. Merci à tous de m'avoir rapidement intégré et fait en sorte que je me sente aussi bien dans cette équipe (en commençant dès les premières semaines par une journée plateforme sous la neige). J'exprime ma profonde reconnaissance à Raphaël Boichot pour ses conseils et ses propositions de solution sur Pinocchio (on est sûre de toujours repartir avec au moins une théorie ou une piste lorsque l'on vient le voir). Merci d'avoir été un si bon professeur pendant mes trois années Phelma, de m'avoir initié aux procédés et à la transition énergétique, d'avoir transmis cette offre de thèse et de m'avoir proposé de réaliser les enseignements de statistiques auxquels j'ai pris goût pendant la thèse. Je remercie Frédéric Mercier pour ta bonne humeur constante et tes nombreux conseils et tes encouragements. Je garde en mémoire cette conférence à San Diego.

Je ne remercierai jamais assez Alexandre Crisci, Roman Reboud et Magali Morais, sans qui la plateforme perdrait le nord. Merci d'avoir été d'un soutien inébranlable pendant ces trois années. Je tiens à remercier Alexandre Crisci pour m'avoir formé sur de nombreux instruments, pour avoir toujours des solutions et les bons contacts pour trouver ce que l'on cherche. Et merci de m'avoir initié au vélo de route, ce n'était pourtant pas gagné après cette première sortie de 40 km à Caen lors de mon premier RAFALD (si j'avais su que tu faisais du vélo à l'époque...). Roman Reboud, véritable couteau-suisse capable de réparer n'importe quelle bêtise (et entouré d'une armée de doctorant inventif, il faut savoir tout faire). Donc merci pour la canne de transfert de la PVD, cassée un vendredi 17h, merci pour les astuces, les conseils, les cafés, les petits surnoms. Merci à tous les deux d'avoir réparé mes quelques bêtises moyennant quelques (beaucoup de) gâteaux et d'avoir répondu à mes nombreux appels à l'aide quand le circuit d'eau ou d'air comprimé s'étaient coupés à la plateforme. Malgré (grâce à) votre mauvaise humeur légendaire, merci pour tous les bons moments, les fous rires partagés à la cafet le midi, à RAFALD, à Prémanon ou aux journées plateforme. Merci Magali Morais d'être le repère de nombreux thésards et d'être d'une écoute si bienveillante et sans qui les thèses ne se dérouleraient pas aussi bien. Je n'oublierai pas de remercier Axel Chatelain qui m'a accompagné pendant un an sur la PVD et m'a permis d'arriver clé en main sur la PVD. Je remercie également Stéphane Mascussi pour m'avoir toujours bien accueillie lors de mes longues heures au sablage du réacteur PVD et d'avoir préparé tous les porte-échantillons de neige et de dépôt en quatrième vitesse avant mon départ. Un grand merci à Nadine Vidal, pour ces longues discussions et ces retrouvailles

à l'atelier.

Une fois les couches minces élaborées à la plateforme, le travail ne s'arrête pas là, il faut les caractériser et j'ai eu la chance de le faire de manière exhaustives grâce à de nombreux experts. Je remercie l'ensemble du CMTC et notamment Frédéric Charlot pour la formation, l'aide sur le MEB et les observations au FIB. Je suis très reconnaissante envers Stéphane Coindeau et Thierry Encinas pour les nombreuses mesures DRX et les analyses qui en découlent. Avec mes dépôts fortement orientés, les analyses étaient loin d'être évidentes et nous ont donné des nœuds au cerveau. Merci également à Francine Roussel et Joëlle Calabro. Je remercie également Grégory Berthomé pour les analyses XPS et son expertise sur la mouillabilité. Je remercie sincèrement Michel Mermoux d'avoir accepté de faire quelques mesures Raman sur mes skis (grâce à de nombreuses discussions sur le meilleur fart pour Bessans ce week-end). Que soit également remercier Marc Fivel pour les essais de nano-indentation et de scratch test sur mes couches.

Plus généralement, merci à toutes les personnes qui se sont impliquées dans mon travail autour d'une thématique, je pense notamment à Franck Dahlem du CERMAV, Stéphane Benayoun du LTDS et Gaël Moiroux de l'Institut Néel. Je remercie également les stagiaires Maëlys, Bastien, Léon et Anaëlle qui ont travaillé avec moi et sans qui certaines parties auraient été nettement moins développées.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres de mon CSI qui ont suivi l'avancée de ces travaux pendant trois ans. Merci d'avoir veillé à ce que cela se déroule bien et merci pour vos conseils notamment de recadrage dans le nombre de matériaux étudiés, il était effectivement important de faire des choix et de ne pas se perdre.

Merci à l'ensemble du laboratoire SIMaP et à l'équipe TOP pour être un si bel environnement pour un thésard, j'espère que nos chemins se recroiseront. Je voudrais tout particulièrement exprimer ma reconnaissance à Isabelle, qui est devenue au fil des années plus qu'une collègue, pour son soutien et ses conseils (j'apprendrais à dire non un jour). A mes co-bureaux, Yanis, Hugo et Brayan, aux déjà docteurs, Elise, Yanis, Alexandre, Hélène, Julien, Amélie, Yann, Pierre et Thomas, à ceux qui m'ont soutenu pendant trois ans, Thomas, Guillaume, Clément, Tristan et Kaoutar et à ceux qui soutiendront brillamment Hugo (P., J. et M.), Matthieu, Hugues, Elsa et Manon, ce fut un plaisir de vous rencontrer et j'espère vous revoir. Merci à ceux qui sont devenus de vrais amis et qui le resteront et merci à toi qui est devenu plus qu'un ami. Pour ne citer personne, merci pour les cafés, les goûters, les journées des doctorants, les discussions sérieuses et moins sérieuses, les essais qui ont réussi et ceux qui n'ont pas réussi, les discussions de couloir, les sourires, les rires, les sorties, les bivouacs, les soirées jeux, les week-ends, les matchs, les cours de sport, les repas, les compétitions de cookies, et surtout, surtout, pour tout votre soutien pendant ces trois années.

Je remercie également tous ceux sans qui je n'en serais jamais arrivé là, mes professeurs Oscar Komla-Awitor et Marian Chatenet pour m'avoir donné goût à la recherche et à mes encadrants de stage Margarida Costa-Gomez ainsi que Vincent Rault et Amhed Himeur, que je vais retrouver à Michelin.

J'ai également pu compter sur mes proches qui m'ont assuré pendant toutes mes études, mes parents, ma marraine et mon oncle, mes cousines et mon grand-père (qui aurait été si fier). Je remercie également mes plus chères amies Margot et Chloé pour votre soutien toutes ces années.

Introduction

La glisse en ski s'est considérablement améliorée depuis le début du siècle dernier avec l'arrivée de la compétition dans différentes disciplines. Les enjeux sont devenus tels, que les acteurs du secteur (constructeurs et fédérations) ont massivement investi dans la recherche afin d'améliorer la performance des équipements. Les innovations dans ce domaine se sont essentiellement concentrées sur le contact entre le ski et la neige avec notamment l'apparition des semelles en polyéthylène, le développement de structures (motifs 3D à la surface de la semelle) et l'utilisation de farts. L'objectif de ces innovations est de maximiser la glisse des skis. Cela passe par l'optimisation de l'épaisseur du film d'eau liquide qui se crée entre le ski et la neige et qui est considéré responsable du faible coefficient de friction de la neige [1, 2]. L'épaisseur du film d'eau liquide dépend de nombreux paramètres (neige, matériaux, température, vitesse) généralement interdépendants [3]. L'un des paramètres prépondérants est la neige qui présente des propriétés variables en fonction des conditions environnementales (température, humidité). Ces changements, en termes de microstructure, densité, dureté et quantité d'eau liquide, ont un impact fort sur la glisse. Ainsi, les équipements, que ce soit les skis, les semelles de ski, les structures à la surface de la semelle et les farts, sont adaptés à chaque condition de neige, afin de générer le film d'eau liquide optimal, propre à chaque type de neige [1, 2, 4].

Les farts permettent notamment de contrôler l'hydrophobie et la dureté de la semelle [2, 5]. Il existe plusieurs types de fart, adaptés à chaque condition de neige allant de la simple paraffine (hydrocarbones) aux farts à très forte teneur en perfluoroalkylés (PFASs). Par exemple, en conditions froides, des farts durs, contenant de longues chaînes hydrocarbonées, sont utilisés. En revanche, à des températures proches de 0 °C, des farts hydrophobes permettent de limiter les forces d'attraction capillaires qui augmentent le frottement et diminuent la glisse [5]. Ces farts hydrophobes, particulièrement utilisés dans des situations de neige mouillée, sont obtenus grâce à des substances poly- et perfluoroalkylés (PFASs) [2].

De nouvelles réglementations

Cependant, la famille des PFASs, qui regroupe plus de 5000 composés, entre dans la catégorie des Polluants Organiques Persistants (POPs). En effet, la liaison C-F étant très stable, ces composés se dégradent lentement et sont persistants dans l'environnement et dans les organismes vivants [6]. Il est maintenant admis que l'exposition à ces produits, notamment chronique, conduit à des problèmes vasculaires, de thyroïde, de foie, de reins, à certains cancers et a également des effets négatifs sur le développement et la reproduction [7]. Dans le cadre du ski, l'utilisation de ces farts soulève donc de nombreuses questions comme le risque sanitaire vis-à-vis des techniciens manipulant quotidiennement ces produits pendant la saison (lors du fartage) [8] mais également la contamination environnementale engendrée par l'élimination de ces produits ou par l'usure du fart lors de la glisse [9].

Depuis quelques années, ces substances sont réglementées au niveau mondial via la Convention de Stockholm [10] et au niveau européen avec le règlement REACH 1907/2006 [11], qui visent à

encadrer (interdiction ou restriction) certains POPs. Conformément à ces réglementations, la Fédération Internationale de Ski (FIS) et l'Union Internationale de Biathlon (IBU) ont interdit tous produits de fartage contenant des « fluorocarbones C_8 / PFOA » (PFASs à longues chaînes, réputés pour être davantage bioaccumulables que les chaînes courtes [12]) lors des compétitions à partir de la saison 2021/2022. Cette interdiction a été étendue à tous les produits fluorés à partir de la saison 2023/2024 [13].

Vers le remplacement des farts fluorés

À ce jour, aucun produit de substitution aux farts fluorés et présentant des performances de glisse similaires sur neige mouillée n'a été proposé. L'objectif de cette thèse est la mise au point d'un procédé de traitement de surface performant via des dépôts de couches minces inorganiques sur les semelles de ski. En établissant un cahier des charges précis et en choisissant des matériaux et des techniques de dépôt appropriés, de bonnes propriétés de glisse pourraient être atteintes, notamment sur neige mouillée. Ce projet répond à des enjeux multiples comprenant l'environnement (i.e., contamination environnementale par l'utilisation de farts fluorés), la santé (i.e., risque sanitaire pour les techniciens manipulant les farts fluorés) et la performance (i.e., optimisation des propriétés de glisse des skis). Il constitue une première étape pouvant potentiellement conduire à une rupture technologique dans le traitement des semelles de ski afin d'accroître leur propriété de glisse.

Des collaborations multi-compétences

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans une volonté de l'Université Grenoble Alpes d'investir pour la recherche dans les sports de haut-niveau. Ce projet, financé par une bourse de thèse du labex CEMAM (*Centre of Excellence of Multifunctional Architectured Materials*) et des crédits de fonctionnement IRGA (UGA), a vu le jour grâce à une collaboration entre des laboratoires spécialistes de matériaux, de neige et la Fédération Française de Ski (FFS). Le lien étroit avec la FFS a permis d'inscrire le projet dans une problématique réelle du remplacement des farts sur neige mouillée, condition dans laquelle les farts fluorés sont actuellement incontournables. Cela a permis d'utiliser du matériel de haut niveau (ski, structureuse, fart) et de bénéficier de toutes les connaissances et compétences internes. Les revêtements ont été élaborés au laboratoire SIMaP, qui possède des compétences historiques en génie des procédés et en dépôt de couches minces. Il possède plusieurs réacteurs de dépôts en phase vapeur : Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD), Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD) et Dépôt par Couches Atomiques (ALD). Ce laboratoire dispose de nombreux moyens de caractérisation et dispose d'une proximité immédiate avec le CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs - Grenoble INP UGA) pour des caractérisations plus poussées. L'expertise sur la neige a été apportée grâce à un co-encadrement de cette thèse par le Centre d'Étude de la Neige (CEN). Dans le cadre d'une évaluation des performances des revêtements, il est à la fois nécessaire d'évaluer les déviations liées à la variabilité de la neige utilisée et de pouvoir extrapoler les résultats obtenus en laboratoire à des situations rencontrées sur le terrain. Enfin, afin de pouvoir étudier la glisse des revêtements sur neige, une collaboration a été mise en place avec le laboratoire WSL-SLF (Institut pour l'Étude de la Neige et des Avalanches) à Davos en Suisse. Ce laboratoire est équipé de nombreuses chambres froides et de plusieurs tribomètres pour mesurer les coefficients de friction. Il dispose d'une véritable expertise dans les sports de glisse et notamment dans la mesure des performances des équipements de glisse.

Des revêtements inorganiques comme alternative aux farts fluorés

Pour répondre à cet enjeu, plusieurs axes autour de cette thématique ont été étudiés en commençant par une description et une analyse fine des mécanismes de glisse en ski et des matériaux des skis (notamment de la surface). Des couches minces inorganiques susceptibles de remplacer les farts seront élaborées, caractérisées et leur comportement en glisse sur neige sera étudié.

Le **Chapitre 1** passera en revue les phénomènes de glisse en ski en se concentrant notamment sur les matériaux en contact (neige, semelle de ski et fart). Le contexte de la thèse et les récentes réglementations sur les farts fluorés ainsi que les problématiques qui en découlent seront présentés. Enfin, les matériaux inorganiques qui pourraient être de bons candidats pour le remplacement des farts fluorés et qui ont été sélectionnés dans cette étude seront présentés.

Après une présentation du contexte et des enjeux de la thèse, le **Chapitre 2** s'intéressera aux préparations actuelles des skis de compétition. Il sera notamment question d'évaluer et de quantifier l'effet de la géométrie de la surface des skis (structure) et la répartition du fart. La préparation des skis, quelle que soit la discipline, s'effectue à deux niveaux d'intervention complémentaires : la structuration (modification de la topographie) de la semelle pour lui donner la rugosité nécessaire et le traitement de surface avec application de farts caractérisés par une forte hydrophobie. Une étude paramétrique (farts et structuration de la semelle) sera menée afin d'étudier de manière qualitative et quantitative les différentes structures et la répartition des farts de référence pour ensuite pouvoir les comparer aux couches minces développées.

Le **Chapitre 3** portera sur le dépôt de couches minces sur polyéthylène (matériau des semelles de ski). Les matériaux étudiés sont des nitrures de titane et d'aluminium, des carbures de titane et des oxydes d'aluminium. Tous sont connus soit pour leur dureté, soit leur propriété tribologique, soit leur hydrophobie. Les revêtements seront principalement élaborés par Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD), en particulier par pulvérisation cathodique. Ces dépôts seront ensuite caractérisés par leur morphologie, leur propriété structurale, leur composition, leur mouillabilité et leur rugosité.

Le **Chapitre 4** s'intéressera notamment au coefficient de friction des dépôts sur la neige en conditions contrôlées. Seuls les dépôts les plus prometteurs (en terme de dureté et d'hydrophobie notamment) seront étudiés. Pour cela, le tribomètre linéaire du laboratoire WSL-SLF (Davos, Suisse), placé en chambre froide sera utilisé afin de mesurer les forces en vigueur lors du glissement et de calculer le coefficient de friction avec la neige.

Enfin, les **Annexes** sont divisées en trois parties. La première présente les principes et les modes opératoires des techniques de caractérisations utilisées. La seconde présente l'ensemble des caractérisations en microscopie électronique des dépôts issus des plans d'expériences dont seulement une partie est présentée dans le corps du texte. La troisième partie présente les résultats des dépôts d'alumine élaborés par ALD.

Références

[1] Frank Philip Bowden et TP Hughes. « The mechanism of sliding on ice and snow ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 172.949 (1939), p. 280-298.

[2] S.C. Colbeck. « A review of the friction of snow skis ». In : *Journal of Sports Sciences* 12.3 (1994), p. 285-295.

[3] Fabian Wolfsperger, Denes Szabo et Hansueli Rhyner. « How to glide well on wet snow ? Can roughness and hydrophobicity lower friction of polymers on snow ? » In : *Gliding* 2 (2020), p. 6-14.

[4] Isabelle Rogowski et al. « Influence of fluorine-based additive content on the physical and physicochemical properties of ski gliding wax ». In : *Cold regions science and technology* 49.2 (2007), p. 145-150.

[5] Isabelle Rogowski et al. « Typology of the gliding waxes in cross-country skiing : Comparison between classifications based on the chemical composition and those based on the physical and physicochemical properties ». In : *Cold regions science and technology* 43.3 (2005), p. 140-149.

[6] Laboratoire d'analyses Phytocontrol. *Phytocontrol vous accompagne dans la détection et la quantification des substances perfluorées (PFAS) dans les aliments et l'eau.* 2024. url : https://www.phytocontrol.com/nos-analyses/pfas/ (visité le 26/03/2024).

[7] Kathryn A Crawford et Nicola Hartmann. « Respiratory exposure to highly fluorinated chemicals via application of ski wax and related health effects ». In : *Current environmental health reports* 11.1 (2024), p. 39-45.

[8] Baard Ingegerdsson Freberg et al. « Occupational Exposure to Airborne Perfluorinated Compounds during Professional Ski Waxing ». In : *Environmental Science & Technology* 44.19 (2010), p. 7723-7728.

[9] Gail L. Carlson et Skylar Tupper. « Ski wax use contributes to environmental contamination by per- and polyfluoroalkyl substances ». In : *Chemosphere* 261 (2020), p. 128078.

[10] Stockholm Convention. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).* 2024. url : https://www.pops.int/TheConvention/Overview/tabid/3351/Default.aspx (visité le 03/06/2025).

[11] ECHA. *Substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS).* 2025. url : https://echa.europa.eu/fr/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas (visité le 03/06/2025).

[12] Robert C Buck et al. « Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment : terminology, classification, and origins ». In : *Integrated environmental assessment and management* 7.4 (2011), p. 513-541.

[13] IBU. *IBU implements full fluor ban.* 2023. url : https://www.biathlonworld.com/news/ibu-full-fluor-ban/4XFVREtVcQrtG7cd4nHhxp (visité le 15/04/2025).

Chapitre 1

Contexte, problématique et enjeux

Les skis existent depuis la préhistoire mais ils étaient utilisés uniquement dans le but de se déplacer plus rapidement sur la neige, notamment dans les pays scandinaves. Ce n'est qu'il y a peu de temps que cela est devenu un sport avec les premières compétitions de ski de fond au XIXème siècle et de ski alpin en 1922. Cela a motivé les acteurs du secteur à investir dans la recherche et de nombreux progrès techniques ont considérablement amélioré la glisse des skis : les carres en acier en 1930, une architecture stratifiée en 1933, les fixations à dégagement en 1939, les semelles en polyéthylène en 1955, les farts fluorés en 1987 et les skis paraboliques et cambrés en 1990 [1].

L'objectif de ce chapitre est tout d'abord de décrire les mécanismes de friction, en particulier sur neige, et l'état de l'art des matériaux utilisés pour optimiser la glisse en se concentrant notamment sur la semelle du ski. Les objectifs de la thèse et les matériaux étudiés seront enfin présentés.

1.1. La glisse en ski

1.1.1. Généralités sur la friction

La tribologie concerne l'étude des frottements, de la lubrification et de l'usure des surfaces en contact et en mouvement relatif. Un système tribologique contient deux ou plusieurs surfaces en contact, soumises à un mouvement relatif (Figure 1.1). Généralement, l'interface entre les deux corps frottants définit un troisième corps qui peut être constitué soit de débris des deux premiers corps, soit d'un lubrifiant (modèle de la tribologie des interfaces [2]). Le système tribologique est défini par trois catégories de paramètres liées à la mécanique (forces, vitesse, nature du contact, mode de mouvement), aux matériaux (composition chimique, microstructure, module et limite d'élasticité, résistance à la rupture) et à l'environnement (température, humidité) [3]. On parle alors de triplet tribologique : les premiers corps, le troisième corps et les mécanismes (éléments imposant les conditions de fonctionnement d'un équipement : charges statiques ou dynamiques, cinématique, température, environnement...).

Un lubrifiant permet de diminuer le frottement et l'usure en introduisant un film de faible résistance au cisaillement entre les surfaces en contact. Le lubrifiant est entraîné à travers le contact par le déplacement relatif des surfaces pour former un palier porteur qui sépare les deux surfaces. L'épaisseur du film dépend de la vitesse relative, de sa viscosité et de la force normale (charge).

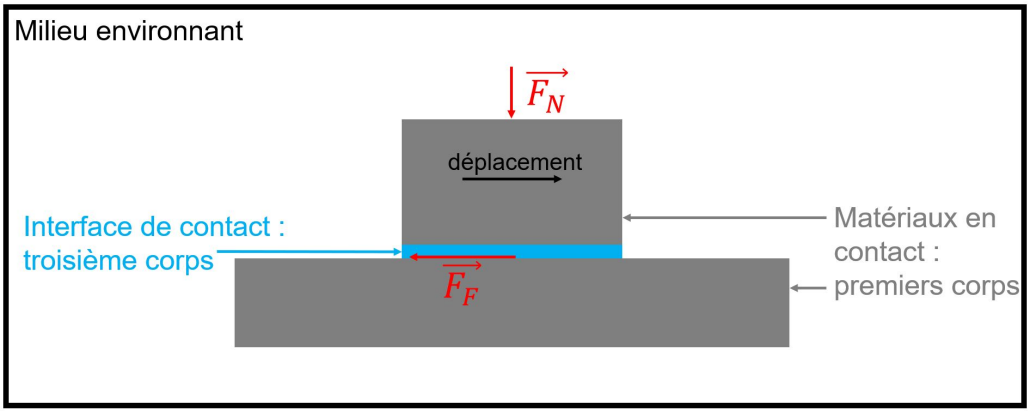


FIGURE 1.1 – Définition du système tribologique

Le frottement peut être défini comme la force résistante tangentielle $\overrightarrow{F_F}$ à l'interface commune entre deux corps lorsque, soumis à une force extérieure $\overrightarrow{F_N}$, un corps se déplace ou tend à se déplacer relativement à la surface de l'autre (Figure 1.1) [4]. Il n'existe pas de théorie du frottement unifiée basée sur des principes physiques mais seulement des lois empiriques. Les premières études sur le frottement remontent à plusieurs siècles avec notamment les travaux de DE VINCI, AMONTONS et COULOMB qui font encore office de référence. Tout comme DE VINCI l'a observé avant lui, AMONTONS [5] a observé que la force pour permettre le mouvement est proportionnelle à la charge (première loi d'AMONTONS) et ne dépend pas de la surface de contact (seconde loi d'AMONTONS). La première loi permet de définir un coefficient de frottement, μ :

$$F_F = \mu \times F_N \tag{1.1}$$

Avec μ [sans unité] le coefficient de frottement, F_F [N] la force de frottement tangentielle et F_N [N] la force normale ou la charge.

Il est important de noter que μ n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais de l'ensemble du système tribologique : ce n'est une constante pour un couple de matériaux donnés en glissement relatif dans un milieu environnant donné. Sa valeur varie suivant les matériaux et les conditions.

La seconde loi d'AMONTONS énonce que le coefficient de friction ne dépend pas de la surface de contact (aire apparente). Cette loi est vraie pour la plupart des systèmes mais s'avère fausse notamment dans le cas des élastomères : l'aire de contact réelle est proportionnelle à la force normale et est indépendante de l'aire apparente de la surface de contact (Figure 1.2).

Enfin, la loi de COULOMB [6] énonce que la force de frottement est indépendante de la vitesse de glissement. Ici encore, cette loi n'est pas systématiquement vérifiée, notamment pour les polymères où le frottement est dominé par un contact élastique, en grande partie dû au caractère viscoélastique des polymères. Dans ce cas, le coefficient de frottement dépend notamment de la force appliquée, de la vitesse et de la température.

Ces quelques grands principes de tribologie permettent de définir le système tribologique et les premières lois (AMONTONS, COULOMB) régissant le phénomène afin de comprendre les mécanismes de friction. La tribologie met généralement en jeu des phénomènes complexes.

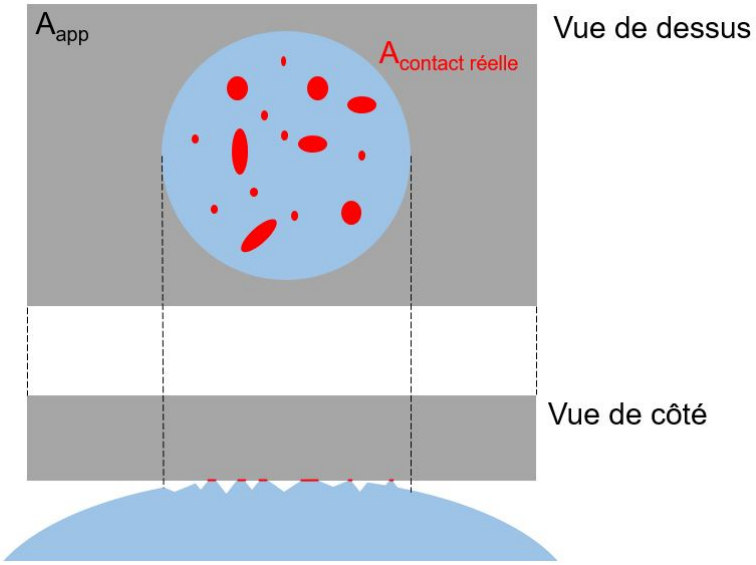


FIGURE 1.2 – Définition de l'aire apparente et de l'aire de contact réelle

1.1.2. Généralités sur la neige

La neige est composée de grains de glace, liés entre eux, et d'air. Lorsque sa température atteint 0 °C, de l'eau liquide est présente dans la matrice [7, 8]. C'est un matériau complexe dont les propriétés évoluent rapidement car elle est naturellement présente à une température homologue (définit par $\frac{T_{milieu}}{T_{fusion}}$ avec les températures en K) très élevée, c'est-à-dire à une température proche de sa température de fusion [1, 7, 9]. Une température homologue de 80 % correspond à une température T_{milieu}=-55 °C pour la glace. Cela peut sembler assez froid, mais c'est déjà très élevé pour la glace. C'est équivalent, par exemple, à observer du fer à T_{milieu}=1174 °C (T_{fusion}=1536 °C) [1]. Ainsi, une faible variation des conditions environnementales (de température notamment) produit des changements significatifs sur la structure et les propriétés de la neige. Ses caractéristiques varient énormément avec le temps en fonction de la température, de l'historique des températures (des derniers jours et même semaines) et de l'humidité [10].

1.1.2.1. Formation des flocons de neige

La neige naturelle se forme par condensation solide de la vapeur d'eau à température négative dans les nuages. Dans les nuages, coexistent à la fois des gouttelettes d'eau liquide (en état dit de surfusion) et des cristaux de glace. Grâce à la différence de tensions de vapeur saturantes au voisinage de l'eau et de la glace, les gouttelettes s'évaporent et la vapeur se condense sur les cristaux de glace [11]. Les conditions atmosphériques doivent présenter une humidité suffisante (qui dépend de la température : plus l'air est chaud, plus il peut contenir de vapeur d'eau) et une température inférieure à 0 °C. Des noyaux de nucléation (aérosols, poussières) doivent également être présents pour favoriser la formation de cristaux de glace [8].

Ces cristaux grossissent ensuite à partir d'une forme hexagonale (structure de la glace). Le mode de croissance dépend des conditions de température dans les nuages [11] et la croissance peut s'opérer selon la base, les bords ou les arêtes du cristal initial (Figure 1.3) [12]. De plus, les modes de croissance peuvent varier au gré des conditions rencontrées. Les formes résultantes des flocons sont alors une composition des formes simples (étoile, colonne, plaquette) : prisme, plaque, colonne, aiguille ou dendrite (Figure 1.4) [1, 11, 13, 14]. Les cristaux de neige forment des flocons dans leur chute par collision.

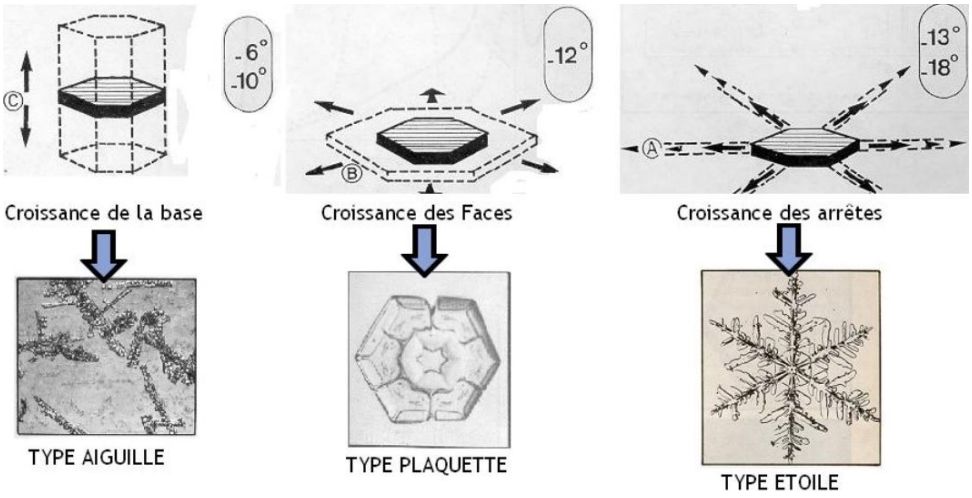


FIGURE 1.3 – Croissance des cristaux à partir des germes de glace à différentes températures, tiré de [15]

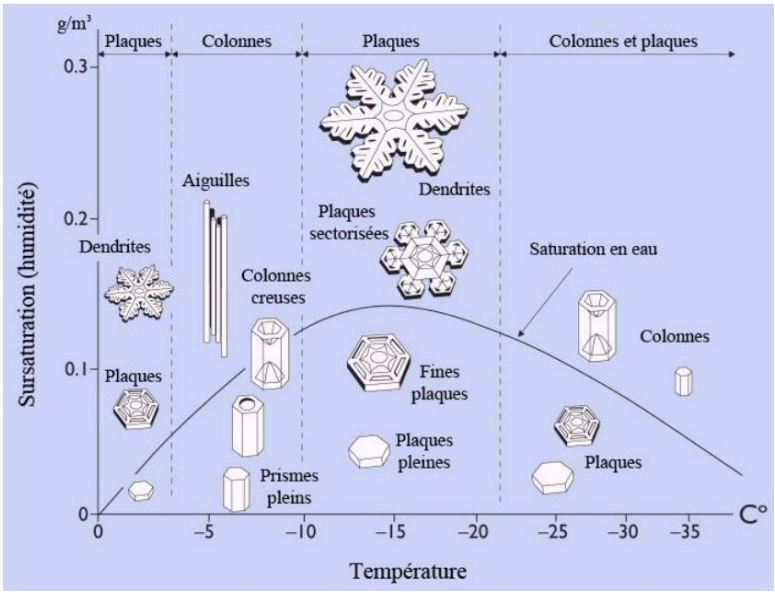


FIGURE 1.4 – Diagramme de Nakaya : classification des flocons de neige en fonction de la saturation en eau (humidité) et de la température de l'air, tiré de [16, 17]

La neige de culture ou artificielle présente des propriétés différentes de la neige naturelle en raison du procédé de fabrication : la solidification de gouttelettes d'eau liquide. L'objectif des canons à neige est de transformer la plus grande quantité d'eau en neige en utilisant le minimum d'énergie. Le procédé est décrit dans la Figure 1.5. Il commence par l'atomisation d'eau afin de créer de nombreuses petites gouttelettes. Ces gouttelettes sont ensuite refroidies : la dissipation de la chaleur se fait dans l'air ambiant par évaporation et convection. Les particules de neige peuvent nucléer grâce à la présence de particules de glace parallèlement créées : un mélange d'eau et d'air sous pression est atomisé. L'air comprimé peut soit être créé par le canon à l'aide de ventilateurs, on parle de canon mono-fluide (Figure 1.6a), soit être apporté par des compresseurs centralisés, on parle alors de canon bi-fluide (Figure 1.6b). La température de l'air ainsi que la diminution de la pression de cet air froid font que les particules vont geler. Lorsque ces deux jets se rencontrent, les gouttelettes d'eau du jet initial vont se solidifier autour des particules de glace et doivent avoir totalement gelé avant de toucher le sol pour que le procédé soit efficace [8]. La neige de culture est alors formée de petits grains ronds [14].

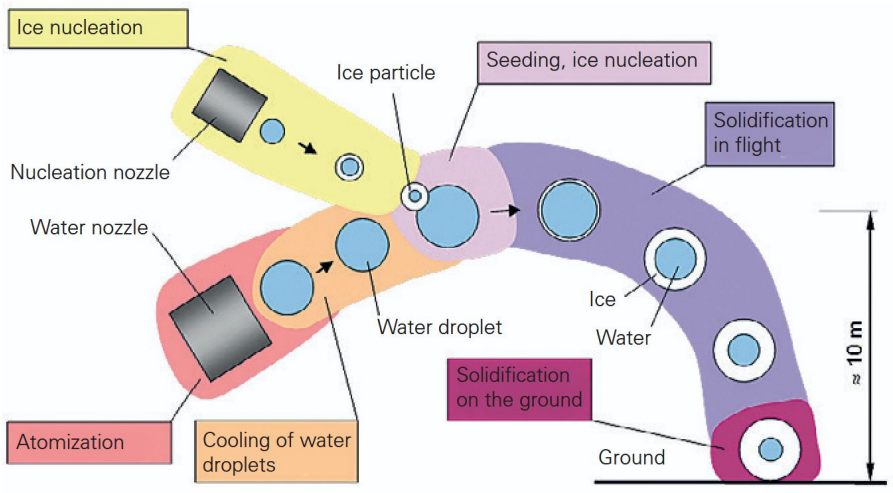


FIGURE 1.5 – Principe des canons à neige dans cet exemple bi-fluides, tiré de [18]



(a) Canon à neige mono-fluide, tiré de [19]



(b) Canon à neige bi-fluide, tiré de [20]

1.1.2.2. Métamorphisme de la neige

Dès que les flocons de neige atteignent le sol, le métamorphisme de la neige commence [14] et modifie les propriétés physiques de la neige. Ce phénomène a lieu naturellement dans la neige et y est particulièrement actif du fait de la proximité de la neige avec sa température de fusion et de sa grande porosité [10]. Il dépend notamment du gradient vertical de température dans l'épaisseur de neige. La neige est un isolant thermique, donc il peut apparaître un gradient dans l'épaisseur si le manteau neigeux est soumis à différentes entrées d'énergie (rayonnement, conduction de chaleur par l'atmosphère ou le sol) [7, 14]. La structure se modifie, la taille et la forme des grains changent [1, 7, 21] selon des effets mécanique et thermodynamique, décrits plus loin.

Effet mécanique

La neige se tasse sous l'effet de son propre poids et devient de plus en plus dense au fur et à mesure du temps. Ce processus ralentit quand la masse volumique augmente et quand la température diminue. Le vent contribue également à une redistribution spatiale des grains et en modifie les caractéristiques [8].

Effet thermodynamique

À température strictement négative, la différence de pression de vapeur saturante entre la glace et l'air génère un transport de matière dans la matrice de glace. En conditions isothermes, les parties convexes de la matrice se subliment, la vapeur d'eau diffuse dans les pores et se condense dans les parties concaves [22]. Ce métamorphisme conduit à la formation de petits grains arrondis (dits grains fins) [1, 14, 21]. Lorsqu'il existe un gradient de température, ce ne sont plus les différences de courbure qui contrôlent la sublimation / condensation mais les gradients locaux de température entre l'air et la glace [22]. Ce métamorphisme de gradient mène à des grains dits anguleux (faces planes ou givre de profondeur). À une température de 0 °C, ce sont les changements de phase solide-liquide qui modifient la microstructure de la neige, qui tend vers des formes épaisses et arrondies (dits grains ronds).

Frittage

L'un des mécanismes les plus importants dans l'évolution de la neige est le frittage. C'est ce processus qui donne à la neige ses propriétés mécaniques. Lorsque les grains sont en contact, des liaisons cohésives entre eux se forment et se renforcent (Figure 1.7) [1, 14, 21]. Ainsi des particules de glace individuelles mises en contact et formant un milieu granulaire (i.e. flocons venant de tomber, neige de culture à peine produite, neige passant à travers un tamis, etc.) vont rapidement former un squelette continu de glace [7, 8, 14, 21]. La neige et la glace sont les seuls matériaux qui présentent cette caractéristique sans action extérieure et à température ambiante. Le principal moteur du frittage est le métamorphisme d'isothermie (à température constante) et de neige humide (en présence d'eau liquide). Le deux mécanismes sont montrés en Figure 1.8.

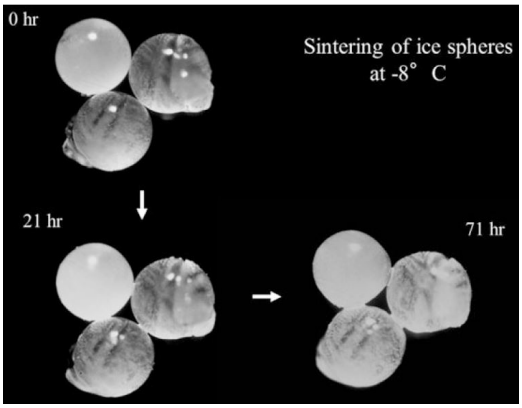


Figure 1.7 – Frittage de particules de glace, tiré de [1]

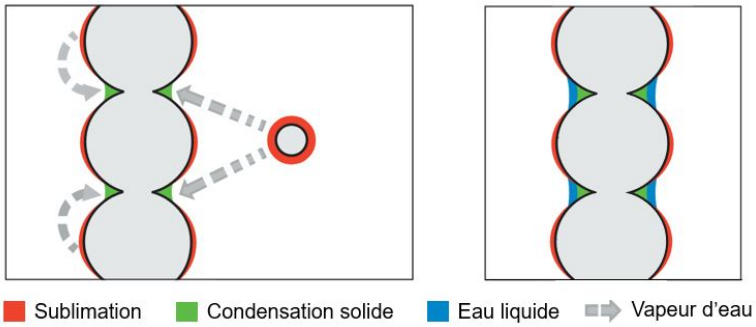


Figure 1.8 – Mécanisme du frittage en condition sèche (isotherme) à gauche et en présence d'eau liquide (neige humide) à droite, tiré de [8]

1.1.2.3. Différents types de neige

Le métamorphisme conduit à différents types de neige en fonction des conditions environnementales : température, gradient de température et humidité. La neige est un matériau complexe, qui existe sous une multitude de formes et de microstructures [7]. Des images de l'évolution des différentes microstructures sont présentées dans la Figure 1.9. Il existe différents types de neige, notamment définis par la forme des grains [23] :

- Particules reconnaissables ;
- Neige de culture ;
- Grains ronds ;
- Grains à faces planes ;
- Givre de surface ;
- Gobelets (givre de profondeur).

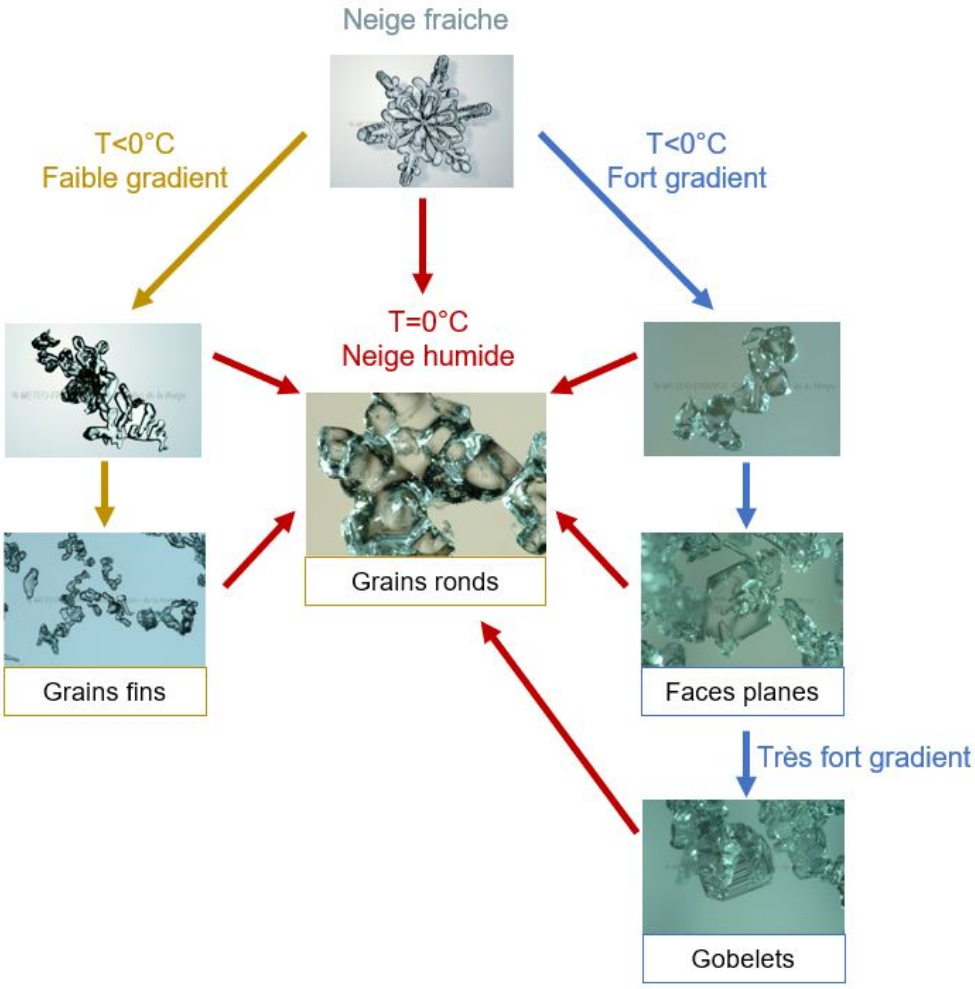


FIGURE 1.9 – Évolution des cristaux de neige en fonction de la température et du gradient vertical de température, les images sont tirées de [11]

La neige fraîche est très poreuse avec une porosité allant jusqu'à 90 % soit une masse volumique autour de 50-100 kg.m^{-3} [1, 7, 21]. La structure évoluant avec le temps, la densité et la plupart des propriétés physiques de la neige fraîche varient rapidement : les grains deviennent plus gros et les liaisons entre les grains plus fortes [1].

Lorsque la température reste négative et que le gradient vertical reste faible, la neige évolue vers des grains fins [11]. Lorsqu'un gradient de température apparaît dans l'épaisseur du manteau

neigeux, des grains à faces planes apparaissent. Dans ces conditions, deux grains superposés sont à des températures différentes : la partie supérieure du grain en-dessous à tendance à se sublimer tandis de la partie inférieure du grain au-dessus est le siège de condensation. On assiste alors à la formation de facettes planes sur les sites de condensation. Lorsque le gradient vertical de température devient plus important ou plus durable, le mécanisme de formation des grains à faces planes s'intensifie. Des facettes, organisées en gradins, apparaissent : on les appelle des gobelets [11].

Lorsque la température devient positive, la neige est soumise à de nombreux cycles fonte / regel [18]. Elle est alors généralement formée de grains ronds qui sont le résultat de la transformation de la neige contenant de l'eau liquide (T=0 °C) [11]. C'est le cas par exemple de la neige dite vieille.

Enfin, la neige de culture évolue assez peu une fois produite du fait qu'elle soit formée de grains arrondis dès sa fabrication [14], forme vers laquelle la neige naturelle tend. La différence entre la neige du culture et fraîche est très forte juste après fabrication mais s'atténue significativement avec le temps [11].

1.1.2.4. Propriétés et caractéristiques de la neige

La neige est définie par sa température, sa densité, sa teneur en eau liquide (LWC pour *Liquid Water Content*), sa surface spécifique (SSA pour *Specific Surface Area*) et sa dureté (résistance à la pénétration) [18, 22]. Ces caractéristiques ont été sélectionnées car elles permettent de décrire la neige en tant que matériau et de définir le type et l'état de neige. Le type est défini par la microstructure et la densité alors que l'état de la neige est défini par la température, la quantité d'eau liquide et la dureté [18].

La teneur en eau liquide (LWC) décrit la quantité d'eau liquide présente dans la neige par unité de masse ou de volume. L'eau liquide est retenue dans la neige grâce aux forces capillaires. Une neige à 0 °C est définie par sa quantité d'eau liquide, au contraire d'une neige à une température inférieure qui est caractérisée seulement par sa température ($LWC_{neige\ seche}$ = 0 %) [18]. La valeur de la teneur en eau liquide (LWC) est assez rarement au-dessus de 15 %vol (au-dessus il y a percolation avec des canaux préférentiels d'écoulement de l'eau).

La surface spécifique (SSA) est définie par le ratio entre la surface de neige et son volume [18]. Sa valeur caractérise la microstructure de la neige et fournit une information plus précise que simplement la taille et la forme des grains [8]. La valeur de la SSA est élevée pour une structure fine, avec par exemple des dendrites, et faible pour une structure plus grossière, avec des grains ronds [18].

Des exemples de microstructures (neige fraîche, grains fins, faces planes et neige de culture) avec les valeurs de densité et de SSA sont présentés dans la Figure 1.10.

Du fait de sa grande porosité et de la proximité de la température du milieu extérieur avec sa température de fusion, la neige est un matériau complexe, évoluant fortement et rapidement. Premièrement, la neige fraîche existe sous différentes microstructures : aiguille, plaquette et étoile. Dès que les flocons atteignent le sol, la neige évolue et se transforme en fonction des gradients de température et de pression de vapeur : c'est le métamorphisme. La neige évolue alors vers des microstructures différentes, généralement plus denses que la neige fraîche. Enfin, quelques caractéristiques permettent de définir le type et l'état de la neige : température, densité, quantité d'eau liquide, surface spécifique et dureté.
Cette diversité de propriétés peut impacter l'interaction ski-neige et en rend l'étude systématique plus difficile.

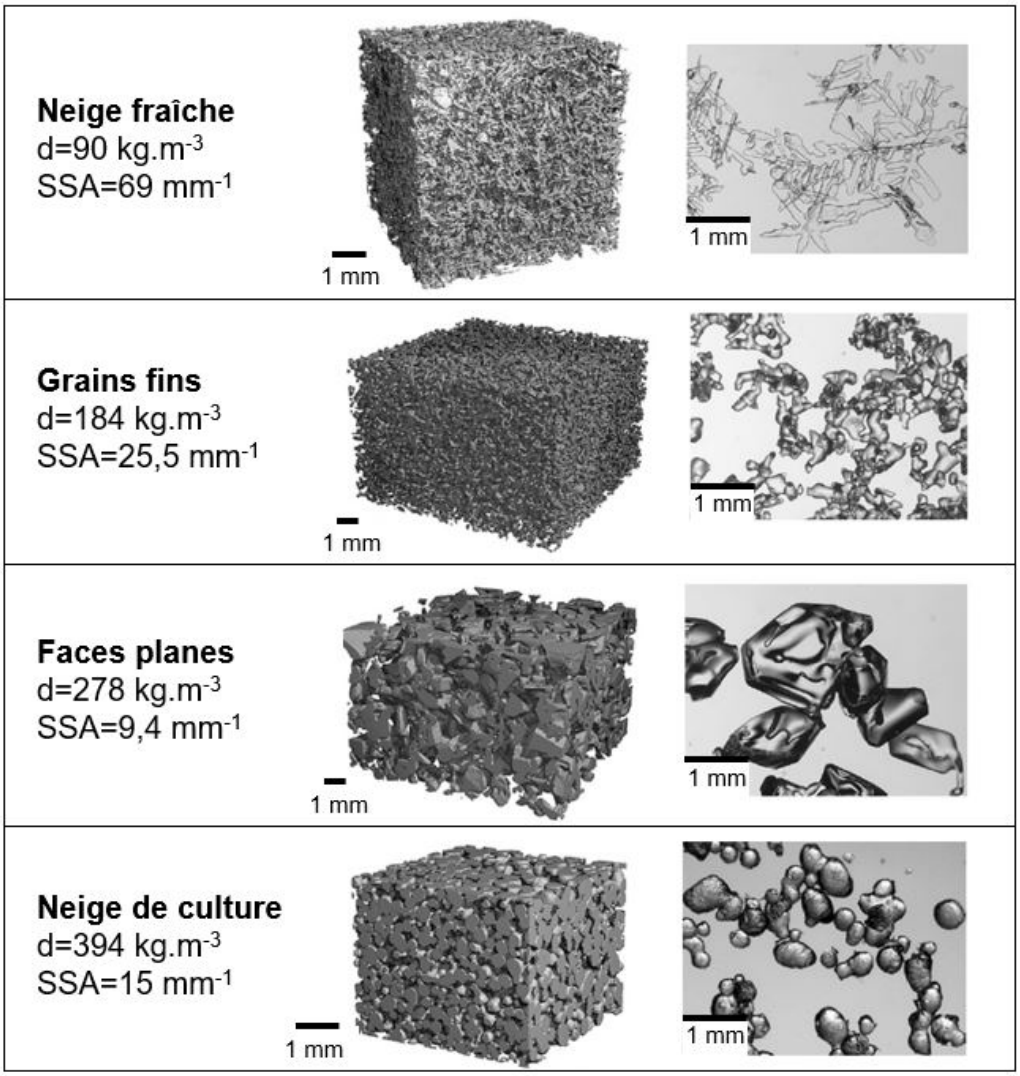


FIGURE 1.10 – Exemple de quelques microstructures de différents types de neige : tomographie X, observation microscopique et valeurs de la densité et de la SSA, tiré de [8]

1.1.3. Principe de la friction sur neige

Les disciplines de ski sont « un lien étroit entre l'homme, l'équipement et l'environnement et tous ces facteurs doivent s'adapter l'un à l'autre pour optimiser la glisse » [14] d'après Ekström (1980). Plusieurs forces régulent la vitesse en ski [14, 18, 24] :

- Des forces propulsives fournies par la gravité et le skieur ;
- Des forces résistives (Figure 1.11) : gravité, traînée aérodynamique (fonction de la vitesse, de l'aire frontale, de la forme et des matériaux des équipements du skieur et de la densité de l'air) et friction ski-neige.

La glisse des skis sur la neige est reliée à son coefficient de friction. Le coefficient de friction est défini par le ratio entre la force tangentielle résistante au mouvement et la force normale du ski sur la neige. Sa valeur est très faible pour le contact neige / semelle de ski en polyéthylène avec des valeurs allant de 0,01 à 0,3 [1, 7, 21]. Les mécanismes régissant la friction sur neige sont toujours controversés [18]. Il n'existe aucune prédiction de la friction en fonction des conditions de neige en raison de la variabilité des propriétés de la neige (porosité, température, microstructure, densité) et de l'interdépendance de ces paramètres sur la friction [18, 25].

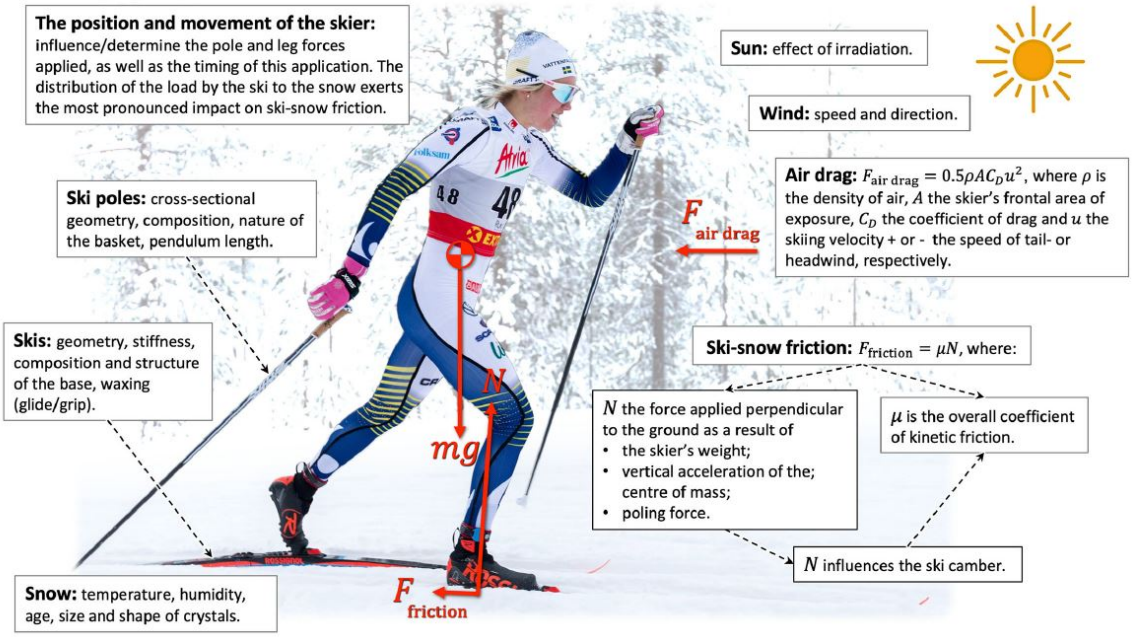


FIGURE 1.11 – Illustration des forces résistives pendant le ski de fond et les facteurs influençant ses forces, tiré de [14]

1.1.3.1. Théorie de la glisse sur neige

L'apparition d'un film d'eau liquide à la surface de la neige est responsable des faibles valeurs de frottement sur neige [1, 13, 21, 26]. Ainsi, le contact entre la neige et le ski est majoritairement un contact lubrifié [1]. C'est FARADAY [27], dès 1859, qui a émis cette hypothèse. Les mécanismes de friction sont donc caractérisés par des interactions complexes entre l'eau à l'état solide et liquide et le matériau de la surface du ski [24]. Plusieurs mécanismes physiques permettant l'apparition d'eau liquide à la surface de la neige lors du passage du ski ont été évoqués et seront décrits. Il n'y a pas encore de consensus sur son origine mais les expériences semblent converger vers la théorie de l'échauffement par friction [28].

Couche quasi-liquide

FARADAY [27] a conceptualisé cette théorie en 1859. Selon lui, la présence d'une couche quasi-liquide à la surface est inhérente à la glace, même en l'absence de friction. Des considérations thermodynamiques montrent également que le minimum d'énergie de surface est obtenue avec une interface glace-liquide-air plutôt que glace-air [29]. Cette couche de quelques molécules d'eau dans un état intermédiaire entre le solide et le liquide existe à des températures aussi basses que -30 °C, alors que la structure cristalline de la glace commence à s'altérer à des températures supérieures à -80 °C (Figure 1.12) [30]. Cette couche est bien définie comme « quasi-liquide » car elle est un état de transition entre un solide et un liquide et ces propriétés sont plus complexes qu'un liquide Newtonien. Les observations confirment un comportement mécanique et une rhéologie complexes avec une viscosité élevée et une réponse élastique, ce qui en fait un excellent lubrifiant [25]. D'autres auteurs ont plus tard validé leurs résultats sous cette hypothèse [30-33] et certains ont observé cette couche quasi-liquide [34-37]. Son épaisseur a été mesurée entre 1 et 100 nm [38].

Cette fine couche quasi-liquide peut expliquer la glisse sur neige et glace : une fine couche d'eau liquide diminue les interactions solide-solide même en-dessous de 0 °C.

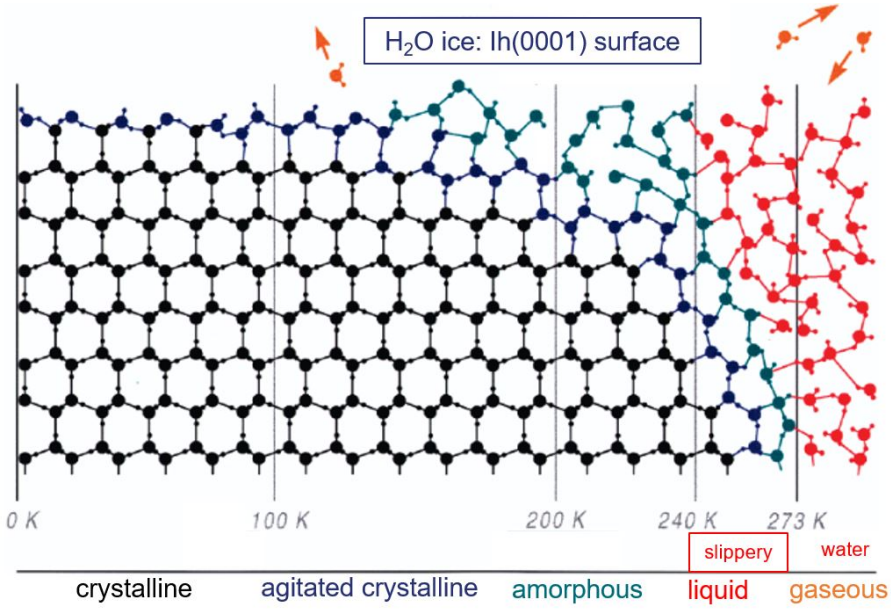


FIGURE 1.12 – Évolution de la surface de la glace en fonction de la température, tiré de [38]

Fusion par pression

Il a longtemps été cru que l'origine du film d'eau liquide était la fusion de la neige sous la pression [39, 40]. Le principe de cette théorie est que la pression abaisse le point de fusion. Cette théorie a notamment été développée par THOMSON [41] en 1860, puis reprise par REYNOLDS [42] en 1900.

C'est BOWDEN et HUGHES [39] en 1939, qui ont invalidé cette théorie, par un calcul très simple. En se basant sur un skieur de 75 kg et un ski d'une surface de 5000 cm^2, une pression de 15 $g.cm^{-2}$ (1,47 kPa) est appliquée sur la neige. Cela serait suffisant pour faire fondre la neige si sa température était au moins de -0,00012 °C. Même en considérant une aire de contact réelle largement inférieure à l'aire apparente (par exemple $\frac{1}{1000}$ de l'aire apparente), la pression serait suffisante pour faire fondre une neige à -0,12 °C. Cependant, une très bonne glisse sur neige et glace est observée dès -20 °C. Ainsi, la pression, seule, ne peut expliquer le faible coefficient de friction des skis sur neige.

Échauffement par friction

Cette théorie a été développée par BOWDEN et HUGHES [39] en 1939. La chaleur générée par la friction est suffisante pour faire fondre la neige et venir lubrifier la surface [1, 7, 14, 21, 26, 39, 43]. La chaleur de friction est générée très localement aux points de contact (entre les aspérités des surfaces lors des interactions solide-solide). Cela crée des concentrations de contraintes assez importante [44] et une élévation rapide de température apparaît [39]. La majeure partie de cette chaleur est conduite dans le ski et la neige. La quantité restante est absorbée par le changement de phase solide-liquide de la glace la plus proche du point de friction [22, 26, 39, 40, 45]. Plusieurs auteurs ont mesuré l'élévation de la température de la neige pendant le passage d'un ski témoignant de son importance pendant la glisse [40, 46]. La Figure 1.13 montre l'élévation de la température d'une piste après le passage d'un ski (tribomètre rotatif, WSL-SLF, Davos, Suisse).

Un calcul simple permet de mettre en évidence l'importance de cette génération de chaleur lors de la friction [1]. En se plaçant à un point, le passage d'un ski d'1,75 m, large de 0,06 m, chargé de 400 N et avec un coefficient de friction de 0,05, génère 35 J de chaleur ($Q = \mu F_N L$). Cette chaleur

est dissipée dans la neige et le ski et lorsque la température atteint 0 °C, la neige fond. En considérant que la totalité des 35 J est utilisée pour faire fondre la neige, une quantité de 0,11 g d'eau est calculée ($Q = m_{eau} L_f$). Si cette quantité d'eau fondue est répartie uniformément le long du ski ($A = 1,75 \times 0,06 = 0,105$ m^2), l'épaisseur du film est estimée à 1 μm. Cependant, l'aire de contact réelle est largement inférieure à l'aire apparente du ski. Si elle correspond à quelques pourcents de l'aire apparente, comme ce qui est suggéré par plusieurs auteurs [21, 26, 40, 45], le film ferait quelques dizaines de nanomètres. Pour obtenir, des résultats plus réalistes, il serait nécessaire de résoudre l'équation de la chaleur dans la neige et le ski par résolution numérique, en prenant en compte la quantité de chaleur produite par les différents régimes de friction, la quantité de chaleur allouée à la fonte de la neige et l'évacuation du film d'eau liquide par pressage, entre autres.

Cette théorie est confortée par des modèles théoriques basés en partie sur l'équation de la chaleur [40, 46, 47] et qui prédisent assez bien certains comportements. Notamment il est montré que le coefficient de friction augmente avec la conduction thermique [40]. En effet, plus la semelle de ski conduit la chaleur, moins cette dernière est diffusée dans la neige et moins elle se localise au point de contact pour faire fondre la glace en contact avec le ski.

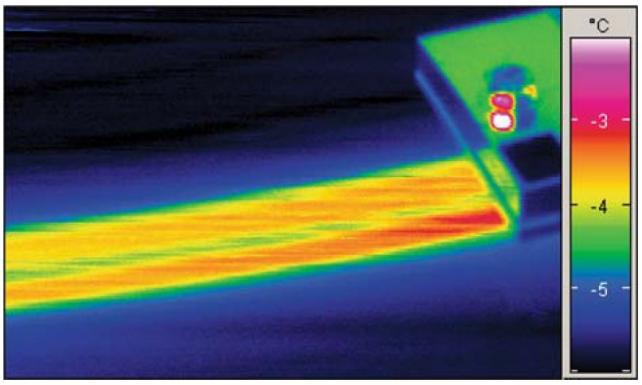


FIGURE 1.13 – Élévation de la température de la piste de ski après le passage d'un morceau de ski mise en évidence par infrarouge (T_{air}=-6 °C, F_N=84 N, v=5 m.s^{-1}), tiré de [40]

Épaisseur du film d'eau liquide

Très peu d'études portent sur la mesure de l'épaisseur du film d'eau liquide en raison de son apparition temporaire et de son extrême finesse. Les résultats sur l'épaisseur du film varient de plusieurs ordres de grandeurs dans les différentes études. Des simulations numériques montrent des valeurs allant d'une centaine de nanomètres à plus d'un micromètre [21, 45]. Quelques études ont porté sur la mesure (indirecte) de cette épaisseur. AMBACH et MAYR [48] ont utilisé la mesure de la constante diélectrique dans la zone de contact. Leurs mesures conduisent à un film d'eau liquide de 50 à 135 nm d'épaisseur. STRAUSKY et al. [44] n'ont pas observé la présence d'un film d'eau liquide entre la glace et le poly(méthacrylate de méthyle) PMMA, mais la résolution de leur système de mesure (fluorescence spectroscopique) était de 50 nm.

1.1.3.2. Régimes de friction

La friction totale résulte d'un effet combiné d'interactions solide-solide, de friction lubrifiée et d'attraction capillaire [14, 47]. L'importance relative de ces mécanismes dépend de l'épaisseur du film d'eau liquide [47]. En effet, il existe trois régimes de friction différents définis selon l'épaisseur du film d'eau liquide par STRIBECK (Figure 1.14) [1, 13].

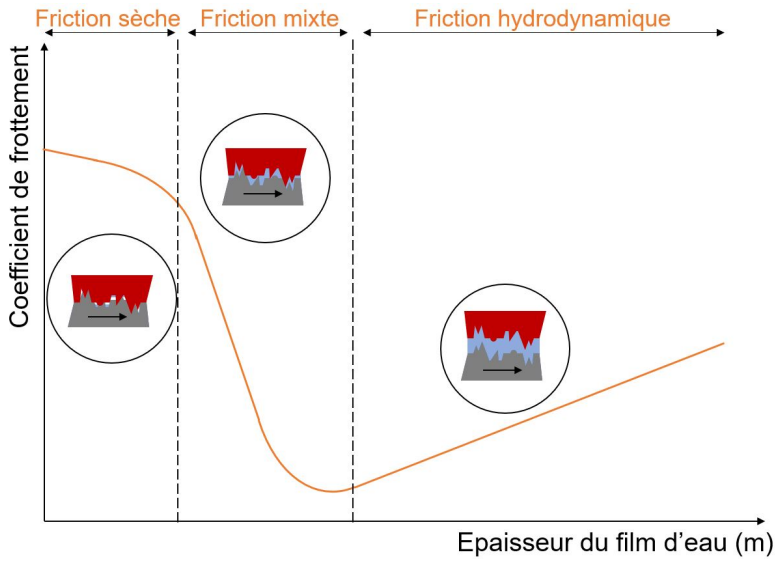


FIGURE 1.14 – Caractérisation des régimes de lubrification selon STRIBECK : en rouge et gris les surfaces en contact, en bleu le film lubrifiant

Friction sèche

En friction sèche, le film d'eau liquide est très fin, voire absent. La friction a lieu entre les aspérités des deux surfaces avec uniquement des interactions solide-solide (pas de lubrification) [13, 25, 26, 39, 47, 49]. La glisse se fait par déformation élastique ou plastique de la neige (la semelle étant plus dure que la neige) [1, 22], par cisaillement et labourage des aspérités [3, 13, 47].

Le coefficient de friction en friction sèche est largement supérieur qu'en friction lubrifiée (μ=0,3 contre 0,01 en lubrifiée [45]). Il existe peu de cas où le contact fonctionne en friction sèche en raison de l'apparition rapide d'un film d'eau liquide à la surface de la neige. Premièrement, il y a toujours une couche quasi-liquide (quelques couches moléculaires) à la surface de la glace même à très basse température [25, 26]. Et deuxièmement, l'échauffement par friction est d'autant plus important que le coefficient de friction est élevé, donc ce régime de friction tend à générer beaucoup de chaleur et donc un film d'eau liquide [22, 25].

Friction mixte

En augmentant l'épaisseur du film d'eau liquide, les interactions solide-solide diminuent [13, 26, 49]. Mais dans la plupart des cas, les aspérités de la neige et la semelle de ski ne sont pas complètement séparées par un film d'eau liquide (l'épaisseur du film est inférieure à la rugosité), il y a donc à la fois des contacts solide-solide et des contacts lubrifiés, d'où le terme mixte [13, 25, 26]. Le frottement est alors essentiellement dû à la résistance visqueuse du film d'eau liquide (écoulement de Couette) [13, 26, 49].

Lorsqu'il existe un film complet entre les aspérités de la neige et du ski, la force de frottement fluide est donnée par l'équation de Reynolds pour un écoulement fluide en régime laminaire :

$$F_F = \frac{\eta_{eau} A_c v}{h} \tag{1.2}$$

Avec F_F [N] la force tangentielle résistante de friction, η_{eau} [kg.m^{-1}.s^{-1}] la viscosité dynamique de l'eau , A_c [m^2] l'aire de contact réelle, v [m.s^{-1}] la vitesse relative de déplacement et h [m] l'épaisseur du film d'eau liquide.

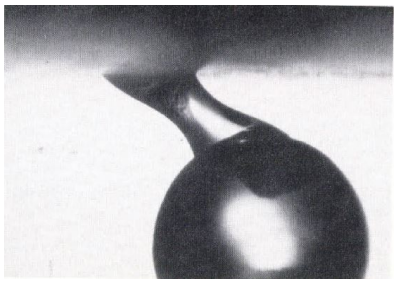
Le coefficient de friction diminue quand l'épaisseur du film augmente jusqu'à une valeur minimale [25, 47].

Plusieurs phénomènes mènent à ce régime. Le premier est la chaleur générée par la friction qui augmente l'épaisseur du film d'eau liquide et ainsi le nombre de contacts lubrifiés. Le second est l'eau qui est extrudée et évacuée loin de l'interface sous la pression du ski et rend le film d'eau liquide plus fin, augmentant le nombre de contacts solide-solide [1, 21, 26, 45].

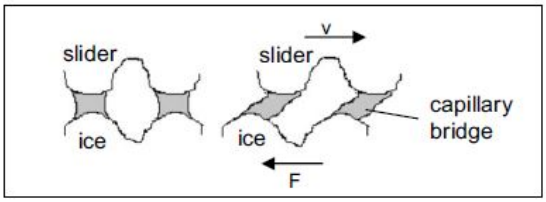
Friction hydrodynamique

Lorsqu'il y a un surplus d'eau (l'épaisseur du film est supérieure à la rugosité), le coefficient de friction augmente avec l'épaisseur du film [21, 25, 26, 45, 47, 49].

L'explication généralement donnée pour expliquer ce comportement est l'attraction capillaire entre la neige et le ski [21, 25, 26, 47, 49]. Des ponts capillaires (Figure 1.15a) apparaissent entre le ski et les grains de neige. L'attraction capillaire correspond à l'énergie requise pour séparer les deux surfaces en rompant les ponts [13]. Ces ponts s'inclinent et s'étirent sous le mouvement (Figure 1.15b). Ils exercent ainsi une force dans la direction opposée au mouvement [45]. La mouillabilité de la surface est capitale pour limiter la formation des ponts capillaires [1, 13].



(a) Pont capillaire entre une bille hydrophile et une plaque de Teflon en mouvement vers la gauche, tiré de [13]



(b) Schéma des ponts capillaires, tiré de [26]

Une seconde explication, donnée par Bäurle et al. [45], est l'augmentation de l'aire de contact du fait du film d'eau liquide (Figure 1.16). Le modèle développé par les auteurs prédit une aire de contact réelle de 10 à 25 % de l'aire apparente et un film d'eau liquide de 100 nm d'épaisseur en conditions froides (T_{air}=-15 °C) ; alors que proche de 0 °C, l'épaisseur du film est estimée à 1 μm et une aire de contact réelle de quasiment 100 % de l'aire apparente.

La présence de ponts capillaires exerçant une force de traînée, ne serait responsable de l'augmentation de la force de friction qu'en neige fondue [45].

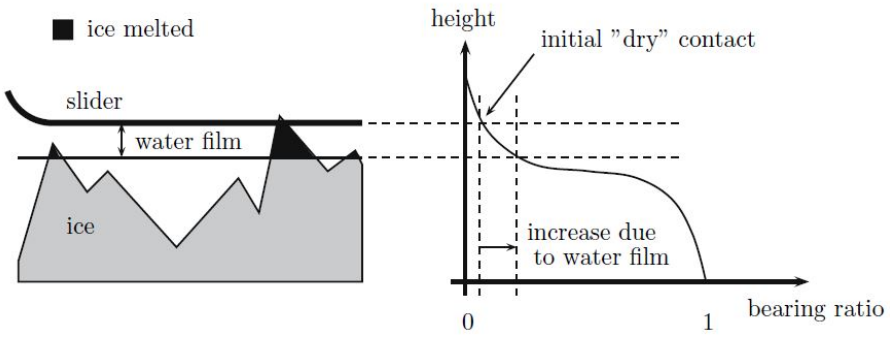


Figure 1.16 – Relation entre l'épaisseur du film d'eau liquide et l'aire de contact réelle (bearing ratio). La fonte de la neige mène à la création de nouveaux contacts, tiré de [40]

Bien qu'ils soient présentés séparément, ces différents régimes ne sont pas mutuellement exclusifs : un contact réel peut fonctionner sous différents régimes. La Figure 1.17 représente la contribution de chaque régime de friction sur la friction totale en fonction de l'épaisseur du film d'eau liquide selon le modèle de [13]. La friction sèche domine lorsque le film d'eau liquide est très fin et l'hydrodynamique lorsque le film est épais. Un exemple permettant facilement de mettre en évidence ces différents régimes est de les décrire le long du ski. En effet, le film d'eau liquide s'épaissit vers l'arrière du ski. À l'avant du ski, des contacts solide-solide sont présents puis avec l'avancement du ski, l'épaisseur du film augmente, jusqu'à être en friction hydrodynamique à l'arrière du ski [1, 13, 26, 43]. Le coefficient de friction peut alors être défini comme la somme de chacune des contributions des différents régimes de friction [1, 49] :

$$\mu = \frac{1}{F_N} \sum_{i=1}^{n} F_{F,i} \tag{1.3}$$

Avec F_N [N] la force normale et $F_{F,i}$ [N] la force de friction pour chacun des segments i du ski avec le modèle de friction et les paramètres (épaisseur du film, aire de contact réelle) appropriés.

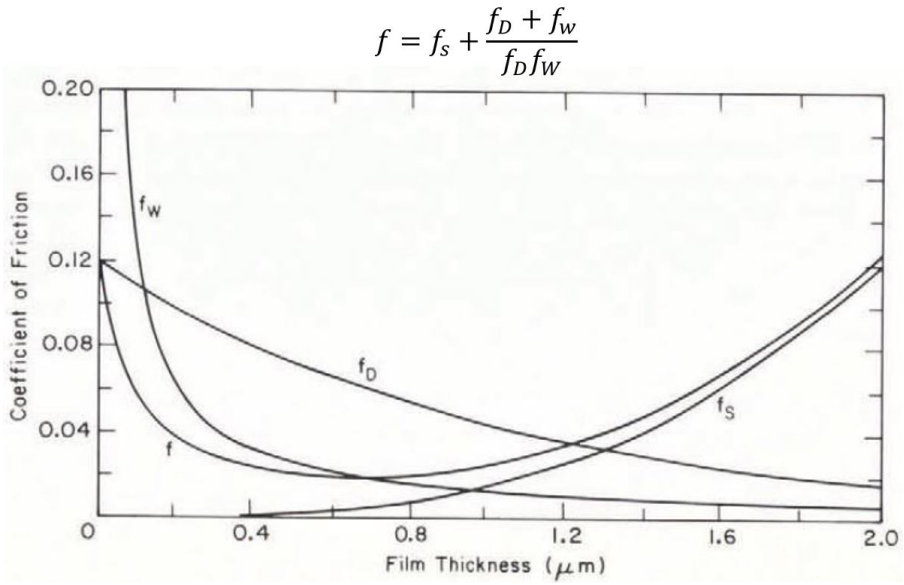


FIGURE 1.17 – Friction totale f, friction sèche f_D, friction dite lubrifiée f_W (mixte) et friction hydrodynamique f_s en fonction de l'épaisseur du film d'eau liquide selon le modèle de [13]

Le couple semelle de ski / neige présente un faible coefficient de friction en raison de la présence d'un film d'eau liquide au contact ski-neige qui vient agir comme un lubrifiant. Ce film d'eau liquide est naturellement présent à la surface des grains de glace (couche quasi-liquide) et son épaisseur est généralement augmentée par la chaleur générée par la friction neige-ski. L'épaisseur de ce film d'eau liquide contrôle la friction (courbe de STRIBECK). Lorsqu'il est très fin, la friction a lieu principalement par interactions solide-solide, on parle de friction sèche : le coefficient de friction est très élevé. Lorsque son épaisseur augmente, le coefficient de friction diminue jusqu'à un minimum (friction mixte) avant d'augmenter vers des valeurs élevées lorsque le film d'eau liquide est trop épais, en raison d'attractions capillaires entre le ski et la neige ou de l'augmentation de l'aire de contact réelle. Les paramètres du contact ont un fort impact sur l'épaisseur de ce film et donc sur la glisse.

1.1.3.3. Influence des paramètres extérieurs sur le coefficient de friction

La glisse en ski implique de nombreuses interactions physiques et chimiques qui sont très dépendantes des propriétés du ski et de la neige [50]. Les processus physiques impliqués dans la friction sur neige sont nombreux (Figure 1.18) [14, 45] :

— Friction sèche : en l'absence de film d'eau liquide ;
— Labourage et compression de la neige ;
— Création d'un film d'eau liquide ;
— Friction hydrodynamique ;
— Attraction capillaire ;
— Évacuation par pression du film d'eau liquide ;
— Charges électrostatiques.

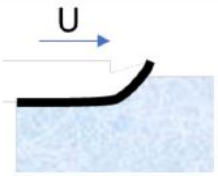
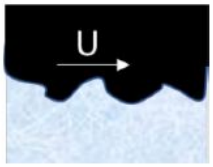
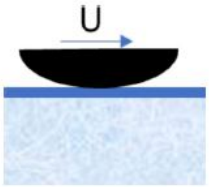
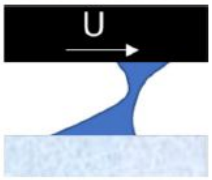
Mechanism	Schematic illustration	Impact of temperature and type of snow (H = high, M = intermediate, L = low)				Strategies designed to reduce friction
		−15°C New	−1°C Old	+1°C New	+4°C Wet	
Compaction of snow in front of and under the ski		H	L	H	M	Ensure tracks with hard surfaces. Use a more flexible ski rocker. Use skis with low maximal contact pressure
Micro-plowing by irregularities in the ski base and/or surface of the snow		H	L	M	M	Ensure equal hardness of both surfaces and/or smooth surfaces
Adhesion between the ski base and the fluid surface of the snow		H	M	L	L	Minimize the number of contact spots by texturing the ski base or making the track surface very hard
Viscous shearing of a film of water		L	L	H	H	Avoid large patches of thin water films by, e.g., making deep grooves where water can drain without filling the gap between ski and snow
Water bridging involving many strong water menisci.		L	L	M	H	Maximize hydrophobicity of the ski base and/or make the track surface more porous. Use skis with small (macro level) contact zones and high camber.

FIGURE 1.18 – Mécanismes en jeu dans la friction sur neige et stratégies pour la réduire, tiré de [14]

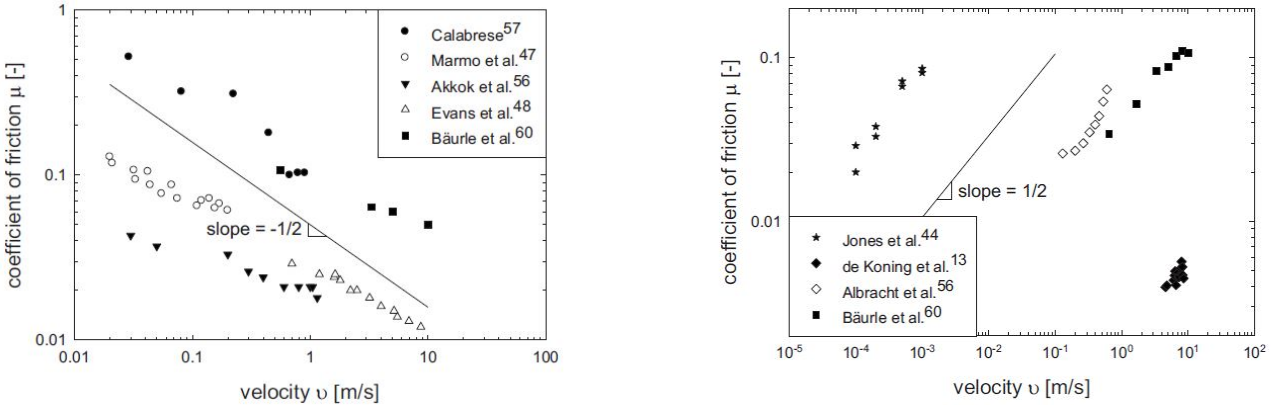
La friction sur neige dépend ainsi de la neige (densité, taille des grains, LWC, dureté), du matériau glissant (géométrie et rigidité du ski ; et composition, rugosité, hydrophobie et conductivité thermique de la semelle de ski), de la vitesse de glisse, du skieur (poids, technique, vêtements), de la température et de l'humidité de l'air [1, 13, 14, 18, 22, 25].

La connaissance sur la friction des skis repose essentiellement sur des bases phénoménologiques et l'effet des différents paramètres influents (température, force normale, neige et matériaux notamment) n'a été étudié qu'expérimentalement en raison notamment du nombre de ces paramètres et de leur interdépendance [9, 26, 51]. De plus, les lois classiques de la tribologie ne s'appliquent pas dans le cas de la neige car la friction dépend de la charge, de la vitesse et de l'aire de contact [40]. Ainsi, des relations qualitatives ont été établies sur des bases empiriques [26]. Des modèles impliquant quelques paramètres ont été développés indépendamment mais sont généralement insuffisants pour décrire l'ensemble du phénomène [13, 40, 52-55].

Cet ensemble crée quelques tendances, modélisées et observées (tests sur le terrain, tribomètre) par différents auteurs. En général, les coefficients de friction obtenus ont des valeurs bien différentes mais les comportements sont similaires [1]. Certaines études ont travaillé avec de la glace plutôt qu'avec de la neige car ces deux matériaux présentent de nombreuses similarités et la glace présente un comportement moins complexe et moins variable [26].

Vitesse du ski

La dépendance du coefficient de friction avec la vitesse est reliée à l'épaisseur du film d'eau liquide entre le ski et la neige [1]. L'évolution du coefficient de friction avec la vitesse est présentée en Figure 1.19. La Figure 1.19a montre l'évolution en friction sèche et mixte (faible vitesse ou basse température). Quand la vitesse augmente, le coefficient de friction diminue selon une loi en $\frac{1}{\sqrt{v}}$ (v étant la vitesse) [1, 22, 25, 26, 40]. C'est la production supplémentaire de chaleur qui permet de créer un film d'eau liquide entre les surfaces en frottement (passage de friction sèche à mixte) [1, 40]. C'est particulièrement le cas à très faible vitesse (0.01-1 m.s^{-1} [1, 39]) où la neige subit une déformation visco-élastique et ajoute un effet de traînée, menant à des coefficients de friction très élevés. La Figure 1.19b montre l'évolution du coefficient de friction en régime hydrodynamique. Le coefficient de friction augmente avec la vitesse selon une loi en $\sqrt{v}$. Il y a plus d'échauffement par friction à haute vitesse et donc plus de lubrification jusqu'à atteindre le régime hydrodynamique (vitesse élevée ou haute température) [26].



(a) Friction sèche / mixte

(b) Friction hydrodynamique

FIGURE 1.19 – Évolution du coefficient de friction en fonction de la vitesse pour les différents régimes de friction, tiré de [26]

Vitesse et température sont des paramètres interdépendants sur la friction (Figure 1.20). Le coefficient de friction passe par un minimum qui se situe entre 2-8 m.s^{-1} [1] ou à des températures intermédiaires (-10<T<-1 °C) où il est indépendant de la vitesse [40].

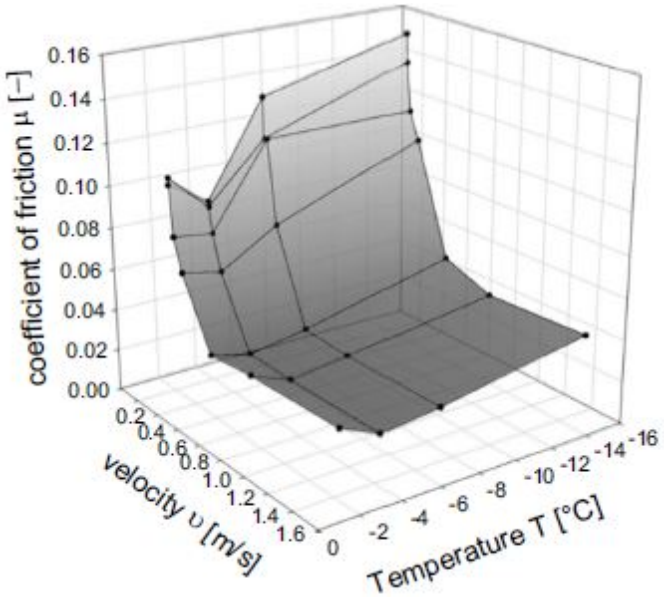


FIGURE 1.20 – Évolution du coefficient de friction en fonction de la vitesse et de la température, tiré de [26]

Température de l'environnement

En friction sèche, le coefficient diminue quand la température augmente (passage de friction sèche à mixte) alors qu'en friction hydrodynamique il augmente avec la température (passage de friction mixte à hydrodynamique) [1, 22, 26, 40]. Ainsi, à faible température (<-2 °C), l'augmentation de température conduit à la diminution du coefficient de friction. En effet, la plupart de la chaleur générée par friction est conduite dans le ski et la glace. Très peu de cette chaleur est disponible pour faire fondre la glace. Le film d'eau liquide est alors relativement fin. À plus haute température, le coefficient de friction augmente avec la température en raison des forces capillaires et des tensions de surface [1, 40]. Le film d'eau liquide devient épais et la friction hydrodynamique devient prépondérante [1, 21]. Il existe donc une valeur de coefficient de friction minimale autour de -3 °C [49]. Cette évolution est présentée dans la Figure 1.21 pour différentes études.

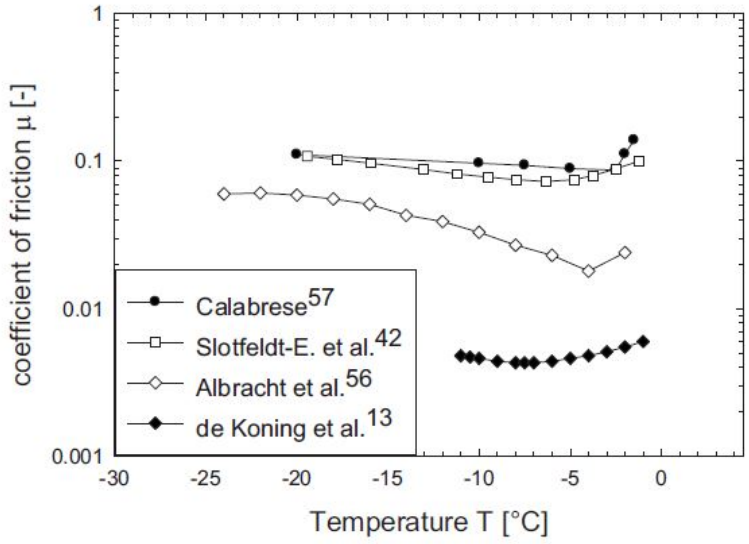


FIGURE 1.21 – Évolution du coefficient de friction en fonction de la température, tiré de [26]

Neige

Le coefficient de friction dépend de la température de la neige, de sa densité, de sa quantité d'eau liquide (LWC), de la taille et de la forme de ses grains (SSA), de sa conductivité thermique, de sa rugosité et de sa dureté [43, 47, 49]. Par exemple, à une température donnée, les phénomènes de glisse sur une neige fraîche et sur une neige vieille sont différents [1, 18]. Le coefficient de friction est élevé pour des neiges mouillées ou des neiges avec une surface spécifique élevée (neige fraîche) du fait d'une déformation de la neige plus importante et d'une aire de contact plus grande [18]. En particulier, la neige fraîche est assez agressive (cristaux de neige anguleux) et la friction présente une composante importante en friction sèche [13, 22]. Le coefficient de friction est faible sur neige dure (par exemple de piste), sèche ou avec des faibles SSA (neige de printemps) [18]. Le coefficient de friction est donc plus élevé sur des neiges fraîches, froides ou artificielles que sur des neiges vieilles ou denses [22, 24].

Le coefficient de friction est particulièrement dépendant de la quantité d'eau liquide dans la neige (LWC). Le coefficient de friction présente un optimum en fonction de la LWC : il est élevé pour les neiges froides, minimal pour les neiges légèrement humides et de nouveau élevé pour les neiges mouillées (saturées en eau liquide). En neige mouillée, le coefficient de friction est plus élevé que sur neige sèche [1, 9, 18, 26, 39]. En effet, à partir d'une neige sèche, en augmentant la LWC, la force cohésive de la neige diminue (affaiblissement des liaisons entre les grains par la fonte) et donc le coefficient de friction aussi. Lorsque la LWC augmente, les grains sont recouverts d'un fin film d'eau liquide. En augmentant davantage la LWC, une quantité conséquente d'eau liquide est retenue entre les grains par les forces capillaires. Cette eau modifie les propriétés mécaniques et il y a attraction capillaire entre le ski et la neige [1].

Force normale

La force de friction est généralement proportionnelle à la force normale : c'est ce qui définit le coefficient de friction (loi de Coulomb). Le coefficient de friction devrait donc être indépendant de la charge. Cependant, il est observé une dépendance du coefficient de friction notamment à basse température [21, 26, 39, 40, 49]. Lorsque la pression augmente, la neige se déforme davantage et plus d'aspérités viennent en contact et ainsi la force de frottement augmente, augmentant le coefficient de frottement [1]. Cet effet peut également créer plus d'échauffement et donc augmenter l'épaisseur du film d'eau liquide (passage de friction sèche à mixte) [22]. À partir d'une certaine force normale, le film d'eau liquide peut être pressé et évacué loin de l'interface et le coefficient de friction augmenté [1].

Aire de contact réelle

Il est difficile d'estimer la pression sous un ski car elle dépend de la surface réelle de contact entre le ski et la neige. La neige se rompt jusqu'à ce que la surface des aspérités suffise à soutenir la charge [21]. De plus, l'aire de contact dépend du film d'eau liquide. En effet, sa présence autour des grains de glace contribue à augmenter l'aire de contact. L'aire de contact après le passage du ski est estimée à 0,4 % de l'aire apparente sans lubrification, entre 2 et 4 % en friction lubrifiée et même jusqu'à 100 % en présence d'un film d'eau liquide épais [21, 26, 40, 45].

Le coefficient de friction augmente pour des aires de contact apparentes plus grandes, mais la tendance semble saturer pour des valeurs élevées d'aire (Figure 1.22). Cela n'est pas en accord avec les théories classiques (seconde loi d'Amontons). La particularité de la neige est qu'elle se déforme et crée son propre lubrifiant.

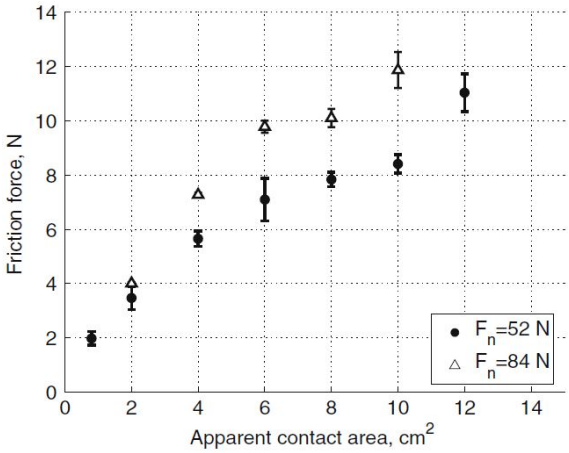


FIGURE 1.22 – Évolution du coefficient de friction en fonction de l'aire de contact, tiré de [40]

Matériaux du ski

La rugosité, la dureté, la mouillabilité, la conductivité thermique et électrique, la répartition de la pression et la rigidité du ski ont un impact sur la friction [43, 47, 49].

Un matériau hydrophobe, notamment un polymère, présente un coefficient de friction inférieur à un matériau hydrophile. Cela s'explique par des forces capillaires plus importantes pour les matériaux hydrophiles [47]. Ainsi, un matériau hydrophobe est particulièrement intéressant dans des conditions de neige mouillée [9, 39]. Cependant, ce paramètre est difficile à étudier indépendamment puisqu'un changement de dureté, conductivité thermique ou rugosité a un impact sur la mouillabilité [26].

La rugosité de la surface du ski est également importante et sera largement détaillée dans la suite du chapitre. GIESBRECHT, SMITH et TERVOORT [47] montre qu'il existe un optimum de rugosité (rugosité arithmétique Ra) de 0,2 à 1 μm correspondant à l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film d'eau liquide. Leurs observations montrent qu'au-dessus de cette valeur, le coefficient de friction augmente car les aspérités dépassent l'épaisseur du film d'eau liquide et des interactions solide-solide apparaissent de nouveau. La rugosité est à adapter en fonction des conditions environnementales. C'est ce qui est montré en Figure 1.23 représentant l'impact de la rugosité sur la courbe de STRIBECK. À haute température, le film d'eau liquide généré sera plus épais qu'en conditions froides et donc la rugosité optimale est plus élevée. À basse température, le film sera plus fin et donc le ski doit être moins rugueux pour limiter les interactions solide-solide [47]. C'est le rôle des structures du ski.

Le coefficient de friction est plus faible pour un mauvais conducteur thermique car la chaleur générée par la friction reste confinée à l'interface pour faire fondre la neige [13, 22, 26, 39]. Son influence est notamment montrée dans la Figure 1.24 d'après le modèle défini par COLBECK [13]. D'après le modèle de BÄURLE et al. [45], la conductivité thermique a une influence plus importante à basse température : l'augmentation de la conductivité thermique conduit à une augmentation du coefficient de friction en raison de la diminution de l'épaisseur du film. Les simulations ne montrent aucune influence à une température proche de 0 °C.

L'ensemble des paramètres du contact ont un impact sur l'épaisseur du film d'eau liquide et donc sur le régime de friction. La glisse dépend non seulement des propriétés physico-chimiques des matériaux en contact (neige et ski) mais aussi des conditions de glisse (vitesse, force normale).

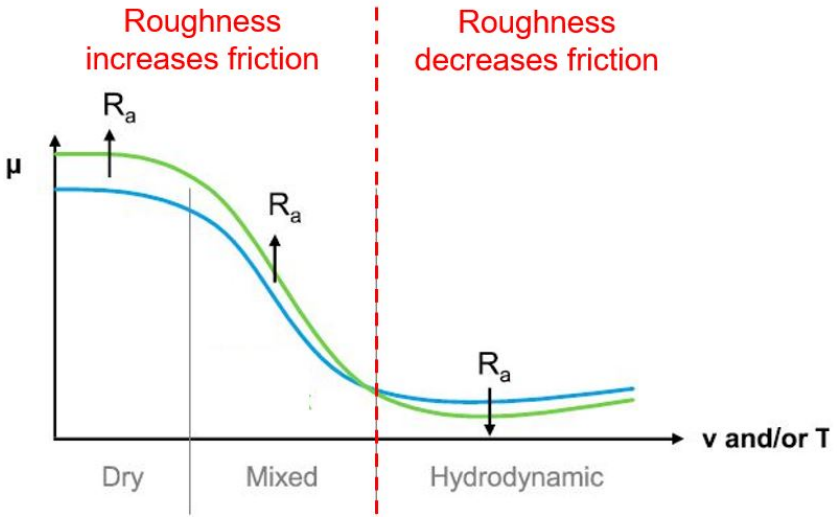


FIGURE 1.23 – Évolution de la courbe de STRIBECK avec la rugosité, inspiré de [25]

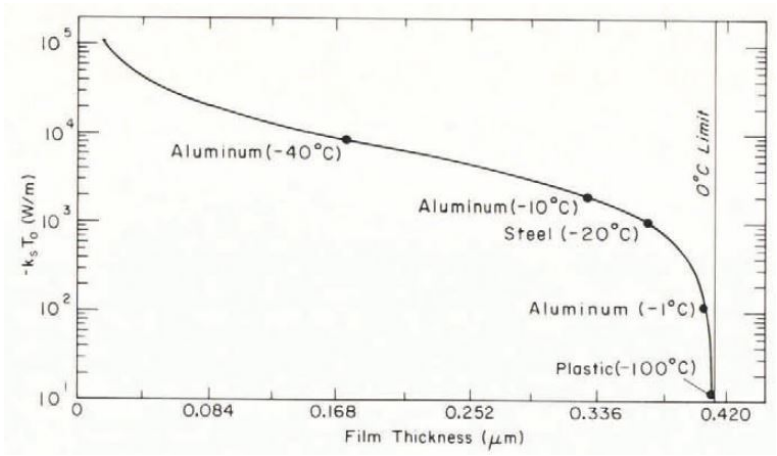


FIGURE 1.24 – Épaisseur du film d'eau liquide en fonction du produit de la conductivité du ski et de la température de la neige pour un ski infiniment long, tiré de [13]

1.1.4. Optimisation de la glisse

Les forces résistantes de friction ont donc un rôle critique sur la glisse et l'objectif est de les minimiser. Ainsi, les skis sont construits dans le but de favoriser la glisse [1] : rigidité et cambrure du ski, composition et rugosité de la semelle [14]. Avec le développement de la compétition, les enjeux sont d'autant plus grands : une fraction de seconde peut faire basculer un athlète vers la victoire ou la défaite [7]. La glisse des skis de fond dépend des conditions météorologiques et de neige, de la semelle de ski, de sa topographie, de sa préparation avec différents types de fart mais également de l'athlète (poids, taille) et de sa technique (classique, skating).

Les coefficients de friction sont dans une gamme de 0,02 à 0,18 selon différents auteurs, même si sur des pistes damées les valeurs sont plutôt autour de 0,02-0,06 [1, 46]. Une bonne glisse en ski est obtenue par la combinaison optimale de quatre composantes [9] :

- Propriétés mécaniques, dynamiques et géométrie du ski adaptées à la neige, au terrain et à l'athlète ;
- Propriétés chimiques et mécaniques de la semelle du ski qui permettent une friction faible, une compatibilité avec le procédé de fabrication et la possibilité d'usinage pour modifier sa topographie ;

— Modification de la topographie de la semelle essentiellement par abrasion, découpe ou déformation ;
— Modification mécanique, chimique et nano-topographique de la surface de ski par le fartage.

L'optimisation des sports d'hiver s'est principalement faite par essai / erreur. Des efforts ont notamment été faits sur les caractéristiques de l'équipement (architecture du ski, semelle, fart) avec peu voire aucune analyse de l'influence des caractéristiques de la neige [7].

1.1.4.1. Architecture du ski

Les skis sont composés d'une structure composite avec un cœur en bois ou en nid d'abeille. Différentes couches de fibre de carbone, de fibre de verre, de plastique renforcé ou encore de métal permettent d'augmenter la rigidité et la résistance mécanique (torsion, flexion) du ski [1, 14]. Toutes ces couches sont ensuite collées ensemble avec une résine époxy puis mises sous presse pour former le ski [1].

Les skis de fond sont construits de différentes longueurs, cambrures et rigidités pour assurer au skieur le meilleur ajustement. En général, les athlètes des équipes nationales possèdent 30 à 50 paires de skis, chacune spécialisée pour une condition de neige et de température [14, 56]

Ski de fond classique

Les skis de fond classique ont une surface qui peut être divisée en trois zones (Figure 1.25) [1] :

— Une zone de retenue au centre ;
— Deux zones de glisse à l'avant et à l'arrière.

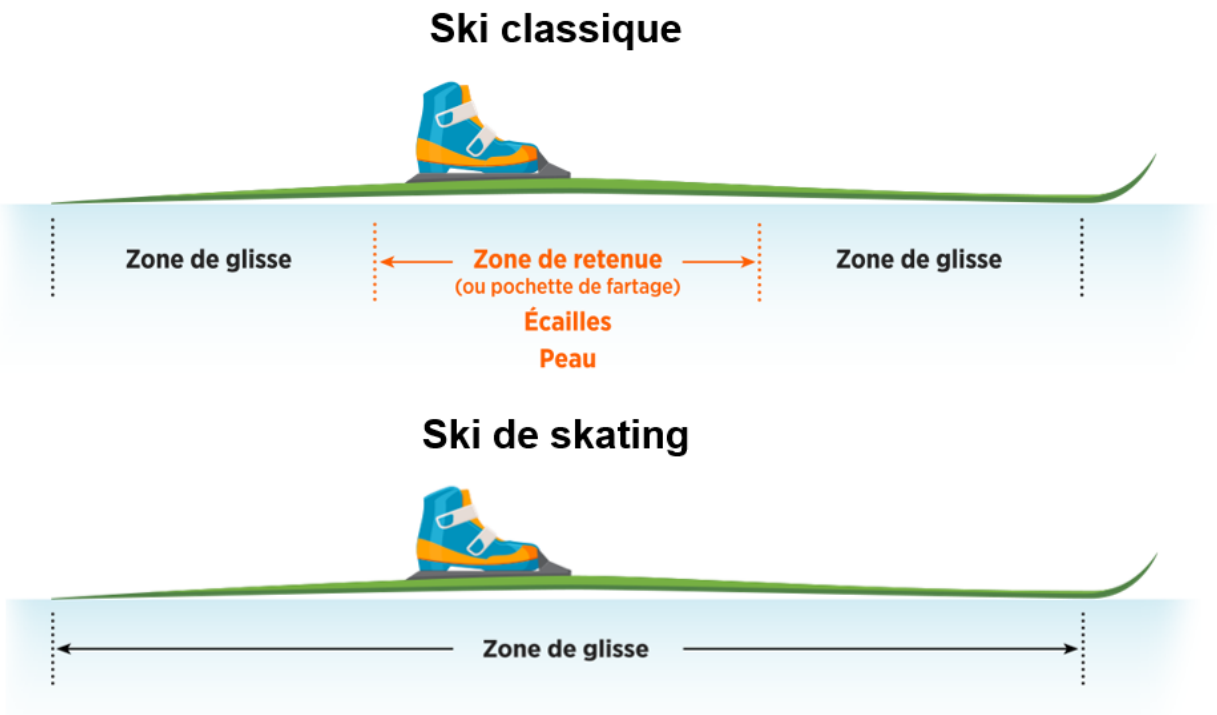


FIGURE 1.25 – Géométrie des skis de fond classique et de skating, tiré de [57]

La zone de retenue doit avoir un coefficient de friction élevé pour permettre au skieur de se propulser lors de la phase de poussée sur ses jambes. La zone de glisse doit quant à elle minimiser la friction afin de glisser le plus longtemps possible. Ces comportements antagonistes sont rendus

possible notamment par la cambrure concave et la rigidité du ski. Ainsi la zone de retenue n'est pas en contact avec la neige lors des phases de glisse [1].

Ski de skating

Les skis de skating ne présentent pas de zone de retenue mais ont une géométrie similaire aux skis classiques (Figure 1.25) [1].

1.1.4.2. Polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE)

Depuis 1955, les semelles de ski sont réalisées en polyéthylène, initialement fabriquées par extrusion puis dorénavant essentiellement par frittage [1, 58]. Le polyéthylène est un polymère linéaire thermoplastique fabriqué par polymérisation de molécules d'éthylène (Figure 1.26).

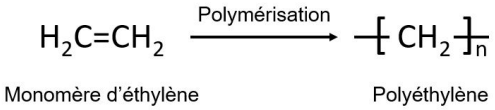


FIGURE 1.26 – Polymérisation du polyéthylène, tiré de [59]

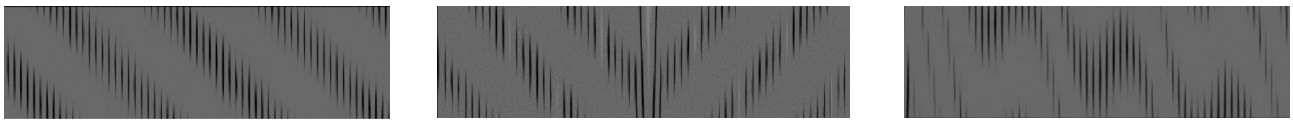
Le polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE pour *Ultra High Molecular Weight*) est utilisé pour la fabrication des semelles. On parle d'UHMW PE lorsque sa masse molaire est supérieure à 1.10^6 g.mol^{-1}, les valeurs pour les semelles de ski sont plutôt autour de 5.10^6-12.10^6 g.mol^{-1} [50, 58, 60]. Son utilisation s'est développée car il possède des propriétés très intéressantes pour le ski :

- Faible coefficient de friction [1, 50, 58, 61, 62] ;
- N'adhère pas directement à la glace [22] ;
- Dureté, résistance mécanique, à l'usure et à l'abrasion très élevées [14, 22, 61, 63] ;
- Faible module de Young par rapport à la glace : la semelle se déforme élastiquement pendant que la neige s'affaisse lorsque la charge dépasse sa résistance à la compression [21] ;
- Hydrophobe [14, 22, 62, 63] ;
- Faible conducteur thermique [22] ;
- Facile d'usinage [22, 62, 63] ;
- Absorbe les vibrations : grande zone élastique, résistance à l'impact élevée [1].

Ces propriétés mécaniques dépendent de sa structure chimique, sa masse molaire, sa cristallinité et son histoire thermique. Tous ces facteurs influencent son usure et ses performances [64]. Ainsi, pour améliorer les performances en ski, de nombreux travaux ont été réalisés sur la formulation (ajout d'additifs) et la structuration de la semelle notamment [58].

1.1.4.3. Structure

L'état de surface, et notamment la microrugosité de la semelle, a une forte influence sur la friction. La topographie des semelles est modifiée et ajustée aux conditions météorologiques et à la neige. Ces structures forment des motifs à la surface de la semelle et permettent, selon leur géométrie, de générer, d'entretenir ou d'évacuer le film d'eau liquide existant entre la semelle et la neige [1, 22, 26, 39, 65]. Des exemples de structures sont présentés en Figure 1.27.



(a) (b) (c)

FIGURE 1.27 – Exemples de structures : les zones noires représentent les sillons des structures et les zones grises représentent le plan de la semelle, la largeur des images correspond à la largeur d'un ski de fond (47 mm)

1.1.4.4. Fart

La glisse des skis est un facteur critique en compétition et le fart joue un rôle crucial pour améliorer leur performance [66]. Les farts sont des dérivés pétroliers comme des hydrocarbures, des alcanes et des perfluoroalkylés [62, 65, 67], allant de la simple paraffine au Teflon [68, 69]. Les farts ont pour objectif d'entretenir et d'optimiser le régime de lubrification de la semelle en contact avec la neige [1, 22, 39, 67]. Ils permettent de contrôler l'hydrophobie et la dureté de la semelle, d'augmenter la décharge électrique issue de l'électricité statique pour ne pas attirer la saleté et de prévenir l'oxydation et l'usure de la semelle [22, 51, 61, 67, 69]. Il existe plusieurs types de fart adapté pour chaque condition de neige [67]. Ils ne doivent en revanche pas interférer avec la rugosité de la semelle de ski [22].

AMBACH et MAYR [48] montre que les farts ayant la meilleure glisse sont ceux qui génèrent le film d'eau liquide le plus épais. Ainsi, les neiges agressives (neige froide, fraîche ou artificielle) nécessitent l'utilisation de farts durs pour limiter la pénétration dans la neige et protéger le ski de l'abrasion. Cela permet de générer plus de chaleur par friction et donc un film d'eau liquide plus épais et un faible coefficient de friction [25, 48, 65, 67, 70]. La dureté des farts est notamment contrôlée par la longueur de la chaîne hydrocarbonée : plus elle est longue, plus le fart est dur [65]. Proche de 0 °C, sur des neiges plutôt molles, des farts plus mous et hydrophobes permettent de limiter la friction hydrodynamique [25, 65, 70]. L'eau glisse plus facilement le long d'une surface hydrophobe : le détachement du film d'eau liquide est plus efficace et la friction diminue, et ce à toutes les températures [14, 22].

Malgré de nombreuses études sur la performance des farts, leurs propriétés chimiques et leur lien avec la glisse ne sont pas encore complètement compris [66, 71] ou alors sont gardés secret par les industriels et les fédérations afin de conserver leurs avantages technologiques. Les fabricants de fart réduisent la relation entre conditions de neige et fart optimal à la relation température de l'air - fart, mais il est parfois difficile de démêler arguments commerciaux et impact avéré. En effet, plusieurs études montrent peu d'influence des différents types de fart sur la glisse [24].

De nombreux efforts ont été faits par les manufacturiers de ski sur la construction du ski et sa surface afin de maximiser la glisse des skis. En pratique, l'optimisation de la préparation des skis relève davantage d'un art que d'une science. Les skis, les structures de la semelle et les farts sont optimisés pour chaque condition de neige et de température.

1.2. Les PFASs

1.2.1. Définition

Les substances per- et polyfluoroalkylés (PFASs) regroupent plus de 5 000 composés et sont définis comme des substances fluorées contenant au moins un atome de carbone méthyl ou méthylène entièrement fluoré (OECD 2021) [72]. Les PFASs contiennent une chaîne alkyle dont les atomes d'hydrogène sont partiellement (poly-) ou totalement (per-) remplacés par des atomes de fluor, et avec différents groupes fonctionnels [73, 74]. Au vu du nombre de produit, différentes classifications existent [75] :

- En fonction de la longueur de la chaîne carbonée : chaîne longue (nombre d'atomes de carbone C>8) ou chaîne courte (C<8) ;
- En fonction de la chaîne totalement ou partiellement fluorée ;
- En fonction de leur fonctionnalité chimique : les perfluoroalkylés, les polyfluoroalkylés ou les perfluoropolymères ;
- En fonction de leur nature polymère ou non-polymère.

C'est cette dernière classification qui fait référence notamment dans le règlement européen REACH 1907/2006, réglementant les PFASs [73]. La définition n'est pas très précise mais on entend par « non-polymère » des molécules de faible masse molaire, même si l'on observe un enchaînement de quelques monomères (une dizaine). Un schéma des différentes substances est présenté en Figure 1.28.

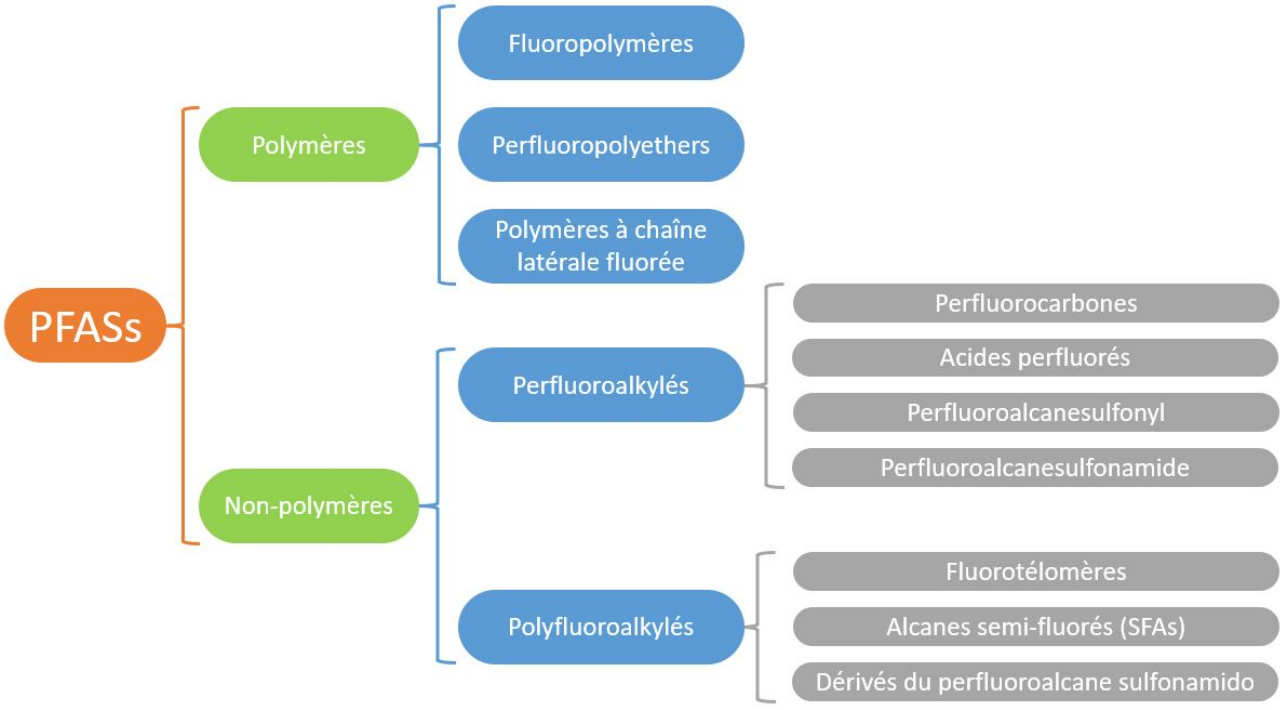


FIGURE 1.28 – Classification des différents per- et polyfluoroalkylés (PFASs), inspiré de [73, 75]

En détaillant la Figure 1.28, certaines catégories de per- et polyperlfuoroalkylés ont une place proéminente dans la littérature et c'est ceux qui vont nous intéresser dans la suite.

Acides perfluorés

- Les acides carboxyliques perfluorés (PFCAs) de formule $C_nF_{2n+1}COOH$ dont l'Acide Perfluorooctanoïque (PFOA) ou l'Acide Undécafluorohexanoïque (PFHxA) ;
- Les acides perfluorosulfoniques (PFSAs) de formule $C_nF_{2n+1}SO_3H$ dont l'Acide Perfluorosulfonique (PFOS) ou l'Acide Perfluorohexanesulfonique (PFHxS) ;
- Les acides perfluorophosphoniques (PFPAs) de formule $O=P(OH)_2C_nF_{2n+1}$.

Fluorotélomères

- Les oléfines (FTOs) de formule $C_nF_{2n+1}CH=CH_2$;
- Les alcools (FTOHs) de formule $C_nF_{2n+1}C_mH_{2n}OH$;
- Les iodures (FTIs) de formule $C_nF_{2n+1}I$.

Alcanes semi-fluorés (SFAs) de formule CF_3-$(CF_2)_m$-$(CH_2)_n$-CH_3.

1.2.2. Toxicité et réglementation

L'énergie de liaison C-F est très forte ($E_{liaison} = 439$ kJ.mol^{-1}), ce qui rend ces composés chimiquement et thermiquement très stables [73, 74, 76, 77]. Ainsi, les PFASs se dégradent lentement et sont persistants dans l'environnement et dans les organismes vivants [78]. Il est maintenant admis que l'exposition à ces produits, notamment chronique, conduit à des problèmes vasculaires (hypercholestérolémie), de thyroïde, de foie, de reins et à certains cancers (reins notamment) et a également des effets négatifs sur le développement et la reproduction [68, 79]. Les conséquences de ces produits sur le corps humain sont résumées en Figure 1.29. Cependant, les effets des PFASs sur la santé et l'environnement sont méconnus puisque moins de 200 composés ont été étudiés pour leur toxicité [78].

Ces composés sont utilisés, depuis les années 1950, pour de nombreuses applications notamment lorsque des propriétés d'hydrophobie et de résistance aux saletés sont recherchées [74, 80]. Ces applications incluent le contact alimentaire, le textile, la cosmétique et le matériel médical. Du fait de leur utilisation massive et de leur persistance, ces composés sont omniprésents dans l'environnement [74, 80].

Leur réglementation au niveau mondial commence en 2001 avec la Convention de Stockholm visant à encadrer certains Polluants Organiques Persistants (POPs) [81]. Elle entre en vigueur en 2004 et permet la régulation (interdiction ou restriction) de 12 composés chimiques. Depuis, le comité se réunit chaque année pour mettre à jour cette liste et ce sont 16 nouveaux produits qui ont été ajoutés depuis comme le PFOS (2009), le PFOA (2020) et le PFHxS (2022). Cette convention regroupe aujourd'hui presque 200 pays. En Europe, plusieurs actions sont en cours pour compléter la Convention de Stockholm sur d'autres familles de PFASs via le règlement REACH 1907/2006 mis en place en 2006. Par exemple, les PFCAs sont réglementés depuis 2023 et le PFHxA le sera à partir de 2026 [82].

1.2.3. Les PFASs dans les skis

Les PFASs sont majoritairement connus pour leur propriétés tensioactives notamment comme surfactants, matériaux hydrophobes et résistants à l'eau [68, 77, 83-85]. Farter un ski avec ces produits permet donc de diminuer le coefficient de friction, d'augmenter l'hydrophobie de la semelle et de limiter l'attraction de saletés [66, 68, 69, 71, 74, 80]. C'est ce qui est particulièrement important dans des situations de neige mouillée (teneur en eau liquide élevée) [22, 77, 84]. Plusieurs auteurs affirment que le polytétrafuloroéthylène PTFE est un matériau parfaitement adapté pour la glisse

des skis [21, 39, 47]. Il a été mesuré que les farts fluorés amélioraient en moyenne de 4 % le coefficient de friction des skis [62].

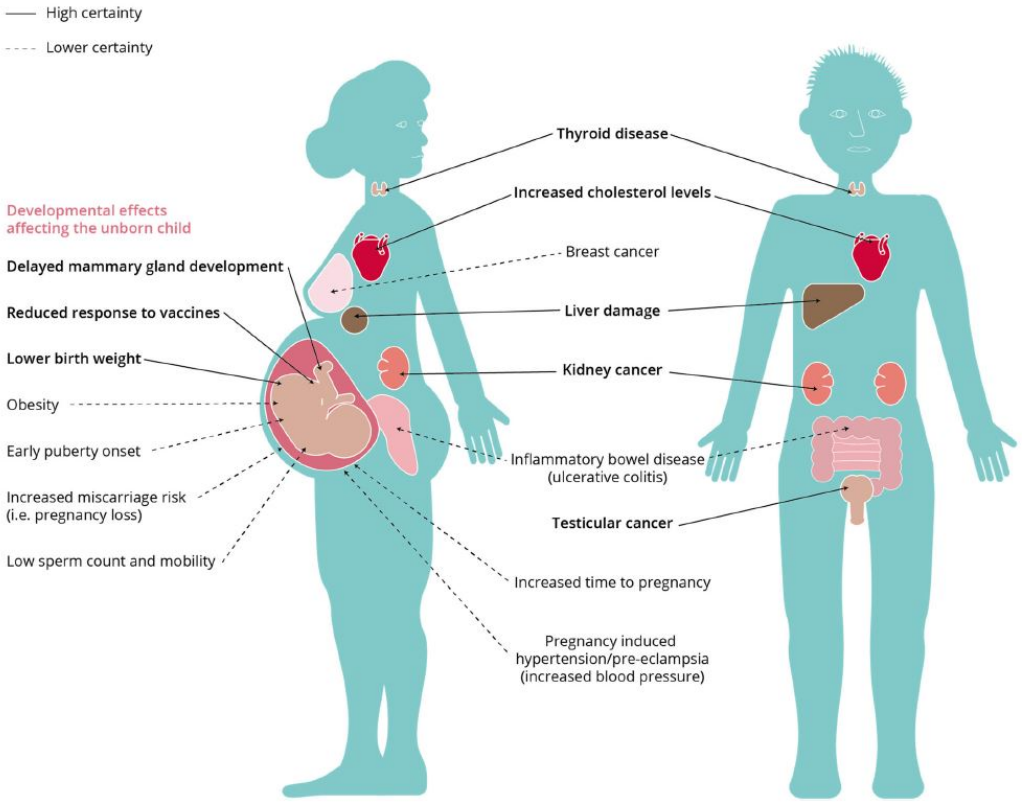


FIGURE 1.29 – Effet des PFASs sur la santé des êtres humains, tiré de [79]

Les farts contiennent différents composés et leurs formules exactes sont gardées secrètes par les fabricants [85]. Les farts sont des produits dérivés du pétrole allant de simples hydrocarbones (20-80 atomes de carbone) à de purs perfluoroalkylés (12-24 atomes de carbone) en passant par des alcanes semi-fluorées [67, 74]. La composition principale est en général des alcanes semi-fluorés (SFAs) diblocs de type (CF_3-$(CF_2)_m$-$(CH_2)_n$-CH_3) noté F_nH_m de différentes longueurs de chaîne [77, 83, 86]. Depuis les années 90, ce sont plutôt les SFAs de longues chaînes qui sont utilisés dans les farts avec m entre 2 et 16 et n entre 9 et 23 [74, 84, 85]. Les résultats de PLASSMANN et BERGER [84] sur des farts de la marque Rex (Hartola, Finlande) ont mis en évidence la présence importante de SFAs de type F_6H_{16}, $F_{10}H_{16}$, $F_{12}H_{16}$, $F_{14}H_{16}$ et $F_{16}H_{16}$ et de PFCAs. Si la dureté des farts est fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, l'hydrophobie de la semelle ne semble pas dépendante de la longueur de la chaîne fluorée [65, 67]. Ces produits peuvent également être ajoutés comme additifs dans des farts de type paraffine pour augmenter leurs propriétés hydrophobes [62]

L'utilisation de ces farts soulève donc de nombreuses questions comme le risque sanitaire vis-à-vis des techniciens manipulant quotidiennement ces produits pendant la saison [74, 84, 86, 87] mais également comme la contamination environnementale engendrée par l'élimination de ces produits ou par l'usure du fart lors de la glisse [83, 86, 88].

Risque sanitaire

Les farts fluorés se présentent généralement sous forme de bloc ou de poudre, commercialisés sous le nom de Cera F depuis 1990 [62], et sont appliqués avec un fer chaud (120-250 °C), puis l'excédant est brossé. Ce procédé conduit au dégagement de composés organiques volatils et d'aérosols de particules fines [68, 89]. Un panache de fumée est généralement observé dans les ateliers de fartage

[68]. Lors du fartage, les techniciens sont penchés sur le ski, ce qui conduit à l'inhalation directe des vapeurs, aérosols et particules fines [68, 90] (Figure 1.30). L'inhalation est une voie reconnue d'intoxication par ces produits, qui entraîne une accumulation de fluor dans le corps humain [76, 85]. Plusieurs études ont été menées sur le suivi médical des techniciens des fédérations [68, 74, 79, 85, 90]. Il a été mesuré que les doses auxquelles étaient soumis les techniciens lors de fartage par voie aérienne étaient largement supérieures aux limites d'exposition et que le risque de toxicité était avéré [68, 74]. D'ailleurs, les techniciens observent une diminution de leur fonction pulmonaire et les symptômes de la fièvre des polymères (*polymer fume fever*) dans les heures suivant le fartage [85, 90]. Des niveaux élevés (plus élevés que la population générale) de ces produits ont été trouvés lors d'analyses de sang, ces quantités augmentant au cours de la saison hivernale et avec les années d'expérience des techniciens [85].



FIGURE 1.30 – Schéma représentant l'exposition aux PFASs lors du fartage des skis, tiré de [68]

Risque environnemental

La contamination environnementale et l'exposition des humains, de la faune et de la flore sont plus élevées à proximité des sites contaminés tels que les sites de production, les industries du plastique et du textile [76]. Cependant, les PFASs sont des espèces très mobiles qui peuvent être déplacées sur une large zone autour de leur source d'émission (Figure 1.31) [76]. Le fluor peut ensuite être absorbé par la faune et la flore ou encore peut contaminer l'eau [76, 91].

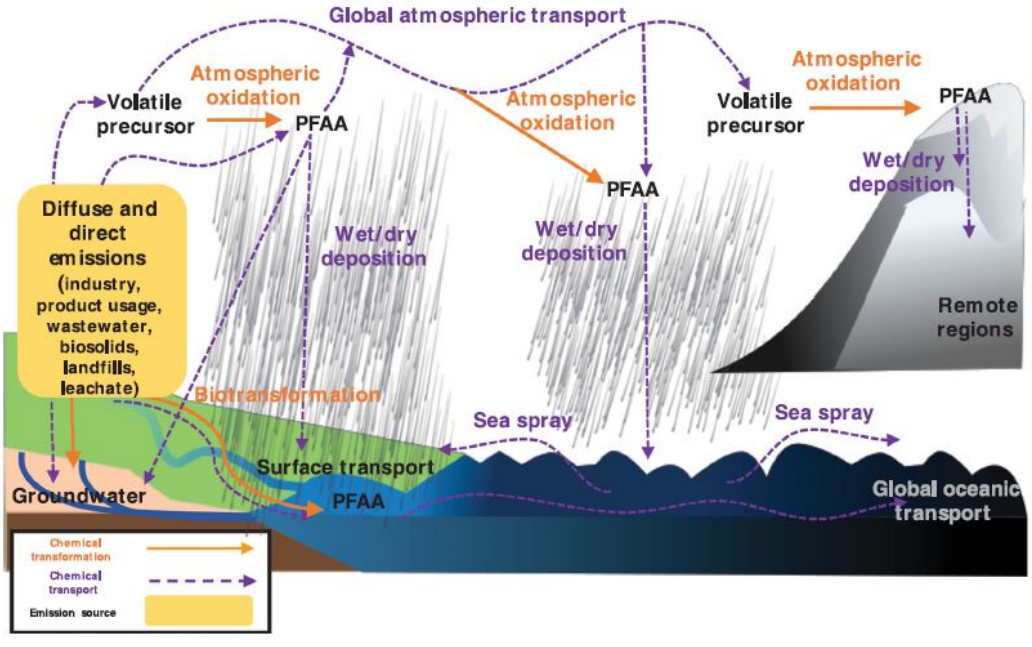


FIGURE 1.31 – Schéma représentant le transport des PFASs à partir de leur source d'émission, tiré de [76]

Une autre source de contamination est l'abrasion du ski sur la neige. Le fart peut se déposer sur la neige et contaminer les sols, les eaux souterraines ou la flore [83, 84]. Il est connu que les propriétés de glisse des farts diminuent au fur et à mesure de la course [62, 69, 92], signe que le fart s'use sur la piste de ski. Müller et al. [83] ont mesuré les concentrations de PFASs par chromatographie liquide dans la neige et dans le sol de pistes de ski (de loisirs) en Autriche. Il a été conclu que la quantité de produits fluorés était largement supérieure sur les pistes de ski qu'en dehors. En revanche, les résultats n'ont pas montré de différence significative dans le sol entre les pistes et en dehors.

En réponse aux nouvelles réglementations sur les POPs et les PFASs, la Fédération Internationale de Ski (FIS) et l'Union Internationale de Biathlon (IBU) ont interdit tous produits de fartage contenant des « fluorocarbones C_8 / PFOA » (donc à longues chaînes, réputés pour être plus bioaccumulables que les chaînes courtes [73]) lors des compétitions à partir de la saison 2021/2022. Cette interdiction a été suivie par l'interdiction totale de produits fluorés à partir de la saison 2023/2024 [93]. Cela a notamment été possible grâce au développement de moyens de contrôle des skis avant chaque compétition [94].

Les PFASs regroupent de nombreux composés contenant des groupes fluorés. Certains de ces composés (perfluoroalkylés, alcanes semi-fluorés, acides carboxyliques perfluorés) sont utilisés dans les farts de ski afin de diminuer le coefficient de friction et d'augmenter l'hydrophobie de la semelle. Ces propriétés tensioactives sont particulièrement intéressantes en neige mouillée. Cependant, l'utilisation de ces farts soulève de nombreux problèmes comme le risque sanitaire pour les techniciens, respirant quotidiennement les vapeurs de ces produits lors du fartage à chaud, et le risque environnemental engendré par l'élimination de ces produits ou par l'usure du fart sur la neige. Ainsi, la Fédération Internationale de Ski (FIS) et l'Union Internationale de Biathlon (IBU) ont interdit tous produits fluorés dans les farts depuis la saison 2023/2024. Depuis, les fédérations de ski manquent d'alternatives, notamment en neige mouillée où de fortes propriétés hydrophobes sont nécessaires pour assurer une bonne glisse.

1.3. Problématique et enjeux

Dans le cadre de cette interdiction, il est urgent de trouver des alternatives plus respectueuses de l'environnement et plus durables. Pour cela, déposer un revêtement à la surface de la semelle de ski peut permettre de lui conférer une fonctionnalité particulière qu'elle n'a pas sans celui-ci [95, 96]. En établissant un cahier des charges précis et en choisissant des matériaux appropriés et pouvant être déposés à la surface d'un ski, de bonnes propriétés de glisse pourraient être atteintes en neige mouillée. C'est tout l'enjeu de ces travaux de thèse et c'est ce qui sera détaillé dans cette partie.

1.3.1. Cahier des charges

Le matériau à déposer doit posséder des propriétés similaires au polyéthylène et au fart actuel puisqu'à ce jour, aucune autre combinaison de matériaux ne possède une meilleure glisse en ski. Ces propriétés ont été définies en sous-sous-section 1.1.4.1. Ainsi, les revêtements développés doivent :

- Avoir un faible coefficient de friction ;
- Être dur et résistant à l'usure ;
- Être hydrophobe ;
- Être peu conducteur thermique ;
- Être suffisamment fin pour ne pas craquer lors des vibrations et lors de la flexion du ski ;
- Adhérer au polyéthylène ;

— Être déposé de façon conforme afin de ne pas interférer avec la structure de la semelle de ski.

1.3.2. Alternatives aux farts fluorés

Les matériaux candidats à la substitution des farts fluorés doivent pouvoir être déposés sur polymère. Donc seules des techniques de dépôt à basse température peuvent être utilisées du fait de la grande sensibilité thermique des polymères [96]. C'est le cas par exemple de certains procédés physiques en phase vapeur (PVD) tels que la pulvérisation cathodique et les dépôts par couches atomiques (ALD) [97, 98]. Une seconde difficulté avec les polymères est l'adhésion du dépôt à sa surface. Les polymères ont généralement une faible énergie de surface [98] et donc une faible adhésion.

Pour développer ces matériaux, on peut s'inspirer des travaux sur l'amélioration de la dureté et de la résistance à l'usure d'un outil d'usinage [99, 100]. Un film mince inorganique est généralement déposé à sa surface pour le protéger. En général, les matériaux déposés présentent de très bonnes propriétés mécaniques et chimiques : dureté (notamment à haute température), résistance à l'oxydation, stabilité chimique. Les revêtements durs (*hard coatings*) élaborés par PVD sont résistants à l'usure et sont régulièrement utilisés pour recouvrir des outils d'usinage. D'autres matériaux, notamment connus en friction, tels que des revêtements à base de molybdène n'ont pas été étudiés.

1.3.3. Sélection des matériaux

Il existe de très nombreux matériaux durs. Il est donc important d'avoir des critères de sélection afin de trouver le plus adapté à l'application visée (Figure 1.32). L'interface substrat|dépôt doit fournir une bonne adhésion et limiter les contraintes. Les propriétés du dépôt telles que la dureté, la tenacité, les contraintes internes et la conductivité thermique sont fonction de la composition et de la microstructure. Une importance doit également être portée à la couche de surface qui interagit avec l'environnement et le système tribologique [99].

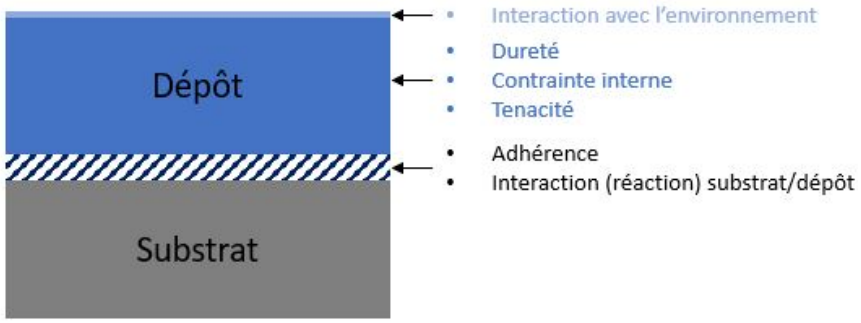


FIGURE 1.32 – Critères de sélection des matériaux, tiré de [99]

Les films durs regroupent [99, 101] :

— Des matériaux métalliques : nitrures, carbures, borures des métaux de transition tels que TiN, CrN, ZrN, TiC, CrC, WC, TiB_2 ;
— Des matériaux covalents : nitrures, carbures, borures de Al, Si, B, tel que SiC, TiAlN, TiAlSiN, CrAlN, cBN ou du diamant ;
— Des céramiques : oxydes d'Al, Zr, Ti, Be tels que Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2.

Tous ces composés ont une dureté et un point de fusion très élevés. Chacun de ces composés présentent des avantages et des inconvénients en fonction de l'application visée. Les principaux matériaux connus pour des applications tribologiques sont les oxydes (Al_2O_3, ZnO_2), les carbures (SiC), les nitrures (Si_3N_4, TiN) et le diamant [3]. Les nitrures sont beaucoup utilisés en raison de leur dureté

et de leur résistance à l'usure élevées [102-104]. Il faut noter que les carbonitrures de titane sont en général plus durs que les nitrures de titane. L'aluminium peut également être ajouté aux nitrures de titane (TiAlN) pour conférer une grande résistance à l'oxydation à haute température [105]. Les coefficients de friction sont généralement compris entre 0,3-0,8 dans le secteur de l'outillage (pièces métalliques en contact) [3]. Le film d'oxyde qui se forme éventuellement à la surface a souvent tendance à favoriser un faible coefficient de friction [3]. C'est notamment le cas de TiO_2 pour TiN et TiC, SiO_2 ou SiOH pour SiC et Si_3N_4 ou encore AlOH à la surface de Al_2O_3.

Les prochains paragraphes, ainsi que les Tableaux 1.1 et 1.2 rassemblent quelques données issues de la littérature sur les matériaux sélectionnés en première approche. Assez peu de données sont disponibles sur la mouillabilité de ces matériaux en couches minces.

1.3.3.1. Nitrure de titane

Le nitrure de titane TiN est un composé ayant un comportement métallique présentant des liaisons métalliques Ti-Ti et covalentes Ti-N. Il possède une structure cristalline cubique à faces centrées (Figure 1.33) dans laquelle les atomes de titane sont placés aux sommets et au centre de chaque face de la maille et les atomes d'azote dans les sites interstitiels octaédriques (milieu des arêtes et centre de la maille). Le paramètre de maille du TiN stœchiométrique est a=4,23 Å (ICDD : 04-004-2917).

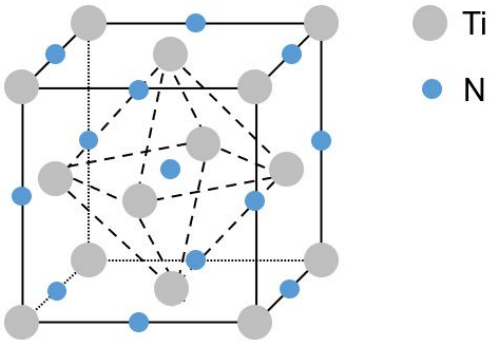


FIGURE 1.33 – Structure cristalline du nitrure de titane (TiN)

C'est un matériau réfractaire, qui possède une température de fusion élevée (2900 °C) [106-108]. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques : une dureté élevée [102, 106-112], une bonne résistance à l'usure [106, 108, 110-116] et un faible coefficient de friction dans de nombreux systèmes [102, 111]. Les propriétés mécaniques varient avec la méthode de mesure (micro-dureté et nano-indentation selon KNOOP [117], BRINELL [118], ROCKWELL [119] et VICKERS [120]) mais également selon la stœchiométrie, de la cristallinité et de la porosité [121-123] et donc *a fortiori* de la technique de dépôt et des paramètres procédés [108, 121]. Quelques données issues de la littérature sont présentées dans le Tableau 1.1.

Le nitrure de titane est chimiquement stable [102, 107-110, 112] et résistant à la corrosion [106, 107, 110, 111, 113]. C'est un bon conducteur électrique et il a une conductivité thermique assez faible pour un métal (Tableau 1.2) [106, 113]. Le nitrure de titane a une faible énergie de surface (24,2-38,8 $mJ.m^{-2}$) et un comportement hydrophobe avec des valeurs d'angle de contact autour de 100° [103, 109].

Les couches minces de TiN sont généralement déposées par PVD. Son dépôt est possible même à basse température par pulvérisation cathodique [124]. Le TiN peut être également déposé par ALD mais à une température incompatible avec des dépôts sur polymère (350-450 °C par ALD thermique, légèrement moins par PE-ALD) [125]. Ces couches minces sont utilisées dans le cadre de

nombreuses applications : outils industriels, outils d'usinage, application dans les semi-conducteurs, bio-implants, revêtements anti-corrosion [109].

1.3.3.2. Nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium AlN est un matériau de la famille III-V, ce qui en fait un semi-conducteur [126, 127]. Il cristallise, à température ambiante, en une structure hexagonale (wurzite), détaillée en Figure 1.34. Cette structure est formée de deux sous-structures hexagonale : une des atomes d'aluminium et une seconde des atomes d'azote. Dans cette configuration, chaque atome d'aluminium est entouré de 4 atomes d'azote et inversement, formant un tétraèdre. Les paramètres de maille de l'AlN sont a=3,11 Å et c=4,98 Å (ICDD : 00-066-0534).

Le nitrure d'aluminium est stable thermiquement [126, 128] avec de bonnes propriétés mécaniques et une dureté élevée (Tableau 1.1) [126, 128]. Il a une faible conductivité électrique et c'est un bon conducteur thermique (Tableau 1.2) [126, 128, 129]. Peu d'études portent sur des dépôts d'AlN sur des substrats polymères [130, 131].

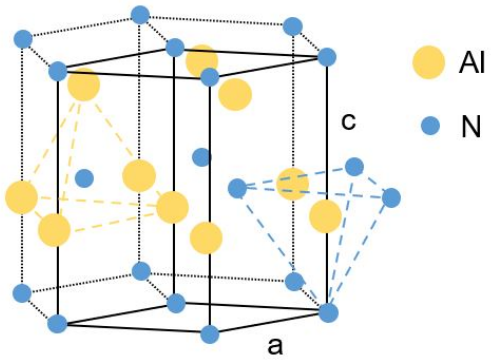


FIGURE 1.34 – Structure cristalline du nitrure d'aluminium (AlN)

1.3.3.3. Carbure de titane

Le carbure de titane TiC est un composé chimique présentant une structure cristalline cubique à faces centrées (Figure 1.35) dans laquelle les atomes de titane sont placés aux sommets et au centre de chaque face de la maille et les atomes de carbone dans les sites interstitiels octaédriques (milieu des arêtes et centre de la maille). Le paramètre de maille du TiC stœchiométrique est a=4,33 Å (ICDD : 04-024-6819). Cette structure est stable sur une large gamme de stœchiométrie allant de 0,5 à 0,98 [132].

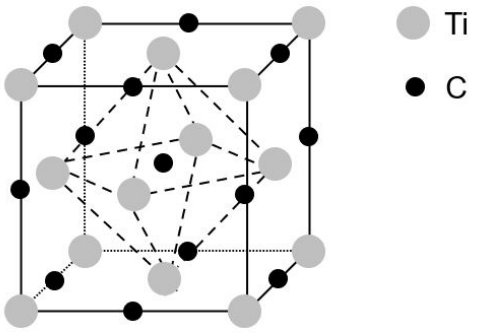


FIGURE 1.35 – Structure cristalline du carbure de titane (TiC)

Le carbure de titane est un matériau réfractaire, qui a une température de fusion élevée (3000 °C).

Il est dur, résistant à l'usure et avec un faible coefficient de friction (Tableau 1.1) [132, 133]. Sa conductivité thermique est assez élevée (Tableau 1.2) [133]. Il est également thermiquement et chimiquement stable et résistant à la corrosion [132, 133]. Des couches minces de TiC sont généralement utilisées pour augmenter les performances et la longévité des outils d'usinage [133].

1.3.3.4. Alumine

L'alumine Al_2O_3 existe sous de nombreuses structures cristallines mais la principale est l'alumine α qui présente une structure trigonal-rhomboédrique. Elle présente une dureté élevée et une bonne résistance à l'usure (Tableau 1.1) [134, 135]. C'est un isolant électrique et un bon conducteur thermique (Tableau 1.2) [134]. L'alumine présente une bonne stabilité chimique et de bonnes propriétés barrières (à l'eau et au gaz) [134, 136].

Il est intéressant de relever que l'alumine est un oxyde et donc présente des propriétés hydrophiles du fait de la présence de groupements hydroxydes à la surface créant des liaisons hydrogène avec l'eau [137]. Cependant de nombreuses études ont rapporté un comportement hydrophobe voire super-hydrophobe, notamment sur des substrats organiques [138, 139].

1.3.3.5. Multicouches

Pour améliorer davantage les propriétés notamment mécaniques des revêtements, les multicouches présentent en général des propriétés supérieures à leurs homologues monocouches (résistance à l'usure, dureté et adhésion) [99, 112, 140, 141]. Il est possible de construire des multicouches où la couche la plus profonde fournit une bonne adhérence avec le substrat, la couche intermédiaire fournit la dureté et la couche superficielle fournit une faible friction et une grande stabilité afin d'optimiser l'ensemble des propriétés [99]. Les multicouches sont obtenues en déposant alternativement deux matériaux différents à partir de plusieurs sources.

Les matériaux et l'architecture des multicouches sont optimisés pour combiner une ou plusieurs caractéristiques intéressantes à chaque couche du matériau [99]. Premièrement, pour améliorer l'adhésion, une couche métallique peut être déposée à l'interface avec le substrat [105]. Ensuite, l'interaction entre les différents matériaux de la multicouche est capitale. Il est préférable d'utiliser des couples avec des solubilités mutuelles TiC/TiN et AlN/Al_2O_3 ou avec des interfaces cohérentes TiC, TiN, TiB_2 [99]. De plus, le nombre d'empilement contribue à une augmentation de la dureté et de la résistance à la propagation des fissures en alternant des couches dures et des couches plus ductiles [101, 140, 142]. Enfin, en diminuant l'épaisseur des couches, une meilleure combinaison de dureté avec un faible coefficient de friction et une faible conductivité thermique peut être obtenue en raison du plus grand nombre d'interface et/ou de grains plus fins [101, 112, 141-143]. Le mécanisme de transport de chaleur dépend de la nature du matériau : ce sont la conduction des électrons dans les métaux, les vibrations du réseau cristallin dans les diélectriques (tels qu'AlN) ou la diffusion des électrons et des phonons aux défauts (lacunes, impuretés) dans les cristaux non-métalliques (tels que les nitrures des métaux de transition) [144-148]. Dans le dernier cas, le libre parcours moyen des phonons est proportionnel à la conductivité thermique du matériau [147]. Ainsi, dans un multicouche, les phonons qui conduisent la chaleur sont ralentis aux interfaces et la conductivité thermique diminue, et ce d'autant que le nombre de couches augmente [147]. Des exemples d'architectures sont présentées en Figure 1.36.

Les multicouches pour des applications en dureté ou tribologie sont essentiellement à base de nitrures. Les dépôts de Ti/TiN présentent une dureté, une tenacité, une résistance à l'usure et une force d'adhésion plus élevée que TiN grâce à l'alternance de couches dures et de couches plus ductiles [101, 112, 140, 142, 149]. Les multicouches de TiN avec VN, NbN, TiAlN et CrN conduisent également à une dureté très élevée [143, 147, 150]. Le TiNC est parfois utilisé en multicouche avec

une alternance de couches contenant différent ratios C/N. Cela contribue à l'augmentation de la tenacité [105].

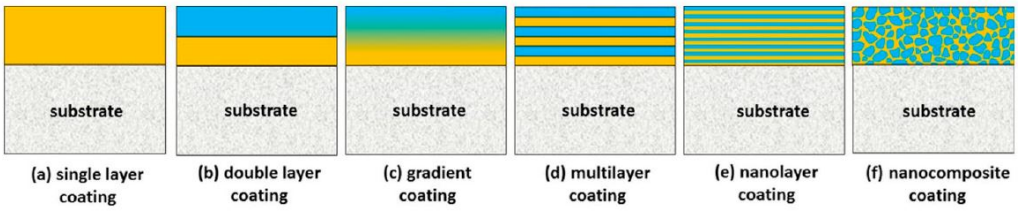


FIGURE 1.36 – Différentes architectures de multicouches, tiré de [101]

1.3.4. Objectifs

Les objectifs de cette thèse sont multiples. Un premier volet de ces travaux porte sur la connaissance des procédés de préparation des skis actuels (choix des semelles, réalisation des structures et fartage), en se concentrant notamment sur les structures et les farts. L'enjeu de cette partie est de décrire et de mieux comprendre ce qui permet une bonne glisse en l'état actuel et notamment les propriétés des farts fluorés. Une attention sera également donnée à la détection des farts fluorés en compétition pour s'assurer qu'aucune fraude n'est commise par les athlètes. Ces résultats seront l'objet du Chapitre 2.

Le second volet est d'élaborer et de caractériser les couches minces des matériaux sélectionnés afin d'attester s'ils peuvent être de bons candidats pour la glisse en ski et être plus performants que les farts fluorés notamment en neige mouillée. Le nitrure de titane, le nitrure d'aluminium, le carbure de titane, le carbonitrure de titane, l'alumine et des multicouches Ti/TiN seront déposés par pulvérisation cathodique magnétron. De nombreuses caractérisations matériaux seront menées afin d'essayer de lier une (des) propriété(s) physico-chimique(s) avec la glisse. Ces observations seront discutées dans le Chapitre 3 (élaboration et caractérisation) et 4 (mesure de la friction sur neige).

L'objectif principal de ces travaux est de remplacer les farts fluorés, désormais interdits, par des couches minces inorganiques déposées à la surface des semelles de ski. Ces revêtements doivent avoir un faible coefficient de friction. Pour cela, ils doivent être durs, hydrophobes et avec une faible conductivité thermique. Leurs techniques de dépôt doivent permettre une bonne adhésion au polyéthylène, d'obtenir des dépôts conformes et être compatible avec un dépôt sur polymère. Ainsi, le nitrure de titane, le nitrure d'aluminium, le carbure de titane, le carbonitrure de titane, l'alumine et des multicouches Ti/TiN ont été sélectionnés et seront déposés par pulvérisation cathodique magnétron à basse température.

Matériaux	Réf.	Dureté	Module de Young	Coefficient de friction
TiN	[99]	Micro-dureté 2100 Hv	560 GPa	
	[102]	Micro-dureté 1800 Hv		Contre de l'acier 0,7
	[108]	Nano-indentation 5-32 GPa	150-350 GPa	
	[112]	Micro-dureté 13,7 GPa ou 1400 Hv		Contre de l'acier 0,4
	[121]	Nano-indentation 220-320 GPa		
	[123]	Micro-dureté 17-24 GPa		
	[124]	Micro-dureté 2200-2500 Hk		
	[126]	Nano-indentation 231 GPa	260 GPa	
	[135]	Micro-dureté 1800-2000 Hk		Contre de l'acier Sec : 0,41 Lubrifié : 0,175
	[132]	Micro-dureté 10-20 GPa		
	[133]	Micro-dureté 29 GPa	450 GPa	
	[151]	Nano-indentation 14-30 GPa	208-302 GPa	
	[152]	Micro-dureté 2000 Hv		
AlN	[99]	Micro-dureté 1230 Hv	350 GPa	
	[126]	Nano-indentation 16-24 GPa	160-300 GPa	
	[129]	Micro-dureté 2500 Hv		
	[153]		150 GPa	
TiC	[99]	Micro-dureté 2800 Hv	470 GPa	
	[102]	Micro-dureté 2900 Hv		Contre de l'acier 0,7
	[135]	Micro-dureté 2800-3000 Hk		Contre de l'acier Sec : 0,5 Lubrifié : 0,175
	[124]	Micro-dureté 2500-4000 Hv		
	[152]	Micro-dureté 3000 Hv		
Al_2O_3	[99]	Micro-dureté 2100 Hv	400 GPa	
	[129]	Micro-dureté 2500 Hv		

suite du tableau à la page suivante

suite du tableau précédent				
Matériaux	Réf.	Dureté	Module de Young	Coefficient de friction
Al_2O_3	[154]	Nano-indentation 12,3 GPa	168-182 GPa	
	[155]	Nano-indentation 9,5 GPa	150 GPa	
	[156]	Nano-indentation 9,6 GPa	177 GPa	
	[157]		160-180 GPa	
TiNC	[126]	Micro-dureté 1400-3000 Hv		
Ti/TiN	[112]	Micro-dureté 200 couches de 80 Å : 25,5 GPa ou 2600 Hv		Contre de l'acier 0,22
	[140]	Micro-dureté 5 couches de 0,1/0,8 μm : 1800 Hv 4 couches de 0,5/0,8 μm : 100 Hv 13 couches de 0,2/0,2 μm : 900 Hv		
	[149]	Micro-dureté 5 couches de 0,1/0,9 μm : 1760 Hv 5 couches de 0.5/0,9 μm : 1530 Hv 13 couches de 0,2/0,2 μm : 900 Hv		
	[150]			3,5/1,5 μm : 0,5

Tableau 1.1 – Propriétés mécaniques des matériaux étudiés

Matériaux	Réf.	Système - Méthode	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
TiN	[126]	Couche mince - 3ω	2,15
	[144]	Couche mince - *Transient thermoreflectance*	0,5-5
	[152]	Massif	29,1
AlN	[126]	Couche mince - 3ω	55,3
	[129]	Massif	50-260
	[158]	Massif	140-180
	[159]	Massif	319
	[160]	Couche mince - *Time-domain thermoreflectance*	1
	[161]	Couche mince - *Transient hot-strip*	120-210
	[162]	Couche mince - *Xenon flash*	134
	[163]	Couche mince - 3ω	9,9-26,7
TiC	[133]	Massif	15,5
	[152]	Massif	33,2
Al_2O_3	[160]	Couche mince - *Time-domain thermoreflectance*	2,2
	[164]	Couche mince - *Transient thermoreflectance*	1,22
	[165]	Massif	1,6
	[166]	Couche mince - 3ω	0,3-2
TiN/TiAlN	[147]	Couche mince - *Pulsed photothermal reflectance*	TiN : 11 1 couche : 5 5 couches : 4,92 100 couches : 3,25

Tableau 1.2 – Propriétés thermiques des matériaux étudiés

Ce qu'il faut retenir

La glisse des skis est rendue possible par l'apparition d'un fin film d'eau liquide à leur surface grâce à la chaleur générée par la friction. Ce phénomène est complexe notamment en raison de la variabilité de la neige, qui est un matériau évoluant rapidement et de façon significative. Il met en œuvre de nombreux mécanismes physiques : friction sèche, friction lubrifiée, et friction hydrodynamique en fonction de l'épaisseur du film d'eau liquide. Ainsi, les paramètres du contact ont un fort impact sur la glisse : température, vitesse, poids du skieur, force normale, matériaux.
Le développement de la compétition au siècle dernier a accéléré les recherches sur les équipements afin d'optimiser la glisse. Ces recherches se sont concentrées sur les matériaux de la semelle de ski, sa topographie et les produits de fartage. Chaque élément est adapté pour chaque condition de neige. La meilleure glisse est obtenue pour une semelle en polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE) et des farts hydrocarbonés. Dans le cas particulier des neiges mouillées, des farts fluorés (perfluoroalkylés, alcanes semi-fluorées) augmentent l'hydrophobie de la semelle et donc la glisse. Cependant, ces produits de fartage sont des PFASs et rentrent dans les nouvelles réglementations sur les POPs (Convention de Stockholm et règlement REACH). Les PFASs sont néfastes en raison de leur persistance dans les organismes vivants et dans l'environnement. Leur utilisation est donc réglementée et limitée et certains produits sont interdits (PFOS, PFOA, PFHxS). Dans ce contexte, la Fédération Française de Ski (FFS) et l'Union Internationale de Biathlon (IBU) ont interdit tous produits de fartage fluorés depuis la saison 2023/2024.
En neige mouillée particulièrement, les fédérations font face à un réel challenge pour obtenir la meilleure glisse sans ces produits fluorés. Ces travaux portent sur le développement de couches minces inorganiques afin de remplacer ces farts. Ces couches minces seront déposées sur les semelles de ski par pulvérisation cathodique à basse température. Ces revêtements doivent avoir un faible coefficient de friction, être durs, hydrophobes, avec une faible conductivité thermique et une bonne adhésion au polyéthylène. Ainsi, le nitrure de titane, le nitrure d'aluminium, le carbure de titane, le carbonitrure de titane, l'alumine et des multicouches Ti/TiN seront déposés par pulvérisation cathodique magnétron à basse température.

Dans le prochain chapitre

Les procédés de préparation des skis actuels (choix des semelles, réalisation des structures et fartage) seront décrits, en se concentrant notamment sur les structures et les farts. L'enjeu de cette partie est de décrire et de mieux comprendre les éléments qui permettent une bonne glisse et notamment les propriétés des farts fluorés. Cette démarche a été rendue possible grâce grâce à la collaboration avec la Fédération Française de Ski (FFS) et leur centre de préparation des skis de fond (Centre National de Ski Nordique et de Moyenne Montagne CNSNMM à Prémanon en France).

Références

[1] Francesco Braghin et al. *The Engineering Approach to Winter Sports*. Springer, 2016.

[2] Maurice Godet. « The third-body approach : a mechanical view of wear ». In : *Wear* 100.1-3 (1984), p. 437-452.

[3] Gérald Zambelli et Léo Vincent. *Matériaux et contacts, Une approche tribologique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998.

[4] ASTM, Norme G 40-90 A, 1990. In : ().

[5] Guillaume Amontons. « Du frottement de diverses matières les unes contre les autres ». In : *Histoire de l'Académie Royale des Sciences* (1699), p. 432-445.

[6] Charles-Augustin Coulomb. « Du frottement de diverses matières les unes contre les autres ». In : *Mémoires de mathématiques et de physique de l'Académie Royale des Sciences* (1773), p. 343-382.

[7] Mathieu Fauve et al. « Putting snow knowledge into the development of winter sports equipment ». In : *Sports Technology* 1.2-3 (2008), p. 145-151.

[8] Fabian Wolfsperger, Hansueli Rhyner et Martin Schneebeli. « Slope preparation and grooming ». In : *A handbook for practitioners* (2019).

[9] Fabian Wolfsperger, Denes Szabo et Hansueli Rhyner. « How to glide well on wet snow ? Can roughness and hydrophobicity lower friction of polymers on snow ? » In : *Gliding* 2 (2020), p. 6-14.

[10] Samuel C Colbeck. « An overview of seasonal snow metamorphism ». In : *Reviews of Geophysics* 20.1 (1982), p. 45-61.

[11] CNRM. *Etude de la neige*. url : https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&opi=89978449&url=https://www.umr-cnrm.fr/spip.php%3Frubrique128&ved=2ahUKEwjrz_LYrL6OAxX0QUEAHXRNOzgQFnoECAoQAQ&usg=AOvVaw1o9ybPBwOc-4GfimVdBkiN (visité le 19/03/2024).

[12] Kenneth G Libbrecht. « A Taxonomy of Snow Crystal Growth Behaviors : 2. Quantifying the Nakaya Diagram ». In : *arXiv preprint arXiv :2306.13087* (2023).

[13] SC Colbeck. « The Kinetic Friction of Snow ». In : *Journal of Glaciology* 34.116 (1988), p. 78-86.

[14] Andreas Almqvist et al. « A scientific perspective on reducing ski-snow friction to improve performance in Olympic cross-country skiing, the biathlon and Nordic combined ». In : *Frontiers in Sports and Active Living* 4 (2022), p. 844883.

[15] Valloire Domaine Skiable. *La neige de culture : formation et fonctionnement à Valloire,* 2012. url : http://www.ski-valloire.net/dossier/neige.php (visité le 15/07/2025).

[16] Yoshinori Furukawa. « Faszination der Schneekristalle–wie ihre bezaubernden Formen entstehen ». In : *Chemie in unserer Zeit* 31.2 (1997), p. 58-65.

[17] Kenneth G Libbrecht. « The physics of snow crystals ». In : *Reports on progress in physics* 68.4 (2005), p. 855.

[18] Fabian Wolfsperger, Frédéric Meyer et Matthias Gilgien. « The snow-friction of freestyle skis and snowboards predicted from snow physical quantities ». In : *Frontiers in Mechanical Engineering* 7 (2021), p. 728722.

[19] Romain Carrupt. *Tout ce que vous devez savoir sur ces canons à neige de plus en plus incontournables*. 2020. url : https://www.lenouvelliste.ch/valais/valais-central/sierre-district/crans-montana/montana/tout-ce-que-vous-devez-savoir-sur-ces-canons-a-neige-de-plus-en-plus-incontournables-1010164 (visité le 24/07/2025).

[20] Annabac. *Les canons à neige*. url : https://www.annabac.com/annales-bac/les-canons-neige (visité le 24/07/2025).

[21] T. Theile et al. « Mechanics of the Ski–Snow Contact ». In : *Tribology Letters* 36.3 (2009), p. 223-231.

[22] S.C. Colbeck. « A review of the friction of snow skis ». In : *Journal of Sports Sciences* 12.3 (1994), p. 285-295.
[23] C. Fierz et al. *The International Classification for Seasonal Snow on the Ground*. Rapp. tech. IHP-VII Technical Documents in Hydrology N°83. Paris : UNESCO-IHP, 2009.
[24] Rick Budde et Adam Himes. « High-resolution friction measurements of cross-country ski bases on snow ». In : *Sports Engineering* 20.4 (2017), p. 299-311.
[25] Igor Velkavrh et al. « The influence of isotropic surface roughness of steel sliders on ice friction under different testing conditions ». In : *Lubricants* 7.12 (2019), p. 106.
[26] Anne-Marie Kietzig, Savvas G Hatzikiriakos et Peter Englezos. « Physics of Ice Friction ». In : *Journal of Applied Physics* 107.8 (2010), p. 4.
[27] Faraday. « XXIV. On regelation, and on the conservation of force ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 17.113 (1859), p. 162-169.
[28] Joakim Sandberg et al. « A novel free-gliding ski tribometer for quantification of ski–snow friction with high precision ». In : *Tribology Letters* 71.4 (2023), p. 111.
[29] JG Dash, Haiying Fu et JS Wettlaufer. « The premelting of ice and its environmental consequences ». In : *Reports on Progress in Physics* 58.1 (1995), p. 115.
[30] M Alejandra Sánchez et al. « Experimental and theoretical evidence for bilayer-by-bilayer surface melting of crystalline ice ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114.2 (2017), p. 227-232.
[31] HHG Jellinek. « Adhesive properties of ice ». In : *Journal of colloid science* 14.3 (1959), p. 268-280.
[32] U Nakaya et A Matsumoto. « Simple experiment showing the existence of "liquid water" film on the ice surface ». In : *Journal of Colloid Science* 9.1 (1954), p. 41-49.
[33] WA Weyl. « Surface structure of water and some of its physical and chemical manifestations ». In : *Journal of Colloid Science* 6.5 (1951), p. 389-405.
[34] Hassan Bahaloo et al. « Capillary bridge in contact with ice particles can be related to the thin liquid film on ice ». In : *Journal of Cold Regions Engineering* 38.1 (2024), p. 04023021.
[35] Michael Elbaum, SG Lipson et JG Dash. « Optical study of surface melting on ice ». In : *Journal of crystal growth* 129.3-4 (1993), p. 491-505.
[36] I Golecki et C Jaccard. « The surface of ice near 0 C studied by 100 keV proton channeling ». In : *Physics Letters A* 63.3 (1977), p. 374-376.
[37] Astrid Döppenschmidt et Hans-Jürgen Butt. « Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy ». In : *Langmuir* 16.16 (2000), p. 6709-6714.
[38] Yimin Li et Gabor A Somorjai. « Surface premelting of ice ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.27 (2007), p. 9631-9637.
[39] Frank Philip Bowden et TP Hughes. « The mechanism of sliding on ice and snow ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 172.949 (1939), p. 280-298.
[40] L Bäurle et al. « Sliding friction of polyethylene on ice : tribometer measurements ». In : *Tribology Letters* 24 (2006), p. 77-84.
[41] J. Thomson. « On recent theories and experiments regarding ice at or near its melting-point ». In : *Proceedings of the Royal Society of London* 10 (1860), p. 151-160.
[42] Osborne Reynolds. *Papers on mechanical and physical subjects*. CUP Archive, 1900.
[43] M Hasler et al. « A novel ski–snow tribometer and its precision ». In : *Tribology letters* 63.3 (2016), p. 33.
[44] H Strausky et al. « Sliding plastics on ice : fluorescence spectroscopic studies on interfacial water layers in the μm thickness regime. » In : *Applied Physics B : Lasers & Optics* 66.5 (1998).
[45] L Bäurle et al. « Sliding friction of polyethylene on snow and ice : contact area and modeling ». In : *Cold Regions Science and Technology* 47.3 (2007), p. 276-289.

[46] Junnosuke Okajima et al. « Experimental and numerical evaluation of temperature variation by frictional heating at the interface between snow and ski ». In : *Journal of Biomechanical Science and Engineering* 15.1 (2020), p. 19-00507.

[47] Jan L Giesbrecht, Paul Smith et Theo A Tervoort. « Polymers on snow : Toward skiing faster ». In : *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 48.13 (2010), p. 1543-1551.

[48] W Ambach et B Mayr. « Ski gliding and water film ». In : *Cold Regions Science and Technology* 5.1 (1981), p. 59-65.

[49] D Buhl, M Fauve et H Rhyner. « The kinetic friction of polyethylen on snow : the influence of the snow temperature and the load ». In : *Cold Regions Science and Technology* 33.2-3 (2001), p. 133-140.

[50] Esa Puukilainen et al. « Changes in the cross-country ski base properties resulting from the ski use ». In : *Sports Engineering* 16.4 (2013), p. 229-238.

[51] SE Jordan et CA Brown. « Comparing texture characterization parameters on their ability to differentiate ground polyethylene ski bases ». In : *Wear* 261.3-4 (2006), p. 398-409.

[52] David CB Evans, John Frederick Nye et Keith J Cheeseman. « The kinetic friction of ice ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 347.1651 (1976), p. 493-512.

[53] M. Akkok, C. M. McC. Ettles et S. J. Calabrese. « Parameters Affecting the Kinetic Friction of Ice ». In : *Journal of Tribology* 109.3 (1987), p. 552-559.

[54] Pekka Oksanen et Juhani Keinonen. « The mechanism of friction of ice ». In : *Wear* 78.3 (1982), p. 315-324.

[55] A Kent Stiffler. « Melt friction and pin-on-disk devices ». In : *Journal of Tribology* 108.1 (1986), p. 105-108.

[56] Felix Breitschädel. « Variation of Nordic classic ski characteristics from Norwegian national team athletes ». In : *Procedia Engineering* 34 (2012), p. 391-396.

[57] Amélie Cléroux. *Le ski de fond pour les nuls*. url : https://www.sepaq.com/blogue/ski-fond-pour-nuls.dot (visité le 01/07/2025).

[58] Jorg Fischer, Gernot M Wallner et Alois Pieber. « Spectroscopical investigation of ski base materials ». In : 265.1 (2008), p. 28-36.

[59] Alfred Rudin et Phillip Choi. *Chapter 1 - Introductory Concepts and Definitions*. Sous la dir. d'Alfred Rudin et Phillip Choi. Third Edition. Boston : Academic Press, 2013, p. 1-62.

[60] CPS GmbH. *P-tex UHMWPE*. url : https://www.cps-gmbh.net/en/products/#uhmwpe (visité le 20/10/2022).

[61] Leonid Kuzmin et Mats Tinnsten. « Dirt absorption on the ski running surface—quantification and influence on the gliding ability ». In : *Sports Engineering* 9.3 (2006), p. 137-146.

[62] Felix Breitschädel, Nora Haaland et Nuria Espallargas. « A tribological study of UHMWPE ski base treated with nano ski wax and its effects and benefits on performance ». In : *Procedia Engineering* 72 (2014), p. 267-272.

[63] Felix Breitschädel. « A new approach for the grinding of Nordic skis ». In : *Procedia Engineering* 112 (2015), p. 385-390.

[64] Matteo Reggiani et al. « Phase transformation in explanted highly crystalline UHMWPE acetabular cups and debris after in vivo wear ». In : *Journal of Molecular Structure* 785.1-3 (2006), p. 98-105.

[65] Isabelle Rogowski et al. « Influence of fluorine-based additive content on the physical and physicochemical properties of ski gliding wax ». In : *Cold regions science and technology* 49.2 (2007), p. 145-150.

[66] Lorenz Cushman et al. « Chemical composition and properties of Ski wax : A comprehensive analysis of fluorinated, non-fluorinated, and bio-based waxes ». In : *Cold Regions Science and Technology* 230 (2025), p. 104365.

[67] Isabelle Rogowski et al. « Typology of the gliding waxes in cross-country skiing : Comparison between classifications based on the chemical composition and those based on the physical and physicochemical properties ». In : *Cold regions science and technology* 43.3 (2005), p. 140-149.

[68] Kathryn A Crawford et Nicola Hartmann. « Respiratory exposure to highly fluorinated chemicals via application of ski wax and related health effects ». In : *Current environmental health reports* 11.1 (2024), p. 39-45.

[69] S Rohm et al. « Wear of ski waxes : Effect of temperature, molecule chain length and position on the ski base ». In : *Wear* 384 (2017), p. 43-49.

[70] Leonid Kuzmin et Mats Tinnsten. « Hot glide wax treatment and the hardness of the ski running surface (P163) ». In : *The engineering of sport 7*. Springer, 2009, p. 135-141.

[71] Johannes Lutz et al. « Investigation of the impact of the fluorine-content of ski wax on the friction between ice and ski base using a novel tribometer ». In : *Tribology International* 187 (2023), p. 108705.

[72] OECD. *OECD Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals*. 2024. url : https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/ (visité le 26/03/2024).

[73] Robert C Buck et al. « Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment : terminology, classification, and origins ». In : *Integrated environmental assessment and management* 7.4 (2011), p. 513-541.

[74] Helena Nilsson et al. « Professional ski waxers' exposure to PFAS and aerosol concentrations in gas phase and different particle size fractions ». In : *Environmental Science : Processes & Impacts* 15.4 (2013), p. 814-822.

[75] Vahid Jalili et al. « Microextraction and determination of poly-and perfluoroalkyl substances, challenges, and future trends ». In : *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 53.3 (2023), p. 463-482.

[76] Amila O. De Silva et al. « PFAS Exposure Pathways for Humans and Wildlife : A Synthesis of Current Knowledge and Key Gaps in Understanding ». In : *Environ. Toxicol. Chem.* 40.3 (2021), p. 631-657.

[77] M Napoli. « Diblock and triblock semifluorinated n-alkanes : preparations, structural aspects and applications ». In : *Journal of fluorine chemistry* 79.1 (1996), p. 59-69.

[78] Laboratoire d'analyses Phytocontrol. *Phytocontrol vous accompagne dans la détection et la quantification des substances perfluorées (PFAS) dans les aliments et l'eau*. 2024. url : https://www.phytocontrol.com/nos-analyses/pfas/ (visité le 26/03/2024).

[79] Suzanne E. Fenton et al. « Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review : Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research ». In : *Environ. Toxicol. Chem.* 40.3 (2021), p. 606-630.

[80] Raquel Gonzalez de Vega et al. « A multi-platform approach for the comprehensive analysis of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and fluorine mass balance in commercial ski wax products ». In : *Analytica Chimica Acta* 1314 (2024), p. 342754.

[81] Stockholm Convention. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)*. 2024. url : https://www.pops.int/TheConvention/Overview/tabid/3351/Default.aspx (visité le 03/06/2025).

[82] ECHA. *Substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)*. 2025. url : https://echa.europa.eu/fr/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas (visité le 03/06/2025).

[83] Viktoria Müller et al. « Per and polyfluoroalkylated substances (PFAS) target and EOF analyses in ski wax, snowmelts, and soil from skiing areas ». In : *Environmental Science : Processes & Impacts* 25.12 (2023), p. 1926-1936.

[84] Merle M Plassmann et Urs Berger. « Trace analytical methods for semifluorinated n-alkanes in snow, soil, and air ». In : *Analytical Chemistry* 82.11 (2010), p. 4551-4557.

[85] Helena Nilsson et al. « A time trend study of significantly elevated perfluorocarboxylate levels in humans after using fluorinated ski wax ». In : *Environmental science & technology* 44.6 (2010), p. 2150-2155.

[86] Shuhong Fang, Merle M Plassmann et Ian T Cousins. « Levels of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in ski wax products on the market in 2019 indicate no changes in formulation ». In : *Environmental Science : Processes & Impacts* 22.11 (2020), p. 2142-2146.

[87] Baard Ingegerdsson Freberg et al. « Occupational Exposure to Airborne Perfluorinated Compounds during Professional Ski Waxing ». In : *Environmental Science & Technology* 44.19 (2010), p. 7723-7728.

[88] Gail L. Carlson et Skylar Tupper. « Ski wax use contributes to environmental contamination by per- and polyfluoroalkyl substances ». In : *Chemosphere* 261 (2020), p. 128078.

[89] J Liesivuori et al. « Airborne aerosols in application of polyfluoro polymer-based ski waxes ». In : *The Annals of Occupational Hygiene* 38.6 (1994), p. 931-937.

[90] M Dahlqvist et al. « Exposure to ski-wax smoke and health effects in ski waxers ». In : *Applied Occupational and Environmental Hygiene* 7.10 (1992), p. 689-693.

[91] Justin Reid Hotaling. « Poster : Per- and Polyfluoroalkyl Contamination from Ski Wax in WesternPer- and Polyfluoroalkyl Contamination from Ski Wax in Western Montana Snowpack ». In : *University of Montana Conference on Undergraduate Research (UMCUR)*. 2022, p. 12.

[92] Leonid Kuzmin, Peter Carlsson et Mats Tinnsten. « The relationship between the type of machining of the ski running-surface and its wettability and capillary drag ». In : *Sports Technology* 3.2 (2010), p. 121-130.

[93] IBU. *IBU implements full fluor ban*. 2023. url : https://www.biathlonworld.com/news/ibu-full-fluor-ban/4XFVREtVcQrtG7cd4nHhxp (visité le 15/04/2025).

[94] Inga Koehler. *FTIR uncovers fluorinated ski wax*. 2024. url : https://opticsblog.bruker.com/ftir-uncovers-fluorinated-ski-wax/ (visité le 15/04/2025).

[95] Pierre Fauchais. « Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma ». In : *Techniques de l'ingénieur Frottement, usure et lubrification* (2013).

[96] Jitesh Hora et al. « Inorganic thin film deposition and application on organic polymer substrates ». In : *Advanced Engineering Materials* 20.5 (2018), p. 1700868.

[97] JD Ferguson, AW Weimer et SM George. « Atomic layer deposition of Al2O3 films on polyethylene particles ». In : *Chemistry of materials* 16.26 (2004), p. 5602-5609.

[98] Gyeong Beom Lee et al. « Low-temperature atomic layer deposition of Al2O3 on blown polyethylene films with plasma-treated surfaces ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31.1 (2013).

[99] H. Holleck. « Material selection for hard coatings ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4.6 (1986), p. 2661-2669.

[100] HA Abdel-Aal, M Nouari et MJTI El Mansori. « Influence of thermal conductivity on wear when machining titanium alloys ». In : *Tribology International* 42.2 (2009), p. 359-372.

[101] Vitor FC Sousa et Francisco JG Silva. « Recent advances in turning processes using coated tools—A comprehensive review ». In : *Metals* 10.2 (2020), p. 170.

[102] Julie Russias et al. « Bulk titanium nitride material obtained from SHS starting powder : densification, mechanical characterization and tribological approach ». In : *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 23.4-6 (2005), p. 344-349.

[103] Poliana S Souza et al. « Analysis of the surface energy interactions in the tribological behavior of ALCrN and TIAlN coatings ». In : *Tribology International* 146 (2020), p. 106206.

[104] I Bertoti. « Characterization of nitride coatings by XPS ». In : *Surface and Coatings Technology* 151 (2002), p. 194-203.

[105] Donald M Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.

[106] Meri Marlo et VJPRB Milman. « Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals ». In : *Physical Review B* 62.4 (2000), p. 2899.

[107] YL Jeyachandran et al. « Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering ». In : *Materials Science and Engineering : A* 445 (2007), p. 223-236.

[108] Ning Jiang et al. « XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias ». In : *Physica B : Condensed Matter* 352.1-4 (2004), p. 118-126.

[109] Xiaolu Pang et al. « Residual stress and surface energy of sputtered TiN films ». In : *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (2015), p. 1185-1191.

[110] S Logothetidis, I Alexandrou et A Papadopoulos. « In situ spectroscopic ellipsometry to monitor the process of TiN x thin films deposited by reactive sputtering ». In : *Journal of applied physics* 77.3 (1995), p. 1043-1047.

[111] Daniel Edström et al. « Effects of incident N atom kinetic energy on TiN/TiN (001) film growth dynamics : A molecular dynamics investigation ». In : *Journal of Applied Physics* 121.2 (2017).

[112] B Subramanian, R Ananthakumar et M Jayachandran. « Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings ». In : *Surface and Coatings Technology* 205.11 (2011), p. 3485-3492.

[113] Cristian V Ciobanu, Dhananjay T Tambe et Vivek B Shenoy. « First-principles calculations of step formation energies and step interactions on TiN (0 0 1) ». In : *Surface science* 582.1-3 (2005), p. 145-150.

[114] D Gall et al. « Pathways of atomistic processes on TiN (001) and (111) surfaces during film growth : an ab initio study ». In : *Journal of Applied Physics* 93.11 (2003), p. 9086-9094.

[115] N White et al. « Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films ». In : *Applied surface science* 292 (2014), p. 74-85.

[116] HZ Wu et al. « Characterization of titanium nitride thin films ». In : *Thin Solid Films* 191.1 (1990), p. 55-67.

[117] David B Marshall, Tatsuo Noma et Anthony G Evans. « A simple method for determining elastic-modulus–to-hardness ratios using Knoop indentation measurements ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 65.10 (1982), p. c175-c176.

[118] Ge Leyi et al. « Mechanics analysis and simulation of material Brinell hardness measurement ». In : *Measurement* 44.10 (2011), p. 2129-2137.

[119] Samuel R Low III et al. « Rockwell hardness-a method-dependent standard reference material ». In : (1999).

[120] Adonias Ribeiro Franco Jr et al. « The use of a Vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and Vickers hardness ». In : *Materials Research* 7 (2004), p. 483-491.

[121] Panagiotis Patsalas, C Charitidis et Stergios Logothetidis. « The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films ». In : *Surface and Coatings Technology* 125.1-3 (2000), p. 335-340.

[122] Ammarueda Issariyapat et al. « Strength-ductility improvement of extruded Ti-(N) materials using pure Ti powder with high nitrogen solution ». In : *Materials Science and Engineering : A* 779 (2020), p. 139136.

[123] Walter Lengauer. « Properties of bulk δ-TiN1-x prepared by nitrogen diffusion into titanium metal ». In : *Journal of alloys and compounds* 186.2 (1992), p. 293-307.

[124] AA Adjaottor et al. « Effect of substrate bias on sputter-deposited TiCx, TiNy and TiCxNy thin films ». In : *Surface and Coatings Technology* 76 (1995), p. 142-148.

[125] H Van Bui, Alexeij Y Kovalgin et Robertus AM Wolters. « On the difference between optically and electrically determined resistivity of ultra-thin titanium nitride films ». In : *Applied surface science* 269 (2013), p. 45-49.

[126] Vincent Moraes et al. « Thermal conductivity and mechanical properties of AlN-based thin films ». In : *Journal of Applied Physics* 119.22 (2016).
[127] Xiao-Hong Xu et al. « Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering ». In : *Thin solid films* 388.1-2 (2001), p. 62-67.
[128] A Mahmood et al. « Optical and surface analysis of DC-reactive sputtered AlN films ». In : *Diamond and Related Materials* 12.8 (2003), p. 1315-1321.
[129] GW Prohaska et GR Miller. « Aluminum nitride : A review of the knowledge base for physical property development ». In : *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 167 (1989), p. 215.
[130] Hao Jin et al. « Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible polymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering ». In : *Thin Solid Films* 520.15 (2012), p. 4863-4870.
[131] Fredrick Madaraka Mwema, ET Akinlabi et OP Oladijo. « A systematic review of magnetron sputtering of AlN thin films for extreme condition sensing ». In : *Materials Today : Proceedings* 26 (2020), p. 1546-1550.
[132] Amina Zouina Ait Djafer et al. « Deposition and characterization of titanium carbide thin films by magnetron sputtering using Ti and TiC targets ». In : *Applied surface science* 312 (2014), p. 57-62.
[133] Hicham Larhlimi et al. « Magnetron sputtered titanium carbide-based coatings : A review of science and technology ». In : *Vacuum* 197 (2022), p. 110853.
[134] Neelakanta Reddy et al. « XPS study of sputtered alumina thin films ». In : *Ceramics International* 40.7 (2014), p. 11099-11107.
[135] Tanveer Jamal, R Nimmagadda et Rointan F Bunshah. « Friction and adhesive wear of titanium carbide and titanium nitride overlay coatings ». In : *Thin Solid Films* 73.2 (1980), p. 245-254.
[136] S Ben Amor et al. « XPS characterisation of plasma-treated and alumina-coated PMMA ». In : *Applied surface science* 153.2-3 (2000), p. 172-183.
[137] M. M. Gentleman et J. A. Ruud. « Role of Hydroxyls in Oxide Wettability ». In : *Langmuir* 26.3 (2010), p. 1408-1411.
[138] Li-Chun Wang et al. « Hydrophilic/hydrophobic surface of Al2O3 thin films grown by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on plasticized polyvinyl chloride (PVC) ». In : *Surface and Coatings Technology* 305 (2016), p. 158-164.
[139] G Kevin Hyde et al. « Atomic layer deposition and abrupt wetting transitions on nonwoven polypropylene and woven cotton fabrics ». In : *Langmuir* 26.4 (2010), p. 2550-2558.
[140] Michael Bromark et al. « Wear of PVD Ti/TiN multilayer coatings ». In : *Surface and Coatings Technology* 90.3 (1997), p. 217-223.
[141] M Flores, S Muhl et E Andrade. « The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering ». In : *Thin Solid Films* 433.1-2 (2003), p. 217-223.
[142] M Stueber et al. « Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 483.1-2 (2009), p. 321-333.
[143] C Ducros, V Benevent et F Sanchette. « Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools ». In : *Surface and coatings technology* 163 (2003), p. 681-688.
[144] Kasichainula Jagannadham. « Thermal conductivity of nitride films of Ti, Cr, and W deposited by reactive magnetron sputtering ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33.3 (2015).
[145] Glen A Slack. « Nonmetallic crystals with high thermal conductivity ». In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34.2 (1973), p. 321-335.

[146] James Bethin et Wendell S Williams. « Ambipolar Diffusion Contribution to High-Temperature Thermal Conductivity of Titanium Carbide ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 60.9-10 (1977), p. 424-427.

[147] MK Samani et al. « Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc ». In : *Thin Solid Films* 578 (2015), p. 133-138.

[148] GS Fox-Rabinovich et al. « Multi-functional nano-multilayered AlTiN/Cu PVD coating for machining of Inconel 718 superalloy ». In : *Surface and Coatings Technology* 204.15 (2010), p. 2465-2471.

[149] Mats Larsson et al. « Deposition and mechanical properties of multilayered PVD Ti- TiN coatings ». In : *Surface and Coatings Technology* 76 (1995), p. 202-205.

[150] MA Ezazi et al. « Enhancing the tribo-mechanical properties of aerospace AL7075-T6 by magnetron-sputtered Ti/TiN, Cr/CrN & TiCr/TiCrN thin film ceramic coatings ». In : *Ceramics international* 40.10 (2014), p. 15603-15615.

[151] Huili Wang et al. « Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films ». In : *Thin Solid Films* 516.16 (2008), p. 5419-5423.

[152] Karlheinz Schwarz. « Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides ». In : *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 13.3 (1987), p. 211-257.

[153] Francine Roudet et al. « Modeling of very thin aluminum nitride film mechanical properties from nanoindentation measurements ». In : *Thin Solid Films* 594 (2015), p. 129-137.

[154] Marie K Tripp et al. « The mechanical properties of atomic layer deposited alumina for use in micro-and nano-electromechanical systems ». In : *Sensors and Actuators A : Physical* 130 (2006), p. 419-429.

[155] TC Chou et al. « Microstructures and mechanical properties of thin films of aluminium oxide ». In : *Scripta Metallurgica ;(United States)* 25.10 (1991).

[156] JC Barbour et al. « The mechanical properties of alumina films formed by plasma deposition and by ion irradiation of sapphire ». In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 166 (2000), p. 140-147.

[157] NG Chechenin, J Bøttiger et JP Krog. « Nanoindentation of amorphous aluminum oxide films III. The influence of the substrate on the elastic properties ». In : *Thin Solid Films* 304.1-2 (1997), p. 70-77.

[158] Abid Iqbal et Faisal Mohd-Yasin. « Reactive sputtering of aluminum nitride (002) thin films for piezoelectric applications : A review ». In : *Sensors* 18.6 (2018), p. 1797.

[159] Glen A Slack et al. « Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN ». In : *Journal of Crystal Growth* 246.3-4 (2002), p. 287-298.

[160] Md Shafkat Bin Hoque et al. « Interface-independent sound speed and thermal conductivity of atomic-layer-deposition-grown amorphous AlN/Al 2 O 3 multilayers with varying oxygen composition ». In : *Physical Review Materials* 7.2 (2023), p. 025401.

[161] BE Belkerk et al. « Structural-dependent thermal conductivity of aluminium nitride produced by reactive direct current magnetron sputtering ». In : *Applied Physics Letters* 101.15 (2012).

[162] Min-Ho Park et Sang-Ho Kim. « Thermal conductivity of AlN thin films deposited by RF magnetron sputtering ». In : *Materials science in semiconductor processing* 15.1 (2012), p. 6-10.

[163] TS Pan et al. « Enhanced thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride thin films by optimizing the interface structure ». In : *Journal of Applied Physics* 112.4 (2012).

[164] R. Ali, M. Sebastiani et E. Bemporad. « Influence of Ti–TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion ». In : *Materials & Design* 75 (2015), p. 47-56. issn : 0261-3069. doi : https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.007. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306915000904.

[165] I Stark, M Stordeur et F Syrowatka. « Thermal conductivity of thin amorphous alumina films ». In : *Thin Solid Films* 226.1 (1993), p. 185-190.

[166] SM Lee et David G Cahill. « Thermal conductivity of sputtered oxide films ». In : *PHYSICAL REVIEW B* 52.1 ().

Chapitre 2

Préparation des skis de fond et caractérisation des farts fluorés

La préparation des skis, notamment avant une compétition, s'effectue en plusieurs étapes. Il est tout d'abord nécessaire d'étudier la neige, les conditions météorologiques ainsi que leurs prévisions d'évolution au long de la course. En effet, le choix des matériaux découle de ces conditions : tous les skis ainsi que toutes les semelles ne sont pas équivalents dans différentes conditions. Il existe ainsi des semelles pour chaque condition de neige, comme notamment en neige fraîche, neige froide, neige mouillée, neige de printemps. Une fois le choix du ski effectué, des traitements de surface sont appliqués sur la semelle avec premièrement la structuration de la semelle, c'est-à-dire la modification de sa topographie, puis l'application du fart. Ici encore le choix des matériaux et de la structure sont pilotés par la qualité de la neige et les conditions météorologiques : il existe différentes combinaisons de semelle, structure et fart qui maximisent la glisse pour chaque condition de neige. Il faut noter également qu'il y a une forte interdépendance entre le réglage du ski et la semelle utilisée : une même semelle avec la même structure et le même fart sur deux skis différents ne conduira pas forcément aux mêmes résultats en termes de glisse. Cela est notamment dû à la répartition des charges le long du ski (cambrure) et à la création éventuelle de points de contact entre la semelle de ski et la neige.

Optimiser la microstructure et la composition de la semelle de ski peut considérablement améliorer les propriétés de glisse d'un ski. Cependant, du fait du secteur très concurrentiel d'une part entre les constructeurs de ski et d'autre part entre les fédérations de chaque pays, les connaissances sur la composition et la topographie des semelles optimales pour chaque condition environnementale circulent très peu. La préparation de la semelle de ski (structuration et fartage) relève plus d'un art que d'une science avec majoritairement des tests empiriques de glisse des skis juste avant la course. L'objectif de cette partie est de caractériser quantitativement l'effet des différents procédés pour optimiser la glisse d'un ski dans certaines conditions.

Comme précédemment signalé, ce sont dans les conditions de neige mouillée avec des teneurs en eau liquide élevées et à des températures proches de 0 °C, qu'il est difficile de se passer des farts fluorés. Ce sont donc des semelles, des structures et des farts adaptés à ce type de neige qui seront étudiés. Ainsi, plusieurs semelles, structures et farts performants en neige mouillée seront étudiés en se concentrant notamment sur la morphologie et la composition de la semelle, mais aussi sur le processus de structuration et enfin sur la distribution du fart à la surface de la semelle.

2.1. Semelles

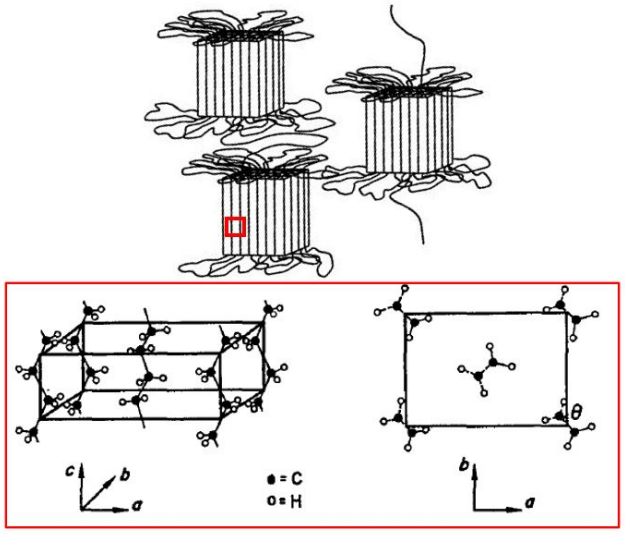
Une semelle de ski est fabriquée à partir de polyéthylène en plusieurs étapes : synthèse et polymérisation du polyéthylène, frittage des poudres, puis post-traitement (comme le flammage pour améliorer l'adhérence) et enfin la construction du ski [1]. Les semelles sont ensuite structurées et fartées pour s'adapter au mieux aux conditions de neige.

2.1.1. Matériaux

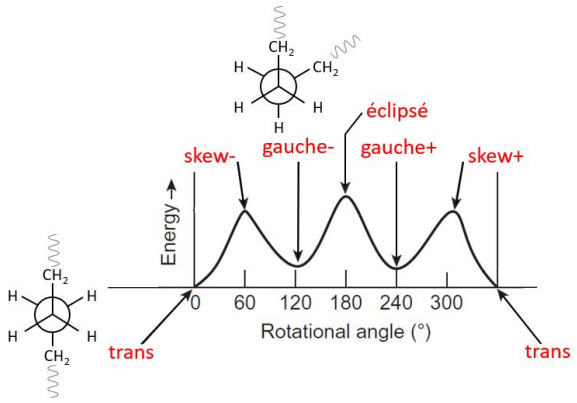
2.1.1.1. Polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE)

Les semelles de ski sont composées de polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE), soit une masse molaire supérieure à 1.10^6 g.mol^{-1}[1, 2]. Ce polymère est obtenu à partir de la molécule d'éthylène (gaz) par le mécanisme de polymérisation Ziegler-Natta (catalyseur organométallique) qui permet d'obtenir des chaînes linéaires [3]. Ces catalyseurs sont choisis pour être particulièrement actifs lors de la synthèse du polyéthylène afin de créer de très longues chaînes.

L'UHMW PE est un polymère semi-cristallin dans lequel une structure cristalline-amorphe se forme [1, 4-8]. Ses propriétés dépendent fortement de son degré de cristallisation [8]. Des investigations ont montré qu'un simple modèle à deux phases n'est pas suffisant pour décrire le système [4]. Des régions de transition peuvent apparaître entre les régions cristallisées et amorphes [4]. Un modèle plus complet à trois phases avec une phase cristalline (orthorhombique), une phase amorphe (isotrope) et une interphase (anisotrope désordonnée), a été confirmé par Raman, SAXS et RMN (Figure 2.1a) [1, 4, 9-13].



(a) Schéma structural des cristallites et de l'interphase dans le polyéthylène, tiré de [10, 14]



(b) Différentes conformations du polyéthylène en représentation de Newman, tiré de [15]

FIGURE 2.1 – Structure du polyéthylène semi-cristallin

Le polyéthylène cristallise donc selon une phase orthorhombique, la cellule élémentaire contenant deux chaînes dont l'axe principal est parallèle à l'axe c de la maille et 4 CH_2 (Figure 2.1a) [14, 16]. Les cristallites forment des lamelles de longueur et d'épaisseur 10-50 nm [5]. Les chaînes présentent une structure où les atomes de carbone sont les plus éloignés des uns des autres : c'est la conformation *trans* et donc la structure la plus stable (*all-trans*) qui correspond au minimum d'énergie libre (Figure 2.1b) [15]. Elle correspond à une architecture en zig-zag plan. Pour rappel, la conformation

d'une macromolécule spécifie l'arrangement spatial des différents atomes qui pourrait apparaître par rotation autour des liaisons chimiques simples [15]. Dans l'interphase, les chaînes sont aussi en conformation *all-trans* mais sans présenter d'ordre latéral orthorhombique [4]. Cette interphase est préférentiellement localisée aux limites des grains cristallins et est associée à des chaînes formant des boucles et des segments enchevêtrés [10, 17].

À la fin de la polymérisation, des particules sphériques de 50 à 250 μm de diamètre sont obtenues. Ce polymère est très visqueux, même fondu, et est donc mis en forme par frittage des poudres à haute température et haute pression (180-230 °C, 30-250 bar pendant 12 h) [1, 3]. Il est fabriqué sous forme de rouleau de 1-2 mm d'épaisseur. Ses propriétés peuvent être modifiées par la construction du ski puisque la plupart des marques utilisent un procédé sous pression à chaud pour coller la semelle au ski. Pour limiter la modification de la morphologie et de la composition, la semelle de ski est meulée de plusieurs dixièmes de millimètres.

2.1.1.2. Additifs

Lors de la fabrication de la semelle, des additifs réducteurs de friction peuvent être ajoutés, tels que du noir de carbone, du PTFE, des paraffines ou des sels métalliques (zéolite,...) [6, 18, 19]. Leur quantité dans la semelle est contrôlée par la proportion du mélange qui sera fritté pour fabriquer la semelle mais aussi par la taille des granules et la dispersion de l'additif. Le carbone est un additif qui est très couramment utilisé, c'est notamment le cas de toutes les semelles noires (le polyéthylène étant transparent). Le carbone contribue à augmenter la dureté et les propriétés tribologiques du polyéthylène [20]. La présence de réducteurs de friction est particulièrement importante sur neige froide alors que sur neige mouillée la glisse optimale est obtenue avec la matière la plus hydrophobe, soit le polyéthylène.

2.1.2. Caractérisations des semelles pour neige mouillée

Les deux semelles étudiées, issues de deux marques différentes que nous nommerons A et B, sont des semelles utilisées sur neige mouillée en compétition. La semelle A est adaptée aux conditions mouillées alors que la semelle B est plutôt polyvalente, elle est notamment choisie sur des neiges mouillées mais pas à saturation (présence d'eau uniquement au passage du ski). Elles sont toutes les deux composées d'UHMW PE mais leur différence réside dans la présence d'additif : seule la semelle B contient du noir de carbone. Ainsi, la semelle A est transparente alors que la semelle B est noire (Figure 2.2).

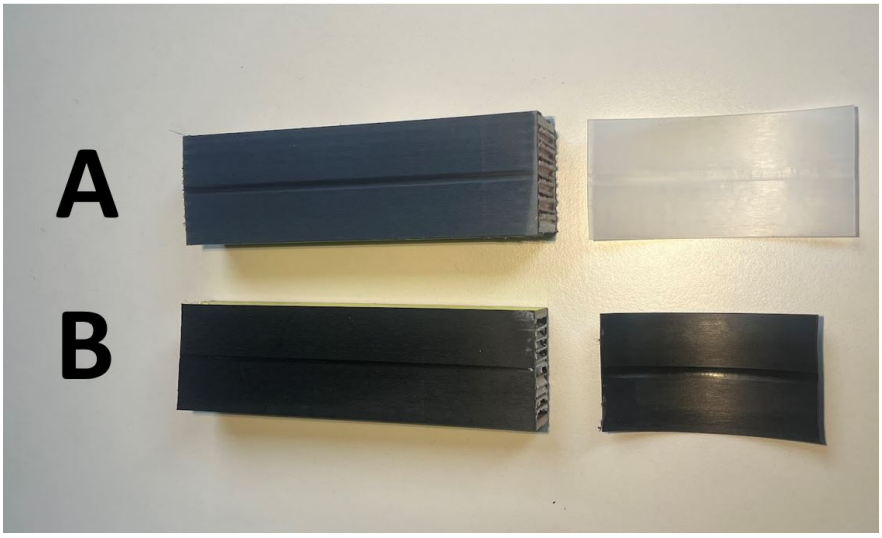
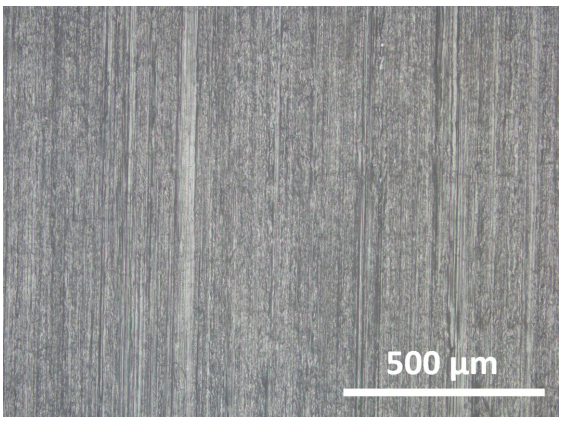


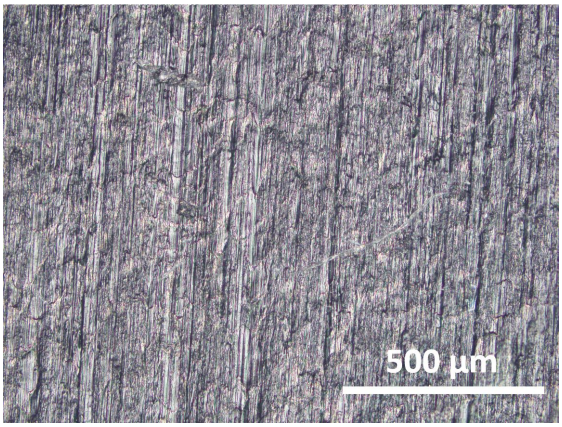
Figure 2.2 – Photo des semelles A et B montées sur leur ski respectif (à gauche) et seules (à droite)

Pour comprendre physiquement la différence entre les deux semelles, il est raisonnable de s'interroger sur la répartition du noir de carbone dans la semelle et de l'intérêt qu'il apporte. Les semelles ont été caractérisées au microscope optique et électronique, en tomographie X et au spectromètre Raman.

Au microscope optique, les deux semelles ne présentent pas le même aspect, celle contenant du noir de carbone semble être constituée de petits grains bien identifiés et séparés (Figure 2.3b) en comparaison de la semelle A, n'en contenant pas et qui semble beaucoup plus homogène (Figure 2.3a).



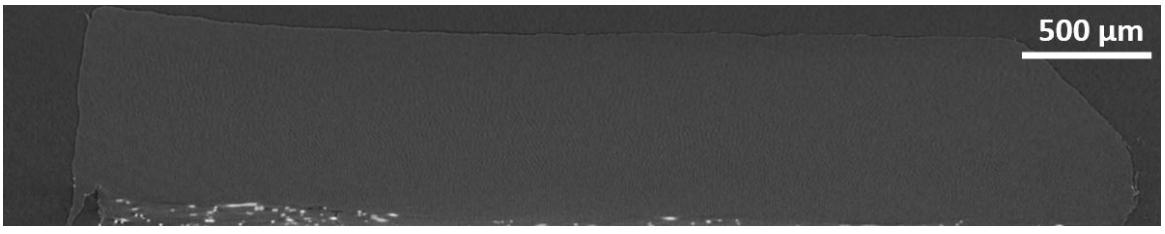
(a) Semelle A



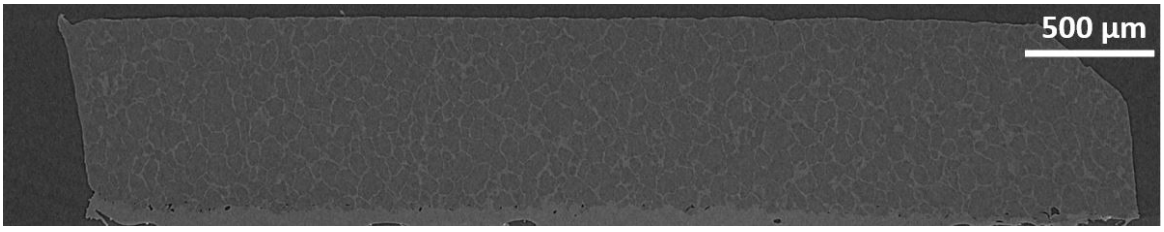
(b) Semelle B

FIGURE 2.3 – Microscopie optique des semelles

La tomographie X (détails de la technique en annexe A, section A.9) permet d'observer les semelles dans leur volume afin de confirmer la répartition en grains de la semelle B non seulement à la surface mais aussi en son cœur. Sur les images en tranches, les grains de la semelle B apparaissent, alors que la semelle A est uniforme (Figure 2.4). La différence de contraste entre les grains et les joints montre une différence de composition chimique.



(a) Semelle A (taille de voxel de 3,5 μm)

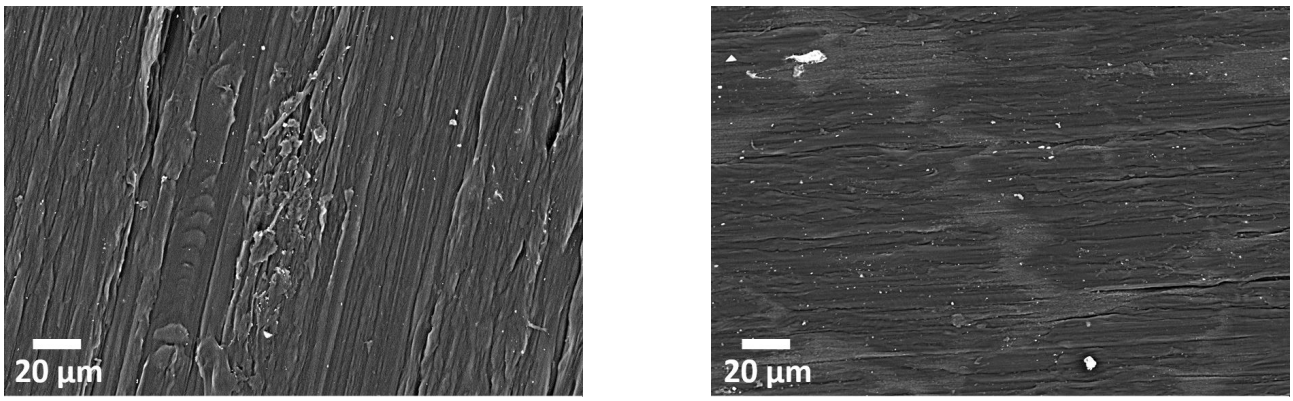


(b) Semelle B (taille de voxel de 3,7 μm)

FIGURE 2.4 – Tomographie X à 40 kV, image en tranche d'un échantillon 5x5 mm des deux semelles

Une observation au microscope électronique à balayage (détails de la technique en annexe A, section A.1) en électrons rétrodiffusés (BSD) met en évidence, pour la semelle B, la présence de grains

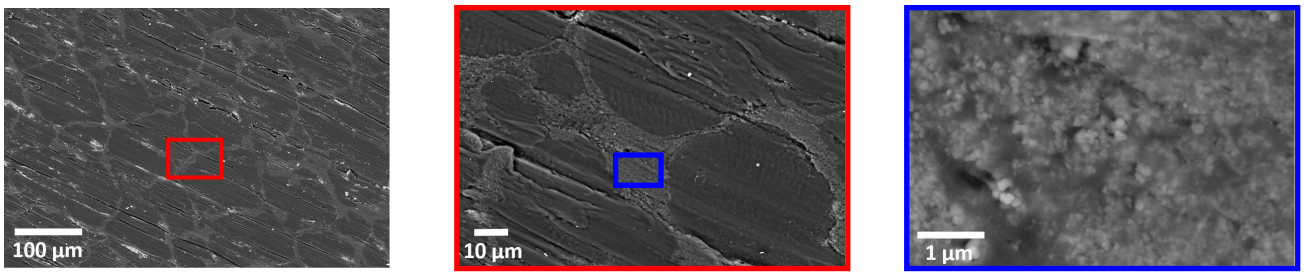
entourés d'un second matériau (Figure 2.5b). Des images similaires ont également été observées par Kuzmin, Carlsson et Tinnsten [21] et Puukilainen et al. [8]. La semelle A est ici encore uniforme. La différence de contraste met en évidence une différence de composition chimique, les électrons rétrodiffusés étant sensibles au contraste topographique et chimique. Cet arrangement n'est pas observé sur la semelle A d'aspect plutôt homogène (Figure 2.5a). Une analyse EDS (voir détails de la technique en annexe A, section A.1) a été réalisée sur les deux zones (grain et joint), aucune différence en termes de composition n'a été observée : seul l'élément carbone est présent.



(a) Semelle A (b) Semelle B

Figure 2.5 – Images MEB en électrons rétrodiffusés BSD des deux semelles

La séparation entre les grains est encore plus visible sur la semelle B fartée (Figure 2.6) avec un matériau assez poreux et granuleux entre les grains (Figure 2.6c). Ici encore, une analyse EDS confirme l'absence de différence sur les éléments chimiques présents.



(a) (b) (c)

Figure 2.6 – Images MEB en électrons rétrodiffusés BSD à différents grandissements de la semelle B fartée

L'information sur la nature chimique des deux matériaux présents dans la semelle B a été fournie par une mesure en spectrométrie Raman (détails de la technique en annexe A, section A.4). L'observation a permis d'identifier deux composantes, qui sont tracées en Figure 2.7.

Le spectre en rouge (Figure 2.7) correspond au polyéthylène. En effet, les bandes à 1062, 1130, 1170, 1295, 1415 et 1440-1460 cm^{-1} correspondent aux bandes principales du polyéthylène dont les fréquences de vibration ont été largement étudiées et attribuées dans la littérature [5, 8-14, 17, 22, 23]. Certaines raies du spectre peuvent être attribuées aux différentes phases (cristalline, amorphe et interphase) [1]. Cela est possible car la spectrométrie Raman est sensible à la conformation des chaînes polymères, notamment *trans* et *gauche* [4, 23]. L'attribution des différentes bandes ainsi que leurs modes de vibration sont présentés dans le Tableau 2.1.

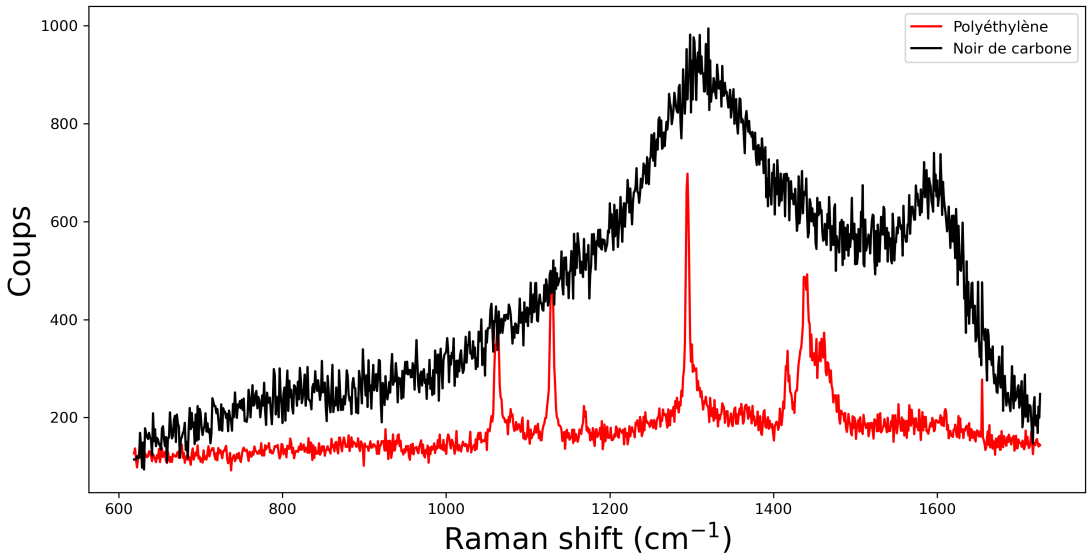


FIGURE 2.7 – Spectres Raman des deux composantes identifiées dans la semelle B

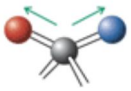
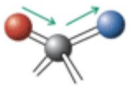
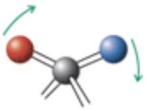
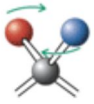
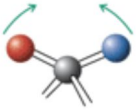
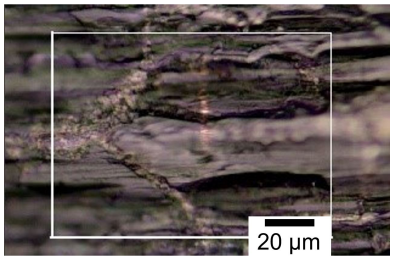
Raman shift (cm^{-1})	Mode	Phase
1062	C-C symmetric stretching 	cristalline
1130	C-C asymmetric stretching 	cristalline
1170	C-H_2 rocking 	cristalline + amorphe
1295	C-H_2 twisting 	cristalline
1303	C-H_2 twisting	amorphe
1415	C-H_2 bending 	cristalline
1440	C-H_2 bending	interphase
1460	C-H_2 bending	amorphe

TABLEAU 2.1 – Identification et attribution des bandes du spectre Raman du polyéthylène (schémas tirés de [24])

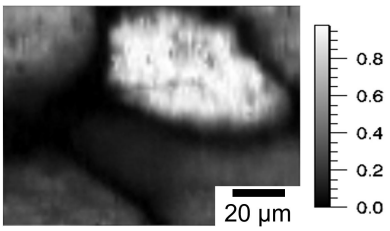
Les raies à 1062 et 1130 cm^{-1} correspondent aux fréquences vibratoires du squelette carboné du polyéthylène. Ce sont respectivement l'élongation (*stretching*) asymétrique et symétrique des liaisons C-C. Elles sont attribuées à la phase cristalline (de conformation *trans*). La raie à 1170 cm^{-1} correspond à la déformation asymétrique angulaire dans le plan (*rocking*) des groupes méthylènes C-H_2. La raie à 1295 cm^{-1} est attribuée à la déformation angulaire symétrique hors du plan (*twisting*) des C-H_2. Cette bande est souvent décomposée en deux bandes avec une bande très étroite à 1295 cm^{-1} associée à la phase cristalline et une bande plus large à 1303 cm^{-1} (épaulement) associée à la phase amorphe (conformation *gauche*). Les raies entre 1400 et 1460 cm^{-1} sont attribuées à la déformation angulaire dans le plan (*bending*) des C-H_2 : celle à 1415 cm^{-1} pour la phase cristalline (orthorhombique), celle à 1440 cm^{-1} pour l'interphase (amorphe *trans*) et celle à 1460 cm^{-1} pour la phase amorphe.

La courbe en noire (Figure 2.7) est associée au carbone, les deux larges bandes dont les maximums sont à 1310 et 1600 cm^{-1} sont typiques d'un noir de carbone. Le pic à 1600 cm^{-1} est généralement attribué à l'élongation de la liaison C-C dans l'axe longitudinal de symétrie du graphite (*G peak*) et celui à 1310 cm^{-1} (*D peak*) traduit la présence de défauts dans le plan (défauts ponctuels, faibles tailles de grains dans le plan typiquement inférieures ici à quelques nanomètres) même si son interprétation est toujours discutée [20, 25].

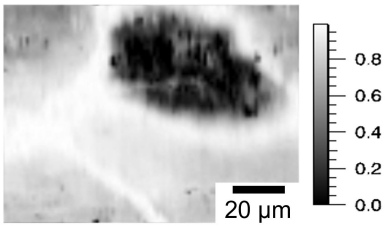
Ensuite, une cartographie de 80x80 μm a été réalisée : un spectre est acquis à chaque pixel (1x1 μm) de l'image (Figure 2.8a). Une combinaison linéaire des deux spectres du polyéthylène et du noir de carbone, permet d'obtenir les images de répartition des deux matériaux. Chaque spectre (en chaque point) est considéré comme une combinaison linéaire des spectres donnés dans la Figure 2.7. Afin de faciliter la lecture des images, les spectres ont tous été normalisés à une intensité intégrée égale à 1 : 0 étant l'absence de la phase et 1 la phase pure. La Figure 2.8b représente la présence de polyéthylène et la Figure 2.8c celle du noir de carbone. Il apparaît que les grains sont des granules de polyéthylène qui sont séparés par du noir de carbone. Cette distribution avait déjà été observée par Fischer, Wallner et Pieber [18] sur les semelles de ski obtenues par frittage.



(a) Microscopie optique et sélection de la zone d'analyse



(b) Cartographie Raman de la composante polyéthylène



(c) Cartographie Raman de la composante noir de carbone

Figure 2.8 – Cartographie Raman de la semelle B : analyse à deux composantes

Les semelles de ski sont composées de polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE) et peuvent contenir des additifs comme du noir de carbone connu comme réducteur de friction. Les différentes observations réalisées sur la semelle noire (donc contenant du noir de carbone) montrent une morphologie où le noir de carbone n'est pas réparti homogènement dans la semelle et enrobe les granules transparents de polyéthylène.

2.2. Topographie de surface

L'état de surface, et notamment la microrugosité de la semelle, a une forte influence sur la friction. Les structurations apportées aux semelles de ski augmentent leur caractère hydrophobe (effet de la rugosité sur la mouillabilité : modèle de Wenzel, voir en annexe A, section A.7) et permettent, selon leur géométrie, de générer, d'entretenir ou d'évacuer le film d'eau liquide existant entre la semelle et la neige [19, 26-29]. En effet, les cavités peuvent soit avoir une portée hydrodynamique en friction mixte et hydrodynamique, soit servir de réservoir pour le lubrifiant en friction sèche [30]. Ces structures viennent également contribuer à l'aire de contact du ski sur la neige et la répartition de la charge [31, 32].

Dans cette partie, le procédé de structuration des semelles de ski de fond sera décrit. Il s'agit d'un procédé d'usinage par abrasion avec une meule préalablement gravée avec des motifs particuliers. Dans un second temps, quelques paramètres du procédé comme la nature de la meule d'abrasifs ou la géométrie des diamants seront étudiés et leur impact sur la structure sera mis en évidence grâce à des mesures en profilométrie optique (détails de la technique en annexe A, section A.6). Les structures sont décrites par des paramètres de rugosité calculés sur l'ensemble de la surface analysée comme décrit en annexe A, section A.6. Ces mesures ont été réalisées sur des plaques de PMMA, un polymère thermodurcissable possédant de bonnes propriétés de coupe, permettant d'observer l'impact des différentes meules ou des différents diamants sur la structure de la semelle en s'affranchissant des défauts de coupe. Enfin, les structures étudiées seront présentées sur les deux semelles de ski. L'effet du fartage sur la structure sera également étudié.

2.2.1. Structureuse

Les structures à la surface des semelles de ski sont obtenues avec un procédé d'usinage par abrasion : les motifs sont obtenues par enlèvement de matière. L'enlèvement de matière est assuré à l'échelle micrométrique ou submicrométrique par des grains abrasifs de taille, de forme et d'orientation variables [33]. Les structureuses opèrent par rectification (*grinding*) afin de conférer à la semelle une forme géométrique précise et une faible rugosité par un contrôle précis des mouvements de la meule et du ski. L'enlèvement de matière est contrôlé par le glissement des grains d'abrasif d'une meule contre la semelle [33].

Une structureuse est constituée d'une meule d'abrasif préalablement gravée pour créer un motif (ensemble de pics et de vallées). Le ski passe sur cette meule en rotation qui vient abraser la surface de telle sorte à obtenir la même structure que sur la meule (en négatif : les vallées de la meule deviennent les pics de la semelle et inversement), plus ou moins agrandie ou rétrécie en fonction du développement souhaité (différence de vitesse entre la rotation de la meule et l'avancement du ski). Il y a, en pratique, une double rugosité : celle régulière imprimée par le motif et celle plus aléatoire imprimée par la rugosité formée par les grains individuels de la meule.

Les structures dépendent de la meule et du diamant utilisés. En effet, il existe différentes meules de composition différente (nature de l'abrasif, nature du liant, proportion abrasif / liant) qui font qu'une meule abrase, coupe et pénètre différemment la semelle qu'une autre meule. Pour les diamants, il en existe de différentes géométries et tailles : nombre de pointes, espacement entre les pointes. Cela a également un impact fort sur la structure finale de la semelle [7].

2.2.1.1. Procédé de structuration des semelles

La structureuse utilisée pour ces observations est celle de la Fédération Française de Ski (FFS) : modèle World Cup Evo 140 (Svecom Ski, Italie), présentée en Figure 2.9. Il s'agit d'une structureuse numérique pouvant être contrôlée par logiciel, Nexus Automation. Cela permet de réaliser des struc-

tures complexes en jouant sur les différents paramètres de la machine et en affichant instantanément le résultat qui sera obtenu sur la semelle.

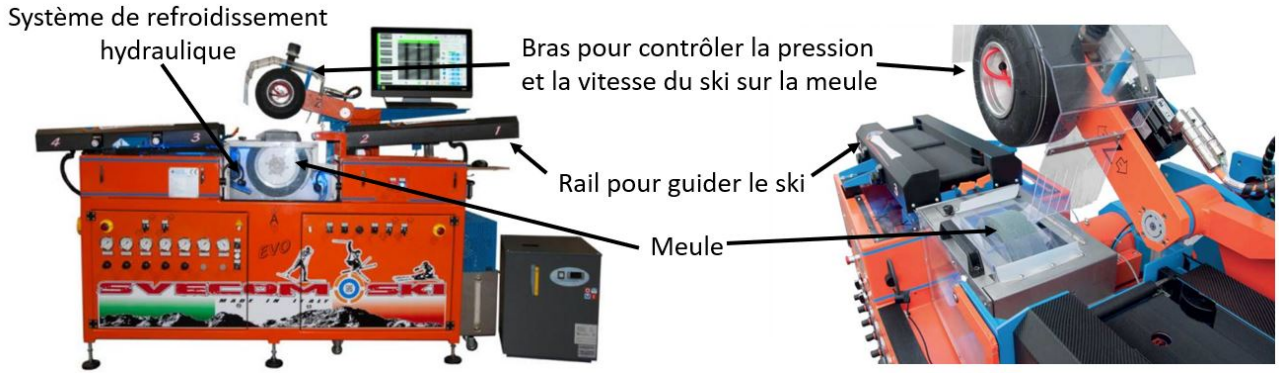


FIGURE 2.9 – Structureuse World Cup Evo 140, Svecom Ski [34]

Le principe de la structureuse est le suivant : le ski passe sur une meule d'abrasif en rotation avec une certaine vitesse et une certaine pression. La meule est constituée d'un abrasif (alumine, carbure de silicium), d'un liant (résine) et d'une certaine porosité. Sa surface a été préalablement gravée par un diamant de telle sorte à former des motifs qui seront reproduits sur la semelle (en négatif : les vallées de la meule deviennent les pics de la semelle et inversement). Le diamant est constitué de plusieurs pointes diamantées parallélépipédiques (Figure 2.11) montées dans le sens de rotation de la meule (Figure 2.10). Ces motifs sont ensuite imprimés sur le ski par abrasion lorsqu'il passe sur la meule, les dimensions du motif dépendant bien évidemment de la vitesse relative entre la rotation de la meule et l'avancement du ski (développement). Par exemple, un développement infini correspond à une vitesse identique entre le ski et la meule : chaque point de la meule correspond à un point sur le ski : le motif a exactement la même taille sur la meule que sur le ski. Ce procédé permet de créer une structure sur la semelle de ski en moins d'une minute et à une précision de ± 1 μm en profondeur [34].

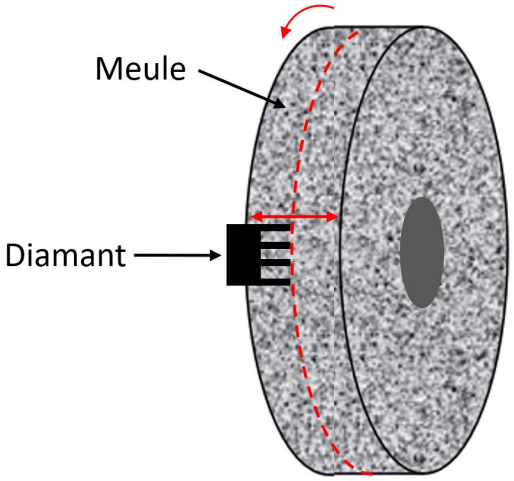


FIGURE 2.10 – Mode de fonctionnement de l'usinage de la meule

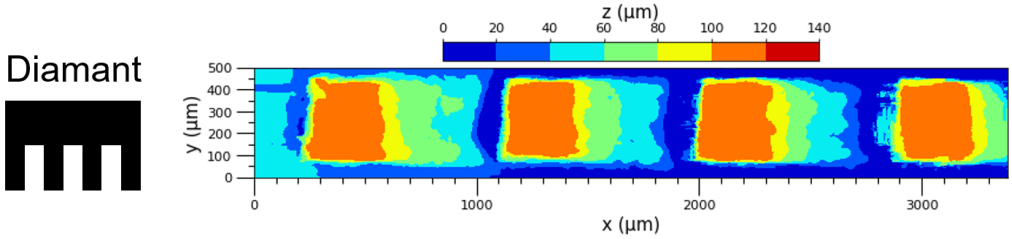
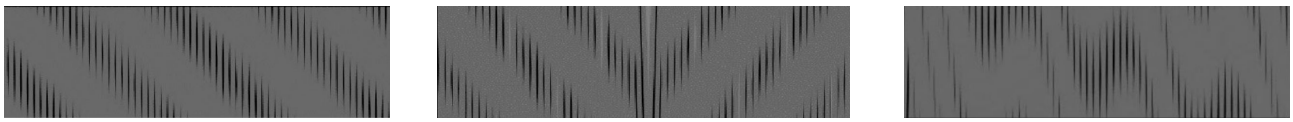


FIGURE 2.11 – Schéma et image profilométrique d'un diamant à 4 pointes

Le mode de travail de la structureuse ne permet d'obtenir que deux formes : des lignes ou des losanges. Les lignes présentent toujours un léger angle par rapport à l'axe du ski correspondant au pas du diamant (déplacement par tour de meule) lors de l'usinage de la meule. Le diamant peut

également rentrer et sortir de la meule pour créer des lignes discontinues. Plusieurs passes de diamantage peuvent se superposer pour créer des motifs plus complexes. C'est notamment le cas pour créer des losanges où le diamant parcourt un aller-retour sur la meule avec un angle important (pas du diamant élevé). Il est également possible de réaliser plusieurs motifs sur la largeur ou la longueur de la semelle.

Ainsi, en jouant sur les différents paramètres de l'usinage de la meule par le diamant (largeur du diamant, nombre de pointes du diamant, pas du diamant, vitesse de la meule, nombre de passes) ou du ski par la meule (vitesse de la meule, vitesse du ski, pression sur le ski), il est possible de réaliser une grande variété de motifs (comme en Figure 2.12) adaptés à chaque condition de neige.



(a) (b) (c)

FIGURE 2.12 – Exemples de structures : les zones noires représentent les sillons des structures et les zones grises représentent le plan de la semelle, la largeur des images correspond à la largeur d'un ski de fond (47 mm)

2.2.1.2. Impact de la meule sur la structure finale

Les meules sont généralement constituées de grains d'abrasif, d'une certaine granulométrie, agglomérés par un liant puis cuit longuement sous pression (vitrification). La composition du liant (résine) présente des espèces qui dégazent à haute température, créant ainsi la porosité de la meule. Les matériaux abrasifs sont des composés cristallins présentant une température de fusion élevée (>2000 °C), une très grande rigidité élastique (module de Young E>400 GPa) et une très grande dureté. Les abrasifs les plus conventionnels sont l'alumine (corindon) et le carbure de silicium [33]. L'abrasif a tendance à couper avec des défauts de surface (bavure, peluche …), le liant, quant à lui, réduit la coupe mais produit une coupe plus nette. Les principales variations qui influent sur la glisse sont la nature de l'abrasif, la taille des grains, la proportion de liant et la porosité.

Il existe une grande variété d'abrasifs à base d'alumine. Cette variété étant obtenue notamment par l'adjonction d'autres composés de type oxydes. Il n'existe que deux variétés de carbure de silicium dites «verte» et «noire». Trois meules ont été étudiées ici (Tableau 2.2). La meule KFB (corindon blanc) est en alumine (ou corindon) avec des grains relativement gros. Les fabricants conseillent de l'utiliser en neige mouillée à des températures intermédiaires ou chaudes [35]. Les préparateurs de ski l'utilisent également pour des conditions plus froides mais uniquement avec une neige de culture (particules de glace plus grosses et peu anguleuses). La meule KFR (corindon rose) est également en alumine mais avec un additif (oxyde de chrome), qui lui donne sa couleur. Il est conseillé par les constructeurs de l'utiliser pour les neiges avec une forte présence d'eau liquide [35]. Enfin la meule GM06 contient des grains de SiC (vert) très fins et une forte porosité. Elle est destinée par les

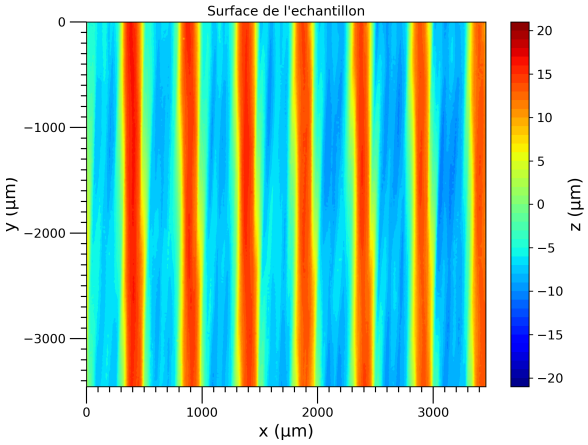


FIGURE 2.13 – Image profilométrique d'une structure linéaire sur PMMA

constructeurs à des structures sur neige froide [35].

Meule	KFB	KFR	GM06
Matériaux	Corindon blanc	Corindon rose	SiC vert

Tableau 2.2 – Matériaux des différentes meules étudiées

Des structures linéaires réalisées avec différents pas et différentes profondeurs ont été étudiées sur PMMA. Un exemple de cette structure est présentée en Figure 2.13, la profondeur et la distance entre les sillons variant en fonction des conditions d'usinage (pas et profondeur). Le diamant 603PP reproduit la structure demandée par le préparateur plus fidèlement que le diamant 403PG (voir section suivante), l'effet des différentes meules sera donc étudié avec le diamant 603PP.

Les analyses en profilométrie optique montrent que seule la rugosité arithmétique S_a (annexe A, section A.6) change significativement entre les meules KFB et GM06 : la rugosité de la meule GM06 est plus faible. La distance pic-sillon est plus proche de la consigne du préparateur pour la meule KFB dont l'écart relatif moyen à la consigne est de 7,75 %, contre 15,4 % pour la meule GM06. Ainsi, la meule KFB a un meilleur pouvoir de définition : elle respecte mieux la consigne.

2.2.1.3. Impact du diamant sur la structure finale

Ce qu'on appelle diamant est en réalité une barrette contenant plusieurs pointes diamantées (Figure 2.11 pour un diamant à 4 pointes). Ce sont ces pointes qui viennent graver la structure sur la meule (Tableau 2.3). Le diamant 603PP contient 6 pointes parallélépipédiques de 0,3x0,3 mm. Selon les constructeurs et les préparateurs de ski, c'est le plus universel et le meilleur sur neige mouillée [36]. Le diamant 403PG contient 4 pointes parallélépipédiques de 0,3x0,3 mm. La largeur de la barrette étant fixe, les pointes sont plus espacées que le 603PP. Les constructeurs et les préparateurs de ski estiment qu'il fonctionne bien en vieille neige froide et en neige artificielle froide [36].

Diamant	603PP	403PG
Géométrie	6 pointes de 0,3 mm espacées de 0,2 mm	4 pointes de 0,3 mm espacées de 0,5 mm

Tableau 2.3 – Géométrie des différents diamants étudiés

La précision (respect de la consigne sur la profondeur et la distance pic-sillon) de la meule KFB étant meilleure que la GM06, on étudiera les diamants sur celle-ci, afin de s'affranchir le plus possible des défauts de la meule. Quelques indicateurs de rugosité des structures obtenues avec les deux diamants sont présentés dans le Tableau 2.4. La rugosité S_a est moins importante avec le diamant 403PP qu'avec le diamant 603PP, signifiant que les sillons creusés par le 403PP sont moins profonds que ceux creusés par le 603PP. Le kurtosis S_{ku} (annexe A, section A.6) évolue assez peu en fonction du diamant utilisé, le profil tracé dans la meule reste identique (profil en créneaux, avec une distribution des hauteurs bimodale). La moyenne quadratique du gradient de surface S_{dq} (annexe A, section A.6) est plus élevée avec le diamant 603PP qu'avec le diamant 403PP. Cela signifie que la structure est plus fine avec le diamant 603PP.

Conditions	S_a		S_{ku}		S_{dq}	
	403PG	603PP	403PG	603PP	403PG	603PP
Pas=0,5 mm, profondeur=10 μm	2,8	2,9	1,6	1,8	0,039	0,04
Pas=0,5 mm, profondeur=25 μm	6,1	7,6	1,5	1,4	0,076	0,091

Tableau 2.4 – Comparaison des valeurs de S_a, S_{ku} et S_{dq} obtenues avec la meule KFB et des diamants 403PG et 603PP pour différentes conditions

Ainsi, le diamant 603PP permet d'obtenir des sillons mieux définis et dont la taille est plus proche de la consigne. Le diamant 403PP possède une amplitude de sillon plus faible et sa structure en créneaux est moins bien définie.

2.2.1.4. Précision et écart à la consigne de la structureuse

Pour savoir si le motif gravé sur la meule est bien conforme aux consignes, on peut contrôler la valeur de S_{sm}, qui correspond à la distance entre les sillons (pas du diamant), et la hauteur moyenne pic-sillon, qui correspond à la profondeur d'enfoncement du diamant. Le calcul de l'écart relatif entre la valeur de consigne et la valeur mesurée à partir des données de profilométrie permet de différencier les meules sur leur respect à la consigne choisie par le préparateur.

La Figure 2.14 représente l'écart relatif sur S_{sm} pour différentes meules associées à différents diamants observé sur PMMA. Plusieurs conditions de pas et de profondeur ont été testées. Plus le pas choisi est important, moins l'écart relatif est grand. Pour rappel, un diamant est théoriquement une pointe parallélépipédique de 0,3 mm de côté (sous-sous-section 2.2.1.3). Ainsi, des pas de 0,15 et 0,3 mm devraient conduire à des surfaces «lisses» : la meule est abrasée en tout point et donc sans motifs. L'écart important à la consigne avec ces paramètres s'explique alors par la rugosité intrinsèque de la meule et le rodage du diamant qui dès les premières passes devient légèrement pyramidal ou arrondi plutôt que parfaitement parallélépipédique. Pour les deux profondeurs d'enfoncement (pas = 0,5 mm, profondeur = 10 μm ou 25 μm), l'écart au pas attendu diminue avec l'augmentation de la profondeur d'enfoncement, jusqu'à être quasiment nul pour certains couples meule / diamant. Ici encore, cela peut s'expliquer par le rodage du diamant : lorsque la profondeur est faible seule la pointe du diamant pénètre dans la meule, donc la géométrie de l'extrême surface est particulièrement importante. Au contraire, lorsque la profondeur est plus importante, une plus grande partie du diamant pénètre dans la meule et l'impact de la forme du diamant est minimisée.

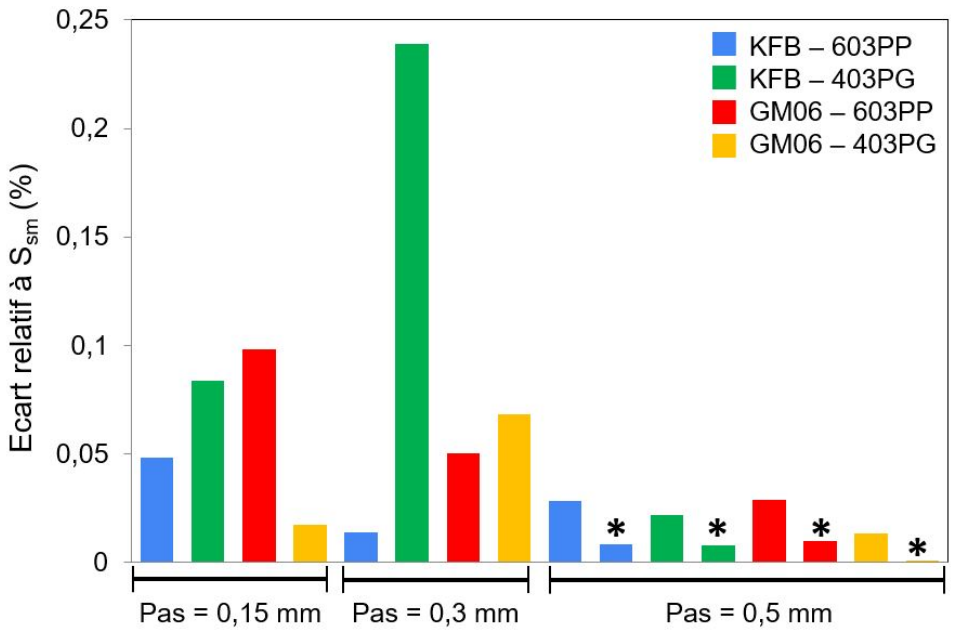


FIGURE 2.14 – Comparaison des écarts relatifs au pas choisi par le préparateur en fonction des valeurs mesurées au profilomètre (S_{sm}) pour les différents outils utilisés par la structureuse. La profondeur des sillons est fixée à 10 μm et 25 μm pour les données avec une *

Le second paramètre choisi par le préparateur est la profondeur des motifs. L'étude des écarts se fait de la même manière que celle de la distance entre les motifs (Figure 2.15). Les écarts relatifs

obtenus sont beaucoup plus élevés que ceux mesurant la distance au pas attendu. En effet, la profondeur et le pas diffèrent d'un ordre de grandeur. L'écart à la consigne augmente systématiquement avec l'augmentation de la profondeur. La meule KFB (gros grains), avec le diamant 603PP (6 pointes) sont les plus performants. Le diamant 403PG est moins précis que le 603PP. La meule GM06 (petits grains, pores) est moins précise que la meule KFB.

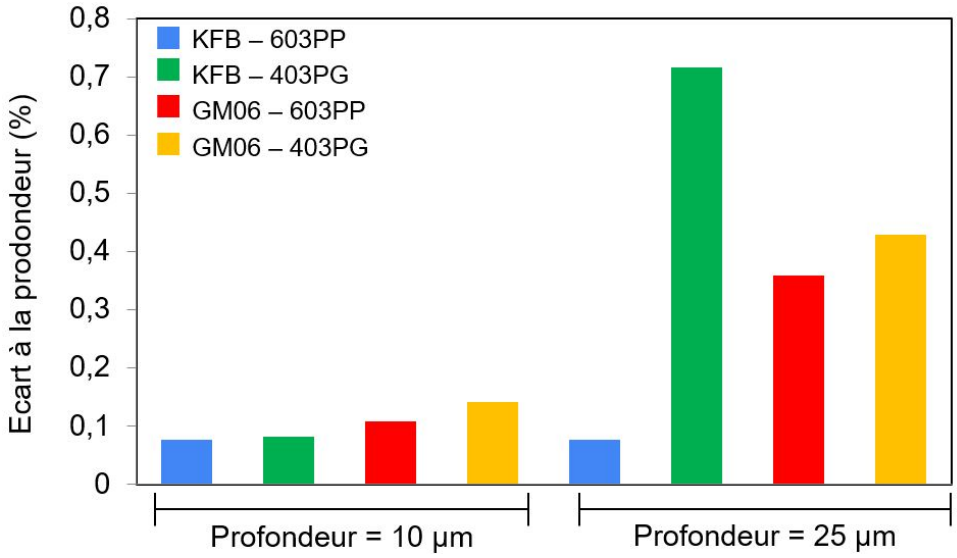


FIGURE 2.15 – Comparaison des écarts relatifs à la profondeur choisie par le préparateur en fonction des valeurs mesurées au profilomètre pour les différents outils utilisés par la structureuse

2.2.2. Choix des structures

2.2.2.1. Topographie et type de neige

La friction entre deux solides se fait à partir du contact entre les aspérités des deux surfaces [27]. Par conséquent, des différences dans la rugosité de la semelle de ski impactent les mécanismes hydrodynamiques, de capillarité et les pressions induites localisées lors de la friction et donc la glisse des skis. Cependant, il n'existe aucun consensus sur le choix optimal de la microstructure et de la composition en fonction des conditions environnementales. Il existe quasiment autant de structures que de neiges différentes afin de générer un film d'eau liquide optimal [26]. Chaque préparateur de ski (des fédérations ou des constructeurs) a également ses propres croyances et ils développent indépendamment leur structure [37]. Plusieurs théories existent dans la littérature sur l'optimum mais les conclusions sont parfois contradictoires.

Dans *The Engineering Approach to Winter Sports* [26], les auteurs considèrent que plus la pression dans le contact augmente, plus les aspérités viennent en contact et plus le frottement augmente. En conditions de neige mouillée où la friction est pilotée par des forces hydrodynamiques et capillaires, la surface du ski ne doit donc pas présenter d'aspérités saillantes qui viendraient en augmenter la pression localement et générer de l'eau liquide supplémentaire [26]. Au contraire, en conditions froides, la lubrification par le film d'eau liquide est essentielle. Il peut alors être plutôt intéressant d'avoir des microrugosités saillantes afin de favoriser la production du film d'eau liquide [26].

COLBECK [19] observe qu'en conditions froides (-2 °C) la rugosité conduit à une augmentation du coefficient de friction et en conclut qu'une surface plutôt lisse permet à l'eau de glisser. Proche de 0 °C, l'augmentation de la rugosité fait diminuer le coefficient de friction : une surface plus rugueuse permet de rompre les ponts capillaires entre le ski et la neige [38].

Kuzmin, Carlsson et Tinnsten [21] apportent une explication à ces observations contradictoires. Les surfaces lisses minimisent les ponts capillaires mais le ski n'a qu'un contact partiel avec la neige et il est intéressant de créer des sillons linéaires larges (1 mm) afin de diminuer le contact ski / neige et les forces capillaires (les sillons étant remplis d'air pendant le contact). Même si les aspérités facilitent la formation de ponts capillaires, les surfaces rugueuses présentent un volume disponible supérieur aux surfaces lisses pour évacuer le film d'eau liquide [38]. La structure du ski doit présenter des sillons dont les pics sont les plus lisses possible [21].

Mathia, Pawlus et Wieczorowski [30] proposent qu'en neige mouillée, les sillons doivent être capables d'évacuer l'eau rapidement pour conserver une bonne glisse. La résistance visqueuse peut être réduite en augmentant le nombre et la profondeur des sillons, puisque la distance entre le ski et la neige est augmentée.

Le modèle de Bäurle et al. [39] prédit que le film d'eau liquide est plus épais pour un ski moins rugueux. Cependant, cela conduit à une augmentation de l'aire de contact (film d'eau liquide plus épais) et donc du coefficient de friction. Il est donc intéressant de créer une surface avec peu de point de contact mais orienté dans la direction de la glisse afin de ne pas trop augmenter l'aire de contact tout en maintenant un film d'eau liquide suffisamment épais. En revanche, si l'aire de contact (micro-contacts) est trop faible, le ski va labourer et déformer la neige, ce qui va augmenter le frottement [32]. Par exemple, lorsque la neige est molle, les structures doivent minimiser la pression sous le ski pour limiter la compaction et le labourage [32].

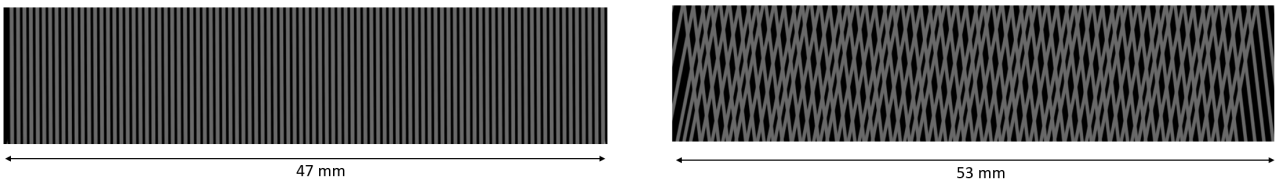
La direction selon laquelle les motifs sont orientés par rapport à la glisse a donc une importance. Une structure avec des motifs longitudinaux (dans le sens de la glisse) est plus efficace pour l'évacuation de l'eau et donc est particulièrement utile proche de 0 °C où l'épaisseur du film d'eau liquide peut être importante. Des motifs plus transversaux (perpendiculaires à la glisse) ou aléatoires conduisent généralement à une augmentation de l'épaisseur du film d'eau liquide [19, 28].

2.2.2.2. Structure en neige mouillée

En neige mouillée, lorsque le film d'eau liquide est trop épais pour être retenu dans la rugosité de la semelle, ce dernier est évacué loin de l'interface. Les structures en neige mouillée sont généralement structurées avec des motifs en forme de V, en diagonale ou avec des sillons linéaires afin de créer des circuits d'évacuation d'eau liquide et diminuer les forces capillaires [28].

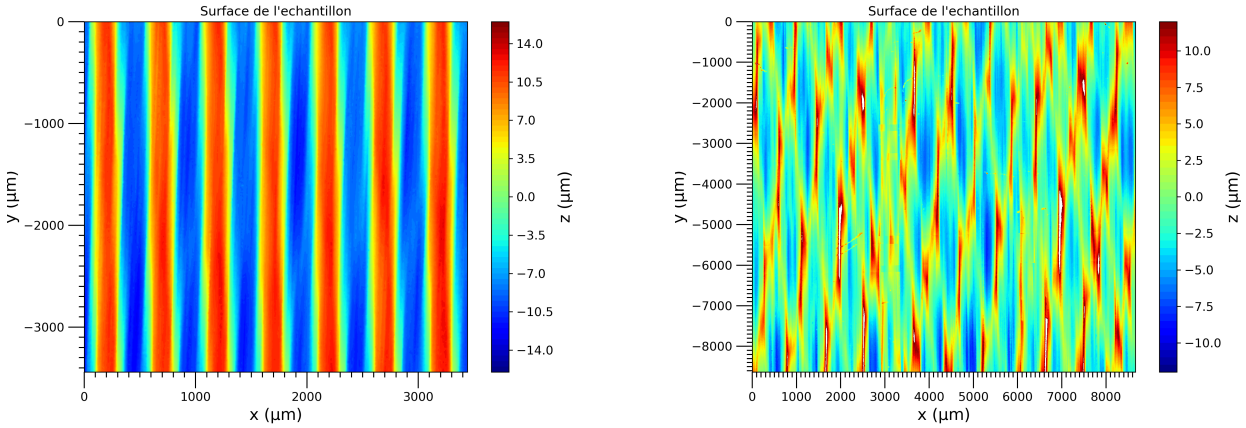
Les deux structures qui seront étudiées sont obtenues avec la meule KFR et le diamant 603PP car cette combinaison est généralement utilisée en neige mouillée. La première structure est très simple : il s'agit de sillons linéaires quasiment parallèles à la glisse, d'espacement 0,5 mm et de profondeur 20 μm (Figure 2.16a). Il faut se rappeler qu'une structure linéaire est en réalité une structure à sillons parallèles mais qui forment un léger angle avec la glisse du fait du pas du diamant. Cette structure est plutôt universelle mais fonctionne assez bien sur une neige mouillée lorsque les sillons sont assez larges. La seconde structure étudiée forme des losanges. Elle est formée de sillons ayant un angle important par rapport à la semelle (pas élevé) et est réalisée via deux passes de diamantage (aller-retour). Cela permet de créer des losanges (Figure 2.16b). On obtient ainsi des petites cavités de deux tailles différentes et de profondeur de 25 μm. Cette structure est particulièrement utilisée dans les cas de neige mouillée.

Les structures ont été observées au profilomètre optique tout d'abord sur PMMA (Figure 2.17). La structure linéaire présente des sillons espacés de 400 μm et d'une profondeur moyenne de 14 μm, en-deçà de la consigne. C'est ce qui avait déjà été observé dans les sections précédentes : la profondeur des sillons est toujours inférieure à la consigne. La structure en losanges présente bien des losanges de différentes tailles, les plus grands mesurent 400 μm de largeur. Ils sont bien moins profonds qu'attendu avec une profondeur maximale de 10 μm.



(a) Structure linéaire (b) Structure en losanges

FIGURE 2.16 – Schéma de consigne de la structureuse pour les structures

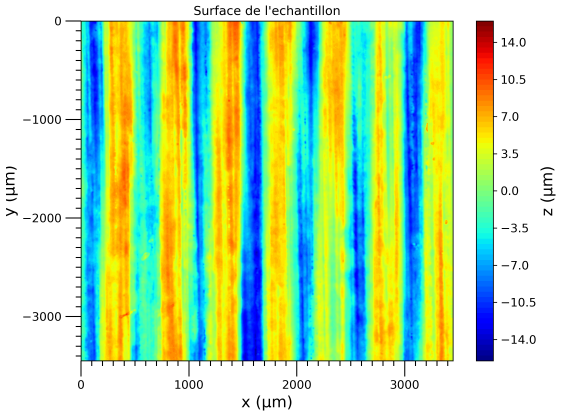


(a) Structure linéaire (b) Structure en losanges

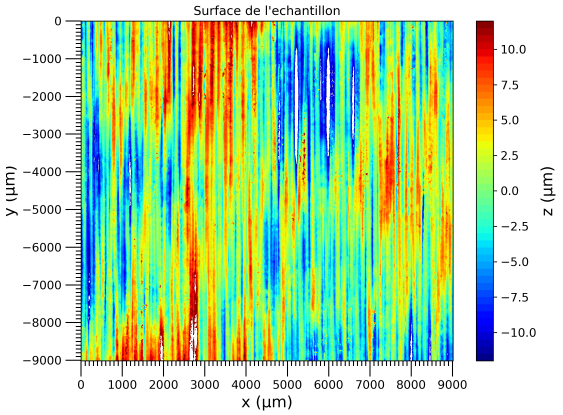
FIGURE 2.17 – Images en profilométrie des structures étudiées observées sur PMMA

Les structures ont ensuite été observées sur les semelles de ski (Figure 2.18) : la semelle A sans additif et la semelle B avec du noir de carbone. Les structures linéaires ressortent plus nettes sur la semelle A avec des motifs plus fins. La semelle B possède une rugosité arithmétique (S_a), une largeur moyenne d'éléments de profil (S_{sm}) et des pentes quadratiques moyennes (S_{dq}) plus faibles que la semelle A. La présence de noir de carbone entraîne bien une différence de coupe. La semelle B semble granuleuse : des formes de grains d'UHMW PE se distinguent. Cela vient du fait que la semelle B contient des grains qui peuvent s'arracher lors du passage sur la meule. L'écart à la consigne en terme de pas est plus élevé sur la semelle B que sur la semelle A : les sillons sont espacés de 396 μm pour la semelle A et 360 μm pour la semelle B.

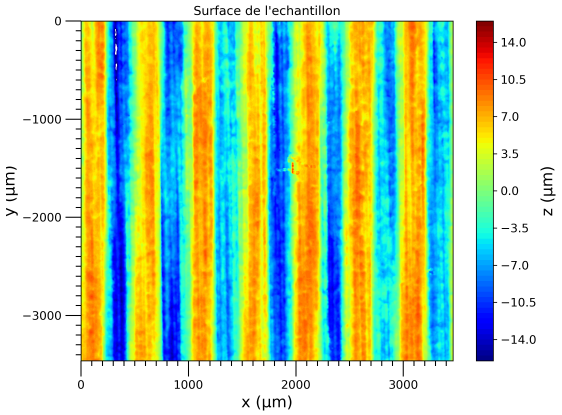
Pour la structure en losange, le motif imprimé par la meule sur les semelles est très différent de celui qui apparaît sur la plaque de PMMA. On peut deviner les losanges sur la semelle B, contrairement à la semelle A. La largeur des éléments de rugosité pouvant correspondre aux losanges mesure 130 μm de large et 10 μm de profondeur pour la semelle A et 173 μm de large et 15 μm de profondeur pour la B. La profondeur est dans les deux cas largement inférieure à la consigne. Cela pourrait s'expliquer par le fait que pour cette structure le développement est assez court : le ski avance très lentement par rapport à la vitesse de la meule et le motif imprimé sur le ski est beaucoup plus court que sur la meule. De ce fait, avec un développement court, le contact entre le ski et la meule n'est pas ponctuel et il peut y avoir du glissement. Cela conduit à la diminution de la profondeur des sillons.



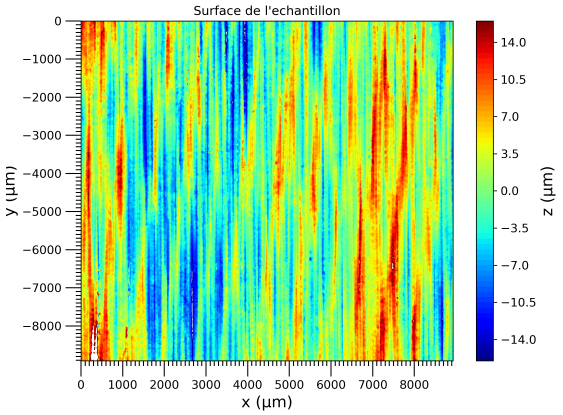
(a) Semelle A - Structure linéaire



(b) Semelle A - Structure en losanges



(c) Semelle B - Structure linéaire



(d) Semelle B - Structure en losanges

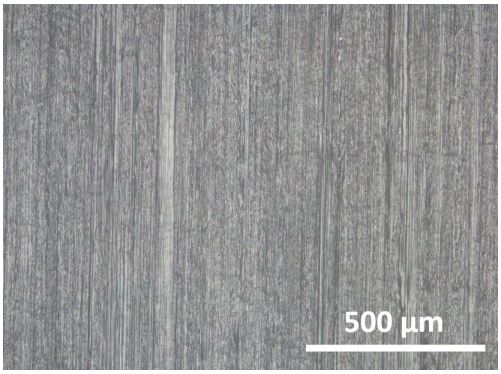
FIGURE 2.18 – Images en profilométrie des structures étudiées observées sur les deux semelles de ski

2.2.3. Effet du fartage sur la structure

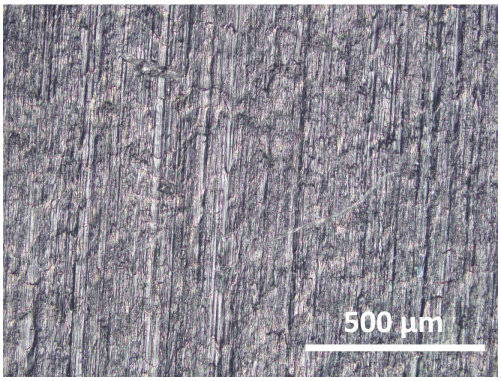
Les farts fluorés sont généralement appliqués à chaud car ils se trouvent sous forme de poudre qu'il faut faire fondre à la surface de la semelle. L'inconvénient est que cette application à chaud déforme la surface de la semelle lors du passage du fer. C'est ce qui est observé à la fois au microscope optique et au profilomètre optique. La Figure 2.19 montre les images de microscopie des semelles fartées. Il apparaît des micro-vaguelettes notamment sur la semelle B qui semble donc plus sensible à la température. D'après les préparateurs de ski de la FFS, ces vaguelettes sont favorables à la glisse dans des conditions mouillées et donc recherchées. En profilométrie (Figure 2.20), ces vaguelettes apparaissent comme des éléments plus hauts.

Afin de confirmer l'origine de ces changements, la semelle A a été chauffée au fer mais sans fart. Les images profilométriques de cette semelle et des semelles fartées sont présentées en Figure 2.20 et les paramètres de rugosité dans le Tableau 2.5. Les images sont assez similaires, signifiant que le paramètre prépondérant sur cette variation de rugosité est le passage du fer chaud plutôt que le fart lui-même. On remarque que les semelles chauffées et fartées présentent des largeurs des sillons S_{sm} plus faibles. La rugosité arithmétique (S_a) diminue lors du traitement (fart ou chauffage) de la semelle nue. Cet effet est moins marqué avec le fart. On peut supposer que le fart bouche les aspérités, notamment le fond des sillons. S_{ku} confirme cette hypothèse. Ce coefficient détermine si la structure est plutôt organisée en créneaux ou en pics. La structure, initialement en pics ($S_{ku} < 3$), tend à s'organiser en créneaux, avec $S_{ku} \to 3$ pour les structures fartées. S_{dq} augmentent également

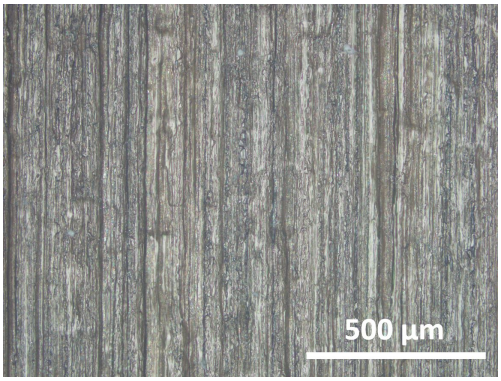
sous l'effet de la chaleur.



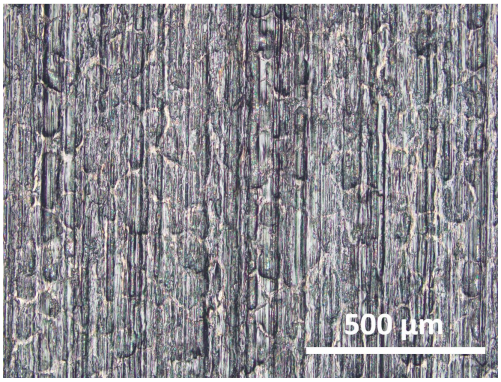
(a) Semelle A



(b) Semelle B

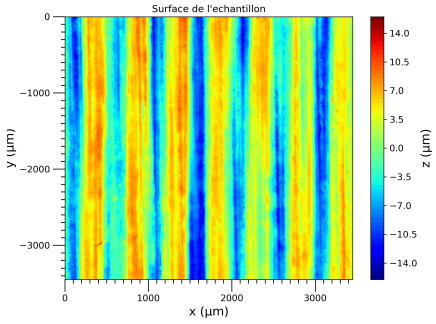


(c) Semelle A fartée

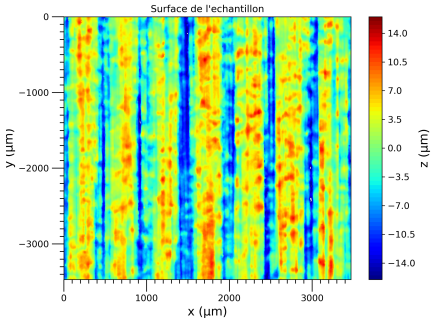


(d) Semelle B fartée

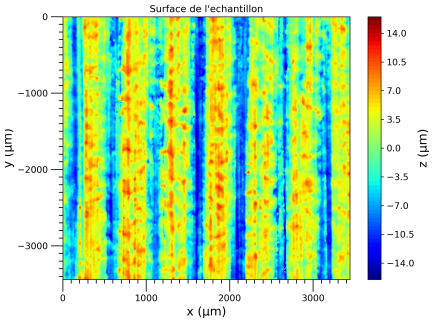
FIGURE 2.19 – Microscopie optique des semelles non-fartées et fartées



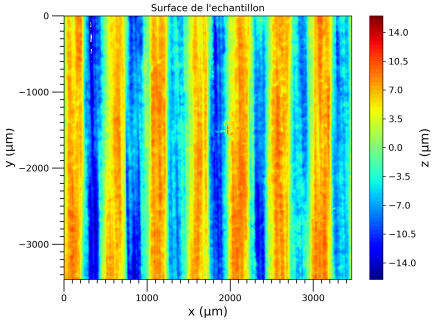
(a) Semelle A



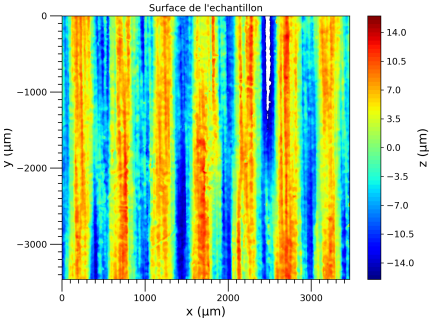
(b) Semelle A fartée



(c) Semelle A chauffée



(d) Semelle B



(e) Semelle B fartée

FIGURE 2.20 – Images en profilométrie des semelles structurées linéairement après différents traitement

Conditions	S_a (μm)	S_{ku}	S_{sm} (μm)	S_{dq}
Semelle A	4,87	1,94	396	0,088
Semelle A fartée	4,46	2,5	266	0,14
Semelle A chauffée	4,51	2,3	260	0,14
Semelle B	5,78	1,72	464	0,096
Semelle B fartée	5,53	2,19	360	0,14

TABLEAU 2.5 – Comparaison des valeurs de S_a, S_{ku}, S_{sm} et S_{dq} des semelles (linéaire) nues, fartées et chauffées

La structuration des semelles de ski est une étape essentielle de la préparation des skis afin d'obtenir le régime de lubrification optimal en fonction des conditions de neige. Ces structures sont réalisées par abrasion grâce à une meule d'abrasif préalablement structurée par des diamants. Cela permet d'obtenir des sillons de différentes dimensions formant un macro-motif. Le choix de l'abrasif et du diamant a un fort impact sur la rugosité de la semelle notamment en termes d'espacement et de profondeur des sillons. Une variabilité est également induite par les semelles qui ne sont pas sensibles aux mêmes mécanismes de coupe. Enfin le fartage, réalisé après la structuration, vient également modifier la topographie de la semelle du fait de l'augmentation de la température pour faire fondre le fart.

2.3. Quantification et distribution du fart

2.3.1. Matériaux

Le choix des farts se fait en fonction de la température de la neige, de sa teneur en eau liquide, du type de grain et de l'évolution potentielle des conditions météorologiques [26]. Ainsi, ici encore, il existe des farts pour chaque combinaison de paramètres, avec des compositions allant de la simple paraffine (hydrocarbones) au fart à très forte teneur en perfluoroalkylés (PFASs) mais leurs formules exactes sont gardées secrètes par les producteurs [40]. Les farts fluorés sont à base d'alcanes semi-fluorés (SFAs) diblocs de type (CF_3-$(CF_2)_m$-$(CH_2)_n$-CH_3) noté F_nH_m de différentes longueurs de chaînes [41-43]. Des additifs, comme le carbone, le PTFE, le molybdène, des métaux colloïdaux sont ajoutés permettant d'augmenter la résistance à l'abrasion, l'hydrophobie ou de diminuer le coefficient de frottement [44-46]. Les farts sont disponibles sous forme de blocs, de poudres ou de liquides.

Afin de s'adapter à chaque condition de neige et des conditions météorologiques, quelques recommandations sont maintenant admises. Tout d'abord, la longueur de la chaîne carbonée détermine la dureté du fart alors que celle fluoroalkylée augmente l'hydrophobie du produit [47]. Ainsi, dans des conditions de neige froide et très dure, des hydrocarbones à longues chaînes sont idéaux [19]. KUZMIN et TINNSTEN [48] ont réalisé des mesures de dureté sur différentes semelles fartées et ont observé systématiquement une diminution de la dureté par rapport à une semelle nue. Dans des conditions de neige mouillée, la dureté du fart est un paramètre moins important mais l'hydrophobie de la semelle devient capitale. Des perfluoroalkylés à longues chaînes sont donc plutôt utilisés. Les perfluoroalkylés ne sont pas d'ailleurs exclusivement utilisés sur neige mouillée. Ils sont généralement de très bons réducteurs de friction sur neige froide et sèche. Cependant, des analyses thermiques (DSC) menées sur différents farts (fluorés, non fluorés, solides, liquides) et donc recommandés pour différentes conditions n'ont pas montré de différences notables, malgré différentes compositions [46]. ROGOWSKI et al. [49] n'ont pas observé de corrélation entre la longueur de la chaîne fluorée du fart et l'hydrophobie de la semelle.

2.3.2. Procédure de fartage

Une fois la semelle structurée, le fart est appliqué à sa surface par un technicien de la FFS (Jean Herody). Le fartage à chaud implique l'utilisation d'un fer spécifique permettant de fondre le fart solide (100 à 250 °C). Le ski est ensuite raclé et brossé afin de retirer l'excédent de fart. Il est supposé qu'une certaine quantité pénètre dans les espaces intergranulaires de la semelle et qu'une fine couche de fart reste sur la semelle dont les dimensions sont inférieures à la structure [37, 50]. D'autres auteurs affirment qu'il n'y a aucune porosité dans une semelle de ski fritée et qu'un processus de diffusion dans les parties amorphes de l'UHMW PE ne peut opérer seul [48, 51].

Le fart étudié est une poudre composée exclusivement d'un mélange de perfluoroalkylés principalement en C_{16}. Deux grammes par semelle sont fondus à la surface de la semelle à 180 °C. L'excès est retiré par brossage et l'opération est renouvelée deux fois. C'est une préparation commune dans les conditions de neige mouillée. Ce fart possède un coefficient de frottement très faible ($\mu \in [0,05; 0,2]$), et une forte hydrophobie ($\theta \approx 115°$) [52]

2.3.3. Contrôle des skis en compétition par la FIS

La Fédération Internationale de Ski (FIS) et l'Union Internationale de Biathlon (IBU) ont décidé d'interdire les farts fluorés des compétitions à partir de la saison 2023/2024. Ces farts donnent un avantage considérable lors d'une course notamment sur des neiges mouillées en raison de leur faible coefficient de friction. Il est donc nécessaire de tester chaque paire de ski avant et après la course afin de s'assurer qu'aucune fraude n'a été commise par aucun des concurrents. Le problème d'une caractérisation complète en laboratoire est que les techniques employées sont en général coûteuses et chronophages. Elles peuvent donc être difficilement mises en place sur les terrains lors des championnats.

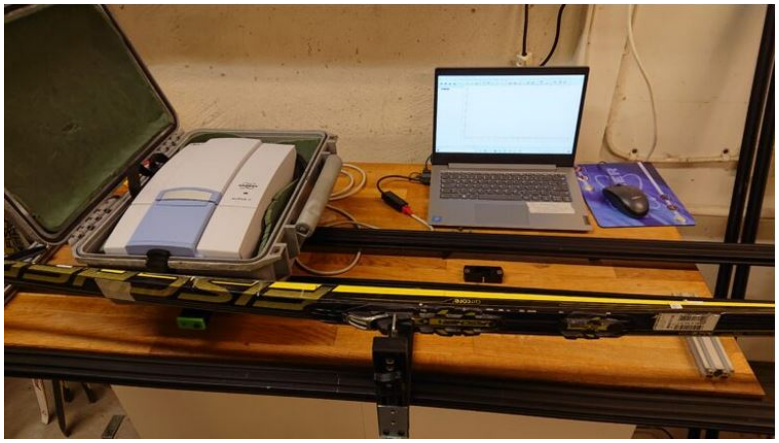


FIGURE 2.21 – Spectromètre Alpha II lors d'un contrôle d'un ski [53]

Un spectromètre infrarouge (FTIR, détails en annexe A, section A.4) développé par Brücker, le Alpha II (Figure 2.21), a permis de surpasser ces difficultés en permettant d'après Brücker « une analyse précise, rapide et dans des conditions parfois difficiles »[54]. Ce spectromètre utilise la méthode de réflectance diffuse (DRIFTS), présentée en annexe A, section A.4. Les spectres d'une semelle fartée et non fartée sont visibles en Figure 2.22. La seule zone d'intérêt dans ces spectres sont les deux grands pics à 1155 et 1208 cm^{-1} correspondant respectivement à l'élongation (*stretching*) symétrique et asymétrique de la liaison C-F_2 [55]. Ces deux pics sont présents uniquement sur la semelle fartée. La position des pics à 1475, 2860 et 2930 cm^{-1} présents sur tous les spectres correspond aux liaisons C-H_2 (élongation et déformation angulaire). Leurs formes atypiques pourraient provenir d'une

mauvaise correction du *background*. Le pic observé à 2300-2400 cm^{-1} provient ici encore à une mauvaise correction du *background* car il peut être associé aux vibrations d'élongation asymétrique de CO_2. En effet, le *background* est réalisé simplement en plaçant un miroir à la place de l'échantillon (procédure officielle de la FIS). Enfin, le signal observé entre 1600 et 2200 cm^{-1} sur la semelle A a l'allure d'interférences résultant probablement de la transparence de cette semelle à la différence de la semelle B.

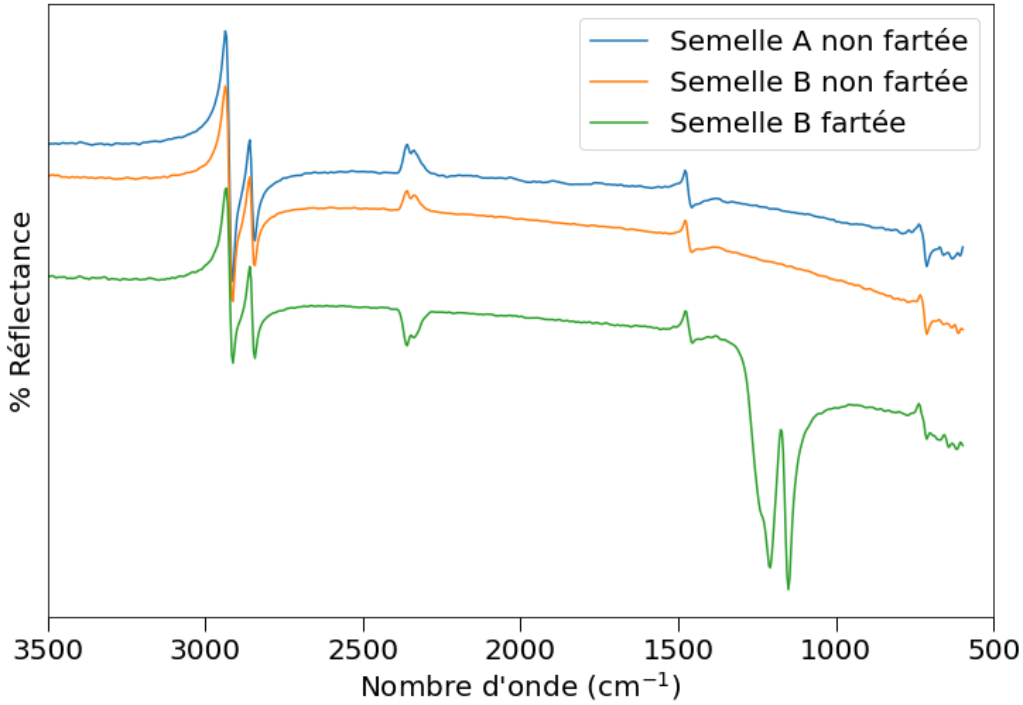


FIGURE 2.22 – Spectres infrarouges de semelles fartées et non fartées acquis avec le spectromètre Alpha II (DRIFTS)

Les spectres sont analysés avec le logiciel O/QU-N OPUS/QUANT. L'analyse quantitative, développée par Brücker, du fluor est réalisée grâce à une régression des moindres carrés partiels [54] précédemment calibrée avec plusieurs échantillons de différentes concentrations en fluor [53]. Le logiciel renvoie alors une valeur [53] :

- Comprise entre 0 et 1 : la paire de ski peut concourir ;
- Comprise entre 1,1 et 1,8 : d'autres mesures doivent être réalisées ;
- Supérieure à 1,8 : la paire de ski est disqualifiée et doit être remplacée.

Cette valeur est assez opaque et aucun élément fourni par le constructeur ne permet d'expliquer la signification de ce chiffre ni à quelle quantité il correspond. La seule information donnée est que les PFASs apparaissent fréquemment dans l'environnement et qu'une limite absolue à 0 serait impossible : la limite de détection a été fixée juste en-dessous du seuil auquel les PFASs créent un avantage sur la course [54]. Ces informations, plus que partielles, semblent plutôt être un argument commercial, plutôt qu'une réelle donnée quantitative.

Un ski par paire est analysé et trois mesures à différentes positions sont réalisées. Le tableau de la procédure de traitement des données est montré en Figure 2.23. Le ski réussit le test si les trois mesures donnent un résultat inférieur à 1 (vert). Si une mesure conduit à une valeur entre 1,1 et 1,8 (jaune), le point (au même endroit) est de nouveau mesuré :

- Si cette nouvelle mesure est inférieure à 1, ce point de mesure passe vert, le ski réussi le test ;

— Si la mesure est de nouveau comprise entre 1,1 et 1,8, le point reste jaune ;
— Si la mesure est supérieure à 1,8, le point devient rouge et le ski est disqualifié.

Si un résultat est rouge, le point est mesuré de nouveau sur un second spectromètre Alpha II. Si le résultat reste rouge, le ski doit être remplacé.

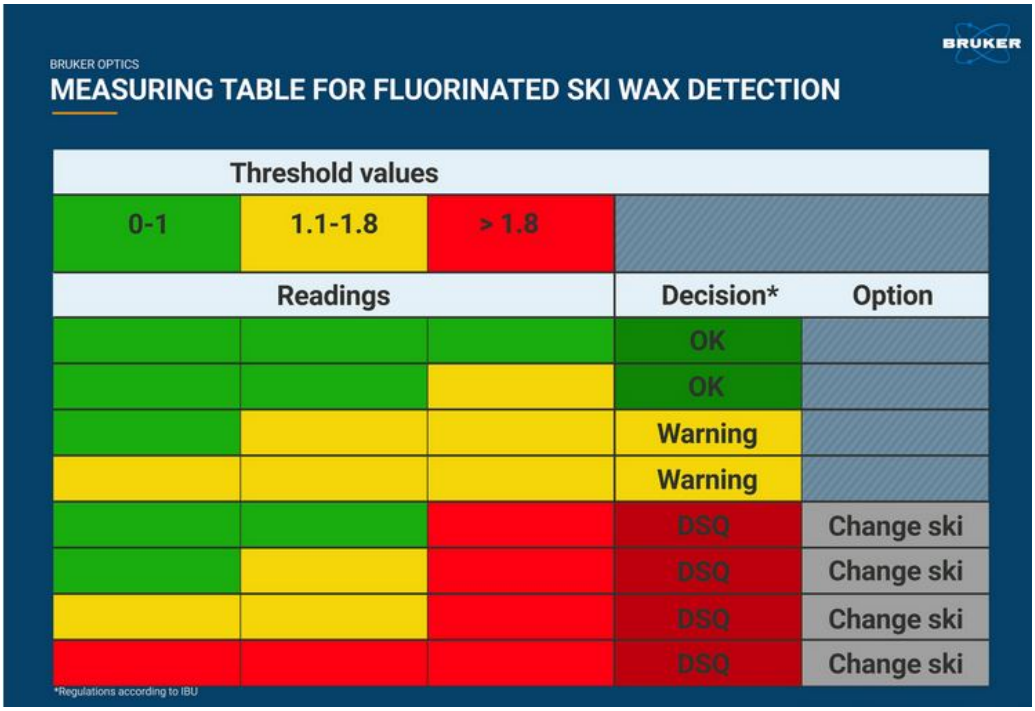


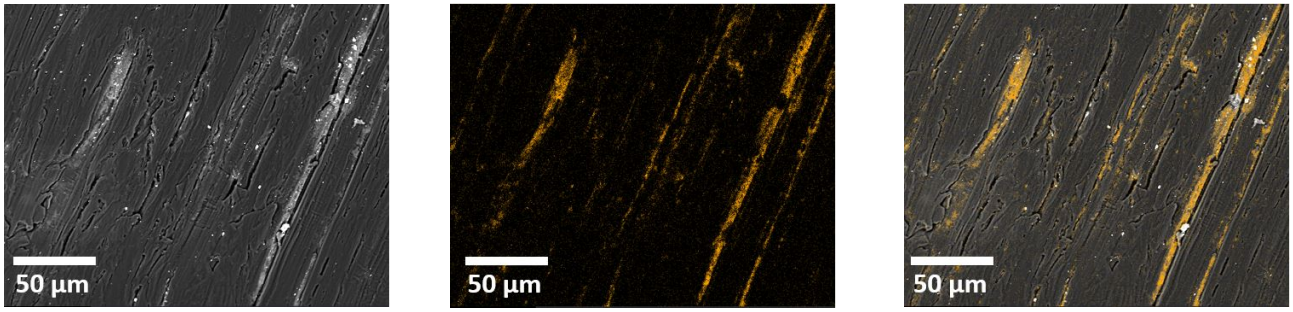
FIGURE 2.23 – Tableau de mesure officiel pour la détection du fluor sur les skis [53]

2.3.4. Techniques de mesure utilisées

Le fart a tout d'abord été observé par tomographie X. Cependant la résolution de 3,5 μm n'a pas permis d'observer un contraste chimique à la surface de la semelle comme peuvent en témoigner les images en tranche Figure 2.4.

Les semelles ont ensuite été observées au microscope électronique en EDS notamment en cartographiant la surface (voir en annexe A, section A.1). Des morceaux de 1x1 cm de semelle, métallisés au carbone ont été observés. Un spectre est ainsi enregistré en chaque pixel de l'image MEB attestant la présence de fluor ou non dans la zone analysée. L'avantage de cette technique est qu'elle est visuelle, permettant d'observer la distribution du fart à une échelle très fine. Un exemple de traitement est présenté en Figure 2.24. La première Figure 2.24a correspond à l'image brute du ski observée en microscopie électronique en électrons secondaires InLens. La deuxième Figure 2.24b montre la cartographie de l'élément fluor sur la première image. Enfin la dernière Figure 2.24c correspond à la superposition des deux images précédentes pour une représentation plus visible.

Les semelles ont ensuite été caractérisées en spectrométrie Raman. Ici encore une cartographie suivie d'une combinaison linéaire des spectres permettent d'observer la distribution du fart à la surface du ski.



(a) Image MEB

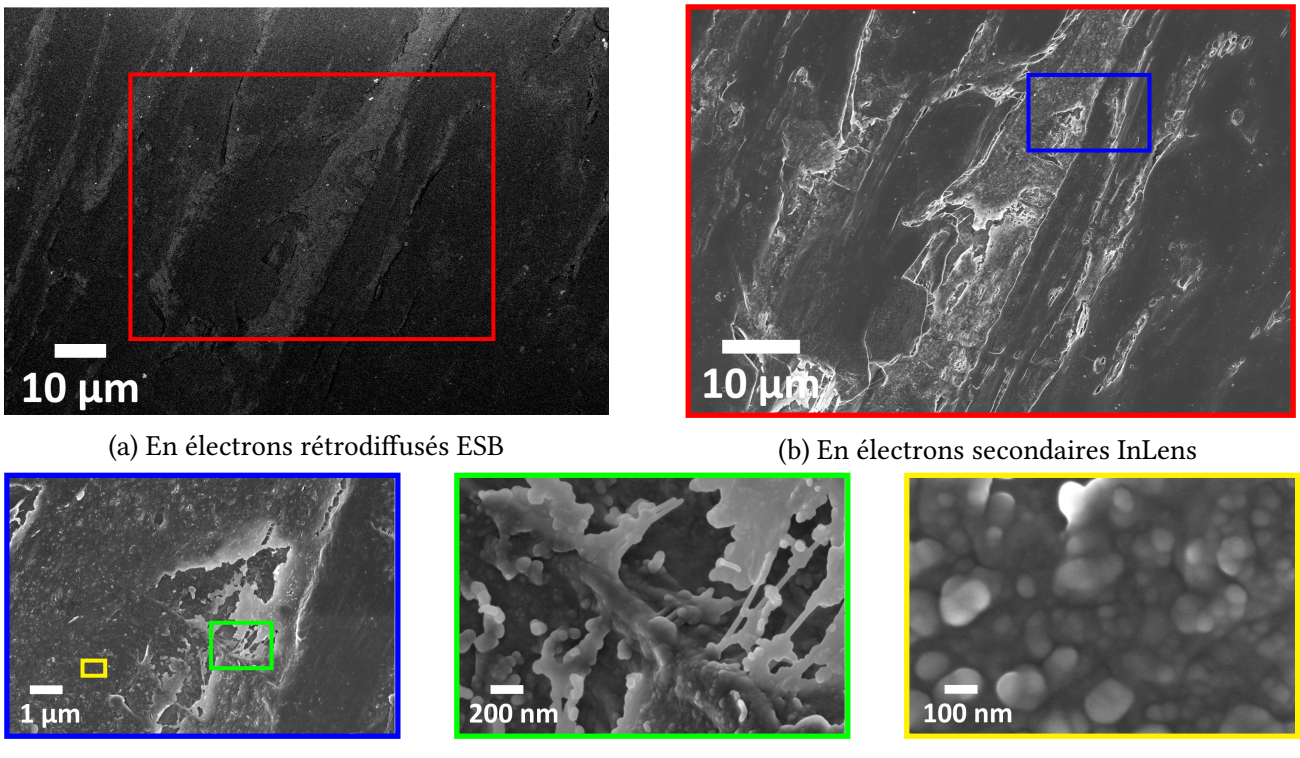
(b) Cartographie EDS, les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange

(c) Superposition de l'image MEB et de la cartographie du fluor

FIGURE 2.24 – Image MEB et cartographie EDS du fluor de la semelle A fartée

2.3.5. Distribution du fart

En microscopie électronique, les deux semelles montrent des zones qui ressortent plus claires en électrons rétrodiffusés (ESB) témoignant d'un contraste chimique (Figure 2.25a). Ces zones, absentes des semelles non fartées, s'imagent très bien en électrons secondaires InLens (Figure 2.25). Des analyses EDS de ces zones ont montré effectivement la présence de fluor, témoignant qu'il s'agit bien du fart. Les différentes images MEB dans la Figure 2.25 montrent des structures globuleuses et parfois filamenteuses typiques de longues chaînes de polymères comme observé dans [56].



(a) En électrons rétrodiffusés ESB

(b) En électrons secondaires InLens

(c) En électrons secondaires InLens

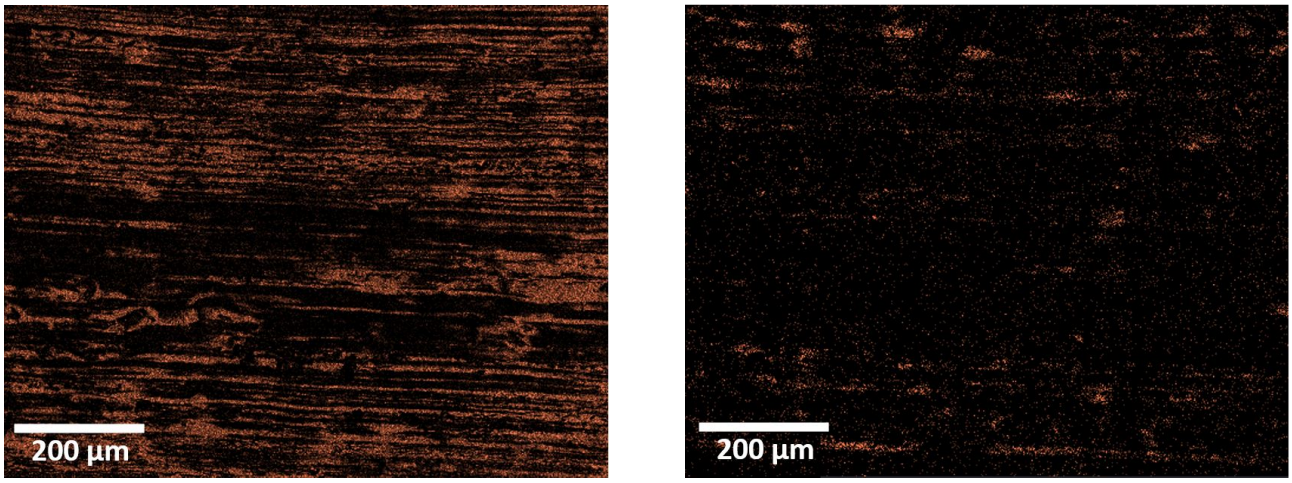
(d) En électrons secondaires InLens

(e) En électrons secondaires InLens

FIGURE 2.25 – Images MEB d'une zone de présence du fart sur la semelle à différents grandissements : les zones agrandies sont encadrées de différentes couleurs

2.3.5.1. Influence de la semelle

Grâce à l'analyse EDS, des cartographies de l'élément fluor ont été réalisées sur les deux semelles, permettant d'observer la distribution du fart à la surface des skis. Les images des deux semelles structurées linéairement et fartées avec un produit fluoré sont visibles en Figure 2.26. Pour rappel, la semelle A contient uniquement du polyéthylène alors que la semelle B contient également du noir de carbone. La direction des sillons est orientée horizontalement. La présence de fluor semble correspondre à la direction de la structure en s'organisant en bande. Cet effet est particulièrement marqué sur la semelle A (Figure 2.26a) où la quantité de fluor est largement plus importante. La présence de fluor semble moins importante dans la partie inférieure de l'image. Cette zone correspond au sommet d'un pic de la structure. Le fluor est alors essentiellement présent au fond des sillons de la structure. À une échelle plus fine, les bandes de fluor sur la Figure 2.26a sont espacées d'une dizaine de micromètres, ce qui pourrait correspondre aussi à des pics et des vallées issus de la microrugosité de la meule. En revanche, la semelle B semble moins retenir le fart lors du brossage, comme le montre la Figure 2.26b. Des bandes de fluor sont également observées mais sont beaucoup moins fournies. Des amas d'une cinquantaine de micromètres sans lien évident avec la structure apparaissent.



(a) Semelle A (b) Semelle B

FIGURE 2.26 – Cartographies EDS du fluor des semelles fartées (structure linéaire), les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange

Cette tendance a également été observée en spectrométrie Raman. De la même manière qu'en sous-section 2.1.2, deux phases ont été identifiées : une première associée au polyéthylène et une seconde associée au fart (PTFE). Le spectre du polyéthylène est tracé en rouge et celui du PTFE en noir sur la Figure 2.27. L'analyse du spectre du polyéthylène a déjà été faite en sous-section 2.1.2. L'ensemble des raies du spectre noir peut être attribué au PTFE. La raie de plus forte intensité à 733 cm^{-1} est attribuée à l'élongation (*stretching*) symétrique des liaisons C-F_2 et la raie à 1218 cm^{-1} à l'élongation asymétrique. Les raies à 1300 et 1381 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation des liaisons C-C [57-59].

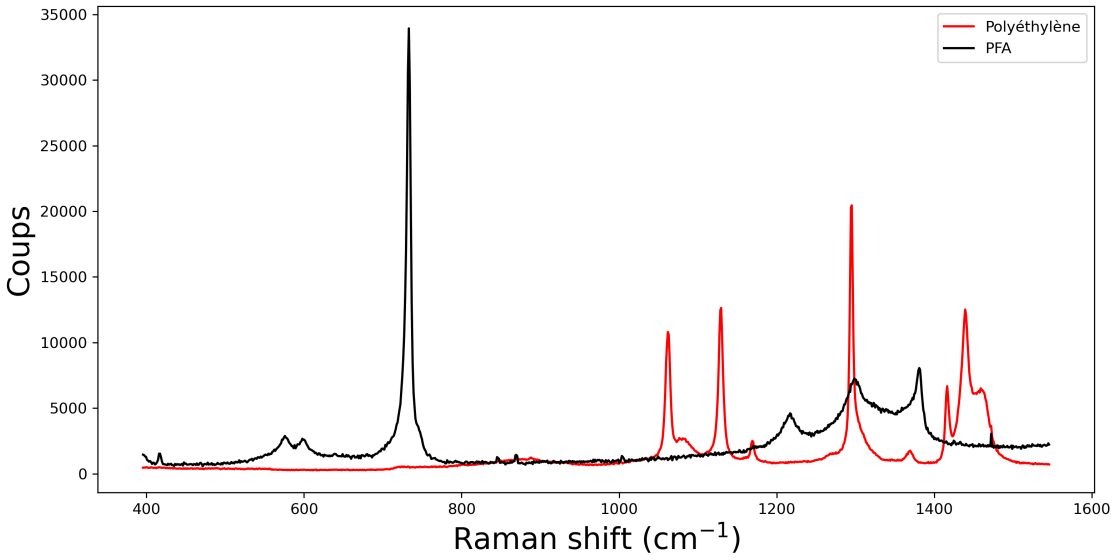
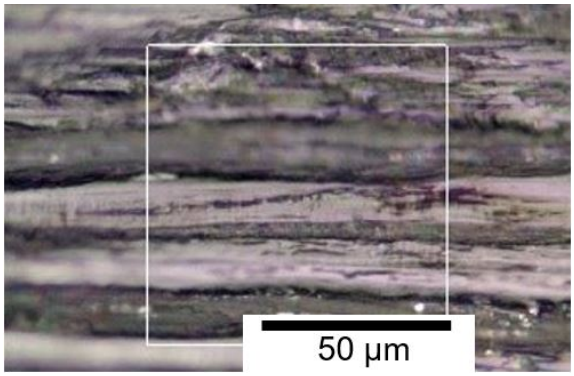
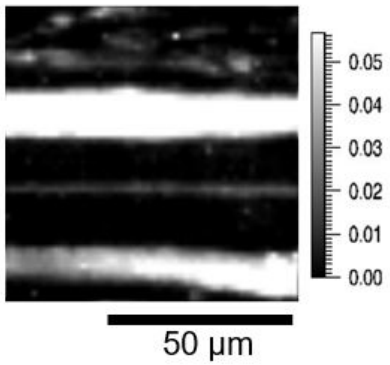


FIGURE 2.27 – Spectres Raman des deux composantes identifiées de la semelle A fartée

Une cartographie de 80x80 μm a été réalisée similairement à ce qui a été fait en sous-section 2.1.2. La zone analysée est présentée en Figure 2.28a et la présence de PTFE est identifiée en blanc sur la cartographie en Figure 2.28b. La zone à analyser a été choisie de telle sorte à observer des sillons issus de la microrugosité : deux sont visibles sur la Figure 2.28a. La combinaison linéaire des spectres permet de confirmer la présence de fart uniquement dans les sillons (Figure 2.28b) où deux bandes blanches apparaissent à l'emplacement des sillons.



(a) Microscopie optique et sélection de la zone d'analyse



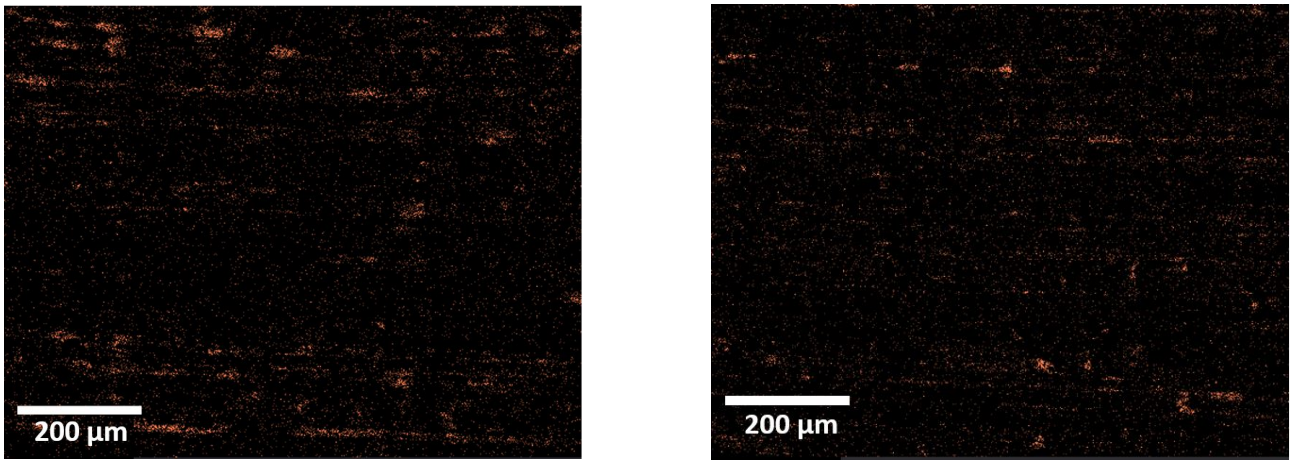
(b) Cartographie Raman de la composante PTFE

FIGURE 2.28 – Cartographie Raman de la semelle A fartée : analyse à deux composantes

L'analyse en spectrométrie Raman de la semelle B (voir en sous-section 2.1.2) n'a pas montré de pics caractéristiques du fart, validant la présence plus faible de fart sur cette semelle, malgré un protocole similaire de préparation.

2.3.5.2. Influence de la topographie de la semelle

L'application et le brossage du fart peuvent différer en fonction de la topographie de surface puisque le fart semble adhérer dans la microrugosité de la structure. Des cartographies EDS des semelles structurées linéairement ont été présentées en Figure 2.26. Une analyse similaire a été réalisée sur des semelles «lisses» c'est-à-dire avec un pas du diamant de 0,15 mm (inférieur à sa largeur) et une profondeur de 10 μm. Les cartographies EDS des deux semelles structurées de cette manière sont visibles en Figure 2.29. La présence de fluor est encore plus sporadique que sur les structures linéaires (Figure 2.26), notamment pour la semelle B où aucun motif (pas même dans les sillons de la microrugosité) n'apparaît. La semelle A semble ici encore retenir plus de fart que la semelle B avec la présence de bandes de fluor à une échelle correspondant à la microrugosité de la meule. Ces bandes de fluor sont tout de même nettement moins denses qu'avec une structure linéaire. On peut également noter la présence d'amas d'assez grande taille. Il se pourrait que lors du brossage, une quantité plus importante de fart soit retirée sur une semelle «lisse» que sur une semelle structurée du fait d'une rugosité moins élevée. En effet, une cartographie EDS de la semelle A fartée (structure linéaire) mais brossée quatre fois de plus que ce qui se pratique avant une compétition est visible en Figure 2.30. Une grande quantité de fart a été éliminée par le brossage (comparaison avec la Figure 2.26a).



(a) Semelle A (b) Semelle B

FIGURE 2.29 – Cartographies EDS du fluor des semelles fartées (structure lisse : pas 0,15 mm, profondeur 10 μm), les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange

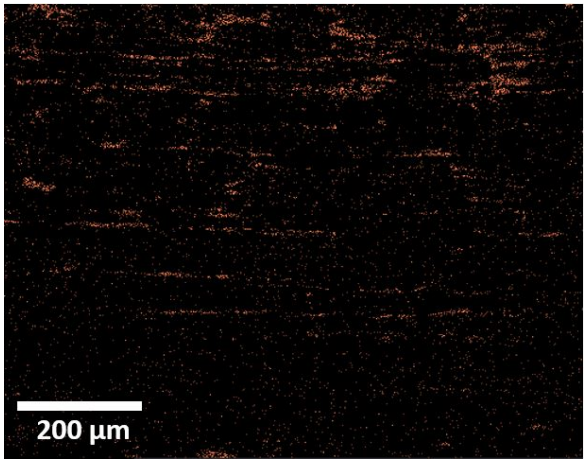


FIGURE 2.30 – Cartographie EDS du fluor de la semelle A fartée (structure linéaire) et brossée davantage, les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange

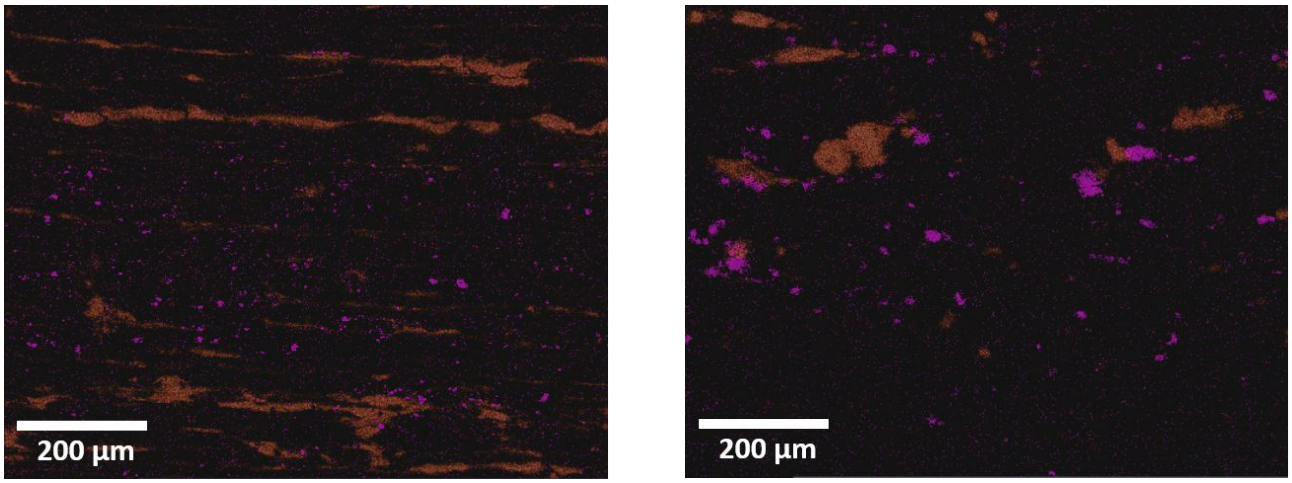
L'ensemble de ces observations permettent de conclure que le fart semble être présent dans la rugosité de la semelle et notamment dans sa microrugosité comme peuvent en témoigner les différentes cartographies EDS et Raman montrant de grandes bandes de fluor parallèles à la direction des structures. Cet effet est accentué en augmentant la rugosité de la semelle puisque les semelles semblent retenir plus de fart lorsqu'elles sont structurées que lorsqu'elles sont «lisses».

2.3.5.3. Influence du fart

Il est également possible que différents farts puissent avoir des distributions différentes à la surface du ski. Afin de vérifier ce point, deux autres farts ont été étudiés en analyse EDS :

- Le fart 842SM est composé de PFASs dans lequel est dispersé du molybdène. Ce fart est efficace en frottement solide-solide et est plutôt utilisé sur des neiges sales ou en conditions gelées ;
- Le fart mid-moly est composé de paraffine et de différents additifs tels que des PFASs et du molybdène. Il est peu performant et est peu utilisé en compétition.

Le fart 842SM est appliqué à 180 °C, tandis que le fart mid-moly est appliqué à 140 °C sur le ski. Ces deux farts ont été choisis car ils contiennent un élément lourd, le molybdène, facilement identifiable en EDS. Les cartographies EDS de ces deux farts sont visibles en Figure 2.31. Pour les deux farts, la présence de fluor et de molybdène semble décorrélée. Le fart 842SM présente des bandes de fluor comme précédemment observé pour le fart perfluorés. La présence de molybdène est en revanche très sporadique. Pour le fart mid-moly, le fluor et le molybdène forment des amas sans lien apparent avec la topographie. Cela pourrait provenir du fait qu'une fois appliqué, ce fart n'est pas brossé mais est poli avec des brosses rotatives.



(a) 842SM (b) Mid-moly

FIGURE 2.31 – Cartographies EDS du fluor de la semelle A fartées avec différents produits (structure linéaire), les pixels contenant du fluor sont coloriés en orange et ceux contenant du molybdène sont coloriés en rose

Les observations menées en spectrométrie Raman et en EDS sur des semelles fartées avec des produits fluorés montrent que le fart semble essentiellement présent dans les sillons des structures et dans la microrugosité de la semelle. Les cartographies montrent ainsi de grandes bandes de fluor. Cette répartition semble différente en fonction de la semelle, de sa topographie et du fart.

2.3.6. Quantification du fart

Lors du contrôle des skis par la FIS dans une compétition, une valeur, théoriquement croissante avec la quantité de fluor sur le ski, est renvoyée par le spectromètre infrarouge Alpha II. Aucune information n'est fournie sur le calcul de cette valeur, ni sur le sens de cette valeur. L'EDS, en revanche, permet une analyse semi-quantitative et renvoie notamment un pourcentage atomique calculé à partir des spectres.

Il est, cependant, intéressant de comparer les résultats de ces deux techniques. Pour cela, il peut être judicieux de représenter, en fonction de la valeur renvoyée par l'Alpha II :

— Le pourcentage atomique de fluor mesuré par EDS ;
— L'aire sous les pics entre 1000 et 1300 cm^{-1} sur le spectre infrarouge associés aux composés fluorés.

Même si la technique DRIFTS utilisée par le spectromètre infrarouge ne permet pas d'utiliser la loi de Beer-Lambert, l'aire sous la courbe devrait quand même être une bonne estimation de la quantité de fluor. Différentes préparations des skis ont été menées afin de faire varier la quantité de fart (et donc de fluor) présente sur la semelle. Les semelles A et B, lisses et structurés linéairement puis soit fartées, soit brossées d'avantage (quatre fois supplémentaires), soit nettoyées au solvant ont été mesurées à la fois en spectrométrie infrarouge et en EDS. Les différents points sont tracés en Figure 2.32. Une tendance identique apparaît entre les valeurs calculées par les deux instruments. La quantité de fluor (via le pourcentage atomique et via l'aire sous les pics) évolue de façon exponentielle voire hyperbolique lorsque la valeur renvoyée par l'Alpha II augmente. La mesure en infrarouge semble être très sensible puisque la limite fixée à 1 par la FIS correspond à moins de 1 % atomique en EDS.

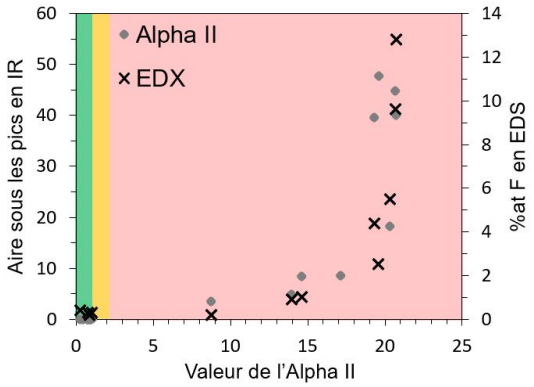


FIGURE 2.32 – Comparaison des résultats du spectromètre Alpha II et de l'analyse EDS

Afin de s'assurer qu'aucun ski n'a été farté avec des produits contenant des PFASs en compétition, les skis sont contrôlés par spectrométrie infrarouge (Alpha II, Brücker). Ce spectromètre renvoie une valeur censée augmenter avec la quantité de fluor, mais aucune information témoignant d'une réelle quantification n'est fournie par Brücker. Un ski peut concourir seulement si cette valeur est inférieure à 1. En analysant différentes préparations des skis, l'évolution du % atomique en EDS et de l'aire sous les pics des liaisons C-F_2 des spectres infrarouges en fonction de la valeur renvoyée par l'Alpha II sont identiques. Cela témoignent de la fiabilité et de la précision des techniques puisque le seuil de détection des contrôles, fixé à 1, correspondent à moins de 1 % atomique en EDS. Il faut noter qu'il n'est pas clair si de très faibles quantités surfaciques de fluor ne donnent pas tout de même un avantage en course en réduisant le coefficient de frottement.

Ce qu'il faut retenir

L'objectif de ce chapitre était de décrire les matériaux du ski notamment ceux en contact avec la neige afin de comprendre les enjeux d'un dépôt sur des semelles de ski et les caractéristiques du fart afin de le substituer.

Matériaux des semelles de ski
Les semelles de ski sont composées de polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE) et de divers additifs. L'additif le plus commun est le noir de carbone, qui donne une couleur noire à la semelle. Il est par railleurs considéré comme réducteur de friction. Les observations en tomographie X, MEB et Raman montrent que cet additif n'est pas réparti de manière homogène dans la semelle. Il semble être préférentiellement contenu autour les granules de polyéthylène.

Structure des semelles
Afin d'optimiser la glisse, les semelles de skis sont usinées par abrasion afin de leur conférer une certaine structure. Ces structures correspondent à des sillons profonds de quelques dizaines de micromètres et formant des macro-motifs. L'objectif ici est d'optimiser l'épaisseur du film d'eau liquide. Le procédé de structuration a été largement décrit et quelques paramètres influents ont été étudiés dans ce chapitre. La nature de l'abrasif de la meule, la géométrie et l'usure des diamants d'usinage de la meule, aussi bien que la semelle en elle-même semblent avoir un impact sur la structure.

Farts fluorés
Enfin, la dernière étape de préparation des skis est le fartage. De nombreux produits existent et sont choisis en fonction des conditions de neige. Celui d'intérêt dans ce sujet est un fart composé exclusivement de PFASs, désormais interdit mais particulièrement performant en neige mouillée. Différentes techniques de caractérisation ont été déployées afin d'analyser ce fart : analyse EDS et spectrométrie Raman. Ces techniques ont permis d'observer la répartition du fart à la surface de la semelle. Sa présence semble être préférentiellement dans les sillons et la microrugosité de la semelle. Cette distribution dépend bien évidemment de la semelle, de sa structure et du fart. Nous nous sommes également intéressés à la quantification du fart notamment lors du contrôle des skis pendant une compétition par spectrométrie infrarouge. Le spectromètre renvoie une valeur calculée à partir des spectres, qui doit être inférieure à 1 pour que le ski puisse concourir. Les données EDS semblent montrer que ce seuil correspond à moins de 1 % atomique de fluor, soit une très faible quantité.

Dans le prochain chapitre

Maintenant que les semelles et le fart ont été caractérisés, les revêtements déposés sur les semelles de ski peuvent être élaborés. La technique d'élaboration de pulvérisation cathodique sera présentée dans le prochain chapitre puis les différents revêtements de nitrures, de carbures et d'oxydes métalliques seront caractérisés.

Références

[1] Jorg Fischer, Gernot M Wallner et Alois Pieber. « Spectroscopical investigation of ski base materials ». In : 265.1 (2008), p. 28-36.

[2] CPS GmbH. *P-tex UHMWPE*. url : https://www.cps-gmbh.net/en/products/#uhmwpe (visité le 20/10/2022).

[3] John M Kelly. « Ultra-high molecular weight polyethylene ». In : *Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews* 42.3 (2002), p. 355-371.

[4] R Mutter, W Stille et G Strobl. « Transition regions and surface melting in partially crystalline polyethylene : a Raman spectroscopic study ». In : *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 31.1 (1993), p. 99-105.

[5] Matteo Reggiani et al. « Phase transformation in explanted highly crystalline UHMWPE acetabular cups and debris after in vivo wear ». In : *Journal of Molecular Structure* 785.1-3 (2006), p. 98-105.

[6] Felix Breitschädel, Nora Haaland et Nuria Espallargas. « A tribological study of UHMWPE ski base treated with nano ski wax and its effects and benefits on performance ». In : *Procedia Engineering* 72 (2014), p. 267-272.

[7] Felix Breitschädel. « A new approach for the grinding of Nordic skis ». In : *Procedia Engineering* 112 (2015), p. 385-390.

[8] Esa Puukilainen et al. « Changes in the cross-country ski base properties resulting from the ski use ». In : *Sports Engineering* 16.4 (2013), p. 229-238.

[9] G.R. Strobl et W. Hagedorn. « Raman Spectroscopic Method for Determining the Crystallinity of Polyethylene ». In : *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* 16 (1978), p. 1181-1193.

[10] C Fagnano et al. « A study on solid-state drawn fibers of polyethylene by confocal Raman microspectrometry : evaluation of the orientation profiles of amorphous and crystalline phases across the fiber section ». In : *Polymer* 42.13 (2001), p. 5871-5883.

[11] W Lin et al. « The application of Raman spectroscopy to three-phase characterization of polyethylene crystallinity ». In : *Polymer testing* 26.6 (2007), p. 814-821.

[12] MA Rodríguez-Pérez et al. « Characterisation of the matrix polymer morphology of polyolefins foams by Raman spectroscopy ». In : *Polymer* 46.26 (2005), p. 12093-12102.

[13] Gábor Keresztury et Enikő Földes. « On the Raman spectroscopic determination of phase distribution in polyethylene ». In : *Polymer testing* 9.5 (1990), p. 329-339.

[14] M.J. Gall et al. « The laser-Raman spectrum of polyethylene : The assignment of the spectrum to fundamental modes of vibration ». In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* 28.8 (1972), p. 1485-1496.

[15] Alfred Rudin et Phillip Choi. *Chapter 1 - Introductory Concepts and Definitions*. Sous la dir. d'Alfred Rudin et Phillip Choi. Third Edition. Boston : Academic Press, 2013, p. 1-62.

[16] Dang Vinh Luu, Louis Cambon et Robert Lafont. « Orientation des Phases par Etirage dans le Polyéthylène : Etude par Effet Raman ». In : *Journal of Raman Spectroscopy* 9.3 (1980), p. 176-180.

[17] RP Paradkar et al. « Estimating crystallinity in high density polyethylene fibers using online Raman spectroscopy ». In : *Journal of applied polymer science* 88.2 (2003), p. 545-549.

[18] Jörg Fischer, Gernot M Wallner et Alois Pieber. « Morphology of polyethylene ski base materials ». In : *Journal of sports sciences* 28.5 (2010), p. 555-562.

[19] S.C. Colbeck. « A review of the friction of snow skis ». In : *Journal of Sports Sciences* 12.3 (1994), p. 285-295.

[20] JY Sze et BK Tay. « Carbon ion implantation of ultra-high molecular weight polyethylene using filtered cathodic vacuum arc with substrate pulse biasing ». In : *Surface and Coatings Technology* 200.12-13 (2006), p. 4104-4110.

[21] Leonid Kuzmin, Peter Carlsson et Mats Tinnsten. « The relationship between the type of machining of the ski running-surface and its wettability and capillary drag ». In : *Sports Technology* 3.2 (2010), p. 121-130.

[22] Srinivas S Cherukupalli et Amod A Ogale. « Online measurements of crystallinity using Raman spectroscopy during blown film extrusion of a linear low-density polyethylene ». In : *Polymer Engineering & Science* 44.8 (2004), p. 1484-1490.

[23] JC Rodríguez-Cabello et al. « Determination of the content of extended chain segments in isotropic and uniaxially stretched polyethylenes by Raman spectroscopy ». In : *Macromolecular Chemistry and Physics* 199.12 (1998), p. 2767-2776.

[24] Babur Z Chowdhry, Saima Jabeen et Bruce Alexander. « Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis ». In : *European Pharmaceutical Review* 5 (2009), p. 34-39.

[25] R Escribano et al. « Raman spectroscopy of carbon-containing particles ». In : *Vibrational Spectroscopy* 26.2 (2001), p. 179-186.

[26] Francesco Braghin et al. *The Engineering Approach to Winter Sports*. Springer, 2016.

[27] Frank Philip Bowden et TP Hughes. « The mechanism of sliding on ice and snow ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 172.949 (1939), p. 280-298.

[28] Anne-Marie Kietzig, Savvas G Hatzikiriakos et Peter Englezos. « Physics of Ice Friction ». In : *Journal of Applied Physics* 107.8 (2010), p. 4.

[29] Isabelle Rogowski et al. « Influence of fluorine-based additive content on the physical and physicochemical properties of ski gliding wax ». In : *Cold regions science and technology* 49.2 (2007), p. 145-150.

[30] T.G. Mathia, P. Pawlus et M. Wieczorowski. « Recent trends in surface metrology ». In : *Elsevier* (2011).

[31] L Bäurle et al. « Sliding friction of polyethylene on ice : tribometer measurements ». In : *Tribology Letters* 24 (2006), p. 77-84.

[32] Andreas Almqvist et al. « A scientific perspective on reducing ski-snow friction to improve performance in Olympic cross-country skiing, the biathlon and Nordic combined ». In : *Frontiers in Sports and Active Living* 4 (2022), p. 844883.

[33] Eric Felder. « Usinage par abrasion - Principes généraux ». In : *Techniques de l'ingénieur Travail des matériaux - Assemblage* (2009).

[34] Ski Division Svecom. *WORLD CUP EVO 140*. url : https://www.svecomski.com/en/products/machines/world-cup-line/world-cup-evo-140-2 (visité le 04/05/2025).

[35] Ski Division Svecom. *Wheels*. url : https://www.svecomski.com/en/products/spare-parts/wheels (visité le 04/05/2025).

[36] Ski Division Svecom. *Diamonds*. url : https://www.svecomski.com/en/products/spare-parts/diamonds (visité le 04/05/2025).

[37] SE Jordan et CA Brown. « Comparing texture characterization parameters on their ability to differentiate ground polyethylene ski bases ». In : *Wear* 261.3-4 (2006), p. 398-409.

[38] Igor Velkavrh et al. « The influence of isotropic surface roughness of steel sliders on ice friction under different testing conditions ». In : *Lubricants* 7.12 (2019), p. 106.

[39] L Bäurle et al. « Sliding friction of polyethylene on snow and ice : contact area and modeling ». In : *Cold Regions Science and Technology* 47.3 (2007), p. 276-289.

[40] Helena Nilsson et al. « A time trend study of significantly elevated perfluorocarboxylate levels in humans after using fluorinated ski wax ». In : *Environmental science & technology* 44.6 (2010), p. 2150-2155.

[41] Viktoria Müller et al. « Per and polyfluoroalkylated substances (PFAS) target and EOF analyses in ski wax, snowmelts, and soil from skiing areas ». In : *Environmental Science : Processes & Impacts* 25.12 (2023), p. 1926-1936.

[42] M Napoli. « Diblock and triblock semifluorinated n-alkanes : preparations, structural aspects and applications ». In : *Journal of fluorine chemistry* 79.1 (1996), p. 59-69.
[43] Shuhong Fang, Merle M Plassmann et Ian T Cousins. « Levels of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in ski wax products on the market in 2019 indicate no changes in formulation ». In : *Environmental Science : Processes & Impacts* 22.11 (2020), p. 2142-2146.
[44] Merle M Plassmann et Urs Berger. « Trace analytical methods for semifluorinated n-alkanes in snow, soil, and air ». In : *Analytical Chemistry* 82.11 (2010), p. 4551-4557.
[45] Richard Coupe. « An investigation comparing the efficacy of different lubricants for skis on artificial snow ». In : *The ACES Journal of Undergraduate Research* 1.1 (2008).
[46] Lorenz Cushman et al. « Chemical composition and properties of Ski wax : A comprehensive analysis of fluorinated, non-fluorinated, and bio-based waxes ». In : *Cold Regions Science and Technology* 230 (2025), p. 104365.
[47] Raquel Gonzalez de Vega et al. « A multi-platform approach for the comprehensive analysis of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and fluorine mass balance in commercial ski wax products ». In : *Analytica Chimica Acta* 1314 (2024), p. 342754.
[48] Leonid Kuzmin et Mats Tinnsten. « Hot glide wax treatment and the hardness of the ski running surface (P163) ». In : *The engineering of sport 7*. Springer, 2009, p. 135-141.
[49] Isabelle Rogowski et al. « Typology of the gliding waxes in cross-country skiing : Comparison between classifications based on the chemical composition and those based on the physical and physicochemical properties ». In : *Cold regions science and technology* 43.3 (2005), p. 140-149.
[50] Rick Budde et Adam Himes. « High-resolution friction measurements of cross-country ski bases on snow ». In : *Sports Engineering* 20.4 (2017), p. 299-311.
[51] Ebru Oral et al. « Diffusion of vitamin E in ultra-high molecular weight polyethylene ». In : *Biomaterials* 28.35 (2007), p. 5225-5237.
[52] Redhouane Henda et al. « Preparation of polytetrafluoroethylene by pulsed electron ablation : Deposition and wettability aspects ». In : *Thin Solid Films* xxx (2011), p. xxx-xxx.
[53] Inga Koehler. *FTIR uncovers fluorinated ski wax*. 2024. url : https://opticsblog.bruker.com/ftir-uncovers-fluorinated-ski-wax/ (visité le 15/04/2025).
[54] John Smith et Jane Doe. *Product Note PN M196 : Perfluorinated Alkyl Substance (PFAS) FT-IR Detector for Ski Wax*. Brucker.
[55] S Rohm et al. « Wear of ski waxes : Effect of temperature, molecule chain length and position on the ski base ». In : *Wear* 384 (2017), p. 43-49.
[56] Geraldine Theiler et al. « Friction and wear of PTFE composites at cryogenic temperatures ». In : *Tribology international* 35.7 (2002), p. 449-458.
[57] Elmar Schmälzlin et al. « Raman imaging with a fiber-coupled multichannel spectrograph ». In : *Sensors* 14.11 (2014), p. 21968-21980.
[58] JL Koenig et FJ Boerio. « Raman scattering and band assignments in polytetrafluoroethylene ». In : *The Journal of Chemical Physics* 50.7 (1969), p. 2823-2829.
[59] AJ Mendoza et al. « Raman spectroscopic mapping of the carbon and PTFE distribution in gas diffusion layers ». In : *Fuel Cells* 11.2 (2011), p. 248-254.

Chapitre 3

Elaboration et caractérisation des revêtements

Le Chapitre 1 a permis d'établir le cahier des charges des revêtements en se concentrant sur des revêtements durs. L'enjeu de ce chapitre est de décrire les méthodes, les méthodologies et les résultats des revêtements sélectionnés déposés sur polyéthylène (UHMW PE). Pour cela, la technique de pulvérisation cathodique, pouvant opérer à basse température et produisant des films adhérents, a été choisie. Les paramètres procédé ayant une grande importance sur la microstructure et les propriétés des revêtements, une méthodologie de plan d'expériences a été mise en place afin de quantifier leur influence sur les propriétés recherchées. Des dépôts de nitrure de titane, nitrure d'aluminium, carbure de titane et alumine ont été développés suivant cette méthodologie. Des dépôts de TiNC et des multicouches Ti/TiN ont également été étudiés.

3.1. Méthode et méthodologie

3.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôt en phase vapeur sont basés sur un précurseur qui, moyennant un apport d'énergie (chaleur ou autre forme de radiation, pression) et un mécanisme de transport (application directe d'un liquide, exposition à un gaz réactif, transfert balistique sous vide), conduit à la formation d'un dépôt sur un substrat. Les techniques de dépôt en phase vapeur peuvent être divisées en deux catégories : chimique et physique. Les dépôts chimiques regroupent des techniques telles que les Dépôts Chimiques en Phase Vapeur (CVD) ou les Dépôts par Couches Atomiques (ALD). Dans ces cas, les précurseurs sont des molécules qui réagissent sur le substrat. Dans le cas des Dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD), les atomes sont éjectés de la cible, puis traversent ensuite le réacteur (sous vide) pour se condenser à la surface du substrat (plus froid) [1].

Dans cette thèse, les revêtements ont été essentiellement élaborés par pulvérisation cathodique, technique de la famille de PVD. Une étude ponctuelle a été menée sur des dépôts d'alumine par ALD. N'étant pas le cœur du sujet, la présentation de la technique ALD ainsi que les caractérisations de ces revêtements sont présentées en annexe C.

Les procédés PVD regroupent un ensemble de techniques de synthèse de revêtements métalliques ou céramiques. Les revêtements sont réalisés en trois étapes [2] :

1. Création d'une vapeur métallique à partir d'une source (cible) ;
2. Transport de cette vapeur au sein d'un réacteur ;
3. Condensation à la surface d'un substrat à revêtir.

Il existe de nombreux procédés PVD différents qui peuvent être regroupés en trois grandes catégories en fonction du mode d'obtention de la vapeur métallique : par effet thermique (évaporation), par effet mécanique (pulvérisation) ou les deux (arc cathodique) [2].

3.1.1.1. Généralités sur la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent entre deux électrodes dans un gaz maintenu à pression réduite (0,1-100 Pa) [2, 3]. La cible, composée du matériau à déposer, est fixée sur une électrode (cathode) et est portée à une tension négative. La deuxième électrode (anode), parallèle à la cible, à quelques cm, est le porte-substrat qui peut être relié à la masse ou également polarisé. Les ions du plasma sont accélérés par la polarisation de la cathode et éjectent les atomes de la cible lors de leur impact. Cette vapeur se condense sur le substrat après son transport dans le réacteur [3]. Le principe général est illustré en Figure 3.1.

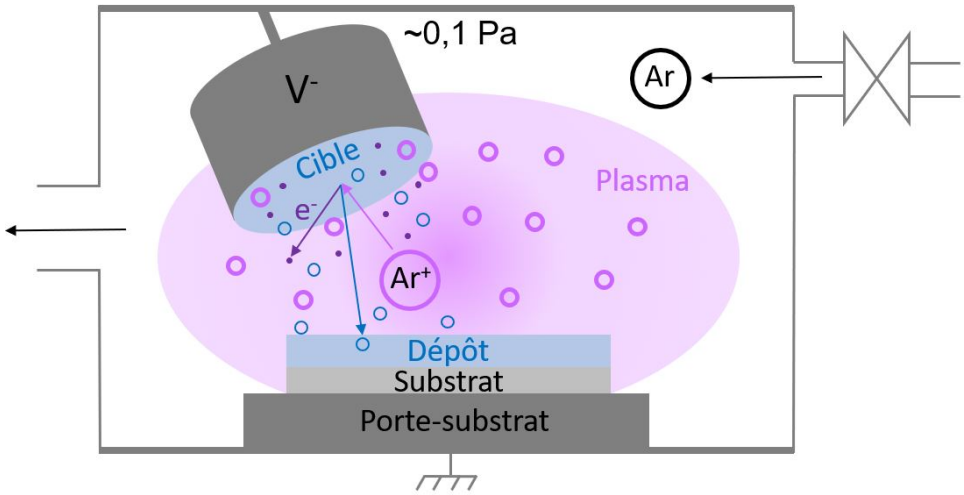


FIGURE 3.1 – Principe général de la pulvérisation cathodique, inspiré de [3] et [4]

A basse pression, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel [3]. En effet, un gaz contient toujours quelques électrons libres qui, en présence d'un champ électrique, sont accélérés et ionisent ainsi des molécules de gaz par choc mécanique. Cela crée un plasma (loi de Paschen) grâce à une décharge électrique diode luminescente (ou anormale) entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur [3]. Le plasma contient des électrons attirés par l'anode et des ions positifs attirés par la cathode (cible). Lors de l'impact d'un ion sur la cible, différents mécanismes peuvent avoir lieu (Figure 3.2) [2, 5] :

- Éjection d'un atome de la cible ;
- Implantation de l'ion incident ;
- Réflexion élastique de l'ion incident et émission d'un électron secondaire ;
- Réflexion inélastique de l'ion incident neutralisé par transfert de charge.

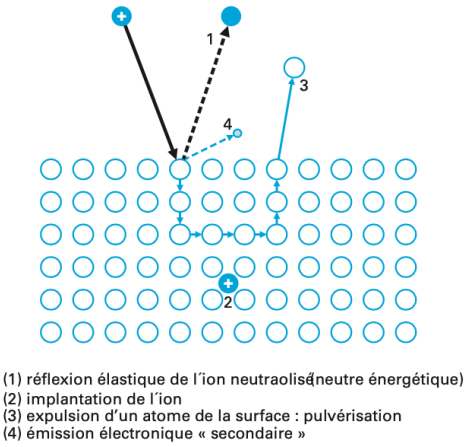


FIGURE 3.2 – Principaux mécanismes issus de l'interaction d'un ion énergétique et d'une surface, tiré de [2]

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur la cible : l'ion incident bombardant le matériau va céder sa quantité de mouvement aux atomes environnants, et ainsi de proche en proche, jusqu'à éjecter les atomes de surface (flèches pleines en Figure 3.2). Un autre phénomène est l'émission d'électrons secondaires. Ces électrons vont être accélérés et ioniser à nouveau des atomes de gaz : la décharge est auto-entretenue. Au déclenchement de la décharge, le phénomène va s'amplifier jusqu'à un état d'équilibre où les neutralisations compensent les ionisations. La décharge luminescente est caractérisée par une gaine cathodique sombre proche de la cathode où se produit l'ionisation du gaz grâce aux électrons provenant de la cible et l'accélération des ions. Le potentiel inter-électrode se trouve uniquement dans la gaine, la partie luminescente est à potentiel constant (Figure 3.3). Dans cette zone, les électrons secondaires engendrés en très grand nombre, dans la gaine, excitent et ionisent les atomes du gaz ambiant [2, 3].

Le dépôt est dû à la condensation sur le substrat des atomes provenant de la cible. Les particules éjectées sont bien des atomes, ce qui permet de recouvrir des substrats isolants. En arrivant à la surface du substrat, les atomes peuvent être réfléchis instantanément, être ré-évaporés après un certain temps de séjour ou condenser. Les atomes se condensent en perdant leur énergie et en se liant à d'autres atomes. Ils forment des liaisons chimiques atome par atome sur les sites préférentiels de nucléation (défauts, impuretés) ou par collision avec un atome adsorbé à la surface. Les liaisons chimiques peuvent être de nature métalliques, électrostatiques (Coulomb) ou attraction électrostatique (Van der Waals). Certains atomes ne réagissent pas immédiatement, ils disposent alors de quelques degrés de mobilité avant de condenser : ce sont des adatomes. Leur rôle est clé dans la microstructure du dépôt [3].

Les caractéristiques du phénomène de pulvérisation sont [2, 3] :

— Le seuil de pulvérisation : énergie de l'ion incident à partir de laquelle il y a pulvérisation. Il dépend de la nature de l'ion incident et du matériau à pulvériser ;
— Le rendement de pulvérisation : nombre d'atomes expulsés par ion incident. Il dépend du gaz utilisé, de l'énergie de l'ion incident mais aussi de l'orientation de la trajectoire de l'ion par rapport à la cible ;
— Le coefficient d'émission électronique secondaire : nombre d'électrons émis par ion incident lors de l'impact ;
— La fraction d'ions neutralisés et réfléchis par la cible.

3.1.1.2. Procédé en courant continu ou en radiofréquence

Les modes de dépôt classiques sont les procédés diode en courant continu DC (*Direct Current*) et diode en radiofréquence RF.

En DC, le courant appliqué à la cible est continu. Cela implique que seuls les matériaux conducteurs peuvent être pulvérisés car sinon les charges électriques apportées par les ions sur la cible ne peuvent être écoulées par le matériau [3, 6]. La vitesse de croissance est de quelques μm/h [3].

Dans le cas de matériaux cibles diélectriques ou isolants qui ne peuvent pas évacuer les charges, le procédé RF est utilisé. Une polarisation alternative est appliquée à la cible de telle sorte que les différentes particules contenues dans le plasma (ions et électrons) sont attirées sur la cible alternativement. Les ions sont attirés et pulvérisent la cible pendant la polarisation négative (ce qui charge la cible positivement) et pendant la polarisation positive ce sont les électrons qui sont attirés et déchargent la surface. En se plaçant à haute fréquence dans le domaine des ondes radio (seule fréquence permise : 13,56 MHz), seuls les électrons sont sensibles au changement de polarisation. Les ions et les atomes avec leur masse plus élevée ont trop d'inertie et sont peu mobiles (Figure 3.3). Les ions ne pulvérisent alors pas le substrat, qui de ce fait est alternativement anode ou cathode [3, 5, 6]. La vitesse de dépôt est cependant divisée par deux par rapport au procédé DC puisque pendant

une demi-période la cible n'est pas pulvérisée [6].

Le procédé RF peut également être utilisé pour polariser le substrat (bias), soit dans le but de le nettoyer par attaque ionique avant un dépôt (pour rendre sa surface plus réactive [3, 7]), soit pendant le dépôt pour augmenter l'énergie des ions et ainsi la mobilité des adatomes [2].

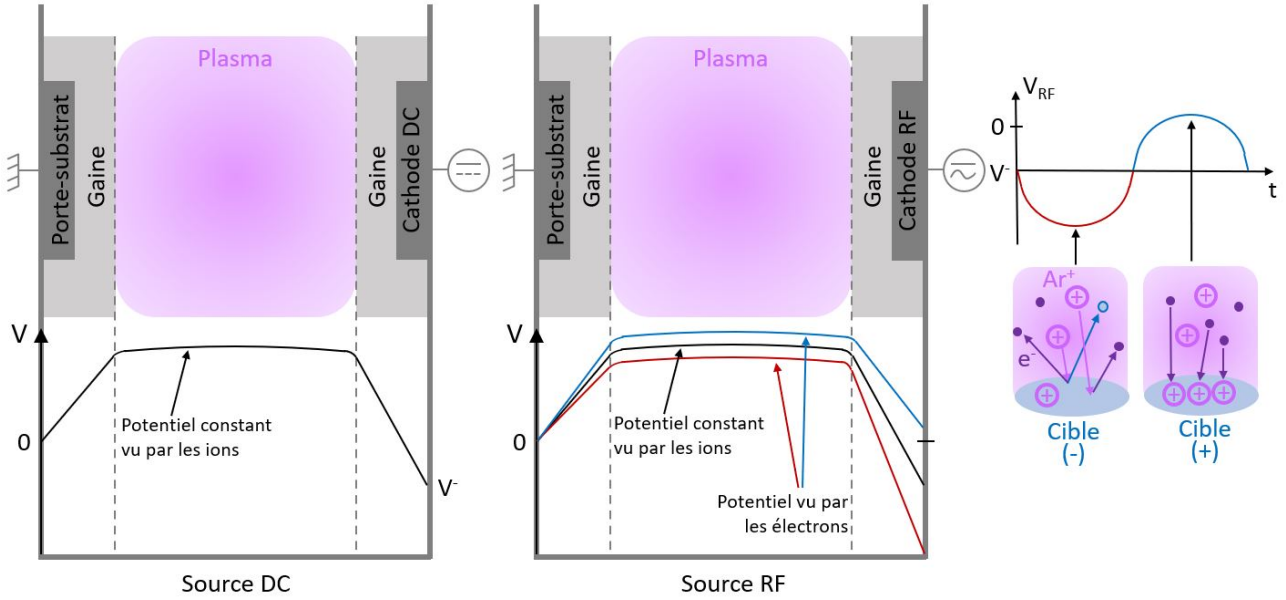


FIGURE 3.3 – Potentiels du plasma obtenus dans le cas d'une source de tension DC et d'une source RF, inspiré de [3]

3.1.1.3. Pulvérisation cathodique magnétron

Pour augmenter la vitesse de croissance, la plupart des installations utilisent désormais un magnétron qui résulte de la combinaison du champ électrique créé par la cathode et d'un champ magnétique intense $\vec{B}$. La décharge diode est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode qui ionisent le gaz à leur tour. Les électrons ne rencontrant pas de molécule de gaz s'éloignent perpendiculairement de la cible et sont captés par l'anode. Pour augmenter la probabilité qu'ils rencontrent une molécule de gaz proche de la cible et participent à la décharge, un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique (donc parallèle à la cathode) est ajouté. Un magnétron est composé de deux aimants concentriques de polarité inverse dont les lignes de champs se referment autour de la cible (Figure 3.5). Les trajectoires électroniques vont alors s'enrouler et adopter une trajectoire hélicoïdale (force de Lorentz) autour des lignes de champ (Figure 3.4). Les électrons secondaires sont alors piégés proches de la cible (zones bleu clair en Figure 3.5). L'efficacité d'ionisation des électrons secondaires augmente du fait de l'allongement de leurs trajectoires et ainsi la densité ionique augmente proche de la cible où les ions ont de bonnes chances d'être attirés par la cathode [2, 3, 5].

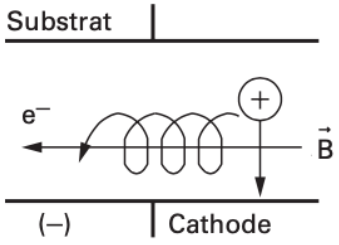


FIGURE 3.4 – Schéma de principe du magnétron [6]

Avec l'ajout d'un magnétron, la vitesse de dépôt est multipliée par 50 par rapport au procédé diode et la pression de travail peut être plus faible. Le principal désavantage du magnétron est l'érosion localisée de la cible. Il est difficile d'implanter un champ magnétique intense et parallèle à la cible sur toute la surface de la cible. Cette zone est uniquement localisée, créant une zone de plasma (donc de bombardement) intense. La cible s'érode en forme de sillon qui finit par traverser toute l'épaisseur, sacrifiant ainsi une majeure partie du matériau [2, 3].

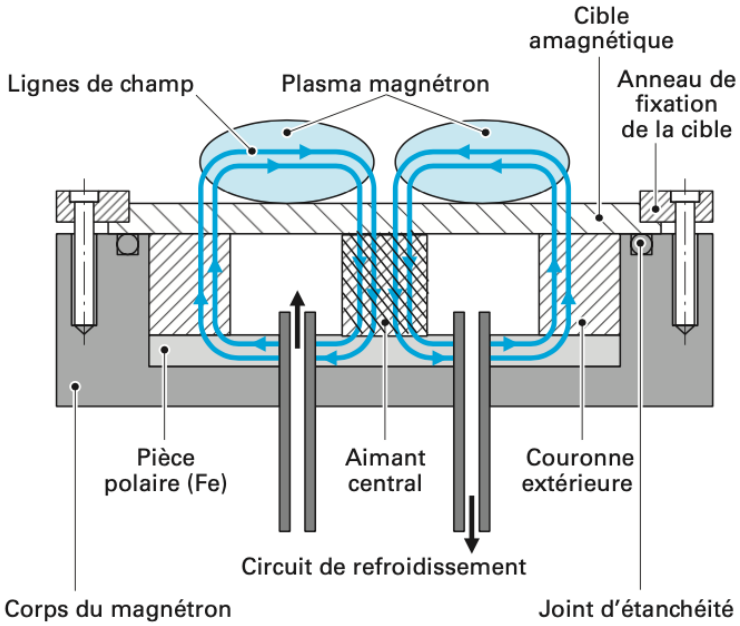


FIGURE 3.5 – Schéma global d'une cathode équipée d'un dispositif magnétron [2]

3.1.1.4. Pulvérisation cathodique en atmosphère réactive

Classiquement, le dépôt est réalisé en atmosphère neutre, uniquement composée du gaz de décharge (argon) en maintenant le pompage pour que l'enceinte soit toujours parcourue par un courant de gaz pur constamment renouvelé.

Dans certains cas, un gaz chimiquement actif (O_2, N_2, CH_4) est introduit dans l'enceinte, on parle d'atmosphère réactive où le métal est pulvérisé en présence de gaz actif pour synthétiser le matériau [3]. Ce mode de dépôt permet la synthèse de films céramiques (oxydes, nitrures, carbures) à partir de cibles métalliques [8].

Lors de l'introduction du mélange {Ar + gaz réactif}, ce dernier va réagir avec l'ensemble du réacteur [8-10] :

- Une partie va s'adsorber sur la cible (du fait de la présence de la décharge, c'est l'endroit le plus réactif) mais aussi sur toutes les surfaces (substrat compris) par effet getter ;
- Une partie va interagir avec le plasma ;
- Le reste sera évacué par le groupe de pompage.

Au cours de la décharge, si le gaz réactif présente une bonne affinité avec l'élément pulvérisé, l'introduction du gaz en faible quantité n'entraîne pas ou peu de variation de sa pression partielle. En effet, tout le gaz réactif est capté par les surfaces par effet getter jusqu'à un débit critique, à partir duquel la pression partielle du gaz réactif augmente brusquement. Cette augmentation brutale est due à l'empoisonnement de la surface de la cible ainsi qu'à la saturation des parois du réacteur. Une fois que la surface de la cible est empoisonnée, le taux de pulvérisation diminue de manière significative. Il y a alors moins de vapeur pulvérisée pour réagir avec le gaz réactif, ce qui entraîne une diminution de l'effet getter, ce qui augmente la pression partielle du gaz réactif [8].

Ce débit critique définit la limite entre deux régimes de pulvérisation distincts. En dessous de ce débit, le système est en régime de pulvérisation dit « élémentaire » (RPE), où le film déposé présente majoritairement des propriétés métalliques. Au-delà de cette limite, la surface de la cible a réagi pour former un composé (cible empoisonnée), et le système est en régime dit « de composé» (RPC), entraînant la formation d'un film céramique [8, 10, 11].

En atmosphère réactive, les dépôts sont généralement réalisés avec un procédé RF pour éviter l'empoisonnement de la cible. En effet, une couche de matériau diélectrique ou isolant peut se déposer sur la cible et une instabilité électrique peut apparaître : l'accumulation des charges peut alors entraîner le claquage du matériau [2].

3.1.1.5. Instrumentation

Un réacteur de pulvérisation cathodique contient toujours une chambre sous vide secondaire, une source de vapeur métallique (cible), un porte-substrat isolé du reste de l'installation, un groupe de pompage à deux étages (primaire et secondaire) [3], une centrale de débitmétrie et des générateurs nécessaires à la création de la décharge électrique et à la polarisation des substrats [2].

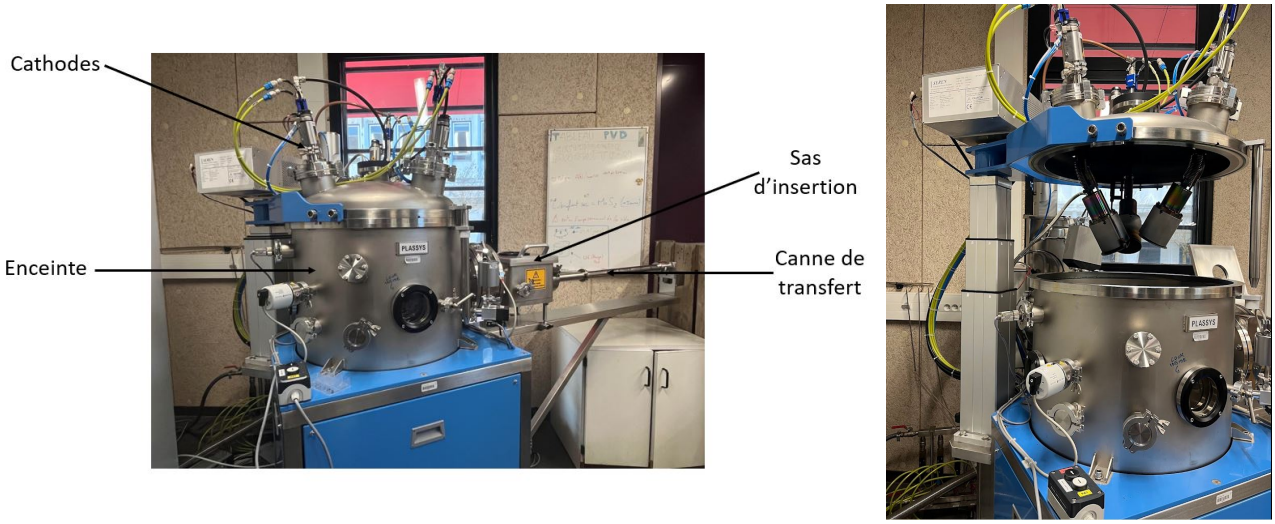


FIGURE 3.6 – Réacteur PVD PLASSYS MP500S « Pinocchio »

Le réacteur présent au laboratoire SIMaP, et utilisé dans le cadre de cette thèse, est présenté Figure 3.6. Il dispose d'une enceinte principale de réaction et d'un sas d'insertion muni d'une canne de transfert. Chacun de ces compartiments est équipé d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire. Il dispose de trois cathodes disposées de manière symétrique autour de la chambre et suivant un angle de 120° autour de l'axe principal. Deux de ces cathodes sont régulées par un générateur DC et une par un générateur RF. Ces cathodes sont refroidies par un système hydraulique. Même si l'effet de pulvérisation est purement mécanique, la cible s'échauffe du fait du bombardement ionique et nécessite un refroidissement [3]. Chaque cathode est munie d'un collimateur (cylindre creux autour de la cible) dans la direction du substrat et d'un cache (*shutter*). Le flux d'atomes pulvérisés quittant la surface de la cible avec un angle issu d'une distribution assez large (distribution en cosinus), le collimateur permet d'obtenir une incidence se rapprochant de la normale [7]. Le cache est notamment utile avant le début du dépôt pour pré-pulvériser la cible afin d'éliminer la couche d'oxyde éventuelle ou les contaminants à la surface de la cible. Le porte-substrat, placé au fond du réacteur, est équipé d'un système de chauffage et d'un générateur RF. Pendant le dépôt, il est mis en rotation pour augmenter l'uniformité.

3.1.1.6. Caractéristiques des dépôts en pulvérisation cathodique

L'ensemble des paramètres du procédé peut avoir un effet sur la structure, la croissance et les propriétés des dépôts [7] :

— Substrat : morphologie (rugosité), chimie (composition, contaminants), défauts, sites de nucléation préférentiel, dégazage éventuel pendant l'élaboration ;

— Conditions de dépôt et géométrie : distribution des angles d'incidence, distribution du flux d'atomes, température du substrat, vitesse de dépôt, contamination gazeuse, bombardement ionique concurrent ;
— Croissance du dépôt : mobilité des adatomes, nucléation, interface, bombardement ionique concurrent, morphologie du film, température, implantation de gaz, réaction éventuelle avec l'atmosphère du réacteur ;
— Traitement thermique post-dépôt.

Nucléation

Plusieurs mécanismes de nucléation existent. Ils dépendent de la nature des interactions entre le matériau et le substrat (Figure 3.7) :

— Van der Merwe : croissance couche par couche, interactions plus grandes entre les espèces déposées ;
— Volmer-Weber : croissance par îlots, interactions plus grande entre les espèces déposées et le substrat ;
— Stranski-Krastanov : croissance mixte avec initialement une croissance par couche puis une croissance par îlot.

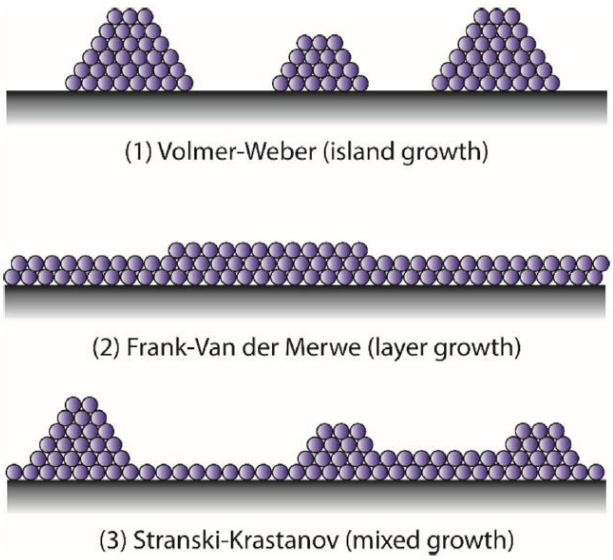


FIGURE 3.7 – Différents mécanismes de nucléation, tiré de [1]

Les procédés PVD étant des procédés hors équilibre, l'énergie des atomes pulvérisés contrôle la nucléation. L'énergie moyenne des particules éjectées est de 4 eV, mais certaines atteignent 50 eV. Ces quelques atomes de haute énergie sont capables de pulvériser le substrat et d'augmenter l'adhérence du dépôt et créant des centres de nucléation : les îlots de croissance [1, 3].

Microstructure

La répartition de ces îlots de croissance mais également la rugosité du substrat et les effets d'ombrage font qu'en général il y a une croissance préférentielle du dépôt dans le sens de la normale au substrat créant une structure colonnaire. L'orientation cristalline est déterminée par la croissance préférentielle de certains plans cristallins. La mobilité d'un atome sur la surface (et donc la microstructure du dépôt qui en découle) dépend de son énergie, des interactions atome-surface et de la

température de la surface [3, 7]. La microstructure est particulièrement sensible à la température et à la pression [7] :

— En augmentant la température, les atomes en surface peuvent diffuser et cela favorise la jonction des îlots : les colonnes sont plus grosses et plus jointives ;
— En augmentant la pression, un atome pulvérisé subira plus de collisions avec des ions du plasma et arrivera avec moins d'énergie à la surface : les colonnes ne se joignent pas et les dépôts sont moins denses.

La densité du dépôt dépend directement de la capacité des atomes adsorbés à diffuser, elle-même dépendante de l'énergie dissipée par atome incident. Ainsi des dépôts à basse pression ou basse température (absence de diffusion en volume) conduira à des dépôts poreux [3]. Afin d'améliorer la qualité du dépôt, et s'il n'est pas possible de travailler à plus haute température, une polarisation du substrat peut être appliquée. Cette polarisation attire les ions du plasma environnant qui libèrent leur énergie lors de l'impact et favorisent ainsi la mobilité des adatomes. Il faut tout de même veiller à ne pas appliquer une polarisation excessive au risque d'implanter des ions au sein de la couche [2].

Un diagramme de zones de structures (SZD) a été développé tout d'abord par Movchan et Demchischin [12] en 1969 puis mis à jour en 1974 par Thornton [13] pour la pulvérisation cathodique (Figure 3.8). Ce diagramme représente l'évolution de la microstructure d'un dépôt par pulvérisation cathodique en fonction de la pression et de la température lors du dépôt. Dans la zone I, la diffusion des atomes est insuffisante pour combler l'effet d'ombrage de la rugosité de surface. Du vide apparaît alors entre les colonnes, augmentant la porosité du dépôt. En zone II, la croissance est gouvernée par la diffusion des adatomes, ce qui permet une densification entres les colonnes mais la croissance colonnaire domine encore la morphologie. En zone III, la diffusion en volume permet la recristallisation, la croissance des grains et la densification. Une zone de transition T a été ajoutée entre les zones I et II, les dépôts présentent une morphologie fibreuse avec des grains assez peu définis [7]. Les dépôts par pulvérisation cathodique magnétron présentent en général cette structure [1].

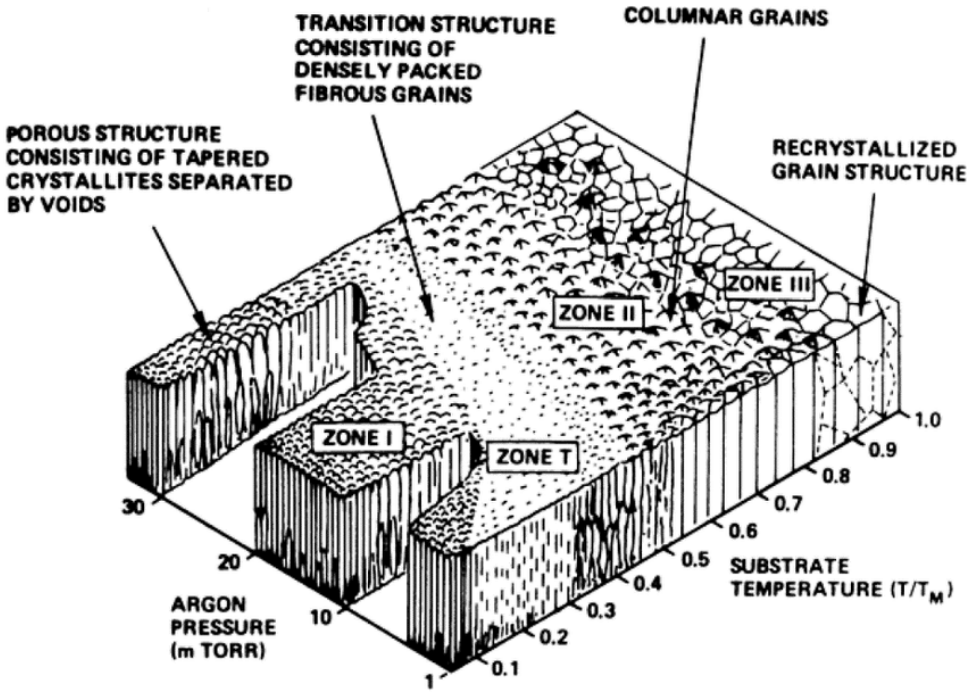


Figure 3.8 – Diagramme de microstructure de Thornton [13], tiré de [14]

Ce diagramme a été actualisé par Anders [15] en remplaçant :

— La température homologue T/T_M par la température généralisée T^* prenant en compte également la variation de température induite par l'énergie potentielle des particules impactant la surface ;
— La pression par l'énergie généralisée E^* prenant en compte les effets de déplacement et d'échauffement causé par l'énergie cinétique des particules qui bombardent l'échantillon ;
— L'axe z par l'épaisseur nette du film t^*.

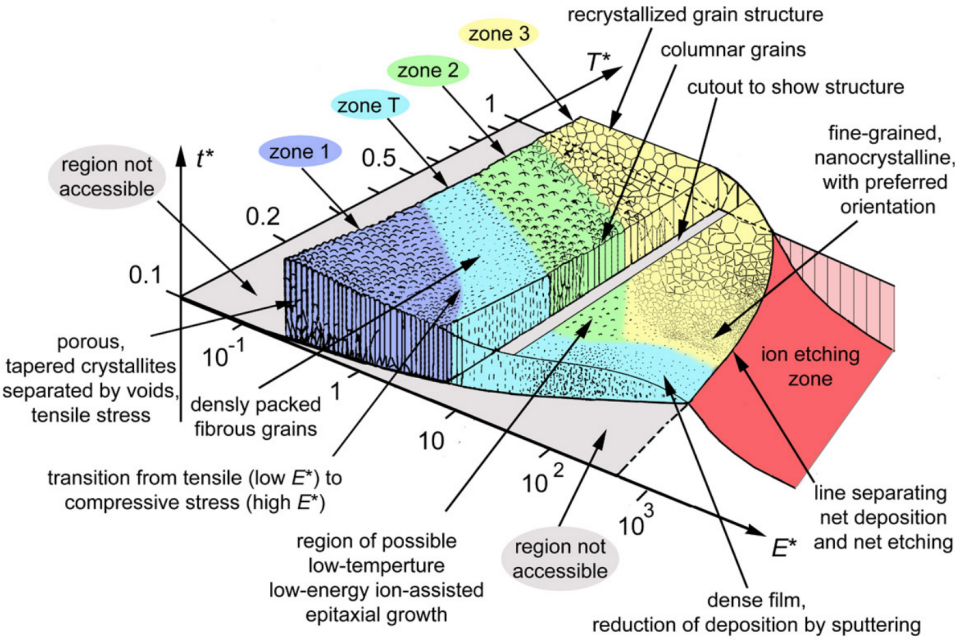


Figure 3.9 – Diagramme de microstructure de Anders [15]

Vitesse de croissance

La vitesse de dépôt varie selon la cathode DC ou RF mais elle dépend aussi de nombreux paramètres procédé [2, 3] :

— Nature du matériau pulvérisé et notamment de son rendement de pulvérisation ;
— Gaz de décharge : plus il a une masse molaire élevée, plus l'effet de la pulvérisation est grand ;
— Distance cible-substrat : la vitesse diminue quand la distance augmente mais cette distance ne doit pas être inférieure à l'épaisseur de la gaine cathodique en-dessous de laquelle le plasma ne peut être amorcé ;
— Pression : la vitesse de dépôt diminue quand la pression augmente car le libre parcours moyen des atomes diminue ;
— Puissance de la cathode : il y a proportionnalité entre la puissance et la vitesse de dépôt ;
— Des différents mécanismes de transport au sein de la phase gazeuse et de la réaction de condensation à la surface. Le coefficient de collage est par exemple inférieur à 1 pour les polymères mais augmente à 1 dès la phase de nucléation passée [1]. Ainsi, la nature du substrat ne devrait pas beaucoup influencer la vitesse de croissance en dehors des premières minutes de dépôt (nucléation).

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé de dépôt PVD, sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent entre deux électrodes dans un gaz maintenu à pression réduite. La cible, composée du matériau à déposer est fixée sur la cathode et le substrat à l'anode. Les ions du plasma sont accélérés par la polarisation de la cathode et éjectent les atomes de la cible lors de leur impact et cette vapeur se condense sur le substrat.
Chaque technique PVD, associée à son système, sa géométrie, ses paramètres et son installation, a un impact sur la nature du film. Du fait du grand nombre de paramètres existants, il peut être intéressant de mettre en place un plan d'expériences afin de déterminer rapidement l'influence des paramètres sur les propriétés recherchées.

3.1.2. Méthodologie des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont un outil statistique pour l'optimisation empirique. Ils visent à établir un modèle empirique simple purement descriptif d'un phénomène dépendant de plusieurs variables. Il ne s'agit pas de comprendre le phénomène mais de le prédire, l'optimiser et le contrôler. Le phénomène (réponse) Y est modélisé en fonction des paramètres X_i comme une somme d'une constante, un terme linéaire, un terme d'interaction et un terme quadratique :

$$Y = a_0 + \sum_i a_i X_i + \sum_{i,j} a_{ij} X_i X_j + \sum_{i,i} a_{ii} X_i^2 \tag{3.1}$$

L'objectif est de déterminer les coefficients a_i du modèle avec un minimum d'expériences et un maximum de précision. Il n'est pas possible *a priori* de prévoir si des effets d'interactions ou quadratiques auront un impact significatif dans le domaine d'étude. Une méthodologie séquentielle est en général adoptée :

- Postuler un modèle linéaire et en déterminer les coefficients ;
- Vérifier s'il suffit ou non à décrire le phénomène ;
- S'il ne suffit pas, réaliser les expériences complémentaires pour déterminer les coefficients d'interactions et quadratiques.

L'objectif de ces travaux n'est pas de déterminer un modèle complet sur les propriétés des matériaux déposés, mais plutôt de déterminer les paramètres influents. Pour cela, la méthode de criblage postulant un modèle linéaire sera réalisée afin d'optimiser certaines propriétés du dépôt.

La première étape est de déterminer le domaine d'étude de chaque paramètre. Les valeurs des paramètres sont ensuite standardisées entre les valeurs -1 et $+1$. Grâce à cela, plus la valeur absolue du coefficient a_i est grande, plus le paramètre est influent sur la réponse. Avant de débuter, il faut s'assurer que l'erreur expérimentale moyenne observée lorsque l'on répète une expérience est faible au regard de la réponse mesurée. Pour cela, il faut réaliser au minimum trois répétitions de l'expérience avec tous les paramètres au centre du domaine. L'écart-type de la réponse sur ces trois répétitions n'est qu'une estimation de l'erreur, mais si ce point n'est pas vérifié, on s'expose à réaliser des expériences et des caractérisations longues et coûteuses sans pouvoir en tirer d'informations exploitables. La liste des expériences à réaliser pour déterminer les coefficients d'un modèle linéaire est donnée par une matrice Hadamard définie de cette manière :

$$H_1 = 1 \qquad H_2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \qquad H_{2k} = \begin{pmatrix} H_k & H_k \\ H_k & -H_k \end{pmatrix} \tag{3.2}$$

La matrice Hadamard de dimension $n = 2^k$ permet d'étudier $n-1$ paramètres, la n^{eme} dimension (première colonne) permettant de déterminer la constante a_0 du modèle. Les coefficients a_i sont

calculés par résolution du système d'équation :

$$a_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} H_n(j,i) Y \tag{3.3}$$

Les coefficients du modèle correspondent au poids ou à l'influence du paramètre sur la réponse étudiée du fait de la standardisation des valeurs entre -1 et $+1$. Le poids des paramètres est alors comparé à l'écart-type calculé sur les trois répétitions au centre du domaine.

Dans le cas des dépôts PVD, plusieurs paramètres pertinents ont été identifiés et pourront être étudiés [7] :

- Nature de la cible ;
- Puissance des cathodes ;
- Pression de dépôt ;
- Durée du dépôt ;
- Polarisation du substrat pendant le dépôt ;
- Atmosphère réactive (proportion de gaz actif) ;
- Pression de nettoyage (*in situ* par attaque ionique juste avant le dépôt) ;
- Polarisation du substrat pendant le nettoyage ;
- Durée du nettoyage.

D'autres paramètres ont été identifiés mais afin de limiter le nombre d'expériences, ils seront fixés : température (ambiante), vitesse de rotation du substrat (5 rpm), vide initial (3.10^{-7} mbar), distance cible-substrat (7 cm), pré-pulvérisation des cibles (2 min, cache fermé), débit de gaz global (30 ou 50 sccm).

Les réponses mesurées pour chacun des dépôts doivent être rapides à obtenir en raison du grand nombre de dépôts :

- Épaisseur du dépôt mesurée sur silicium en section transverse au MEB ;
- Morphologie du dépôt sur UHMW PE observée au MEB ;
- Composition chimique sur UHMW PE estimée par EDS ;
- Nature chimique et cristallinité mesurées par DRX sur silicium ;
- Hydrophobie de la surface sur UHMW PE par mesure de l'angle de contact ;
- Rugosité de la surface du dépôt sur silicium, mesurée par profilométrie optique.

3.1.3. Enjeu d'un dépôt sur polymère

L'enjeu de cette thèse est notamment de déposer des matériaux, classiquement élaborés par PVD sur silicium ou substrats métalliques, sur un substrat polymère. De nombreuses études traitent de revêtement sur polymère mais un certain nombre d'obstacles sont apparus par rapport à des dépôts sur métaux ou sur silicium. La Figure 3.10 rapporte un certain nombre de ces difficultés. Le procédé de dépôt doit prendre notamment en compte la grande sensibilité thermique et la nature chimique des polymères afin de réaliser des dépôts adhérents répondant aux propriétés et aux performances visées [1].

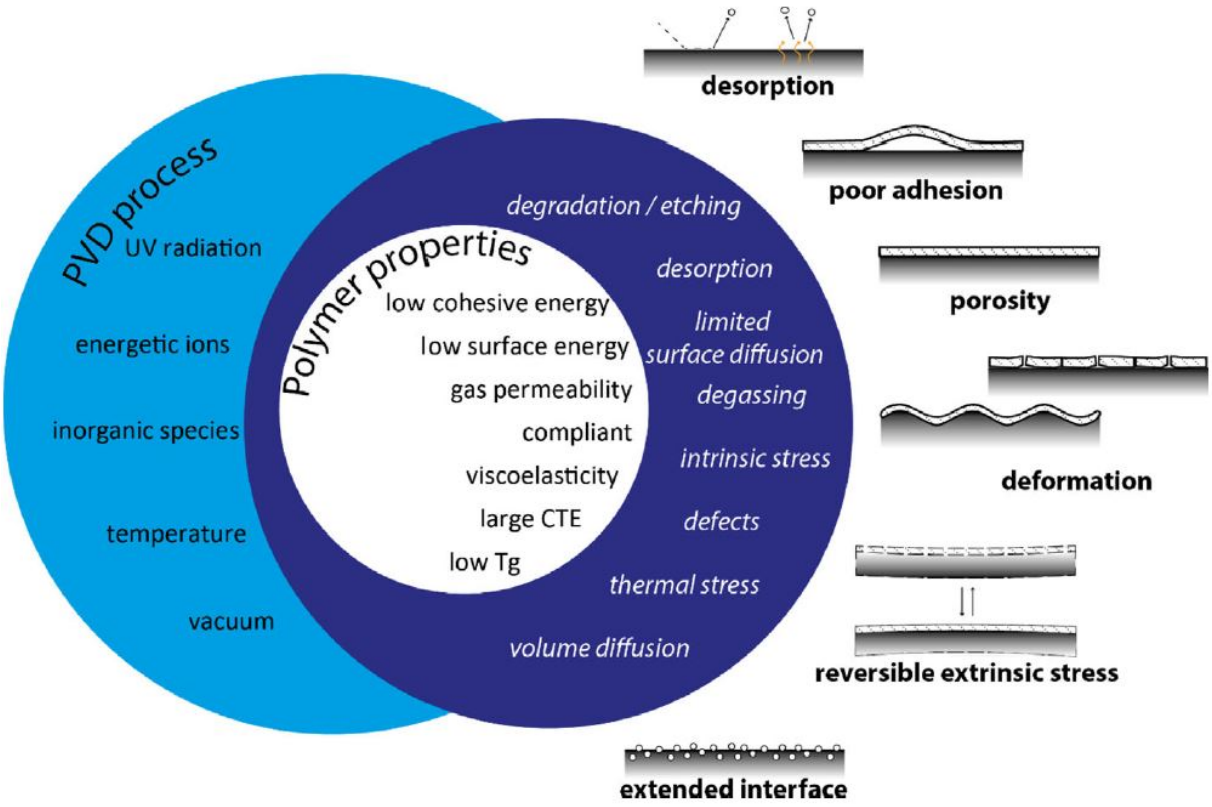


FIGURE 3.10 – Exemples des difficultés rencontrées lors d'un dépôt de couche mince sur un polymère, tiré de [1]

3.1.3.1. Température

Les polymères sont très sensibles à la température. Le polyéthylène a une température de transition vitreuse autour de -110 °C et une température de fusion autour de 140 °C. Il est donc nécessaire de réaliser des dépôts à basse température. La pulvérisation cathodique est adaptée à des dépôts à basse température sur des substrats isolants. Si les adatomes ont moins d'énergie à la surface à plus faible température, cela n'est pas forcément limitant et peut être compensé par l'ajout d'une polarisation du substrat par exemple.

Cependant, les interactions plasma-substrat lors d'un dépôt assisté par plasma affectent les propriétés du matériau déposé. Un plasma apporte de l'énergie (via un bombardement de particule ou par radiation) au substrat et conduit à l'augmentation de la température de sa surface. Du fait de la faible conductivité thermique des polymères, cette augmentation de température reste contenue dans une couche superficielle et la température de la surface peut être beaucoup plus élevée que celle du porte-substrat ou celle d'autres substrats, comme le silicium, au cours d'un même dépôt [16-18]. A noter que cette chaleur peut améliorer l'adhésion à condition de ne pas endommager le polymère.

3.1.3.2. Adhésion

Les polymères sont des matériaux de faible énergie de surface et l'activation de leur surface est nécessaire pour améliorer l'adhésion en particulier au contact d'un revêtement inorganique [19-21]. Il existe différents modèles qui déterminent l'adhésion par [22] :

- Physi- et chimisorption à l'interface : adsorption ou réaction chimique ;
- Répartition des charges au contact entre deux matériaux très différents : théorie électrostatique de Derjaguin ;

— Diffusion dans l'interface : théorie de la diffusion de Voyutskii ;
— L'imbriquement dans les micro-rugosités.

Dans le cas des dépôts de couches minces, plusieurs options permettent d'augmenter l'adhésion substrat|dépôt. Premièrement, la micro-rugosité peut augmenter l'adhésion des films en augmentant l'aire interfaciale susbtrat|dépôt et ainsi ancrer le dépôt dans les cavités du substrat rugueux [1, 23]. C'est ce qui a été observé dans des dépôts d'aluminium sur polypropylène où malgré une bonne adhésion aucune liaison Al-C n'a été observée [24]. Deuxièmement, une couche d'accroche peut être déposée sur le substrat avant le dépôt d'intérêt. Jin et al. [25] ont déposé une couche d'accroche d'aluminium sur un substrat de polyimide (Kapton) avant un dépôt d'AlN. Enfin, un traitement plasma du substrat peut être mis en place avant le dépôt pour augmenter sa réactivité et son énergie de surface [1, 7]. C'est ce qui est généralement mis en place dans la plupart des travaux s'intéressant aux dépôts sur polymère. L'objectif est multiple :

— Décapage de la couche d'oxydation de surface [7, 19, 26] ;
— Nettoyage des contaminants adsorbés [7, 19, 26] ;
— Réticulation de la surface [19, 26] ;
— Réaction chimique : introduction de groupes réactifs (radicaux), points de nucléation préférentielle [20, 26, 27].

Tout cela sans affecter drastiquement les propriétés mécaniques ou cohésives du polymère à l'exception d'une couche d'extrême surface [20]. Cependant, un traitement trop long peut fragiliser la couche de surface et diminuer l'adhésion [7].

L'efficacité du traitement plasma dépend de la chimie du polymère et du gaz utilisé pour créer le plasma. En effet, un plasma de gaz inerte (Ar) ou de gaz réactif (O_2, N_2) n'apportent pas les mêmes caractéristiques au substrat. De nombreuses études ont été faites sur l'influence du traitement plasma sur différents polymères. Certaines montrent que des plasma d'air, d'Ar, de N_2 ou d'O_2 ont tous conduit à l'incorporation d'oxygène à la surface via des liaisons C=O, C-OH, C-O-C observées notamment en XPS [28, 29]. Les auteurs supposent que l'oxygène proviendrait du polymère lui-même qui en aurait absorbé. Dayss, Leps et Meinhardt [29] observent qu'en terme d'énergie de surface et d'adhésion du cuivre sur du polypropylène, les meilleurs résultats sont observés après un plasma d'Ar. D'autres études parlent du caractère spécifique du gaz de décharge. Gerenser [30, 31], par une analyse XPS, montre qu'un plasma d'Ar n'a pas d'effet chimique sur le polyéthylène alors que les plasmas de N_2 et d'O_2 conduisent respectivement à la formation d'espèces C-O-C et C-N pouvant former des complexes C-O-métal ou C-N-métal (mis en évidence pour des dépôts d'argent). La plupart des travaux utilisent cependant un plasma de O_2 [16, 26, 32, 33].

Enfin l'adhésion des films peut être améliorée en jouant sur la microstructure et la réduction des contraintes internes par la variation de la technique de dépôt et de ses paramètres [1].

Dans la suite de ce chapitre, aucun des matériaux déposés n'a présenté de délamination. L'adhésion polymère|revêtement semble très correcte. Cela pourrait être dû à la rugosité du substrat augmentant la surface interfaciale et à ce nettoyage ionique *in situ* avant le dépôt.

3.1.3.3. Dégazage

Une autre problématique avec les polymères est leur tenue au vide. Les polymères dégazent de nombreux produits tels que des plastifiants, des gaz absorbés, de l'eau ou des solvants. Le dégazage est la diffusion d'un gaz présent dans le volume du matériau jusqu'à sa surface, où il désorbe [1, 7]. La présence d'impuretés liées au dégazage peut promouvoir ou au contraire inhiber la croissance du dépôt et modifier la morphologie et la microstructure du dépôt [34]. Kotnur, Tichelaar et Janssen [34] ont observé une différence de croissance et de structure entre des dépôts de Ni-Ti sur polyimide

(Kapton) et sur SiO_2/Si par pulvérisation. Ils ont suggéré que cette différence pouvait provenir du dégazage du polymère, le dépôt étant réalisé à 450 °C.

Dans le cas du polyéthylène, il a été détecté des espèces de type C_nH_x par spectrométrie de masse lors de sa mise sous ultra-vide. Le signal s'atténue quand n augmente signifiant qu'il s'agit surtout d'hydrocarbures de faible masse molaire qui sont évacués, provenant de sites faiblement liés au polymère pendant la polymérisation [35].

Bébin et Prud'Homme [36] ont observé grâce à des mesures XPS *in situ* qu'au premier stade de la métallisation de différents polymères, il y avait toujours dégradation du polymère avec des pertes de composés CO ou CO_2.

3.1.3.4. Croissance

Le procédé de dépôt dépend tout d'abord de l'adsorption des atomes à la surface du substrat (cinétiquement contrôlée) suivi de la diffusion des adatomes à la surface [1]. La phase de nucléation de plusieurs métaux sur différents polymères semble dépendre de leur énergie de surface mais pas de leur teneur en oxygène [37, 38]. En effet, l'énergie de surface traduit la mouillabilité d'une surface : une faible énergie de surface, traduit un faible mouillage et donc limite la condensation du dépôt [38]. Bébin et Prud'Homme [36] ont étudié le dépôt de plusieurs métaux sur des polymères contenant différents groupes chimiques [36, 39, 40]. Des analyses XPS des dépôts de Ni ont montré des interfaces polymère|dépôt bien différentes en fonction des groupes chimiques présents dans le polymère : des groupements oxygène conduisent à la formation d'oxydes, des groupements azotés forment des nitrures et des polymères sans groupements chimiques (C uniquement) conduisent à la formation de carbures [1]. La réactivité du métal et ses interactions avec les molécules du substrat ont également une grande importance [1]. Les métaux formant des liaisons fortes C-métal (complexe organométallique), comme Ni, Cr, Ti et Al sont dits très réactifs avec le polymère [7, 38] alors que des métaux moins réactifs, comme Au et Ag diffusent dans la structure plus facilement [41]. Patterer et al. [42] ont montré par des simulations *ab initio* que la nucléation des nitrures sur polycarbonate (PC) se faisait selon des modes bien différents en fonction du métal (Al et Ti dans cette étude). Alors que N et Ti forment des liaisons avec tous les groupes fonctionnels du PC, Al semble réagir sélectivement avec le groupe carbonate. Ainsi, les interfaces PC|AlN et PC|TiAlN sont essentiellement composées de liaisons C-N alors que l'interface PC|TiN contient également de nombreuses liaisons C-Ti et C-O-Ti. Les liaisons C-N étant plus fortes (entre -8 et -18 eV alors que les liaisons C-Al et C-Ti entre -1 et -5 eV), une meilleure adhésion a été calculée pour TiAlN et AlN.

Du fait de leur faible énergie de surface, les matériaux déposés vont avoir, d'un point de vue thermodynamique, tendance à s'aggréger à la surface du polymère : les interactions entre les atomes du matériau déposé étant favorables par rapport aux interactions matériau|polymère [1, 38]. Ainsi, un mécanisme de nucléation Volmer-Weber, où le métal va former des ilôts de croissance indépendants sans mouiller complètement la surface, est favorisé [1, 23, 43, 44].

Les températures mises en jeu lors d'un dépôt sur polymère permettent généralement d'obtenir une microstructure correspondant aux zones 1 et T du diagramme de Thornton (Figure 3.8). En aucun cas, ces températures ne peuvent activer la diffusion des espèces en surface et encore moins dans le volume [1].

3.1.4. Substrats utilisés

Le polymère étudié dans cette thèse est le polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE), composant principal des semelles de ski. Les substrats utilisés sont des plaques d'UHMW PE (Goodfellow, 9002-88-4) de 2 mm d'épaisseur. Une image MEB du substrat est visible en Figure 3.11. L'ana-

lyse EDS révèle une composition jusqu'à 2 % atomique d'oxygène. En effet, les défauts typiques de polymérisation du polyéthylène sont des espèces de type CH_2-CO-CH_2, CH_2-COH-CH_2 ou CH_2-O-CH_2 [35].

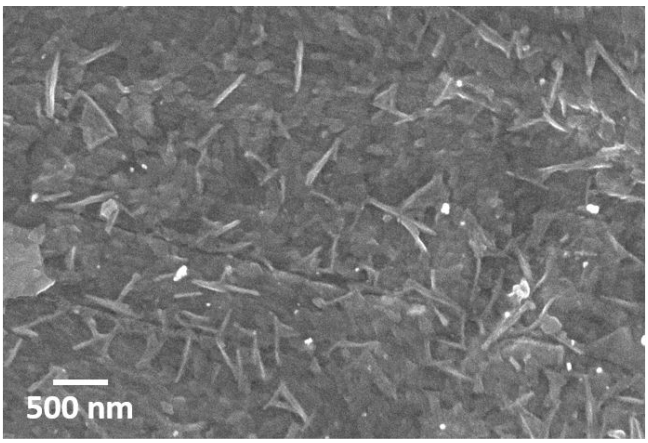


FIGURE 3.11 – Image MEB de la surface du substrat d'UHMW PE

Cependant, le substrat polymère pose de nombreux problèmes pour les caractérisations. C'est un substrat isolant, mou, rugueux et polycristallin. La diffraction des rayons X (polycristallin), la réflectométrie des rayons X (rugueux), la nano-indentation (mou) n'ont pu être réalisées sur substrats UHMW PE. Un certain nombre de caractérisations ont ainsi été réalisées sur des revêtements déposés sur des substrats modèles comme :

— Le silicium : pour les sections transverses au MEB, la rugosité intrinsèque du dépôt, la DRX ;
— Le saphir : pour les essais de rayure.

3.2. Plan d'expériences sur le nitrure de titane

Des films de nitrure de titane ont été déposés simultanément sur substrats UHMW PE et silicium. Une méthodologie de plan d'expériences selon une matrice Hadamard (telle que présentée en sous-section 3.1.2) a été utilisée afin de quantifier l'influence des paramètres procédé. Les dépôts ont été essentiellement caractérisés sur UHMW PE : morphologie observée en MEB, composition chimique en EDS et XPS, hydrophobie et rugosité (détails et protocoles des caractérisations en annexe A). Des caractérisations supplémentaires, impossibles à réaliser sur UHMW PE, ont été faites sur silicium : c'est le cas pour la diffraction des rayons X et pour la section transverse au MEB.

3.2.1. Expériences réalisées

Un plan d'expériences a été mis en place pour étudier les différents paramètres procédé et leur effet sur le dépôt. Un plan d'expériences d'Hadamard 8 a été utilisé. Cela permet d'étudier l'impact de sept paramètres grâce à huit expériences. Il a donc fallu faire des choix parmi l'ensemble des paramètres cités en en sous-section 3.1.2).

Paramètre	-1	0	1
Puissance DC sur la cible (mA)	100	200	300
Pression de travail (Pa)	0,15	0,65	1,15
Durée du dépôt (min)	30	60	90
Polarisation du substrat (V)	0	20	40
Pression pendant le nettoyage (Pa)	4	5	6
Polarisation du substrat pendant le nettoyage (V)	50	60	70
Durée du nettoyage (min)	5	10	15

Tableau 3.1 – Niveaux des paramètres du plan d'expériences pour le TiN

	Dépôt				Nettoyage		
Expérience	Puissance DC (mA)	Pression (Pa)	Durée (min)	Polarisation du substrat (V)	Pression (Pa)	Polarisation du substrat (V)	Durée (min)
H1	300	1,15	90	40	6	70	15
H2	100	1,15	30	40	4	70	5
H3	300	0,15	30	40	6	50	5
H4	100	0,15	90	40	4	50	15
H5	300	1,15	90	0	4	50	5
H6	100	1,15	30	0	6	50	15
H7	300	0,15	30	0	4	70	15
H8	100	0,15	90	0	6	70	5
Répétition	200	0,65	60	20	5	60	10

Tableau 3.2 – Conditions expérimentales du plan d'expériences pour le TiN, les couleurs correspondent aux trois groupes identifiés et définies dans la suite

Tout d'abord, une cathode en courant continu a été utilisée car TiN est conducteur électrique. Les dépôts ont donc été réalisés avec une cible de TiN montée sur une cathode DC en atmosphère neutre (Ar). Les paramètres procédé choisis sont : la puissance de la cible de TiN, la pression de travail pendant le dépôt, la durée du dépôt, la tension de polarisation du substrat et les paramètres du nettoyage ionique *in situ* des substrats (pression, polarisation du substrat et durée). Le domaine a été

défini autour d'un point de fonctionnement dans une gamme assez classique issue de travaux précédents sur ce réacteur [4, 45]. Leurs niveaux sont définis dans le Tableau 3.1. Une fois les paramètres et leurs niveaux définis, la liste des expériences peut être établie. Onze expériences ont été réalisées : huit issues d'une matrice Hadamard et trois répétitions au centre du domaine pour s'assurer de la répétabilité. La liste des expériences réalisées est décrite dans le Tableau 3.2. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés en DRX, MEB (surface et section transverse), EDS, mouillabilité et rugosité.

3.2.2. Cristallinité

La Figure 3.12 montre les diffractogrammes des neufs dépôts réalisés ainsi que les emplacements et les intensités des pics de diffraction issus de la fiche ICDD du TiN (04-004-2917). Un seul diffractogramme des trois dépôts au centre du domaine (répétition) est présenté car ils sont tous semblables. Cette figure met en évidence trois groupes parmi tous les échantillons, qui ressortiront aussi distinctement sur d'autres caractérisations :

— Groupe 1 (en bleu dans le Tableau 3.2) : H2 et H6 ;
— Groupe 2 (en orange) : H3, H4, H7 et H8 ;
— Groupe 3 (en gris) : H1, H5 et les répétitions.

Les diffractogrammes ont été ordonnés de bas en haut selon ces groupes.

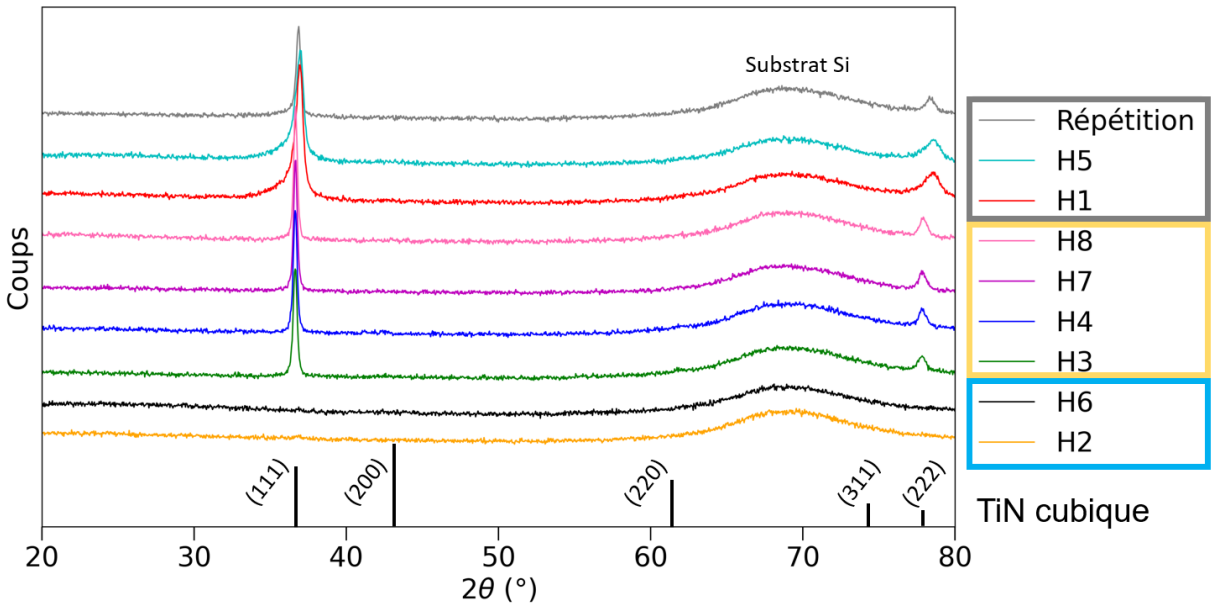


FIGURE 3.12 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts de TiN sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiN cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,239 Å (ICDD : 04-004-2917)

Groupe 1 :

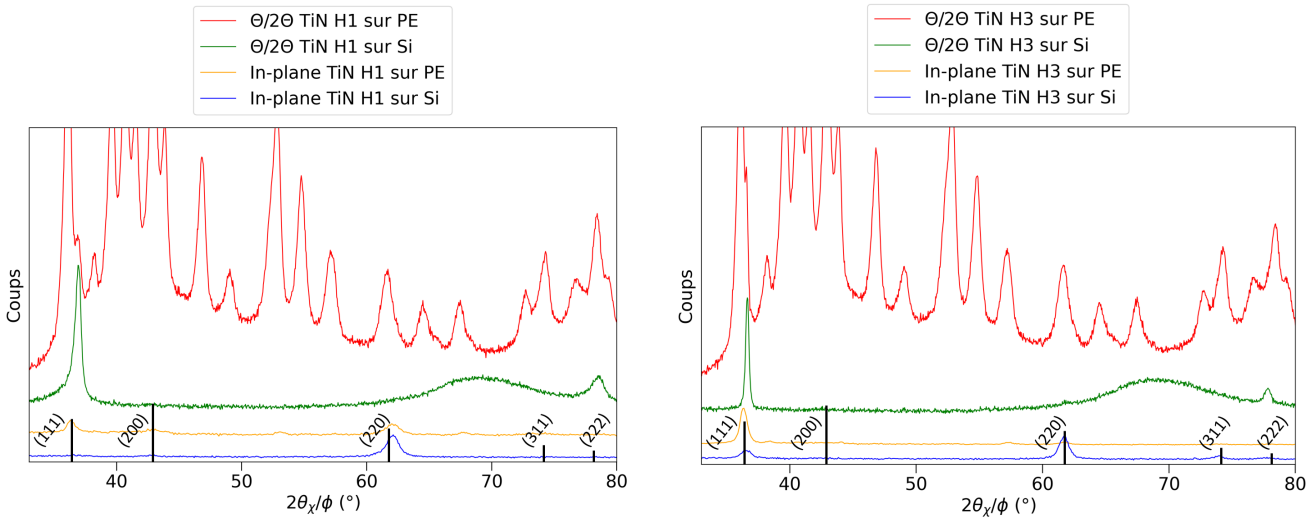
Les échantillons H2 et H6 (colorés en bleu dans le Tableau 3.2) sont amorphes, aucun pic de diffraction n'apparaît. Ces dépôts correspondent aux conditions avec une faible puissance de cathode, une pression élevée et une courte durée. Ces paramètres conduisent à des ions impactant le substrat avec une faible énergie : la vitesse d'éjection des atomes de la cible est peu élevée avec une faible puissance et le libre parcours moyen des atomes diminue avec une pression élevée conduisant à la thermalisation des atomes arrivant sur le substrat [3].

Groupe 2 :

Tous les autres échantillons présentent deux contributions sur les diffractogrammes (Figure 3.12) pouvant être attribuées aux plans {111} et {222} du TiN cubique ou aux plans {112} et {224} du Ti_2N tétragonal. Des mesures en géométrie *in-plane* (détails de la technique en annexe A, section A.3) ont été réalisés sur H1 et H3 sur substrat UHMW PE et silicium. Une comparaison des diffractogrammes d'une couche mince de TiN obtenus dans les deux géométries est présentée en Figure 3.13. En géométrie *in-plane*, d'autres contributions pouvant être attribuées au TiN cubique apparaissent. La raie {311} ne correspond à aucune contribution du Ti_2N et les autres pics conduiraient à une distorsion trop importante des paramètres de maille pour Ti_2N. Avec cette géométrie, on observe les plans perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Ainsi, la raie majoritaire en *in-plane* est la {220} à 62,0° dont les plans sont perpendiculaires aux plans {111}. Des contributions des plans {111} à 36,6°, {200} à 43,5°, {311} à 74,0° sont également observées. Ces contributions n'apparaissant pas en géométrie $\theta/2\theta$ peuvent s'expliquer par une orientation préférentielle tellement forte suivant le plan {111} qu'elle masque d'autres orientations.

L'orientation cristalline <111> est assez classique en PVD [46-49], cependant, une orientation <111> très marquée, est le signe d'une très faible mobilité des adatomes en raison notamment de l'absence de chauffage et de la faible polarisation du substrat. En augmentant la température ou la polarisation du substrat, plusieurs auteurs ont observé le passage d'une orientation préférentielle <111> à l'apparition des contributions {200} et {220} [48, 50]. L'orientation <002> est celle de plus faible énergie libre, les atomes vont donc avoir tendance à s'organiser sur les sites orientés dans cette direction. Cependant, si les adatomes ont une faible mobilité, ils vont s'incorporer aux sites de faibles énergies correspondant à une croissance selon la direction <111> [48].

Pour les échantillons H3, H4, H7 et H8 (colorés en orange dans le Tableau 3.2), les pics de diffraction sont situés à 36,6° et 77,9°. Ils sont assez fins, témoignant d'une bonne cristallisation, et correspondent à un paramètre de maille de 4,247 Å, suggérant une composition proche de la stœchiométrie puisque celui du TiN est de 4,239 Å (fiche ICDD : 04-004-2917) et/ou la présence de contraintes internes.



(a) TiN H1

(b) TiN H3

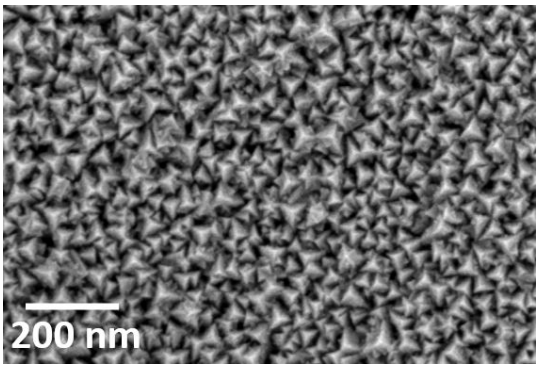
FIGURE 3.13 – Comparaison des diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ et *in-plane* de deux dépôts de TiN déposés sur substrat Si(100) et UHMW PE. Attribution des pics par une phase TiN cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,239 Å(ICDD : 04-004-2917)

Groupe 3 :

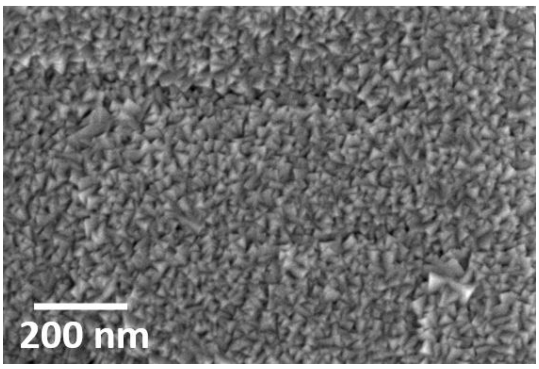
Pour les dépôts H1, H5 et les répétitions (colorés en gris dans le Tableau 3.2), les deux pics sont plus larges et voient leurs positions décalées vers des angles plus élevés soit 37,0° et 78,5°. Cela peut traduire, entre autre, un ordre cristallin moins bon, avec des cristallites plus petites et un paramètre de maille plus petit (a=4,220 Å). Le décalage observé pourrait être expliqué par la présence d'impuretés (notamment d'oxygène), de lacunes d'azote [47, 51] et/ou de contraintes internes [48, 49, 52].

3.2.3. Morphologie et microstructure

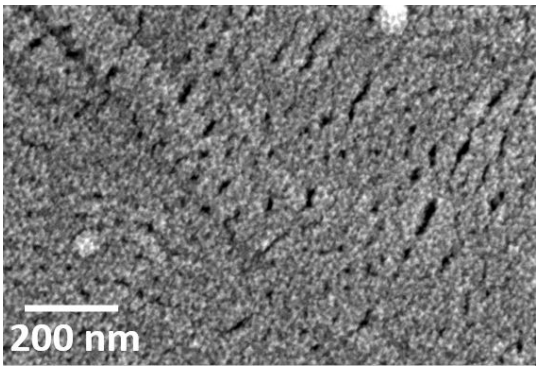
La morphologie des dépôts observées en microscopie électronique fait également apparaître ces trois groupes. Une image MEB de chacun des groupes est présentée en Figure 3.14 pour la surface et en Figure 3.15 en section transverse. L'ensemble des images est visible en annexe B.



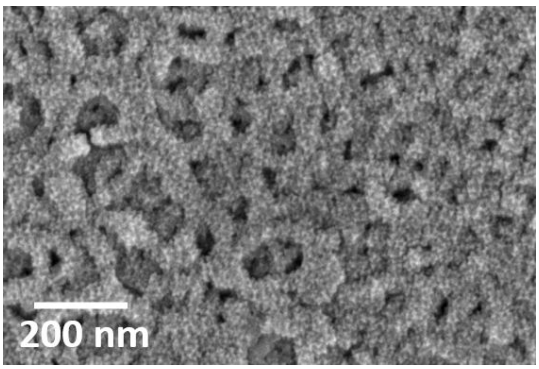
(a) TiN H1, H5 et répétitions



(b) TiN H3, H4, H7 et H8



(c) TiN H2



(d) TiN H6

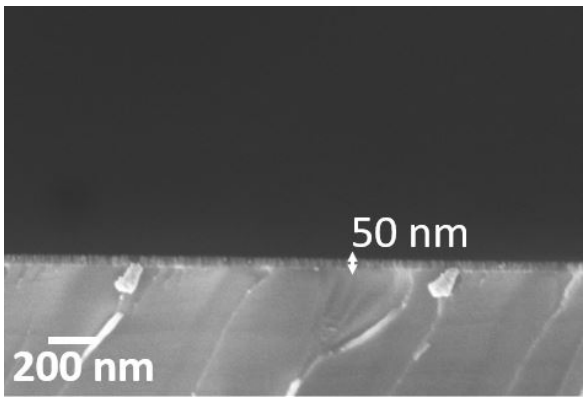
FIGURE 3.14 – Images MEB de la surface de quelques dépôts de TiN sur UHMW PE, les autres en annexe B

Groupe 1 :

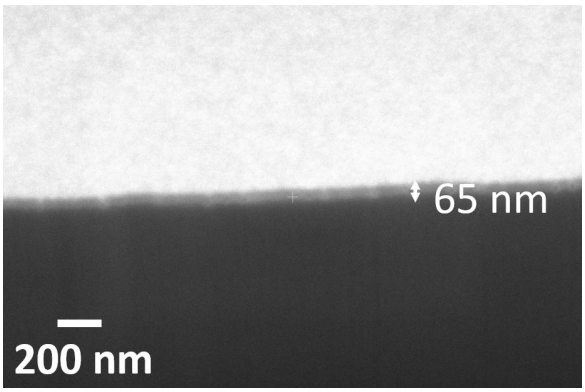
Les dépôts H2 et H6 (Figures 3.14d) présentent une structure désordonnée, même s'il apparaît une structure pyramidale très fine sur H6. Ils correspondent aux conditions réunissant les deux facteurs principaux thermalisant les atomes pulvérisés : faible puissance sur la cible et pression élevée.

Groupe 2 :

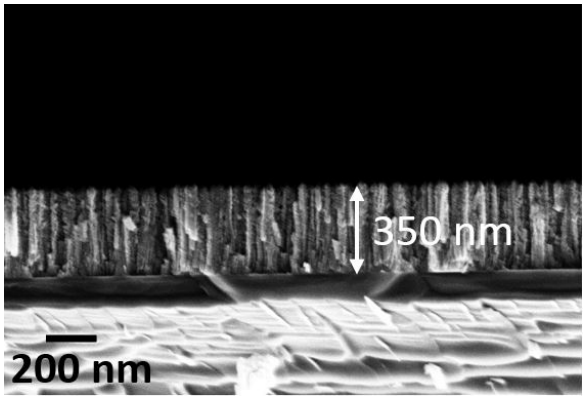
Les images MEB (Figures 3.14b et 3.15) montrent des dépôts colonnaires et denses pour les dépôts H3, H4, H7 et H8. Cette structure colonnaire, orientée <111>, dense et dont le sommet est de forme pyramidale, a déjà été observée dans [53, 54].



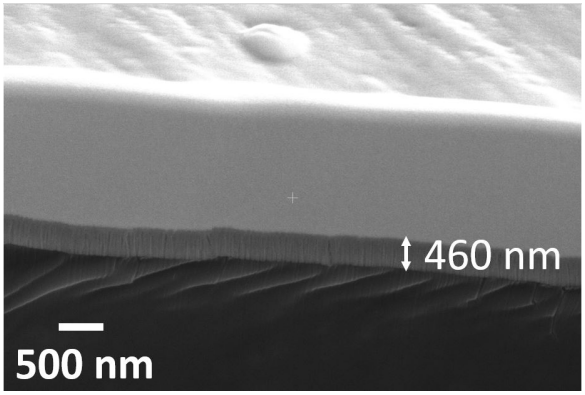
(a) TiN H2 sur Si



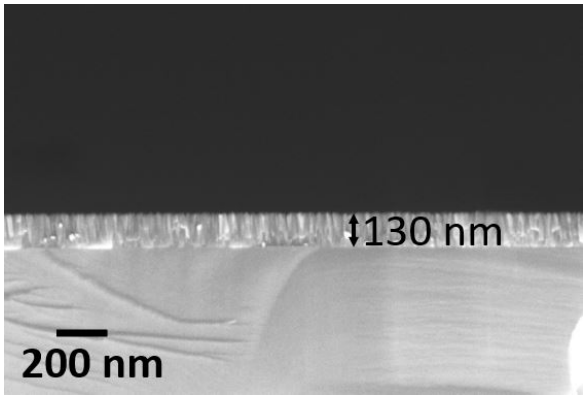
(b) TiN H2 sur UHMW PE



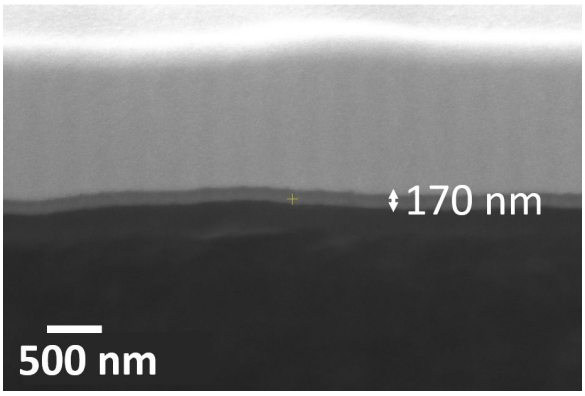
(c) TiN H5 sur Si



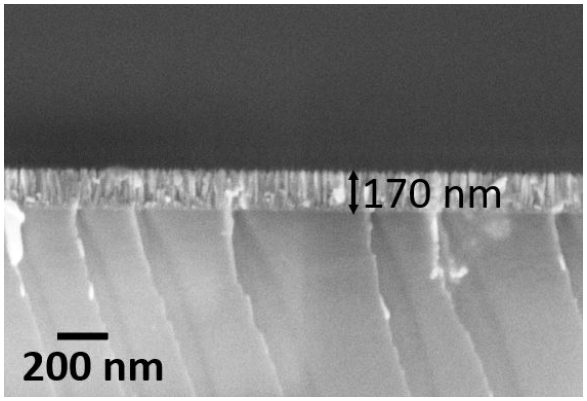
(d) TiN H5 sur UHMW PE



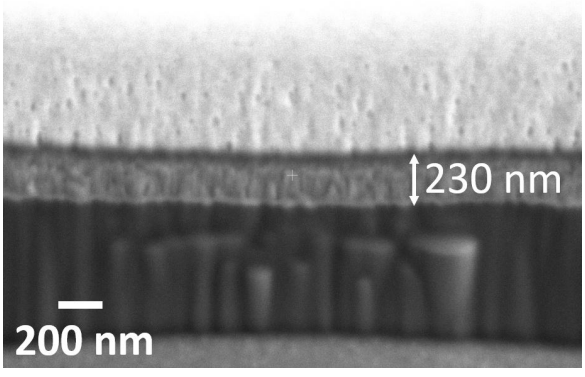
(e) TiN H8 sur Si



(f) TiN H8 sur UHMW PE



(g) TiN Répétition sur Si



(h) TiN Répétition sur UHMW PE

FIGURE 3.15 – Sections transverses de quelques dépôts de TiN sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB, les autres sur Si(100) en annexe B

Groupe 3 : Les dépôts H1 et H5 (Figure 3.14a et 3.15) montrent également des colonnes mais plus larges et moins denses.

De façon très qualitative, on peut noter également que les dépôts H2 et H6 sont gris, les dépôts H3, H4, H7 et H8 sont dorés tirant sur le marron et les dépôts H1, H5 et les répétitions sont noirs. La couleur du TiN, dorée lorsque stœchiométrique, est connue pour évoluer avec la stœchiométrie : un dépôt gris peut signifier une sous-stœchiométrie et marron une sur-stœchiométrie en azote [55]. Les dépôts noirs pourraient s'expliquer par la présence d'oxygène et de carbone dans la couche [56, 57].

3.2.4. Composition chimique

3.2.4.1. EDS

La composition chimique des dépôts est évaluée par EDS. L'analyse EDS n'est que semi quantitative : elle ne permet pas de déterminer précisément la composition chimique du dépôt mais permet néanmoins d'observer quelques tendances. Dans le cas du nitrure de titane, la raie Kα de l'azote et la raie Lα du titane sont très proches (0,392 keV pour l'azote et 0,452 keV pour le titane). Le calcul de la composition nécessite la déconvolution de ces deux pics, rajoutant une incertitude supplémentaire. De plus, l'un des problèmes avec les dépôts sur UHMW PE est qu'il est composé de carbone, élément qui peut entrer en jeu également dans le revêtement par des contaminations éventuelles. La profondeur typique de la zone de mesure de l'EDS (poire d'interaction) est en général de l'ordre du micromètre, largement supérieure à l'épaisseur des dépôts (autour de 100-300 nm, voir Tableau 3.4). L'intensité du pic de carbone ne peut alors pas être considérée. On remarque d'ailleurs que son intensité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche (Tableau 3.4).

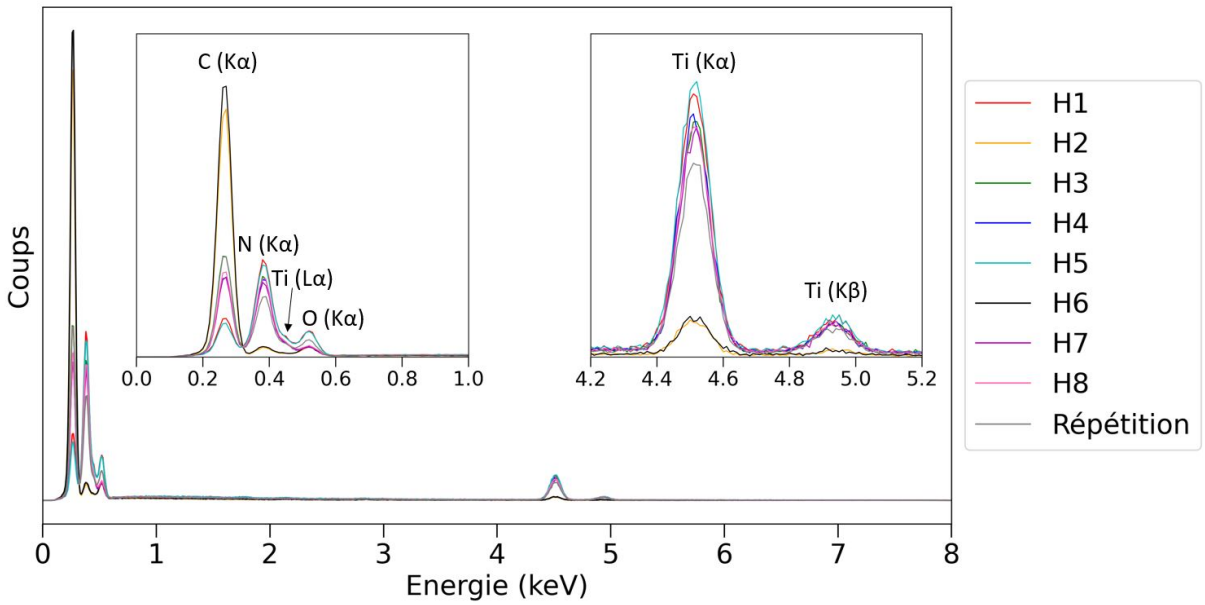


FIGURE 3.16 – Spectres EDS (tension d'accélération : 8 keV) des dépôts de TiN sur UHMW PE

Ici encore, les trois groupes ressortent distinctement (Figure 3.16).

Groupe 1 :

Les dépôts H2 et H6 présentent des pics d'azote et de titane de très faibles intensités, et un pic de carbone d'intensité très élevée. Le ratio N/Ti mesuré ici est de l'ordre de 2.

Groupe 2 :

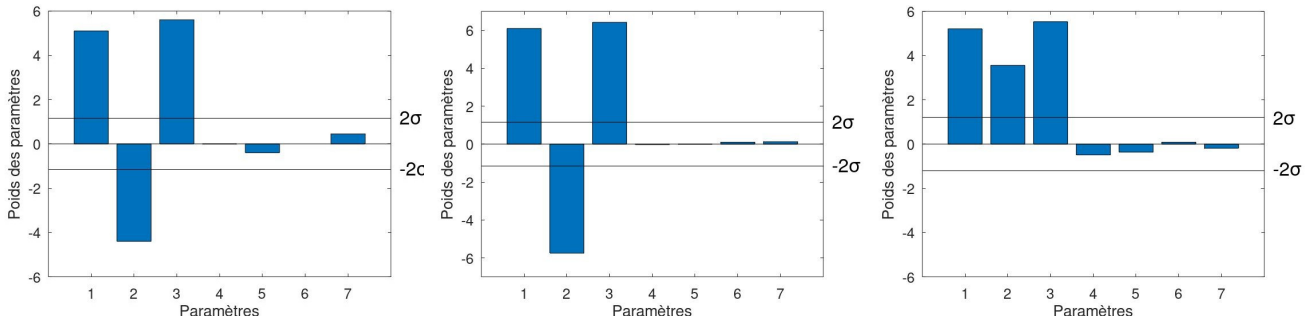
Les autres dépôts présentent des spectres assez comparables. Les spectres des dépôts H3, H4, H7 et H8 sont quasiment identiques avec un ratio N/Ti de 1,2-1,4.

Groupe 3 :

Les expériences H1, H5 et les répétitions présentent une intensité du pic d'oxygène assez importante avec un ratio N/Ti de 1,2 et O/Ti de 1.

Ces résultats sont en accord avec les diffractogrammes (Figure 3.12) et la présence d'oxygène dans certains dépôts peut expliquer le décalage de la raie 111 vers les angles plus élevés pour les dépôts H1, H5 et les répétitions.

A partir de la composition chimique estimée, le poids (valeur des paramètres du modèle linéaire) de chacun des paramètres étudiés peut être calculé en résolvant le système d'équation issu de la matrice d'Hadamard. La Figure 3.17 montre trois diagrammes à barre respectivement pour le pourcentage atomique en titane, en azote et en oxygène issus des spectres EDS. Chaque diagramme représente le poids des paramètres en ordonnée pour chacun des sept paramètres en abscisse. Une estimation de l'incertitude est tracée à deux fois l'écart-type (σ) des expériences de répétition. Lorsque le poids des paramètres est inférieur à l'incertitude, on peut considérer à 95 % que ces paramètres ne sont pas influents sur la réponse mesurée.



(a) % atomique Ti (b) % atomique N (c) % atomique O

FIGURE 3.17 – Poids des différents paramètres sur la composition chimique du TiN mesurée sur UHMW PE par EDS : pourcentage atomique de (a) titane (b) azote et (c) oxygène. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 5 : Pression 6 : Polarisation du substrat 7 : Durée

Dans le cas du nitrure de titane, dans la gamme de valeurs étudiées, seules la puissance de la cathode, la pression et la durée du dépôt influent sur la composition chimique du dépôt. Plus la puissance de la cible est élevée, plus le dépôt est riche en titane, en azote et en oxygène. Le comportement est similaire pour la durée du dépôt. Ces effets sont reliés à l'épaisseur du dépôt. En EDS et à ces épaisseurs-là, plus le dépôt est épais, plus les pics de titane et d'azote vont s'intensifier. Une puissance élevée augmente la vitesse de dépôt [3], donc à durée équivalente l'épaisseur. La pression, en revanche, a un impact négatif sur la quantité de titane et d'azote mais un impact positif sur l'oxygène. En effet, la pression diminue le libre parcours moyen des atomes, qui arrivent alors thermalisés sur le substrat. La vitesse de dépôt diminue lorsque la pression augmente [3]. L'augmentation de la quantité d'oxygène pourrait s'expliquer par une contamination du gaz porteur, effet d'autant plus important à une pression élevée.

3.2.4.2. XPS

Une analyse XPS a été réalisée uniquement pour le dépôt TiN H8 sur UHMW PE et sur silicium afin d'avoir une mesure plus quantitative de la composition. Les mesures ont été menées après 1 min d'*etching* à la surface afin d'éliminer la contamination carbone de la surface. Le spectre XPS (voir détails et protocole en annexe A, section A.5) est donné en Figure 3.18a et les mesures haute résolution autour des énergies des éléments d'intérêt (Ti, N, O et C) sont visibles dans les Figures 3.18b-3.18e. Les spectres des dépôts sur les deux substrats, silicium et UHMW PE, ont des allures similaires.

Le spectre du titane (Figure 3.18b) présente le doublet orbital $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Chacun des pics peut être décomposé en trois composantes qui sont centrées en 454,9, 456,8 et 458,1 eV pour Ti $2p_{1/2}$ et à 460,6, 462,2 et 463,5 eV pour Ti $2p_{3/2}$. En accord avec la littérature [51, 54, 58-60], ces composantes peuvent respectivement être attribuées à TiN, TiO_xN_y et TiO_2. Le spectre N 1s (Figure 3.18c) inclut quatre composantes correspondant à TiN à 396,6 eV, TiO_xN_y à 397,4 eV et des espèces adsorbées à 398,0 et 399,0 eV. Le pic O 1s (Figure 3.18d) peut être décomposée en deux pics correspondant à TiO_2 à 530,2 eV et TiO_xN_y à 531,1 eV. Deux pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figure 3.18e). Le premier est centré à 285,9 eV et est attribué au carbone de contamination. Le second se trouve à une énergie de liaison plus faible (282,0 eV) et pourrait être attribué à des liaisons carbures. Ces liaisons viennent probablement de l'UHMW PE qui réagit lors de la pulvérisation et libère des atomes de carbone qui se lient au titane.

Les compositions du dépôt sur silicium et UHMW PE sont présentées dans le Tableau 3.3. Le ratio Ti/N est proche de 1. Il apparaît, comme déjà observé en EDS, une présence importante d'oxygène sous forme de dioxyde de titane TiO_2 et d'oxynitrure de titane TiO_xN_y. Comme déjà indiqué, la présence de carbone est largement supérieure dans les dépôts sur UHMW PE que dans ceux sur silicium.

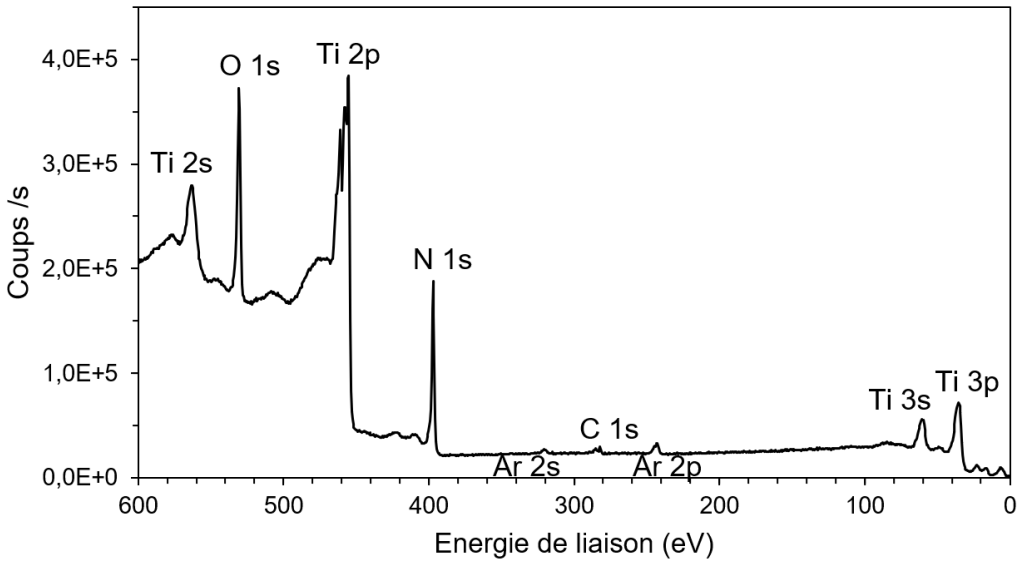
Élément	Ti	N	O	C
Si	0,33	0,31	0,32	0,04
UHMW PE	0,30	0,26	0,30	0,14

Tableau 3.3 – Composition obtenue (normalisée à 1) par XPS après 1 min d'*etching* de TiN H8 déposé sur silicium et sur UHMW PE

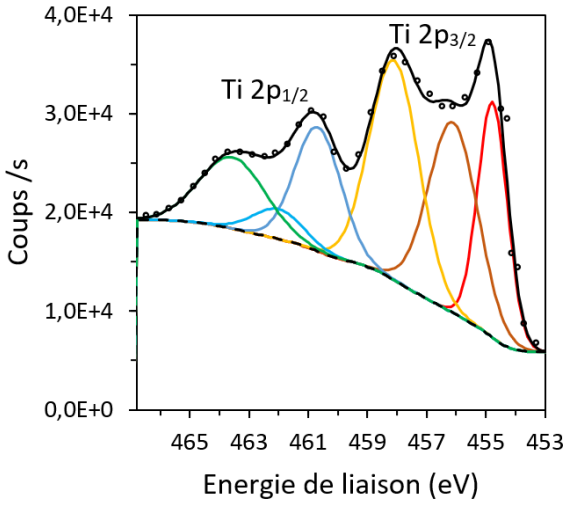
3.2.5. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance a été calculée à partir de l'épaisseur du dépôt mesurée par section transverse sur silicium en microscopie électronique. Certains dépôts ont également été observés en section transverse au MEB-FIB sur UHMW PE. Les épaisseurs mesurées sur silicium sont visibles dans le Tableau 3.4. Quelques sections transverses sur silicium associées aux coupes FIB correspondantes sont présentées en Figure 3.15. L'ensemble des images en section transverse sur silicium sont en annexe B.

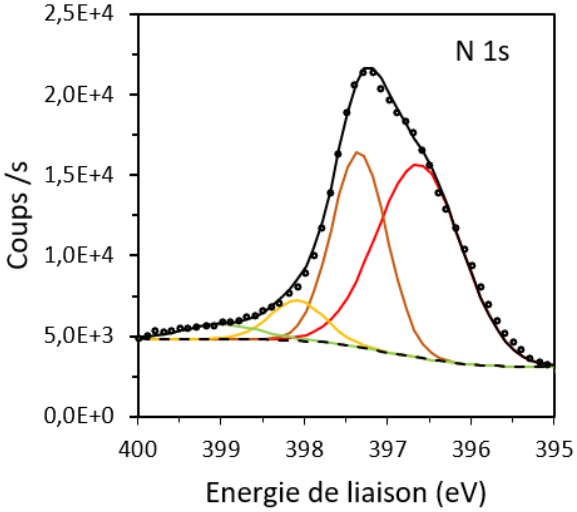
Les dépôts sur silicium ont une épaisseur entre 50 et 350 nm. Ici encore, les trois lots d'échantillons apparaissent. Les dépôts H2 et H6 sont les plus fins et les dépôts H1 et H5 les plus épais. Les dépôts H3, H4, H7 et H8 ont des épaisseurs similaires. Le poids de chacun des paramètres est tracé en Figure 3.19. La puissance de la cathode est le paramètre d'ordre 1 : plus elle augmente, plus la vitesse de dépôt augmente. En effet, il y a proportionnalité entre ces deux grandeurs [3]. La pression lors du nettoyage ionique *in situ* a également une influence positive. Cependant, la durée du dépôt et dans une moindre mesure la polarisation du substrat pendant le nettoyage ionique *in situ* ralentissent la croissance lorsqu'ils augmentent. Cela signifie que la croissance est plus rapide au début du dépôt (nucléation). Cet effet est probablement amélioré par le nettoyage ionique *in situ*.



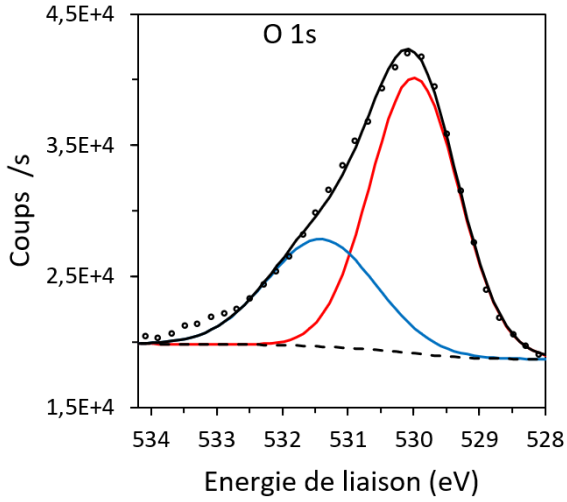
(a) Spectre général



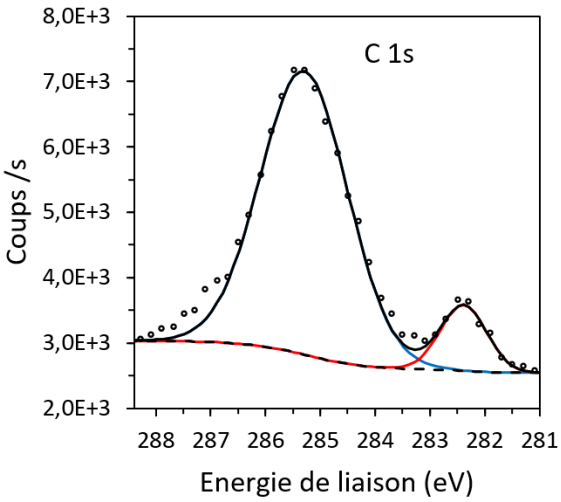
(b) Ti 2p



(c) N 1s



(d) O 1s



(e) C 1s

FIGURE 3.18 – Spectres XPS du dépôt TiN H8 sur UHMW PE

Expérience	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Epaisseur (nm) sur Si(100)	S_a (μm) sur Si(100)
H1	107,0 ± 3,9	350	<0,001
H2	107,3 ± 3,3	50	0,001
H3	93,3 ± 3,5	150	0,001
H4	97,7 ± 6,2	130	0,002
H5	90,6 ± 9,6	350	<0,001
H6	91,6 ± 4,9	90	0,004
H7	96,0 ± 9,3	120	0,001
H8	91,8 ± 9,8	130	<0,001
Répétition 1	97 ± 12	145	0,001
Répétition 2	100 ± 11	150	0,001
Répétition 3	100 ± 10	160	0,001

TABLEAU 3.4 – Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts de TiN

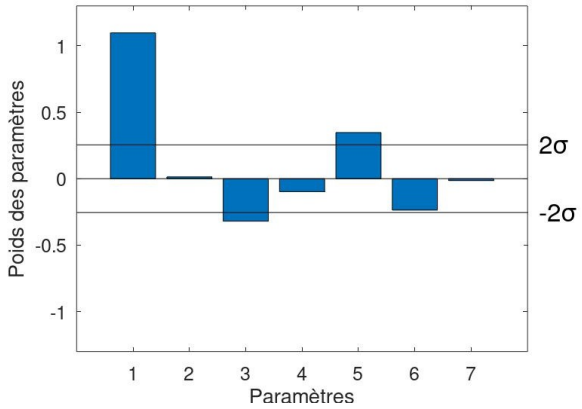


FIGURE 3.19 – Poids des différents paramètres sur la vitesse de croissance du TiN sur Si(100). Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** 5 : Pression 6 : Polarisation du substrat 7 : Durée

En comparant les coupes FIB sur UHMW PE et les sections transverses sur silicium, il apparaît que les dépôts sont systématiquement plus épais sur UHMW PE que sur silicium avec un écart-relatif autour de 30 %. Afin d'étayer ces observations, des expériences complémentaires ont été réalisées afin notamment d'étudier l'effet de la conductivité électrique et thermique des substrats. Des mesures de sections transverses sur des substrats silicium, pour lesquels le dépôt de TiN H8 a été réalisé dans différentes configurations, ont été menées (Figure 3.20) :

- Substrat silicium posé sur le porte substrat : bon conducteur thermique et électrique ;
- Substrat silicium posé sur un morceau de plaque d'UHMW PE : silicium isolé électriquement et thermiquement du porte-substrat (le polymère étant isolant) ;
- Substrat silicium posé sur un morceau de plaque d'UHMW PE collée à la laque d'argent sur le porte substrat : silicium isolé thermiquement, conductivité électrique assurée par la laque d'argent.

Les épaisseurs des dépôts sur silicium, mesurées au MEB, n'ont pas montré de différences notables. Ainsi, cette différence de vitesse de croissance observée entre les substrats silicium et UHMW PE ne peut s'expliquer par un mauvais contact électrique et thermique dans le cas de l'UHMW PE. L'hypothèse restante pour expliquer cette différence est la possibilité d'une réaction de l'UHMW PE et l'incorporation du matériau dans le polyéthylène.

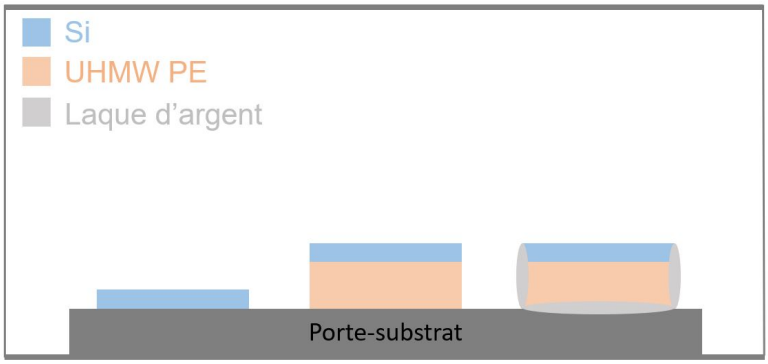


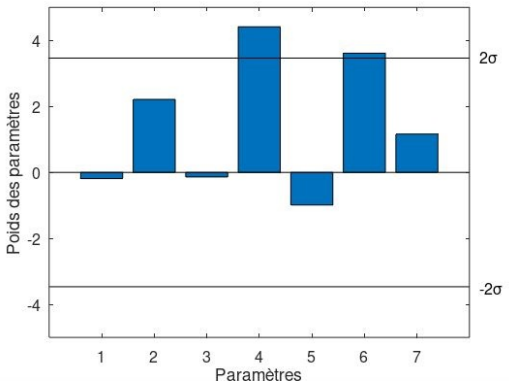
FIGURE 3.20 – Schéma des configurations étudiées pour l'étude de l'effet sur substrat (conductivité électrique et thermique) sur la vitesse de croissance de TiN H8

3.2.6. Caractérisations physico-chimiques de surface

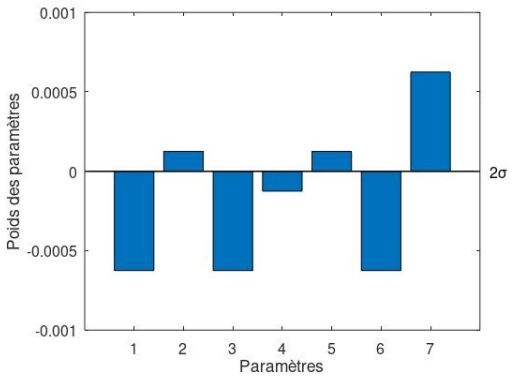
L'hydrophobie de la surface a été mesurée grâce à l'angle de contact avec une goutte d'eau. La mesure a été réalisée sur les revêtements déposés sur UHMW PE. La rugosité a été mesurée sur UHMW PE et sur silicium : sur UHMW PE afin de corriger l'angle de contact (modèle de Wenzel, voir en annexe A, section A.7) et sur silicium afin d'avoir la valeur intrinsèque du dépôt.

Tous les dépôts sont hydrophobes avec des angles de contact compris entre 90 et 110°. PANG et al. [61] avaient déjà observé des valeurs autour de 100° et jusqu'à 120° pour un dépôt de TiN déposé sur silicium. Les poids des paramètres sont visibles en Figure 3.21a. Il faut noter que l'incertitude est assez élevée sur cette mesure. Seuls deux paramètres sont influents : la polarisation du substrat pendant le dépôt et pendant le nettoyage ionique *in situ*.

La rugosité des dépôts mesurés sur silicium (mais dont les mêmes conclusions sont observées sur UHMW PE) est très faible. L'analyse des poids des différents paramètres est présentée en Figure 3.21b. Même si les valeurs sont très faibles, la puissance de la cible, la durée du dépôt et les paramètres du nettoyage (polarisation du substrat et durée) semblent être influents.



(a) Angle de contact



(b) Rugosité

FIGURE 3.21 – Poids des différents paramètres sur (a) l'angle de contact et (b) la rugosité. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 5 : Pression 6 : Polarisation du substrat 7 : Durée

Conclusion sur l'étude de TiN par PVD

Parmi les dépôts réalisés, trois groupes différents ressortent. Un premier groupe avec H2 et H6 se distingue très largement car ils sont amorphes et minces. Ils correspondent aux conditions réunissant les deux facteurs principaux pour thermaliser les atomes pulvérisés : faible puissance sur la cible et pression élevée. Un deuxième groupe avec H3, H4, H7 et H8 semble être celui qui se rapproche le plus de TiN. Ces dépôts sont dorés, cristallins avec une orientation préférentielle <111> et un ratio N/Ti légèrement supérieur à 1. Le point commun de ces quatre dépôts est la pression la plus faible : les atomes impactent le substrat en ayant subi moins de chocs avec les ions du plasma et donc avec leur énergie maximale. Enfin le troisième groupe réunit H1, H5 et les répétitions, réalisés à une puissance et une pression élevée. Ils présentent également une orientation préférentielle (111) mais avec un paramètre de maille plus petit pouvant s'expliquer par une forte contamination d'oxygène probablement due au gaz porteur à une plus haute pression.
Les dépôts élaborés sur UHMW PE sont systématiquement plus épais que sur silicium, possiblement en raison d'une réaction avec l'UHMW PE lors du dépôt.
Les dépôts de TiN sont tous légèrement hydrophobes avec des angles de contact compris entre 90° et 110°. La polarisation du substrat pendant le dépôt semble avoir un impact important sur l'hydrophobie de la surface.
L'influence des paramètres sur l'ensemble des réponses mesurées est visible dans le Tableau 3.5.

Paramètre	% atomique Ti et N	% atomique O	Vitesse de croissance	Angle de contact	Rugosité
Puissance_{cible}	++	++	++		– –
Pression_{depot}	– –	++			++
Durée_{depot}	++	++	–		– –
$\text{Polarisation}_{depot}$				++	– –
$\text{Pression}_{nettoyage}$			+		++
$\text{Polarisation}_{nettoyage}$			(–)	+	– –
$\text{Durée}_{nettoyage}$					++

TABLEAU 3.5 – Résumé des poids des paramètres sur les réponses mesurées lors du plan d'expériences pour le TiN

Notations :

- *Les cases en bleu indiquent les paramètres significatifs sur la réponse avec un intervalle de confiance d'au moins 95 % (2σ), « + » et « - » donnant l'influence du paramètre*
- *Les symboles « ++ » ou « – » indiquent les paramètres significatifs avec un intervalle de confiance de 99 % (3σ)*
- *Les symboles « (+) » ou « (-) » indiquent les paramètres significatifs avec un intervalle de confiance de 90 % (1,6σ)*

3.3. Plan d'expériences sur le nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium, déposé sur UHMW PE et silicium, a été étudié en suivant un plan d'expériences d'Hadamard. Les propriétés de surface, structurales et chimiques ont été analysées.

3.3.1. Expériences réalisées

Un plan d'expériences Hadamard 8 à sept paramètres a été mis en place. AlN est un matériau diélectrique généralement élaboré par PVD réactive. Le réacteur disposant d'une cible d'Al et une d'AlN, les deux stratégies d'utilisation des cibles ont été envisagées. Ainsi, l'un des paramètres du plan d'expériences est la nature de la cible : Al ou AlN. Pour les expériences de répétition, le choix arbitraire d'utiliser la cible d'AlN a été pris. Les dépôts ont été réalisés avec les cibles sur une cathode RF en atmosphère réactive (Ar et N_2). Le choix d'un procédé RF se justifie pour la cible d'AlN en raison de sa faible conductivité électrique et pour la cible d'Al pour limiter son empoisonnement en atmosphère réactive.

Les paramètres choisis sont : la puissance de la cible, la pression de travail, la durée du dépôt, le ratio des débits de gaz Ar/N_2, la cible et la durée du nettoyage. La pression de nettoyage est fixée à 5 Pa et la tension de nettoyage à 70 V. Le domaine des paramètres a été défini en limite de fonctionnement de la cible d'AlN. En raison du caractère diélectrique de la cible d'AlN, le plasma autour de la cible d'AlN est difficile à amorcer, une puissance supérieure à 275 W est nécessaire. Il en est de même pour la pression, à 0,15 Pa (comme pour TiN) le plasma ne se maintient pas. La durée du dépôt a été doublée par rapport au TiN car la vitesse de dépôt en RF et deux fois plus faible qu'en DC. Le ratio Ar/N_2 a été étudié dans la plus grande gamme possible (débit maximum d'oxygène dans le réacteur : 20 sccm).

Les paramètres ainsi que leurs niveaux sont définis dans le Tableau 3.6.

Paramètre	-1	0	1
Puissance RF sur la cible (W)	275	325	375
Pression de travail (Pa)	0,3	0,7	1,1
Durée du dépôt (min)	60	90	120
Polarisation du substrat (V)	0	20	40
Ratio de gaz Ar/N_2 (sccm/sccm)	49/1	40/10	30/20
Nature de la cible	Al	AlN	AlN
Durée du nettoyage (min)	5	10	15

Tableau 3.6 – Niveaux des paramètres du plan d'expériences pour l'AlN

Onze expériences ont été réalisées : huit issues d'une matrice Hadamard et trois répétitions au centre du domaine pour s'assurer de la répétabilité des expériences. Les conditions de chaque dépôt sont données dans le Tableau 3.7. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés en DRX, MEB (surface et section transverse), EDS, mouillabilité et rugosité.

Expérience	Puissance RF (W)	Pression (Pa)	Durée du dépôt (min)	Polarisation du substrat (V)	Ar/N_2 (sccm/sccm)	Cible	Durée du nettoyage (min)
H1	375	1,1	120	40	30/20	AlN	15
H2	275	1,1	60	40	49/1	AlN	5
H3	375	0,3	60	40	30/20	Al	5
H4	275	0,3	120	40	49/1	Al	15
H5	375	1,1	120	0	49/1	Al	5
H6	275	1,1	60	0	30/20	Al	15
H7	375	0,3	60	0	49/1	AlN	15
H8	275	0,3	120	0	30/20	AlN	5
Répétition	325	0,7	90	20	40/10	AlN	10

TABLEAU 3.7 – Conditions expérimentales du plan d'expériences pour l'AlN, les couleurs seront définies dans la suite

3.3.2. Cristallinité

Les diffractogrammes des dépôts d'AlN sont tracés en Figure 3.22. Tous les dépôts présentent des pics de diffraction qui peuvent être indexés dans des phases bien différentes : AlN, Al ou Al_2OC. Cette figure met en évidence trois groupes parmi tous les échantillons :

- Groupe 1 (en bleu dans le Tableau 3.7) : H1, H2, H3 et les répétitions ;
- Groupe 2 (en gris) : H4 et H5 ;
- Groupe 3 (en orange) : H6, H7 et H8.

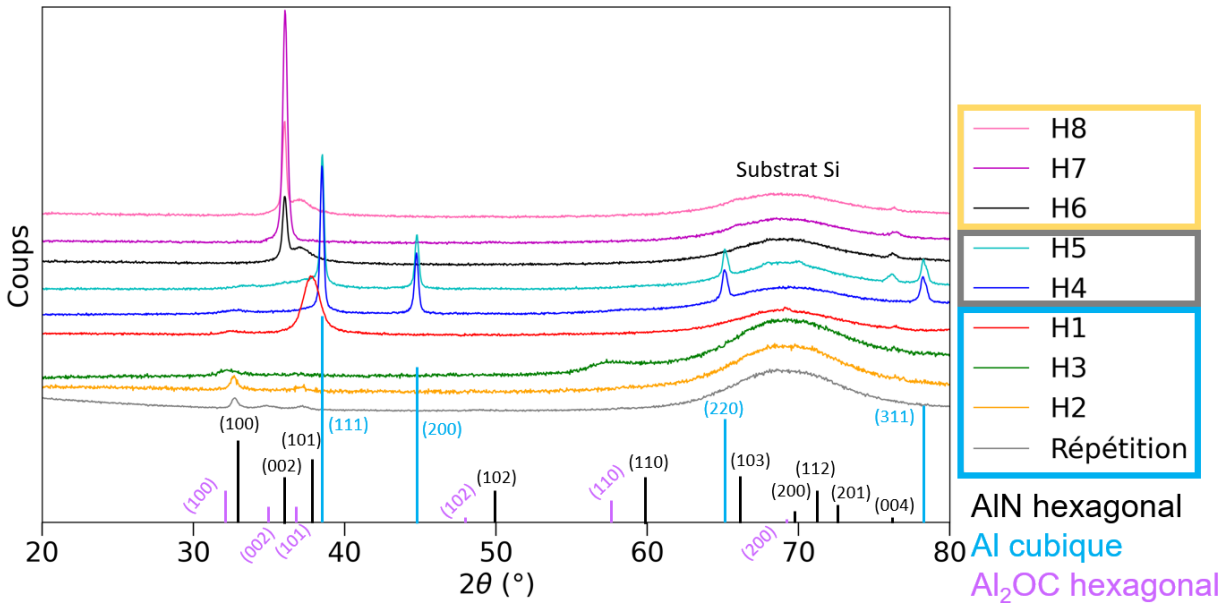


FIGURE 3.22 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts d'AlN sur Si(100). Attribution des pics en noir par une phase AlN hexagonale P63mc (186) avec a=3,111 Å et c=4,978 Å (ICDD : 00-066-0534) ; en bleu par une phase d'aluminium métallique cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,049 Å (ICDD : 00-004-0787) ; et en violet par une phase Al_2OC hexagonale P63mc (186) avec a=3,200 Å et c=5,100 Å (ICDD : 01-072-3583)

Groupe 1 :

Les dépôts H1, H2, H3 et les répétitions (colorés en bleu dans le Tableau 3.7) sont assez peu cristallins. Les répétitions présentent les dépôts les plus polycristallins même si les intensités sont faibles avec l'ensemble typique des trois pics à 32,7°, 34,8° et 37,0° des plans {100}, {002} et {101} de la phase wurzite de l'AlN. Cependant, la position des pics correspond à une déformation importante du paramètre de maille (a=3,155 Å et c=5,145 Å alors que la fiche ICDD donne a=3,111 Å et c=4,978 Å). Il en est de même pour les échantillons H1 et H2 où les pics à 32,7° et 37,9° pourraient correspondre aux plans {100} et {101} mais avec des paramètres de maille largement supérieurs à ceux attendus. L'échantillon H1 semble être orienté préférentiellement <101> mais le pic est très large.

Xu et al. [62] ont observé l'évolution de la cristallinité d'AlN notamment en fonction de la pression et de la puissance sur la cible d'Al. En augmentant la pression ou en diminuant la puissance, les atomes pulvérisés ont une énergie cinétique plus faible, donc sont moins mobiles à la surface et s'organisent plus difficilement en cristaux. Les dépôts à basse pression (0,3 Pa) présentent uniquement une orientation préférentielle <002>. En augmentant la pression, les pics {100} et {101} apparaissent et l'intensité de la contribution {002} diminue [62]. C'est le cas ici des répétitions qui présentent les trois contributions avec de faibles intensités. Ils observent qu'à une pression de 0,6 Pa, seule l'orientation <100> est présente et en augmentant davantage la pression, ce pic s'élargit [62]. C'est ce qui est observé pour les échantillons H1 et H2. L'orientation préférentielle selon <101> de H1 peut provenir de la puissance ou de la proportion d'azote plus élevée que celle de H2 qui contribue à l'augmentation de la mobilité des adatomes à la surface [25].

Les paramètres de maille largement supérieurs à la référence pourraient s'expliquer par la présence d'oxygène incorporé et/ou par la présence de contraintes internes. Pour l'échantillon H3, la modification du paramètre de maille est telle que les deux pics à 32,2° et 57,3° pourraient correspondre à une phase wurzite d'oxycarbure d'aluminium (a=3,200 Å et c=5,100 Å). Ce dépôt regroupe tous les éléments pour obtenir des atomes très énergétiques à l'abord du substrat : puissance élevée, basse pression, présence d'une polarisation du substrat. Il est possible que le polymère soit endommagé [25] par l'impact des ions et qu'il y ait incorporation d'aluminium et d'azote dans le polymère.

Groupe 2 :

Les conditions des dépôts H4 et H5 (colorés en gris dans le Tableau 3.7) n'ont permis d'obtenir que de l'aluminium métallique. Les bandes situées à 38,5°, 44,8°, 65,1° et 78,3° correspondent respectivement aux plans {111}, {200}, {220} et {311} d'Al métallique. Les pics de faibles intensités à 32,7° et 37,9° pourraient toutefois correspondre aux contributions de l'AlN {100} et {101}. Ces dépôts ont été faits avec la cible d'Al dans l'atmosphère la plus pauvre en azote. Lorsque la proportion d'azote est trop faible, des atomes d'aluminium non liés à l'azote se déposent sur le substrat [62].

Groupe 3 :

Les échantillons H6, H7 et H8 (colorés en orange dans le Tableau 3.7) présentent une forte orientation préférentielle avec la présence d'un pic très intense à 36,1° correspondant au plan {002} et une seconde à 76,2° correspondant au plan {004} de la phase wurzite de l'AlN. La bosse à 37,0° présente dans H6 et H8 n'a pas pu être identifiée par l'une de ces phases. H6, H7 et H8 ont été réalisés à basse pression et/ou forte proportion d'azote. Lorsque la pression diminue ou lorsque la proportion d'azote augmente, les dépôts s'orientent de plus en plus vers une orientation préférentielle <002> [25, 62]. La différence entre H3 et H6 peut s'expliquer par la puissance élevée de la cible pour H3. Xu et al. [62] ont observé qu'il existait un optimum de la puissance de la cible pour obtenir une orientation préférentielle : lorsque la puissance est trop élevée, les dépôts obtenus sont sur-stœchiométriques en aluminium.

3.3.3. Morphologie et microstructure

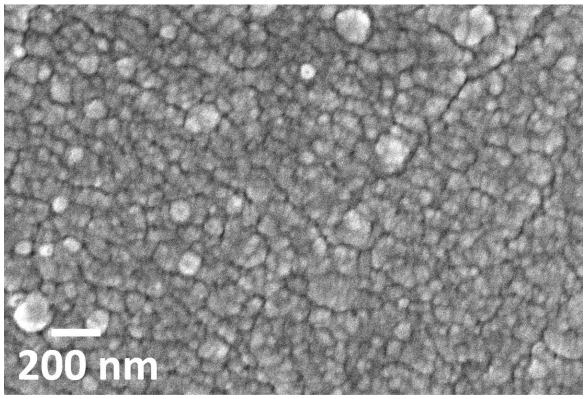
La morphologie de quelques dépôts d'AlN observée en MEB est visible en Figure 3.23 pour la surface et en Figure 3.24 en section transverse. L'ensemble des images figure en annexe B.

Groupe 1 et 3 :

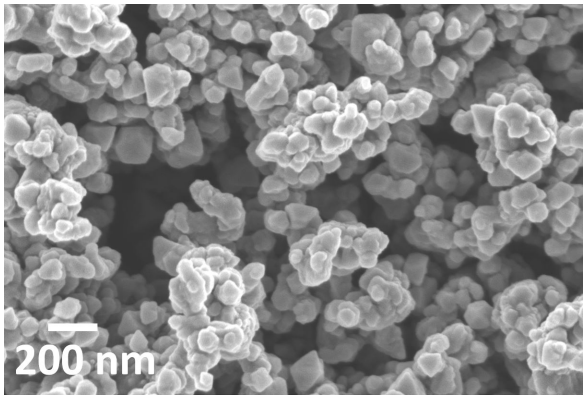
Les images MEB (Figure 3.23) montrent des topographies similaires (mis à part H4 et H5) avec des grains plutôt ronds de taille similaire, sauf H8 ayant une structure plus fine. Les dépôts H6, H7, H8 et dans une moindre mesure H2 présentent une structure colonnaire. Ces dépôts présentent une orientation cristalline préférentielle forte selon <002> pour H6, H7 et H8 et selon <100> pour H2. Le dépôt H6 présente un porosité plus élevée que les autres. Les conditions de ce dépôt correspondent effectivement à la puissance la plus faible et à la pression la plus élevée par rapport aux dépôts H7 et H8, conduisant à une thermalisation des atomes pulvérisés.

Groupe 2 :

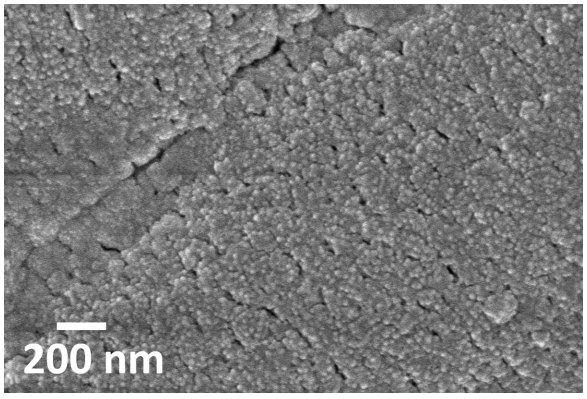
Les dépôts H4 et H5 d'aluminium sont très poreux et présentent de gros grains assez anguleux.



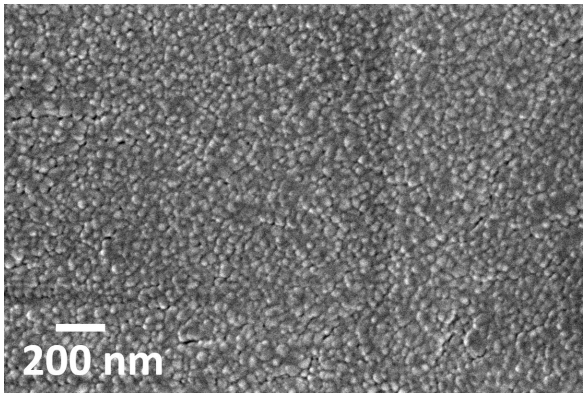
(a) AlN H1, H2, H3, H7 et répétitions



(b) AlN H4 et H5

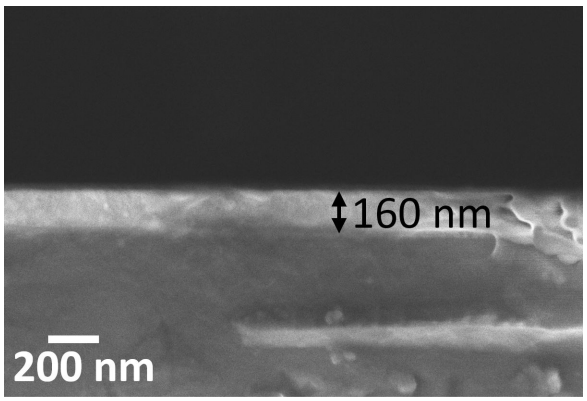


(c) AlN H6

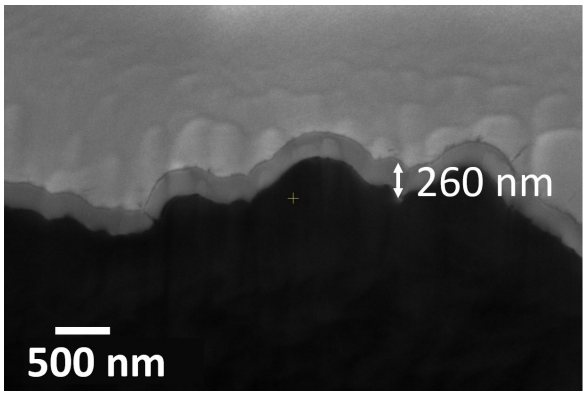


(d) AlN H8

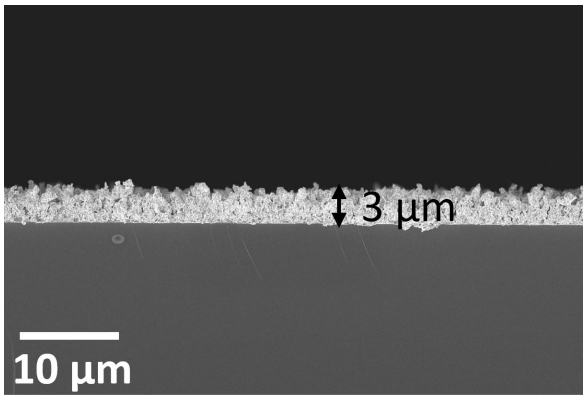
FIGURE 3.23 – Images MEB de la surface de quelques dépôts d'AlN sur UHMW PE, les autres en annexe B



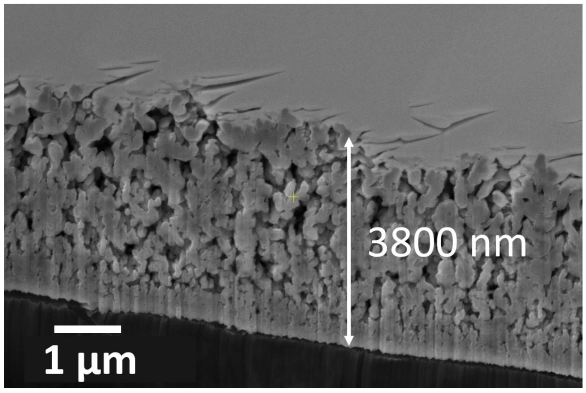
(a) AlN H3 sur Si



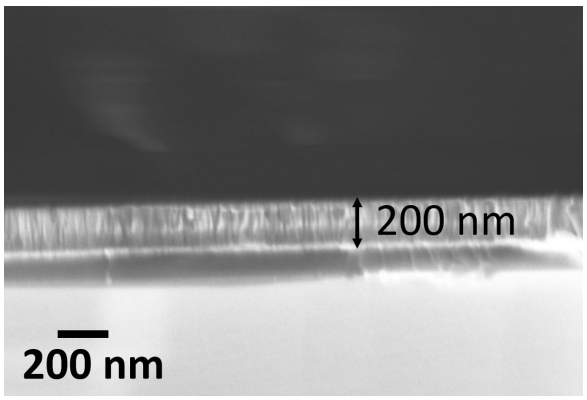
(b) AlN H3 sur UHMW PE



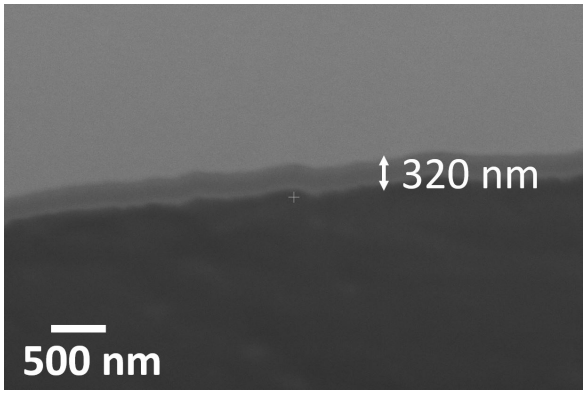
(c) AlN H4 sur Si



(d) AlN H4 sur UHMW PE



(e) AlN H8 sur Si



(f) AlN H8 sur UHMW PE

FIGURE 3.24 – Section transverse de quelques dépôts d'AlN sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB, les autres sur Si(100) en annexe B

3.3.4. Composition chimique

3.3.4.1. EDS

La composition chimique des dépôts est mesurée par EDS (Figure 3.25).

Groupe 1 et 3 :

Les spectres EDS (Figure 3.25) montrent une présence assez importante d'oxygène dans tous les dépôts, en particulier H6 et H8. Le dépôt H1 contient très peu d'aluminium.

Groupe 2 :

Comme attendu les dépôts H4 et H5 contiennent très peu d'azote et ont le signal d'aluminium le plus intense.

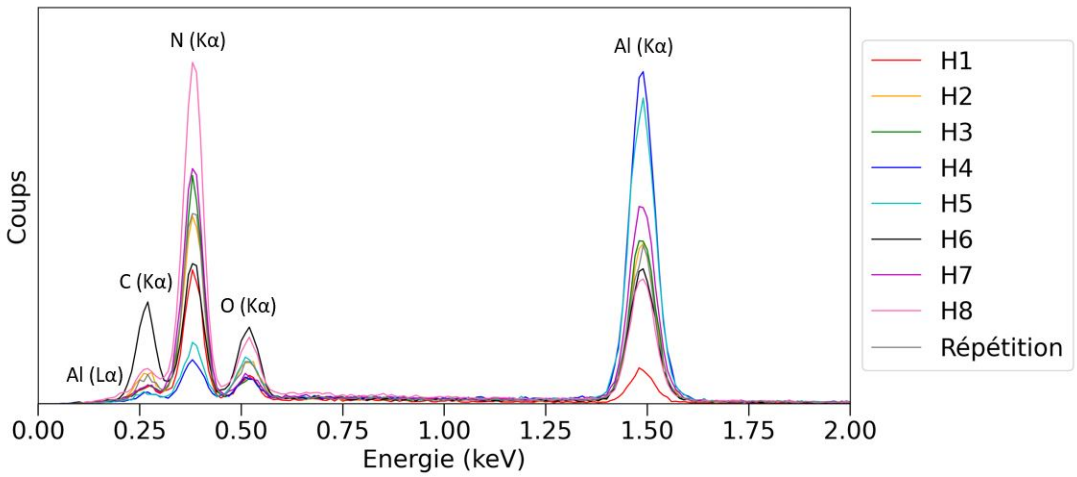
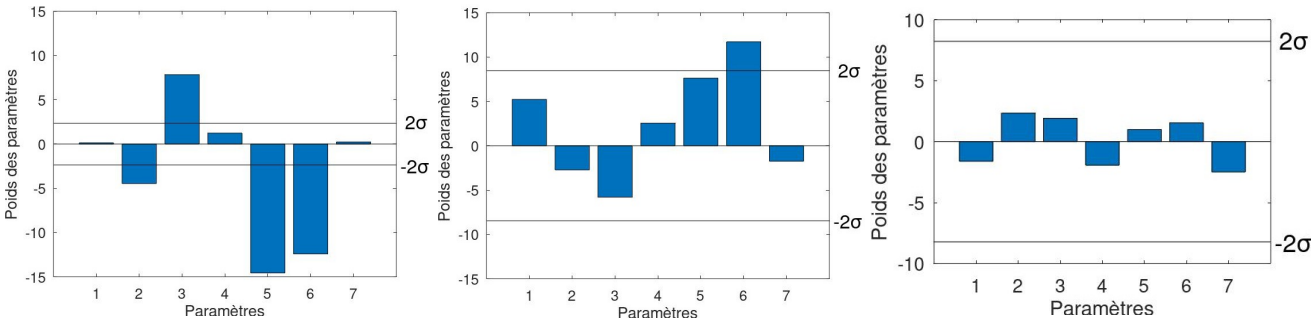


FIGURE 3.25 – Spectres EDS (tension d'accélération : 5 keV) des dépôts d'AlN sur UHMW PE

La Figure 3.26 montre les poids des paramètres procédé sur le pourcentage atomique d'aluminium, d'azote et d'oxygène. En ce qui concerne l'aluminium, la pression, la durée, le ratio Ar/N_2 et la nature de la cible influencent la quantité d'aluminium dans le dépôt. Étonnamment, la puissance de la cathode ne semble pas avoir d'impact. Ensuite, il est logique d'observer que plus l'atmosphère est riche en azote, moins le dépôt contient d'aluminium et que les dépôts obtenus à partir de la cible d'aluminium contiennent plus d'aluminium que ceux à partir de la cible d'AlN. En ce qui concerne l'azote, seule la nature de la cible dépasse le seuil des 2σ mais le ratio Ar/N_2 est proche de la limite. Cet effet est complémentaire des observations faites pour l'aluminium. Aucun des paramètres n'influe sur la quantité d'oxygène dans le dépôt, présent en assez grande quantité dans tous les dépôts.



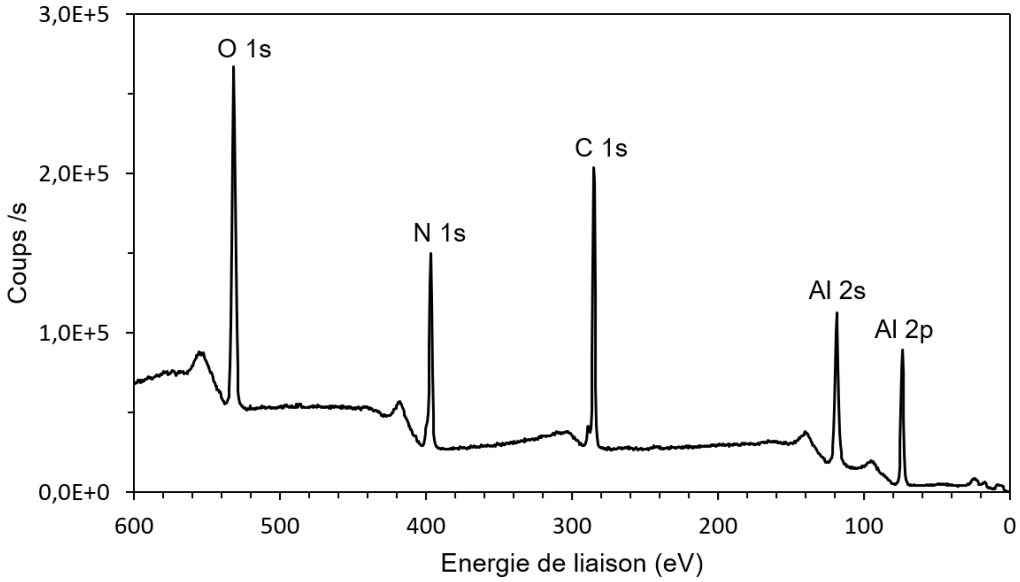
(a) % atomique Al (b) % atomique N (c) % atomique O

FIGURE 3.26 – Poids des différents paramètres sur la composition chimique d'AlN mesurée sur UHMW PE par EDS : pourcentage atomique de (a) aluminium (b) azote et (c) oxygène. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat 5 : Ratio Ar/N_2 6 : Cible 7 : Durée du nettoyage

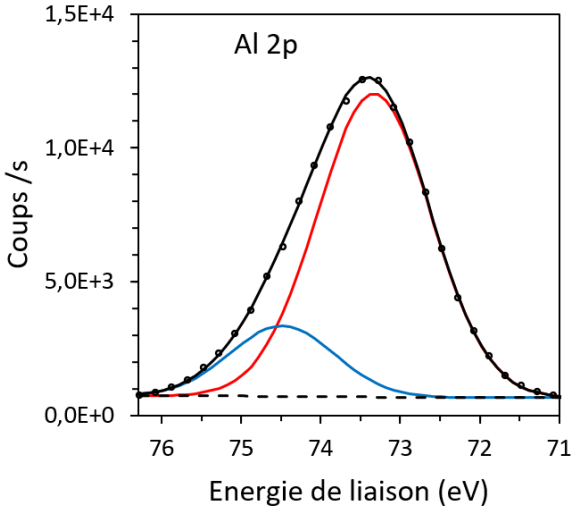
3.3.4.2. XPS

Des analyses XPS ont été réalisées sur les dépôts AlN H3 et H4. Le spectre XPS est présenté en Figure 3.27a pour le dépôt AlN H3, mais le spectre du dépôt AlN H4 a une allure similaire. Les mesures haute résolution autour des énergies des éléments d'intérêt (Al, N, O et C) sont visibles

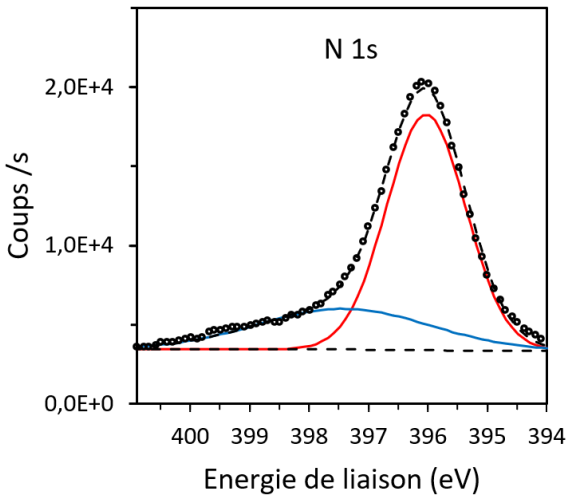
dans les Figures 3.27b-3.27e pour AlN H3 et 3.28a-3.28d pour AlN H4. Les spectres des revêtements déposés sur silicium et sur UHMW PE sont similaires.



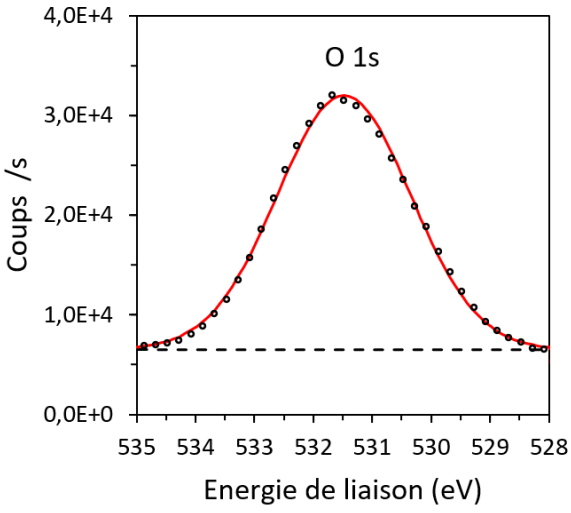
(a) Spectre général



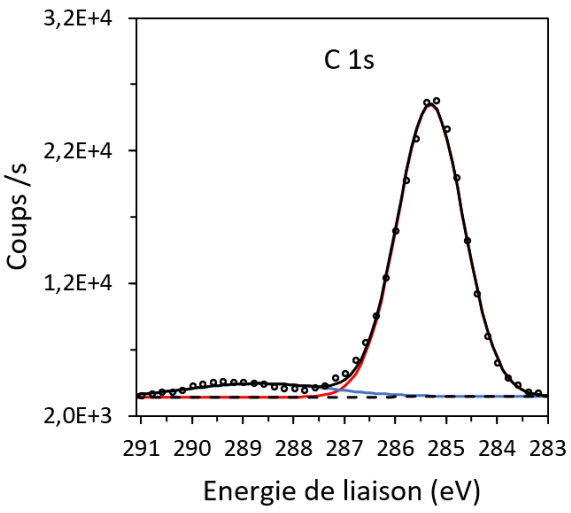
(b) Al 2p



(c) N 1s

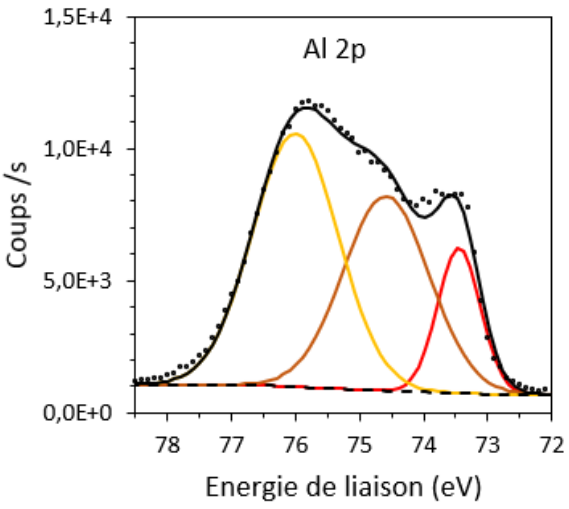


(d) O 1s

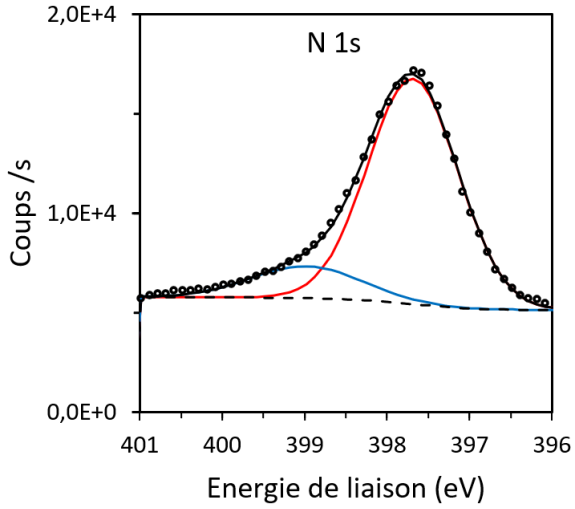


(e) C 1s

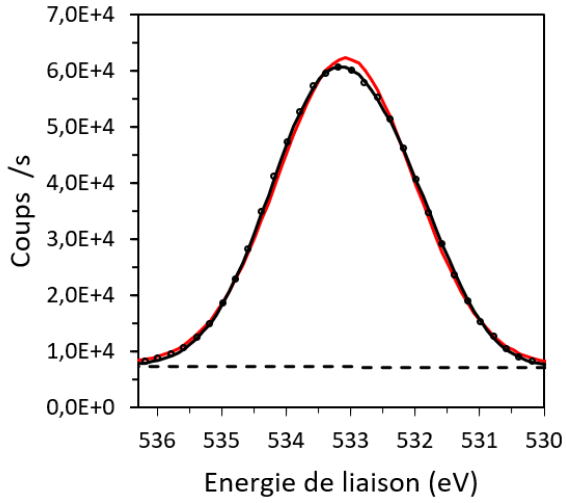
FIGURE 3.27 – Spectres XPS du dépôt d'AlN H3 sur UHMW PE



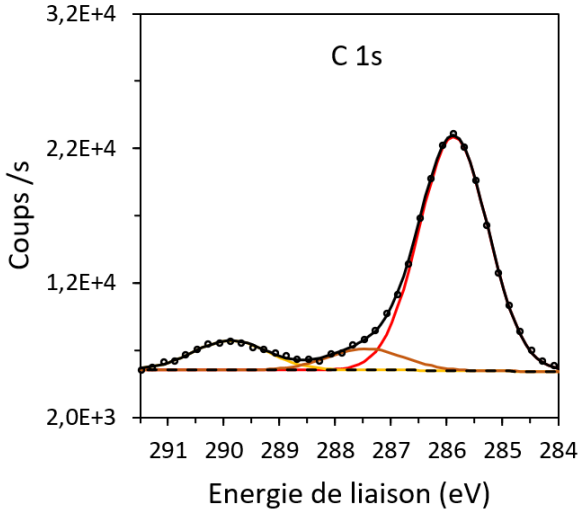
(a) Al 2p



(b) N 1s



(c) O 1s



(d) C 1s

FIGURE 3.28 – Spectres XPS du dépôt d'AlN H4 sur UHMW PE

Pour le dépôt AlN H3, le pic de l'aluminium (Figure 3.27b) peut être décomposé en deux composantes qui sont centrées en 73,3 eV et 74,5 eV. En accord avec la littérature [63-66], ces composantes peuvent respectivement être attribuées aux liaisons Al-N et Al-O. Le spectre N 1s (Figure 3.27c) comporte deux composantes correspondant à Al-N à 396,4 eV et N-Al-O ou N-C à 397,8 eV. Le pic O 1s (Figure 3.27d) peut être modélisé par un seul pic à 531,5 eV avec une largeur à mi-hauteur de 2,7 eV. Deux pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figure 3.27e). Le premier est centré à 284,8 eV et est attribué au carbone de contamination. Il est très important car aucune abrasion n'a été réalisée avant l'analyse. Le second se trouve à 288,2 eV.

Pour le dépôt AlN H4, le pic de l'aluminium (Figure 3.28a) peut être décomposé en trois composantes à 72,8 eV, 74,1 eV et 75,5 eV. Ces composantes peuvent respectivement être attribuées à des liaisons Al-Al, Al-N et Al-O. Le spectre N 1s (Figure 3.28b) inclut deux composantes correspondant à Al-N à 397,2 eV et N-Al-O ou N-C à 398,5 eV. Le pic O 1s (Figure 3.28c) peut être modélisée par une composante à 532,6 eV avec une largeur à mi-hauteur de 2,6 eV. Trois pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figure 3.28d). Le premier est centré à 285,8 eV et est attribué au carbone de contamination. Il est très important car aucune abrasion n'a été réalisée avant l'analyse. Les deux autres se trouvent à 287,5 eV et 289,9 eV.

Les compositions des dépôts sur silicium et UHMW PE sont présentées dans le Tableau 3.8. Les deux dépôts sont pauvres en azote, en particulier AlN H4. Le ratio Al/N vaut 1,7 pour AlN H3 et 3 pour AlN H4. Cela peut s'expliquer par la présence importante d'oxygène dans le dépôt : l'aluminium est alors essentiellement lié à l'oxygène, la formation de la liaison Al-O étant beaucoup plus favorisée thermodynamiquement que la formation de la liaison Al-N.

Dépôt	Substrat	Al	N	O	C
AlN H3	Si	0,31	0,18	0,25	0,25
	UHMW PE	0,30	0,17	0,23	0,30
AlN H4	Si	0,33	0,11	0,35	0,21
	UHMW PE	0,33	0,07	0,38	0,21

Tableau 3.8 – Composition obtenue par XPS des dépôts d'AlN sur silicium et sur UHMW PE

3.3.5. Vitesse de croissance

Certaines sections transverses observées au MEB sur silicium et au MEB-FIB sur UHMW PE sont visibles en Figure 3.24 et l'ensemble des sections transverses sur silicium est en annexe B.

Les épaisseurs sur silicium sont rapportées dans le Tableau 3.9. Les épaisseurs des dépôts sont comprises entre 100 nm et 4 μm. Les dépôts H4 et H5 ressortent encore très distinctement puisque ce sont les plus épais et avec une structure très granulaire. Pour rappel, ces dépôts ont été faits avec la cible d'Al dans l'atmosphère la plus pauvre en azote et correspondent à un dépôt d'Al plutôt que d'AlN. En effet, le taux de pulvérisation des métaux est supérieure d'un ordre de grandeur à celui des céramiques [2]. Ainsi, il est normal d'observer une vitesse de croissance largement supérieure sur ces deux dépôts.

Expérience	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Epaisseur (nm) sur Si(100)	S_a (μm) sur Si(100)
H1	100,8 $\pm$ 4,1	100	0,505
H2	97,7 $\pm$ 3,2	125	0,002
H3	105,2 $\pm$ 3,9	160	0,001
H4	104,5 $\pm$ 5,3	3000	0,192
H5	131,9 $\pm$ 3,3	4000	0,198
H6	96,2 $\pm$ 3,9	120	0,001
H7	100 $\pm$ 6,8	325	0,001
H8	96,6 $\pm$ 1,1	200	0,008
Répétition 1	95,2 $\pm$ 2,2	140	0,001
Répétition 2	93,2 $\pm$ 3,6	125	0,001
Répétition 3	97,7 $\pm$ 1,5	170	0,001

Tableau 3.9 – Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts d'AlN

Le poids de chacun des paramètres sur la vitesse de croissance est visible en Figure 3.29 sur laquelle on peut voir que tous les paramètres sont influents. La puissance de la cible, la pression, la durée du dépôt, la cible d'aluminium augmentent la vitesse de croissance alors que la polarisation du substrat, l'augmentation de la proportion d'azote dans le gaz, la cible d'AlN et la durée du nettoyage diminuent la vitesse de croissance. Plusieurs effets pourraient expliquer cette influence sur la vitesse de croissance :

— Comme précédemment évoqué, la vitesse de croissance est proportionnelle à la puissance de la cible [3] ;

— La polarisation du substrat permet de densifier le film, mais s'il est trop élevé le dépôt peut être repulvérisé et la vitesse de dépôt peut diminuer [2] ;
— Une cible céramique a un taux de pulvérisation beaucoup plus faible qu'une cible métallique [2], il est donc normal d'observer l'influence négative de la cible d'AlN par rapport à celle d'Al sur la vitesse de dépôt ;
— Le diazote est un gaz faiblement pulvérisant, plus le ratio Ar/N_2 est petit, plus le taux de pulvérisation diminue et plus la vitesse de croissance diminue [5, 25].

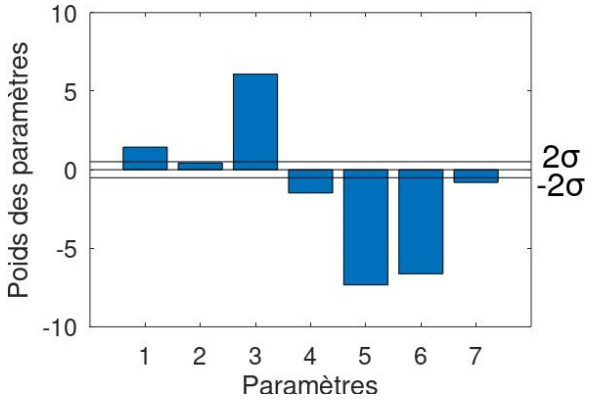


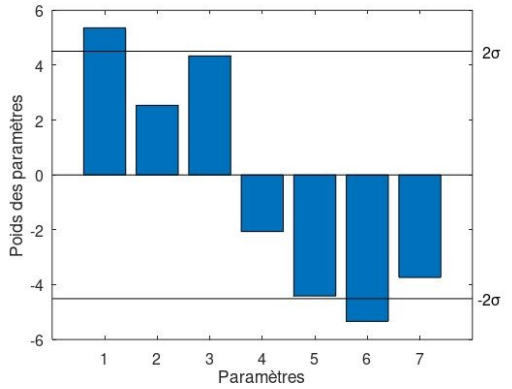
FIGURE 3.29 – Poids des différents paramètres sur la vitesse de croissance d'AlN sur silicium. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat 5 : Ratio Ar/N_2 6 : Cible 7 : Durée du nettoyage

Les coupes FIB sur UHMW PE montrent ici encore des dépôts systématiquement plus épais que sur silicium. L'écart relatif est de 30 % pour H4 (observé également sur les dépôts de TiN) et de 60 % pour H3 et H8. L'atmosphère réactive semble augmenter cette différence.

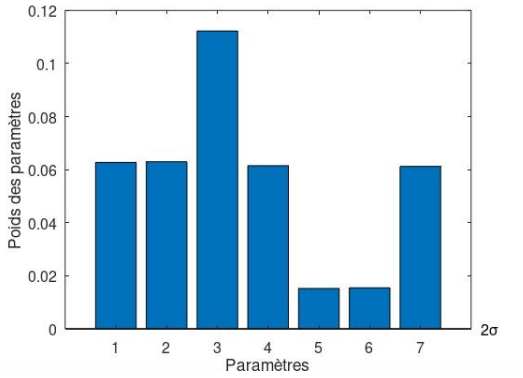
3.3.6. Caractérisations physico-chimiques de surface

Ici encore, les dépôts sont tous hydrophobes avec des angles de contact compris entre 90 et 105° (Tableau 3.9). H5 présente un angle de contact très élevé de 132°. Cette valeur peut s'expliquer par la structure faite de très petites pores qui peuvent se comporter en poches d'air dans le régime de Cassie-Baxter (voir en annexe A, section A.7). Les poids des paramètres sont visibles en Figure 3.30a. La puissance, la durée du dépôt (à $1{,}6\sigma$) et la cible d'Al semblent avoir un impact positif sur l'angle de contact. Le ratio Ar/N_2 et la cible d'AlN diminue la valeur de l'angle de contact.

La rugosité des dépôts mesurées sur silicium varient sensiblement entre les différentes conditions. Les dépôts H4 et H5 sont particulièrement rugueux. Comme observé sur les images MEB, les dépôts ont une texture très granuleuse. H1 est également rugueux sur silicium, mais cela n'est pas observé sur UHMW PE. En effet, ce dépôt a délaminé à la sortie du réacteur sur silicium. L'analyse des poids des différents paramètres (Figure 3.30b) montre que tous les paramètres font augmenter la rugosité, cet effet est probablement faussé par la délamination de H1.



(a) Angle de contact



(b) Rugosité

FIGURE 3.30 – Poids des différents paramètres de l'AlN sur (a) l'angle de contact et (b) la rugosité. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Pression 3 : Durée 4 : Polarisation du substrat 5 : Ratio Ar/N_2 6 : Cible 7 : Durée du nettoyage

Conclusion sur l'étude d'AlN par PVD

Les conditions de dépôt permettent d'obtenir des matériaux très différents. Les dépôts H4 et H5 réalisés avec une cible d'Al et très peu d'azote dans le mélange gazeux ont conduit à la formation d'aluminium métallique, poreux et dont la vitesse de croissance est très élevée. Les autres dépôts sont plus denses et présentent une morphologie en grains ronds. Les dépôts H1, H2, H3 et les répétitions sont peu cristallins et présentent une augmentation importante du paramètre de maille. Cette déformation est telle que, pour H3, une phase Al_2OC peut être indexée sur ces pics. L'ensemble des dépôts contient beaucoup d'oxygène, cela pourrait expliquer cette déformation. Les dépôts H6, H7 et H8 réalisés à basse pression et/ou avec une forte proportion d'azote sont colonnaires et présentent une forte orientation préférentielle selon <002>, témoignant d'une meilleure mobilité des adatomes.
Les dépôts élaborés sur UHMW PE sont systématiquement plus épais que sur silicium. La présence d'un gaz réactif semble amplifier ce phénomène.
Les dépôts d'AlN sont tous légèrement hydrophobes avec des angles de contact compris entre 90° et 105° et jusqu'à 132° pour H5 très rugueux et poreux.
L'influence des paramètres sur l'ensemble des réponses mesurées est résumée dans le Tableau 3.10.

Paramètre	% atomique Al	% atomique N	Vitesse de croissance	Angle de contact	Rugosité
$Puissance_{cible}$			++	+	++
$Pression_{depot}$	– –		(+)		++
$Durée_{depot}$	++		++	(+)	++
$Polarisation_{depot}$			– –		++
Gaz Ar/N_2	– –	(+)	– –	(–)	++
Cible	– –	+	– –	–	++
$Durée_{nettoyage}$			– –	(–)	++

TABLEAU 3.10 – Résumé des poids des paramètres sur les réponses mesurées lors du plan d'expériences pour l'AlN

3.4. Plan d'expériences sur le carbure de titane

Le carbure de titane, déposé sur UHMW PE et silicium, a également été étudié en suivant un plan d'expériences d'Hadamard. Les propriétés de surface, structurales et chimiques ont été analysées.

3.4.1. Expériences réalisées

Un plan d'expériences Hadamard 8 à sept paramètres a été mis en place. Les dépôts ont été réalisés avec deux cathodes : une cible de titane sur une cathode DC et une cible de carbone sur une cathode RF. Les paramètres choisis sont : la puissance sur chacune des cibles, la pression de travail, la durée du dépôt et les paramètres du nettoyage ionique (polarisation du substrat et durée). Le domaine des paramètres a été défini à partir de celui des dépôts de TiN. A noter que la pulvérisation de la cible en RF étant divisée par deux par rapport à la cible en DC, la puissance RF couvre un domaine plus large que la cible en DC. Les paramètres ainsi que leurs niveaux sont définis dans le Tableau 3.11. Onze expériences ont été réalisées : huit issues d'une matrice Hadamard et trois répétitions au centre du domaine pour s'assurer de la répétabilité. Les conditions de chaque dépôt sont données dans le Tableau 3.12. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés en DRX, MEB (surface et section transverse), EDS, mouillabilité et rugosité.

Paramètre	-1	0	1
Puissance DC sur la cible de Ti (mA)	100	150	200
Puissance RF sur la cible de C (W)	100	200	300
Pression de travail (Pa)	0,2	0,7	1,2
Durée du dépôt (min)	30	90	120
Polarisation du substrat (V)	0	20	40
Durée du nettoyage (min)	5	10	15
Polarisation du substrat pendant le nettoyage (V)	50	60	70

Tableau 3.11 – Niveaux des paramètres du plan d'expériences pour le TiC

	Dépôt					Nettoyage	
Expérience	Puissance DC (mA)	Puissance RF (W)	Pression (Pa)	Durée (min)	Polarisation du substrat (V)	Durée (min)	Polarisation du substrat (V)
H1	200	300	1,2	120	40	15	70
H2	100	300	0,2	120	0	15	50
H3	200	100	0,2	120	40	5	50
H4	100	100	1,2	120	0	5	70
H5	200	300	1,2	30	0	5	50
H6	100	300	0,2	30	40	5	70
H7	200	100	0,2	30	0	15	70
H8	100	100	1,2	30	40	15	50
Répétition	150	200	0,7	75	20	10	60

Tableau 3.12 – Conditions expérimentales du plan d'expériences pour le TiC

3.4.2. Cristallinité

Les diffractogrammes des dépôts de TiC sont tracés en Figure 3.31. Ils ont des allures très différentes en fonction des conditions de dépôt. Tous les dépôts présentent des pics de diffraction qui peuvent être indexés soit par une phase TiC soit Ti_2C. Il faut noter que malgré la co-pulvérisation de deux cibles, il n'a pas été observé la présence d'une phase de titane (α-Ti) ou de graphite dans cette gamme de conditions.

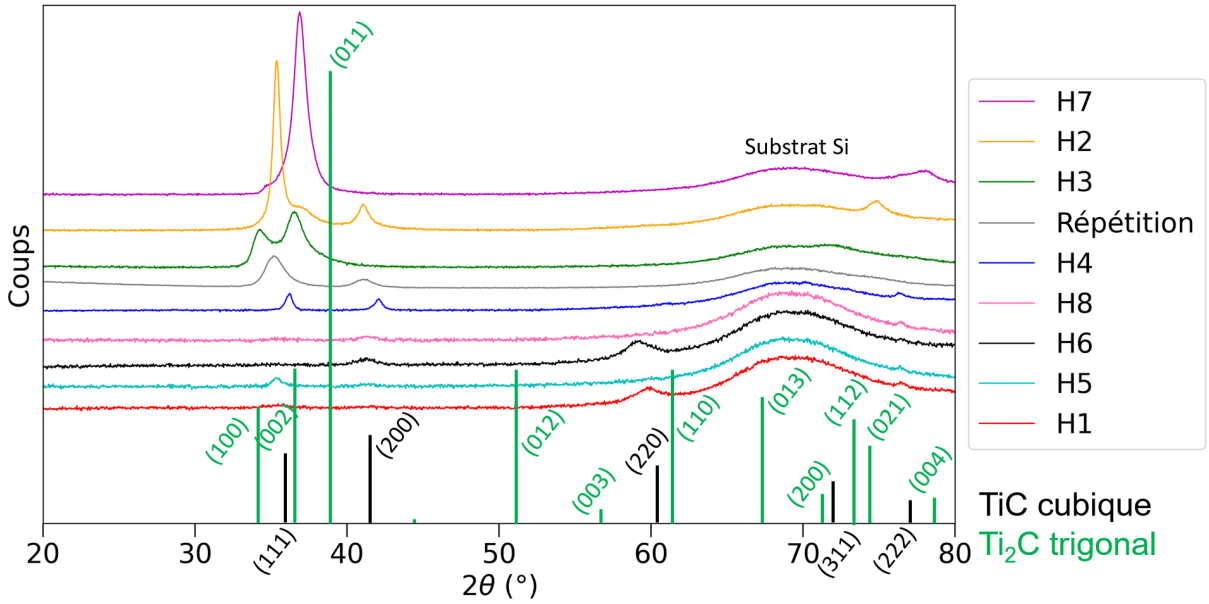


FIGURE 3.31 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts de TiC sur Si(100). Attribution des pics en noir par une phase TiC cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,370 Å (ICDD : 04-024-6819) ; et en vert par une phase Ti_2C trigonale P-3m1 (164) avec a=3,020 Å et c=4,914 Å (ICDD : 04-020-5271)

Le dépôt H3 est le seul à présenter deux pics très bien marqués qui pourraient être attribués à une structure de type Ti_2C hexagonale avec une forte orientation préférentielle <100> et <001>.

Les dépôts H1, H5, H6 et H8 ne sont pas très bien cristallisés. Quelques contributions très faibles apparaissent cependant à 35,4°, 41,2° et 59,0° et correspondraient aux plans {111}, {200} et {220} d'une structure de type TiC cubique. Pourtant la plupart de ces dépôts ont été réalisés avec la présence d'une polarisation du substrat, connu pour favoriser la croissance cristalline du TiC [67-69].

Le diffractogramme du dépôt H4 présente tous les pics principaux de diffraction du TiC cubique : {111} à 36,2°, {200} à 42,1° et {220} à 60,8°, dont les intensités relatives sont similaires à celles attendues, et donc sans orientation préférentielle. Il s'agit de l'échantillon le plus polycristallin et le mieux cristallisé (pics fins). Il correspond à la même puissance sur les deux cibles. Le paramètre de maille est donné à 4,290 Å, inférieur à la valeur de référence (fiche ICDD : a=4,328 Å). Un changement chimique ou une contrainte résiduelle pourrait expliquer une telle modification. La structure TiC_x cubique existe sous une grande gamme de stœchiométrie (avec x allant de 0,5 à 1) [67]. Le TiC_x sous-stœchiométrique présente un paramètre de maille inférieur au TiC stœchiométrique [70]. D'après les données de GUEMMAZ et al. [70], un paramètre de maille 4,29 Å correspond à $TiC_{0,4}$.

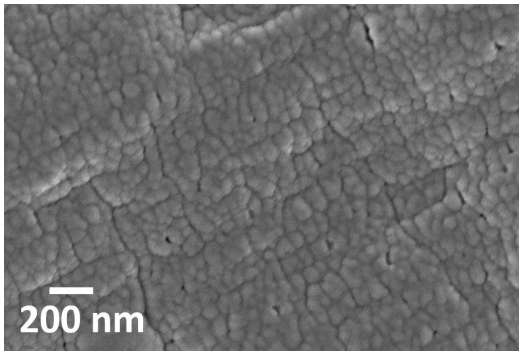
Les diffractogrammes du dépôt H2 et des répétitions présentent deux pics de diffraction à 35,4° et 41,2° proches des contributions des plans {111} et {200}. Les paramètres de maille sont plus élevés (a=4,385-4,390 Å) que les références de TiC. Ils sont préférentiellement orientés suivant la direction <111>, en particulier H2. WANG et al. [68] expliquent que cette orientation préférentielle peut être

due à la plus faible énergie de surface dans l'état de contrainte. Cette orientation est généralement observée lors de dépôt dans des conditions peu énergétiques : basse température ou absence de polarisation du substrat. Ainsi, ces films doivent présenter de fortes contraintes internes (compressives), expliquant le plus grand paramètre de maille. Les pics des répétitions étant plus larges et moins intenses témoignent d'un ordre cristallin à plus petite échelle.

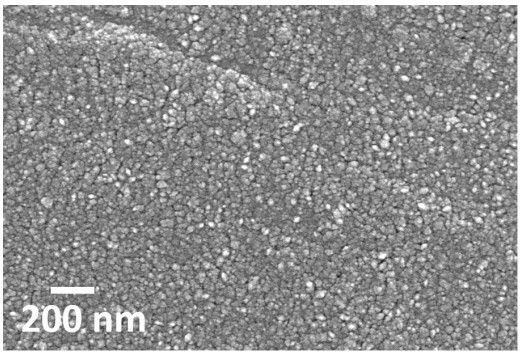
L'échantillon H7 présente deux contributions à 36,9° et 78,0° qui pourraient correspondre aux plans {111} et {222} du TiC ou {002} et {004} du Ti_2C. L'épaulement à 35,0° peut correspondre à une contribution du plan {100} du Ti_2C. Dans les deux cas, le dépôt présente une forte orientation préférentielle et le paramètre de maille serait largement inférieur aux références (pics décalés vers les angles élevés).

3.4.3. Morphologie et microstructure

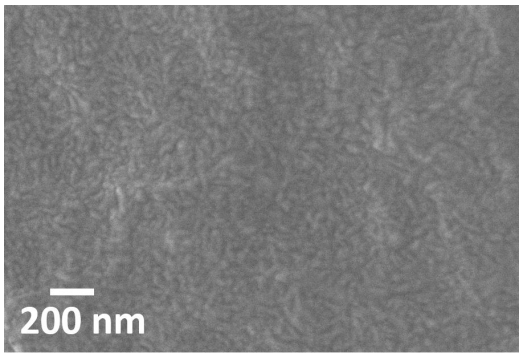
Les images MEB de quelques dépôts sont visibles en Figure 3.32 pour la surface et en Figure 3.33 en section transverse. L'ensemble des images est visible en annexe B. Les dépôts H1, H2, H6 et H7 présentent une morphologie assez similaire avec des grains ronds, comme observé par Djafer et al. [67]. Le dépôt H2 et les répétitions ont des tailles de grains beaucoup plus faibles, en particulier pour les répétitions dont les pics de diffraction étaient plus larges. Les dépôts H4, H7 et les répétitions présentent une structure colonnaire, typique de dépôts réalisés dans des conditions peu énergétiques [67]. Les images des dépôts H5 et H8, qui sont très peu cristallisés, témoignent de l'absence d'ordre cristallin.



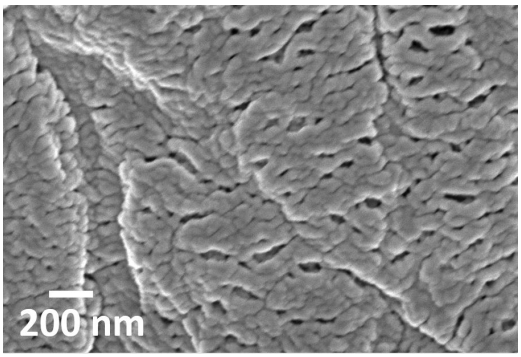
(a) TiC H1, H2, H6, H7



(b) TiC H4 et répétitions

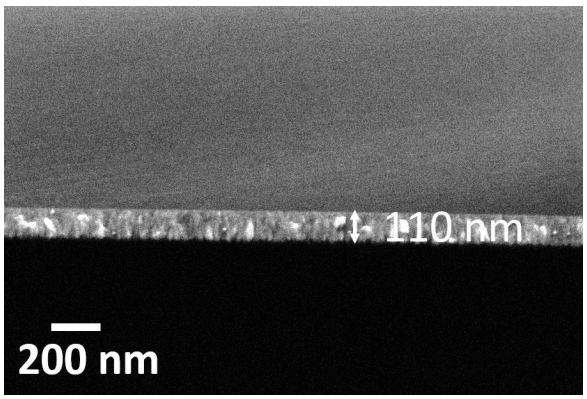


(c) TiC H3

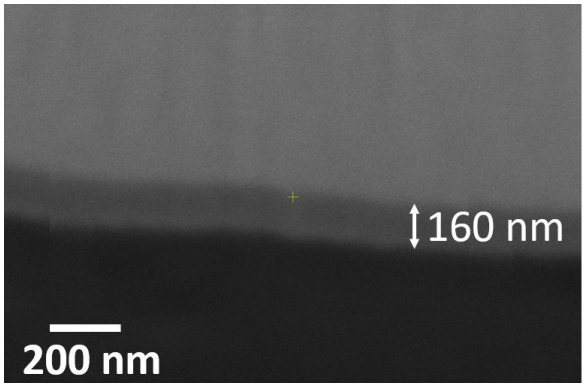


(d) TiC H5 et H8

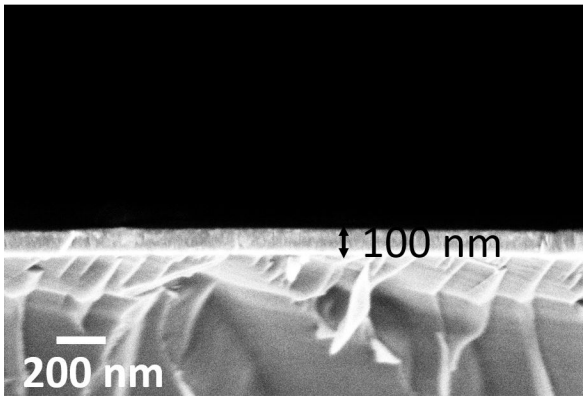
Figure 3.32 – Images MEB de la surface de quelques dépôts de TiC sur UHMW PE, les autres sont en annexe B



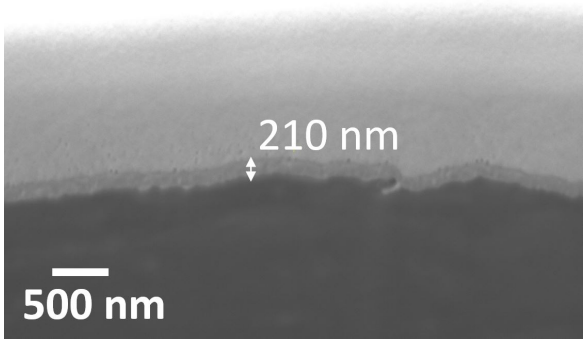
(a) TiC H4 sur Si



(b) TiC H4 sur UHMW PE



(c) TiC H7 sur Si



(d) TiC H7 sur UHMW PE

FIGURE 3.33 – Sections transverses de quelques dépôts de TiC sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB, les autres sur Si(100)en annexe B

3.4.4. Composition chimique

3.4.4.1. EDS

Les spectres EDS des dépôts de TiC sont tracés en Figure 3.34.

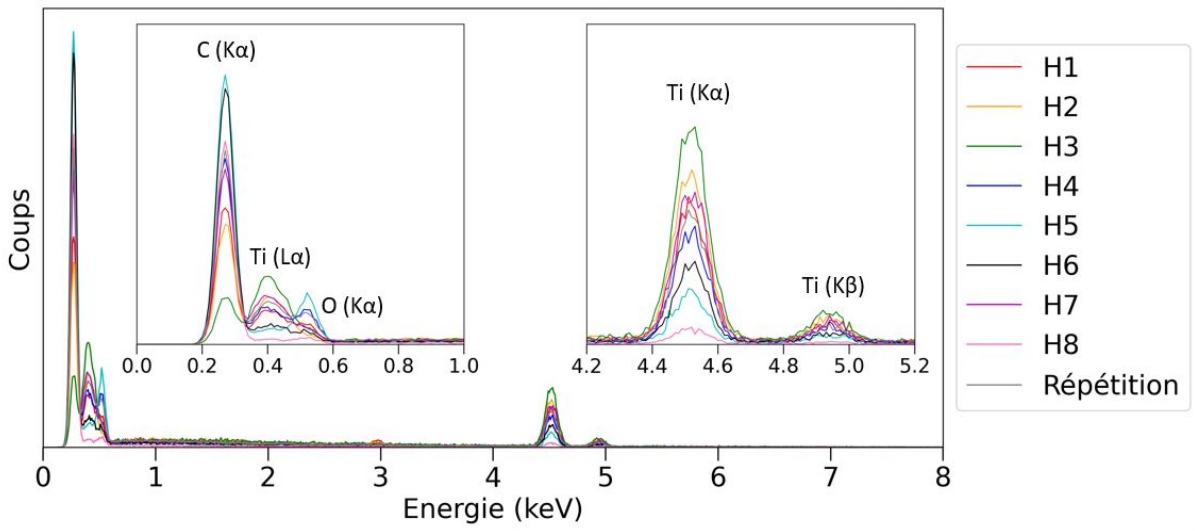
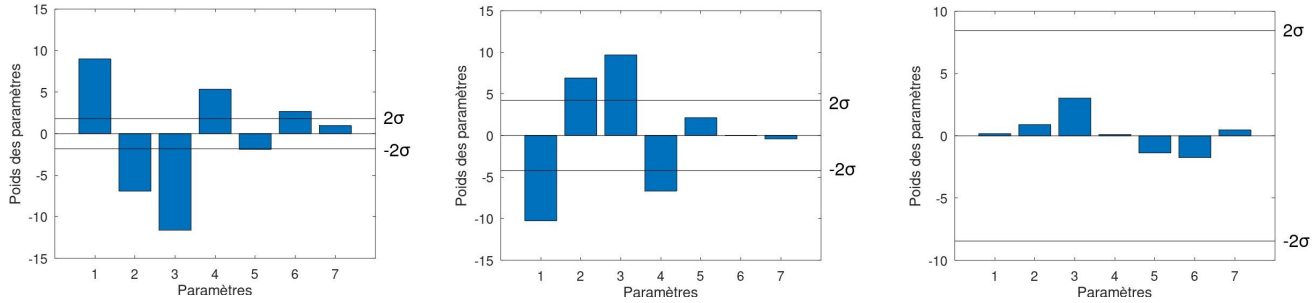


FIGURE 3.34 – Spectres EDS (tension d'accélération : 8 keV) des dépôts de TiC sur UHMW PE

Le dépôt H3 présente un pic de titane avec l'intensité la plus élevée et un pic de carbone avec la plus faible. Ce qui pourrait corroborer la présence de la phase Ti_2C. Ce dépôt correspond en effet à la combinaison de la plus forte puissance de la cible Ti et de la plus faible de celle de carbone. La différence avec H7, présentant la même combinaison, pourrait venir de la présence de polarisation du substrat qui repulvériserait préférentiellement les atomes de carbone faiblement liés au titane [69].

La Figure 3.35 montre les poids des paramètres procédé sur le pourcentage atomique de titane, carbone et oxygène. Les poids des paramètres pour le titane et le carbone sont systématiquement opposés traduisant bien l'utilisation de deux cibles distinctes et l'existence d'un probable optimum pour l'obtention de TiC stœchiométrique. Par exemple, l'augmentation de la puissance de la cible de titane augmente la composition en titane et celle de carbone la fait diminuer. Et inversement pour le pourcentage atomique de carbone. L'augmentation de la durée du dépôt ainsi que la durée du nettoyage ont tendance à créer des dépôts plus riches en titane. En revanche, la pression et la polarisation du substrat ont un impact négatif sur la quantité de titane. Le carbone étant également contenu dans l'UHMW PE, il est difficile de conclure sur cette donnée. Il semble tout de même qu'en plus des puissances des cibles, la polarisation du substrat ait un impact négatif. La durée du dépôt est également influente et il a probablement un effet sur l'épaisseur du dépôt. Aucun paramètre n'est influent sur l'oxygène.



(a) % atomique Ti (b) % atomique C (c) % atomique O

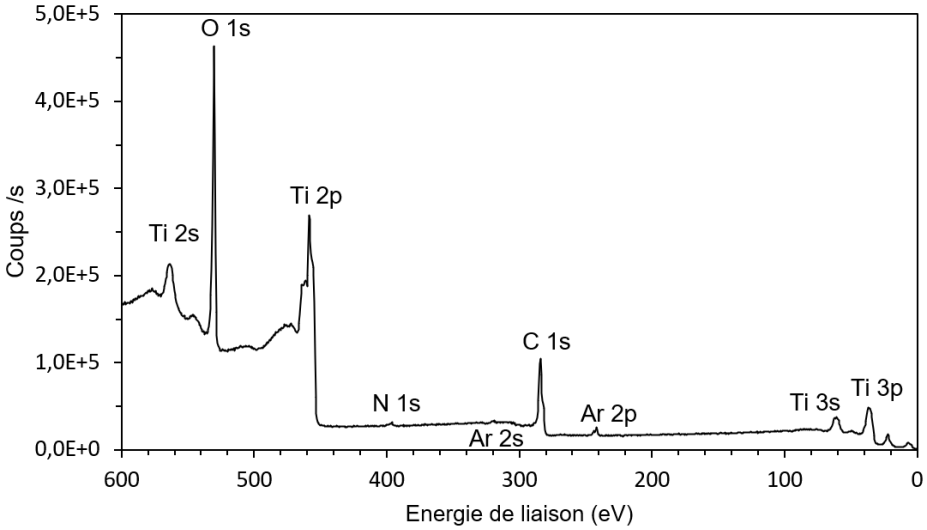
FIGURE 3.35 – Poids des différents paramètres sur la composition chimique du TiC mesurée sur UHMW PE par EDS : pourcentage atomique de (a) titane, (b) carbone et (c) oxygène. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance Ti 2 : Puissance C 3 : Pression 4 : Durée 5 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 6 : Durée 7 : Polarisation du substrat

3.4.4.2. XPS

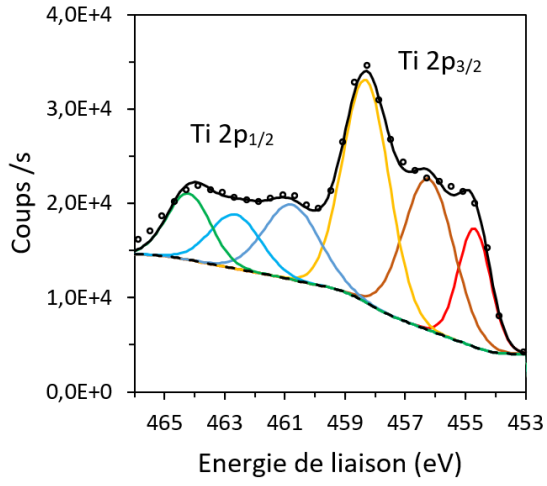
Les analyses XPS ont été menées sur les dépôts TiC H4 et H7. Les mesures ont été réalisées après 1 min d'*etching* à la surface afin d'éliminer la contamination carbone de la surface. Le spectre XPS est donné en Figure 3.36a et les mesures haute résolution autour des énergies des éléments d'intérêt (Ti, O et C) sont visibles dans les Figures 3.36b-3.36d pour TiC H4 et 3.37a-3.37c pour TiC H7.

Pour le dépôt TiC H4, le spectre du titane (Figure 3.36b) présente le doublet orbital $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Chacun des pics peut être décomposé en trois composantes qui sont centrées à 454,7, 456,2 et 458,3 eV pour Ti $2p_{1/2}$ et à 460,7, 462,8 et 464,3 eV pour Ti $2p_{3/2}$. En accord avec la littérature [71, 72], ces composantes peuvent respectivement être attribuées à TiC, Ti_xO_y et TiO_2. Deux pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figure 3.36c). Le premier est centré à 284,0 eV est attribué au carbone de contamination. Le second se trouve à une énergie de liaison plus faible (281,7 eV) et correspond aux liaisons Ti-C. Le pic O 1s (Figure 3.36d) peut être décomposé en deux pics à 530,0 eV et 531,3 eV correspondants aux différents oxydes de titane.

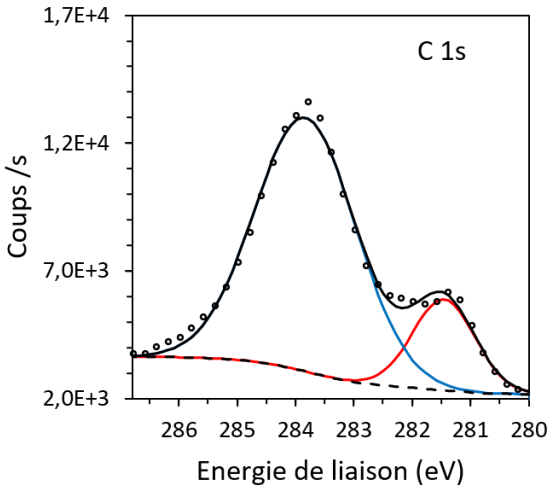
Les spectres haute-résolution du dépôt TiC H7 sont assez similaires à ceux de TiC H4, même si l'intensité des différentes composantes varient, notamment celles du TiC (composante de plus basse énergie) sur le spectre du titane et du carbone (Figure 3.37).



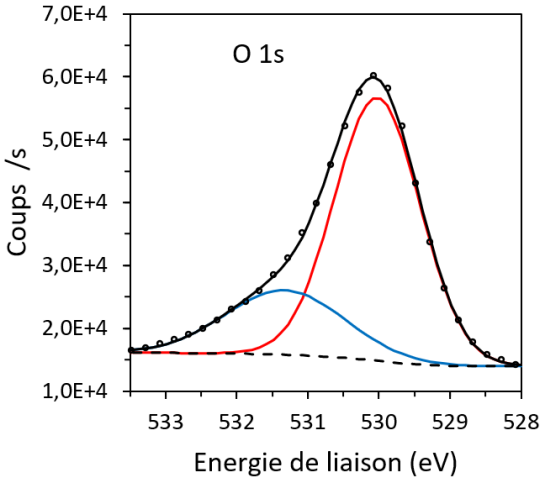
(a) Spectre général



(b) Ti 2p

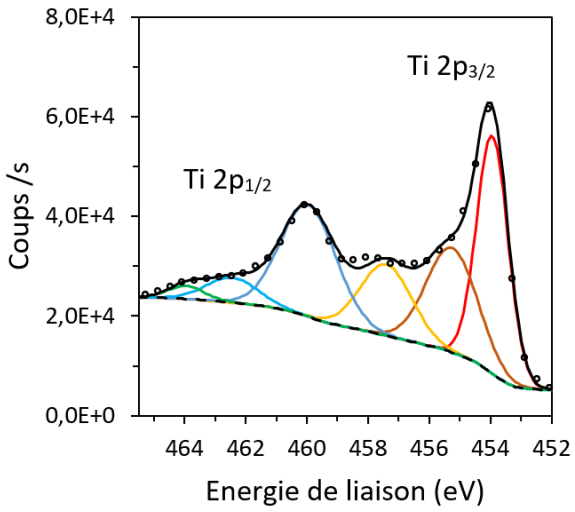


(c) C 1s

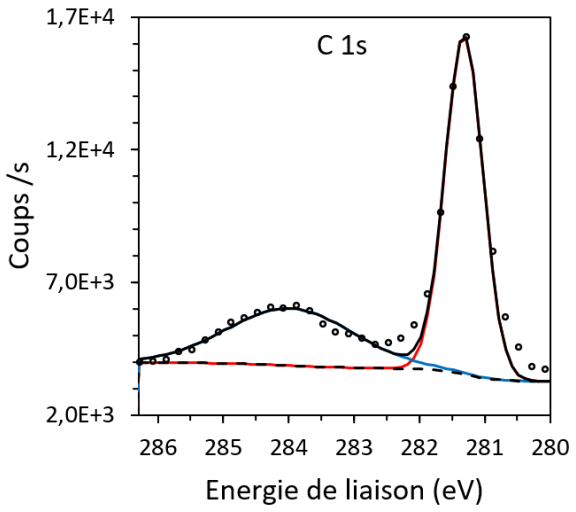


(d) O 1s

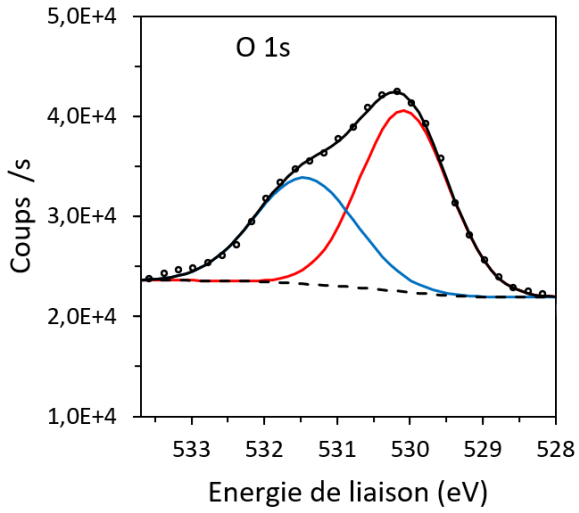
FIGURE 3.36 – Spectres XPS du dépôt TiC H4 sur UHMW PE



(a) Ti 2p



(b) C 1s



(c) O 1s

FIGURE 3.37 – Spectres XPS du dépôt TiC H7 sur UHMW PE

Les compositions des dépôts sur UHMW PE sont présentées dans le Tableau 3.13. Le ratio Ti/C vaut 0,65 pour H4 et 1,65 pour H7. Une présence importante d'oxygène est observée dans les deux dépôts.

Élément	Ti	O	C
TiC H4	0,22	0,44	0,34
TiC H7	0,42	0,33	0,25

TABLEAU 3.13 – Composition obtenue par XPS après 1 min d'*etching* des dépôts de TiC sur UHMW PE

3.4.5. Vitesse de croissance

Certaines sections transverses observées au MEB sur silicium et au MEB-FIB sur UHMW PE sont visibles en Figure 3.33 et l'ensemble des sections transverses sur silicium est présenté en annexe B. Les épaisseurs sur silicium sont rapportées dans le Tableau 3.14. La plupart des dépôts ont une épaisseur autour de la centaine de nanomètres. Les dépôts H5, H6 et H8, peu cristallins, sont les moins épais (30-90 nm), les dépôts H2 et H3 les plus épais (350-400 nm). Ils font en effet partie des

dépôts des plus longues durées. Les autres dépôts d'une durée de 120 min (H1 et H4) ont une vitesse de croissance beaucoup plus faible, probablement en raison de la pression élevée lors de leurs réalisations. A la vue de ces résultats et en reprenant les spectres EDS, il apparaît que plus l'épaisseur du dépôt augmente, plus la quantité de titane augmente et plus celle de carbone diminue.

Expérience	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Epaisseur (nm) sur Si(100)	S_a (μm) sur Si(100)
H1	116,0 $\pm$ 3,6	110	0,057
H2	99,7 $\pm$ 5,1	350	0,004
H3	102 $\pm$ 11	380	0,007
H4	93,9 $\pm$ 6,7	110	0,002
H5	94,6 $\pm$ 4,6	90	0,002
H6	90,8 $\pm$ 5,2	70	<0,001
H7	95,5 $\pm$ 7,1	100	<0,001
H8	91,9 $\pm$ 9,8	30	<0,001
Répétition 1	100,3 $\pm$ 3,3	125	0,059
Répétition 2	101,1 $\pm$ 3,2	105	0,065
Répétition 3	96,2 $\pm$ 2,9	140	0,056

TABLEAU 3.14 – Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts de TiC

Le poids de chacun des paramètres sur la vitesse de croissance est visible en Figure 3.38. Seuls deux paramètres dépassent le seuil de 2σ : la pression et la polarisation du substrat pendant le nettoyage. Plus ils sont élevés, plus le dépôt est fin. En effet, la pression thermalise les atomes impactant la surface et la polarisation du substrat peut contribuer à la repulvérisation du dépôt. A $1{,}6\sigma$, la puissance de la cible de titane tend à augmenter la vitesse de croissance ; la polarisation du substrat et la durée du nettoyage semble la diminuer.

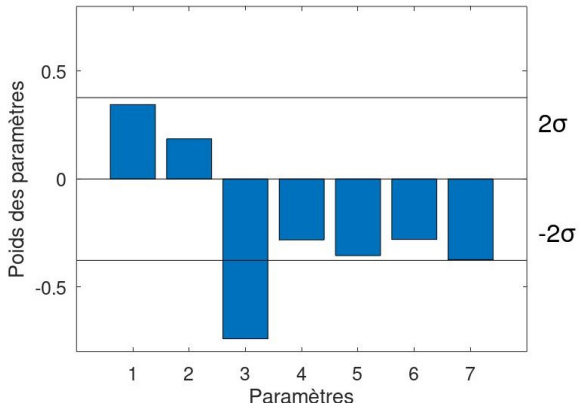
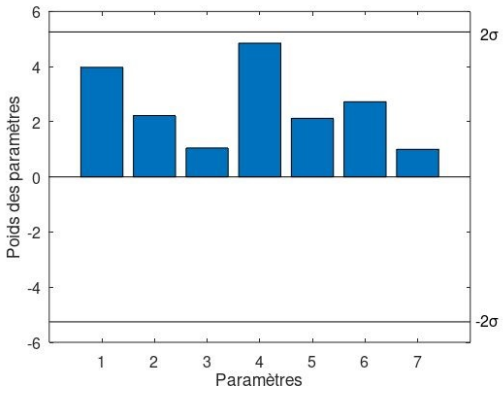


FIGURE 3.38 – Poids des différents paramètres sur la vitesse de croissance du TiC sur Si(100). Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance Ti 2 : Puissance C 3 : Pression 4 : Durée 5 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 6 : Durée 7 : Polarisation du subtrat

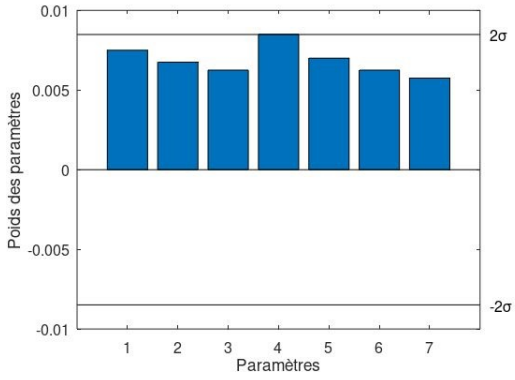
Les coupes FIB sur UHMW PE montrent ici encore des dépôts systématiquement plus épais que sur silicium, probablement en raison d'une réaction avec le substrat UHMW PE.

3.4.6. Caractérisations physico-chimiques de surface

Les dépôts sont tous hydrophobes avec pour la plupart des angles de contact assez proches avec des valeurs entre 90 et 100° (Tableau 3.14). Seul le dépôt H1 présente un angle de contact largement plus élevé 116°. Les poids des paramètres sont visibles en Figure 3.39a. Aucun des paramètres ne semble influent sur l'hydrophobie des dépôts de TiC. A 1,6σ (détail en page 111), la durée du dépôt semble augmenter l'angle de contact. Il en est de même pour la rugosité (Figure 3.39b) où aucun des paramètres n'est influent, mis à part, à 1,6σ, la puissance de la cible de titane, la durée du dépôt et la polarisation du substrat pendant le dépôt. En effet, il est commun d'observer que la rugosité augmente avec l'épaisseur du dépôt [7].



(a) Angle de contact



(b) Rugosité

FIGURE 3.39 – Poids des différents paramètres du TiC sur (a) l'angle de contact et (b) la rugosité. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : **Dépôt** : 1 : Puissance Ti 2 : Puissance C 3 : Pression 4 : Durée 5 : Polarisation du substrat ; **Nettoyage ionique** : 6 : Durée 7 : Polarisation du substrat

Conclusion sur l'étude de TiC par PVD

Les conditions de dépôt permettent d'obtenir des matériaux très différents mais toutes ont permis d'avoir réaction entre le titane et le carbone puisqu'aucune caractérisation n'a mis en évidence la présence de titane ou de graphite. Les dépôts présentent essentiellement une phase cristalline TiC cubique, sauf H3 et H7 (correspondant au ratio des puissances des cibles Ti/C le plus élevé) pour qui Ti_2C tétragonal pourrait être identifiée. Les dépôts de TiC présentent tous une morphologie plus ou moins poreuse en fonction des conditions de dépôt. La polarisation du substrat ne semble pas avoir d'impact sur la cristallinité des dépôts contrairement à ce qui est généralement observé [67, 68]. La polarisation du substrat semble même diminuer la vitesse de croissance, ce qui témoigne de la repulvérisation du dépôt. Certains dépôts présentent une structure colonnaire typique de dépôt réalisé dans des conditions peu énergétiques (basse température, absence de polarisation du substrat) [67].
Les dépôts élaborés sur UHMW PE sont systématiquement plus épais que sur silicium.
Les dépôts de TiC sont tous légèrement hydrophobes avec des angles de contact compris entre 90 et 100° et jusqu'à 116° pour H1.
L'influence des paramètres sur l'ensemble des réponses mesurées est visible dans le Tableau 3.15.

Paramètre	% atomique Ti	% atomique C	Vitesse de croissance	Angle de contact	Rugosité
Puissance_{cible} Ti	++	– –	(+)		(–)
Puissance_{cible} C	– –	++			
Pression_{depot}	– –	++	– –		
Durée_{depot}	++	– –		(–)	(–)
$\text{Polarisation}_{depot}$	–		(–)		(–)
$\text{Durée}_{nettoyage}$	+				
$\text{Polarisation}_{nettoyage}$			– –		

Tableau 3.15 – Résumé des poids des paramètres sur les réponses mesurées lors du plan d'expériences pour le TiC

3.5. Plan d'expériences sur l'alumine

L'alumine, déposée sur UHMW PE et silicium, a été également étudiée en suivant un plan d'expériences d'Hadamard. Les propriétés de surface, structurales et chimiques ont été analysées.

3.5.1. Expériences réalisées

Un plan d'expériences Hadamard 4 à trois paramètres a été mis en place. Les dépôts ont été réalisés en atmosphère réactive avec une cible d'Al placée sur une cathode RF. Afin de limiter le nombre d'expériences, seuls trois paramètres ont été étudiés : la puissance de la cible, le ratio des débits de gaz Ar/O_2 et la polarisation du substrat. Les autres paramètres procédé ont été fixés :

— Pression de travail : 0,3 Pa ;
— Durée du dépôt : 1 h ;
— Nettoyage ionique : 70 V, 5 Pa, 10 min.

Les paramètres ainsi que leurs niveaux sont définis dans le Tableau 3.16. Sept expériences ont été réalisées : quatre issues d'une matrice Hadamard et trois répétitions au centre du domaine pour s'assurer de la répétabilité des expériences. Les conditions de chaque dépôt sont données dans le Tableau 3.17. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés en DRX, MEB (surface et section transverse), EDS, mouillabilité et rugosité.

Paramètre	-1	0	1
Puissance RF sur la cible (W)	200	300	400
Ratio de gaz Ar/O_2 (sccm/sccm)	29/1	25/5	20/10
Polarisation du substrat (V)	0	20	40

Tableau 3.16 – Niveaux des paramètres du plan d'expériences pour l'Al_2O_3

Expérience	Puissance RF (W)	Ar/O_2 (sccm/sccm)	Polarisation du substrat (V)
H1	400	20/10	40
H2	200	20/10	0
H3	400	29/1	0
H4	200	29/1	40
Répétition	300	25/5	20

Tableau 3.17 – Conditions expérimentales du plan d'expériences pour l'Al_2O_3, les couleurs seront définies dans la suite

3.5.2. Cristallinité

Les diffractogrammes des dépôts d'Al_2O_3 sont visibles en Figure 3.40. Deux groupes apparaissent parmi les échantillons :

— Groupe 1 (en orange dans le Tableau 3.17) : H1, H2 et les répétitions ;
— Groupe 2 (en gris) : H4 et H5.

Groupe 1 :

Les diffractogrammes des différents dépôts montrent que les échantillons H1, H2 et les répétitions sont amorphes : ils ne présentent aucun pic de diffraction. Plusieurs travaux mentionnent

que l'alumine cristalline ne peut être obtenue par pulvérisation qu'à des températures supérieures à 700 °C [73, 74]. Li et al. [74] ont obtenu de l'alumine cristalline à 300 °C grâce à une polarisation du substrat de -300 V. Dans les conditions choisies ici pour ces dépôts, il est donc normal de ne pas observer de cristallinité.

Groupe 2 :

Les pics de diffraction des échantillons H3 et H4 correspondent à une phase d'aluminium métallique. Ces dépôts correspondent à l'atmosphère la plus pauvre en oxygène.

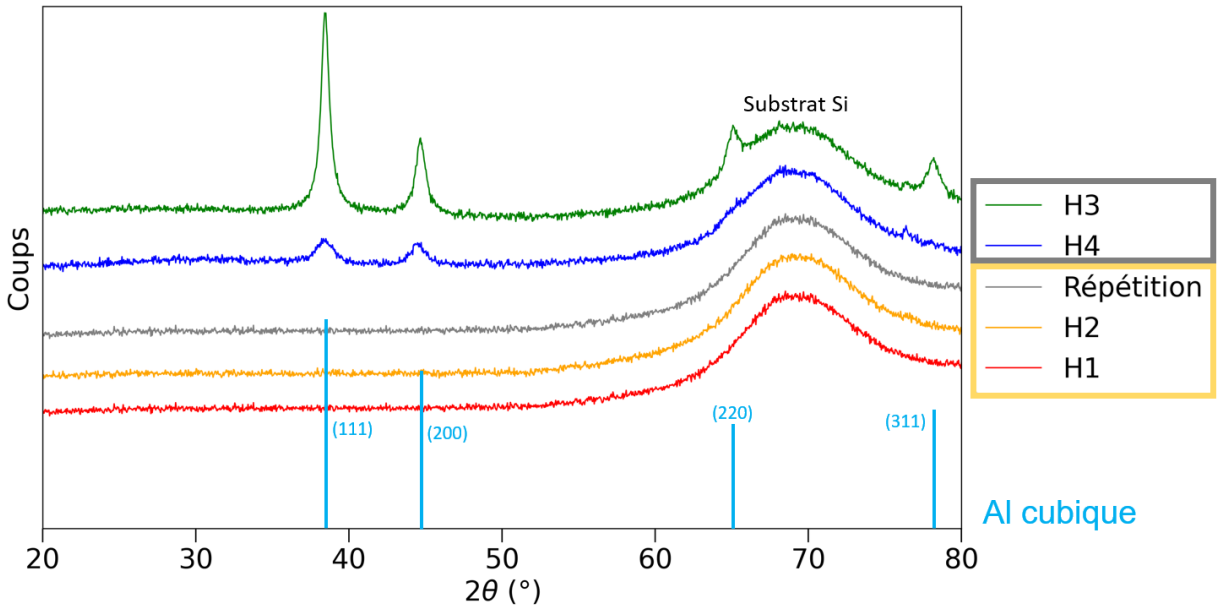
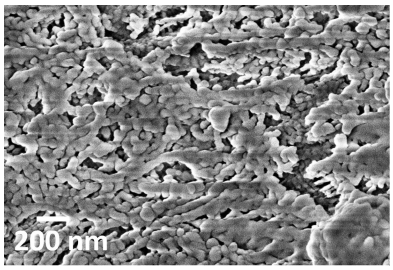


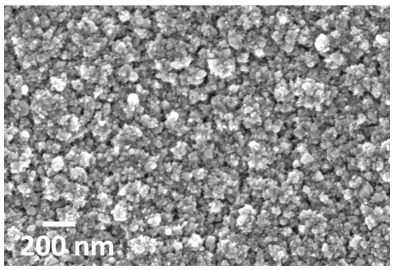
Figure 3.40 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts d'Al_2O_3 sur Si(100). Attribution des pics par une phase d'aluminium métallique cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,049 Å (ICDD : 00-004-0787)

3.5.3. Morphologie et microstructure

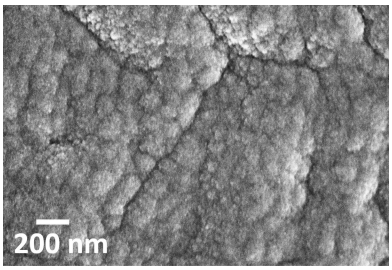
Les images MEB de quelques dépôts sont présentées en Figure 3.41 pour la surface et en Figure 3.42 en section transverse. L'ensemble des images est présenté en annexe B.



(a) Al_2O_3 H1, H2 et les répétitions

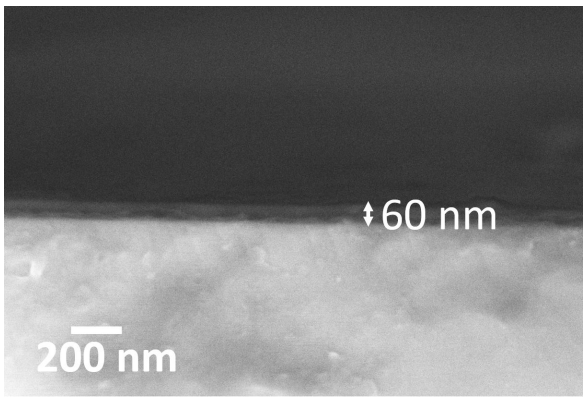


(b) Al_2O_3 H3

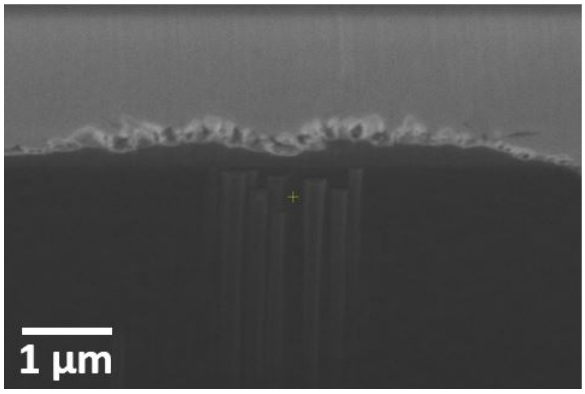


(c) Al_2O_3 H4

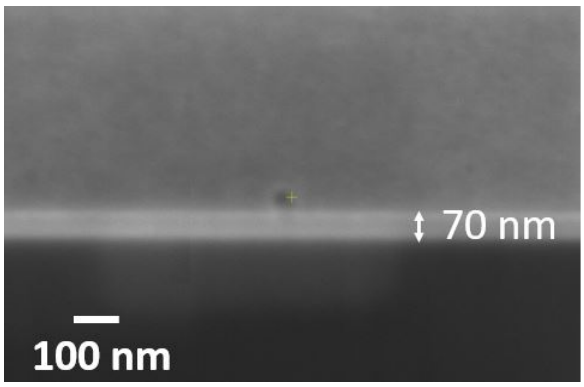
Figure 3.41 – Images MEB de la surface de quelques dépôts d'Al_2O_3 sur UHMW PE, les autres en annexe B



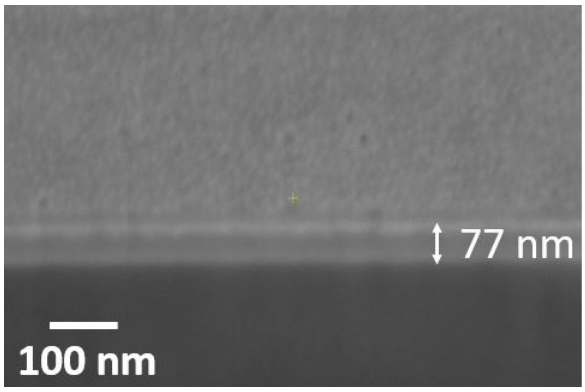
(a) Al_2O_3 H1 sur Si



(b) Al_2O_3 H1 sur UHMW PE



(c) Al2O3 H2 sur Si(100) (par FIB)



(d) Al2O3 H2 sur UHMW PE

FIGURE 3.42 – Sections transverses de quelques dépôts d'Al_2O_3 sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB, les autres sur Si(100) en annexe B

Groupe 1 :

Les images MEB montrent des dépôts avec des structures sans ordre particulier pour les échantillons H1, H2 et les répétitions. Le dépôt H1 sur UHMW PE forme une structure très poreuse, non continu (Figure 3.42). Le polymère semble endommagé par le dépôt avec une incorporation du dépôt dans le polymère.

Groupe 2 :

Une structure en grains est observée pour H3 et H4.

3.5.4. Composition chimique

3.5.4.1. EDS

Les spectres EDS sont tracés en Figure 3.43. Les dépôts H3 et H4 présentent les pics d'aluminium les plus importants.

Les poids des paramètres sur la composition sont montrés en Figure 3.44. Les tendances sont similaires à celles déjà observées lors des précédentes études sur les autres matériaux :

— La quantité d'oxygène dans le réacteur diminue le pourcentage d'aluminium et d'oxygène dans le dépôt. Cela probablement pour des raisons d'épaisseur, la vitesse de dépôt d'une céramique est largement plus faible que celle d'un métal : l'ajout d'oxygène fait drastiquement chuter l'épaisseur du dépôt et la contribution du dépôt dans le spectre EDS diminue.

— La puissance de la cible et la polarisation du substrat augmentent la quantité d'oxygène dans le dépôt. Ces deux paramètres augmentant l'énergie des atomes impactants, favorisent la réaction entre l'aluminium et l'oxygène.

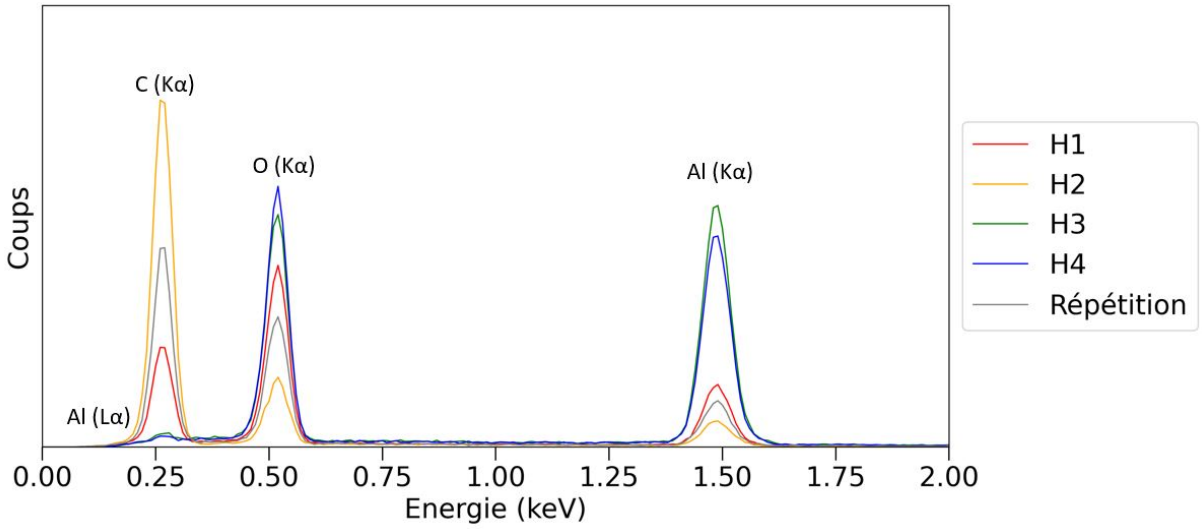
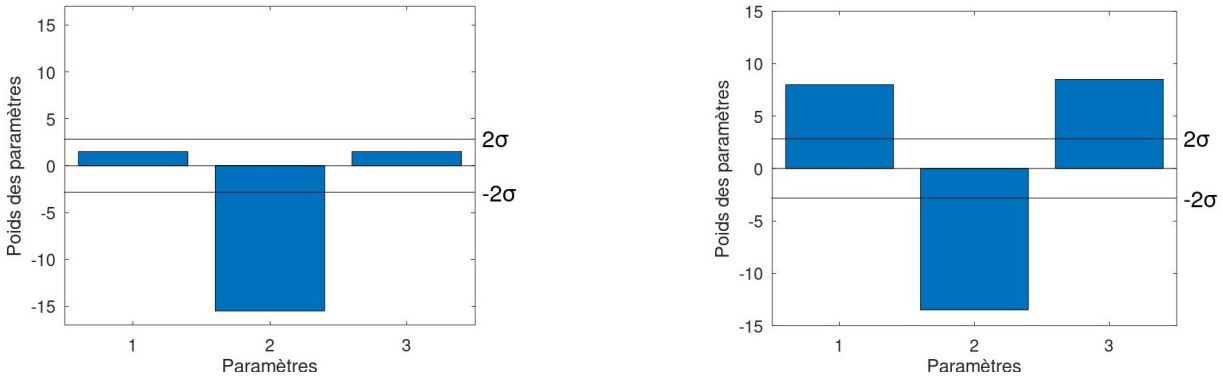


FIGURE 3.43 – Spectres EDS (tension d'accélération : 5 keV) des dépôts d'Al_2O_3 sur UHMW PE



(a) % atomique Al

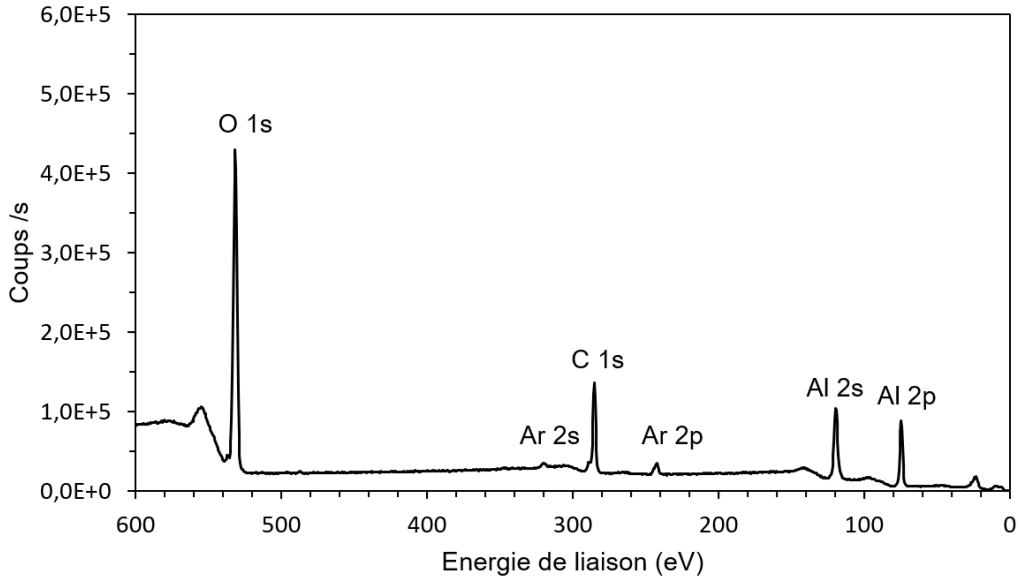
(b) % atomique O

FIGURE 3.44 – Poids des différents paramètres sur la composition chimique d'Al_2O_3 mesurée sur UHMW PE par EDS : pourcentage atomique de (a) aluminium et (b) oxygène. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Ratio Ar/O_2 3 : Polarisation du substrat

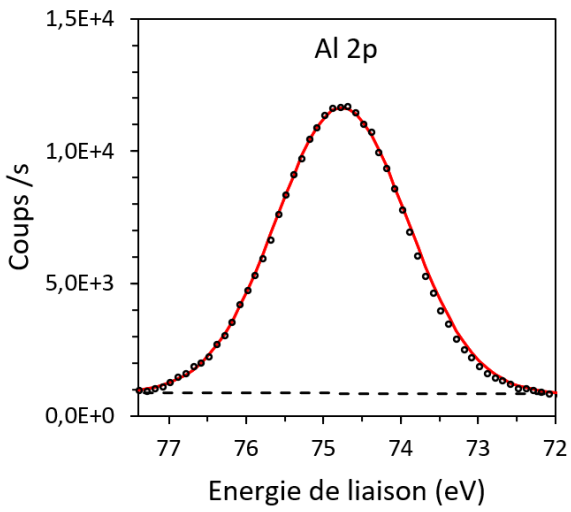
3.5.4.2. XPS

La surface des dépôts H1 et H2 a été étudiée par XPS. Le spectre XPS est donné en Figure 3.45a pour le dépôt Al_2O_3 H1 et le dépôt H2 a une allure similaire. Les mesures haute résolution autour des énergies des éléments d'intérêt (Al, O et C) sont visibles dans les Figures 3.45b-3.45d pour Al_2O_3 H1 et 3.46a-3.46c pour Al_2O_3 H2. Les spectres des revêtements déposés sur silicium et sur UHMW PE sont similaires.

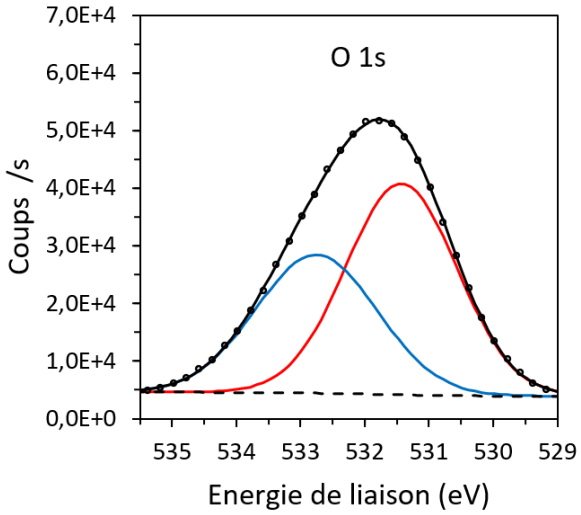
Pour le dépôt Al_2O_3 H1, le pic de l'aluminium (Figure 3.45b) peut être modélisé en une seule composante associée à Al-O à 74,4 eV et une largeur à mi-hauteur de 2,0 eV. Le pic O 1s (Figure 3.45c) est composé de deux pics à 530,9 et 532,2 eV. En accord avec la littérature [75-77], ils peuvent être associés à différents oxydes Al_xO_y ou des hydroxydes. Deux pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figure 3.45d). Le premier est centré à 285,0 eV et est attribué au carbone de contamination ; le second se trouve à 288,6 eV.



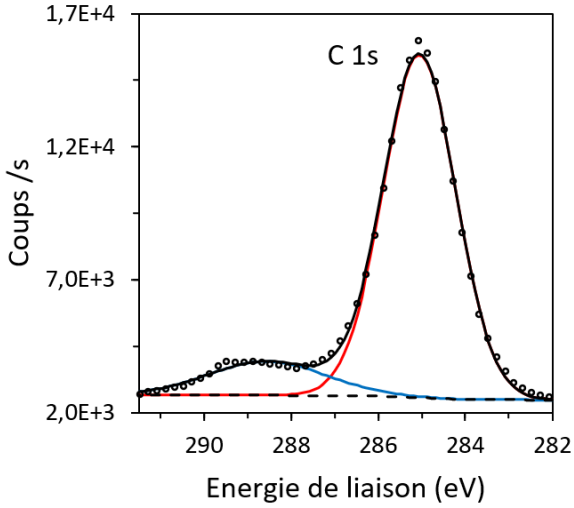
(a) Spectre général



(b) Al 2p



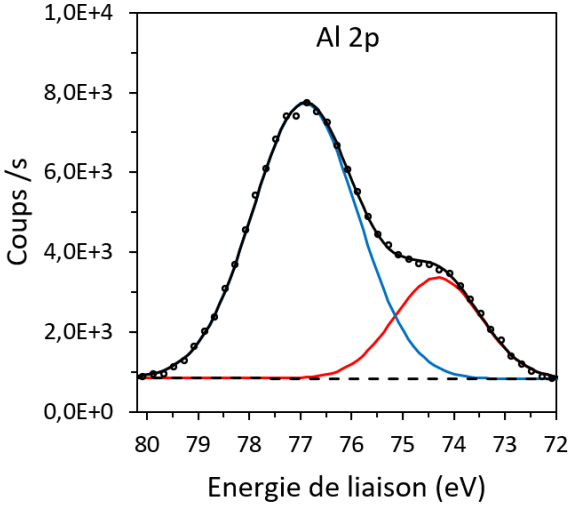
(c) O 1s



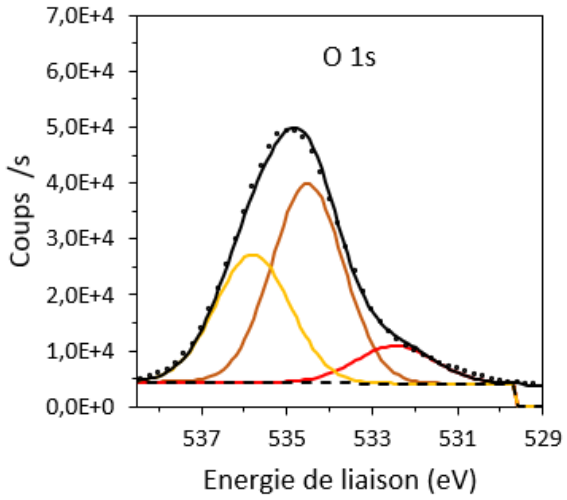
(d) C 1s

FIGURE 3.45 – Spectres XPS du dépôt d'Al_2O_3 H1 sur UHMW PE

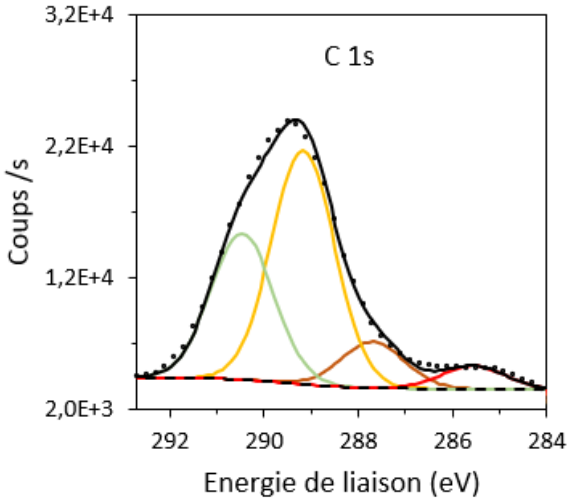
Pour le dépôt Al_2O_3 H2, le pic de l'aluminium (Figure 3.46a) peut être décomposé en deux composantes qui sont centrées à 74,3 eV et 76,9 eV. Ces composantes peuvent respectivement être attribuées à des liaisons Al-O et Al-O-C. Le pic O 1s (Figure 3.46b) peut être modélisé par trois pics à 531,6 et 532,9 eV associés à différents oxydes Al_xO_y ou des hydroxydes. Quatre pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figure 3.46c). Le premier est centré à 285,0 eV et est attribué au carbone de contamination et le deuxième à 287,0 eV. Le troisième, se trouvant à une 288,5 eV, est particulièrement intense, et le quatrième à 290,2 eV.



(a) Al 2p



(b) O 1s



(c) C 1s

FIGURE 3.46 – Spectres XPS du dépôt d'Al_2O_3 H2 sur UHMW PE

Les compositions des dépôts sur UHMW PE sont présentées dans le Tableau 3.18. Le ratio O/Al est de 1,5 pour H1 et 1,8 pour H2.

Dépôt	Substrat	Al	O	C
Al_2O_3 H1	Si	0,35	0,49	0,16
	UHMW PE	0,29	0,45	0,25
Al_2O_3 H2	Si	0,33	0,53	0,14
	UHMW PE	0,24	0,43	0,32

TABLEAU 3.18 – Composition obtenue par XPS des dépôts d'Al_2O_3 sur silicium et sur UHMW PE

3.5.5. Vitesse de croissance

Certaines sections transverses observées au MEB sur silicium et au MEB-FIB sur UHMW PE sont visibles en Figure 3.42. Les épaisseurs sur silicium sont rapportées dans le Tableau 3.19 et l'ensemble des sections transverses sur silicium est en annexe B.

Les dépôts H1, H2 et les répétitions sont très fins (<100 nm) alors que les dépôts H3 et H4 sont très épais. Pour rappel, le taux de pulvérisation des métaux est supérieur d'un ordre de grandeur à celui des céramiques [2]. Ainsi, il est normal d'observer une vitesse de croissance largement supérieure sur ces deux dépôts. Le dépôt H2 présente une épaisseur similaire entre le silicium et l'UHMW PE (Figure 3.42).

Expérience	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Epaisseur (nm) sur Si(100)	S_a (μm) sur Si(100)
H1	120,3 $\pm$ 2,7	60	0,008
H2	24,7 $\pm$ 2,3	70	0,003
H3	15,2 $\pm$ 1,2	2600	0,007
H4	78 $\pm$ 11	780	<0,001
Répétition 1	34,0 $\pm$ 4,0	60	0,013
Répétition 2	48,6 $\pm$ 4,0	55	0,015
Répétition 3	45,2 $\pm$ 3,6	70	0,015

Tableau 3.19 – Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts d'Al_2O_3

Les poids des paramètres sur la vitesse de croissance sont en Figure 3.47. Il en ressort que la vitesse de croissance augmente avec la puissance de la cible et diminue quand le débit d'oxygène et la polarisation du substrat augmente. Ici encore, ces tendances ont été largement décrites dans les paragraphes précédents.

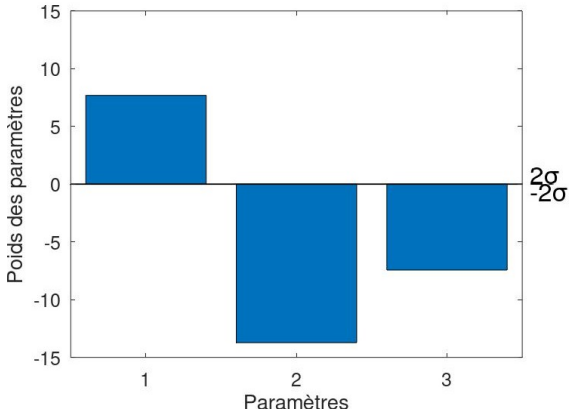
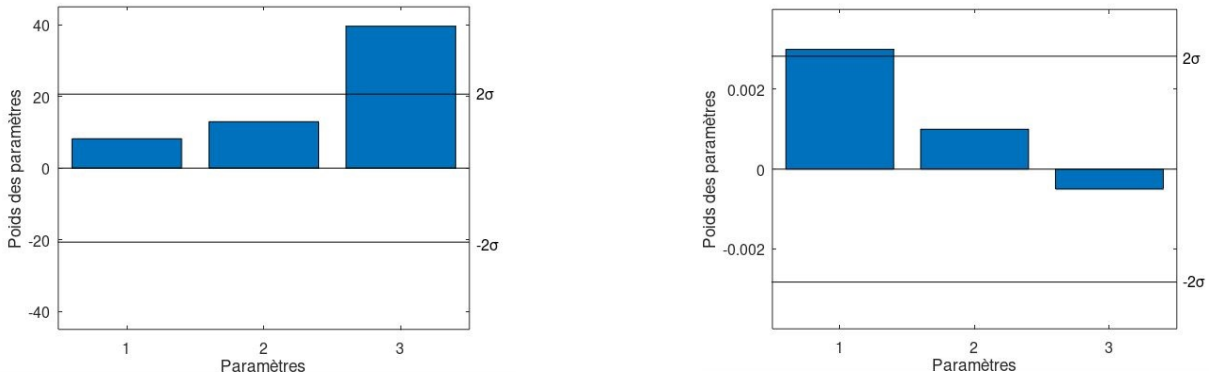


Figure 3.47 – Poids des différents paramètres sur la vitesse de croissance d'Al_2O_3 sur silicium. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Ratio Ar/O_2 3 : Polarisation du substrat

3.5.6. Caractérisations physico-chimiques de surface

Les dépôts présentent des angles de contact qui varient du simple au double en fonction des paramètres procédé allant de 120° pour H1 à 15° pour H3 (Tableau 3.19). La polarisation du substrat semblant être le paramètre d'ordre 1 (Figure 3.48a). L'alumine est un oxyde qui a une forte affinité avec l'eau (liaison hydrogène) et de ce fait a un angle de contact très faible [78]. Cependant, de nombreux auteurs ont observé des comportements hydrophobes voire superhydrophobes de l'alumine

notamment sur des substrats organiques [79, 80]. Cet effet pourrait provenir de groupes hydroxyles [78] ou de résidus de carbone [80]. La rugosité, quant à elle, est impactée par la puissance de la cible (Figure 3.48b).



(a) Angle de contact

(b) Rugosité

FIGURE 3.48 – Poids des différents paramètres d'Al_2O_3 sur (a) l'angle de contact et (b) la rugosité. Pour rappel les paramètres sont identifiés comme : 1 : Puissance 2 : Ratio Ar/O_2 3 : Polarisation du substrat

Conclusion sur l'étude d'Al_2O_3 par PVD

Parmi les dépôts réalisés, deux groupes différents ressortent. Un premier avec H1, H2 et les répétitions qui sont amorphes. Et un second avec H3 et H4 qui ont conduit la formation d'aluminium métallique. Dans la littérature, les études ayant conduit à de l'alumine cristalline sont en général réalisées à très haute température [73, 74], très loin de conditions de dépôt étudiées ici.
Les dépôts d'Al_2O_3 ont une mouillabilité très disparate avec des angles de contact allant de 15 à 120°. La polarisation du substrat semble être le paramètre influent sur cette mesure.
L'influence des paramètres sur l'ensemble des réponses mesurées est visible dans le Tableau 3.20.

Paramètre	% atomique Al	% atomique O	Vitesse de croissance	Angle de contact	Rugosité
$Puissance_{cible}$		++	++		++
Gaz Ar/O_2	– –	– –	– –		
$Polarisation_{depot}$		++	– –	++	

TABLEAU 3.20 – Résumé des poids des paramètres sur les réponses mesurées lors du plan d'expériences pour l'Al_2O_3

3.6. Carbonitrure de titane

Des dépôts de TiNC ont été réalisés sur UHMW PE et silicium. Les propriétés de surface, structurales et chimiques ont été analysées.

3.6.1. Expériences réalisées

Les expériences ont été définies à partir de celles de TiC soit en co-pulvérisation d'une cible de TiN et de carbone, soit en atmosphère réactive avec une cible de Ti et C en injectant de l'azote. Les conditions de dépôt sont définies dans le Tableau 3.21. Le dépôt 2 est le seul à utiliser la technique de co-pulvérisation. Les conditions sont identiques au TiC H4 en remplaçant la cible de titane par une cible de TiN. Les autres dépôts sont réalisés en atmosphère réactive en s'inspirant des dépôts H2, H4 et H6 de TiC et différents ratio Ar/N_2. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés en DRX, MEB (surface et section transverse), EDS, mouillabilité et rugosité.

	Dépôt						Nettoyage	
Expérience	Cibles	Puissance DC/RF (mA/W)	Pression (Pa)	Durée (min)	Polarisation du substrat (V)	Ar/N_2 (sccm/sccm)	Durée (min)	Polarisation du substrat (V)
1 (inspiré de TiC H2)	Ti+C	100/300	0,2	120	0	20/10	15	50
2 (inspiré de TiC H4)	TiN+C	100/100	1,2	60	0	30/0	5	70
3 (inspiré de TiC H4)	Ti+C	100/100	1,2	60	0	30/20	5	70
4 (inspiré de TiC H6)	Ti+C	100/300	0,2	30	40	20/10	5	70
5 (inspiré de TiC H6)	Ti+C	100/300	0,2	30	40	25/5	5	70

Tableau 3.21 – Conditions expérimentales des dépôts de TiNC

3.6.2. Cristallinité

Les diffractogrammes des dépôts de TiNC sont tracés en Figure 3.49. Seul le dépôt 2, réalisé en co-pulvérisation, présente un pic de diffraction pouvant être associé à une structure cubique $TiN_{0,3}C_{0,7}$ avec un paramètre de maille de 4,268 Å. Les autres dépôts sont tous amorphes.

3.6.3. Morphologie et microstructure

Les images MEB en surface et en section transverse des cinq dépôts de TiNC sont présentées en Figure 3.51. Ils présentent tous une structure en grains, mais dont la taille et la porosité diffèrent. Les dépôts 2 et 3 semblent présenter des grains plus anguleux, typiques d'un dépôt plus métallique. Ces dépôts ont en effet été réalisés avec le plus grand ratio des puissances métal/C privilégiant un dépôt riche en Ti. Le dépôt 2 présente une structure colonnaire, en accord avec une orientation préférentielle <111> observée en DRX.

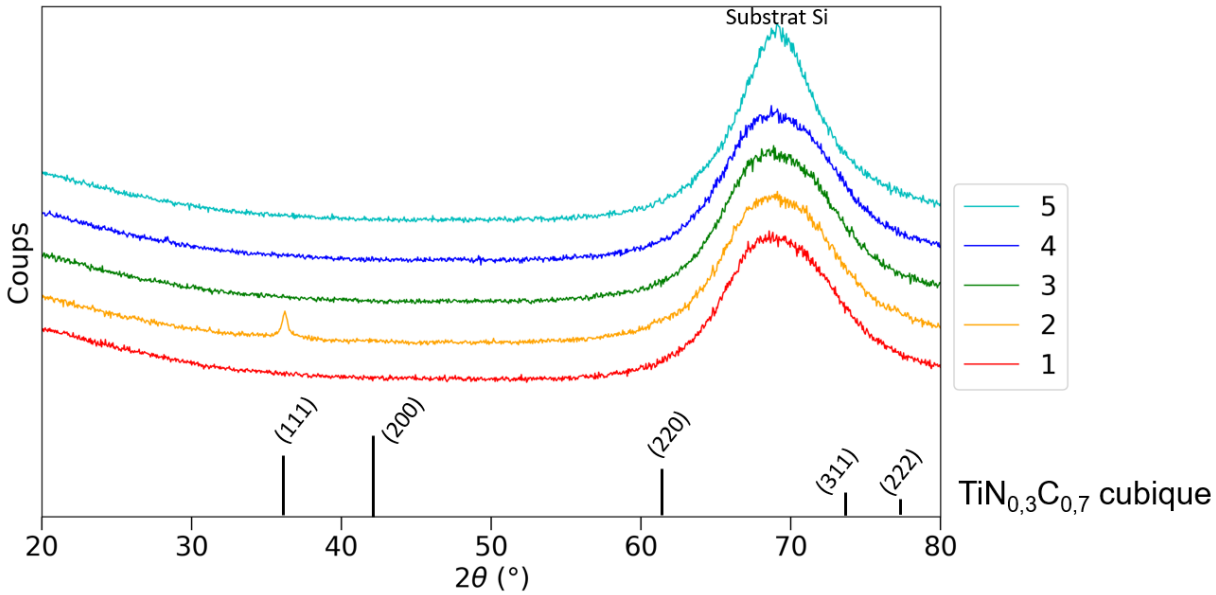


FIGURE 3.49 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts de TiNC (H8) sur Si(100). Attribution des pics par une phase $TiN_{0,3}C_{0,7}$ cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,297 Å (ICDD : 00-042-1489)

3.6.4. Composition chimique

3.6.4.1. EDS

Les spectres EDS des dépôts de TiNC sont tracés en Figure 3.50. Le dépôt 2 présente le pic de titane le plus élevé. L'absence d'azote dans le mélange gazeux conduit à un taux de pulvérisation plus élevée des cibles. Les dépôts 2 et 3 contiennent le plus d'oxygène, ce qui est probablement lié à la pression plus élevée lors de leurs réalisations. Le dépôt 1 contient beaucoup d'azote et de titane, ce qui s'explique par la durée de ce dépôt.

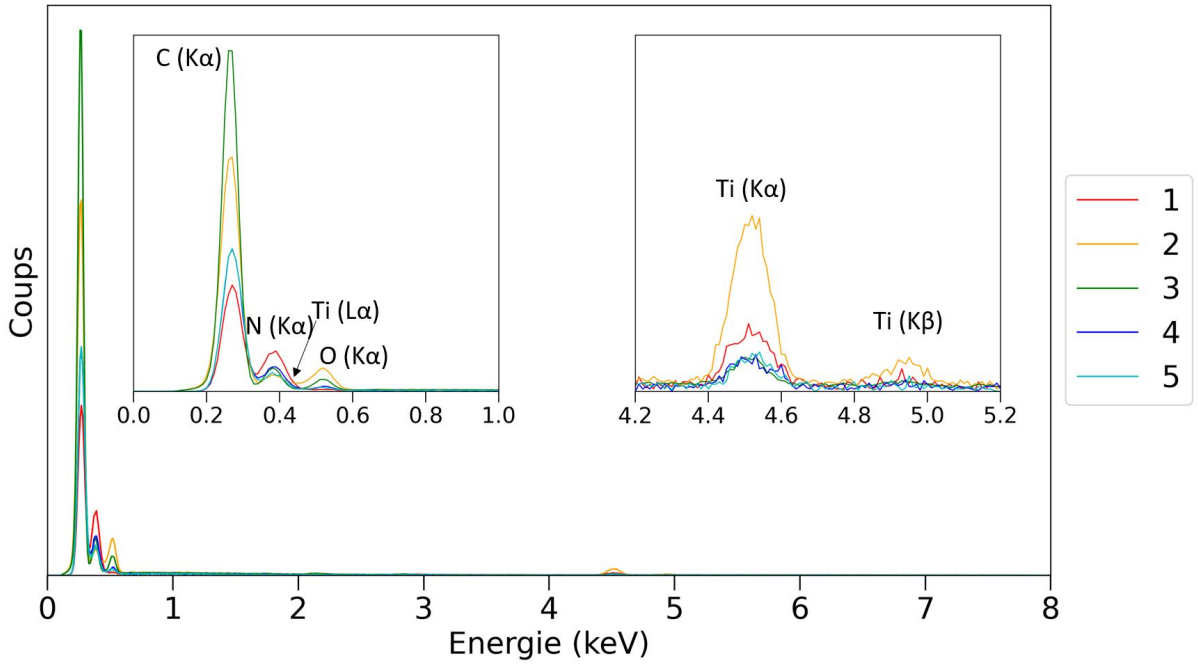
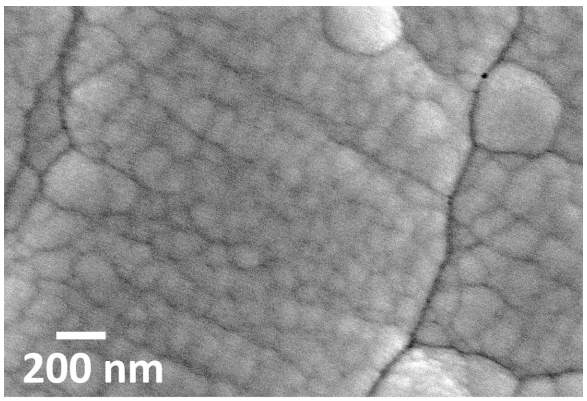
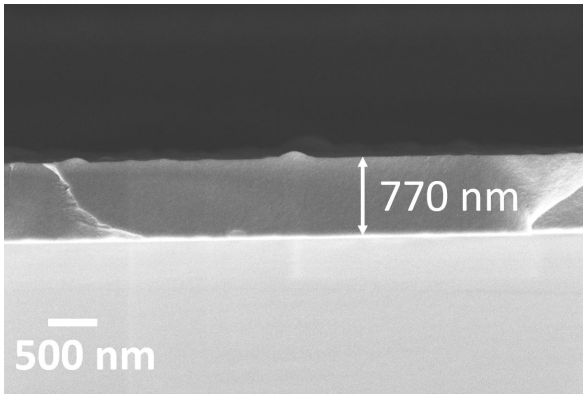


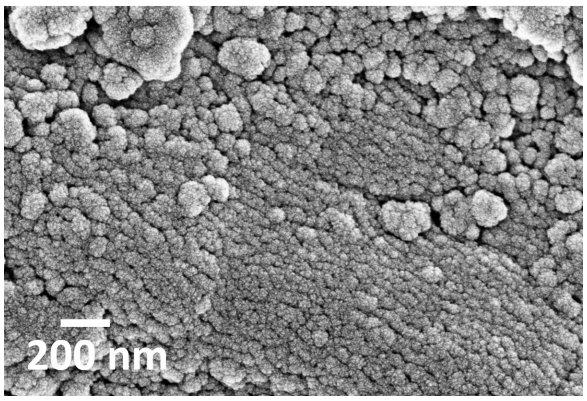
FIGURE 3.50 – Spectres EDS (tension d'accélération : 8 keV) des dépôts de TiNC sur UHMW PE



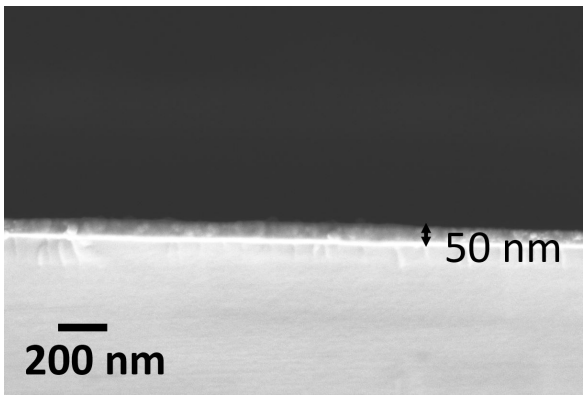
(a) Surface du dépôt TiNC 1



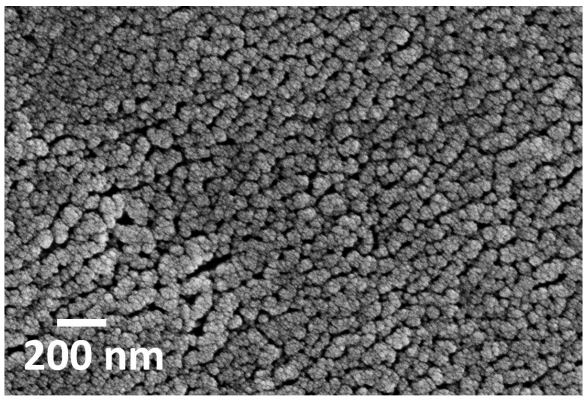
(b) Section transverse du dépôt TiNC 1



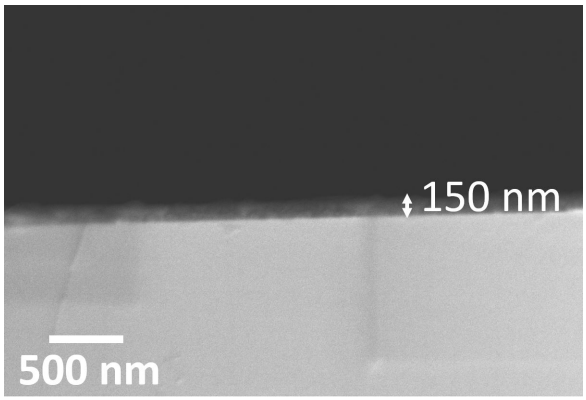
(c) Surface du dépôt TiNC 2



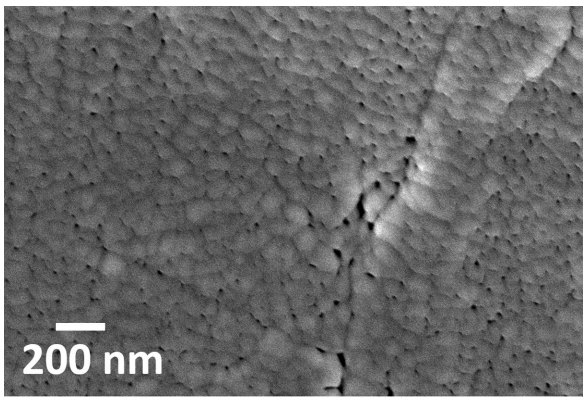
(d) Section transverse du dépôt TiNC 2



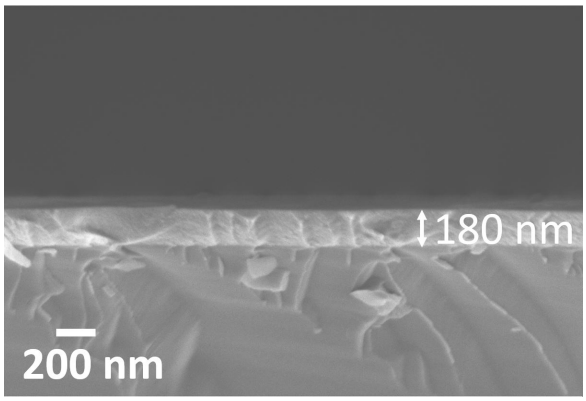
(e) Surface du dépôt TiNC 3



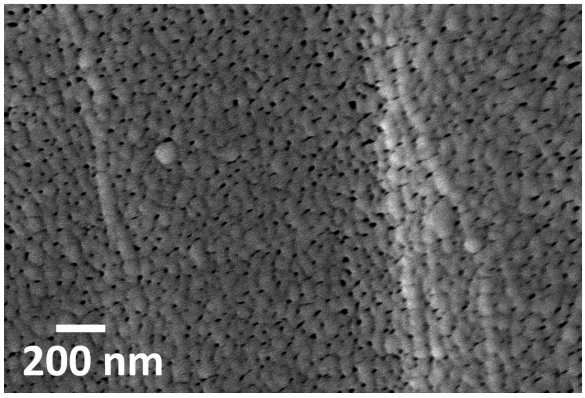
(f) Section transverse du dépôt TiNC 3



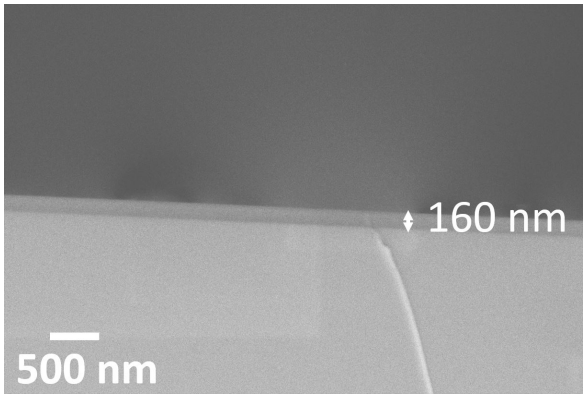
(g) Surface du dépôt TiNC 4



(h) Section transverse du dépôt TiNC 4



(i) Surface du dépôt TiNC 5



(j) Section transverse du dépôt TiNC 5

FIGURE 3.51 – Images MEB de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si) de dépôts de TiNC

3.6.4.2. XPS

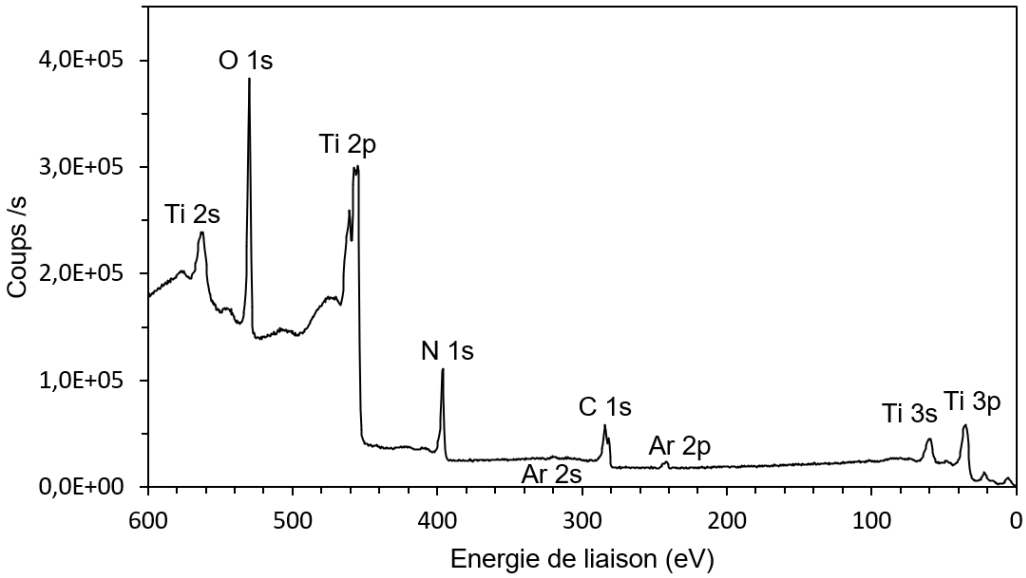
Le spectre XPS du dépôt TiNC 2 est donné en Figure 3.52a et les mesures haute résolution autour des énergies des éléments d'intérêt (Ti, N, O et C) sont visibles dans les Figures 3.52b-3.52e. Les mesures ont été menées après 1 min d'*etching* à la surface afin d'éliminer la contamination carbone de la surface. Les spectres des revêtements déposés sur silicium et sur UHMW PE sont similaires.

Le spectre du titane (Figure 3.52b) présente le doublet orbital $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Chacun des pics peut être décomposé en trois composantes qui sont centrées à 454,4, 455,8 et 457,7 eV pour Ti $2p_{1/2}$ et à 460,7, 462,6 et 464,2 eV pour Ti $2p_{3/2}$. Ces composantes peuvent respectivement être attribuées à TiC, TiN et TiNC ou des oxydes [71]. Le spectre N 1s (Figure 3.52c) incluent trois composantes correspondantes à TiN à 395,9 eV, TiNC à 396,6 eV et des liaisons N-C ou des espèces adsorbées à 398,2 eV. Le pic O 1s (Figure 3.52d) peut être décomposé en deux pics pouvant correspondre à TiO_2 à 529,6 eV et TiO_xN_y à 530,6 eV. Deux pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figure 3.52e). Le premier est centré à 284,0 eV et est attribué au carbone de contamination et le second, correspondant à TiC, se trouve à 281,3 eV.

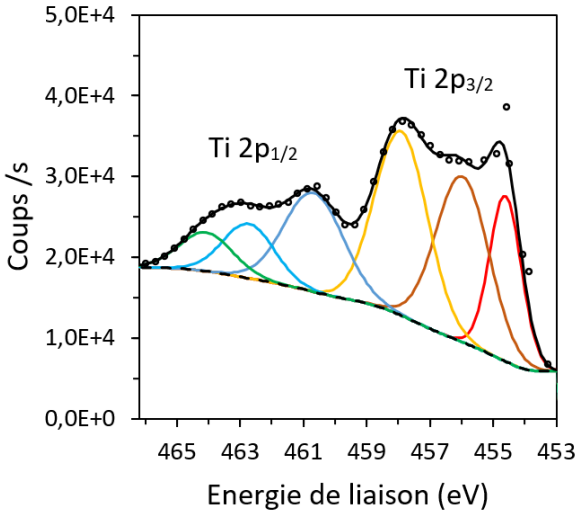
Les compositions du dépôt sur silicium et UHMW PE sont présentées dans le Tableau 3.22. Elles sont assez similaires sur les deux substrats, même si une présence plus importante d'oxygène est relevée sur UHMW PE. Le ratio Ti/(N+C) vaut 0,67 sur Si et 0,7 sur UHMW PE.

Élément	Ti	N	O	C
Si	0,27	0,21	0,31	0,2
UHMW PE	0,27	0,17	0,37	0,19

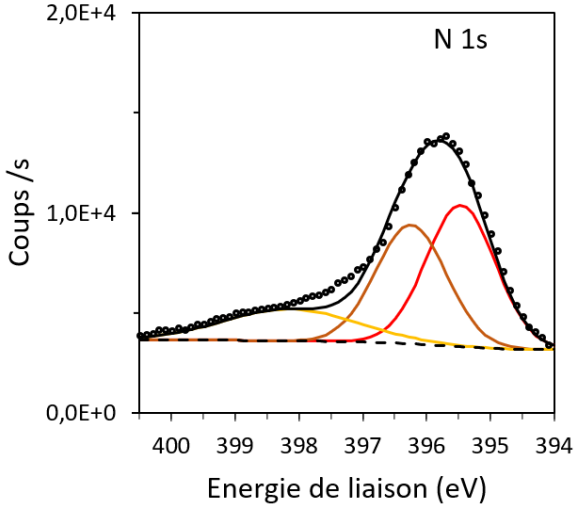
TABLEAU 3.22 – Composition obtenue par XPS du dépôt de TiNC 2 déposés sur silicium et sur UHMW PE



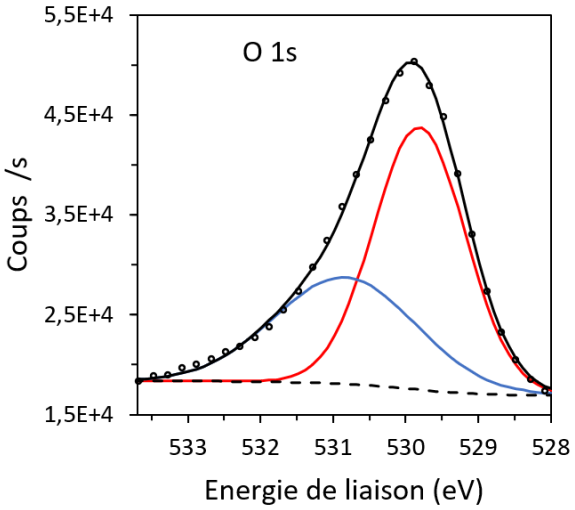
(a) Spectre général



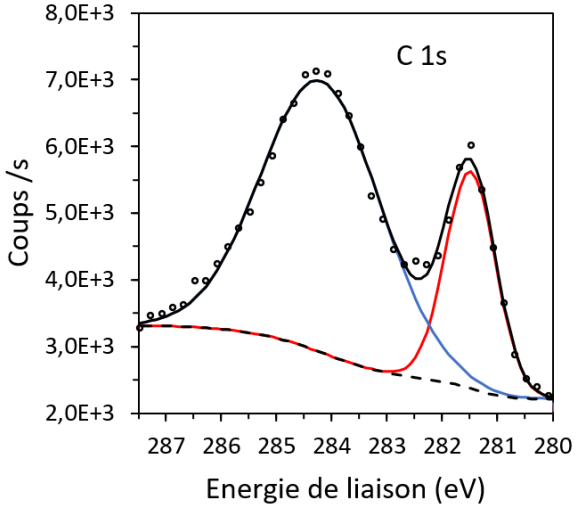
(b) Ti 2p



(c) N 1s



(d) O 1s



(e) C 1s

FIGURE 3.52 – Spectres XPS du dépôt TiNC 2 sur UHMW PE

3.6.5. Vitesse de croissance

Certaines sections transverses observées au MEB sur silicium sont visibles en Figure 3.51. Les épaisseurs sur silicium sont rapportées dans le Tableau 3.23. Le dépôt 1 est très épais, cela explique la forte présence de titane et d'azote en EDS.

3.6.6. Caractérisations physico-chimiques de surface

Les dépôts de TiNC présentent un angle de contact proche de la limite hydrophobe/hydrophile (Tableau 3.23). L'échantillon 3 semble plus hydrophobe que les autres. Pour tous les échantillons, la rugosité est très faible.

Expérience	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Epaisseur (nm) sur Si(100)	S_a (μm) sur Si(100)
1	89,0 $\pm$ 7,7	770	<0,001
2	90,1 $\pm$ 4.2	50	<0,001
3	97,3 $\pm$ 3,6	150	<0,001
4	88,9 $\pm$ 2,1	180	0,001
5	87,4 $\pm$ 1,1	160	<0,001

TABLEAU 3.23 – Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts de TiNC

Conclusion sur l'étude de TiNC par PVD

Cinq dépôts de TiNC ont été réalisés en condition de co-pulvérisation d'une cible de TiN et de carbone ou d'atmosphère réactive avec une cible de titane et de carbone. Les conditions de dépôt ont été développées à partir des dépôts de TiC en variant le ratio des débits de gaz Ar/N_2. Ces dépôts présentent une morphologie en grains de différentes tailles et de différentes porosités selon les conditions de dépôt. Un seul dépôt est cristallin, avec une structure pouvant correspondre à une phase cubique $TiN_{0,3}C_{0,7}$.
Les dépôts de TiNC présentent un angle de contact à la limite de l'hydrophilie et de l'hydrophilie (87-97°).

3.7. Matériaux multicouches

Des multicouches Ti/TiN ont été réalisées à partir du dépôt de TiN H8. Deux dépôts d'épaisseur équivalente avec systématiquement la couche de titane à l'interface avec le polymère et la couche de TiN à la surface ont été étudiés :

— Un assemblage bicouche Ti/TiN ;
— Un empilement avec trois répétitions Ti/TiN/Ti/TiN/Ti/TiN.

Les conditions des dépôts sont visibles dans le Tableau 3.24. Une cible de Ti et une cible de TiN ont été utilisées sur les deux cathodes DC de la PVD. Le courant imposé sur les cathodes est identique. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés en DRX, MEB (surface et section transverse), EDS, mouillabilité et rugosité.

	Dépôt				Nettoyage		
Expérience	Puissance DC (mA)	Pression (Pa)	Durée (min)	Polarisation du substrat (V)	Pression (Pa)	Polarisation du substrat (V)	Durée (min)
TiN H8	100	0,15	90	0	6	70	5
Ti/TiN	100	0,15	Ti : 5 TiN : 90	0	6	70	5
$(Ti/TiN)_3$	100	0,15	Ti : 5 TiN : 30 Ti : 5 TiN : 30 Ti : 5 TiN : 30	0	6	70	5

TABLEAU 3.24 – Conditions expérimentales des dépôts multicouches

3.7.1. Cristallinité

Les diffractogrammes des deux multicouches et du TiN H8 sont présentés en Figure 3.53.

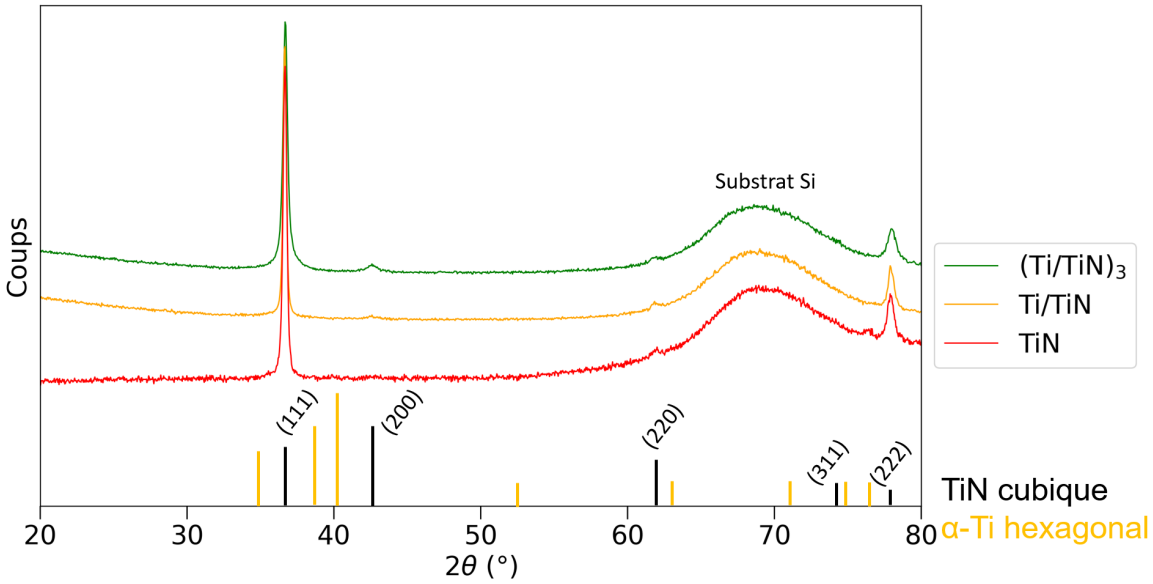
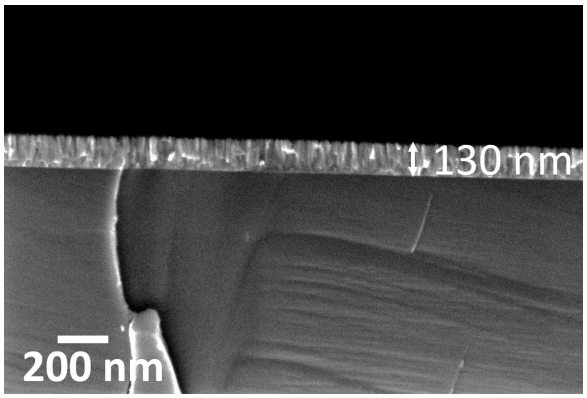


FIGURE 3.53 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ des dépôts multicouches et du monocouche TiN (H8) sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiN cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,239Å (ICDD : 04-004-2917)

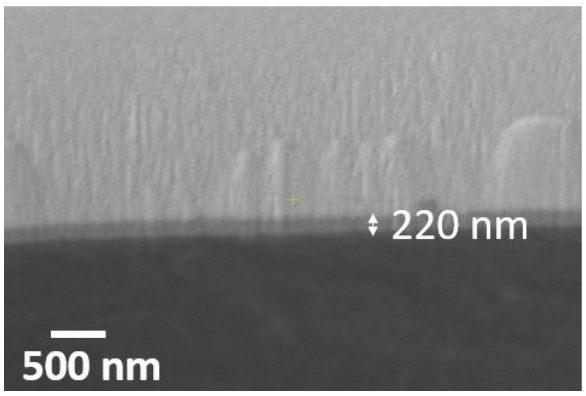
L'ensemble des pics de diffraction peut être indexé par la phase cubique TiN (absence de phase α-Ti). Tous les dépôts présentent une forte orientation préférentielle <111>. Il semble que l'ajout de couche(s) de titane favorise l'apparition d'autres contributions telles que {200} et {220}.

3.7.2. Morphologie et microstructure

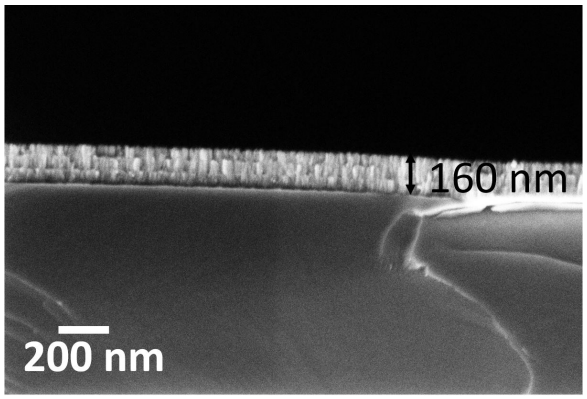
Les images MEB de la surface et en section transverse sont visibles en Figures 3.54 et 3.55.



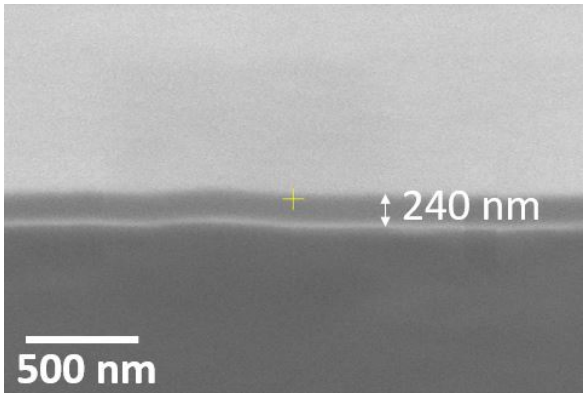
(a) Ti/TiN sur Si



(b) Ti/TiN sur UHMW PE

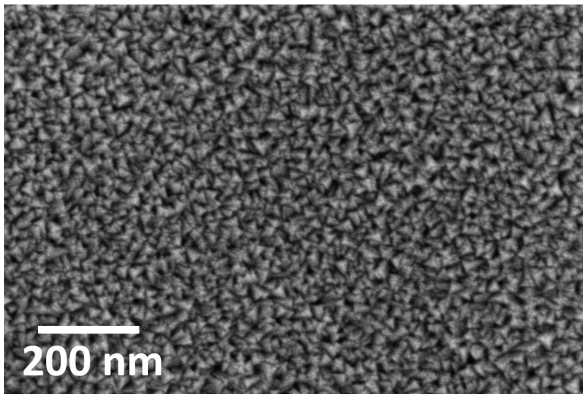


(c) $(Ti/TiN)_3$ sur Si

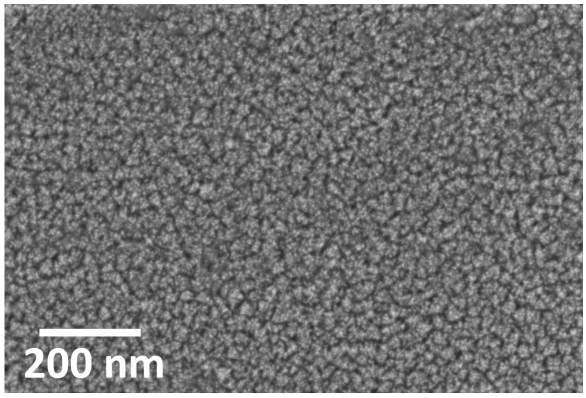


(d) $(Ti/TiN)_3$ sur UHMW PE

FIGURE 3.54 – Sections transverses des dépôts multicouches sur Si(100) observés en MEB et sur UHMW PE observés en MEB-FIB



(a) Surface du dépôt Ti/TiN



(b) Surface du dépôt $(Ti/TiN)_3$

FIGURE 3.55 – Images MEB de la surface des dépôts multicouches sur UHMW PE

Les deux dépôts ont une structure colonnaire se terminant par des pyramides à la surface.

Cela est très marqué pour le bicouche et les dépôts de TiN, moins pour le multicouche. L'espace intercolonnaire semble être plus petit, probablement en raison de l'apparition d'autres orientations cristallines. Sur l'image en coupe du multicouche $(Ti/TiN)_3$, il apparaît assez distinctement deux interfaces au sein de la couche. La couche de titane, en rompant la structure colonnaire, conduit à une plus grande polycristallinité.

3.7.3. Composition chimique

3.7.3.1. EDS

Les spectres EDS, tracés en Figure 3.56, sont très similaires.

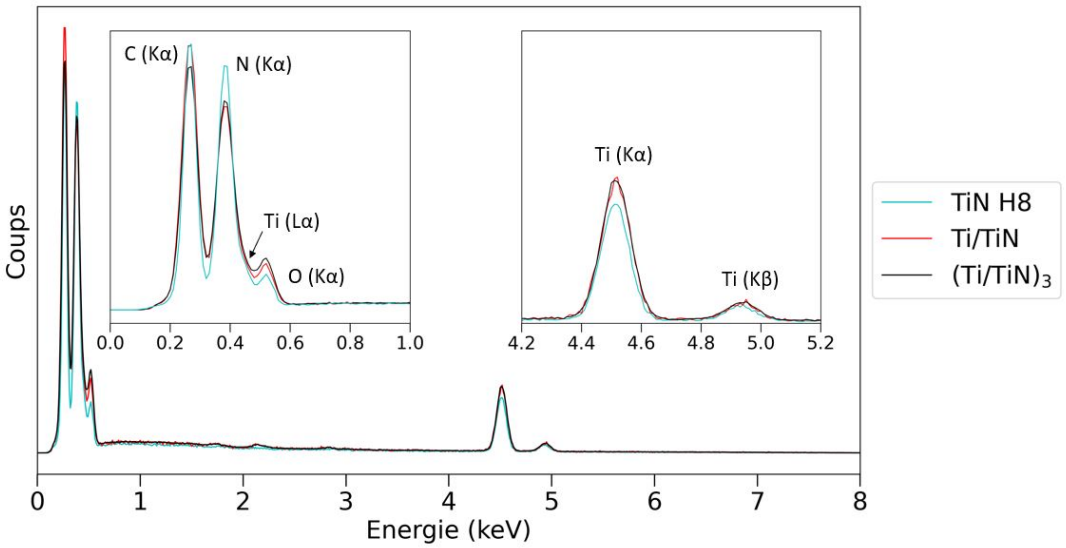
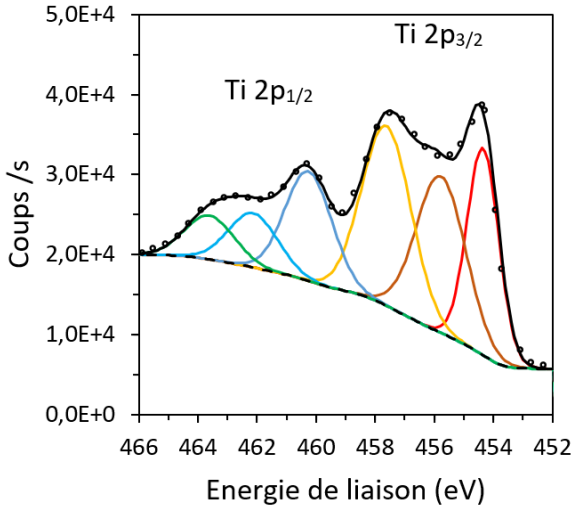


FIGURE 3.56 – Spectres EDS (tension d'accélération : 8 keV) des dépôts multicouches et du monocouche TiN (H8) sur UHMW PE

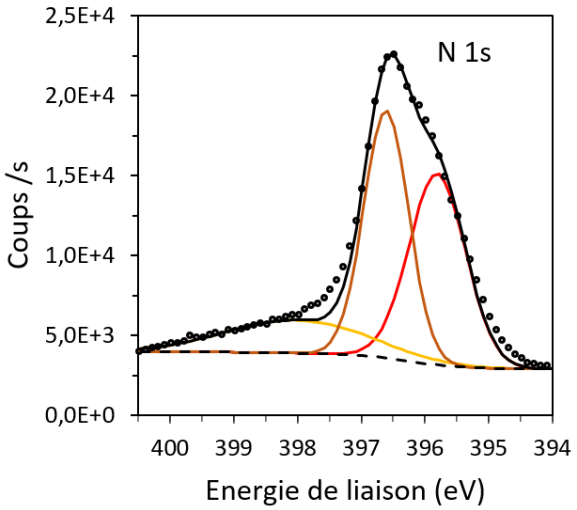
3.7.3.2. XPS

Le spectre global des multicouches est similaire à celui de TiN H8. Les mesures haute résolution autour des énergies des éléments d'intérêt (Ti, N, O et C) sont visibles dans les Figures 3.57a-3.57d pour Ti/TiN et 3.58a-3.58d pour $(Ti/TiN)_3$.

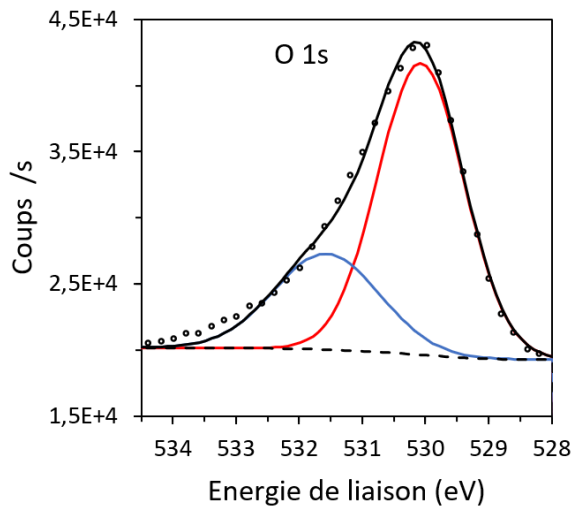
Le spectre du titane (Figures 3.57a et 3.58a) présente le doublet orbital $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Chacun des pics peut être décomposé en trois composantes correspondant à TiN à 454,3-454,5 eV, TiO_xN_y à 455,8 eV et TiO_2 à 457,6 eV. Aucune liaison Ti-Ti n'est identifiée. Le spectre N 1s (Figures 3.57b et 3.58b) incluent trois composantes correspondantes à TiN à 395,8 eV, TiO_xN_y à 396,6-396,8 eV et des liaisons N-C ou des espèces adsorbées à 398,0-398,5 eV. Le pic O 1s (Figures 3.57c et 3.58c) peut être décomposée en deux pics correspondant à TiO_2 à 529,6 eV et TiO_xN_y à 530,5-531,1 eV. Deux pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figures 3.57d et 3.58d). Le premier est centré à 284,2 eV et est attribué au carbone de contamination et le second se trouve à 281,5 eV et est attribué à TiC.



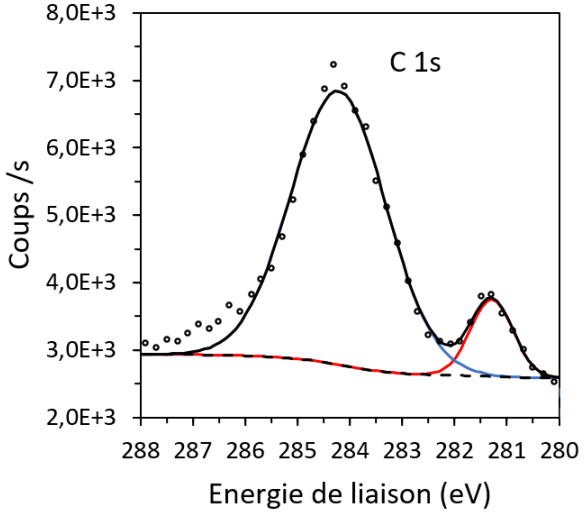
(a) Ti 2p



(b) N 1s



(c) O 1s



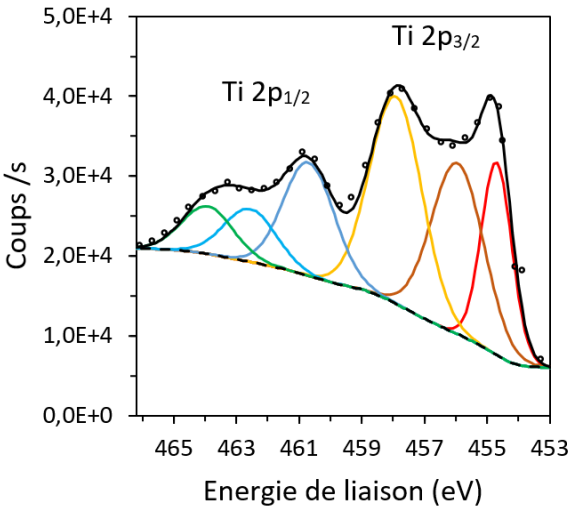
(d) C 1s

FIGURE 3.57 – Spectres XPS du dépôt Ti/TiN sur UHMW PE

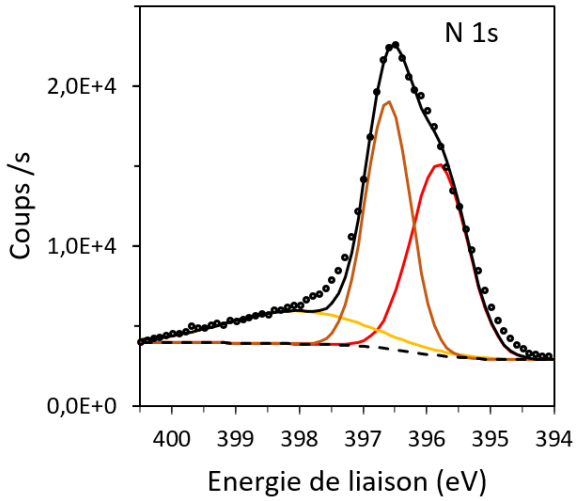
Les compositions des dépôts sur UHMW PE sont présentées dans le Tableau 3.25. Elles est assez similaire à celle du dépôt TiN H8.

Élément	Ti	N	O	C
Ti/TiN	0,29	0,29	0,29	0,14
$(Ti/TiN)_3$	0,31	0,33	0,30	0,06

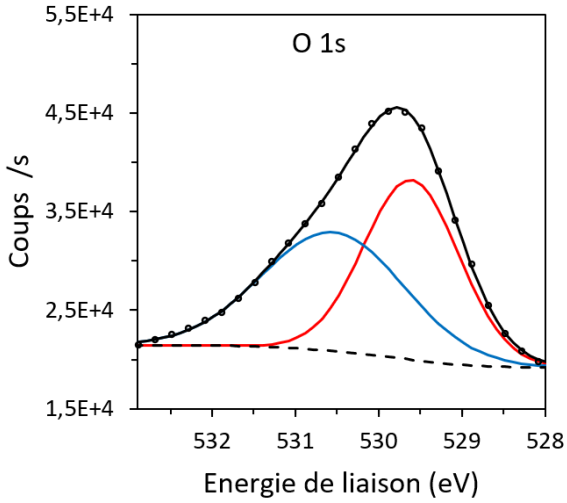
TABLEAU 3.25 – Composition obtenue par XPS après 1 min d'*etching* des dépôts multicouches déposés sur UHMW PE



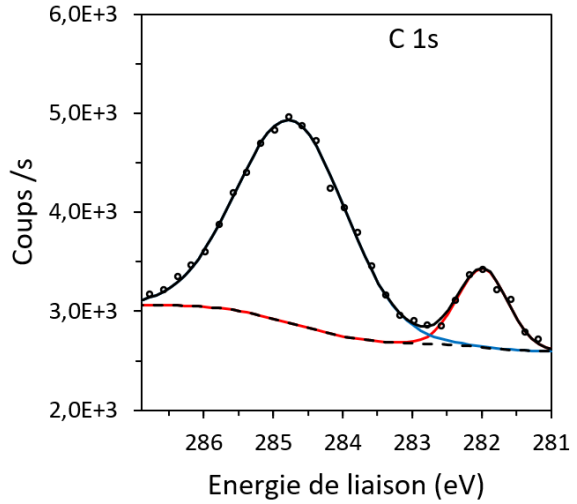
(a) Ti 2p



(b) N 1s



(c) O 1s



(d) C 1s

FIGURE 3.58 – Spectres XPS du dépôt $(Ti/TiN)_3$ sur UHMW PE

3.7.4. Caractérisations physico-chimiques de surface

Les angles de contact, les épaisseurs et la rugosité sont répertoriés dans le Tableau 3.26. Les épaisseurs des trois dépôts sont en effet assez similaires. Les multicouches sont plus hydrophobes que le TiN monocouche, en particulier le bicouche. Leur rugosité est également similaire.

Expérience	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Epaisseur (nm) sur Si(100)	S_a (μm) sur Si(100)
TiN H8	91,8 ± 9,8	170	<0,001
Ti/TiN	112,3 ± 5,7	130	<0,001
$(Ti/TiN)_3$	98,9 ± 4,7	160	<0,001

TABLEAU 3.26 – Angle de contact, épaisseur et rugosité des dépôts multicouches et du dépôt monocouche TiN (H8)

Conclusion sur l'étude des multicouches Ti/TiN par PVD

Deux multicouches, réalisées à partir du dépôt TiN H8 en ajoutant une ou plusieurs couches de titane, ont été étudiées. La surface est systématiquement composée de TiN :

- Bicouche Ti/TiN : 5 min de pulvérisation du titane suivi de 90 min de TiN ;
- Multicouche $(Ti/TiN)_3$ correspondant à Ti/TiN/Ti/TiN/Ti/TiN : 5 min de pulvérisation du titane suivi de 30 min de TiN, enchaînement réalisé trois fois de telle sorte à avoir 90 min de dépôt de TiN au total.

La présence de la couche de titane semble diminuer l'orientation préférentielle des dépôts de TiN avec l'apparition d'autres pics de diffraction. Aucune phase attribuée à α-Ti n'est observée même si les images MEB en section transverse semblent montrer l'existence d'interfaces pour $(Ti/TiN)_3$. Les dépôts multicouches présentent un angle de contact légèrement plus élevé que le monocouche TiN.

3.8. Sélection des matériaux pour les essais de friction

Ainsi, plusieurs dépôts de TiN, AlN, TiC et Al_2O_3 ont été réalisés en faisant varier les paramètres procédé de façon optimale grâce à la méthodologie des plans d'expériences. Cela permet d'avoir, pour chaque matériau, des dépôts très différents en terme de morphologie, composition chimique, épaisseur et ainsi avec des propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes. D'autres dépôts ont également été développés comme le TiNC et des multicouches à base d'empilements Ti/TiN. La Figure 3.59 montre les valeurs des angles de contact pour l'ensemble des dépôts réalisés. Les dépôts étudiés par plan d'expériences sont numérotés de 1 à 8 (1 à 4 pour l'alumine) et la lettre R montre les valeurs des expériences au centre du domaine (répétitions). Les dépôts de TiNC sont numérotés de 1 à 5 comme précédemment définis. Les dépôts Ti/TiN sont identifiés par B pour le bicouche Ti/TiN et par M pour le multicouche $(Ti/TiN)_3$. Pour chacun des matériaux, les points sont tracés avec différents symboles correspondants aux groupes de dépôt différents précédemment mis en évidence. Les points encadrés en violet correspondent à ceux qui ont été choisis pour être caractérisés en friction sur neige notamment. En effet, seuls certains dépôts ont pu être testés sur neige, compte tenu du temps limité. Le choix s'est essentiellement basé sur leur mouillabilité, leur composition chimique et leur morphologie.

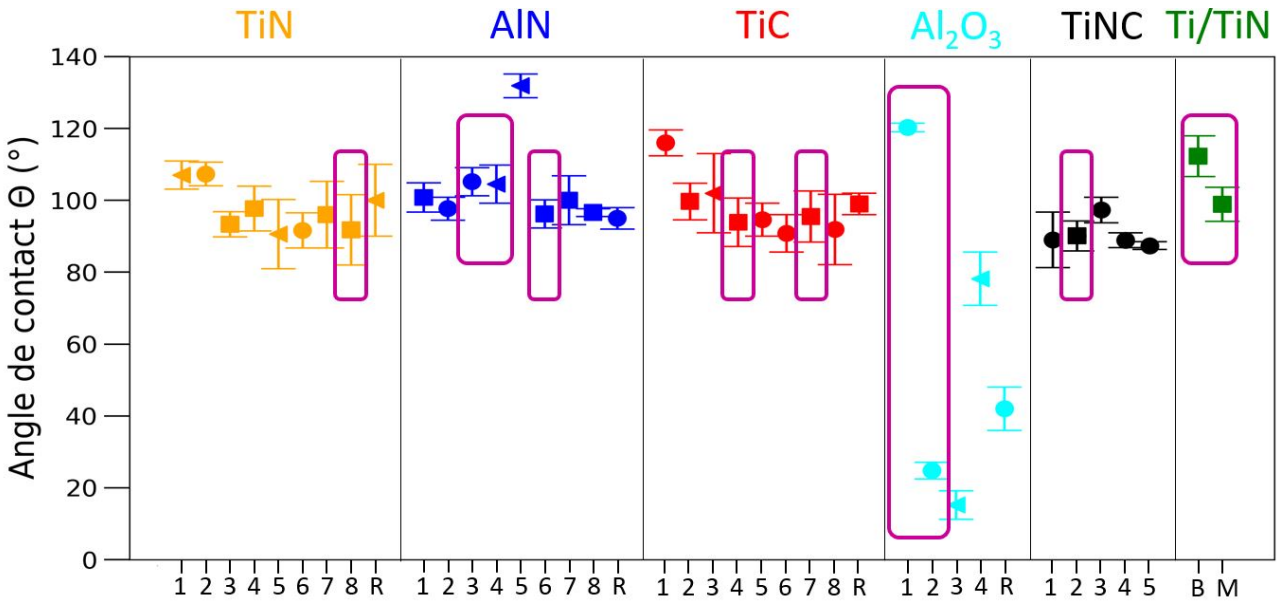


FIGURE 3.59 – Angle de contact des dépôts réalisés en PVD identifiés par leur numéro, R pour les répétitions, B pour bi-couche et M pour multicouche. Les différents symboles correspondent aux groupes mis en évidence dans les paragraphes précédents

Trois groupes avaient été identifiés parmi les dépôts de TiN :

- Groupe 1 : H2 et H6 : amorphes et fins ;
- Groupe 2 : H3, H4, H7 et H8 : cristallins avec orientation préférentielle (111), proches de la stœchiométrie Ti/N=1 ;
- Groupe 3 : H1, H5 et R : cristallins avec orientation préférentielle (111) (paramètre de maille inférieur à la référence TiN), contamination d'oxygène.

Malgré une mouillabilité moyenne, un dépôt de TiN a été sélectionné car ce matériau est connu pour de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques. Le dépôt de l'expérience 8, proche de la stœchiométrie Ti/N=1 et avec une morphologie pyramidale a été préférentiellement choisi par rapport à d'autres dépôts plus hydrophobes mais oxydés.

Trois groupes avaient été identifiés parmi les dépôts d'AlN :

— Groupe 1 : H1, H2, H3 et R : peu cristallisés, grande déformation de la maille cristalline ;
— Groupe 2 : H4 et H5 : dépôts d'aluminium métallique ;
— Groupe 3 : H6, H7 et H8 : cristallins avec orientation préférentielle.

Trois dépôts d'AlN seront étudiés. Tout d'abord le dépôt H6 qui semble être le plus proche de AlN stœchiométrie avec *a minima* la structure cristalline hexagonale a été choisi. Les dépôts H3 et H4 seront également étudiés puisqu'ils présentent les angles de contact parmi les plus élevés. A noter que H5 n'est pas retenu car sa structure est très poreuse et probablement peu robuste. Malgré des angles de contact similaires, ils présentent des morphologies et des compositions chimiques très différentes : le dépôt H3 a une morphologie en grains plutôt classique alors que le dépôt H4 est composé de gros grains, très anguleux et très poreux.

Les dépôts de TiC étaient assez différents, mais peuvent quand même être classés selon :

— H1, H5, H6, H8 : peu cristallisés ;
— H2, H4, H7, R : cristallins ;
— H3 : dépôt de Ti_2C ;

Deux dépôts de TiC seront étudiés plus en détail : le dépôt H4 le plus polycristallin et le dépôt H7 orienté préférentiellement.

Deux groupes avaient été identifiés parmi les dépôts d'Al_2O_3 :

— Groupe 1 : H1, H2 et R : amorphe, cohérent avec les conditions de dépôt (basse température) ;
— Groupe 2 : H3 et H4 : dépôt d'aluminium métallique.

Deux dépôts d'alumine ont été sélectionnés : un hydrophobe (H1) et un hydrophile (H2) afin de contrôler l'influence de la mouillabilité sur la friction sur neige.

Deux groupes avaient été identifiés parmi les dépôts de TiNC :

— Dépôts 1, 3, 4 et 5 : amorphe ;
— Dépôt 2 : cristallin ($TiN_{0,3}C_{0,7}$).

Le dépôt de TiNC cristallin a été choisi car seul dépôt dont la présence d'un composé TiNC est confirmée.

Les deux multicouches Ti/TiN développées sont :

— Un bicouche Ti/TiN ;
— Un multicouche $(Ti/TiN)_3$ correspondant à 3 empilements successifs et identiques Ti/TiN.

Les deux dépôts multicouches seront étudiés car ils présentent des propriétés intéressantes du point de vue mécanique et thermique.

Ce qu'il faut retenir

Dans ce sujet de thèse très exploratoire, il a fallu choisir quelques matériaux et des techniques de dépôt adaptés au substrat polymère. Le cahier des charges a été établi en se basant sur les phénomènes de glisse sur neige pas totalement maîtrisés (comme l'influence des propriétés des matériaux) et sur des propriétés matériaux en couches minces pas totalement connues, comme c'est le cas de la mouillabilité par exemple. Le choix s'est essentiellement porté sur des revêtements durs : nitrures, carbures, oxydes de titane et d'aluminium. La technique de pulvérisation cathodique magnétron a été retenue du fait de la possibilité de déposer à basse température, condition nécessaire pour les substrats polymères. Comme présenté dans ce chapitre, la structure et donc les propriétés des dépôts varient grandement en fonction des conditions de dépôt. Afin d'étudier de façon la plus complète et la plus efficace (en terme de nombre d'expériences), une méthodologie des plans d'expériences a été mise en place pour l'étude des différents matériaux. C'est le cas des dépôts de type TiN, AlN, TiC et Al_2O_3. Les dépôts de TiNC et Ti/TiN ont été réalisés en s'inspirant de certains dépôts de TiC pour TiNC et de TiN pour Ti/TiN. Tous les matériaux possèdent des propriétés bien différentes en fonction des conditions de dépôt.

- TiN semble être le plus robuste avec de nombreux dépôts similaires malgré des paramètres procédé bien différents ;
- Le plan d'expériences d'AlN a conduit à l'élaboration d'AlN, d'Al_2OC et d'Al métallique en fonction des conditions procédé ;
- Les dépôts de TiC sont assez différents mais les conditions procédé ont systématiquement conduit à un matériau TiC_x ;
- L'élaboration d'Al_2O_3 a conduit à des dépôts d'Al_2O_3 amorphes (ce qui est attendu à basse température et faible polarisation du substrat) et d'Al métallique ;
- Seule une condition de dépôt de TiNC a permis de former un composé TiNC cristallin, peu d'informations sont disponibles sur les autres dépôts ;
- Enfin, des matériaux multicouches à base de Ti/TiN à un ou plusieurs empilements ont été élaborés.

L'ensemble des caractérisations structurales, chimiques et de surface présentées dans ce chapitre ont permis de sélectionner onze conditions d'élaboration menant à des matériaux intéressants pour le cahier des charges.

Dans le prochain chapitre

Les dépôts sélectionnés qui sont au nombre de onze seront étudiés pour leurs propriétés de friction :

- TiN H8
- AlN H3 (Al_2OC)
- AlN H4 (Al métallique)
- AlN H6
- TiC H4
- TiC H7 (TiC ou Ti_2C)
- Al_2O_3 H1
- Al_2O_3 H2
- TiNC
- Ti/TiN
- $(Ti/TiN)_3$

Il sera notamment question des essais de friction sur neige réalisés grâce à un tribomètre.

Références

[1] Jitesh Hora et al. « Inorganic thin film deposition and application on organic polymer substrates ». In : *Advanced Engineering Materials* 20.5 (2018), p. 1700868.

[2] Alain Billard et Frédéric Perry. « Pulvérisation cathodique magnétron ». In : *Techniques de l'ingénieur Traitements des métaux* (2005).

[3] Jean-Jacques Bessot. « Dépôts par pulvérisation cathodique ». In : *Techniques de l'ingénieur Traitements des métaux* (1985).

[4] Elise Garel. «Métallurgie combinatoire des alliages métalliques en couches minces : apport du Machine Learning à la recherche de nouvelles compositions optimales ». Université Grenoble Alpes, 2022.

[5] Erich Bergmann. « Dépôts sous vide par procédés plasma - Principes ». In : *Techniques de l'ingénieur Traitements des métaux* (2014).

[6] Pierre Fauchais. « Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma ». In : *Techniques de l'ingénieur Frottement, usure et lubrification* (2013).

[7] Donald M Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.

[8] Joseph Antoine. «Synthèse par pulvérisation cathodique de pérovskites thermochromes comme couche sélective 'haute performance' d'absorbeurs solaires thermiques ». Université de Lorraine, 2019.

[9] William D Sproul, David J Christie et Dan C Carter. « Control of reactive sputtering processes ». In : *Thin solid films* 491.1-2 (2005), p. 1-17.

[10] Abdelhakim Bouissil. «Etude de revêtements réfractaires à haute entropie TiTaZrHfW-N obtenus par pulvérisation cathodique magnétron ». Université de Technologie de Troyes, 2024.

[11] I Safi. « Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films : a review ». In : *Surface and Coatings Technology* 127.2-3 (2000), p. 203-218.

[12] B.A. Movchan et A.V. Demchischin. In : *Phys. Met. Mettalography (USSR)* 28.4 (1969).

[13] John A Thornton. « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings ». In : *Journal of Vacuum Science and Technology* 11.4 (1974), p. 666-670.

[14] Edgar Alfonso, Jairo Olaya et Gloria Ivonne Cubillos. *Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications*. Crystallization – Science and Technology. InTech, 2012.

[15] André Anders. « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching ». In : *Thin solid films* 518.15 (2010), p. 4087-4090.

[16] Tsutomu Tsukada et Naokichi Hosokawa. « Adhesion of copper films on ABS polymers deposited in an internal magnet magnetron sputtering system ». In : *Journal of Vacuum Science and Technology* 16.2 (1979), p. 348-351.

[17] G Breitweiser, BN Varadarajan et J Wafer. « Influence of film condensation and source radiation on substrate temperature ». In : *Journal of Vacuum Science and Technology* 7.1 (1970), p. 274-277.

[18] MV Belous et CM Wayman. « Temperature changes in thin metal films during vapor deposition ». In : *Journal of Applied Physics* 38.13 (1967), p. 5119-5124.

[19] P Bodö et J-E Sundgren. « Adhesion of evaporated titanium to polyethylene : Effects of ion bombardment pretreatment ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 2.4 (1984), p. 1498-1502.

[20] S Ben Amor et al. « XPS characterisation of plasma-treated and alumina-coated PMMA ». In : *Applied surface science* 153.2-3 (2000), p. 172-183.

[21] TO Kääriäinen et al. « Surface modification of polymers by plasma-assisted atomic layer deposition ». In : *Surface and Coatings Technology* 205 (2011), S475-S479.

[22] EM Liston, Ludvik Martinu et Michael R Wertheimer. « Plasma surface modification of polymers for improved adhesion : a critical review ». In : *Journal of adhesion science and technology* 7.10 (1993), p. 1091-1127.
[23] Marcio Luiz Moretti, Abel André Cândido Recco et Daniela Becker. « Sputtering : An eco-friendly technique to obtain polymer-metal hybrids ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 141.5 (2024), e54888.
[24] Arpan Rout et al. « Atomically locked interfaces of metal (Aluminum) and polymer (Polypropylene) using mechanical friction ». In : *Polymer* 169 (2019), p. 148-153.
[25] Hao Jin et al. « Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible polymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering ». In : *Thin Solid Films* 520.15 (2012), p. 4863-4870.
[26] J Richard Hall et al. « Activated gas plasma surface treatment of polymers for adhesive bonding ». In : *Journal of applied polymer science* 13.10 (1969), p. 2085-2096.
[27] J Richard Hall et al. « Effect of activated gas plasma treatment time on adhesive bondability of polymers ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 16.6 (1972), p. 1465-1477.
[28] AR Blythe et al. « Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion ». In : *Polymer* 19.11 (1978), p. 1273-1278.
[29] E Dayss, G Leps et J Meinhardt. « Surface modification for improved adhesion of a polymer–metal compound ». In : *Surface and coatings technology* 116 (1999), p. 986-990.
[30] LJ Gerenser. « X-Ray photoemission study of plasma modified polyethylene surfaces ». In : *Journal of Adhesion Science and Technology* 1.1 (1987), p. 303-318.
[31] LJ Gerenser. « An x-ray photoemission spectroscopy study of chemical interactions at silver/plasma modified polyethylene interfaces : Correlations with adhesion ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 6.5 (1988), p. 2897-2903.
[32] James M Burkstrand. « Electron spectroscopic study of oxygen-plasma-treated polymer surfaces ». In : *Journal of Vacuum Science and Technology* 15.2 (1978), p. 223-226.
[33] H Schonhorn et RH Hansen. « Surface treatment of polymers for adhesive bonding ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 11.8 (1967), p. 1461-1474.
[34] VG Kotnur, FD Tichelaar et GCAM Janssen. « Sputter deposited Ni–Ti thin films on polyimide substrate ». In : *Surface and Coatings Technology* 222 (2013), p. 44-47.
[35] LN Dinh et al. « Vacuum outgassing of high density polyethylene ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 27.2 (2009), p. 376-380.
[36] Philippe Bébin et Robert E Prud'Homme. « X-ray photoelectron spectroscopy study of oxygen-containing polymer [poly (vinyl methyl ether), poly (vinyl methyl ketone), and poly (methyl methacrylate)] surfaces metalized by vacuum-deposited nickel ». In : *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 40.1 (2002), p. 82-94.
[37] Robert LW Smithson, Donald J McClure et D Fennell Evans. « Effects of polymer substrate surface energy on nucleation and growth of evaporated gold films ». In : *Thin Solid Films* 307.1-2 (1997), p. 110-112.
[38] F Faupel et al. « Nucleation, growth, interdiffusion, and adhesion of metal films on polymers ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 491. 1. American Institute of Physics. 1999, p. 201-216.
[39] Philippe Bébin et Robert E Prud'homme. « X-ray photoelectron spectroscopy study of two nitrogen-containing polymer surfaces metallized by nickel ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 20.5 (2002), p. 1611-1620.
[40] Philippe Bébin et Robert E Prud'homme. « Comparative XPS study of copper, nickel, and aluminum coatings on polymer surfaces ». In : *Chemistry of materials* 15.4 (2003), p. 965-973.
[41] Xueqiang Qian et al. « Adhesion of sputtered nickel films on polycarbonate substrates ». In : *Journal of materials engineering and performance* 23 (2014), p. 786-790.

[42] Lena Patterer et al. « Correlative Theoretical and Experimental Study of the Polycarbonate| X Interfacial Bond Formation (X= AlN, TiN,(Ti, Al) N) During Magnetron Sputtering ». In : *Advanced Materials Interfaces* 10.29 (2023), p. 2300215.

[43] Laurent Nittler et al. « Morphology study of small amounts of evaporated gold on polymers ». In : *Surface and interface analysis* 44.8 (2012), p. 1072-1075.

[44] C-S Deng et al. « Nucleation and growth of gas barrier aluminium oxide on surfaces of poly (ethylene terephthalate) and polypropylene : effects of the polymer surface properties ». In : *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 38.23 (2000), p. 3151-3162.

[45] Yanis Pisi. «Couches minces antimultipacting à base de TiN pour les accélérateurs de particules ». Université Paris Saclay, 2024.

[46] D Gall et al. « Pathways of atomistic processes on TiN (001) and (111) surfaces during film growth : an ab initio study ». In : *Journal of Applied Physics* 93.11 (2003), p. 9086-9094.

[47] Kasichainula Jagannadham. « Thermal conductivity of nitride films of Ti, Cr, and W deposited by reactive magnetron sputtering ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33.3 (2015).

[48] Panagiotis Patsalas, C Charitidis et Stergios Logothetidis. « The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films ». In : *Surface and Coatings Technology* 125.1-3 (2000), p. 335-340.

[49] Kashmiri Lal Mittal. *Metallized plastics 2 : fundamental and applied aspects*. T. 2. Springer Science & Business Media, 1992.

[50] AA Adjaottor et al. « Effect of substrate bias on sputter-deposited TiCx, TiNy and TiCxNy thin films ». In : *Surface and Coatings Technology* 76 (1995), p. 142-148.

[51] B Subramanian, R Ananthakumar et M Jayachandran. « Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings ». In : *Surface and Coatings Technology* 205.11 (2011), p. 3485-3492.

[52] HZ Wu et al. « Characterization of titanium nitride thin films ». In : *Thin Solid Films* 191.1 (1990), p. 55-67.

[53] P Pedrosa et al. « TiNx coated polycarbonate for bio-electrode applications ». In : *Corrosion science* 56 (2012), p. 49-57.

[54] N White et al. « Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films ». In : *Applied surface science* 292 (2014), p. 74-85.

[55] S Logothetidis, I Alexandrou et A Papadopoulos. « In situ spectroscopic ellipsometry to monitor the process of TiN x thin films deposited by reactive sputtering ». In : *Journal of applied physics* 77.3 (1995), p. 1043-1047.

[56] JM Chappé et al. « Development of dark Ti (C, O, N) coatings prepared by reactive sputtering ». In : *Surface and Coatings Technology* 203.5-7 (2008), p. 804-807.

[57] JM Chappé et al. « Structure and chemical bonds in reactively sputtered black Ti–C–N–O thin films ». In : *Thin Solid Films* 520.1 (2011), p. 144-151.

[58] YL Jeyachandran et al. « Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering ». In : *Materials Science and Engineering : A* 445 (2007), p. 223-236.

[59] Ning Jiang et al. « XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias ». In : *Physica B : Condensed Matter* 352.1-4 (2004), p. 118-126.

[60] Amine Achour et al. « Titanium nitride films for micro-supercapacitors : Effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance ». In : *Journal of Power Sources* 300 (2015), p. 525-532.

[61] Xiaolu Pang et al. « Residual stress and surface energy of sputtered TiN films ». In : *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (2015), p. 1185-1191.

[62] Xiao-Hong Xu et al. « Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering ». In : *Thin solid films* 388.1-2 (2001), p. 62-67.

[63] Manuel García-Méndez et al. « Structural properties of AlN films with oxygen content deposited by reactive magnetron sputtering : XRD and XPS characterization ». In : *Surface Review and Letters* 18.01n02 (2011), p. 23-31.

[64] Pouyan Motamedi et Ken Cadien. « XPS analysis of AlN thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition ». In : *Applied Surface Science* 315 (2014), p. 104-109.

[65] Leland Rosenberger et al. « XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy ». In : *Surface and Interface Analysis : An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 40.9 (2008), p. 1254-1261.

[66] A Mahmood et al. « Optical and surface analysis of DC-reactive sputtered AlN films ». In : *Diamond and Related Materials* 12.8 (2003), p. 1315-1321.

[67] Amina Zouina Ait Djafer et al. « Deposition and characterization of titanium carbide thin films by magnetron sputtering using Ti and TiC targets ». In : *Applied surface science* 312 (2014), p. 57-62.

[68] Huili Wang et al. « Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films ». In : *Thin Solid Films* 516.16 (2008), p. 5419-5423.

[69] Hicham Larhlimi et al. « Magnetron sputtered titanium carbide-based coatings : A review of science and technology ». In : *Vacuum* 197 (2022), p. 110853.

[70] M Guemmaz et al. « Experimental and theoretical study of the electronic structure of ion-beam-synthesized substoichiometric titanium carbides ». In : *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* 83.2-3 (1997), p. 173-179.

[71] Xingguo Feng et al. « Comparison of mechanical behavior of TiN, TiNC, CrN/TiNC, TiN/TiNC films on 9Cr18 steel by PVD ». In : *Applied surface science* 422 (2017), p. 266-272.

[72] Lihong Zhang et Ramesh V Koka. « A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina–titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy ». In : *Materials chemistry and physics* 57.1 (1998), p. 23-32.

[73] B Hirschauer et al. « Highly oriented α-alumina films grown by pulsed laser deposition ». In : *Thin Solid Films* 305.1-2 (1997), p. 243-247.

[74] Quan Li et al. « Low-temperature magnetron sputter-deposition, hardness, and electrical resistivity of amorphous and crystalline alumina thin films ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 18.5 (2000), p. 2333-2338.

[75] Jiao-Jiao Guo et al. « A Water-free Low Temperature Process for Atomic Layer Deposition of Al2O3 Films ». In : *Chemical Vapor Deposition* 19.4-6 (2013), p. 156-160.

[76] Neelakanta Reddy et al. « XPS study of sputtered alumina thin films ». In : *Ceramics International* 40.7 (2014), p. 11099-11107.

[77] R Cueff et al. « X-ray photoelectron spectroscopy studies of plasma-modified PET surface and alumina/PET interface ». In : *Applied surface science* 115.3 (1997), p. 292-298.

[78] M. M. Gentleman et J. A. Ruud. « Role of Hydroxyls in Oxide Wettability ». In : *Langmuir* 26.3 (2010), p. 1408-1411.

[79] Xingfang Xiao et al. « Durable superhydrophobic wool fabrics coating with nanoscale Al2O3 layer by atomic layer deposition ». In : *Applied Surface Science* 349 (2015), p. 876-879.

[80] Li-Chun Wang et al. « Hydrophilic/hydrophobic surface of Al2O3 thin films grown by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on plasticized polyvinyl chloride (PVC) ». In : *Surface and Coatings Technology* 305 (2016), p. 158-164.

Chapitre 4

Étude des revêtements en friction sur neige

L'élaboration de couches minces de différents matériaux (TiN, AlN, TiC, TiNC, multicouches et Al_2O_3) sur substrat polymère (UHMW PE) a été réalisée par pulvérisation cathodique. Les paramètres procédé (température, pression, puissance de la cible, polarisation du substrat...) ont un impact important sur les propriétés des dépôts, c'est pourquoi des plans d'expériences ont été mis en place afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur quelques propriétés d'intérêt pour l'application visée (propriétés structurales, morphologiques, épaisseur, rugosité et mouillabilité). Vu le nombre de revêtements élaborés, certains matériaux ont dû être écartés pour les essais de friction sur neige. C'est ainsi qu'onze matériaux ont été choisis pour les raisons présentées dans le Tableau 4.1.

Revêtements	Motivations
TiN H8	Cristallin, doré (donc proche de la stoechiométrie)
AlN H3	Hydrophobe, Al_2OC
AlN H4	Très hydrophobe, Al métallique
AlN H6	AlN cristallin
TiC H4	TiC polycristallin
TiC H7	TiC orienté (111)
Al_2O_3 H1	Hydrophobe
Al_2O_3 H2	Hydrophile
TiNC	TiNC cristallin
Ti/TiN	Réputé plus dur et moins conducteur thermique qu'une monocouche de TiN
$(Ti/TiN)_3$	Réputé plus dur et moins conducteur thermique qu'un bi-couche Ti/TiN

Tableau 4.1 – Revêtements sélectionnés pour les mesures du coefficient de friction sur neige

Dans ce chapitre, tous ces revêtements seront déposés sur différents substrats, présentés ci-dessous dans le Tableau 4.2, et leur coefficient de friction sur neige sera étudié.

Substrats	Structure
Plaque d'UHMW PE	Brute (telle que reçue)
	Structurée : sillons linéaires
Coupon de ski (semelle A)	« Lisse » (largeur des sillons inférieure au pas du diamant)
	Structuré : sillons linéaires
Si	Monocristal poli

Tableau 4.2 – Substrats sélectionnés pour les caractérisations supplémentaires, dont les mesures de friction sur neige

Après une brève description du principe de mesure du coefficient de friction et des équipements permettant de le mesurer (tribomètres), notamment sur neige, les mesures de coefficients de friction entre les revêtements et la neige seront présentés. Ces essais ont été réalisés sur un tribomètre linéaire placé en chambre froide. Les protocoles de préparation de la neige et sa caractérisation ainsi que la mesure du coefficient de friction seront détaillés. Enfin, les résultats des essais seront présentés pour chacun des matériaux étudiés et seront discutées.

4.1. Principe de mesure du coefficient de friction

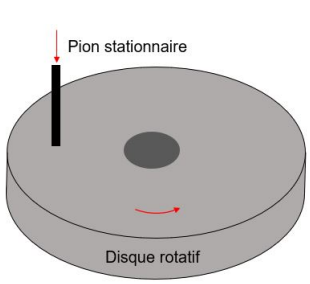
4.1.1. Principe général

L'expérimentation en tribologie est difficile en raison du coût et des difficultés techniques pour obtenir des mesures fiables des valeurs du coefficient de friction lors du fonctionnement réel. Il existe plusieurs méthodes d'essais : les essais en conditions réelles et les essais de laboratoire. Lors d'essais en conditions réelles, le composant est testé dans les conditions d'utilisation. Il n'y a aucune flexibilité pour le choix des paramètres d'essai : force, vitesse, température, conditions atmosphériques. Il faut veiller à ce que l'essai soit représentatif des conditions d'utilisation, contrôler les paramètres pour assurer la fiabilité et définir les paramètres mesurables. Quant à eux, les essais de laboratoire permettent une plus grande flexibilité dans le choix des paramètres d'essai et des mesures d'une plus grande précision. Ils permettent d'obtenir une connaissance de base sur le système tribologique mais souvent dans des conditions assez éloignées du fonctionnement réel.

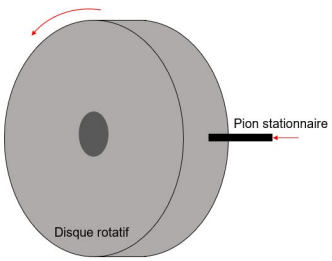
Les mesures tribométriques passent par la mesure du coefficient de friction μ, calculé à partir du rapport entre la valeur de la force normale et de la valeur de la force tangentielle. Deux coefficients de friction sont définis : le coefficient en statique (μ_s) et en dynamique (μ_d). μ_s est associé à la force de friction nécessaire pour initier le mouvement et μ_d à celle assurant le maintien du glissement. Généralement, $\mu_s > \mu_d$.

Les tribomètres doivent permettre de mesurer l'ensemble des paramètres tribométriques dont notamment la force tangentielle (jauge de contrainte ou de déplacement, capteur piézoélectrique) mais aussi de contrôler la force normale, la vitesse de déplacement, la température et l'humidité. Il existe une grande variété d'équipements pour les essais tribologiques mais la corrélation entre leurs résultats est généralement médiocre. Ces équipements peuvent être classés par mode d'action (Figure 4.1) :

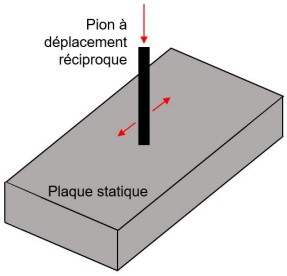
— Pion sur disque (Figure 4.1a) ;
— Bloc sur cylindre (Figure 4.1b) ;
— Pion à mouvement alterné sur plaque (Figure 4.1c).



(a) Pion sur disque



(b) Bloc sur cylindre



(c) Pion à mouvement alterné sur plaque

FIGURE 4.1 – Différents systèmes d'essais tribologiques

4.1.2. État de l'art des tribomètres sur neige

La friction des skis sur la neige est affectée par la vitesse, le poids du skieur, les propriétés de la neige (température, densité, quantité d'eau liquide, dureté) et les propriétés du ski (matériaux, rugosité, raideur du ski, conductivité thermique) [1]. Différents types d'essais peuvent être réalisés pour étudier ces différents paramètres : des essais sur le terrain ou des essais en laboratoire.

Les tests sur le terrain sont réalisés avec des skieurs sur de longues pistes. Par exemple, un protocole standard en ski alpin est un skieur qui descend une piste assez peu inclinée (350 m, à une vitesse maximum de 30 $m.s^{-1}$) en ligne droite en position de schuss. Un exemple de mesure, réalisé à Davos, est présenté en Figure 4.2. La friction est évaluée par la mesure du temps du skieur [1]. L'avantage de ces mesures est qu'elles permettent de travailler en conditions réelles, soit :

— Des skis de 1,5 à 2 m de long ;
— Un skieur de 50 kg correspondant à une pression de contact moyenne de 3 kPa [2] ;
— Des vitesses pouvant atteindre 30 $m.s^{-1}$;
— Des variation des conditions de neige le long de la piste.

L'inconvénient de ces mesures est que les résultats sont altérés par des changements de conditions environnementales (neige, température) et de positions du skieur (aérodynamisme, virage) [1-3]. Il est également difficile de séparer les effets dus à la résistance à l'air (traînée) et ceux dus au glissement, notamment à vitesse élevée où la force de traînée est majoritaire [1]. Cela donne lieu à une grande variabilité des mesures et une incertitude élevée (Figure 4.3). Enfin, ces mesures prennent du temps et sont fastidieuses pour des résultats pas forcément fiables. Des essais en tunnel (soufflerie) peuvent être réalisés pour s'affranchir des effets de traînée (Figure 4.4) [4].



FIGURE 4.2 – Exemple de protocole de mesure pour les essais sur le terrain : à gauche, position du skieur ; à droite, définition du tracé, tiré de [5]

Les essais de laboratoire, quant à eux, permettent d'expliquer les phénomènes de base de la friction sur neige [1-3]. Leur inconvénient est qu'ils sont en général limités à des conditions expérimentales assez éloignées des conditions réelles [1, 2, 6]. Une difficulté supplémentaire de ces essais est la neige en elle-même qui se déforme facilement et de façon irréversible. Les tribomètres permettent d'étudier un par un chaque paramètre influençant la friction sur neige dans un environnement contrôlé [1]. Les systèmes existants étudiant la friction sur neige ont une géométrie dite rotative (pion sur disque) ou linéaire.

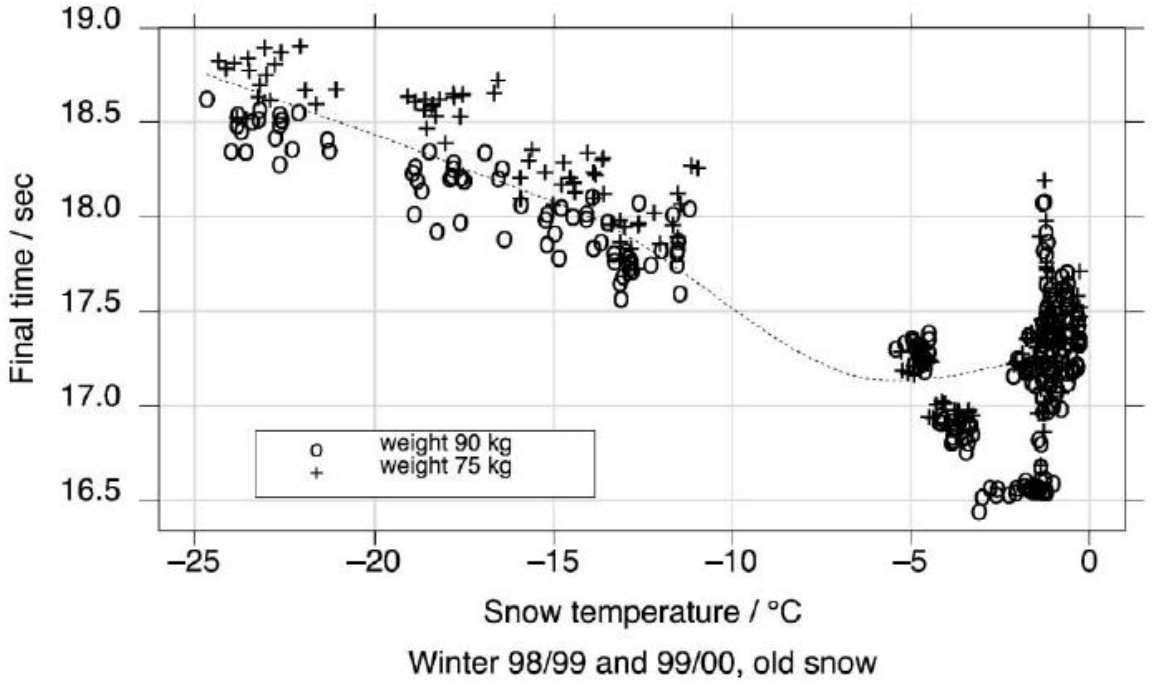


FIGURE 4.3 – Évolution du coefficient de friction en ski de descente (vitesse maximale : 30 $m.s^{-1}$) en fonction de la température de la neige pour deux skieurs : mise en évidence de la dispersion des mesures de terrain, tiré de [7]

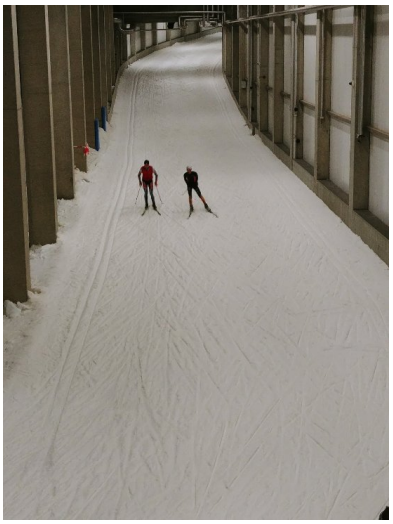


FIGURE 4.4 – *Ski tunnel* à Oberhof [4]

Tribomètre rotatif

Les tribomètres rotatifs consistent en un pion équipé de capteurs de force, pressé contre un disque ou un anneau de neige ou de glace en rotation [1]. Ces systèmes ont plusieurs inconvénients :

- Le contact répété entre le pion et la neige/glace à chaque tour modifie la surface de la neige (température, état de surface, présence d'eau) [1-3, 8, 9] ;
- Lors d'essais à vitesse élevée, le film d'eau peut être écarté radialement sous l'effet de la force centrifuge et altérer la mesure [1, 2, 8] ;
- La taille des échantillons est limitée [1, 2, 8].

Quelques systèmes mis au point par différents laboratoires sont présentés. Le laboratoire WSL-SLF (Davos, Suisse) a mis au point en 2001 un tribomètre rotatif consistant en un disque rotatif de 15 cm de diamètre (Figure 4.5) [7]. L'échantillon est pressé contre la neige à une force normale entre 5 et 30 N (correspondant à des pressions entre 50 et 300 kPa). La vitesse maximale est de 5 m.s^{-1}.

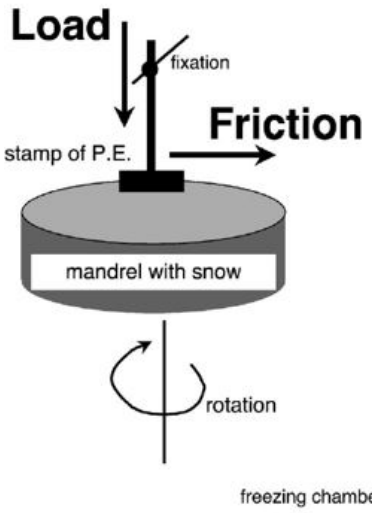


Figure 4.5 – Tribomètre rotatif décrit par Buhl, Fauve et Rhyner [7] (WSL-SLF, Davos, Suisse)

Ce même laboratoire dispose d'un anneau rotatif d'1,8 m de neige ou de glace et d'un bras instrumenté sur lequel des échantillons de 4 à 20 cm de long et 4 à 7 cm de large peuvent être montés (Figure 4.6) [10, 11]. Il est possible d'atteindre des vitesses de 0,5 à 20 m.s^{-1} et des charges allant de 20 à 100 N. L'anneau contient 2 à 5 cm de glace ou de neige dont la surface est aplanie à chaque tour grâce à une lame d'aluminium placé à 180° de l'échantillon étudié. Takeda et al. [12] ont développé un dispositif similaire contenant un disque de neige de 1,8 m pour des échantillons de 10 cm de long et 5,5 cm de large (Figure 4.7). Ce dispositif permet d'étudier la friction sur neige à des vitesses allant de 0,005 à 1 m.s^{-1} et à des pressions entre 0,45 et 1,8 kPa.

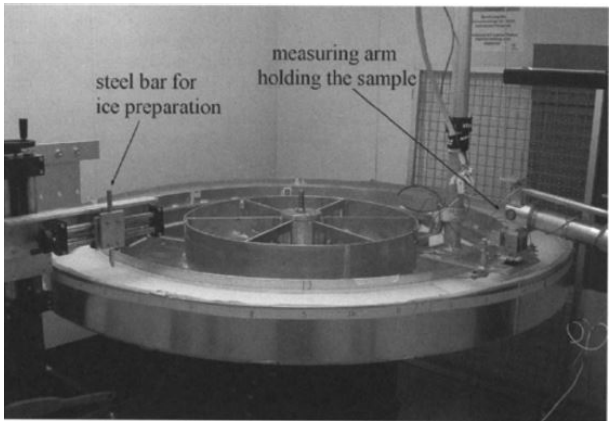


Figure 4.6 – Tribomètre rotatif décrit par Bäurle et al. [11] (WSL-SLF, Davos, Suisse)

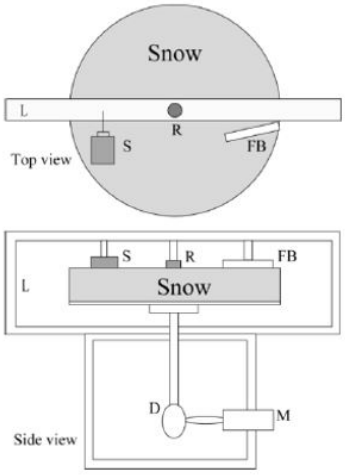


Figure 4.7 – Tribomètre rotatif décrit par Takeda et al. [12] (Japon), avec L la poutre statique, FB la lame pour applanir la neige, S le ski

Tribomètre linéaire

Les tribomètres linéaires consistent en un axe linéaire auquel sont fixés le ski et les capteurs. Le ski ou le morceau de ski glisse sur un échantillon de neige ou une piste de ski dont les caractéristiques sont parfaitement maîtrisées [1]. Ici aussi les dimensions sont très variables en fonction des équipements allant d'une mesure sur quelques centimètres à plusieurs dizaines de mètres. Certaines conceptions permettent ainsi de travailler avec des skis entiers [8, 13-15].

Le *Centre of Technology of Ski and Alpine Sports* de l'Université d'Innsbruck (Autriche) a développé un tribomètre linéaire de 24 m en chambre froide (Figure 4.8) [1, 13]. Ce système permet de fixer un ski entier sur l'axe et d'étudier son comportement dans des conditions proches du terrain. Les phases d'accélération et de décélération diminuent la longueur de mesure à 20 m pour une vitesse de 0,1 $m.s^{-1}$ et jusqu'à 5 m à 30 $m.s^{-1}$. La force normale peut varier entre 10 et 700 N. La neige est préparée, compactée et nivelée puis caractérisée avant chaque expérience (température, densité, dureté, quantité d'eau liquide, taille et forme des grains). Lemmettylä et al. [14] ont développé un système assez similaire de 13,7 m (Figure 4.9). Les conditions d'essai peuvent aller jusqu'à une vitesse de 6 $m.s^{-1}$ et une force normale de 5 kN. Il en est de même pour le tribomètre développé par Auganæs, Buene et Klein-Paste [15] à Trondheim en Norvège (Figure 4.10). Il mesure 8,8 m de long et la longueur de mesure est de 2,5 à 5,5 m et la force normale peut varier entre 50 et 800 N.



Figure 4.8 – Tribomètre linéaire décrit par Hasler et al. [13] (Innsbruck, Autriche)

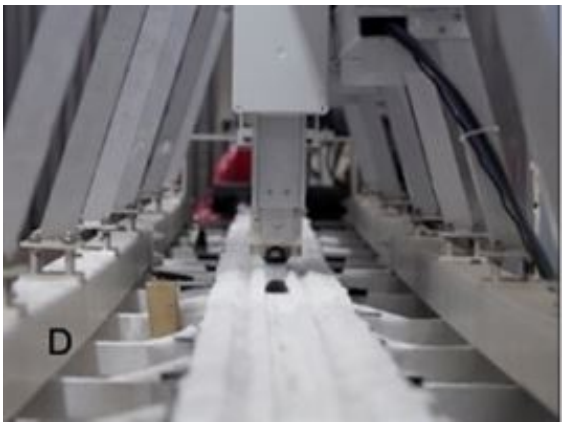


Figure 4.9 – Tribomètre linéaire décrit par Lemmettylä et al. [14] (Vuokatti, Finlande)

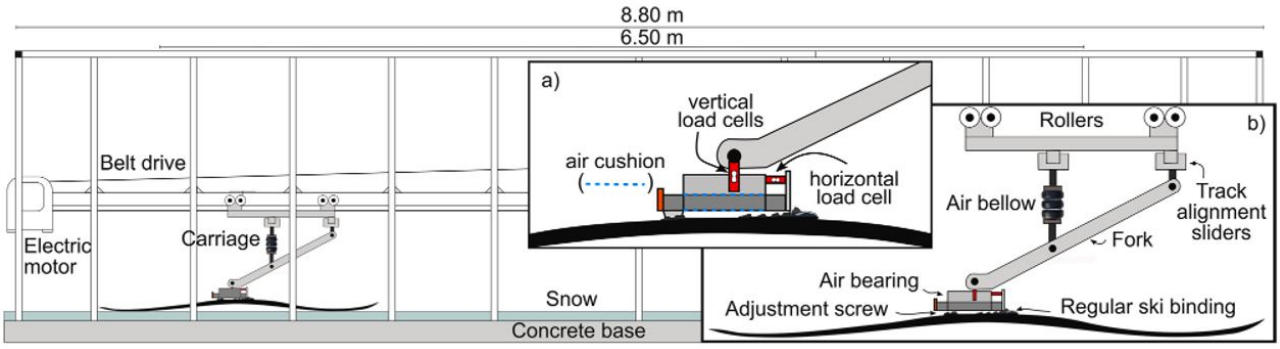


Figure 4.10 – Tribomètre linéaire décrit par Auganæs, Buene et Klein-Paste [15] (Trondheim, Norvège)

L'équipe de R. Larsson et A. Almqvist de l'Université Technologique de Luleå [8] ont développé également leur système se rapprochant d'une luge et pouvant être utilisé sur le terrain (Figure 4.11). La luge munie des capteurs est tractée par un treuil pour atteindre une vitesse jusqu'à 12 $m.s^{-1}$

grâce à une piste longue de 120 m et peut être lestée de 30 à 130 kg. Enfin, un système, également sous forme de luge, a été développé pour des essais sur le terrain par Budde et Himes [6] (Figure 4.12).

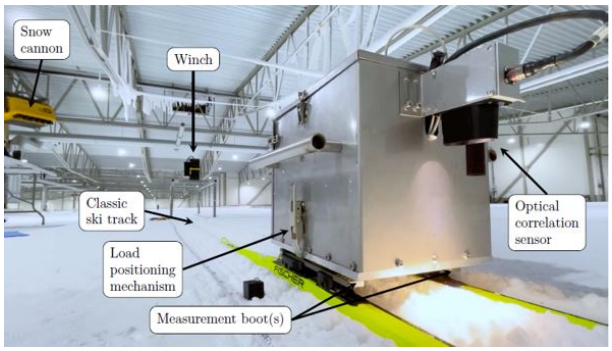


Figure 4.11 – Tribomètre linéaire décrit par Sandberg et al. [8] (Luleå, Suède)

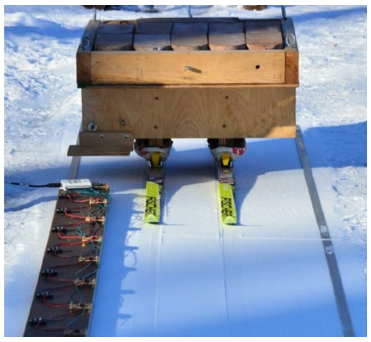


Figure 4.12 – Tribomètre linéaire décrit par Budde et Himes [6] (Plymouth, États-Unis)

Le laboratoire WSL-SLF (Davos, Suisse) dispose d'un tribomètre linéaire où la mesure des forces se fait sous l'échantillon de neige (cylindre de 4 ou 7 cm) [16]. L'échantillon de ski (quelques centimètres de long) est pressé sur la neige et la mesure est réalisée sur ces quelques centimètres de glisse (Figure 4.13). C'est ce tribomètre qui sera utilisé pour mesurer les coefficients de friction sur neige des revêtements développés dans le cadre de ces travaux de thèse.

4.2. Tribomètre linéaire utilisé dans ces travaux

4.2.1. Présentation du dispositif du WSL-SLF (Davos, Suisse)

L'un des tribomètres dont dispose le WSL-SLF (Davos, Suisse) est un tribomètre linéaire placé dans une chambre froide (Figure 4.13). Il se compose de deux axes vertical et horizontal contrôlés respectivement en force et en déplacement. Il permet d'étudier de petits échantillons (9 cm de long). Le morceau de ski est fixé sur un rail motorisé permettant un déplacement vertical pour ajuster la force du contact et horizontal pour assurer le glissement. La neige est placée en-dessous du morceau de ski. Les forces normale et tangentielle sont mesurées par une plateforme de force placée en-dessous de la neige (Kistler Model 9254, Suisse). Les forces sont mesurées avec un taux d'échantillonnage de 100 kHz avec une résolution de 0.1 N. Le déplacement est mesuré avec un codeur linéaire d'une résolution de 1 μm (Renishaw, Royaume-Uni).

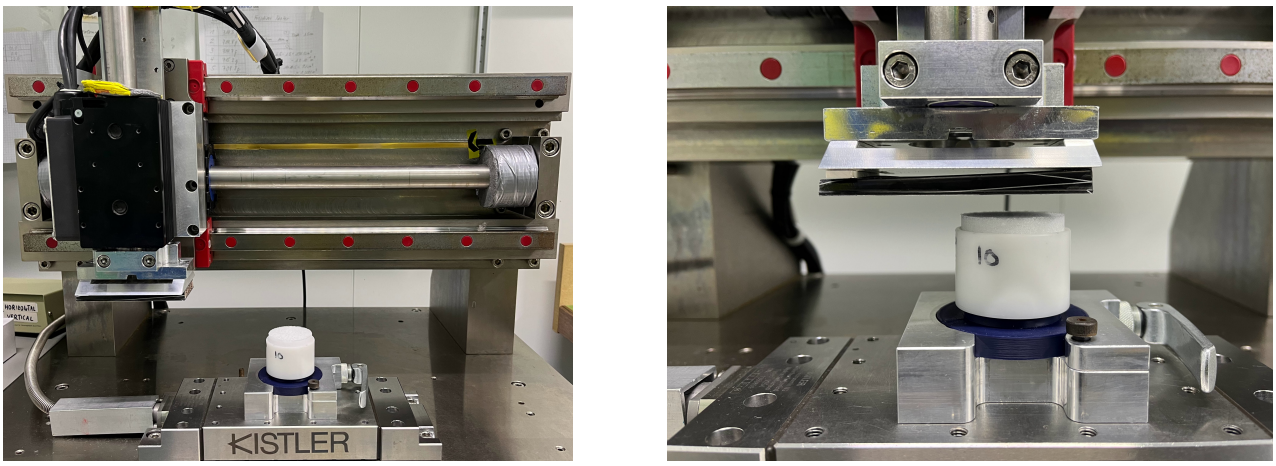


Figure 4.13 – Tribomètre linéaire du WSL-SLF à Davos

4.2.2. Protocole

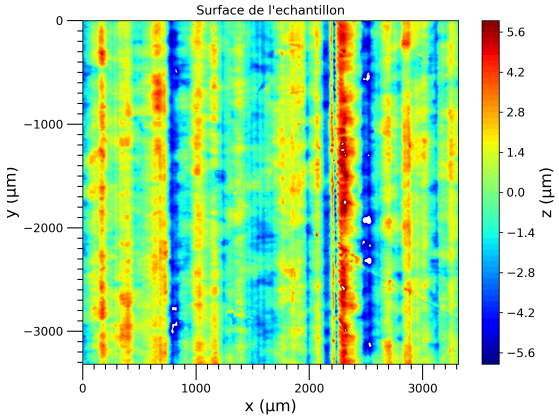
4.2.2.1. Préparation des revêtements

Les dépôts sont réalisés sur des substrats de 5 x 9 cm de polyéthylène (plaque d'UHMW PE de 2 mm d'épaisseur, Goodfellow) et de 4,7 x 9 cm de coupons de ski (semelle A). Afin d'obtenir des coupons de skis, les skis ont été découpés dans leur épaisseur en laissant 1 mm d'alvéolé pour améliorer la tenue avec la colle afin de la fixer au porte-substrat du tribomètre. La semelle A a été choisie car elle est uniquement composée de polyéthylène, sans additif (noir de carbone présent dans la semelle B).

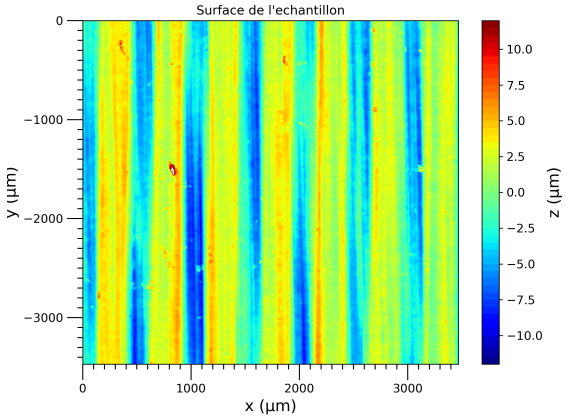
Chacun de ces substrats a une topographie de surface soit assez peu rugueuse (« lisse »), soit structuré. Les échantillons peu rugueux pour les plaques d'UHMW PE correspondent à l'état de surface tel que reçu (Figure 4.14a). Pour les skis, il correspond à une structure linéaire réalisée avec la structureuse numérique de la FFS avec une meule KFB, un diamant 603PP et un pas de diamantage de 0,3 mm (inférieur à la largeur du diamant), aboutissant à une surface plutôt « lisse ». Pour les détails sur la procédure de structuration, se référer au Chapitre 2. La topographie de la surface est visible en Figure 4.15a où des sillons de 2-3 μm de profondeur apparaissent.

Les structures linéaires ont été réalisées de la même façon sur les plaques d'UHMW PE et sur les skis. Ces structures sont réalisées avec une meule KFB, un diamant 603PP, avec un pas de 0,5 mm et une profondeur de 20 μm (Figures 4.14b et 4.15b).

Les dépôts réalisés sur des coupons de ski ont été réalisés par PVD séparément des dépôts sur UHMW PE afin de ne pas contaminer les autres dépôts (Figure 4.16). En effet, il est possible que, du fait de la construction du ski (bois alvéolé, colle,...), la composition de l'atmosphère du réacteur soit modifiée par la présence du coupon de ski. Et cela modifie non seulement les propriétés du dépôt sur le coupon de ski mais également sur d'autres substrats éventuels placés à côté.

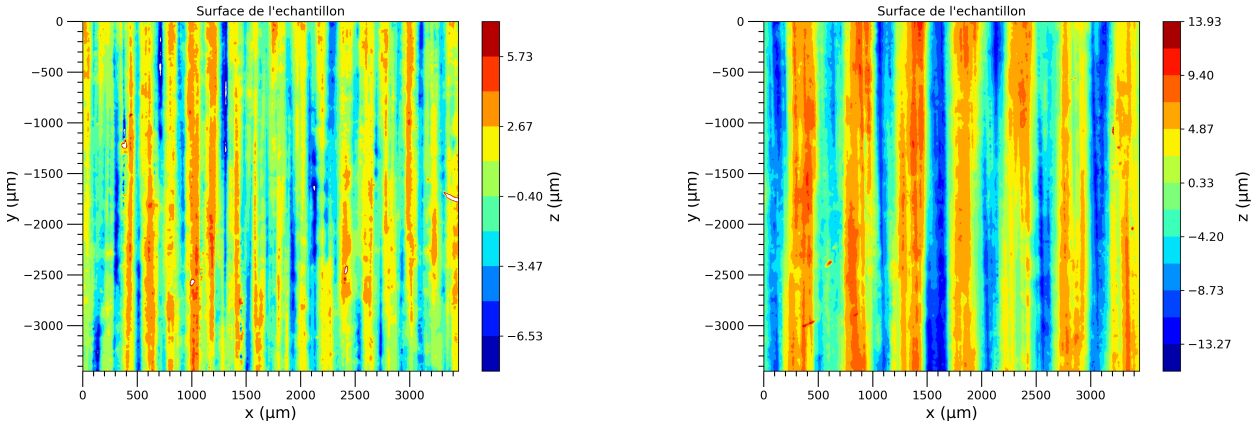


(a) Plaque d'UHMW PE brute



(b) Plaque d'UHMW PE structurée : sillons linéaires

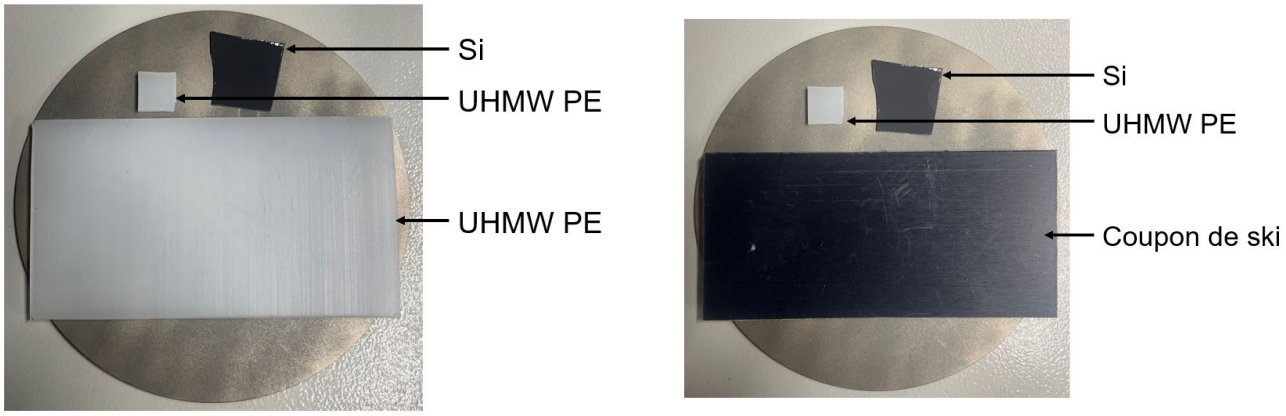
FIGURE 4.14 – Observation au profilomètre optique (grossissement x2,5) des plaques d'UHMW PE sur lesquelles les dépôts ont été réalisés



(a) Ski « lisse »

(b) Ski structuré : sillons linéaires

FIGURE 4.15 – Observation au profilomètre optique (grossissement x2,5) des coupons de ski sur lesquelles les dépôts ont été réalisés



(a) Dépôt sur une plaque d'UHMW PE

(b) Dépôt sur un coupon de ski

FIGURE 4.16 – Disposition des substrats sur le porte-substrat du réacteur : échantillon de 5x9 cm pour les essais de friction et morceau d'UHMW PE de petite taille et silicium pour les caractérisations supplémentaires

4.2.2.2. Préparation de la neige

La difficulté avec la neige, particulièrement avec la neige humide, est la reproductibilité de chacun des échantillons en termes de densité, surface spécifique (SSA) et quantité d'eau liquide (LWC). Pour remédier à ce problème, il a été choisi d'utiliser de la neige fabriquée à partir de glace pilée. Le désavantage de ce type de neige est qu'elle est éloignée de la neige naturelle, car formée de grains assez anguleux. Elle a l'avantage d'être très reproductible, ce qui a été privilégié pour s'assurer que les différences observées entre les mesures proviennent des dépôts. On peut noter également, du point de vue analogie avec une piste de ski, que ce type de neige est pertinent puisque la plupart des pistes de compétition sont couvertes de neige de culture stockée pendant un certain temps avec des grains de glace fortement agglomérés. Cette neige est ensuite fraisée, mise en place avec parfois ajout d'eau liquide, avant d'être re-compactée, gelée et fraisée à nouveau pour créer la surface de la piste. La neige présente alors des caractéristiques similaires à celle issue du protocole : dense, compacte, fortement agglomérée et avec des petits grains anguleux [17]. Une procédure similaire a été adoptée par THEILE et al. [17].

Pour cela, des bacs d'eau ont été mis à congeler à -20 °C pendant une nuit. Ces bacs de glace sont ensuite broyés et tamisés avec un tamis de 2000 μm puis de 1000 μm. Cette neige est ensuite placée à -5 °C pendant 72 h pour qu'elle évolue vers des grains plus ronds. La neige est enfin stockée à -20 °C jusqu'à utilisation pour limiter son évolution.

Les échantillons de neige sont préparés à -20 °C dans des moules cylindriques de 40 mm de diamètre et 15 mm de hauteur (Figure 4.17). Ils sont remplis de neige en la tamisant à 700 μm (Figure 4.18). L'excès de neige est raclé et évacué pour obtenir la surface la plus lisse et plane possible (Figure 4.19). Un film en polyéthylène est déposé à la surface (Figure 4.20) pour limiter l'accroche avec le couvercle au démoulage et ainsi diminuer le risque de détruire la surface. Un cylindre de diamètre 39,5 mm recouvre la neige (Figure 4.21) et est légèrement enfoncé dedans afin de limiter leur mouvement lors du transport entre les chambres froides. Les moules sont ensuite mis dans une presse Shimadzu AGS-X à -5 °C pour compression (Figure 4.22). La neige est compressée selon un déplacement de 8 mm à 0,08 mm.min^{-}1 avec des temps de relaxation de 5 min tous les millimètres de déplacement. La force maximale appliquée est de 10 000 N. Les échantillons sont laissés une nuit à -5 °C pour frittage.



FIGURE 4.17 – Porte-échantillons de neige avant remplissage



FIGURE 4.18 – Tamisage de la neige pour le remplissage des porte-échantillons



FIGURE 4.19 – Porte-échantillons de neige remplis par tamisage

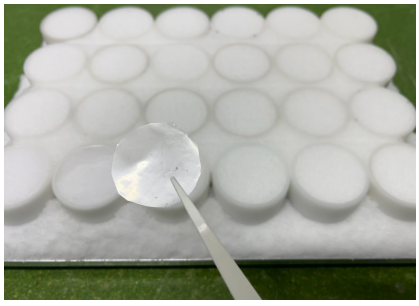


FIGURE 4.20 – Film en polyéthylène déposé sur chaque échantillon de neige

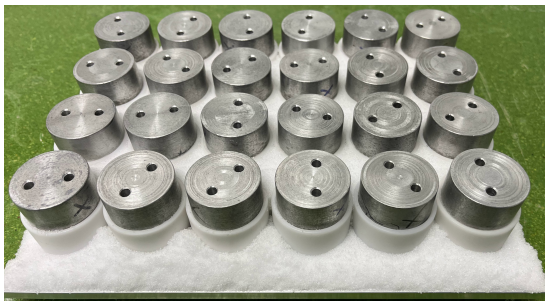


FIGURE 4.21 – Échantillons de neige avec couvercle

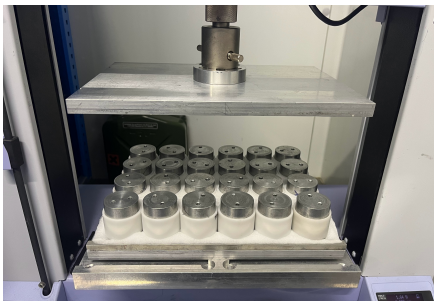


FIGURE 4.22 – Compression de la neige avec une presse Shimadzu à -5 °C

4.2.2.3. Protocole de mesure

Les mesures du coefficient de friction sont effectuées avec un tribomètre placé dans une chambre froide à 0 °C, décrit en Figure 4.13. Les échantillons, avec les revêtements à étudier, sont placés dans la chambre froide à 0 °C au minimum 12 h avant la mesure. Les échantillons de neige sont quant à eux placés en chambre froide à 0 °C 1 h avant la mesure. Par la suite, l'échantillon à tester et la neige sont fixés sur le tribomètre. La température autour de la zone de mesure est de 1 $\pm$ 0,5 °C et la neige a une température de surface de -1 $\pm$ 0,3 °C. Afin de pouvoir contrôler la quantité d'eau liquide (LWC) dans la neige, une lampe infrarouge est placée au-dessus de l'échantillon de neige juste avant la mesure pendant 0, 15, 30 ou 45 secondes en fonction de la LWC souhaitée (Figure 4.23). Cela conduit à une augmentation de la température de la surface de la neige à 0 °C et à l'apparition d'une certaine quantité d'eau dans la neige. Le test de friction est ensuite immédiatement lancé : le morceau de ski s'approche verticalement de la surface de la neige jusqu'à un contact de 60 N correspondant à une pression de 47,7 kPa. Puis le morceau de ski coulisse sur le rail jusqu'à un déplacement de 130 mm à une vitesse de 0,1 m.s^{-1} pour créer un frottement entre le morceau de ski et la neige (Figure 4.24). Un nouvel échantillon de neige est utilisé à chaque mesure. Chaque mesure est répétée trois fois pour s'affranchir de la dispersion due aux variations de l'environnement.

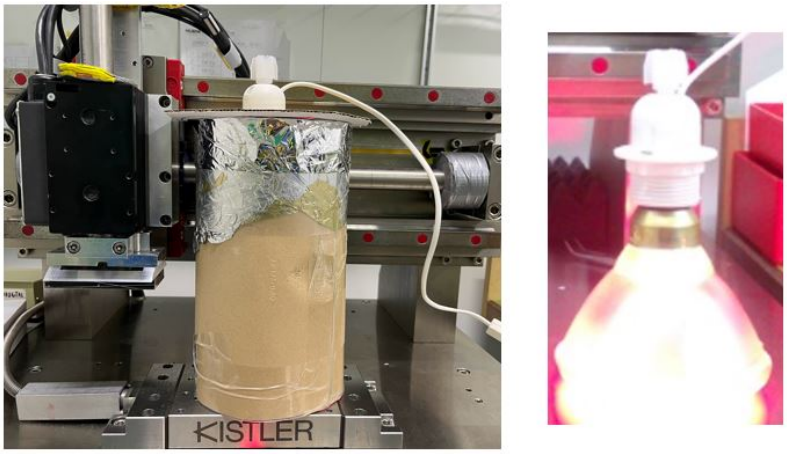


FIGURE 4.23 – Préparation de la neige avec la lampe IR pour le contrôle de la LWC

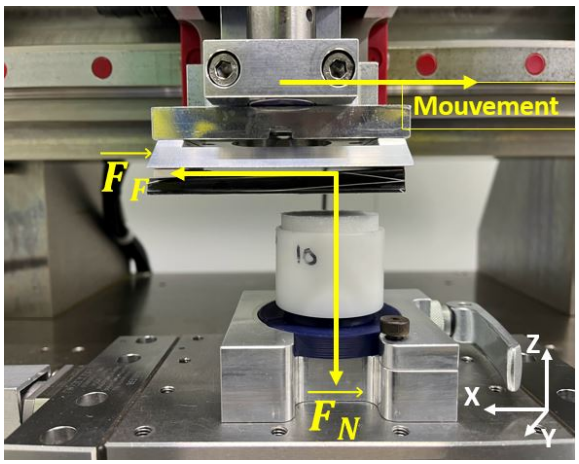


FIGURE 4.24 – Tribomètre linéaire du WSL-SLF à Davos : mouvement et force en vigueur

4.2.2.4. Exploitation des résultats

Le fichier de mesure est un fichier texte contenant six colonnes : le temps, le déplacement selon l'axe vertical Z, le déplacement selon l'axe horizontal X parallèle au mouvement et la force selon X, Y et Z. Le coefficient de friction étant le rapport de la force tangentielle avec la force normale, il est calculé ici en divisant la force selon X par l'opposé de la force selon Z (Figure 4.24). Son évolution au cours de l'essai est représentée en Figure 4.25. Le coefficient de friction statique correspond au point maximum au départ du mouvement. Il est identifié par la ligne rouge sur la courbe de la Figure 4.25. Le coefficient de friction dynamique est moyenné sur 0,5 seconde dès que la vitesse est stable. Cette durée est délimitée entre les deux lignes vertes sur la courbe de la Figure 4.25.

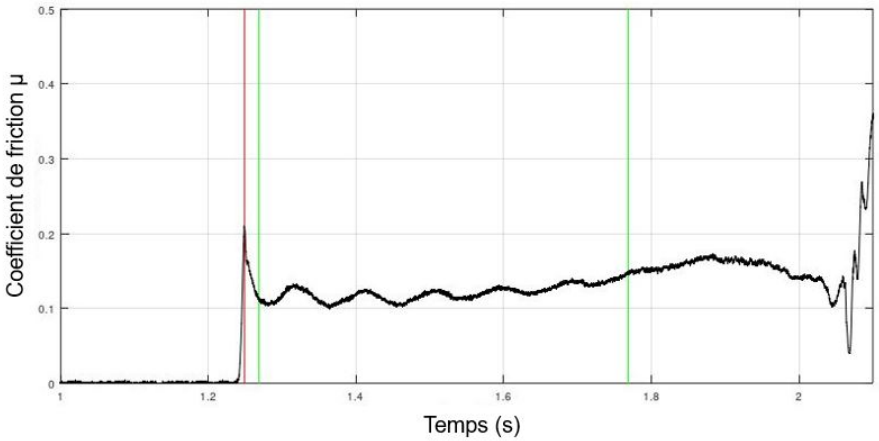
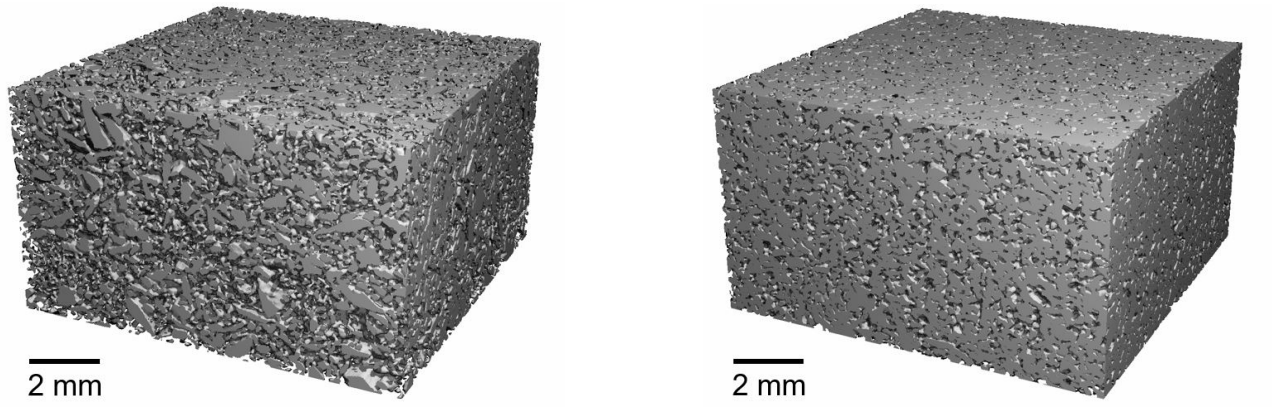


FIGURE 4.25 – Coefficient de friction mesuré en fonction du temps lors d'un essai

4.3. Caractérisation de la neige

4.3.1. Tomographie X

La neige a été observée par tomographie X avant et après compression. La technique et l'instrument utilisé sont décrits en annexe A, section A.9. Les volumes reconstruits sont présentés en Figure 4.26 et les caractéristiques tirées sont données dans le Tableau 4.3. La densité de la neige après compression a également été mesurée à partir de la masse et du volume de l'échantillon. Sur plus d'une cinquantaine d'échantillon, la densité est mesurée à 500 ± 10 kg.m^{-3}.



(a) Tamisée à 700 μm, avant compression

(b) Après compression, utilisée pour les mesures de friction

FIGURE 4.26 – Neige observée par tomographie X avant et après compression

Neige	Densité (kg.m^{-3})	SSA (mm^{-1})
Avant compression	293	23,7
Après compression	521	17,2

TABLEAU 4.3 – Caractéristiques de la neige, mesurées par tomographie X

4.3.2. Calorimétrie

Afin d'estimer la quantité d'eau liquide dans la neige (LWC) générée par l'exposition aux infrarouges, des mesures calorimétriques ont été réalisées. Pour cela, un échantillon de neige de masse connue est plongé dans une enceinte adiabatique remplie d'eau chaude et de masse en eau connue. La température de l'eau est mesurée avant et après l'insertion de l'échantillon de neige.

Soit T_0 la température initiale de l'eau de l'enceinte et T_1 sa température finale. La neige est un mélange d'eau/glace à 0 °C. Le schéma de la mesure est présenté en Figure 4.27.

Le bilan thermique donne :

$$m_{eau,enceinte}C_P(T_1 - T_0) + m_{glace}L_f + m_{neige}C_P T_1 = 0 \tag{4.1}$$

avec $m_{glace} = m_{neige} - m_{eau,neige}$

$$LWC_m = \frac{m_{eau,neige}}{m_{neige}} = 1 + \frac{C_P}{L_f}\left(\frac{m_{eau,enceinte}}{m_{neige}}(T_1 - T_0) + T_1\right) \tag{4.2}$$

$$LWC_{vol} = LWC_m \frac{\rho_{neige}}{\rho_{eau}} \tag{4.3}$$

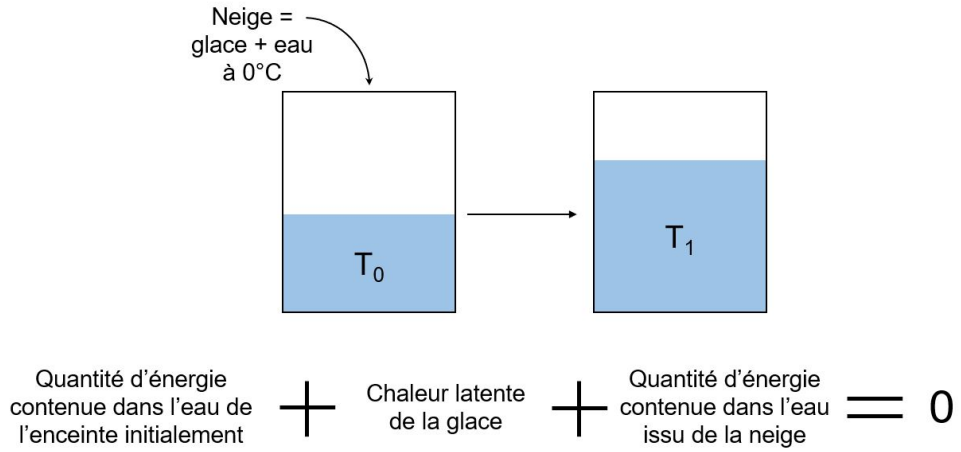


FIGURE 4.27 – Schéma des expériences de calorimétrie et bilan thermique associé

Les résultats de ces mesures pour les différents temps d'exposition aux infrarouges sont visibles en Figure 4.28. Chaque mesure a été répétée 5 fois afin de pouvoir quantifier la dispersion. Les résultats sont très dispersés mais globalement, la LWC augmente avec le temps d'exposition. Il y a même proportionnalité : la régression linéaire d'équation LWC $= 0,27t$ donne un coefficient de détermination R^2=0,94. Les valeurs des LWC pour les temps d'exposition utilisés sont donnés dans le Tableau 4.4. Il faut cependant noter que cette mesure caractérise la LWC de tout l'échantillon mais ne détermine pas la distribution spatiale de l'eau liquide dans l'échantillon. Il est notamment

possible d'avoir une concentration d'eau liquide plus élevée sur la surface de l'échantillon exposée à la lumière infrarouge.

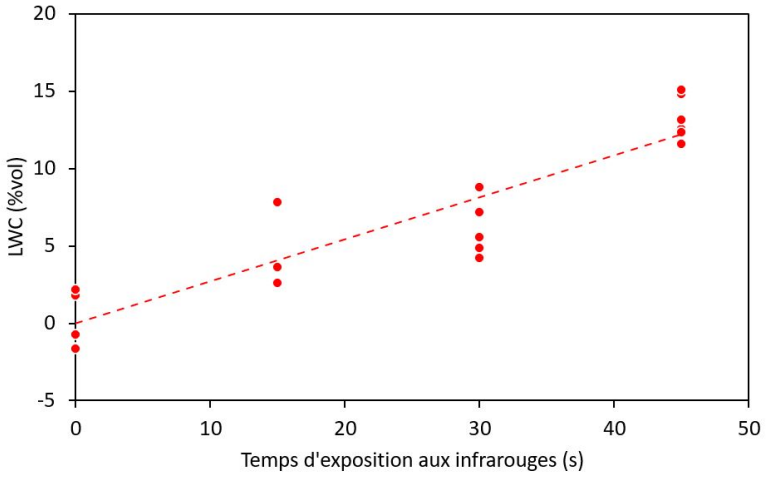


FIGURE 4.28 – Évolution de la LWC de la neige en fonction du temps d'exposition aux infrarouges

Temps d'exposition aux infrarouges (s)	LWC (%vol)
0	0,0 ± 3,7
15	4,7 ± 5,5
30	6,1 ± 3,7
45	13,3 ± 2,8

TABLEAU 4.4 – Valeurs de la LWC pour les différents temps d'exposition aux infrarouges

Un tribomètre linéaire placé en chambre froide à 0 °C a été utilisé pour mesurer le coefficient de friction sur neige des revêtements développés. Afin de limiter les sources d'erreurs, un protocole précis et rigoureux de préparation de la neige et de mesure a été mis au point. Ces précautions permettent notamment d'avoir une neige reproductible entre chaque essai notamment au niveau de la densité et de la LWC.

4.4. Résultats des mesures de friction sur neige

Pour chacun des revêtements déposés sur les substrats (UHMW PE et coupon de ski) peu rugueux (brut ou « lisse ») et structurés, les coefficients de friction statique et dynamique ont été mesurés dans quatre conditions de neige (0, 15, 30 et 45 s d'exposition aux infrarouges). L'ensemble des données présente des tendances similaires sur l'évolution du coefficient de friction. Elles sont représentées en Figure 4.29 dans le cas des plaques d'UHMW PE brutes et structurées dans laquelle les coefficients de friction statique et dynamique sont tracés en fonction de la LWC de la neige. La même chose a été observée sur ski.

Tout d'abord, le coefficient de friction statique est largement supérieur (de l'ordre de 1,5 à 2 fois) au coefficient de friction dynamique. C'est ce qui avait également été observé sur certains échantillons lors de la dernière étude sur ce tribomètre [16].

Ensuite, plus la neige est mouillée (LWC élevée), plus le coefficient de friction est élevé, et ce pour le coefficient statique et dynamique. C'est également ce qui avait été observé par WOLFSPERGER, SZABO et RHYNER [16] et il est admis par les professionnels du ski qu'autour de 0 °C, un ski glisse moins lorsque la neige est mouillée.

Enfin, les échantillons structurés linéairement ont des coefficients de friction largement inférieurs à leurs homologues moins rugueux, témoignant de l'intérêt des structures pour favoriser la glisse des skis.

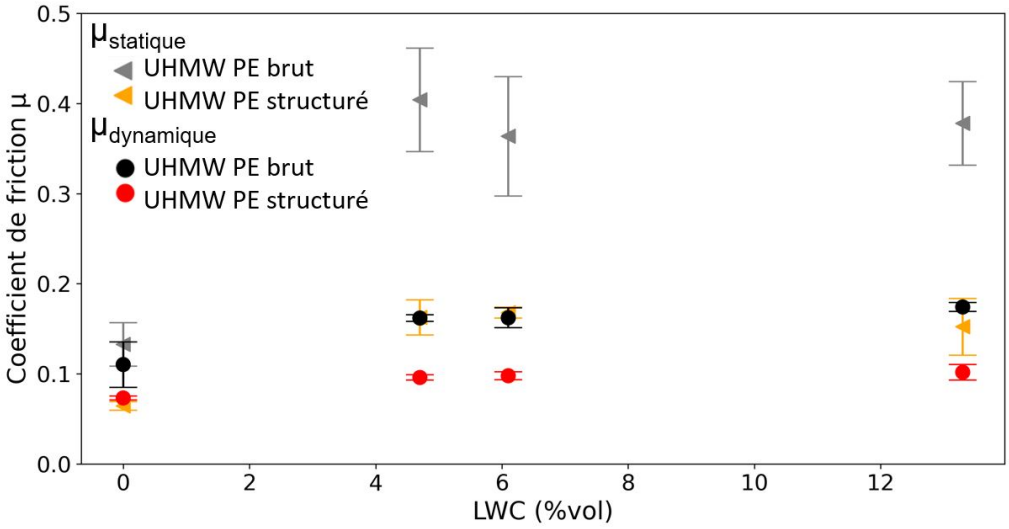


FIGURE 4.29 – Évolution des coefficients de friction statique et dynamique en fonction de la LWC de la neige pour les plaques d'UHMW PE brutes et structurées (sans dépôt)

Les coefficients de friction des substrats nus ont été mesurés à titre comparatif. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.5.

LWC (%vol)	0	4,7	6,1	13,3
UHMW PE brut	0,110 ± 0,025	0,1619 ± 0,0038	0,162 ± 0,011	0,1742 ± 0,0050
UHMW PE structuré	0,0732 ± 0,0022	0,0959 ± 0,0030	0,0979 ± 0,0043	0,1018 ± 0,0088
Coupon de ski « lisse »	0,037 ± 0,016	0,0741 ± 0,0084	0,0777 ± 0,0062	0,079 ± 0,010
Coupon de ski structuré	0,076 ± 0,020	0,0867 ± 0,0063	0,0905 ± 0,0037	0,088 ± 0,018

TABLEAU 4.5 – Coefficient de friction dynamique des différents substrats (UHMW PE et coupon de ski) non-farté dans les différentes conditions de neige

Des morceaux de ski farté avec un produit fluoré (PFASs) ont également été testés en friction sur neige afin d'avoir la référence du produit le plus performant. Les coefficients de friction des morceaux de ski structurés linéairement farté et non farté sont présentés dans le Tableau 4.6. La différence peut paraître assez faible mais des modèles mathématiques estiment qu'une diminution de 0,001 du coefficient de friction conduit à une diminution de 2 secondes par kilomètre de course [18].

LWC (%vol)	0	4,7	6,1	13,3
Non-farté	0,076 ± 0,020	0,0867 ± 0,0063	0,0905 ± 0,0037	0,088 ± 0,018
Farté	0,050 ± 0,018	0,0681 ± 0,0090	0,0667 ± 0,0080	0,0719 ± 0,0070

TABLEAU 4.6 – Coefficient de friction dynamique des morceaux ski structurés farté et non-farté dans les différentes conditions de neige

Les résultats des essais de friction sur neige des différents matériaux seront présentés successivement. Ils seront discutés dans un second temps afin notamment de corréler le coefficient de friction avec les propriétés matériaux.

4.4.1. Nitrure de titane

Dans le Chapitre 3, l'expérience 8 (H8) du plan d'expériences sur le TiN a été choisie pour sa composition qui se rapprochait le plus de la stœchiométrie idéale du TiN. Ce revêtement a ensuite été élaboré sur des coupons de ski et caractérisé en friction sur neige. L'effet de l'épaisseur du dépôt a également été étudié : 4 épaisseurs ont été réalisées en variant la durée du dépôt (Figure 4.30). La Figure montre une évolution linéaire de l'épaisseur en fonction de la durée du dépôt.

Durée du dépôt (min)	Épaisseur (nm) sur Si
30	40
60	90
90	130
120	185

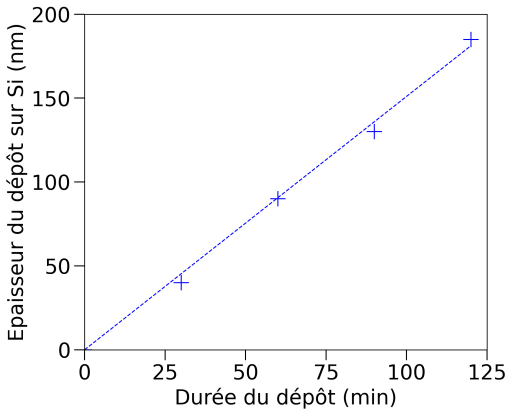


FIGURE 4.30 – Épaisseurs des dépôts de TiN H8 mesurées par section transverse en MEB sur Si(100) en fonction de la durée du dépôt

4.4.1.1. Propriétés des dépôts de différentes épaisseurs

Cristallinité

Les diffractogrammes des dépôts de TiN des différentes épaisseurs sont en Figure 4.31. Tous les dépôts présentent une orientation préférentielle <111> qui s'intensifie au fur et à mesure avec la durée du dépôt, comme en témoigne l'intensité du pic. La cristallinité des dépôts évolue avec leur épaisseur : les dépôts les plus épais sont les plus cristallins.

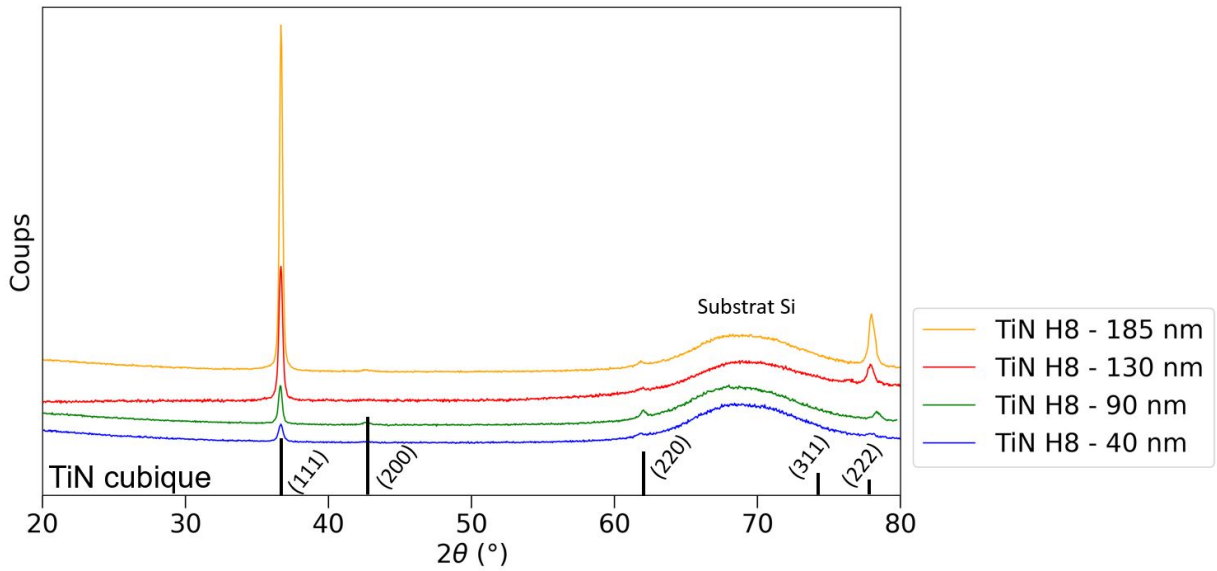
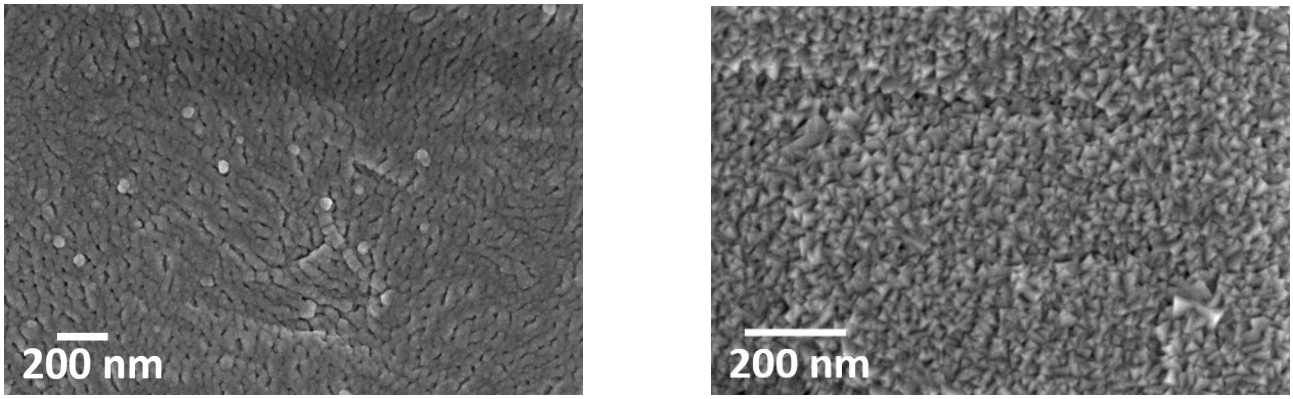


FIGURE 4.31 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiN H8 de différentes épaisseurs sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiN cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,239 Å (ICDD : 04-004-2917)

Morphologie

Les dépôts les plus épais (90-185 nm) présentent une morphologie similaire en pyramide (Figure 4.32b) comme déjà observé. Le dépôt de 40 nm d'épaisseur présente une surface où les îlots de croissance n'ont pas encore coalescé (Figure 4.32a).



(a) 40 nm (b) 90, 130 et 185 nm

FIGURE 4.32 – Images MEB de la surface des dépôts de TiN H8 de différentes épaisseurs sur UHMW PE

Propriétés physico-chimiques de surface

L'angle de contact et la rugosité des dépôts des différentes épaisseurs ont été mesurées. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.7.

Épaisseur (nm) sur Si	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Sa (μm) sur ski structuré
40	102,4 $\pm$ 1,2	3,84
90	94,2 $\pm$ 1,9	5,34
130	96,2 $\pm$ 2,3	2,155
185	99,8 $\pm$ 4,8	3,79

TABLEAU 4.7 – Angle de contact et rugosité mesurés sur coupons de ski des dépôts de TiN H8 de différentes épaisseurs

4.4.1.2. Friction sur neige

Les coefficients de friction sur neige du dépôt de TiN H8 déposé sur UHMW PE brut sont donnés pour les différentes conditions de neige dans le Tableau 4.8. Les résultats sur les coupons de ski structurés pour les différentes épaisseurs de dépôt sont quant à eux présentés dans le Tableau 4.9 et en Figure 4.33. Ces valeurs sont largement supérieures à celles des substrats nus (plaque d'UHMW PE et coupon de ski). Cependant, il existe une épaisseur optimale de TiN qui minimise le coefficient de friction puisque le dépôt de 185 nm présente un coefficient de friction quasiment aussi élevé que le dépôt de 40 nm alors que les dépôts de 90 et 130 nm ont des coefficients de friction largement inférieurs. Cette évolution ne peut être reliée ni à la cristallinité du dépôt qui augmente avec l'épaisseur, ni à la morphologie du dépôt identique sauf pour 40 nm, ni avec l'angle de contact ou la rugosité.

LWC (%vol)	0	4,7	6,1	13,3
TiN H8 - 130 nm	0,147 ± 0,024	0,2289 ± 0,0026	0,2353 ± 0,0027	0,244 ± 0,020

TABLEAU 4.8 – Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu de TiN H8 dans les différentes conditions de neige

LWC (%vol)	0	6,1	13,3
TiN H8 - 40 nm	0,152 ± 0,011	0,1860 ± 0,0064	0,1995 ± 0,0099
TiN H8 - 90 nm	0,097 ± 0,010	0,1292 ± 0,0054	0,137 ± 0,015
TiN H8 - 130 nm	0,0729 ± 0,0082	0,1075 ± 0,0022	0,114 ± 0,011
TiN H8 - 185 nm	0,1453 ± 0,0093	0,1692 ± 0,0059	0,187 ± 0,024

TABLEAU 4.9 – Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu de différentes épaisseurs de TiN H8 dans les différentes conditions de neige

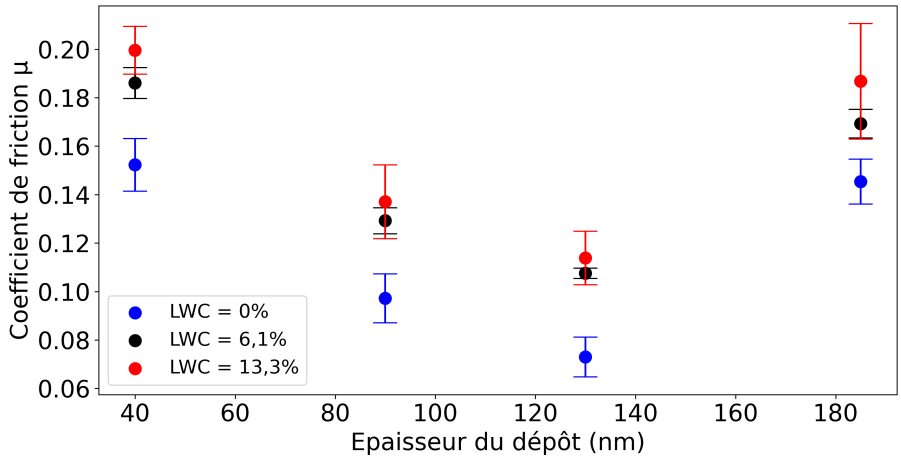


FIGURE 4.33 – Évolution du coefficient de friction dynamique du TiN H8 déposé sur coupon de ski structuré en fonction de l'épaisseur du dépôt

Le coefficient de friction du dépôt de TiN H8 est plus élevé que celui du substrat nu (UHMW PE et coupon de ski). L'influence de l'épaisseur du dépôt sur le coefficient de friction a été étudiée. Les dépôts de 90 et 130 nm présentent les coefficients de friction les plus faibles sur coupon de ski. Des caractérisations en DRX (cristallinité), MEB (morphologie), angle de contact et rugosité ne permettent pas d'expliquer ces observations puisqu'aucune de ces caractéristiques ne suit la même évolution.

4.4.2. Nitrure d'aluminium

Trois dépôts issus des plans d'expériences d'AlN ont été étudiés en friction sur neige du fait de leur composition chimique et de leur angle de contact :

- AlN H3 : hydrophobe (θ=105,2°), Al_2OC ;
- AlN H4 : hydrophobe (θ=104,5°), Al métallique ;
- AlN H6 : AlN cristallin.

Les coefficients de friction de AlN H3 et H6 déposés sur UHMW PE brut et coupon de ski structuré sont donnés pour les différentes conditions de neige dans les Tableaux 4.10 et 4.11. Le dépôt AlN H4 n'a pas pu être étudié car les premiers essais ont conduit à l'adhésion entre le dépôt et la neige (Figure 4.34). Les dépôts présentent des coefficients de friction largement supérieurs aux substrats nus (plaque d'UHMW PE et coupon de ski).

LWC (%vol)	0	4,7	6,1	13,3
AlN H3	0,32 ± 0,13	0,307 ± 0,011	0,319 ± 0,015	0,343 ± 0,017
AlN H6	0,2339 ± 0,0087	0,2454 ± 0,0017	0,255 ± 0,012	0,280 ± 0,024

Tableau 4.10 – Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu des différents dépôts d'AlN dans les différentes conditions de neige

LWC (%vol)	0	6,1	13,3
AlN H3	0,27 ± 0,11	0,320 ± 0,092	0,326 ± 0,011
AlN H6	0,293 ± 0,057	0,3483 ± 0,0030	0,351 ± 0,013

Tableau 4.11 – Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu des différents dépôts d'AlN dans les différentes conditions de neige

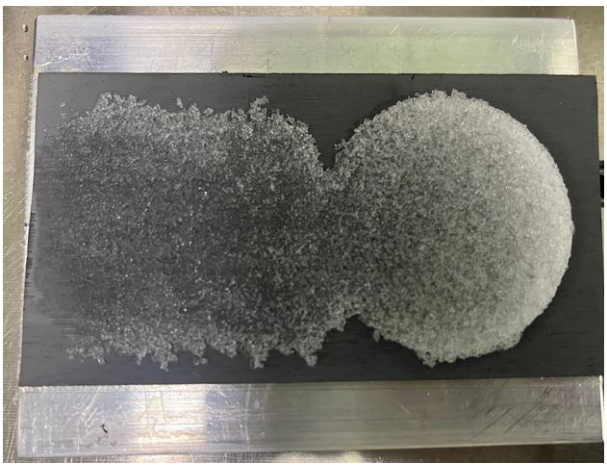


Figure 4.34 – Photographie de l'échantillon AlN H4 sur substrat UHMW PE brut après un essai de friction : la neige reste collée à l'échantillon, rendant impossible la mesure

Malgré des valeurs d'angle de contact relativement élevées (autour de 100°), les coefficients de friction des trois dépôts d'AlN étudiés (H3, H4 et H6) sont assez élevés et largement supérieurs à ceux des substrats nus (plaque d'UHMW PE et coupon de ski). Le dépôt AlN H4 n'a même pas pu être mesuré car l'échantillon de neige est resté collé au dépôt.

4.4.3. Carbure de titane

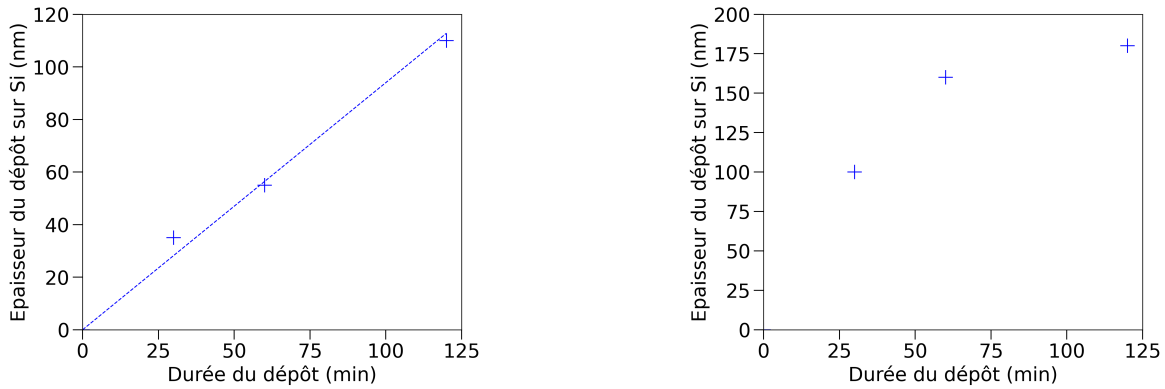
A l'issue du Chapitre 3, deux dépôts des plans d'expériences du TiC ont été choisis :

— TiC H4 : polycristallin ;
— TiC H7 : orientation préférentielle (111).

Des caractérisations supplémentaires et des essais en friction sur neige ont été menés. L'influence de l'épaisseur du dépôt a également été étudiée : 3 épaisseurs ont été réalisées sur les deux types de dépôts (Tableau 4.12). La Figure 4.35 montre l'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée du dépôt. Elle est linéaire pour TiC H4 alors que la courbe semble atteindre un plateau pour TiC H7.

Durée du dépôt (min)	Épaisseur (nm) TiC H4 sur Si	Épaisseur (nm) TiC H7 sur Si
30	35	100
60	55	160
120	110	180

TABLEAU 4.12 – Évolution de l'épaisseur mesurée par section transverse en MEB sur Si(100) en fonction de la durée du dépôt pour les dépôts de TiC H4 et H7



(a) TiC H4 (b) TiC H7

FIGURE 4.35 – Épaisseurs des dépôts de TiC H4 et H7 mesurées par section transverse en MEB sur Si(100) en fonction de la durée du dépôt

4.4.3.1. Propriétés des dépôts de différentes épaisseurs

Cristallinité

Les diffractogrammes des dépôts de TiC des différentes épaisseurs sont en Figures 4.36 et 4.37. Le dépôt TiC H4 est cristallin uniquement avec une épaisseur de 110 nm pour lequel les pics à 36,2° et 46,1° associés aux plans (111) et (200) apparaissent, mais leur intensité reste faible. Pour le dépôt TiC H7, orienté préférentiellement (111), l'intensité du pic des plans (111) augmente avec l'épaisseur du dépôt. La cristallinité des dépôts évolue avec leur épaisseur : les dépôts les plus épais sont les plus cristallins.

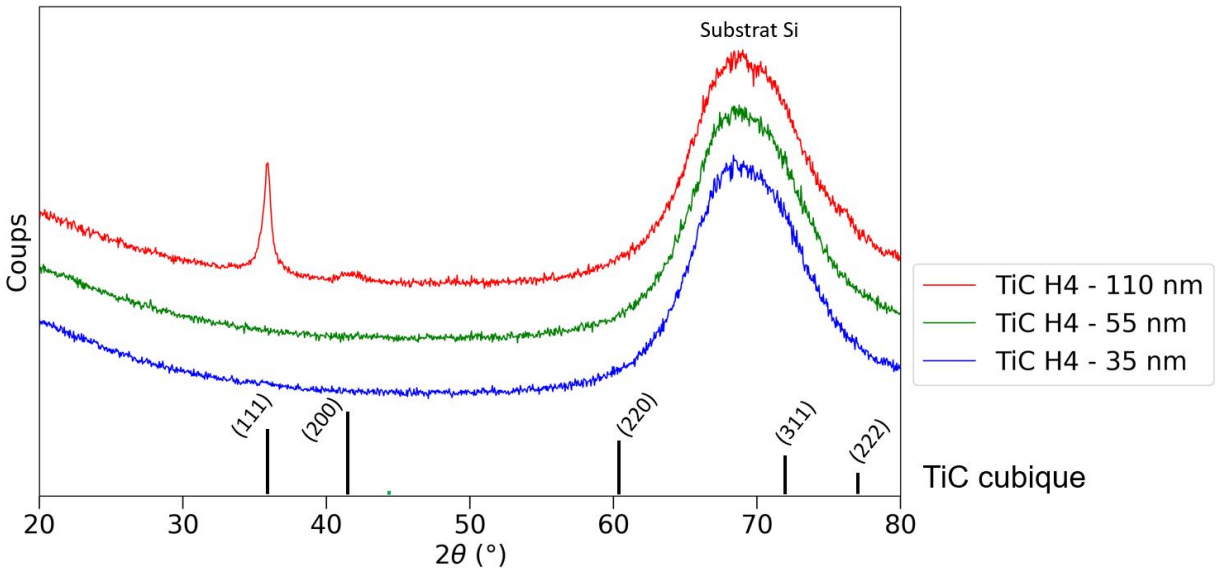


FIGURE 4.36 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiC H4 de différentes épaisseurs sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiC cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,370 Å (ICDD : 04-024-6819)

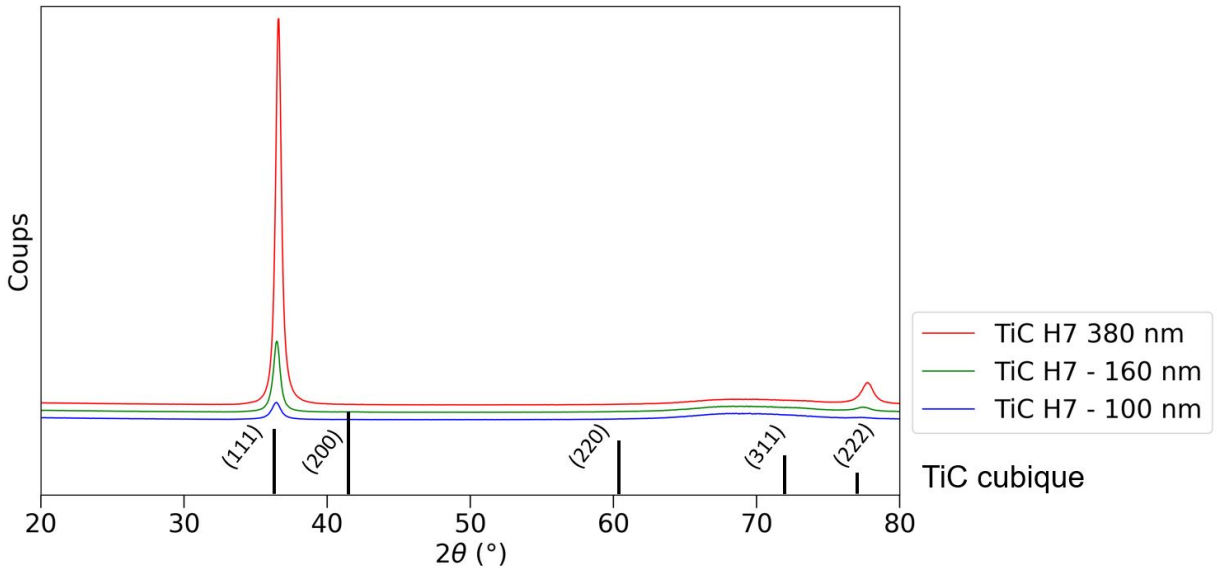
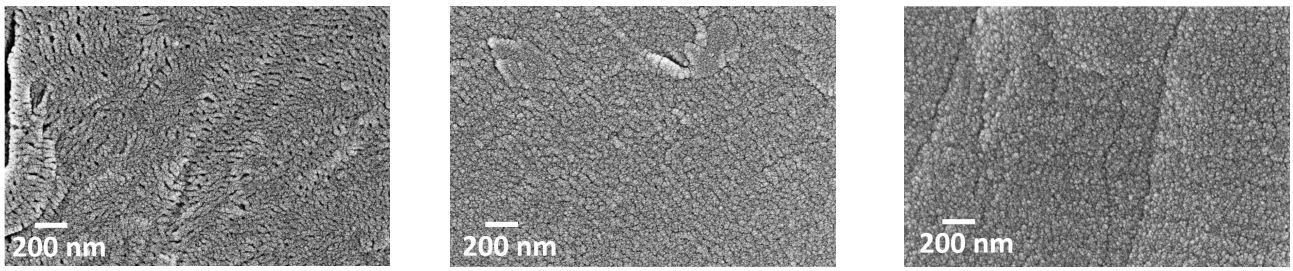


FIGURE 4.37 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiC H7 de différentes épaisseurs sur Si(100). Attribution des pics par une phase TiC cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,370 Å (ICDD : 04-024-6819)

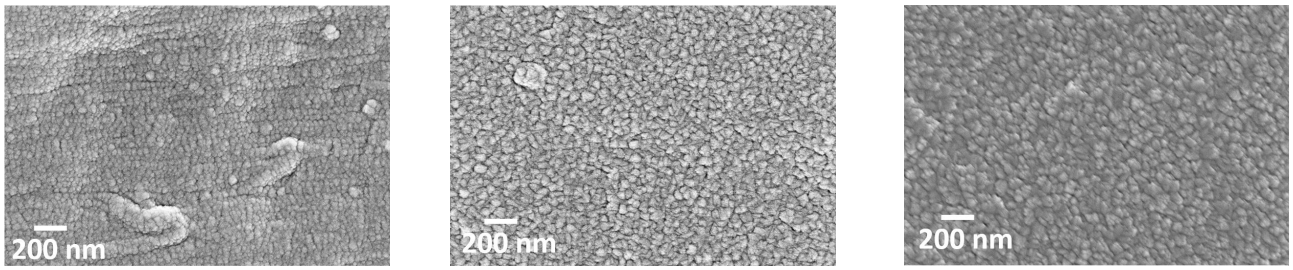
Morphologie

Cet effet apparaît également sur la morphologie de ces dépôts observée au MEB. Les dépôts de TiC H4 de 35 et 55 nm d'épaisseur (Figures 4.38a et 4.38b) présentent une structure assez filamenteuse et donc amorphe. Les grains apparaissent seulement sur le dépôt de 110 nm (Figure 4.38c). Sur la Figure 4.39, la taille des grains des dépôts de TiC H7 évoluent avec l'épaisseur : les dépôts semblent moins denses avec un espace intercolonnaire qui s'élargit lorsque l'épaisseur augmente.



(a) 35 nm (b) 55 nm (c) 110 nm

FIGURE 4.38 – Images MEB de la surface des dépôts de TiC H4 de différentes épaisseurs sur UHMW PE



(a) 100 nm (b) 160 nm (c) 180 nm

FIGURE 4.39 – Images MEB de la surface des dépôts de TiC H7 de différentes épaisseurs sur UHMW PE

Propriétés physico-chimiques de surface

L'angle de contact et la rugosité des dépôts des différentes épaisseurs ont été mesurés. Les résultats sont donnés dans les Tableaux 4.13 et 4.14.

Épaisseur (nm) sur Si	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Sa (μm) sur ski structuré
35	101,6 $\pm$ 4,3	4,36
55	99,8 $\pm$ 3,9	4,02
110	100,6 $\pm$ 7,3	4,19

TABLEAU 4.13 – Angle de contact et rugosité des dépôts de TiC H4 de différentes épaisseurs

Épaisseur (nm) sur Si	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Sa (μm) sur ski structuré
100	108,3 $\pm$ 6,6	2,86
160	117,3 $\pm$ 9,2	4,53
180	108,0 $\pm$ 8,0	4,27

TABLEAU 4.14 – Angle de contact et rugosité des dépôts de TiC H7 de différentes épaisseurs

4.4.3.2. Friction sur neige

Les coefficients de friction sur neige de TiC H4 et H7 déposés sur UHMW PE brut et sur coupon de ski structuré sont donnés pour les différentes conditions de neige dans les Tableaux 4.15 et 4.16. Sur UHMW PE, le coefficient de friction de TiC H7 est assez proche de celui du substrat nu (sauf

sur neige sèche); au contraire de TiC H4 dont le coefficient de friction est largement plus élevé. Sur coupon de ski, en revanche, les deux dépôts présentent des coefficients de friction similaires et largement supérieur au substrat nu. L'évolution du coefficient de friction en fonction de l'épaisseur du dépôt est visible en Figure 4.40 pour TiC H4 et 4.41 pour TiC H7. Pour TiC H4, le dépôt de 55 nm présente le coefficient de friction minimal. En revanche, pour TiC H7, le coefficient de friction augmente continuellement avec l'épaisseur. Ici encore, ces deux tendances ne peuvent s'expliquer par les propriétés matériaux étudiées (cristallinité, morphologie, angle de contact et rugosité). Pour TiC H7, l'évolution du coefficient de friction suit l'évolution de l'épaisseur et de la cristallinité.

LWC (%vol)	0	4,7	6,1	13,3
TiC H4	0,228 ± 0,024	0,2304 ± 0,0056	0,2405 ± 0,0052	0,244 ± 0,018
TiC H7	0,194 ± 0,021	0,1673 ± 0,0075	0,1748 ± 0,0052	0,1844 ± 0,024

Tableau 4.15 – Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu des différents dépôts de TiC dans les différentes conditions de neige

LWC (%vol)	0	6,1	13,3
TiC H4 - 35 nm	0,170 ± 0,017	0,1912 ± 0,0092	0,206 ± 0,019
TiC H4 - 55 nm	0,134 ± 0,035	0,1750 ± 0,0060	0,1881 ± 0,0044
TiC H4 - 110 nm	0,189 ± 0,027	0,2372 ± 0,0071	0,252 ± 0,017
TiC H7 - 100 nm	0,197 ± 0,035	0,2281 ± 0,0056	0,263 ± 0,040
TiC H7 - 160 nm	0,247 ± 0,058	0,292 ± 0,011	0,320 ± 0,033
TiC H7 - 180 nm	0,283 ± 0,088	0,359 ± 0,019	0,370 ± 0,024

Tableau 4.16 – Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu des différents dépôts de TiC de plusieurs épaisseurs dans les différentes conditions de neige

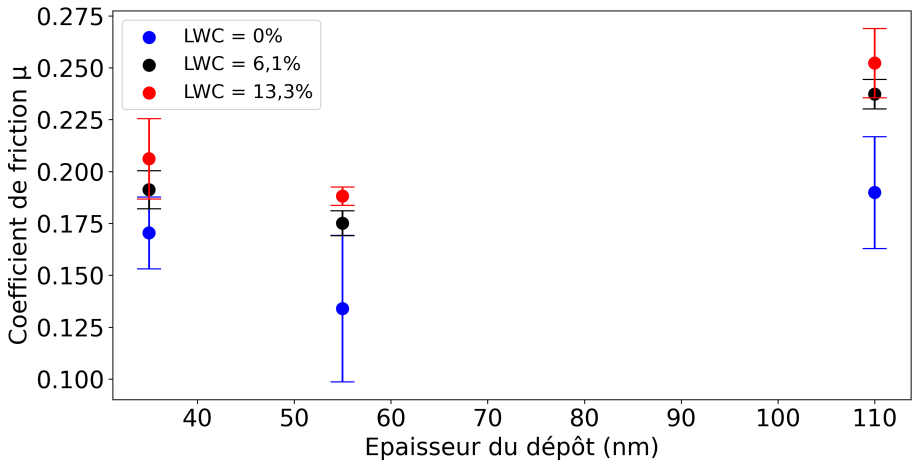


Figure 4.40 – Évolution du coefficient de friction dynamique du TiC H4 déposé sur coupon de ski structuré en fonction de l'épaisseur du dépôt

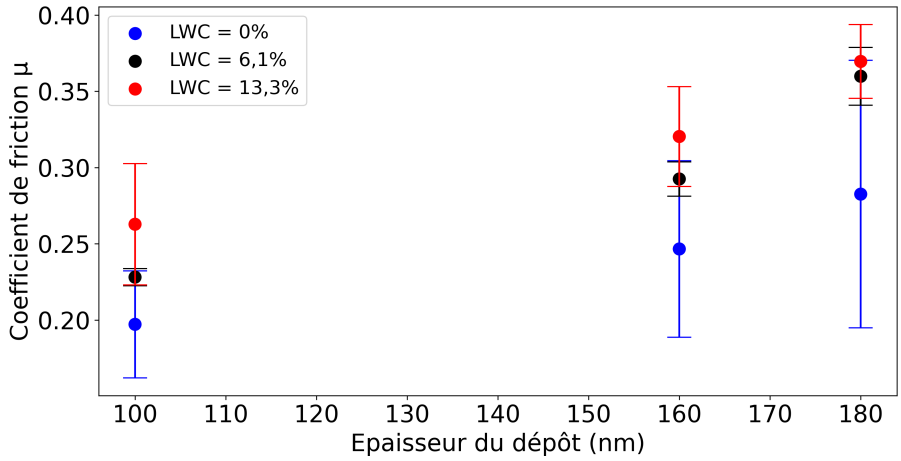


FIGURE 4.41 – Évolution du coefficient de friction dynamique du TiC H7 déposé sur coupon de ski structuré en fonction de l'épaisseur du dépôt

Sur UHMW PE, le dépôt TiC H7 présente un coefficient de friction similaire à celui du substrat nu, alors que celui du dépôt TiC H4 est largement supérieur. En revanche sur coupon de ski, les deux dépôts présentent des coefficients de friction largement supérieurs au substrat nu. En étudiant l'épaisseur du dépôt, les conclusions ne sont pas identiques pour les deux dépôts. Pour TiC H4, le dépôt de 55 nm présente le coefficient de friction minimal. En revanche, pour TiC H7, le coefficient de friction augmente continuellement avec l'épaisseur. Ces deux tendances ne peuvent pas s'expliquer par les propriétés matériaux étudiées (cristallinité, morphologie, angle de contact et rugosité), même si pour TiC H7, l'évolution du coefficient de friction suit celle de l'épaisseur et de la cristallinité.

4.4.4. Alumine

Deux dépôts issus des plans d'expériences d'Al_2O_3 ont été étudiés en friction sur neige afin de vérifier l'influence de la mouillabilité sur le coefficient de friction sur neige :

- Al_2O_3 H1 : dépôt hydrophobe (θ=120°) ;
- Al_2O_3 H2 : dépôt hydrophile (θ=25°).

Il a également été mesuré le coefficient de friction sur neige d'un échantillon d'alumine réalisée par ALD. Ces résultats sont présentés en annexe C.

Les coefficients de friction des dépôts H1 et H2 des plans d'expériences d'Al_2O_3 déposé sur UHMW PE brut sont donnés pour les différentes conditions de neige dans le Tableau 4.17. Les deux dépôts présentes des coefficient de friction sur neige assez similaires.

LWC (%vol)	0	4,7	6,1	13,3
Al_2O_3 H1	0,185 ± 0,030	0,214 ± 0,013	0,249 ± 0,024	0,32 ± 0,17
Al_2O_3 H2	0,214 ± 0,031	0,2056 ± 0,0002	0,2100 ± 0,0051	0,2614 ± 0,0052

TABLEAU 4.17 – Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu des différents dépôts d'Al_2O_3 dans les différentes conditions de neige

Les deux dépôts d'alumine présentent des coefficients de friction assez similaires malgré leur comportement opposé au contact de l'eau. Le dépôt Al_2O_3 H1 est hydrophobe et présente un coefficient de friction en neige mouillée supérieure au dépôt Al_2O_3 H2 hydrophile.

4.4.5. TiNC

A l'issue du Chapitre 3, le seul dépôt cristallin de TiNC (le dépôt n°2) a été choisi pour être étudié en friction sur neige. Des essais de friction sur neige ont été menés et l'influence de l'épaisseur du dépôt a également été étudiée : 3 épaisseurs ont été réalisées (Tableau 4.42). La Figure 4.42 montre une évolution linéaire de l'épaisseur en fonction de la durée du dépôt.

Durée du dépôt (min)	Épaisseur (nm) sur Si
30	30
60	50
120	110

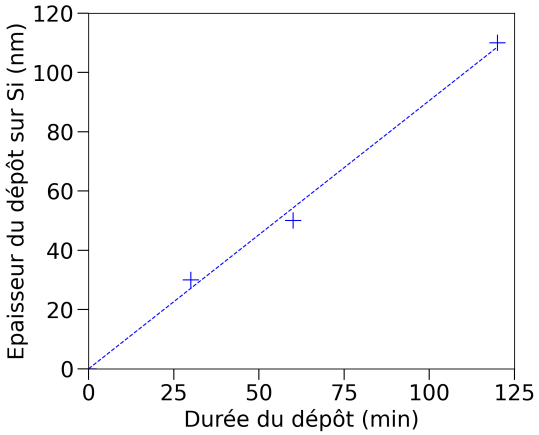


FIGURE 4.42 – Épaisseurs des dépôts de TiNC 2 mesurées par section transverse en MEB sur Si(100) en fonction de la durée du dépôt

4.4.5.1. Propriétés des dépôts de différentes épaisseurs

Cristallinité

Les dépôts de trois épaisseurs différentes sont amorphes (Figure 4.43). Il apparaît, pour le dépôt de 50 nm, le pic {111} de très faible intensité, signe d'une cristallinité peu importante.

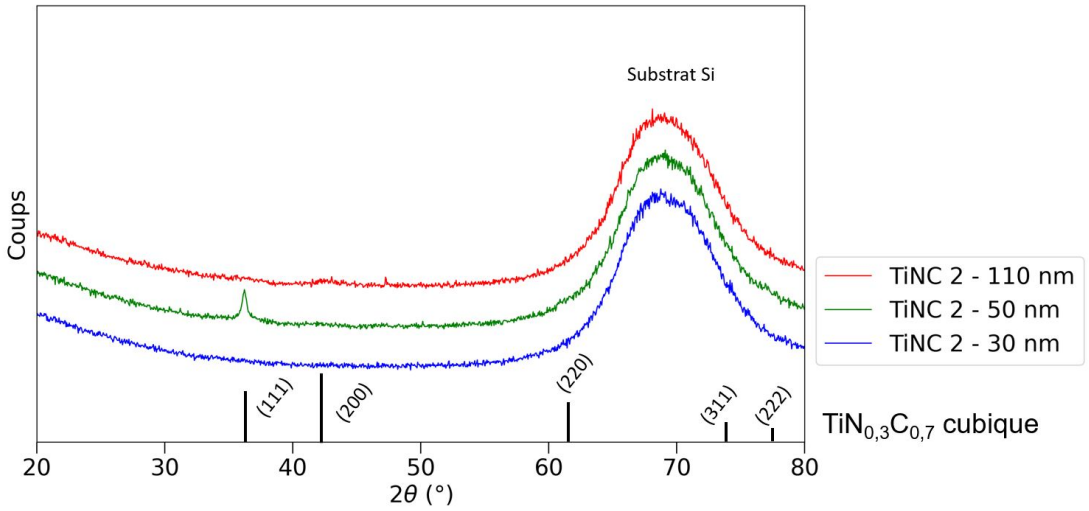


FIGURE 4.43 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiNC 2 de différentes épaisseurs sur Si(100). Attribution des pics par une phase $TiN_{0,3}C_{0,7}$ cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,297 Å (ICDD : 00-042-1489)

Propriétés physico-chimiques de surface

L'angle de contact et la rugosité des dépôts des différentes épaisseurs ont été mesurées. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.18.

Épaisseur (nm) sur Si	Angle de contact (°) sur UHMW PE	Sa (μm) sur ski structuré
30	100,5 ± 8,5	4,28
50	102,3 ± 4,3	3,81
110	99,5 ± 8,4	4,48

TABLEAU 4.18 – Angle de contact et rugosité des dépôts de TiNC 2 de différentes épaisseurs

4.4.5.2. Friction sur neige

Les coefficients de friction du dépôt de TiNC 2 sur UHMW PE brut et sur coupon de ski structuré sont respectivement donnés dans les Tableaux 4.19 et 4.20. Le coefficient de friction du dépôt sur UHMW PE est assez proche de celui du substrat nu (sauf sur neige sèche). Sur coupon de ski, il est largement supérieur que celui du substrat nu. Le coefficient de friction augmente de façon monotone avec l'épaisseur du dépôt (Figure 4.44) et cela ne peut être relié avec aucune propriétés matériaux étudiées (cristallinité, morphologie, angle de contact et rugosité).

LWC (%vol)	0	4,7	6,1	13,3
TiNC 2 - 50 nm	0,1524 ± 0,0070	0,1672 ± 0,0094	0,1717 ± 0,0068	0,1805 ± 0,0068

TABLEAU 4.19 – Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu de TiNC 2 dans les différentes conditions de neige

LWC (%vol)	0	6,1	13,3
TiNC 2 - 30 nm	0,163 ± 0,073	0,2088 ± 0,0036	0,228 ± 0,011
TiNC 2 - 50 nm	0,229 ± 0,019	0,2510 ± 0,0058	0,275 ± 0,040
TiNC 2 - 110 nm	0,249 ± 0,012	0,303 ± 0,0071	0,324 ± 0,022

TABLEAU 4.20 – Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu de différentes épaisseurs de TiNC 2 dans les différentes conditions de neige

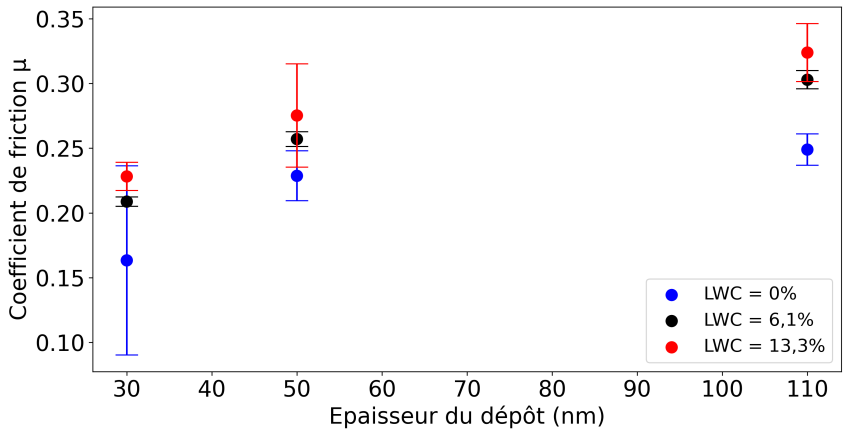


FIGURE 4.44 – Évolution du coefficient de friction dynamique du TiNC déposé sur coupon de ski structuré en fonction de l'épaisseur du dépôt

Sur UHMW PE, le dépôt TiNC 2 présente un coefficient de friction similaire à celui du substrat nu, alors que sur coupon de ski, il est largement supérieur au substrat nu. En étudiant l'épaisseur du dépôt, le coefficient de friction augmente continuellement avec l'épaisseur.

4.4.6. Multicouches

Pour rappel, deux architectures multicouches Ti/TiN ont été réalisées et sélectionnées à l'issue du Chapitre 3 :

- Bicouche Ti/TiN : 5 min de dépôt de Ti puis 90 min de dépôt TiN (dans les conditions de TiN H8) conduisant à un dépôt de 220 nm sur UHMW PE ;
- Multicouche $(Ti/TiN)_3$: trois empilements de 5 min de dépôt de Ti puis 30 min de dépôt TiN (dans les conditions de TiN H8) conduisant à un dépôt de 240 nm sur UHMW PE ;

Les coefficients de friction des dépôts multicouches sur UHMW PE brut et sur coupon de ski structuré sont donnés pour les différentes conditions de neige dans les Tableaux 4.21 et 4.22. Leurs coefficients de friction sont similaires et largement inférieurs à ceux de la plaque d'UHMW PE brut. En comparant aux résultats des monocouches de TiN, ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation de la dureté et/ou la diminution de la conductivité thermique grâce aux multicouches [19-23]. En effet, grâce à l'alternance de couches, le nombre d'interfaces augmente et ainsi la résistance à la rupture augmente et la conductivité thermique diminue [19, 21, 22, 24-26]. Cependant, les dépôts sur coupon de ski présentent des coefficients de friction largement supérieurs aux coupons de ski non-revêtus. ces deux comportements peuvent s'expliquer par la différence entre les deux dépôts, observée sur notamment sur la cristallinité et la morphologie mais qui peut s'étendre à d'autres propriétés.

LWC (%vol)	0	4,7	6,1	13,3
Ti/TiN	0,117 ± 0,014	0,1212 ± 0,0066	0,1173 ± 0,0075	0,1132 ± 0,0023
$(Ti/TiN)_3$	0,1146 ± 0,0035	0,1266 ± 0,0046	0,1309 ± 0,0007	0,1365 ± 0,011

Tableau 4.21 – Coefficient de friction dynamique de l'UHMW PE (brut) revêtu des multicouches dans les différentes conditions de neige

LWC (%vol)	0	6,1	13,3
Ti/TiN	0,183 ± 0,012	0,2092 ± 0,0077	0,240 ± 0,042
$(Ti/TiN)_3$	0,184 ± 0,019	0,2130 ± 0,0073	0,241 ± 0,040

Tableau 4.22 – Coefficient de friction dynamique du coupon de ski (structuré) revêtu de différentes épaisseurs des multicouches dans les différentes conditions de neige

Les deux dépôts multicouches déposés sur les plaques d'UHMW PE présentent des coefficients de friction largement inférieurs aux substrats bruts. La raison de cette amélioration du coefficient de friction peut être l'augmentation de la dureté et/ou la diminution de la conductivité thermique grâce aux multicouches. Cette diminution, de 20 à 30 % par rapport substrat nu, est du même ordre de grandeur que la différence entre un coupon de ski farté et non farté. Ces dépôts multicouches sont donc très prometteurs pour l'application. En revanche, déposés sur des coupons de ski, les dépôts présentent un coefficient de friction largement supérieur aux substrats non-revêtus, probablement en raison de la différence de propriétés entre ces dépôts.

4.5. Discussion

Onze dépôts réalisés sur deux substrats différents (plaque de UHMW PE et coupon de ski) et de deux échelles de rugosité différentes (« lisse » et structuré), ont été étudiés en friction sur neige. Les Figures 4.45 et 4.46 présentent l'ensemble des résultats de friction sur neige sur les plaques d'UHMW PE et sur les coupons de ski.

Les dépôts sur UHMW PE montrent des coefficients de friction compris entre 0,11 et 0,33, l'UHMW PE brut nu ayant un coefficient de friction de 0,16. Tous les dépôts d'AlN et d'Al_2O_3, ainsi que TiN H8 et TiC H4 présentent des coefficients de friction très élevés, largement supérieurs à celui du substrat nu. Les dépôts TiC H7 et TiNC ont des coefficients de friction similaires à ceux de l'UHMW PE. Enfin, les multicouches à base de titane et de nitrure de titane conduisent à des coefficients de friction inférieurs de 20 à 30 % par rapport au substrat nu. Cette différence est du même ordre de grandeur que la différence entre un coupon de ski farté et non farté. Ces dépôts multicouches sont donc très prometteurs pour l'application. Il n'existe pas, à notre connaissance dans la littérature, des matériaux inorganiques permettant de diminuer la friction d'une manière aussi considérable.

Afin de comparer ces résultats au fart fluoré, qui est le produit le plus performant en neige humide, les dépôts ont été élaborés sur coupon de ski. Les conclusions apportées sur les plaques d'UHMW PE ne sont pas identiques sur les coupons de ski. Dans ce cas, il n'apparaît aucun dépôt avec un coefficient de friction plus faible que le ski farté et même que le ski nu. Les deux dépôts d'AlN présentent encore des coefficients de friction largement supérieurs aux autres. Mais tous les autres dépôts ont un comportement similaire en friction avec des coefficients de friction entre 0,17 et 0,27. Seul le TiN présente un coefficient de friction relativement faible, mais qui mène à une augmentation de 35 à 45 % par rapport au ski farté. Cette différence de comportement entre les dépôts sur UHMW PE et sur coupon de ski pourrait s'expliquer par le fait que le coupon de ski modifie l'atmosphère du réacteur pendant le dépôt, ce qui mène à un dépôt différent sur le coupon de ski.

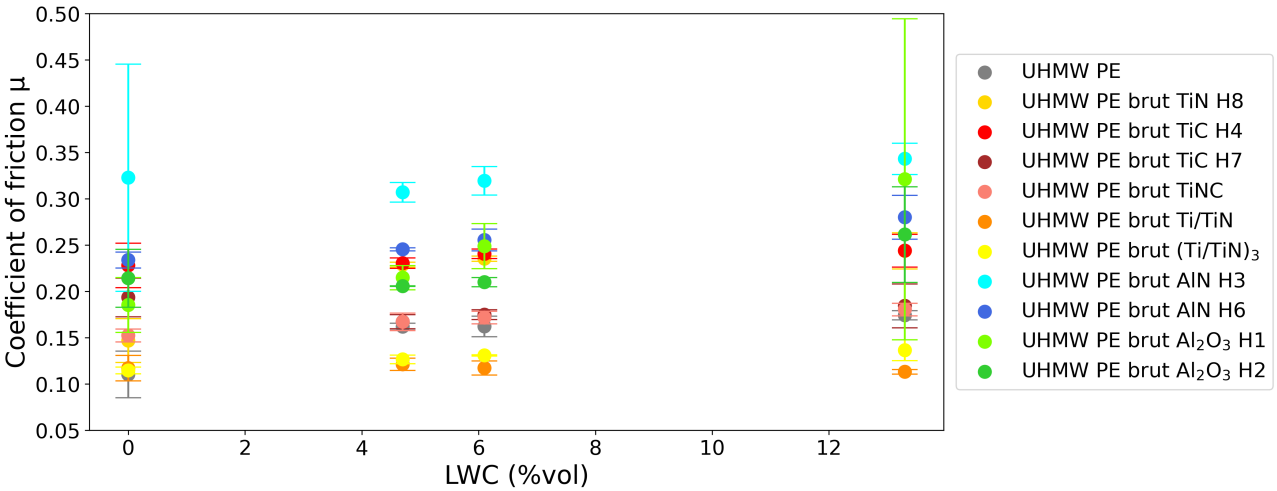


FIGURE 4.45 – Évolution des coefficients de friction dynamique en fonction de la LWC de la neige pour tous les dépôts sur UHMW PE brut

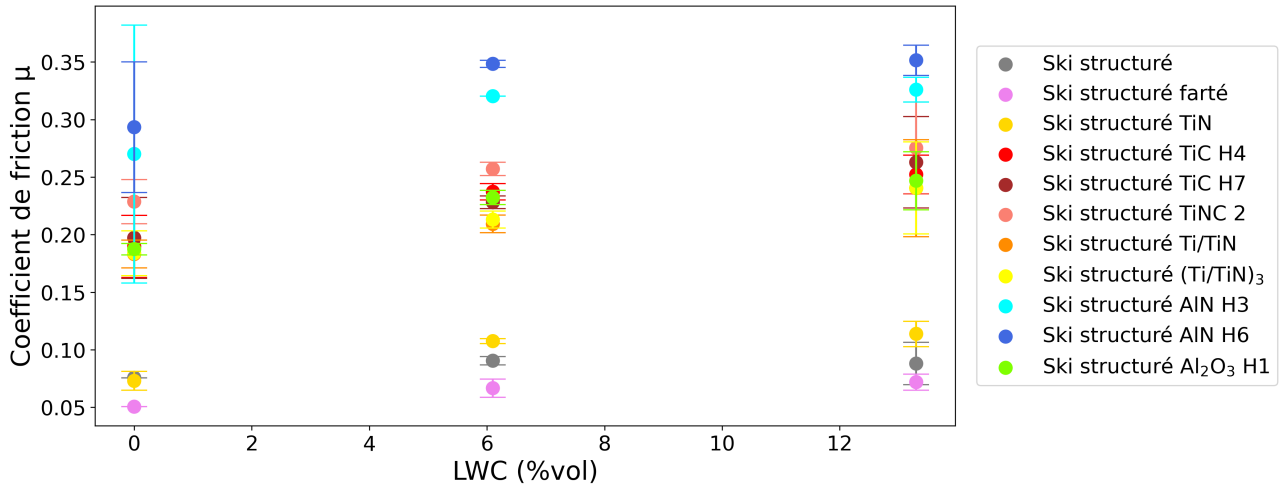


FIGURE 4.46 – Évolution des coefficients de friction dynamique en fonction de la LWC de la neige pour tous les dépôts sur coupon de ski structuré

4.5.1. Influence des coupons de ski sur le dépôt

Afin d'expliquer les différences entre les conclusions des essais de friction sur les substrats d'UHMW PE et les coupons de ski, des mesures en DRX (réalisées sur substrat silicium, placé à côté lors de l'élaboration) et des observations MEB (sur UHMW PE et coupon de ski) ont été menées. Ces mesures ont été réalisées pour tous les revêtements, mais par esprit de synthèse, seuls les résultats seront présentés uniquement sur les dépôts de carbure de titane dont un dépôt est polycristallin et le second a une orientation préférentielle.

Les dépôts sur des coupons de ski ont été élaborés séparément des dépôts sur UHMW PE (voir en sous-section 4.2.2), mais un morceau de silicium est systématiquement placé à côté. Les conditions de dépôt sont parfaitement identiques mais ils n'ont pas été placés simultanément dans le réacteur. Les Figures 4.47 et 4.48 représentent les diffractogrammes des dépôts sur silicium en l'absence ou en présence d'un coupon de ski dans le réacteur.

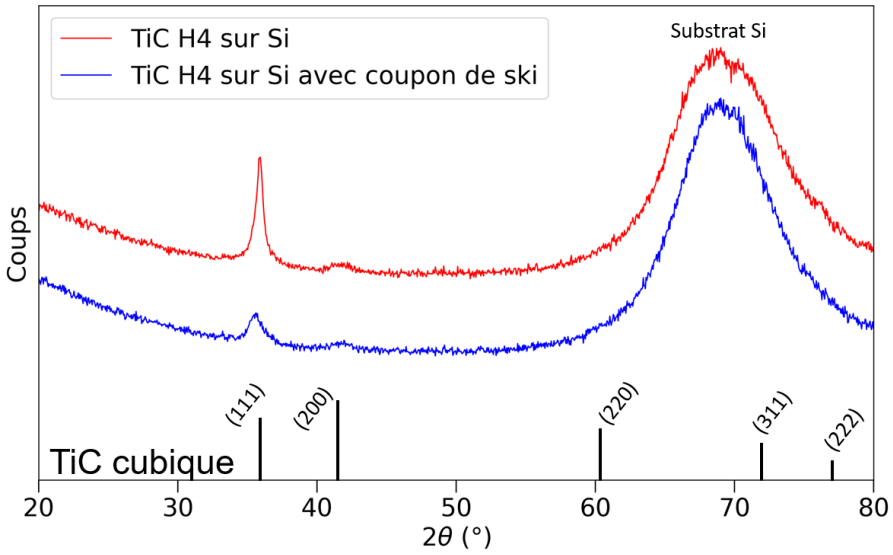


FIGURE 4.47 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiC H4 sur Si(100) avec et sans un coupon de ski dans le réacteur lors du dépôt. Attribution des pics par une phase $TiN_{0,3}C_{0,7}$ cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,297 Å (ICDD : 00-042-1489)

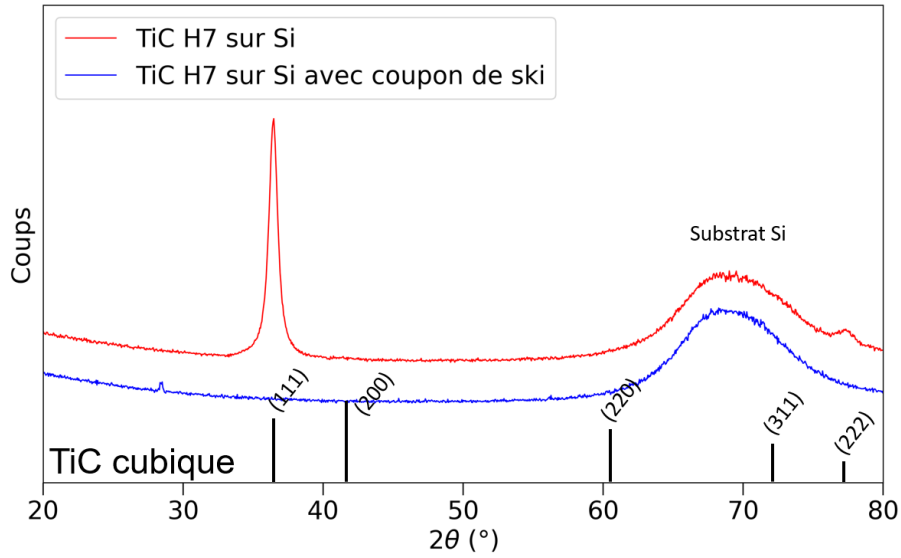
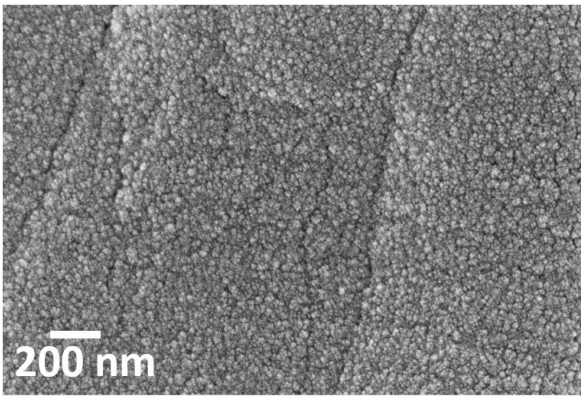


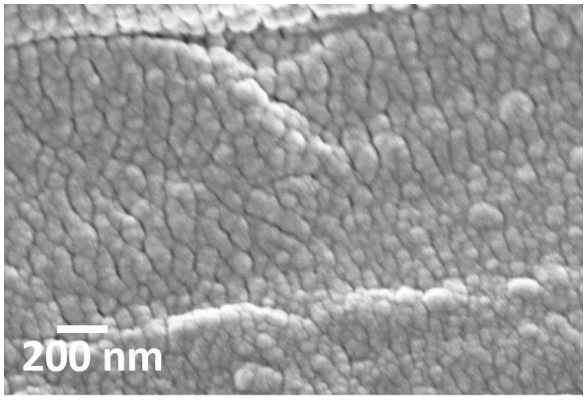
FIGURE 4.48 – Diffractogrammes de DRX en géométrie $\theta/2\theta$ du dépôt TiC H7 sur Si(100) avec et sans un coupon de ski dans le réacteur lors du dépôt. Attribution des pics par une phase $TiN_{0,3}C_{0,7}$ cubique syn Fm-3m (225) avec a=4,297 Å (ICDD : 00-042-1489)

Les dépôts avec le coupon de ski sont systématiquement moins cristallins que ceux sans, avec des pics cristallins moins intenses et plus larges, voire l'absence de pics (TiC H7). La cristallinité des dépôts est donc modifiée en présence du coupon de ski, et ce sur un substrat (silicium) placé à côté du coupon de ski.

Les images MEB confirment également un changement de morphologie sur coupon de ski et sur UHMW PE. La Figure 4.49 montre des grains plus gros sur le coupon de ski dans le cas du TiC H4. Le dépôt TiC H7 (Figure 4.50) présente une structure plus fine sur coupon de ski. Par conséquent, la présence du coupon de ski dans le réacteur semble modifier l'atmosphère de la chambre et modifier la composition et donc les propriétés du dépôt.

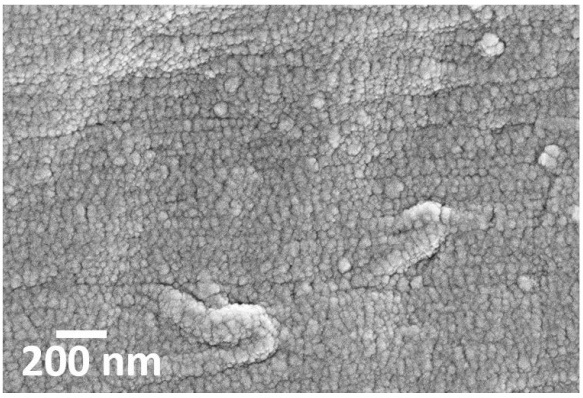


(a) TiC H4 sur UHMW PE

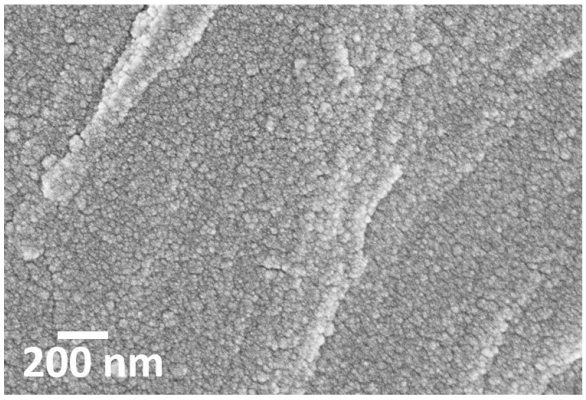


(b) TiC H4 sur un coupon de ski

FIGURE 4.49 – Images MEB de la surface des dépôts de TiC H4 sur UHMW PE et coupon de ski



(a) TiC H7 sur UHMW PE



(b) TiC H7 sur coupon de ski

FIGURE 4.50 – Images MEB de la surface des dépôts de TiC H7 sur UHMW PE et coupon de ski

4.5.2. Influence de la mouillabilité sur la friction

La mouillabilité (hydrophobie) de la surface est une propriété généralement évoquée afin de favoriser la glisse des skis [16, 27]. Les valeurs des angles de contact et des coefficients de friction des différents dépôts sont présentées dans le Tableau 4.23.

Le coefficient de Pearson, qui est un outils statistique, est utilisé pour attester de la corrélation entre des jeux de données. Pour rappel, le coefficient de Pearson r est défini par :

$$r = \frac{\sum(x_i - \overline{x})(y_i - \overline{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \overline{x})^2 \sum(y_i - \overline{y})^2}} \tag{4.4}$$

Avec x et y les variables d'un échantillon et $\overline{x}$ et $\overline{y}$ leurs moyennes respectives. Cette valeur est comprise entre -1 et +1 : -1 reflétant une corrélation négative, +1 une corrélation positive et 0 l'absence de corrélation.

Le coefficient de Pearson entre le coefficient de friction et l'angle de contact est de -0,051. Cette valeur témoigne de l'absence de corrélation entre ces deux variables. Au sein d'un échantillon de même nature, lorsque l'effet de l'épaisseur a été étudié (TiN, TiC, TiNC), aucune corrélation ne semble apparaître non plus.

Dépôts	Coefficient de friction sur neige (sur UHMW PE, LWC = 13,3 %vol)	Angle de contact (°)
Ti/TiN	0,113 ± 0,0023	112,3 ± 5,7
$(Ti/TiN)_3$	0,1365 ± 0,011	98,9 ± 4,7
UHMW PE	0,1742 ± 0,0050	88,9 ± 2,7
TiNC 2 - 50 nm	0,1805 ± 0,0068	90,1 ± 4,2
TiC H7 - 100 nm	0,1844 ± 0,024	95,5 ± 7,1
TiN H8 - 130 nm	0,244 ± 0,020	91,8 ± 9,8
TiC H4 - 110 nm	0,244 ± 0,018	93,9 ± 6,7
Al_2O_3 H2	0,261 ± 0,0052	24,7 ± 2,3
AlN H6	0,280 ± 0,024	96,2 ± 3,9
Al_2O_3 H1	0,32 ± 0,17	120,3 ± 2,7
AlN H3	0,343 ± 0,017	105,2 ± 3,9
Coefficient de Pearson : -0,051		

TABLEAU 4.23 – Coefficients de friction et angles de contact des différents dépôts

4.5.3. Influence de la rugosité sur la friction

Une seconde propriété généralement évoquée dans la glisse des skis est la rugosité [28]. Les valeurs de rugosité arithmétique et les coefficients de friction des différents dépôts sont présentés dans le Tableau 4.24. Le coefficient de Pearson entre ces deux variables est de -0,69 (avec une *p-value* de 0,028), témoignant d'une anti-corrélation significative entre ces deux variables.

Dépôts	Coefficient de friction sur neige (sur UHMW PE, LWC = 13,3 %vol)	S_a sur UHMW PE (μm)
Ti/TiN	0,113 $\pm$ 0,0023	1,17
$(Ti/TiN)_3$	0,1365 $\pm$ 0,011	1,05
UHMW PE	0,1742 $\pm$ 0,0050	1,19
TiNC 2 - 50 nm	0,1805 $\pm$ 0,0068	0,93
TiC H7 - 100 nm	0,1844 $\pm$ 0,024	0,93
TiN H8 - 130 nm	0,244 $\pm$ 0,020	1,24
TiC H4 - 110 nm	0,244 $\pm$ 0,018	1,15
Al_2O_3 H2	0,261 $\pm$ 0,0052	1,41
AlN H6	0,280 $\pm$ 0,024	1,18
Al_2O_3 H1	0,32 $\pm$ 0,17	1,73
AlN H3	0,343 $\pm$ 0,017	1,35
Coefficient de Pearson : -0,69		

Tableau 4.24 – Coefficients de friction et rugosité arithmétique S_a des différents dépôts

4.5.4. Influence des propriétés mécaniques des dépôts : essais de rayure (scratch test)

Des essais de rayure ont été menés sur les différents dépôts élaborés sur saphir. Pour cela, dix rayures ont été réalisées avec une charge maximale de 10 N (voir détails et protocole en annexe A, section A.8). Pour chacun des dépôts, une image panoramique de la rayure qui a conduit à la rupture du film ainsi qu'un grossissement sur la zone de rupture est présentée. Lors d'un essai de rayure, le coefficient de friction entre le revêtement et l'indenteur en diamant est également mesuré.

Les comportements en rayure des dépôts à base de TiN (TiN H8 et multicouches) sont assez similaires. Les images panoramiques sont montrées en Figures 4.54, 4.55 et 4.56. Une image de la rupture est montrée en Figure 4.51, pour TiN H8 par exemple. La déformation est plastique avant la rupture et le revêtement semble protecteur car les stries après la rupture semblent provenir du saphir. Pour TiN H8, la force appliquée jusqu'à 10 N n'a pas toujours abouti à la rupture du film : seules 5 sur les 10 rayures ont fissuré, trois entre 3,5 et 4 N et deux à 7 N. La rupture a été observée sur toutes les rayures pour Ti/TiN à une force allant de 3,6 à 9,5 N et sur 7/10 d'entre elles pour $(Ti/TiN)_3$.

Les dépôts de TiC (H4 et H7) et de TiNC présentent également des similarités lors d'essais de rayure. Les microscopies panoramiques sont visibles en Figures 4.57, 4.58 et 4.59. Un exemple d'image à la rupture est montré en Figure 4.52 pour le TiC H4. Des stries parallèles à la rayure apparaissent dès le début de la rayure, témoignant d'une déformation plastique importante. Cela s'observe notamment sur le dépôt TiC H4. Dans les deux cas, la rupture du film a été observée à une charge inférieure à 10 N. Le dépôt TiC H4 a cassé à 2,50 $\pm$ 0,90 N. Pour le dépôt TiC H7, la rupture a lieu à 7,90 $\pm$ 0,45 N. Pour TiNC, toutes les rayures ont conduit à la rupture du film à une force normale moyenne de 3,5 $\pm$ 1,7 N.

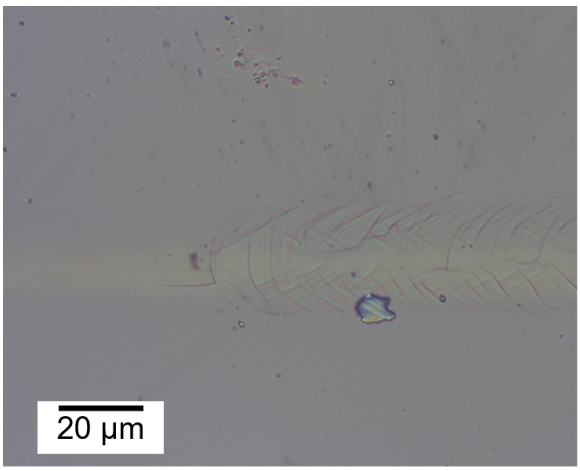


FIGURE 4.51 – Image en microscopie optique à la rupture (F=7 N) lors d'un essai de rayure sur TiN H8 - 130 nm déposé sur saphir

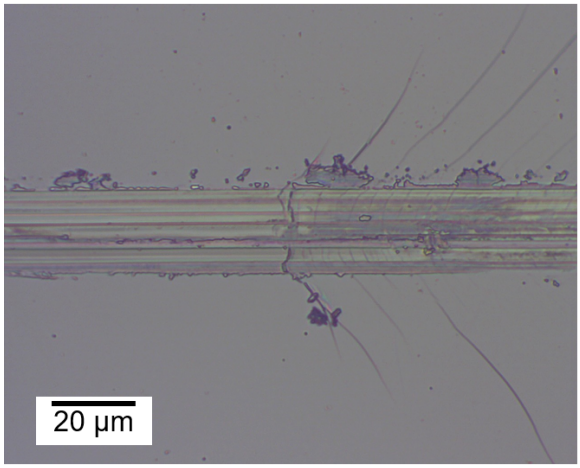
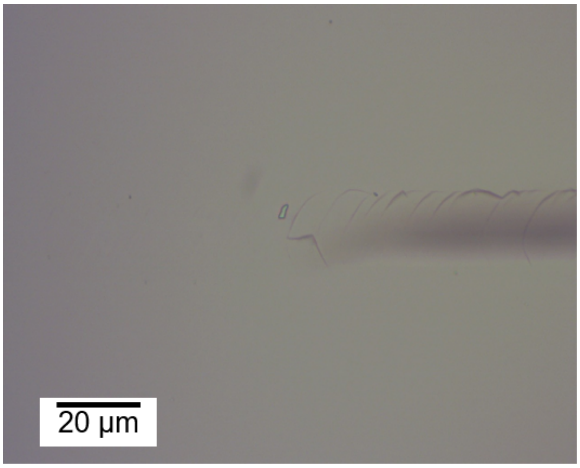
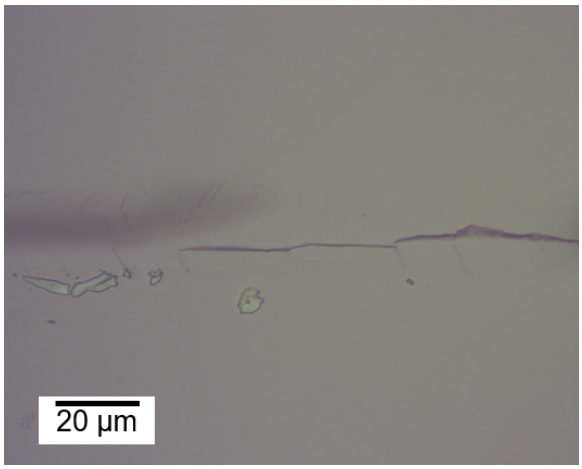


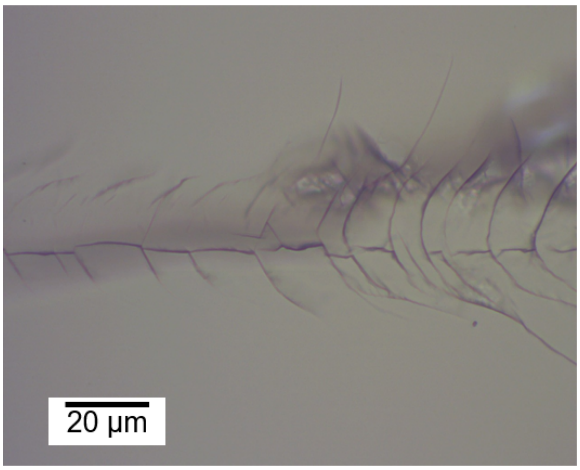
FIGURE 4.52 – Image en microscopie optique à la rupture (F=2,2 N) lors d'un essai de rayure sur TiC H4 - 110 nm déposé sur saphir



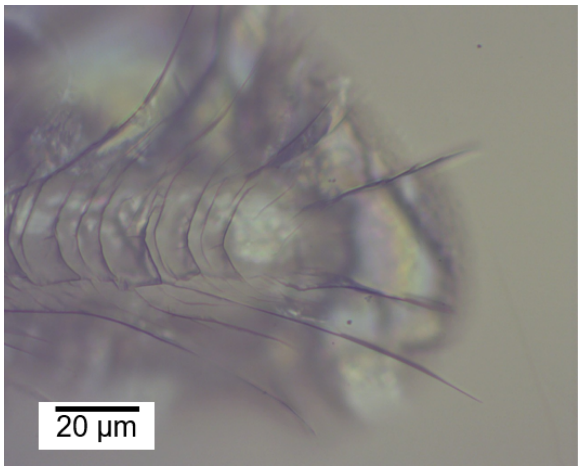
(a) Rupture : premières fissures (F=3,5 N)



(b) Rupture : fissure horizontale (F=3,8 N)



(c) Rupture : grandes fissures (F=4,5 N)



(d) Fin de la rayure (F=10 N)

FIGURE 4.53 – Images en microscopie optique lors d'un essai de rayure sur Al_2O_3 H1 déposé sur saphir

Lors des rayures des dépôts d'AlN (H3) et d'Al_2O_3 (H1 et H2), la déformation est élastique avant la rupture, puis ensuite beaucoup de débris sont arrachés. Les microscopies panoramiques sont visibles en Figures 4.60 pour AlN H3 et 4.61 pour Al_2O_3 H2. Pour AlN H3, la charge de 10 N a conduit à la rupture de 8 rayures sur 10, située au-dessus de 7,5 N. Pour les deux dépôts d'Al_2O_3, chaque rayure a systématiquement conduit à la rupture du film à des charges allant de 2,3 à 7,3 N pour H1 et de 6,7 $\pm$ 2,3 N pour H2. Lorsque la rupture a lieu assez tôt (<5 N soit 5/10 rayures), trois mécanismes de rupture apparaissent. Le premier consiste en des petites rayures dans la trace de l'indent (Figure 4.53a). Il apparaît ensuite une fissure horizontale entre 0,3 et 0,5 N plus tard (Figure 4.53b). Enfin, des fissures beaucoup plus larges apparaissent à la surface (Figure 4.53c) et ce phénomène s'amplifie en profondeur jusqu'à la fin de la rayure (Figure 4.53d).

Les coefficients de friction obtenus sur neige et avec une pointe en diamant lors des essais de rayures sont présentés dans le Tableau 4.25. Le coefficient de Pearson est de -0,15, témoignant de l'absence de corrélation entre ces deux variables. Les dépôts de multicouches (friction sur neige la plus faible) présentent les coefficients de friction parmi les plus faibles mais tout comme le dépôt TiN H8. Ces revêtements sont aussi les plus protecteurs avec une force à la rupture assez élevée et la présence d'une déformation plastique pendant la rayure, au contraire des dépôts de TiC et TiNC.

Dépôts	Coefficient de friction sur neige (sur UHMW PE, LWC = 13,3 %vol)	Coefficient de friction (scratch test)
Ti/TiN - 130 nm	0,113 $\pm$ 0,0023	0,037 $\pm$ 0,003
$(Ti/TiN)_3$ - 160 nm	0,1365 $\pm$ 0,011	0,043 $\pm$ 0,002
TiNC 2 - 50 nm	0,1805 $\pm$ 0,0068	0,169 $\pm$ 0,003
TiC H7 - 100 nm	0,1844 $\pm$ 0,024	0,143 $\pm$ 0,019
TiN H8 - 130 nm	0,244 $\pm$ 0,020	0,040 $\pm$ 0,005
TiC H4 - 110 nm	0,244 $\pm$ 0,018	0,054 $\pm$ 0,019
Al_2O_3 H2 - 70 nm	0,261 $\pm$ 0,0052	0,052 $\pm$ 0,003
Al_2O_3 H1 - 60 nm	0,32 $\pm$ 0,17	0,066 $\pm$ 0,016
AlN H3 - 160 nm	0,343 $\pm$ 0,017	0,058 $\pm$ 0,002
Coefficient de Pearson : -0,15		

Tableau 4.25 – Coefficients de friction mesurés sur neige et lors d'une rayure des différents dépôts

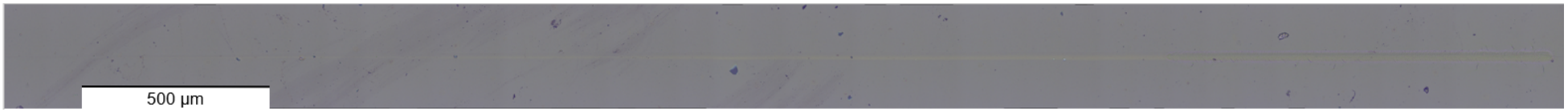


FIGURE 4.54 – Image en microscopie optique d'une rayure sur TiN H8 - 130 nm déposé sur saphir



FIGURE 4.55 – Image en microscopie optique d'une rayure sur Ti/TiN déposé sur saphir

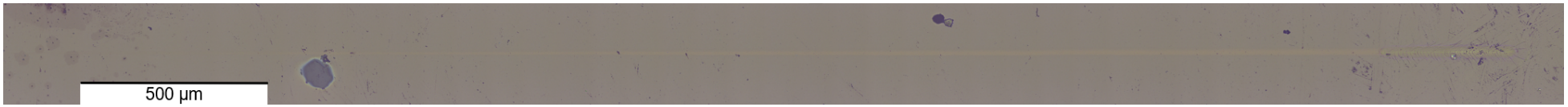


FIGURE 4.56 – Image en microscopie optique d'une rayure sur $(Ti/TiN)_3$ déposé sur saphir

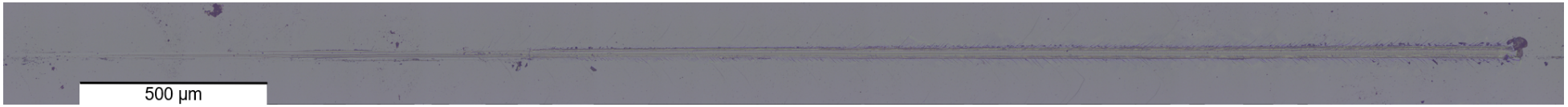


FIGURE 4.57 – Image en microscopie optique d'une rayure sur TiC H4 - 110 nm déposé sur saphir

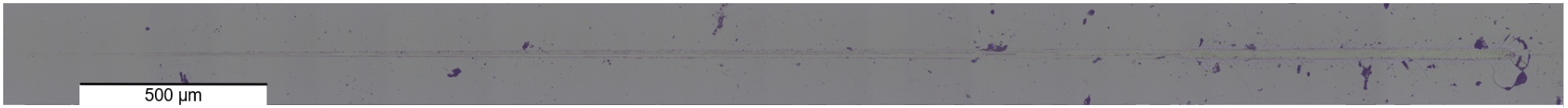


FIGURE 4.58 – Image en microscopie optique d'une rayure sur TiC H7 - 100 nm déposé sur saphir

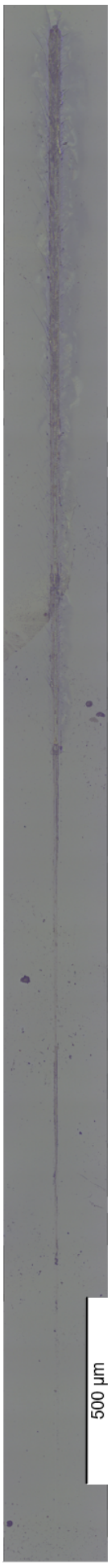


FIGURE 4.59 – Image en microscopie optique d'une rayure sur TiNC 2 - 50 nm déposé sur saphir

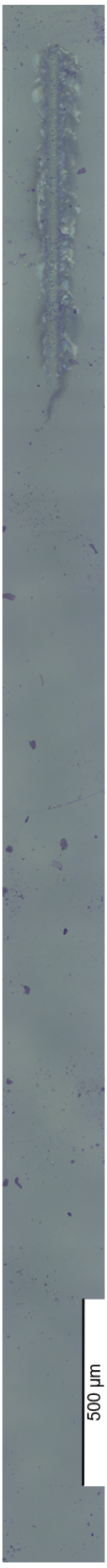


FIGURE 4.60 – Image en microscopie optique d'une rayure sur AlN H3 déposé sur saphir



FIGURE 4.61 – Image en microscopie optique d'une rayure sur Al_2O_3 H2 déposé sur saphir

De nombreuses caractérisations ont été réalisées sur les différents dépôts afin d'essayer de corréler les propriétés de glisse à une propriété matériau. Les résultats des différentes mesures sont présentés dans le Tableau 4.26, ordonné dans l'ordre du meilleur au moins bon matériau en terme de coefficient de friction. La friction ne semble être ni majoritairement contrôlée par la mouillabilité, la cristallinité, la morphologie ou les propriétés mécaniques du dépôt. Le coefficient de friction sur neige semble seulement corrélé à la rugosité.
Enfin, les conclusions tirées des dépôts sur UHMW PE et sur coupon de ski ne sont pas identiques en raison de dépôts aux propriétés différentes sur ces deux dépôts, malgré des conditions expérimentales identiques. La présence d'un coupon de ski semble modifier l'atmosphère de la chambre de dépôt. Si ce procédé de traitement des skis vise à être mis en vigueur, une attention particulière devra être portée au changement de substrat.

Dépôts	Coefficient de friction sur neige (sur UHMW PE, LWC = 13,3 %vol)	Coefficient de friction (scratch test)	Composition, Morphologie	Angle de contact (°)	S_a (μm)
Ti/TiN	0,113 ± 0,0023	0,037 ± 0,003	Pyramide	112,3 ± 5,7	1,17
$(Ti/TiN)_3$	0,1365 ± 0,011	0,043 ± 0,002	Pyramide	98,9 ± 4,7	1,05
UHMW PE	0,1742 ± 0,0050			88,9 ± 2,7	1,19
TiNC	0,1805 ± 0,0068	0,169 ± 0,003	Cristallin	90,1 ± 4,2	0,93
TiC H7	0,1844 ± 0,024	0,143 ± 0,019	TiC (111)	95,5 ± 7,1	0,93
TiN H8	0,244 ± 0,020	0,040 ± 0,005	TiN (111) Pyramide	91,8 ± 9,8	1,24
TiC H4	0,244 ± 0,018	0,054 ± 0,019	TiC polycristallin	93,9 ± 6,7	1,15
Al_2O_3 H2	0,2614 ± 0,0052	0,052 ± 0,003	Amorphe	24,7 ± 2,3	1,41
AlN H6	0,280 ± 0,024		AlN cristallin	96,2 ± 3,9	1,18
Al_2O_3 H1	0,32 ± 0,17	0,066 ± 0,016	Amorphe	120,3 ± 2,7	1,73
AlN H3	0,343 ± 0,017	0,058 ± 0,002	Al_2OC	105,2 ± 3,9	1,35
AlN H4			Al métallique Poreux	104,5 ± 5,3	3,52

TABLEAU 4.26 – Résultats des caractérisations des différents dépôts

Ce qu'il faut retenir

Après le rappel de quelques notions de mesure en tribologie, quelques systèmes de mesure du coefficient de friction notamment sur neige ont été décrits. Très peu d'équipements existent et ont tous été développés par les laboratoires qui travaillent sur des thématiques en lien avec la glisse (Suisse, Autriche, Finlande, Norvège, Suède, Japon). Pour l'étude des revêtements élaborés par pulvérisation, une collaboration avec le laboratoire WSL-SLF (Davos, Suisse) a été développée. Il dispose d'un tribomètre linéaire qui permet de travailler avec de petits échantillons. Le principe est le suivant : le morceau de ski est fixé sur un rail se déplaçant horizontalement au-dessus d'un échantillon de neige, préparé selon un protocole très précis afin d'avoir une neige reproductible. La quantité d'eau liquide (LWC) a été ajustée en exposant l'échantillon aux infrarouges.
Les onze dépôts étudiés ont été élaborés sur UHMW PE et sur coupon de ski pour ces essais. Les coefficients de friction pour un même dépôt sur les deux substrats sont sensiblement différents, témoignant de l'impact de la présence du coupon de ski pendant le dépôt. Aucun des revêtements étudiés ne présente un coefficient de friction inférieur au ski farté, et même au ski nu. Seules les multicouches, sur UHMW PE, présentent un coefficient de friction inférieur au substrat nu, de l'ordre de 20 %, ce qui est considérable : à titre d'illustration cela correspond à l'amélioration entre un ski farté par rapport à un ski non farté.
Enfin, la friction ne semble être ni majoritairement contrôlée par la mouillabilité, la cristallinité, la morphologie ou les propriétés mécaniques du dépôt. Le coefficient de friction sur neige semble seulement corrélée à la rugosité. Les phénomènes qui régissent la friction sont généralement complexes, et en particulier dans le cas de la neige. D'autres études, notamment sur les propriétés thermiques de revêtements, sont en cours.

Références

[1] Francesco Braghin et al. *The Engineering Approach to Winter Sports*. Springer, 2016.

[2] Johannes Lutz et al. « Investigation of the impact of the fluorine-content of ski wax on the friction between ice and ski base using a novel tribometer ». In : *Tribology International* 187 (2023), p. 108705.

[3] Anne-Marie Kietzig, Savvas G Hatzikiriakos et Peter Englezos. « Physics of Ice Friction ». In : *Journal of Applied Physics* 107.8 (2010), p. 4.

[4] Matthias Scherge, Melissa Stoll et Michael Moseler. « On the influence of microtopography on the sliding performance of cross country skis ». In : *Frontiers in Mechanical Engineering* 7 (2021), p. 659995.

[5] Fabian Wolfsperger, Frédéric Meyer et Matthias Gilgien. « The snow-friction of freestyle skis and snowboards predicted from snow physical quantities ». In : *Frontiers in Mechanical Engineering* 7 (2021), p. 728722.

[6] Rick Budde et Adam Himes. « High-resolution friction measurements of cross-country ski bases on snow ». In : *Sports Engineering* 20.4 (2017), p. 299-311.

[7] D Buhl, M Fauve et H Rhyner. « The kinetic friction of polyethylen on snow : the influence of the snow temperature and the load ». In : *Cold Regions Science and Technology* 33.2-3 (2001), p. 133-140.

[8] Joakim Sandberg et al. « A novel free-gliding ski tribometer for quantification of ski–snow friction with high precision ». In : *Tribology Letters* 71.4 (2023), p. 111.

[9] S.C. Colbeck. « A review of the friction of snow skis ». In : *Journal of Sports Sciences* 12.3 (1994), p. 285-295.

[10] Mathieu Fauve, Lukas Bäurle et Hansueli Rhyner. « Laboratory device for measuring the friction between ski-base materials and ice or snow ». In : *The Engineering of Sport 6 : Volume 1 : Developments for Sports*. Springer, 2010, p. 251-256.

[11] L Bäurle et al. « Sliding friction of polyethylene on ice : tribometer measurements ». In : *Tribology Letters* 24 (2006), p. 77-84.

[12] Maiko Takeda et al. « Friction of the short model ski at low velocity ». In : *Journal of Physics : Conference Series*. T. 258. 1. IOP Publishing. 2010, p. 012007.

[13] M Hasler et al. « A novel ski–snow tribometer and its precision ». In : *Tribology letters* 63.3 (2016), p. 33.

[14] Teemu Lemmettylä et al. « The development and precision of a custom-made skitester ». In : *Frontiers in Mechanical Engineering* 7 (2021), p. 661947.

[15] Sondre Bergtun Auganæs, Audun Formo Buene et Alex Klein-Paste. « Laboratory testing of cross-country skis–Investigating tribometer precision on laboratory-grown dendritic snow ». In : *Tribology International* 168 (2022), p. 107451.

[16] Fabian Wolfsperger, Denes Szabo et Hansueli Rhyner. « How to glide well on wet snow ? Can roughness and hydrophobicity lower friction of polymers on snow ? » In : *Gliding* 2 (2020), p. 6-14.

[17] T. Theile et al. « Mechanics of the Ski–Snow Contact ». In : *Tribology Letters* 36.3 (2009), p. 223-231.

[18] John F Moxnes, Øyvind Sandbakk et Kjell Hausken. « Using the power balance model to simulate cross-country skiing on varying terrain ». In : *Open access journal of sports medicine* (2014), p. 89-98.

[19] B Subramanian, R Ananthakumar et M Jayachandran. « Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings ». In : *Surface and Coatings Technology* 205.11 (2011), p. 3485-3492.

[20] H. Holleck. « Material selection for hard coatings ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4.6 (1986), p. 2661-2669.

[21] Michael Bromark et al. « Wear of PVD Ti/TiN multilayer coatings ». In : *Surface and Coatings Technology* 90.3 (1997), p. 217-223.

[22] M Flores, S Muhl et E Andrade. « The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering ». In : *Thin Solid Films* 433.1-2 (2003), p. 217-223.

[23] MK Samani et al. « Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc ». In : *Thin Solid Films* 578 (2015), p. 133-138.

[24] Vitor FC Sousa et Francisco JG Silva. « Recent advances in turning processes using coated tools—A comprehensive review ». In : *Metals* 10.2 (2020), p. 170.

[25] M Stueber et al. « Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 483.1-2 (2009), p. 321-333.

[26] C Ducros, V Benevent et F Sanchette. « Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools ». In : *Surface and coatings technology* 163 (2003), p. 681-688.

[27] Frank Philip Bowden et TP Hughes. « The mechanism of sliding on ice and snow ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 172.949 (1939), p. 280-298.

[28] Jan L Giesbrecht, Paul Smith et Theo A Tervoort. « Polymers on snow : Toward skiing faster ». In : *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 48.13 (2010), p. 1543-1551.

Conclusion et perspectives

Dans le cadre de l'interdiction des produits fluorés en compétition par la FIS et l'IBU depuis la saison 2023/2024 afin de se conformer aux réglementations sur les PFASs, il est urgent de trouver des alternatives aux farts fluorés. Ces farts sont particulièrement utiles en conditions de neige mouillée où l'hydrophobie de la semelle est capitale pour assurer une bonne glisse [1]. En effet, en neige mouillée, le film d'eau entre les skis et la neige, responsable de la glisse en ski, est très épais. Par conséquent, la friction est majoritairement hydrodynamique avec un coefficient de friction élevé en raison de la formation de ponts capillaires et de l'augmentation de l'aire de contact réelle [2, 3].

De nombreuses améliorations ont été apportées afin de maximiser la glisse avec notamment des semelles hydrophobes et des structures (motifs 3D à la surface de la semelle) permettant d'évacuer le film d'eau [1]. Les semelles de ski sont en polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMW PE), matériau avec un faible coefficient de friction, avec de bonnes propriétés mécaniques, hydrophobe, faible conducteur thermique et facile d'usinage [1]. Des additifs peuvent également être ajoutés lors de sa fabrication, comme par exemple du noir de carbone, un réducteur de friction. Ces additifs ne sont pas répartis homogènement dans la semelle : ils enrobent les granules de polyéthylène du fait du procédé de fabrication (frittage).

Les structures correspondent à la création de motifs à la surface de la semelle. Ces motifs sont formés de sillons de quelques dizaines de micromètres de profondeur. Le procédé de structuration est un procédé d'usinage par abrasion (rectification). Le ski passe sur une meule d'abrasifs, préalablement gravée selon un profil de diamant (pointes diamantées parallélépipédiques), qui enlève de la matière sur la semelle de ski afin de reproduire le même motif que sur la meule (en négatif : les vallées de la meule deviennent les pics de la semelle et inversement).

Enfin, des farts sont appliqués à la surface de la semelle. Leur composition va de la simple paraffine en neige froide à des farts à forte teneur en perfluoroalkylés (PFASs) en neige mouillée. Il a été montré que ces farts ne sont pas conformes à la topographie de la semelle et sont uniquement présents dans les sillons des structures et dans la microrugosité de la semelle.

Malgré ces innovations, rien ne remplace à ce jour le fartage aux perfluoroalacanes (PFASs) en neige mouillée. L'objectif de ces travaux de thèse était de développer des couches minces inorganiques déposées à la surface des semelles de ski, qui présenteraient de bonnes propriétés de glisse. Un cahier des charges des matériaux des couches minces a été établi en s'inspirant du système actuel : semelle (en polyéthylène : UHMW PE) et fart (perfluoroalkylés : PFASs). Les matériaux choisis doivent alors :

- Avoir un faible coefficient de friction avec la neige ;
- Être dur et résistant à l'usure ;
- Être hydrophobe ;
- Être peu conducteur thermique ;
- Être suffisamment fin pour ne pas craquer lors des vibrations et lors de la flexion du ski ;
- Adhérer au polyéthylène ;

— Être conforme afin de ne pas interférer avec la structure de la semelle de ski.

Des revêtements durs, tels que le nitrure et le carbure de titane, l'alumine et le carbonitrure de titane remplissent la plupart de ces pré-requis. Le nitrure d'aluminium et des architectures multicouches ont également étaient étudiés. Les techniques de dépôt choisies doivent pouvoir être mises en œuvre à basse température afin d'élaborer un dépôt sans détériorer le substrat polymère (UHMW PE). Les dépôts ont été essentiellement réalisés par pulvérisation cathodique magnétron (PVD) et par ALD (présentée uniquement en annexe C). La pulvérisation cathodique repose sur des interactions physiques : sous l'effet d'un plasma, des atomes d'une cible du matériau à déposer sont arrachés et condensent sur le substrat après leur transport dans le réacteur. L'ALD est une technique de dépôt chimique en phase vapeur et repose sur la réaction chimique entre plusieurs précurseurs.

Les propriétés des dépôts obtenus par pulvérisation cathodique sont fortement impactées par les conditions d'élaboration. Afin d'optimiser la recherche des paramètres optimaux permettant d'obtenir le matériau souhaité avec les propriétés voulues, une stratégie de plan d'expériences a été mise en place. Les plans d'expériences sont un outil statistique qui permet dans un premier temps de déterminer les paramètres influents d'un phénomène (criblage). La liste optimisée des expériences est donnée par une matrice Hadamard de dimension n (multiple de 2^k avec k un entier) et permettant d'étudier $n-1$ paramètres. Dans le cas des dépôts PVD, plusieurs paramètres pertinents ont été étudiés [4] :

— Nature de la cible ;
— Puissance des cathodes ;
— Pression de dépôt ;
— Durée du dépôt ;
— Polarisation du substrat pendant le dépôt ;
— Atmosphère réactive (proportion de gaz actif) ;
— Paramètres du nettoyage du substrat (*in situ* par attaque ionique juste avant le dépôt) : pression, polarisation du substrat et durée.

Cette méthodologie a été mise en place pour l'étude des nitrures de titane et d'aluminium, pour le carbure de titane et pour l'alumine. Cela a permis d'élaborer, pour chaque type de matériau, plusieurs revêtements aux propriétés différentes (en terme de cristallinité, composition chimique, morphologie, rugosité, angle de contact). Parmi l'ensemble des élaborations, des groupes de dépôts similaires ont généralement été obtenus. Les dépôts de carbonitrure de titane et les multicouches ont été élaborés autour des points de fonctionnement des dépôts de carbure et de nitrure de titane.

Un panel d'échantillons a ainsi été obtenu et certains dépôts ont été sélectionnés pour des études en friction sur neige. Le choix s'est essentiellement basé sur les mesures d'angle de contact, la composition chimique et la morphologie. Onze conditions d'élaboration, menant à des matériaux intéressants pour l'application ont été sélectionnées :

— TiN H8 : cristallin, doré (donc proche de la stœchiométrie Ti/N=1), réputé pour de bonnes propriétés mécaniques ;
— AlN H3 : Al_2OC, hydrophobe ;
— AlN H4 : Al métallique, hydrophobe ;
— AlN H6 : AlN cristallin ;
— TiC H4 : TiC polycristallin ;
— TiC H7 : TiC orienté (111) ;
— Al_2O_3 H1 : hydrophobe ;
— Al_2O_3 H2 : hydrophile ;
— TiNC : TiNC cristallin ;
— Ti/TiN : réputé plus dur et moins conducteur thermique qu'une monocouche de TiN [5-8] ;

— $(Ti/TiN)_3$: réputé plus dur et moins conducteur thermique qu'un bi-couche de Ti/TiN [5-8].

Ces travaux de thèse se sont ensuite intéressés à la mesure des coefficients de friction sur neige de ces revêtements. Pour cela, une collaboration s'est organisée avec le laboratoire WSL-SLF à Davos en Suisse, disposant d'une expertise conséquente dans les sports d'hiver et la mesure de la performance des équipements. L'expérimentation en tribologie est généralement délicate car elle est fonction du système tribologique : les corps frottants, l'interface (troisième corps, lubrifiant) et les conditions (force normale, vitesse, environnement). L'étude est rendue encore plus difficile avec le matériau neige, qui évolue fortement et rapidement, du fait de la proximité avec sa température de fusion et de sa grande porosité. Les systèmes mesurant les coefficients de friction sur neige sont en général développés en interne par les laboratoires travaillant sur ces thématiques. Les géométries de ces instruments sont assez variables, avec des systèmes rotatifs ou linéaires permettant de travailler avec de petits échantillons (quelques centimètres) ou avec des skis entiers.

Le tribomètre utilisé dans cette étude est un tribomètre linéaire placé dans une chambre froide (0 °C). Il permet de travailler avec de petits échantillons (9 cm de long) qui se déplacent sur un échantillon de neige de 4 cm de diamètre à une vitesse de 0,1 $m.s^{-1}$. Lors du glissement, les différentes forces en vigueur sont mesurées, ce qui permet de mesurer le coefficient de friction $\mu = \frac{F_F}{F_N}$ avec F_F [N] la force de frottement tangentielle et F_N [N] la force normale. Une attention particulière a été portée à la préparation de la neige afin d'avoir des échantillons reproductibles (en terme de microstructure, de densité et de LWC notamment) d'une mesure à l'autre.

Les revêtements étudiés ont été élaborés sur des plaques d'UHMW PE et des coupons de ski, structurés ou non structurés. La réalisation des dépôts sur les coupons de ski met en évidence l'impact probable du dégazage d'un tel substrat lors du dépôt. Les dépôts sur coupon de ski présentent notamment une morphologie et une cristallinité différente des dépôts sur plaque d'UHMW PE et donc des comportements en friction également différents. En terme de friction, les tendances des résultats sur les différents substrats sont assez similaires avec des coefficients de friction plus faible pour les substrats structurés, des coefficients de friction statiques plus élevés que les dynamiques et une augmentation du coefficient de friction avec la LWC de la neige.

Les dépôts sur UHMW PE montrent des coefficients de friction compris entre 0,11 et 0,33, l'UHMW PE brut nu ayant un coefficient de friction de 0,16. Tous les dépôts d'AlN et d'Al_2O_3, ainsi que TiN H8 et TiC H4 présentent des coefficients de friction très élevés, largement supérieurs à celui du substrat nu. Les dépôts TiC H7 et TiN ont des coefficients de friction similaire à l'UHMW PE. Enfin, les multicouches à base de titane et de nitrure de titane conduisent à des coefficients de friction inférieurs de 20 à 30 % par rapport substrat nu. Cette diminution est du même ordre de grandeur que la différence entre un coupon de ski farté et non farté. La raison de cette amélioration du coefficient de friction peut être l'augmentation de la dureté et/ou la diminution de la conductivité thermique grâce aux multicouches. Ces dépôts multicouches sont donc très prometteurs pour l'application. Dans le cas des dépôts sur coupon de ski, il n'apparaît aucun dépôt avec un coefficient de friction plus faible que le ski farté et même que le ski nu. Les deux dépôts d'AlN présentent encore des coefficients de friction largement supérieurs aux autres. Mais tous les autres dépôts ont un comportement similaire en friction avec des coefficients de friction entre 0,17 et 0,27. Seul le TiN présente un coefficient de friction relativement faible, mais encore supérieur de 35 à 45 % à celui du ski farté.

Enfin, la friction ne semble être majoritairement contrôlée ni par la mouillabilité (dans la gamme de valeurs déjà favorable à la glisse : matériaux tous hydrophobes), ni par la cristallinité, la morphologie ou les propriétés mécaniques du dépôt. Seule la rugosité semble être corrélée au coefficient de friction sur neige. Il n'est pas étonnant de n'aboutir à aucune conclusion tant les phénomènes qui régissent la friction sont complexes, en particulier avec une surface aussi variable que la neige. Les effets des différents paramètres, notamment matériaux, ne sont déjà pas très bien compris dans le

cas du système ski / fart ; avec une couche mince inorganique, dont les matériaux changent considérablement, cela est d'autant plus difficile.

Ces travaux de thèse, très exploratoires, ont vocation à proposer des alternatives de traitement de surface des semelles de ski afin de maximiser la glisse. Une thèse ne durant que trois ans, des choix de techniques, de matériaux et de caractérisations ont dû être faits. Il reste ainsi de nombreuses directions à explorer pour de futurs travaux. La conductivité thermique des couches minces semble être une propriété importante. Il serait donc intéressant de la mesurer via une méthode adaptée aux couches minces, 3ω par exemple. L'élaboration pourrait être un peu plus approfondie en ALD avec notamment le dépôt de nitrure à basse température. En terme de matériaux, d'autres revêtements durs pourraient être étudiés. C'est le cas notamment du TiAlN connu pour sa dureté, ses propriétés de résistance à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation, son habilité à s'auto-lubrifier en formant un film protecteur d'alumine dans le contact tribologique [9-13]. Des dépôts de CrN pourraient également être de bons candidats avec une conductivité thermique assez faible et une dureté élevée [10], notamment en multicouches Cr/CrN, CrN/TiN, TiAlN/AlCrN [14-16]. ZrC, NbC ou NbN pourraient également être intéressants. Il reste donc encore de nombreuses possibilités à étudiées dans ce domaine.

Références

[1] S.C. Colbeck. « A review of the friction of snow skis ». In : *Journal of Sports Sciences* 12.3 (1994), p. 285-295.

[2] SC Colbeck. « The Kinetic Friction of Snow ». In : *Journal of Glaciology* 34.116 (1988), p. 78-86.

[3] L Bäurle et al. « Sliding friction of polyethylene on snow and ice : contact area and modeling ». In : *Cold Regions Science and Technology* 47.3 (2007), p. 276-289.

[4] Donald M Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.

[5] B Subramanian, R Ananthakumar et M Jayachandran. « Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings ». In : *Surface and Coatings Technology* 205.11 (2011), p. 3485-3492.

[6] H. Holleck. « Material selection for hard coatings ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4.6 (1986), p. 2661-2669.

[7] Michael Bromark et al. « Wear of PVD Ti/TiN multilayer coatings ». In : *Surface and Coatings Technology* 90.3 (1997), p. 217-223.

[8] M Flores, S Muhl et E Andrade. « The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering ». In : *Thin Solid Films* 433.1-2 (2003), p. 217-223.

[9] Lena Patterer et al. « Correlative Theoretical and Experimental Study of the Polycarbonate| X Interfacial Bond Formation (X= AlN, TiN,(Ti, Al) N) During Magnetron Sputtering ». In : *Advanced Materials Interfaces* 10.29 (2023), p. 2300215.

[10] Vincent Moraes et al. « Thermal conductivity and mechanical properties of AlN-based thin films ». In : *Journal of Applied Physics* 119.22 (2016).

[11] Vitor FC Sousa et Francisco JG Silva. « Recent advances in turning processes using coated tools—A comprehensive review ». In : *Metals* 10.2 (2020), p. 170.

[12] GS Fox-Rabinovich et al. « Multi-functional nano-multilayered AlTiN/Cu PVD coating for machining of Inconel 718 superalloy ». In : *Surface and Coatings Technology* 204.15 (2010), p. 2465-2471.

[13] MK Samani et al. « Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc ». In : *Thin Solid Films* 578 (2015), p. 133-138.

[14] MA Ezazi et al. « Enhancing the tribo-mechanical properties of aerospace AL7075-T6 by magnetron-sputtered Ti/TiN, Cr/CrN & TiCr/TiCrN thin film ceramic coatings ». In : *Ceramics international* 40.10 (2014), p. 15603-15615.

[15] C Ducros, V Benevent et F Sanchette. « Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools ». In : *Surface and coatings technology* 163 (2003), p. 681-688.

[16] R Ramanujam et al. « Comparative evaluation of performances of TiAlN, AlCrN, TiAlN/AlCrN coated carbide cutting tools and uncoated carbide cutting tools on turning Inconel 825 alloy using Grey Relational Analysis ». In : *Sensors and Actuators A : Physical* 279 (2018), p. 331-342.

Annexes

Annexe A

Caractérisation des matériaux et conditions opératoires

A.1. Microscopie électronique à balayage

Un Microscope Électronique à Balayage (MEB) est constitué d'une colonne électronique (lentilles, bobines, diaphragmes) dans laquelle un faisceau d'électrons est accéléré et focalisé sur l'échantillon à analyser. Le faisceau peut être créé grâce à un canon à effet de champ (FEG pour *Field Emission Gun*). L'imagerie est possible grâce à la détection des particules issues des interactions électron-matière avec le faisceau d'électrons primaires. On s'intéresse notamment aux électrons rétrodiffusés issus d'interactions élastiques et sensibles aux contrastes chimique et topographique et aux électrons secondaires issus d'interaction inélastiques et sensibles uniquement au contraste topographique. Les différents détecteurs sont placés dans la chambre du microscope. Sur les MEB-FEG des détecteurs sont également présents dans la colonne, ce qui présente l'avantage de bénéficier simultanément du rendement de détection dans l'axe du faisceau et de l'amélioration de la résolution latérale apportée par un faible angle de collecte.

Une analyse chimique semi-quantitative peut également être réalisée grâce à la Spectrométrie X à Sélection d'Énergie (EDS), car lors d'interactions électron-matière il peut avoir ionisation des atomes du matériau et ainsi désexcitation radiative de photons X. Un spectre X présente des raies caractéristiques des éléments chimiques de l'échantillon. Il est nécessaire pour cela, que les électrons primaires aient une énergie (tension d'accélération) supérieure à celle des éléments recherchés. Il est possible de réaliser cette analyse de manière ponctuelle ou sous forme de cartographie X. L'analyse semi-quantitative d'un spectre est réalisée après la suppression du fond continu correspondant à un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) par filtrage mathématique (*Statistical Non-linear Iterative Peak*). Le modèle d'analyse est la méthode ZAF qui permet de corriger les effets du nombre atomique (Z), d'absorption (A) et de fluorescence sur l'intensité de la raie d'intérêt.

Dans le cadre de ce travail, le microscope utilisé est un MEB-FEG Zeiss Gemini 500, équipé de différents détecteurs dans la chambre (SE, BSD) et dans la colonne (InLens, ESB) ainsi que d'un détecteur SDD pour l'analyse (EDS) (détecteur à dérive en silicium EDAX OCTANE ELITE 25). Les revêtements déposés sur UHMW PE sont observés avec le détecteur InLens à basse tension d'accélération (2 kV) avec une distance de travail WD=5 mm pour les images à haute résolution (grandissement de 50 000 à 100 000). L'analyse semi-quantitative, quant à elle, est réalisée à 8 kV avec une WD=10 mm. D'autres conditions et d'autres détecteurs ont été utilisés pour les images avec des semelles de ski, notamment les détecteurs des électrons rétrodiffusés dans la chambre (BSD) et dans la colonne (ESB).

A.2. Sonde ionique focalisée

Une Sonde Ionique Focalisée (FIB pour *Focused Ion Beam*) couplée à un microscope électronique a balayage a permis de réaliser des sections transverses des dépôts sur UHMW PE afin d'observer l'échantillon en coupe et de mesurer son épaisseur. Un MEB-FIB à double colonne dispose d'une colonne ionique (FIB) équipé d'une source d'ions lourds (par exemple Ga^+ ou Xe^+). Ces ions sont accélérés et focalisés dans la colonne. A la surface de l'échantillon, ils vont éjecter des atomes par chocs principalement élastiques. La surface abrasée est observée en microscopie électronique à balayage. La colonne électronique est disposée verticalement dans l'instrument. La colonne ionique est inclinée en général de 52° et a une incidence normale avec l'échantillon, lui aussi incliné (Figure A.1) [1].

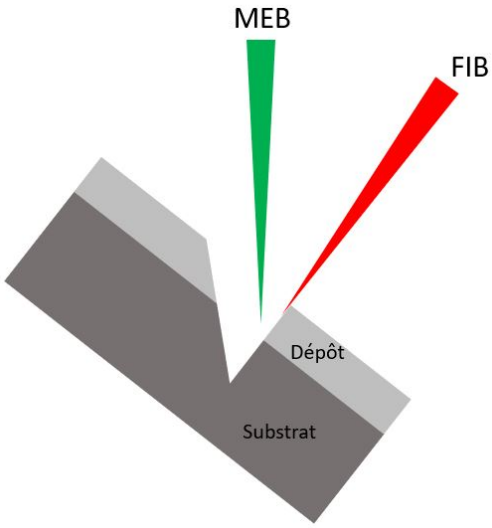


FIGURE A.1 – Schéma de principe d'un MEB-FIB à double colonne

L'instrument utilisé est un MEB-FIB Thermo Fischer Helios 5 PFIB CX possédant une colonne MEB-FEG de type Schottky et une colonne ionique PFIB (Inductively Coupled Xe^+ Plasma) . Il est équipé d'un système d'injection gaz (GIS) pour réaliser un dépôt CVD (carbone-platine) localisé permettant de protéger la zone d'abrasion (Figure A.2). L'abrasion est réalisée avec un courant de 0,2 nA et l'observation avec une tension de 2 kV et une WD=4 mm. La mesure de l'épaisseur est corrigée de l'inclinaison de l'échantillon par rapport à la colonne MEB.

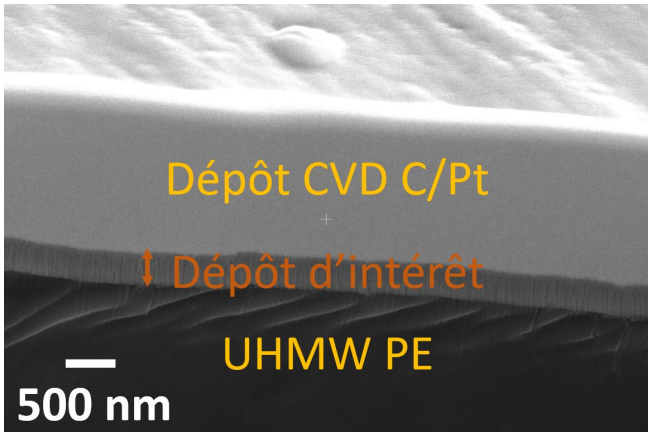


FIGURE A.2 – Description des zones d'une image MEB-FIB

A.3. Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique non-destructive permettant l'identification des phases cristallines d'un matériau par le biais des plans cristallins qui diffractent les rayons X dans certaines directions de l'espace (loi de Bragg). En géométrie classique, le faisceau monochromatique de rayons X incident est dirigé sur l'échantillon dans une direction fixée. La mesure est réalisée sur un balayage en 2θ avec θ l'angle formé entre le faisceau incident et l'échantillon et 2θ l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (détecteur).

Le substrat d'UHMW PE utilisé se trouve être polycristallin : l'ensemble des raies du diffracto-

gramme en Figure A.3 peut être attribué à la maille orthorhombique du polyéthylène. Ainsi, trouver une quelconque information sur les matériaux déposés sur sa surface est quasi-impossible.

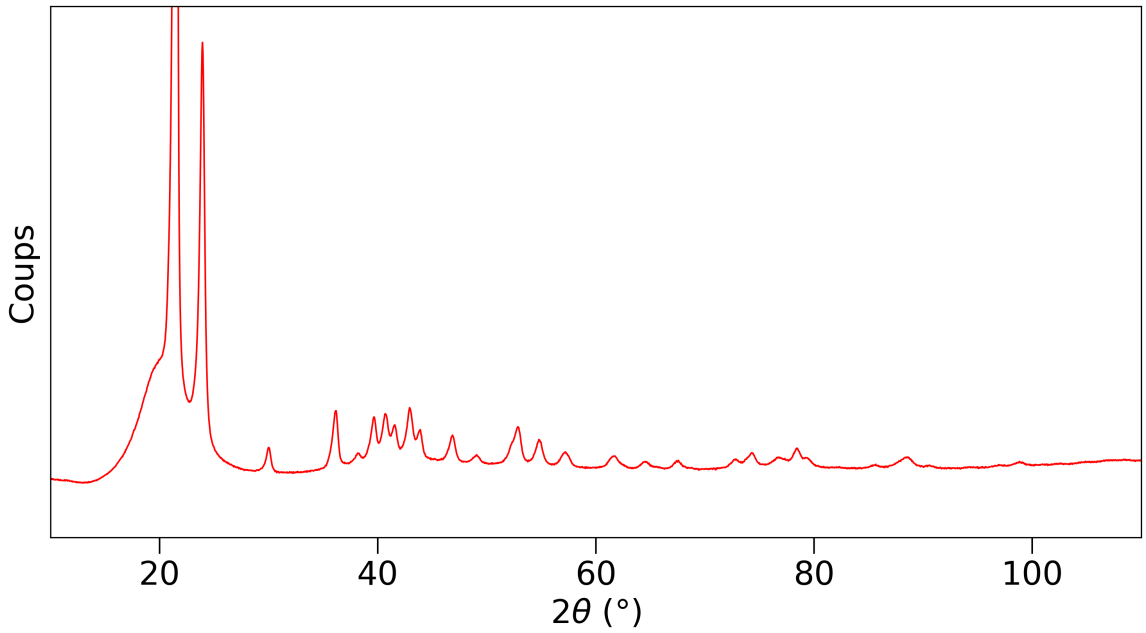
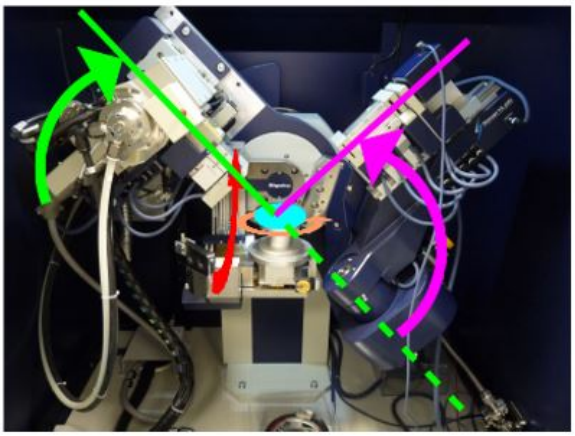


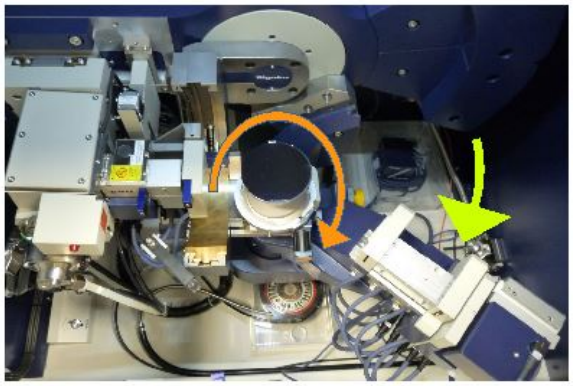
FIGURE A.3 – Diffractogramme de DRX $\theta/2\theta$ du substrat de polyéthylène

Des mesures en géométrie *in-plane* ont été réalisées sur quelques dépôts de TiN. Cette technique est adaptée à l'étude des couches minces en se focalisant sur la surface du dépôt afin de limiter l'influence du substrat sur les diffractogrammes (quelques dizaines de nanomètres de pénétration du faisceau) [2]. Si en géométrie classique ($\theta/2\theta$), ce sont les plans parallèles à la surface qui diffractent, en configuration *in-plane* ce sont les plans perpendiculaires, grâce à un faisceau incident et diffracté quasiment parallèle (angle d'incidence ω : 0,25°) à la surface de l'échantillon. Un schéma de la géométrie est présenté en Figure A.4. Un scan en $2\theta_\chi/\phi$ c'est-à-dire avec l'échantillon suivant la rotation du détecteur est réalisé. L'instrument Rigaku Smartlab avec une anode tournante en cuivre (Kα, λ=1,5418 Å) a été utilisé pour ces mesures.

L'inconvénient de cette technique est sa durée, c'est pourquoi cette géométrie n'a pas pu être mise en place systématiquement. Les mesures en diffraction ont alors été réalisées sur substrat de silicium (100). Les mesures ont été réalisées sur l'instrument PANalytical X'Pert Pro MPD avec une anode en cuivre (Kα). Un écart à la symétrie $\theta/2\theta$ (*offset*) de 3° est appliqué pour diminuer la contribution de la raie (400) du silicium qui écraserait les contributions du dépôt. Les phases cristallines ont été identifiées à partir de la base de données de l'ICDD (*International Center of Diffraction Data*).



- **ω (OMEGA)** : définit l'angle entre la direction du faisceau incident et la surface de l'échantillon
- **2θ (2 THETA)** : définit l'angle entre la direction du faisceau incident et la direction du détecteur
- **χ (CHI)** : définit l'angle de basculement (ou tilt) de l'échantillon perpendiculairement au plan de propagation du faisceau X



- **φ (PHI)** : rotation de l'échantillon autour de sa normale
- **2θχ (2Thêta-Chi)** : définit l'angle entre la direction du faisceau incident et la direction du faisceau diffracté en géométrie « in plane »

FIGURE A.4 – Schéma de la géométrie *in-plane*

A.4. Spectroscopies vibrationnelles

Les spectroscopies vibrationnelles, telles que l'absorption infrarouge et la diffusion Raman, permettent l'observation des états vibrationnels d'un matériau. Toutes ces techniques sont basées sur le principe qu'un rayonnement électromagnétique interagit avec la matière d'un échantillon selon différents phénomènes physiques en fonction de l'énergie (fréquence) de l'onde incidente. Ces interactions sont soumises à des règles de sélection. De ce fait, tous les modes de vibrations d'une molécule (au nombre de 3N − 3 pour un solide, 3N − 6 ou 3N −5 pour une molécule, avec N atomes) ne conduisent pas systématiquement à l'émission, l'absorption ou la diffusion d'une onde électromagnétique [3, 4].

Le prérequis pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge est un changement dans le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule lors de ce mode de vibration.

Pour qu'un mode de vibration soit actif en Raman, il doit modifier la polarisabilité $\bar{\bar{\alpha}}$ de la molécule :

$$\vec{\mu'} = \bar{\bar{\alpha}}\vec{E} \tag{A.1}$$

Avec $\vec{\mu'}$ [C.m ou D] le moment dipolaire induit, $\bar{\bar{\alpha}}$ [$C^2.m^2.J^{-1}$] et $\vec{E}$ [$V.m^{-1}$] le champ électrique.

Les deux spectroscopies sont généralement complémentaires car certains modes de vibration peuvent être visibles uniquement en infrarouge ou uniquement en Raman, en particulier la règle d'exclusion mutuelle quand la molécule ou le solide possède un centre d'inversion.

Moments dipolaires

La liaison entre deux atomes différents est polaire lorsque ces deux atomes ont des électronéga-

tivités différentes : l'élément le plus électronégatif attire vers lui le doublet de la liaison. Cette liaison constitue alors un dipôle électrique constitué de deux charges électriques opposées et séparées par la distance de la liaison. Le moment dipolaire est représenté par un vecteur $\vec{\mu}$ colinéaire à la liaison et orienté du pôle − vers le pôle +.

Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de chacune des liaisons. Si les moments dipolaires des liaisons s'annulent, la molécule n'a pas de moment dipolaire et est dite apolaire. En revanche, si cette somme n'est pas nulle, il y a un moment dipolaire permanent et la molécule est dite polaire. Par exemple, en Figure A.5, la molécule de CO_2 est apolaire alors que H_2O est polaire (du fait des doublets non-liants de l'oxygène qui lui donnent une géométrie coudée).



(a) CO_2 (b) H_2O

FIGURE A.5 – Moments dipolaires des liaisons (flèches noires) et permanents (flèche jaune) pour les molécules de CO_2 et de H_2O

Sous l'action d'un champ électrique (externe ou généré par une molécule polaire), le nuage électronique d'une molécule peut être déformé, s'exprimant dans la notion de polarisabilité. Il apparaît alors un dipôle induit dans la molécule. Un exemple de cette interaction est présenté en Figure A.6 dans le cas où un champ électrique est appliqué à une molécule apolaire.

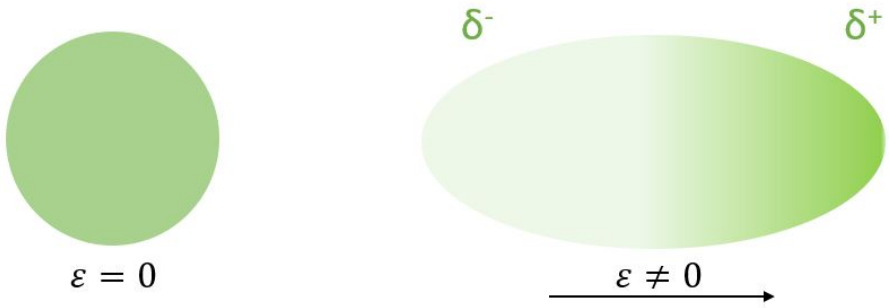


FIGURE A.6 – Polarisation électronique d'une molécule apolaire sous l'effet d'un champ électrique ϵ

Modes actifs en IR ou Raman : cas des molécules de CO_2 et de H_2O

Le cas des molécules de CO_2 et de H_2O sont des exemples assez simples et parlants pour mettre en évidence les modes actifs en infrarouge et en Raman. Les modes de vibration et leur apparition sur les spectres infrarouge et Raman sont donnés en Figure A.7 et A.8

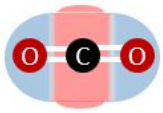
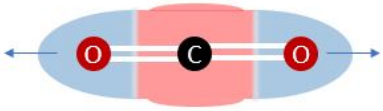
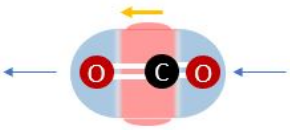
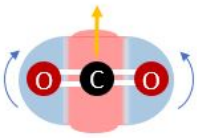
Modes vibrationnels	Structure moléculaire	Activité IR et Raman
Equilibre		
Elongation symétrique		Déformation du nuage électronique **IR** : inactif **Raman** : actif
Elongation asymétrique		Moment dipolaire **IR** : actif **Raman** : inactif
Déformation angulaire		Moment dipolaire **IR** : actif **Raman** : inactif

FIGURE A.7 – Modes de vibration et activité en infrarouge et Raman pour la molécule de CO_2

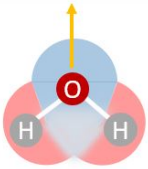
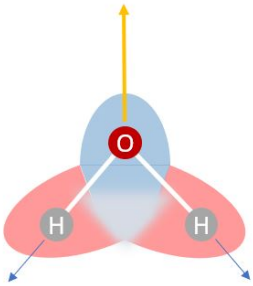
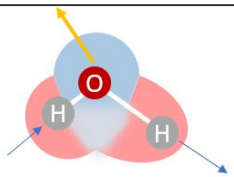
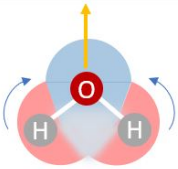
Modes vibrationnels	Structure moléculaire	Activité IR et Raman
Equilibre		
Elongation symétrique		Moment dipolaire Déformation du nuage électronique **IR** : actif **Raman** : actif
Elongation asymétrique		Moment dipolaire Faible déformation du nuage électronique **IR** : actif **Raman** : actif
Déformation angulaire		Moment dipolaire Faible déformation du nuage électronique **IR** : actif **Raman** : actif

FIGURE A.8 – Modes de vibration et activité en infrarouge et Raman pour la molécule de H_2O

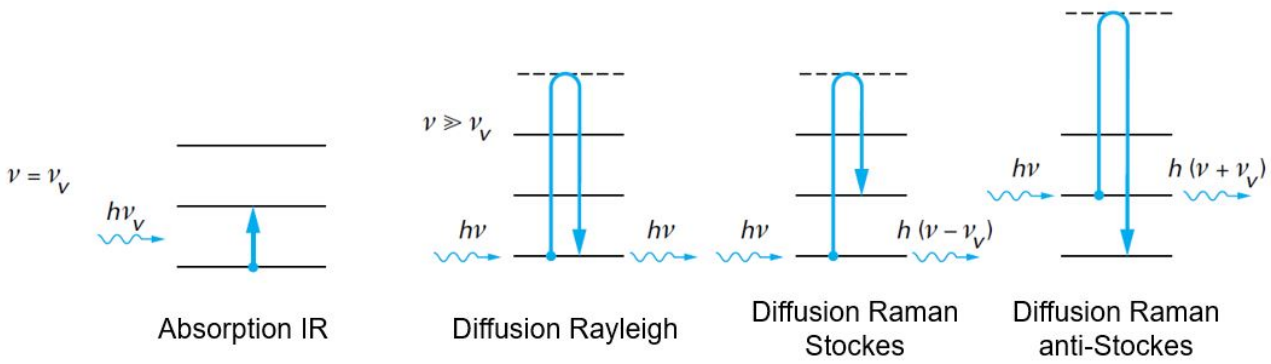


FIGURE A.9 – Interaction entre un photon d'énergie $h\nu$ et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, tiré de [5]

A.4.1. Infrarouge

Les spectroscopies infrarouge sont basées sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par les modes de vibration polaires de la matière grâce à l'interaction dipolaire électrique (Figure A.9) [6]. Dans l'approximation harmonique, les règles de sélection pour une interaction dipolaire électrique n'autorisent que des transitions entre niveaux d'énergie adjacents [3, 4, 6]

La plupart des spectromètres infrarouges sont des spectromètres à Transformée de Fourier (FTIR) équipés d'interféromètre (de type Michelson par exemple) qui sépare la lumière en composante individuelle. Cette technique utilise une source polychromatique et de balayer toutes les longueurs d'ondes simultanément en ajustant le miroir mobile de l'interféromètre. Les données mesurées consistent en un interférogramme et le spectre est obtenu en réalisant une transformée de Fourier [7].

Différentes géométries de mesure existent, en fonction de la nature de l'échantillon, de ses constantes optiques et de sa rugosité : transmission, réflexion ou réflexion totale atténuée. Le spectromètre officiel de la FIS pour le contrôle des skis en compétition (Alpha II, Brücker) utilise la méthode de réflectance diffuse (DRIFTS). Cette méthode est basée sur la réflexion de la lumière dans l'échantillon. Elle est utilisée lorsque l'échantillon présente au rayonnement incident une surface rugueuse : la radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, absorption et diffusion, puis elle est réémise dans toutes les directions d'une hémisphère environnante avec une distribution d'énergie sphérique plus ou moins déformée [6]. Cette technique est en général adaptée à l'étude de poudres et l'analyse quantitative est délicate à mener. L'intensité des bandes n'est pas proportionnelle à la concentration et la loi de Beer-Lambert, utilisée en transmission, n'est pas systématiquement applicable. Une relation similaire peut cependant être trouvée en utilisant l'équation de Kubelka-Munk [7, 8]

A.4.2. Raman

La diffusion de la lumière qui est basée sur un processus à deux photons est un processus très peu probable et qui se produit dans toutes les directions [6]. L'analyse spectrale de cette lumière diffusée montre qu'en plus d'une diffusion sans changement de longueur d'onde de la lumière incidente, il existe d'autres composantes discrètes présentant un changement. Lorsque l'énergie du photon incident ne correspond pas aux modes de transition électroniques ou vibrationnels, l'excitation par ce photon d'énergie $h\nu$ provoque une transition vers un état d'énergie dit "virtuel" transitoire puis une désexcitation vers un état réel. Dans l'approximation harmonique, seuls les transitions du niveau vibrationnel fondamental vers le premier niveau excité $\nu + 1$ (diffusion inélastique : effet Raman

de type Stockes), ν (diffusion élastique : Rayleigh) et $\nu - 1$ (diffusion inélastique : effet Raman de type Anti-Stockes) sont autorisés, libérant ainsi respectivement un photon d'énergie plus élevée, de même énergie et d'énergie plus faible [3, 4] (Figure A.9).

Comme en infrarouge, un spectre Raman est composé d'un ensemble de raies dont le décalage par rapport à la fréquence de l'onde incidente permet d'avoir accès aux propriétés chimiques et cristallines du matériau. Les raies Raman sont en général repérées par leur nombre d'onde relatif exprimé en cm^{-1} égal à l'écart entre la raie Raman et la raie Rayleigh et appelée *Raman shift* (décalage Raman) [3, 4].

Un spectromètre Raman (Figure A.10) consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon puis à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est diffusée via une seconde lentille, envoyée dans un monochromateur et son intensité est mesurée. Le spectromètre InVia Renishaw avec un laser dans le proche infrarouge (785 nm) a été utilisé. Les cartographies ont été réalisées sur une surface de 80 μm^2 avec un maillage de 1,5 μm, un temps d'exposition de 30 s à une puissance de 20 mW.μm^{-2} (taille du sport voisine de μm^2). Cette puissance est élevée mais aucune modification des spectres n'a été observée, hormis de faibles décalages en fréquence qui dépendent de la température. Le but était d'extraire les faibles signaux en un minimum de temps.

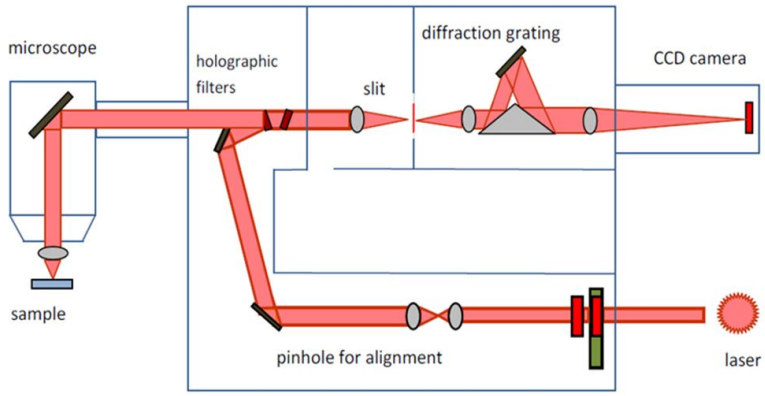


FIGURE A.10 – Schéma de fonctionnement d'un spectromètre Raman

A.5. XPS

La spectrométrie de photo-électrons X (XPS) permet l'étude des liaisons chimiques à la surface d'un matériau. Cette technique est basée sur l'effet photo-électrique, un des processus d'interaction des photons avec les électrons du nuage électronique d'un atome. Dans le domaine d'énergie $h\nu$ considéré en XPS, les photons interagissent essentiellement avec les électrons du cortège électronique des atomes en subissant une absorption par effet photoélectrique au cours de laquelle le photon interagit avec un électron et disparaît en cédant la totalité de son énergie à l'électron qui est éjecté de son orbitale [9]. L'énergie cinétique de ce photo-électron est mesurée, énergie qui par conservation de l'énergie est donnée par la relation :

$$h\nu = E_L + E_{cin} \tag{A.2}$$

avec $h\nu$ l'énergie du photon X incident, E_L l'énergie de liaison ou d'ionisation et E_{cin} l'énergie cinétique du photo-électron éjecté. Chaque élément ayant ses propres énergies de liaison, la composition chimique d'un matériau peut être identifiée et calculée par analyse quantitative relative (ratio stœchiométrique des concentrations atomiques) [9].

En utilisant un faisceau monochromatique de rayons X de faible énergie tels que Mg Kα (1253,6 eV) ou Al Kα (1486,6 eV), la profondeur de pénétration est limitée à quelques nanomètres, épaisseur

au-dessus de laquelle les photo-électrons subissent une trop grande perte d'énergie dans les interactions inélastiques comme peut en témoigner la présence d'un fond d'électrons secondaires dans le spectre [10].

Les analyses ont été réalisées avec le spectromètre K-Alpha de Thermo Fischer Scientific équipé d'une source utilisant la raie K_α de l'aluminium (1486,6 eV). La source X opère dans une chambre ultra-vide (10^{-9} mbar). Les photo-électrons sont collectés par un analyseur hémisphérique selon un angle de 90° par rapport à la surface analysée. Le logiciel Avantage de Thermo Electric a permis le traitement des spectres. Les pics ont été modélisés avec des fonctions gaussienne/lorentzienne avec une ligne de base Shirley. L'intensité des pics est corrigée d'un facteur de sensibilité propre à chaque élément, défini par la relation :

$$S = \sigma T \lambda \tag{A.3}$$

avec σ la section efficace de photo-ionisation du niveau de cœur de l'élément, λ le libre parcours moyen du photo-électron et T la fonction de transmission du spectromètre. Les valeurs des facteurs de sensibilité utilisées sont présentées dans le Tableau A.1

Éléments	Ti	Al	N	O	C
Facteurs de sensibilité	6,47	0,56	1,676	2,881	1

Tableau A.1 – Facteurs de sensibilité des éléments observés

A.6. Profilométrie optique

A.6.1. Principe

La profilométrie optique est une technique sans contact permettant d'obtenir des informations 3D d'une surface grâce au principe d'interférométrie. La lumière incidente (blanche) est séparée en deux trajets optiques : un premier qui réfléchit sur un miroir de référence et un second sur l'échantillon à analyser (interféromètre de Michelson). Lorsque ces deux faisceaux se recombinent dans le détecteur, ils présentent une différence de phase proportionnelle à la différence de distance parcourue. Apparaissent alors des interférences et un interférogramme est enregistré. Pour reconstruire la surface 3D, l'objectif du profilomètre est déplacé verticalement autour du point de focalisation pour scanner toutes les hauteurs de l'échantillon [11]. La surface 3D est ensuite reconstruite par transformée de Fourier. Le principe de fonctionnement est présenté en Figure A.11.

Les mesures sont réalisées avec un profilomètre Zygo Zegage (résolution verticale de 3,5 nm et horizontale de 3,5 nm au grossissement x2,5 [11]) et du logiciel Mx. Il est équipé de différents objectifs allant de x2,5 à x50 permettant ainsi une mesure à l'échelle micrométrique et nanométrique. Par exemple, l'étude des structures des semelles de ski a été réalisée au grandissement x2,5 afin d'obtenir une image globale de la structure alors que la rugosité des dépôts a été observé au grandissement x50.

A.6.2. Paramètres de rugosité

Il existe de nombreux paramètres de rugosité, développés notamment en fonction des différentes applications. Malgré la définition de certains dans des normes ISO, un jeu optimal de paramètres n'a toujours pas été établi [12]. La rugosité est classiquement calculée sur un profil, les paramètres sont alors notés Ra, Rq, Rsk, Rku... Quand on considère la surface 3D en entier, ces paramètres sont représentés par la valeur moyenne obtenue sur les profils de toutes la surface 3D : ils sont notés Sa, Sq, Ssk, Sku...

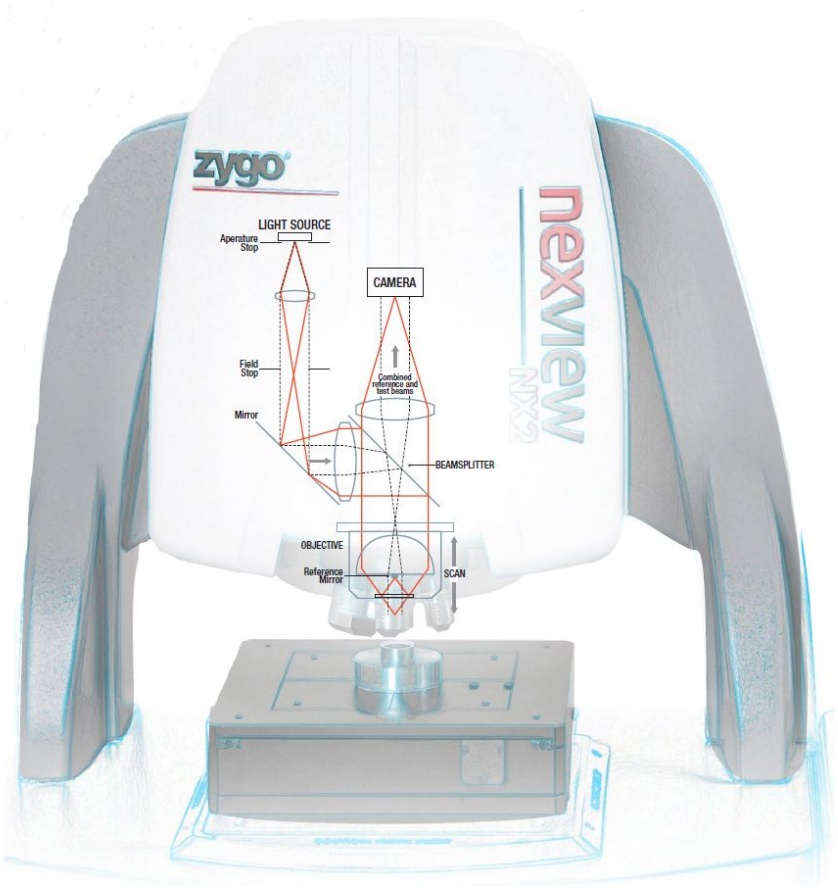


FIGURE A.11 – Schéma de fonctionnement du profilomètre, tiré de [11]

A.6.2.1. S_a : rugosité moyenne arithmétique

$$S_a = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^{n} |z_i|$$

Avec z [μm] la hauteur de la surface par rapport au plan moyen

S_a représente l'écart à la valeur moyenne de la hauteur d'un échantillon. Pour une surface parfaitement lisse et plane, S_a = 0. Plus la surface est rugueuse, plus S_a augmente. C'est la variable la plus couramment utilisée lors de l'étude d'une surface quelconque [11, 13, 14] (Figure A.12).

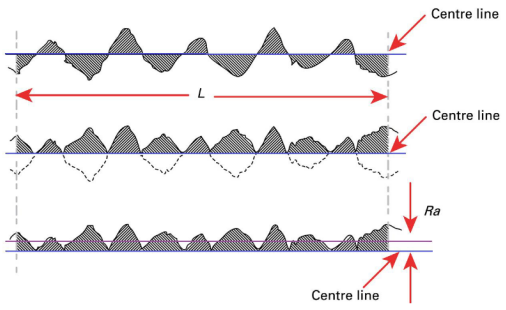


FIGURE A.12 – Représentation unidimensionsionelle de la rugosité moyenne arithmétique [15]

A.6.2.2. S_q : rugosité quadratique moyenne

$$S_q = \frac{1}{n} \times \sqrt{\sum_{i=1}^{n} z_i^2}$$

S_q correspond à la moyenne quadratique des écarts au plan moyen de la surface étudiée. C'est aussi une variable incontournable pour l'étude d'une surface. Elle donne donc plus d'importance aux valeurs extrêmes que S_a : S_q vient donc compléter l'information donnée par S_a [11-14].

A.6.2.3. S_{sk} : asymétrie

$$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} z_i^3$$

Le coefficient d'asymétrie (*skewness*) donne une information sur la répartition de la matière par rapport au plan moyen. S'il y a peu de matière au delà de la moyenne, la surface est organisée en pics étroits : $S_{sk} > 0$. À l'inverse, si la surface comporte des pics plus larges : $S_{sk} < 0$ [13]. Pour $S_{sk} = 0$, il y a autant de valeurs négatives que positives [11] (Figure A.13).

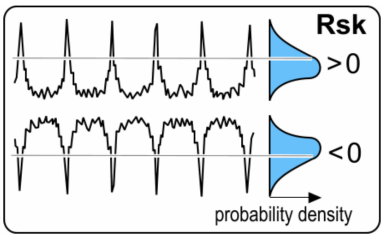


FIGURE A.13 – Représentation unidimensionsionelle du coefficient d'asymétrie, tiré de [11]

A.6.2.4. S_{ku} : coefficient de Kurtosis

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q} \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} z_i^4$$

Le coefficient de Kurtosis donne une information reliée à la répartition des hauteurs. Si elle est fine, $S_{ku} > 3$. Pour une structure en créneaux, où la répartition des hauteurs est bimodale, $S_{ku} < 3$ [11, 13]. La Figure A.14, représente deux surfaces possédant un coefficient de Kurtosis différent, avec $S_{sk} = 0$ dans les deux cas.

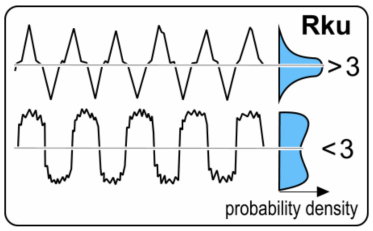


FIGURE A.14 – Représentation unidimensionsionelle du coefficient de Kurtosis, tiré de [11]

A.6.2.5. S_{sm} : Largeur moyenne des éléments de surface

S_{sm} est la distance moyenne entre deux éléments de rugosité. Pour une surface périodique, S_{sm} correspond à sa période (Figure A.15). Lors de la préparation des skis, cette variable équivaut, par exemple, au pas saisi par le technicien pour imprimer un motif dans la meule avec le diamant (Chapitre 2).

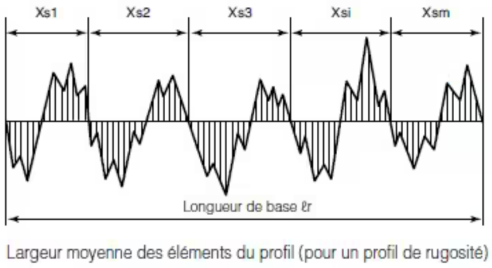


FIGURE A.15 – Représentation unidimensionsionelle de la largeur moyenne des éléments du profil, tiré de [16]

A.6.2.6. S_{dq} : Moyenne quadratique du gradient de surface

S_{dq} est un indicateur des pentes présentes dans l'échantillon : plus elles sont importantes, plus S_{dq} est élevé. Si la surface est plane, $S_{dq} = 0$. Si le motif surfacique est composé d'éléments inclinés à 45° par rapport au plan moyen, $S_{dq} = 1$ (Figure A.16) [16].

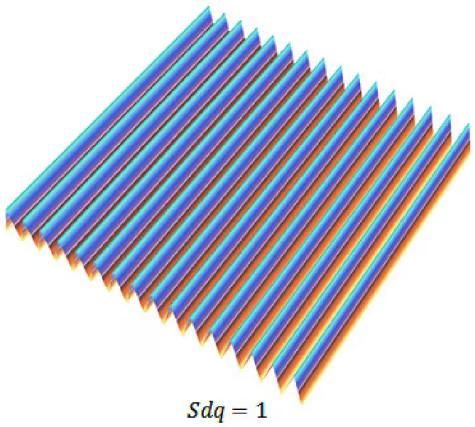


FIGURE A.16 – Surface en accordéon dont les plans sont inclinés de 45° par rapport au plan moyen, tiré de [16]

Le ski étant une surface anisotrope, avec des sillons parallèles à l'axe y, il est aussi intéressant de séparer les variables x et y pour étudier la pente moyenne quadratique selon chacune des directions.

A.6.2.7. Hauteur moyenne pic-sillon

Cette hauteur n'est pas très présente dans la littérature. Il est intéressant de la calculer dans le cadre du ski, dont la surface est organisée en sillons linéaires. Elle équivaut à la profondeur d'enfoncement du diamant saisie par l'opérateur pour structurer la meule. La méthode utilisée ici pour l'obtenir est le calcul de la moyenne de la hauteur maximale présente au sein de chaque élément de rugosité.

A.6.3. Traitement des données profilométrique

Tout d'abord, les données sont traitées afin d'être exploitables avant le calcul des différentes variables. En effet, les résultats dépendent fortement de la manière dont l'échantillon a été disposé sous le profilomètre, sa pente, son orientation [17]. Le traitement de l'image sert donc à normaliser les images pour que les résultats obtenus soient comparables entre eux.

Les images en profilométrie sont au format .xyz contenant 3 colonnes : une pour les x, une pour les y et une pour les z. Les colonnes des x et des y ne contiennent que des valeurs entre 0 et 1000 correspondant au nombre de pixel par ligne ou colonne de l'image. En fonction du grandissement choisi (x2.5, 5, 20 ou 50), il faut recalculer les valeurs réelles de x et y.

La profilométrie optique étant une méthode où les ombres empêchent la mesure de certains points, de nombreuses données en z manquent. Ces valeurs sont remplacées les valeurs absentes par la moyenne des plus proches voisins (Figure A.17).

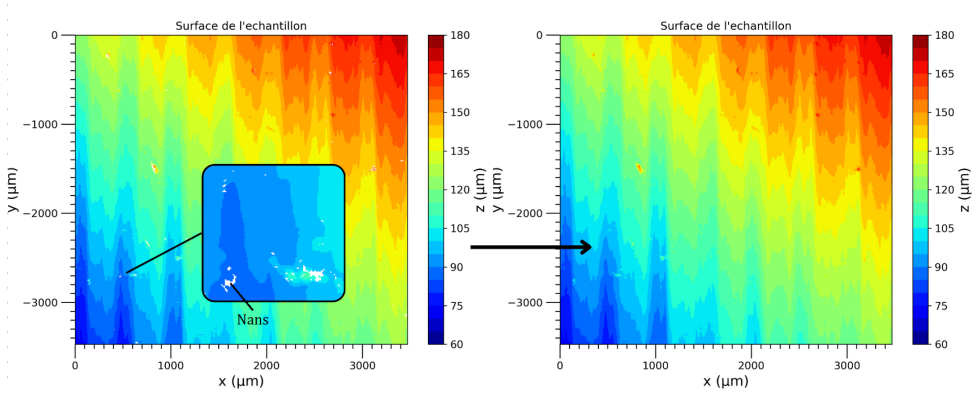


FIGURE A.17 – Remplaçement des valeurs manquantes

Les surfaces n'étant pas parfaitement planes ou parallèles au support du profilomètre (Figure A.17), l'échantillon est remis à plat en retirant une surface du second ordre représentant les variations de hauteur à grande échelle (Figure A.18).

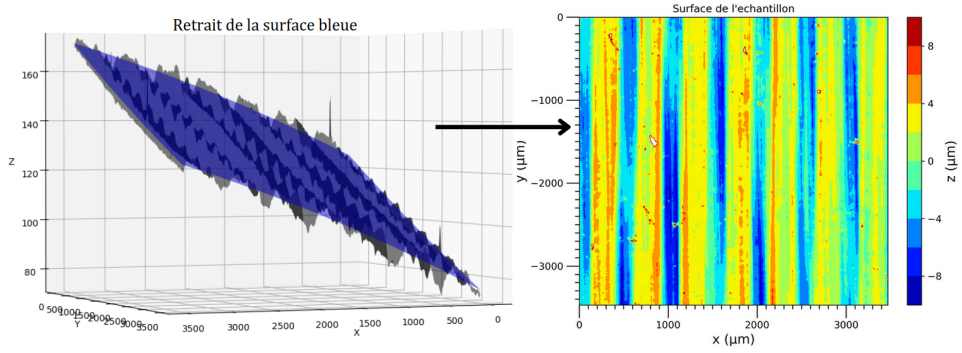


FIGURE A.18 – Retrait d'une surface d'ordre 2 avec l'image de la FigureA.17

L'image est ensuite redressée pour rendre les sillons parallèles à l'axe y. Cela permet de calculer des variables anisotropes telles que la pente selon x ou y. L'image est d'abord lissée pour ne garder que les variations les plus importantes, puis l'angle qui minimise les variations de y de l'image lissée est calculé. Cet angle de rotation est celui pour lequel la structure du ski est parallèle à l'axe y (Figure A.19). L'image est ensuite recadrée pour obtenir un rectangle.

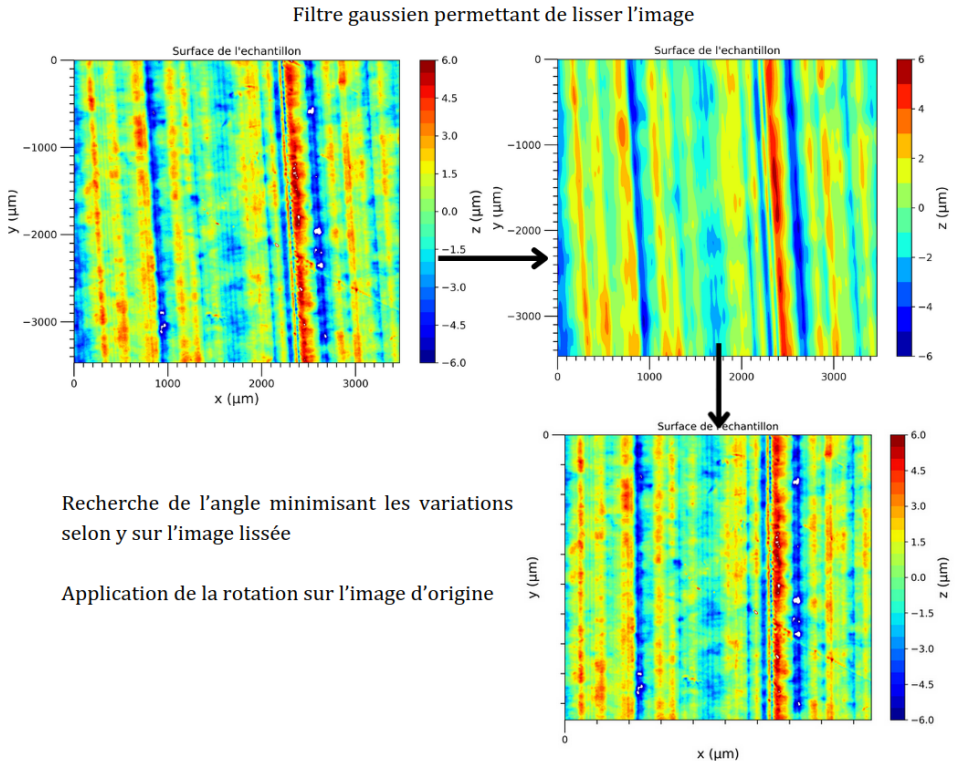


FIGURE A.19 – Rotation d'une image en profilométrie pour aligner sa structure avec l'axe y

A.6.4. Choix des paramètres

Une matrice d'autocorrélation a été calculé sur l'ensemble des données acquises. La rugosité moyenne arithmétique (S_a) et la rugosité quadratique moyenne (S_q) sont très fortement corrélées. La corrélation entre S_a et la hauteur moyenne pic-sillon. La hauteur moyenne pic-sillon correspondant à un paramètre choisi par le préparateur (profondeur d'enfoncement du diamant dans la meule), il est intéressant de l'étudier. S_{dq} (pente quadratique moyenne) et la pente moyenne calculée selon x sont très corrélées. En effet, les sillons sont perpendiculaires à l'axe x, la pente moyenne en x est donc un terme prépondérant dans le calcul de S_{dq}, la pente en y est négligeable. On se limitera donc à l'étude de S_{dq} et de la pente selon y. Les semelles de ski ont généralement un S_{sk} inférieur à 0 du fait du procédé de structuration.

A.7. Mouillabilité

Les liquides ont une énergie libre de surface : les atomes ou molécules de surface ont une énergie supérieure à celle des atomes ou molécules à l'intérieur du liquide. Cette énergie est responsable des phénomènes de capillarité, de la formation des gouttes et des bulles et du ménisque des liquides. La formation de gouttes de liquide est la conséquence du principe physique qui veut que tout système tende à atteindre l'état d'énergie minimale, une sphère étant la configuration qui possède le moins de surface et donc le moins de liaisons libres [18, 19]. Les solides possèdent eux aussi une énergie de surface et les différents angles de contact entre le même liquide et différentes surfaces sont dûs au différentes énergies de surface des différents solides [18]. Fowkes prédit que l'énergie de surface est la somme des différentes contributions correspondant aux différentes interactions intermoléculaires : dispersion de London, dipôle-dipôle de Keesom, dipôle-dipôle induit de Debye et les liaisons hydrogènes [20, 21].

Dans le cas d'une surface idéale (atomiquement lisse et chimiquement homogène), on définit un angle de contact θ_E à l'équilibre appelé angle de Young (Figure A.20). A l'équilibre, la somme des forces sur la ligne triple est nulle. Cela permet d'établir la relation de Young [23] :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_E \tag{A.4}$$

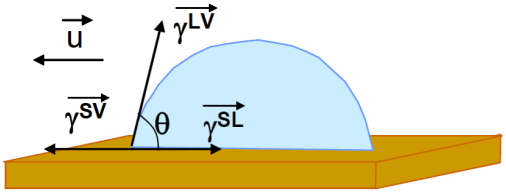


FIGURE A.20 – Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide. u étant le vecteur unitaire [22]

Ainsi, si le solide présente une faible tension de surface, la goutte aura du mal à s'étaler et un angle de contact supérieur à 90° sera observé : la surface sera décrite comme hydrophobe. Si la tension de surface du solide est élevée, la goutte aura tendance à s'étaler et présentera un angle de contact inférieur à 90° : la surface sera alors dite hydrophile (Figure A.21).

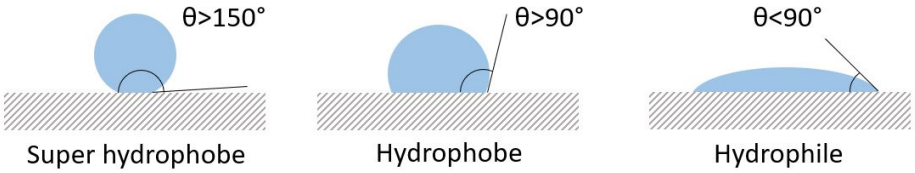


FIGURE A.21 – Profil d'angle de contact pour différentes mouillabilité de surface

Les surfaces réelles présentent des défauts (topologiques ou chimiques) qui entraînent une dispersion de l'angle de contact autour de la valeur d'équilibre (prédit par Young). Deux modèles théoriques permettent de décrire ces phénomènes : Wenzel et Cassie-Baxter [21].

Le modèle de WENZEL [24] décrit l'effet d'une faible rugosité par rapport à la taille de la goutte (définie selon Wenzel par $r = \frac{\text{surface développée}}{\text{surface projetée}}$<1,8-2) sur la valeur de l'angle de contact. Le liquide suit alors parfaitement les rugosités (Figure A.22). L'angle de Young d'équilibre est calculé à partir de l'angle apparent mesuré grâce à la relation :

$$\cos\theta_{app} = r \cos\theta_E \tag{A.5}$$

Cette relation montre des comportements en fonction du comportement intrinsèque du matériau : si le matériau est hydrophile, la rugosité aura tendance à diminuer l'angle de contact et rendre la surface encore plus hydrophile alors que si le matériau est hydrophobe, la rugosité augmentera l'angle de contact et ainsi l'hydrophobie. La rugosité de la surface accentue le caractère spécifique hydrophile ou hydrophobe du matériau [21].

Le modèle de CASSIE et BAXTER [25] décrit l'effet d'hétérogénéités chimiques, ici encore de petites dimensions par rapport à la taille de la goutte. Soit deux éléments chimiques dont les fractions surfaciques sont f_1 et f_2 caractérisés par des angles de contact θ_1 et θ_2 (Figure A.22) :

$$\cos\theta_{app} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \tag{A.6}$$

Parfois, lorsqu'une surface est hydrophobe et présente une rugosité importante, son comportement peut être décrit par un régime de Cassie-Baxter à poches d'air (Figure A.22). L'interface solide/liquide est minimisée lorsque le liquide ne suit pas les détails de la rugosité : des interfaces liquide/vapeur se forment en faveur d'interfaces solide/liquide complètes. Le modèle de Cassie-Baxter est alors appliqué avec un composite solide/air [21].

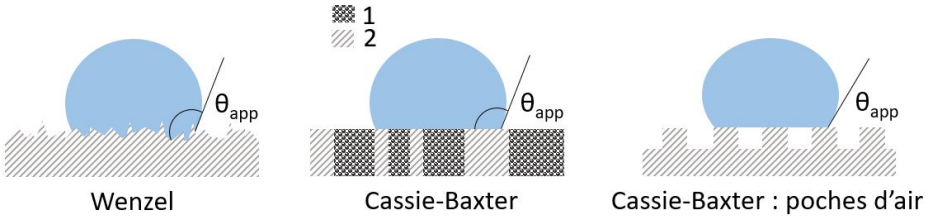


FIGURE A.22 – Les modèles de mouillabilité pour les surfaces réelles

Les angles de contact ont été mesurés en utilisant la méthode de la goutte posée. Le goniomètre K100 Mk2 (Krüss) ainsi que le logiciel de traitement d'images Drop Shape Analysis (DSA) ont été utilisés. Les angles de contact sont calculés par le logiciel en utilisant la méthode des tangentes qui modélise le contour de la goutte par une équation polynomiale. La ligne de base de la goutte (définie grâce à l'image de la goutte réfléchie à la surface de l'échantillon) a une grande influence sur la valeur de l'angle. Le dispositif est muni d'une chambre environnementale permettant de fixer la température à 18 °C et de saturer l'atmosphère en humidité. Une goutte d'eau Milli-Q de 0,5 μL est déposée à la surface de l'échantillon avec une seringue et un micro-régulateur permettant de contrôler très précisément le volume de la goutte. Pour chaque échantillon, dix mesures sont réalisées pour obtenir une bonne statistique. L'angle de contact des couches minces évolue rapidement après les élaborations et deviennent stables après une semaine, ce sont ces valeurs qui ont été relevées.

A.8. Essai de rayure : scratch test

Un essai de rayure instrumenté consiste à appliquer une force normale sur une pointe en diamant en contact avec un échantillon qui se déplace à une vitesse contrôlée (Figure A.23). La force normale peut évoluer avec le déplacement de l'échantillon et la force latérale nécessaire au déplacement est mesurée en continu ainsi que le signal acoustique au long de l'essai. Ces essais donnent une mesure du coefficient de frottement, évaluent la résistance à l'abrasion, mettent en évidence les modes de déformation et d'enlèvement de la matière et enfin permettent de mesurer l'adhésion des couches [18]. Si la force est suffisamment élevée il y a rupture du revêtement à la force normale critique L_c, valeur qui est souvent prise comme mesure de l'adhésion du revêtement. L_c est mesurée très précisément par microscopie optique, par émission acoustique ou grâce à la force de friction [26, 27]. La Figure A.24 représente les différentes caractéristiques mesurées lors de l'essai, ainsi que la corrélation des mesures avec l'image en microscopie optique.

Les essais ont été réalisés sur le dispositif micro-combi MCT3 d'Anton PAAR combinant micro-indentation (jusqu'à 30 N) et essais de rayures. Ces mesures ont été réalisés sur des revêtements déposés sur saphir epi-ready <0001> pour s'affranchir du substrat polymère qui se déformerait plastiquement. Une pointe d'indenteur de type Rockwell (radius=100 μm) a été utilisée pour appliquer une force de 10 mN à 10 N sur 4 mm (20 N/min ou 8 mm/min). Dix rayures ont été réalisées sur chaque échantillon. Il a notamment été tiré de ces mesures, la force à la rupture (détectée grâce à l'émission acoustique) ainsi que le coefficient de frottement moyenné jusqu'à la rupture. Des images en microscopie optique permettent d'observer les comportements des différents matériaux.

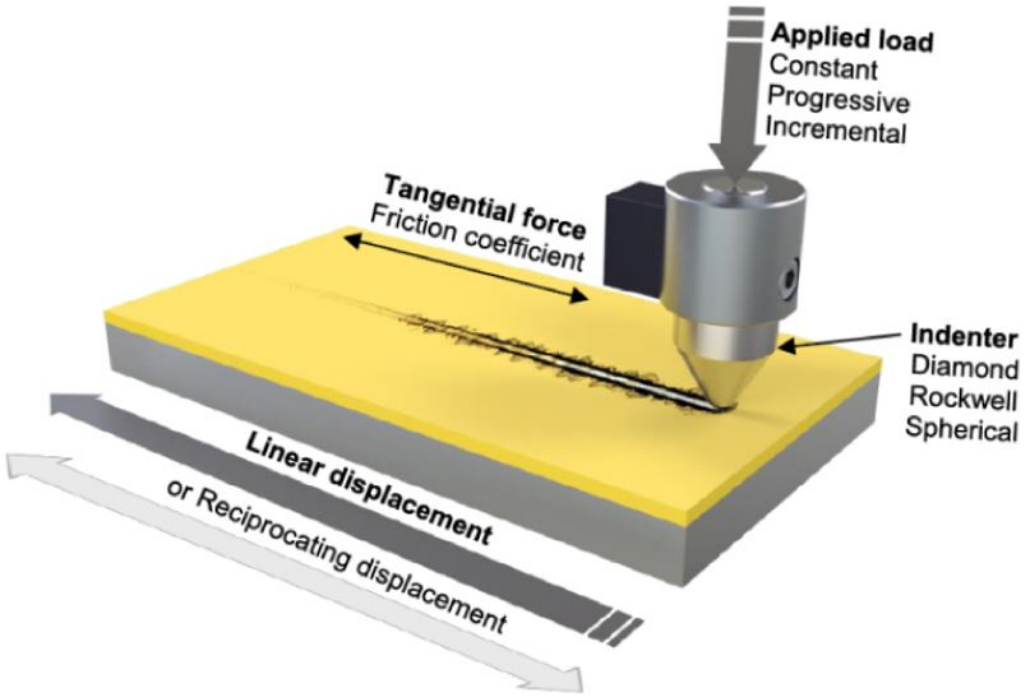


FIGURE A.23 – Schéma de principe d'un essai de rayure, tiré d'une présentation Anton Paar

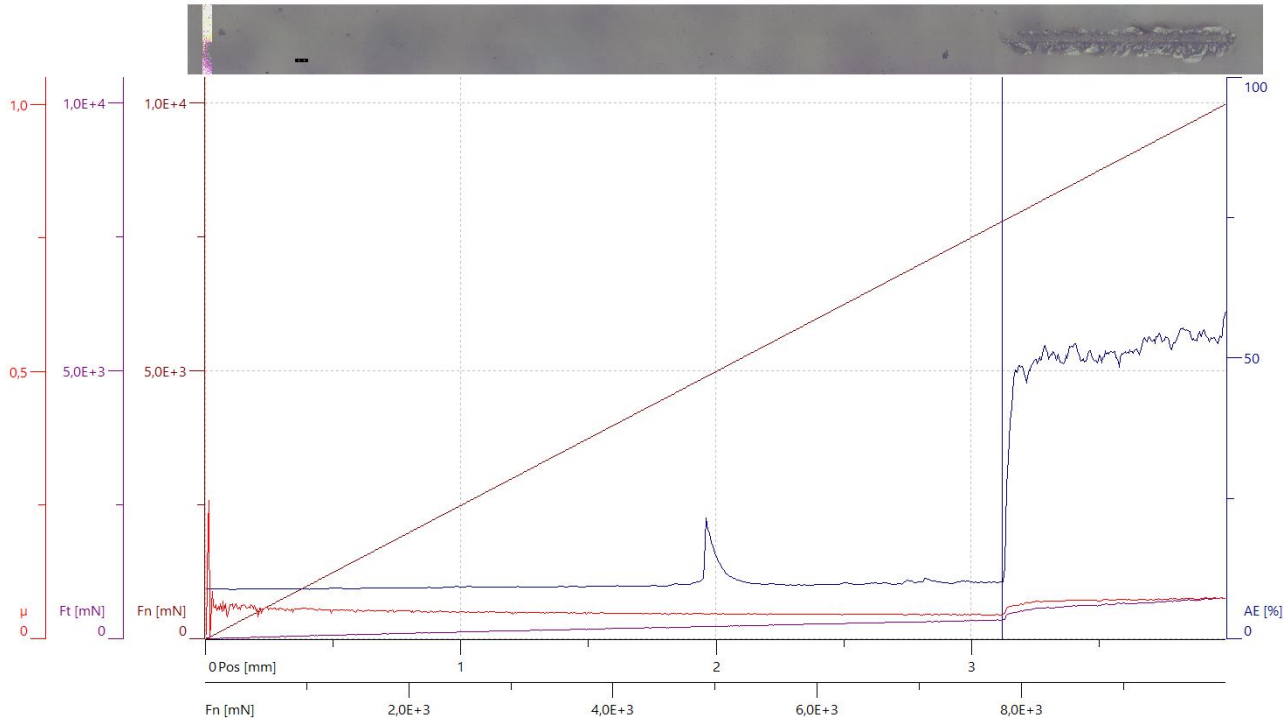


FIGURE A.24 – Caractéristiques mesurées lors de l'essai de rayure : force normale (Fn), force tangentielle (Ft), coefficient de frottement (μ), émission acoustique (AE) et microscopie optique

A.9. Tomographie X

La technique, basée sur l'absorption des rayons X, consiste à réaliser des radiographies à 360° d'un échantillon. C'est exactement comme un scanner sauf que c'est la source et le détecteur qui

sont immobiles et l'échantillon qui tourne. Cette technique a été utilisé pour étudier les semelles de ski et la neige.

L'instrument utilisé pour les semelles de ski et présent au laboratoire SIMaP est le tomographe EASYTOM XL Nanofoyer. La source *nano* consiste en une cible de tungstène bombardée par un faisceau d'électron (40-160 kV). Le nano-foyer permet d'avoir une source inférieure à 0,4 μm (pas d'effet de diffusion des électrons) mais le temps d'acquisition est plus long. Le mode *4 pass* est utilisé : la rotation est arrêtée pendant la prise d'images (1600 par tour) et l'échantillon réalise 4 tours. Pour des raisons mécaniques, l'incrément entre chaque image est de $\frac{360^\circ}{1600} \times 4$ et à chaque tour l'échantillon tourne d'un quart d'incrément pour construire l'ensemble du volume de l'échantillon.

La taille de voxel (pixel en 3D) est proportionelle au rapport de la distance source/échantillon et source/détecteur. Avec des échantillons de 5 mm, la taille de voxel (pixel en 3D) est d'environ 5 μm. A partir de l'ensemble des radiographies, le volume de l'échantillon peut être reconstruit et l'on obtient des coupes en tranche de l'échantillon.

Pour la neige, la tomographie X permet d'obtenir la densité, la taille des grains et la surface spécifique (SSA) de la neige. Cette mesure a été réalisée avec un tomographe μCT 40 (4C Medikal) installé en chambre froide à -20 °C au laboratoire WSL-SLF (Davos, Suisse). L'échantillon de neige est découpé délicatement à la taille du porte échantillon (en polyoxymethylene) puis inséré dans le tomographe A.25.



FIGURE A.25 – Tomographe μCT 40 pour l'étude de la neige

Annexe B

Microscopie électronique des dépôts issus des plans d'expériences

Les observations en microscopie électronique à balayage de la surface et des sections transverses de l'ensemble des dépôts réalisés par plan d'expériences (TiN, AlN, TiC et Al_2O_3) sont présentées dans cette annexe. Seules quelques images ont été présentées dans le corps du texte.

B.1. Nitrure de titane

Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		H1 Cible : TiN Puissance DC = 300 mA P_{depot} = 1,15 Pa t_{depot} = 90 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V $P_{nettoyage}$ = 6 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		H2 Cible : TiN Puissance DC = 100 mA P_{depot} = 1,15 Pa t_{depot} = 30 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V $P_{nettoyage}$ = 4 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 5 min
		H3 Cible : TiN Puissance DC = 300 mA P_{depot} = 0,15 Pa t_{depot} = 30 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V $P_{nettoyage}$ = 6 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 50 V $t_{nettoyage}$ = 5 min

TABLEAU B.1 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiN (1/3)

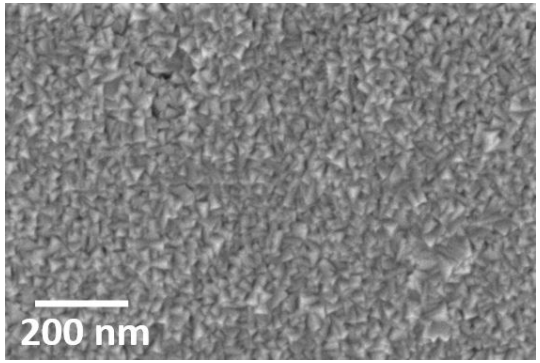
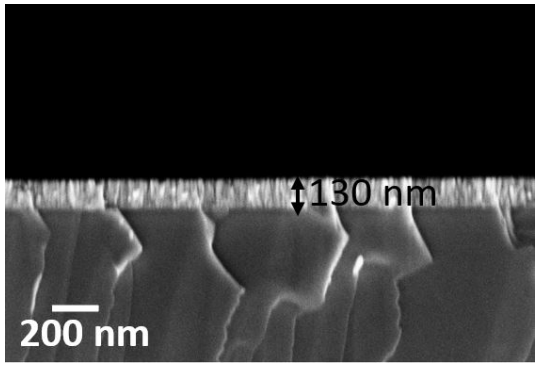
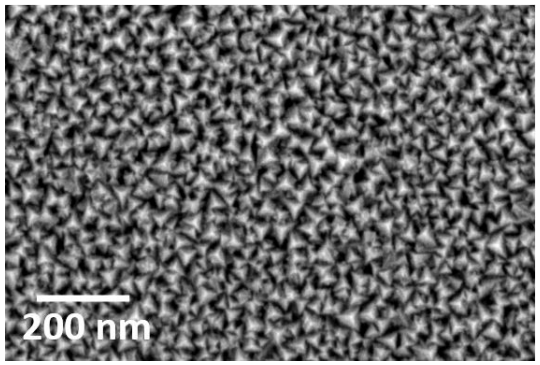
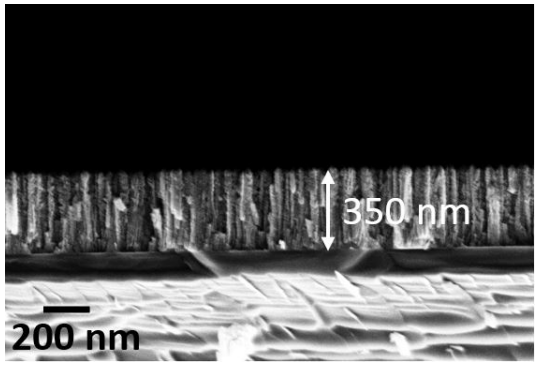
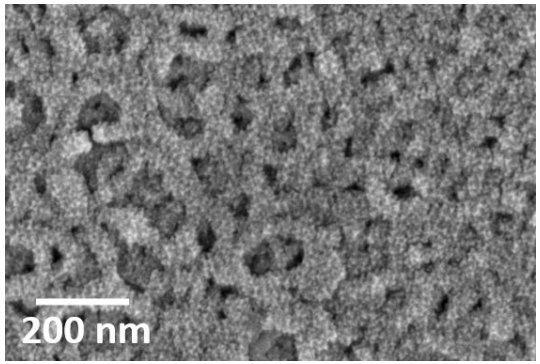
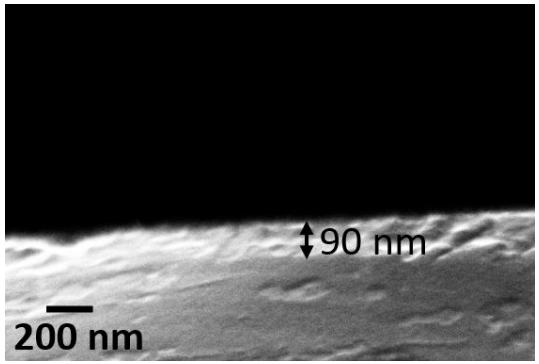
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H4** Cible : TiN Puissance DC = 100 mA P_{depot} = 0,15 Pa t_{depot} = 90 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V $P_{nettoyage}$ = 4 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 50 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		**H5** Cible : TiN Puissance DC = 300 mA P_{depot} = 1,15 Pa t_{depot} = 90 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V $P_{nettoyage}$ = 4 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 50 V $t_{nettoyage}$ = 5 min
		**H6** Cible : TiN Puissance DC = 100 mA P_{depot} = 1,15 Pa t_{depot} = 30 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V $P_{nettoyage}$ = 6 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 50 V $t_{nettoyage}$ = 15 min

Tableau B.2 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiN (2/3)

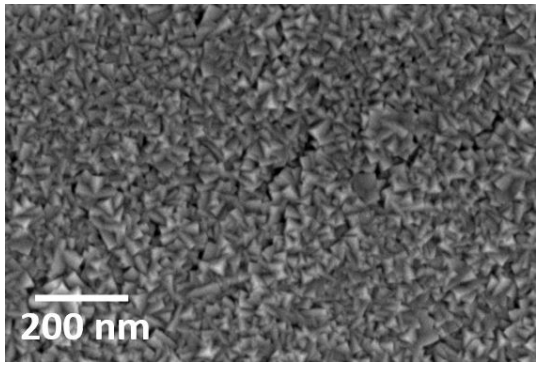
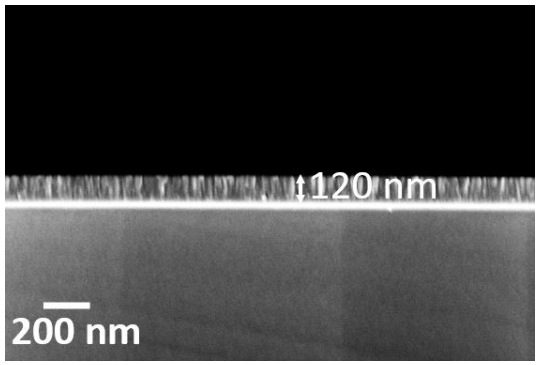
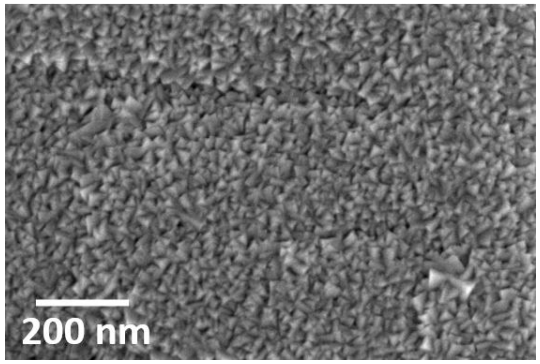
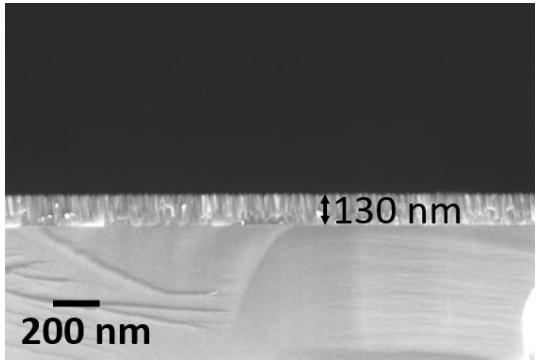
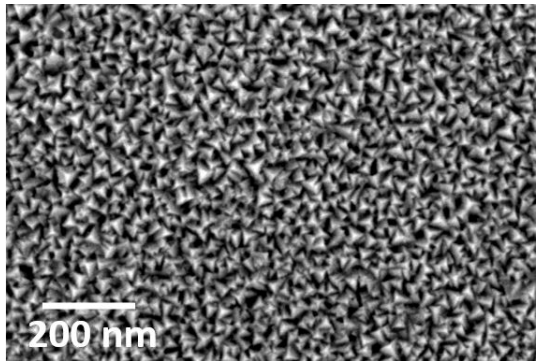
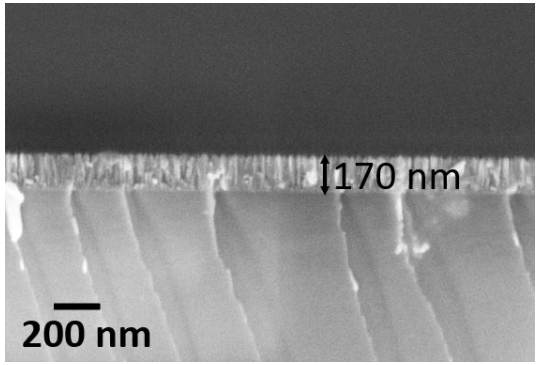
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H7** Cible : TiN Puissance DC = 300 mA P_{depot} = 0,15 Pa t_{depot} = 30 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V $P_{nettoyage}$ = 4 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		**H8** Cible : TiN Puissance DC = 100 mA P_{depot} = 0,15 Pa t_{depot} = 90 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V $P_{nettoyage}$ = 6 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 5 min
		**Répétition** Cible : TiN Puissance DC = 200 mA P_{depot} = 0,65 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 20 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 10 min

TABLEAU B.3 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiN (3/3)

B.2. Nitrure d'aluminium

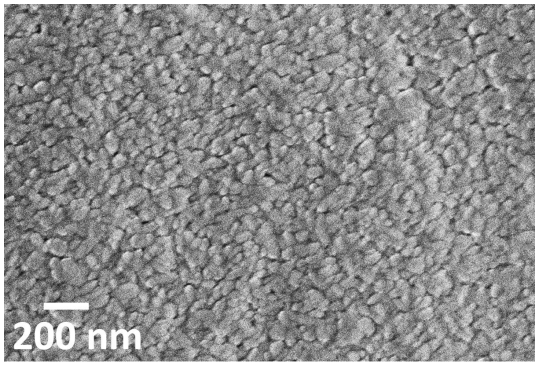
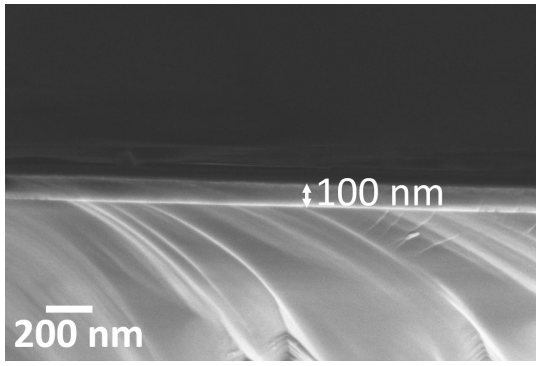
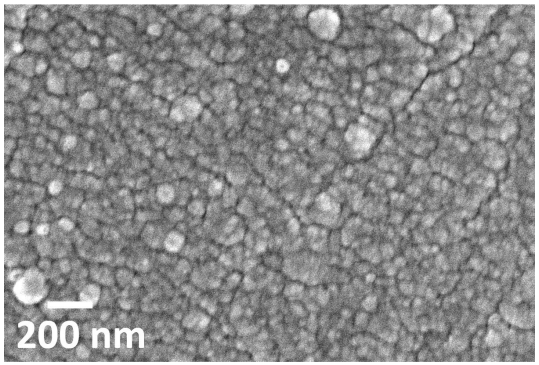
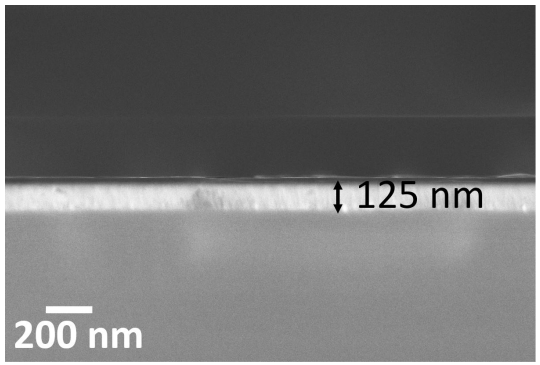
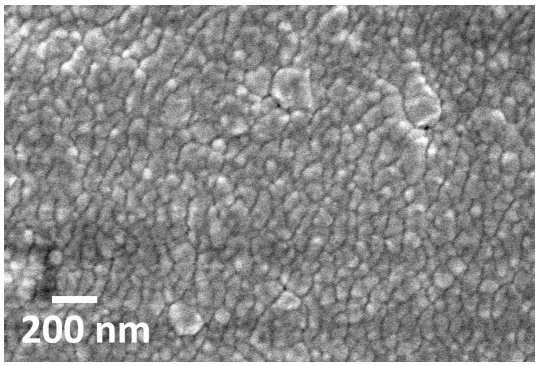
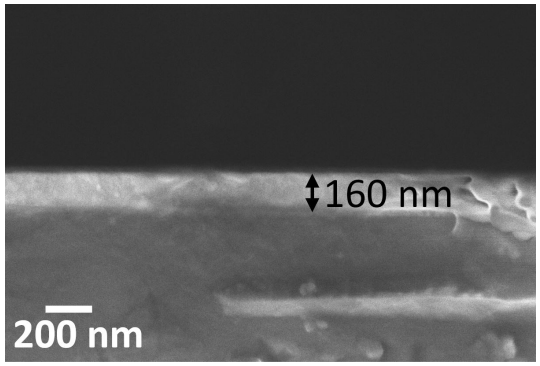
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H1** Cible : AlN Puissance RF = 375 W P_{depot} = 1,1 Pa t_{depot} = 120 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V Débit de gaz Ar/N_2 = 30 sccm/20 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		**H2** Cible : AlN Puissance RF = 275 W P_{depot} = 1,1 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V Débit de gaz Ar/N_2 = 49 sccm/1 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 5 min
		**H3** Cible : Al Puissance RF = 375 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V Débit de gaz Ar/N_2 = 30 sccm/20 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 5 min

Tableau B.4 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'AlN (1/3)

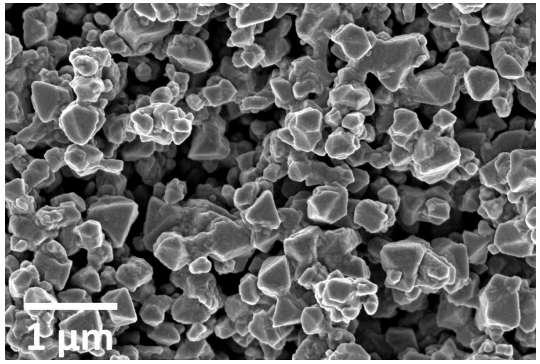
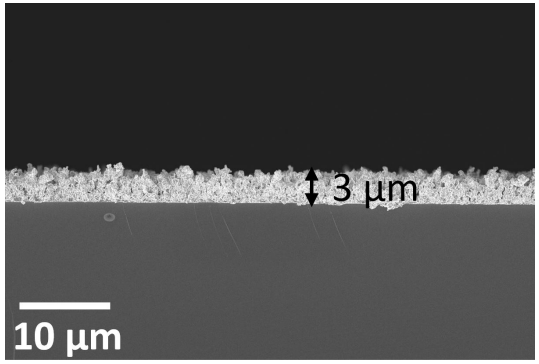
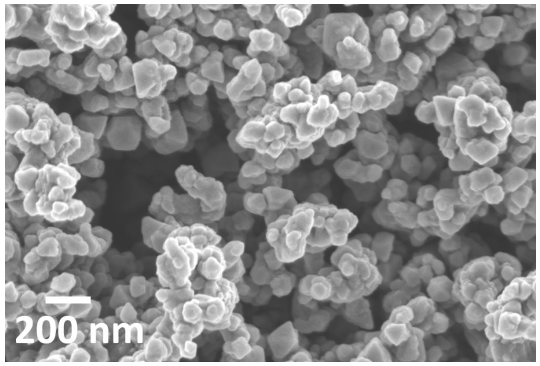
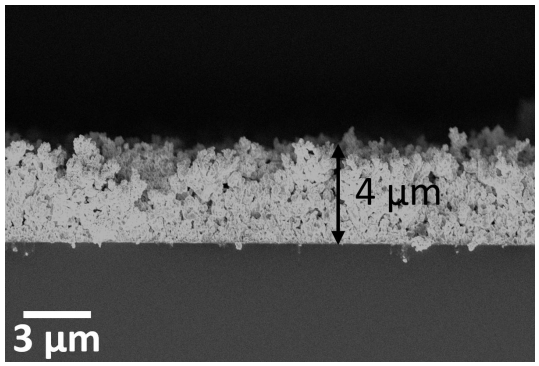
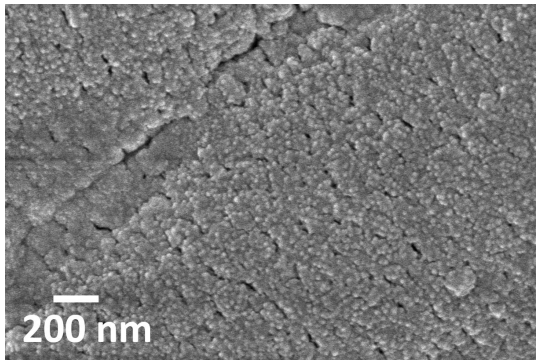
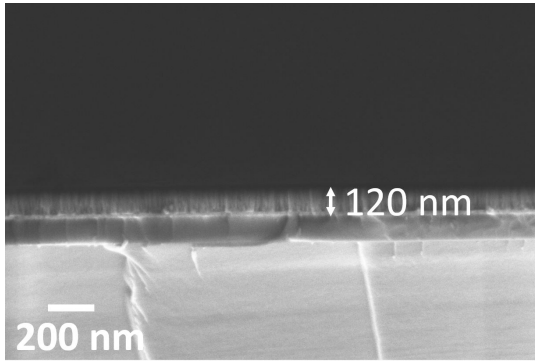
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H4** Cible : Al Puissance RF = 275 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 120 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V Débit de gaz Ar/N_2 = 49 sccm/1 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		**H5** Cible : Al Puissance RF = 375 W P_{depot} = 1,1 Pa t_{depot} = 120 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V Débit de gaz Ar/N_2 = 49 sccm/1 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 5 min
		**H6** Cible : Al Puissance RF = 275 W P_{depot} = 1,1 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V Débit de gaz Ar/N_2 = 30 sccm/20 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 15 min

Tableau B.5 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'AlN (2/3)

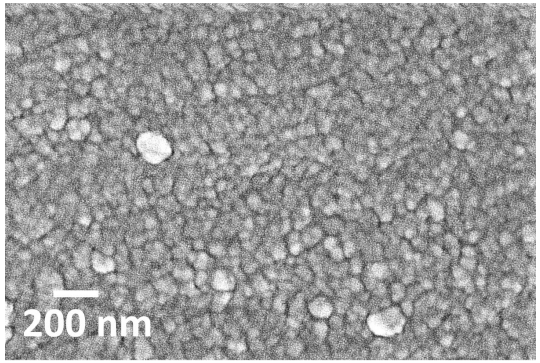
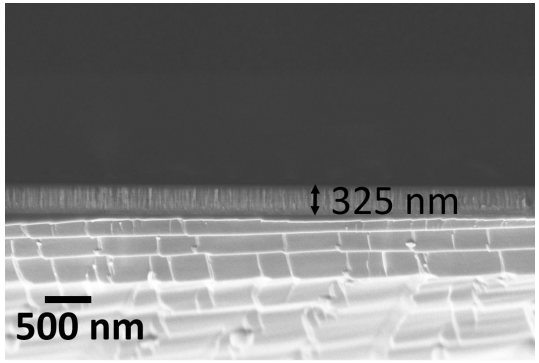
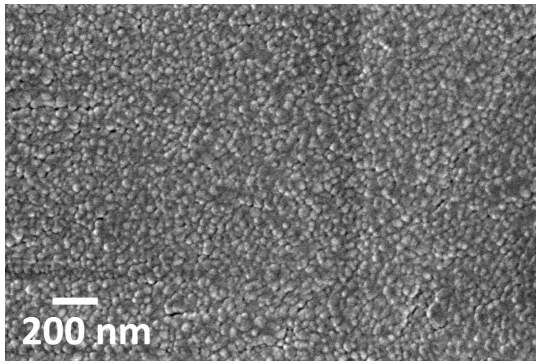
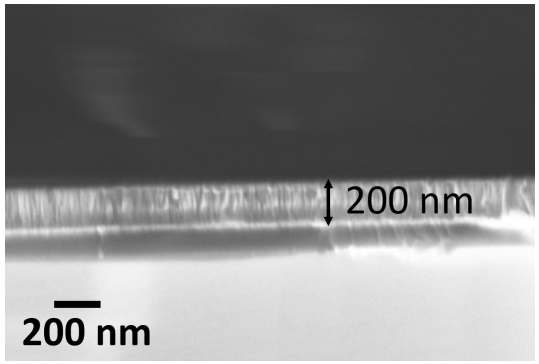
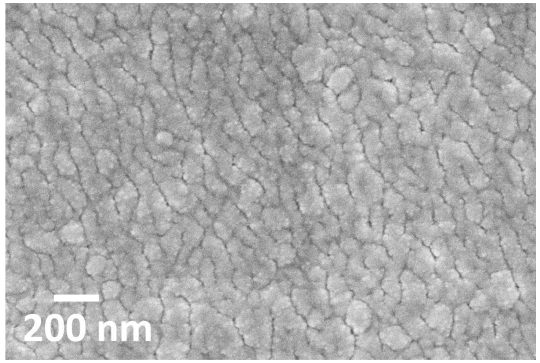
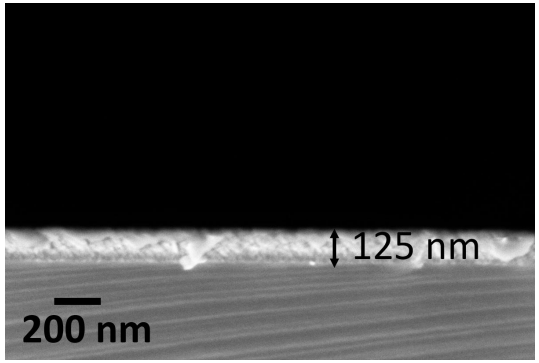
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H7** Cible : AlN Puissance RF = 375 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V Débit de gaz Ar/N_2 = 49 sccm/1 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		**H8** Cible : AlN Puissance RF = 275 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 120 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V Débit de gaz Ar/N_2 = 30 sccm/20 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 5 min
		**Répétition** Cible : AlN Puissance RF = 325 W P_{depot} = 0,7 Pa t_{depot} = 90 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 20 V Débit de gaz Ar/N_2 = 40 sccm/10 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 10 min

Tableau B.6 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'AlN (3/3)

B.3. Carbure de titane

Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		H1 Cible : Ti + C Puissance DC = 200 mA Puissance RF = 300 W P_{depot} = 1,2 Pa t_{depot} = 120 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		H2 Cible : Ti + C Puissance DC = 100 mA Puissance RF = 300 W P_{depot} = 0,2 Pa t_{depot} = 120 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 50 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		H3 Cible : Ti + C Puissance DC = 200 mA Puissance RF = 100 W P_{depot} = 0,2 Pa t_{depot} = 120 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 50 V $t_{nettoyage}$ = 5 min

TABLEAU B.7 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiC (1/3)

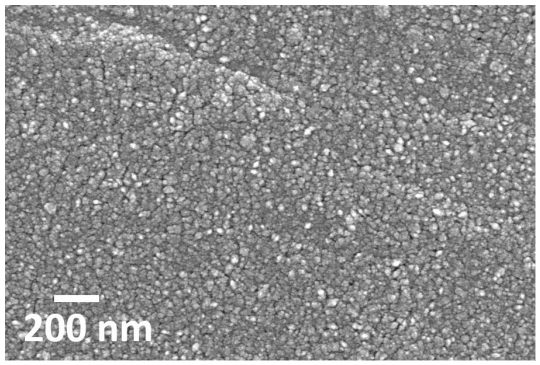
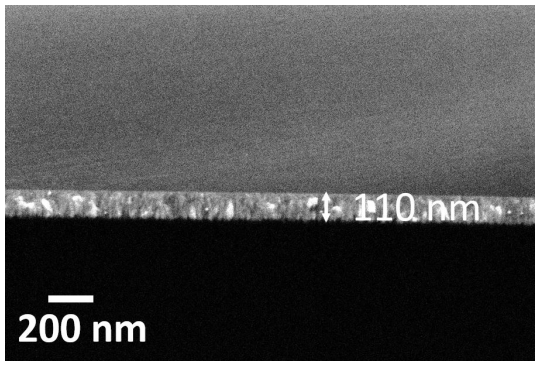
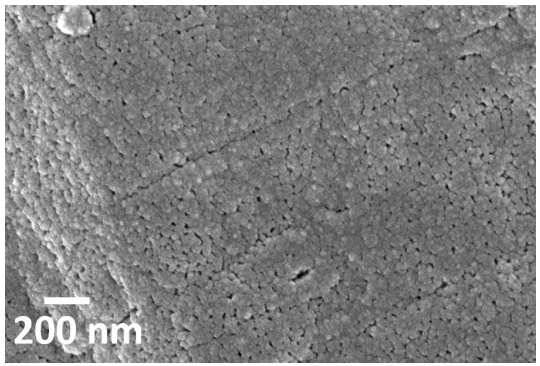
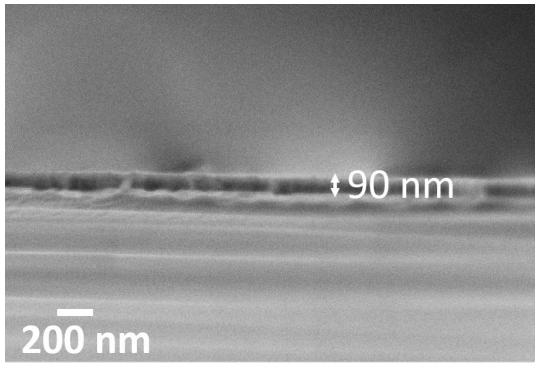
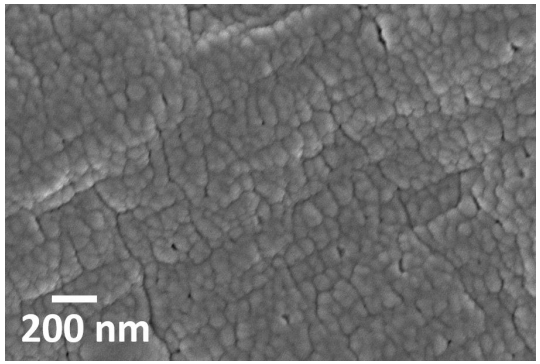
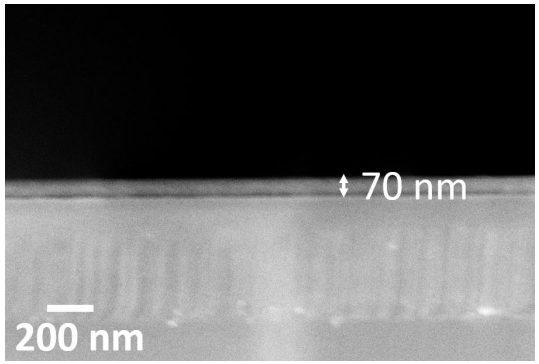
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H4** Cible : Ti + C Puissance DC = 100 mA Puissance RF = 100 W P_{depot} = 1,2 Pa t_{depot} = 120 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 5 min
		**H5** Cible : Ti + C Puissance DC = 200 mA Puissance RF = 300 W P_{depot} = 1,2 Pa t_{depot} = 30 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 50 V $t_{nettoyage}$ = 5 min
		**H6** Cible : Ti + C Puissance DC = 100 mA Puissance RF = 300 W P_{depot} = 0,2 Pa t_{depot} = 30 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 5 min

TABLEAU B.8 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiC (2/3)

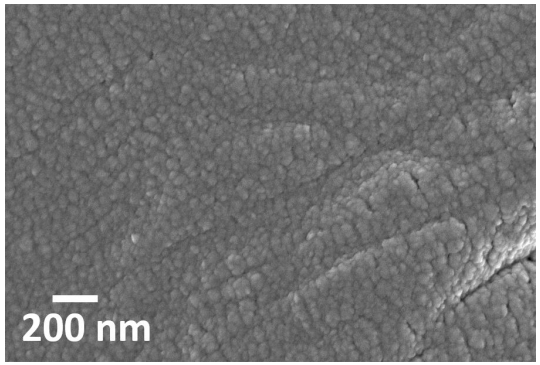
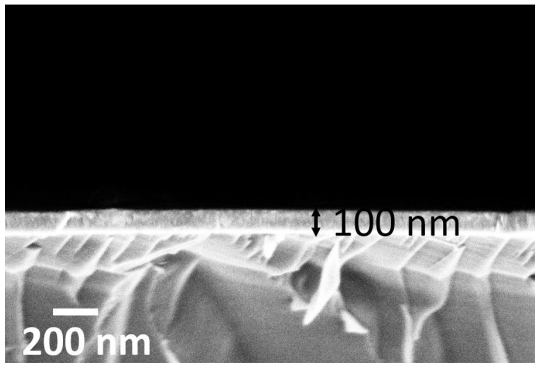
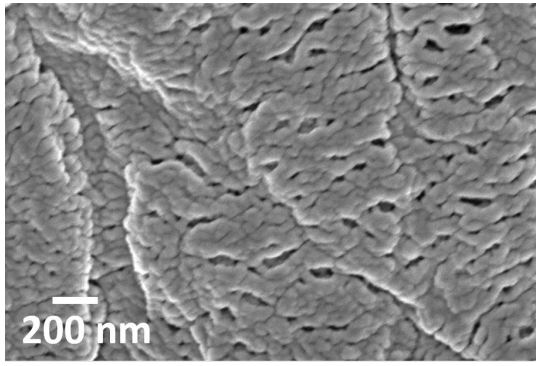
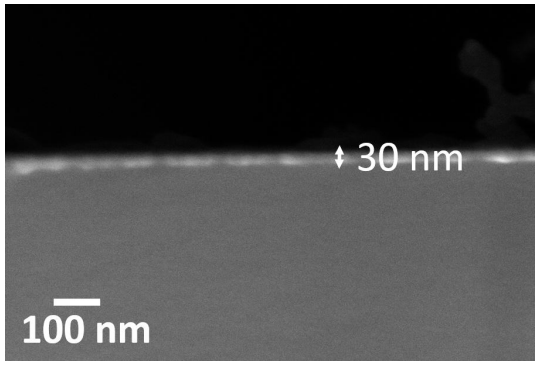
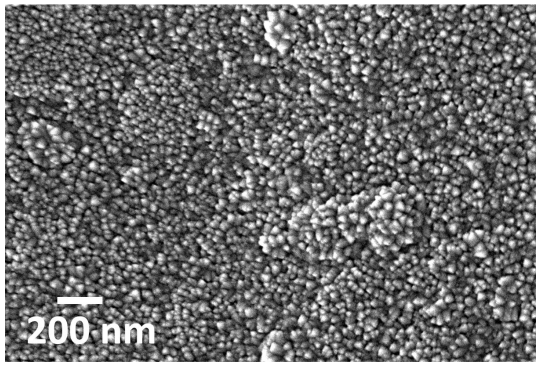
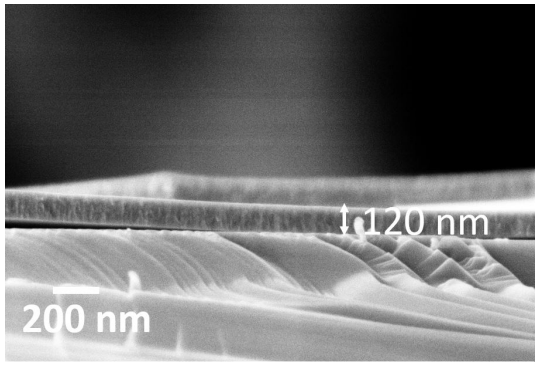
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H7** Cible : Ti + C Puissance DC = 200 mA Puissance RF = 100 W P_{depot} = 0,2 Pa t_{depot} = 30 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		**H8** Cible : Ti + C Puissance DC = 100 mA Puissance RF = 100 W P_{depot} = 1,2 Pa t_{depot} = 30 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 50 V $t_{nettoyage}$ = 15 min
		**Répétition** Cible : Ti + C Puissance DC = 150 mA Puissance RF = 200 W P_{depot} = 0,7 Pa t_{depot} = 75 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 20 V $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 60 V $t_{nettoyage}$ = 10 min

Tableau B.9 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts de TiC (3/3)

B.4. Alumine

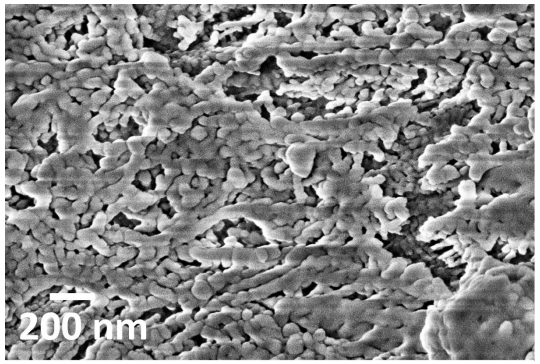
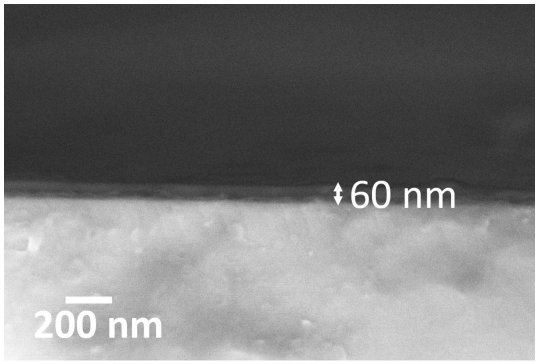
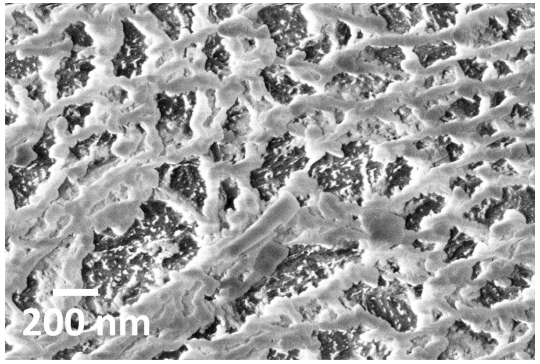
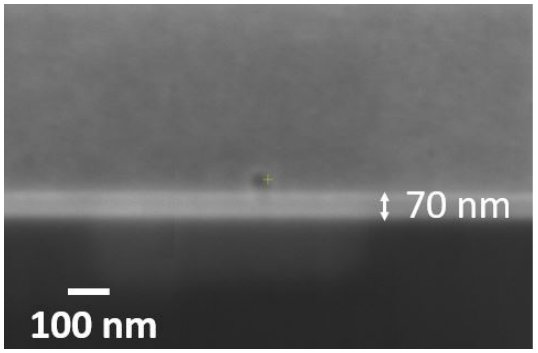
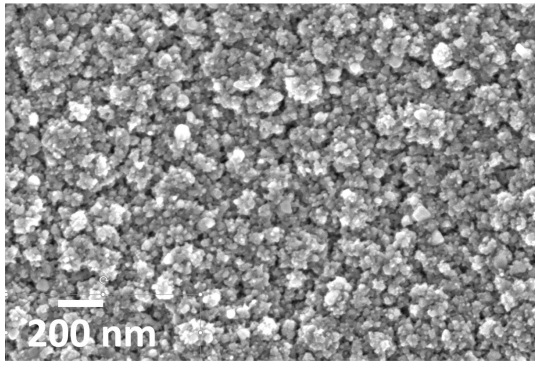
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H1** Cible : Al Puissance RF = 400 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V Débit de gaz Ar/O_2 = 20 sccm / 10 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 10 min
		**H2** Cible : Al Puissance RF = 200 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V Débit de gaz Ar/O_2 = 20 sccm / 10 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 10 min
		**H3** Cible : Al Puissance RF = 400 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 0 V Débit de gaz Ar/O_2 = 29 sccm / 1 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 10 min

Tableau B.10 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'Al_2O_3 (1/2)

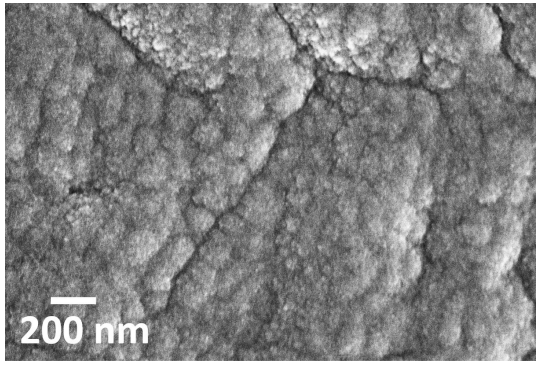
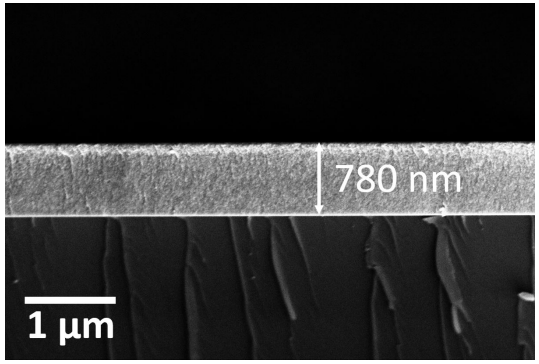
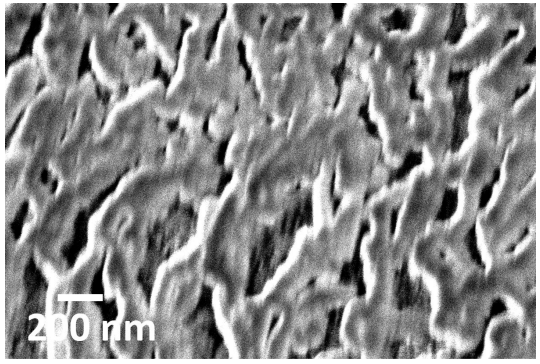
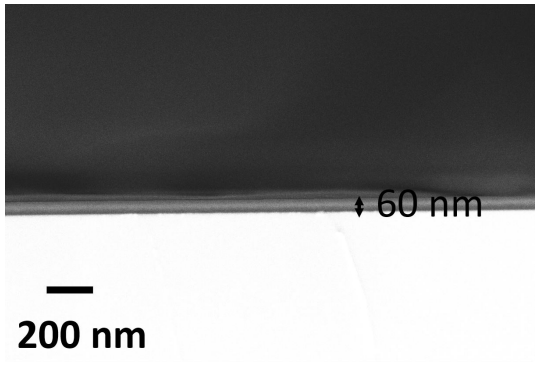
Surface	Section transverse	Conditions expérimentales
		**H4** Cible : Al Puissance RF = 200 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 40 V Débit de gaz Ar/O_2 = 29 sccm / 1 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 10 min
		**Répétition** Cible : Al Puissance RF = 300 W P_{depot} = 0,3 Pa t_{depot} = 60 min Polarisation du substrat$_{depot}$ = 20 V Débit de gaz Ar/O_2 = 25 sccm / 5 sccm $P_{nettoyage}$ = 5 Pa Polarisation du substrat$_{nettoyage}$ = 70 V $t_{nettoyage}$ = 10 min

Tableau B.11 – Images MEB (InLens, 2 kV, WD=5 mm) de la surface (sur UHMW PE) et de la section transverse (sur Si(100)) des dépôts d'Al_2O_3 (2/2)

Annexe C

Elaboration et caractérisation des dépôts par ALD

C.1. Méthode

L'ALD (*Atomic Layer Deposition*) est une technique de dépôt chimique en phase vapeur qui permet d'obtenir des film très conformes et homogènes. Elle est basée sur l'introduction séquentielle de précurseurs en phase gaz qui réagissent (réaction auto-limitante) à la surface d'un substrat. Un précurseur métallique (volatil) est introduit (*pulse*) dans le réacteur par évaporation ou effet venturi. Il va s'adsorber à la surface sur des groupes réactifs présents à la surface. Une purge du réacteur avec de l'azote est réalisée entre chaque ajout de précurseur afin d'éliminer du réacteur ce qui n'a pas réagi et ne conserver que ce qui est adsorbé à la surface pour ne pas avoir de réaction en phase gaz. Le second précurseur est alors introduit, il va ainsi réagir sur la surface avec le premier. Une purge est réalisée afin d'évacuer le second précurseur et les sous-produits de la réaction. Ces 4 étapes constituent un cycle du procédé qui est répété jusqu'à l'épaisseur souhaitée (Figure C.1) [28, 29].

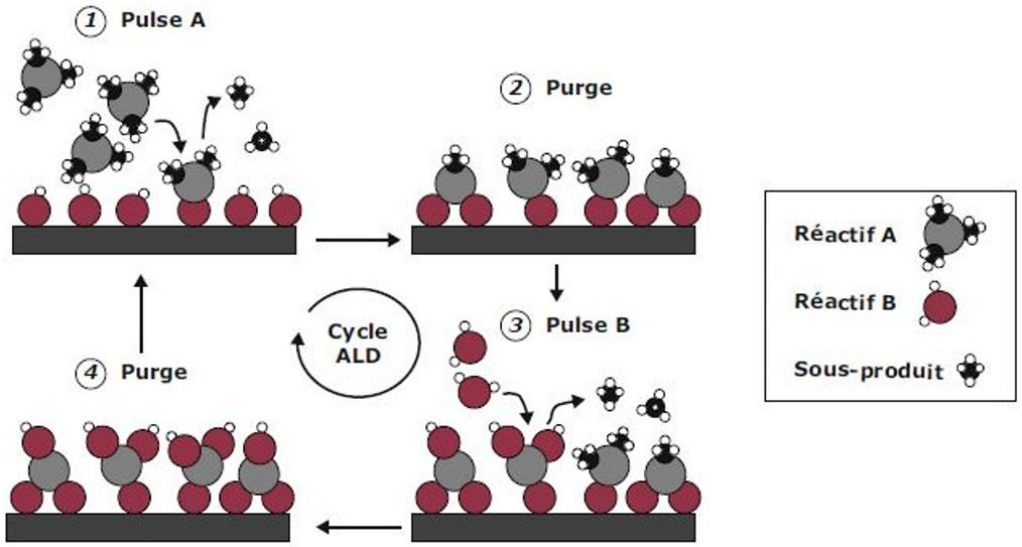


Figure C.1 – Représentation schématique d'une cycle ALD, tiré de [28]

Dans le cas de l'alumine, ces précurseurs sont le triméthylaluminium (TMA) et l'eau. Les réactions lors de l'injection des deux précurseurs, après au moins un cycle ALD, sont les suivantes (les

astérisques précisent les espèces adsorbées) [30] :

$$Al - OH^* + Al(CH_3)_{3(g)} \longrightarrow Al - O - Al - (CH_3)_2^* + CH_{4(g)} \tag{C.1}$$

$$Al - (CH_3)_2^* + H_2O_{(g)} \longrightarrow Al - OH^* + CH_{4(g)} \tag{C.2}$$

La réaction entre le TMA et les groupes fonctionnels du polymère procède par addition d'un acide et d'une base de Lewis. Le TMA étant un acide fort de Lewis, il va réagir avec le site le plus basique du polymère, en général un doublet non-liant d'oxygène [31]. L'énergie de réaction peut être suffisamment faible pour procéder à basse température. Des dépôts d'alumine ont déjà été réalisés à basse température dans la littérature [30-35]. Cependant, certains polymères peuvent ne pas présenter de groupes réactifs à la surface et être perméable aux molécules de petites tailles, conduisant à des revêtements bien différents en comparaison d'autres substrats [31]. Le précurseur peut s'infiltrer, diffuser et réagir sous la surface du polymère [31]. Il est rare d'observer une interface abrupte bien définie entre un dépôt d'alumine et un polymère [31] : il y a formation d'îlots de croissance entre les chaînes de polymère sous la surface qui finissent éventuellement par former une couche continue [30]. C'est le cas notamment sur polypropylène et sur polyéthylène (qui présente peu de sites de nucléation) [30, 34], comme le montre l'image MET (Microscopie Électronique à Transmission) et dont le schéma du principe de réaction est schématisé en Figure C.2 [31]. L'interface polymère|revêtement dépend donc des groupes réactifs à la surface du polymère et du précurseur métallique (taille, ligand,...) [31, 35, 36].

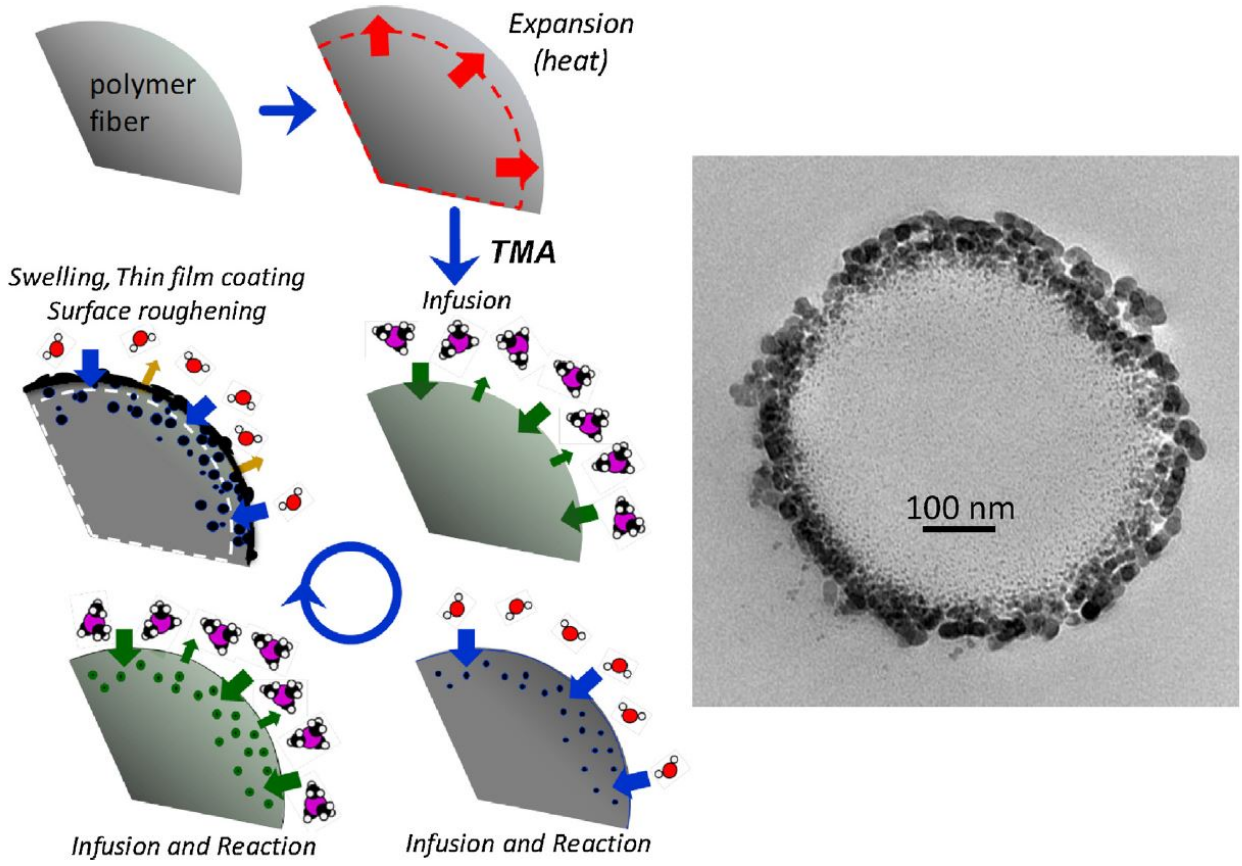
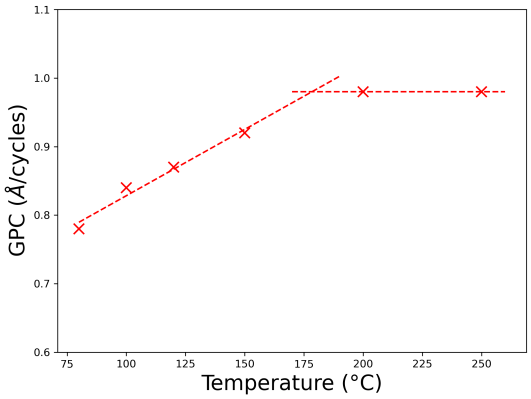


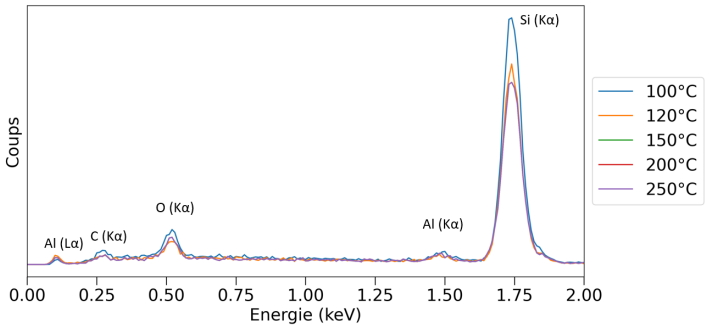
FIGURE C.2 – Schéma de réaction TMA /eau sur un polymère sans groupe de réaction par ALD. L'image MET montre un dépôt d'alumine déposé à 90 °C sur une fibre de polypropylène, tiré de [31]

C.2. Élaboration

Pour l'alumine, la fenêtre ALD, où la vitesse de dépôt (de l'ordre de 1 Å/cycle, correspondant aux valeurs observées dans la littérature [30]) est indépendante de la température sans condensation ni réaction en phase gaz, est située autour de 200 °C (Figure C.3a). Cependant, une analyse calorimétrique a montré que la fusion de la phase cristalline du polyéthylène commence à 140 °C. Les dépôts d'alumine en ALD sont alors réalisés à 100 °C, au risque d'être en régime cinétique ou d'avoir de la condensation. Aucune différence en terme de composition chimique n'a été observée sur des dépôts réalisés à différentes températures sur silicium, comme en témoignent les spectres EDS en Figure C.3b.



(a) Vitesse de croissance en fonction de la température des dépôts d'alumine sur Si(100)



(b) Spectres EDS des dépôts d'alumine sur Si(100) par ALD à différentes températures

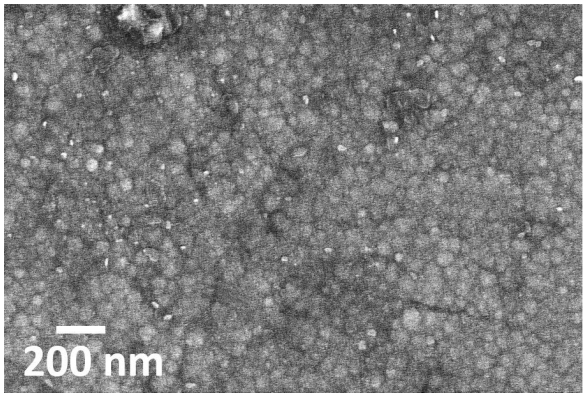
FIGURE C.3 – Évolution des dépôts d'alumine sur Si(100) en fonction de la température

Les paramètres procédé ont été étudiés afin de s'assurer que [28] :

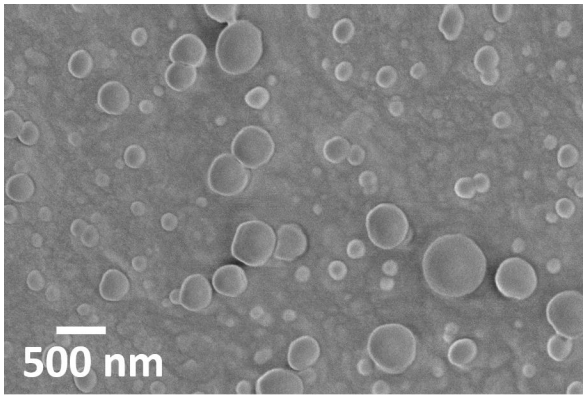
- Les temps de *pulse* (injection) des précurseurs permettent la saturation de la surface ;
- Les temps de purge évitent le mélange des réactifs dans la phase gazeuse ;
- Les vitesses de dépôt (Å/s) ne sont pas trop lentes.

Les images MEB en Figure C.4a montrent les différences de morphologie en changeant par exemple le temps d'injection de l'eau. Ainsi, le cycle ALD remplissant les conditions précédemment listées correspond à :

- Pulse de TMA : 0,1 s ;
- Purge : 5 s ;
- Pulse d'eau : 1,5 s ;
- Purge : 30 s.



(a) 0,1/5/**1,5**/30 s, 1000 cycles



(b) 0,1/5/**0,1**/30 s, 1000 cycles

FIGURE C.4 – Images MEB de deux dépôts d'alumine par ALD sur UHMW PE aux morphologies très différentes

C.3. Caractérisations

C.3.1. Caractérisations physico-chimiques

Les dépôts d'alumine ont été caractérisés en DRX, MEB, EDS, XPS , angle de contact et friction sur neige. L'ensemble des dépôts sont amorphes et leur morphologie est visible en Figure C.4a. Les spectres EDS en Figure C.5 présentent les résultats d'un même dépôt déposé sur silicium et sur polyéthylène. L'intensité des pics d'aluminium et d'oxygène sont plus élevées sur silicium que sur polyéthylène, pouvant témoigner d'un dépôt plus fin sur polymère. Les spectres EDS en Figure C.6 montrent quant à eux l'évolution avec le nombre de cycles réalisés. L'intensité des pics d'aluminium et d'oxygène augmente avec l'épaisseur du dépôt qui évolue linéairement avec le nombre de cycles (Figure C.7). Sur cette dernière figure on observe que l'angle de contact augmente avec l'épaisseur du dépôt jusqu'à atteindre une valeur de 120°. Cette valeur est sensiblement égale à la valeur observée sur un dépôt par PVD (Al_2O_3 H1).

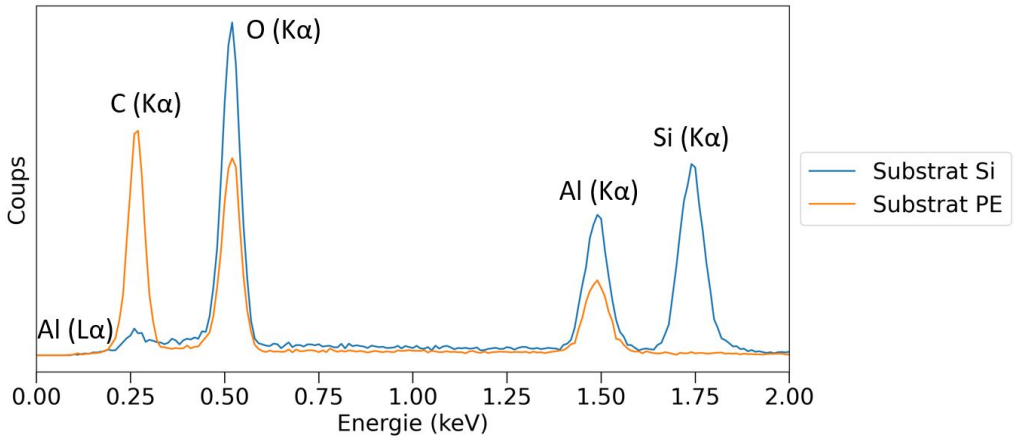
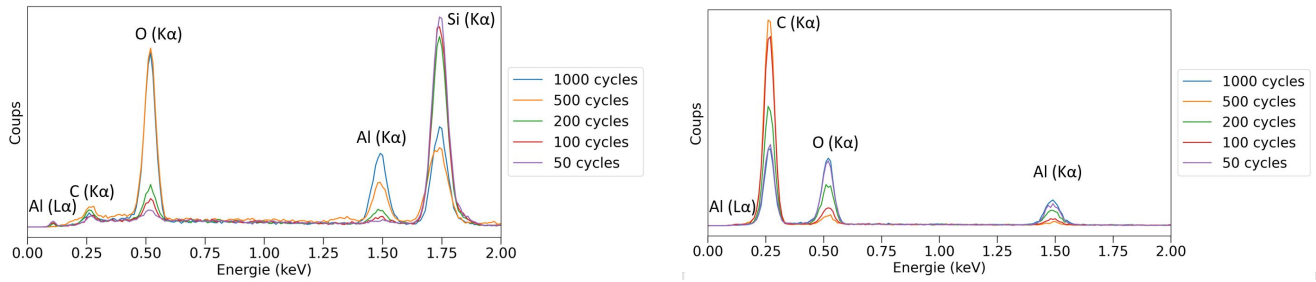


FIGURE C.5 – Spectres EDS d'un dépôt d'alumine déposé sur Si(100) et UHMW PE (T=100 °C, 1000 cycles, 0,1/5/0,1/30 s)



(a) sur Si (b) sur UHMW PE

FIGURE C.6 – Spectres EDS des dépôts d'alumine de différentes épaisseurs déposés par ALD

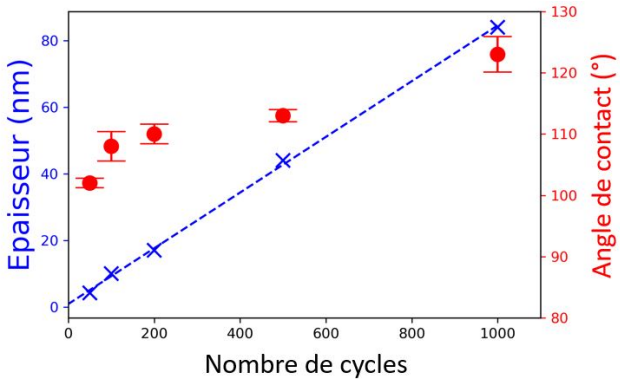


FIGURE C.7 – Évolution de l'épaisseur et de l'angle de contact des dépôts d'alumine par ALD en fonction du nombre de cycles

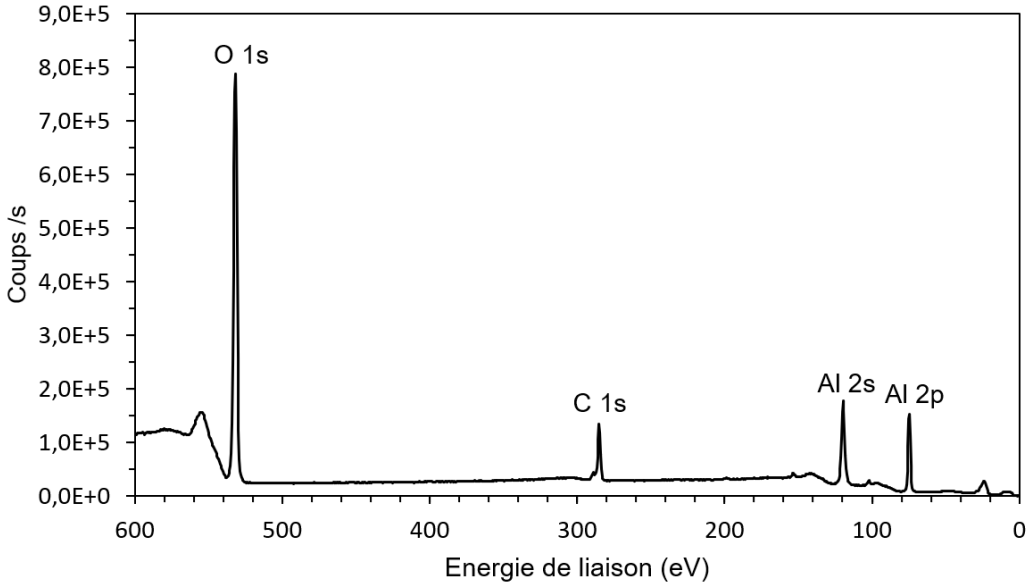
Le spectre XPS est donné en Figure C.8a pour le dépôt sur silicium. Les mesures haute résolution autour des énergies des éléments d'intérêt (Al, O et C) sont visibles dans les Figures C.8b-C.8d sur silicium. Les spectres sont similaires sur UHMW PE

Le pic de l'aluminium (Figure C.8b) peut être modélisé en une seule composante associée à Al-O à 74,6 eV et une largeur à mi-hauteur de 1,6 eV. L'orbitale O 1s (Figure C.8c) est composé de deux pics à 531,2 et 532,3 eV. En accord avec la littérature [37-39], ils peuvent être associés à différents oxydes Al_xO_y ou hydroxydes. Trois pics apparaissent sur le spectre du carbone (Figure C.8d). Le premier est centré à 284,9 eV et est attribué au carbone de contamination. Le second se trouve à une 286,5 eV et le troisième à 289,1 eV.

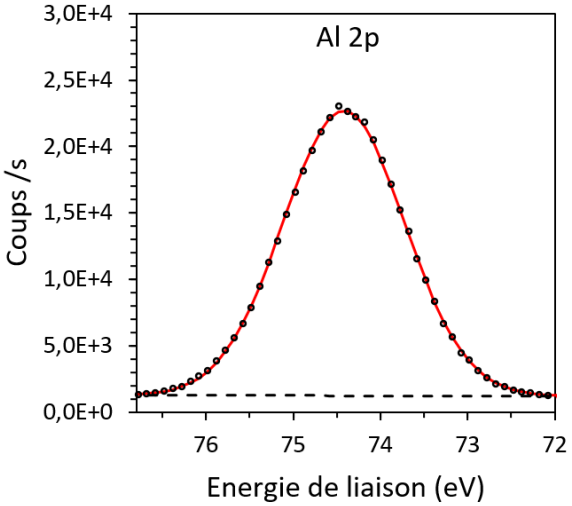
Les compositions du dépôt sur silicium et UHMW PE sont présentées dans le Tableau C.1. Le ratio O/Al est de 1,7 pour les deux substrats.

Élément	Al	O	C
Si	0,32	0,55	0,13
UHMW PE	0,22	0,35	0,38

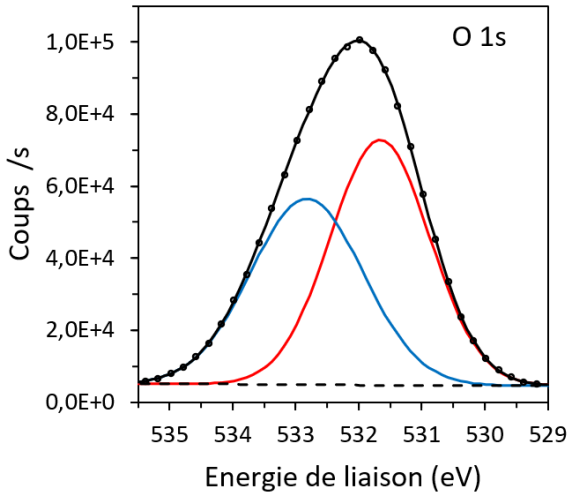
TABLEAU C.1 – Composition obtenue par XPS du dépôt d'Al_2O_3 élaboré par ALD déposé sur silicium et sur UHMW PE



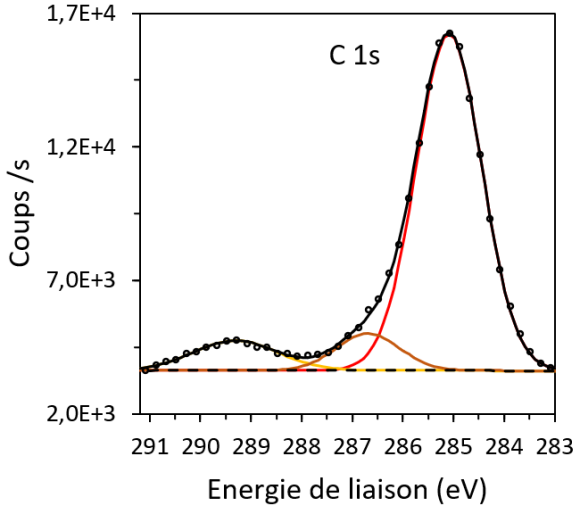
(a) Vue d'ensemble



(b) Al 2p



(c) O 1s



(d) C 1s

FIGURE C.8 – Spectres XPS du dépôt d'Al_2O_3 élaboré par ALD sur silicium

L'ensemble de ces caractérisations ont permis d'étudier l'effet des paramètres procédé afin de déposer de l'alumine dans des conditions compatibles avec les polymères. Des dépôts conformes avec une morphologie en petits grains sont obtenus pour des cycles de 0,1/5,1,5/30 s. La température a peu d'influence sur la composition du dépôt mesurée par EDS. Les dépôts ont une composition riche en carbone, notamment sur UHMW PE et un ratio O/Al de 1,7. Une température de 100 °C permet de limiter la détérioration du polymère. Enfin, plus l'épaisseur du dépôt augmente (donc le nombre de cycles), plus le dépôt est hydrophobe. Cela permet de définir les paramètres d'un dépôt intéressant pour les mesures de friction sur neige.

C.3.2. Friction sur neige

Les conditions du dépôt ALD étudié en friction sur neige sont :

- Pulse de TMA : 0,1 s ;
- Purge : 5 s ;
- Pulse d'eau : 1,5 s ;
- Purge : 30 s ;
- 100 °C ;
- 1000 cycles.

Ce dépôt a donc été élaboré sur des plaques d'UHMW PE et sur coupons de ski. Les coefficients de friction pour différentes conditions de neige sont présentés dans le Tableau C.2.

LWC (%vol)	0	6,1	13,3
Al_2O_3 ALD sur UHMW PE brut	0,194 ± 0,022	0,199 ± 0,011	0,216 ± 0,017
Al_2O_3 ALD sur substrat ski structuré	0,119 ± 0,015	0,1755 ± 0,0063	0,196 ± 0,039

Tableau C.2 – Coefficient de friction dynamique du dépôt d'Al_2O_3 élaboré par ALD sur UHMW PE brut et sur substrat à base de ski (structuré) dans les différentes conditions de neige

Ces résultats sont à comparer avec les dépôts d'alumine par PVD présentés dans le Chapitre 4 (Tableau C.3). Le dépôt par ALD présente le coefficient de friction le plus faible parmi les trois dépôts. De nouveau, l'angle de contact ne semble pas être corrélé avec le coefficient de friction car le dépôt hydrophile (H2) a un coefficient intermédiaire entre les deux dépôts hydrophobes. Le ratio O/C semble aller dans la même direction que le coefficient de friction.

Dépôts	Épaisseur sur Si (nm)	Angle de contact (°)	O/Al sur UHMW PE	O/C sur UHMW PE	Coefficient de friction sur neige (sur UHMW PE, LWC=13,3%vol)
Al_2O_3 H1	60	120,3 ± 2,7	1,5	1,8	0,32 ± 0,17
Al_2O_3 H2	70	24,7 ± 2,3	1,8	1,3	0,261 ± 0,0052
Al_2O_3 ALD	85	123,5 ± 2,9	1,7	0,9	0,216 ± 0,017

Tableau C.3 – Résultats des caractérisations des dépôts d'Al_2O_3 élaborés par PVD et ALD

Références

[1] Fred A Stevie, LA Giannuzzi et BI Prenitzer. *The focused ion beam instrument*. Springer, 2005.

[2] Rigaku. *In-plane Diffraction*. url : https://rigaku.com/resources/techniques/plane-diffraction (visité le 01/03/2025).

[3] Gábor Keresztury, JM Chalmers et PR Griffith. « Raman spectroscopy : theory ». In : *Handbook of vibrational spectroscopy* 1 (2002), p. 71-87.

[4] Gustavo Morari Do Nascimento. *Raman Spectroscopy*. IntechOpen, 2018.

[5] Jacques Barbillat et al. « Spectrométrie Raman ». In : *Techniques de l'ingénieur* (1999).

[6] Guilhem Simon. *Spectroscopies vibrationnelles*. 2020.

[7] Peter Larkin. *Inrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011.

[8] Tiziana Armaroli, Thierry Bécue et Serge Gautier. « Diffusion Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS) : Application to the in situ Analysis of Catalysts ». In : *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP,* 59.2 (2004), p. 215-237.

[9] Tran Minh Duc. « Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation ». In : *Echniques de l'Ingénieur* P2625 (199).

[10] Jill Chastain et Roger C King Jr. « Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy ». In : *Perkin-Elmer Corporation* 40.221 (1992), p. 25.

[11] Zygo METEK. *3D Optical Profilometer - Zegage Pro*. url : https://www.zygo.com/products/metrology-systems/3d-optical-profilers/zegage-pro (visité le 01/06/2025).

[12] T.G. Mathia, P. Pawlus et M. Wieczorowski. « Recent trends in surface metrology ». In : *Elsevier* (2011).

[13] Kalle Kalliorinne et al. « Characterisation of the contact between cross-country skis and snow : A micro-scale study considering the ski-base texture ». In : *Lubricants* 11.5 (2023), p. 225.

[14] Lungevics Janis et al. « A Holistic Approach Towards Surface Topography Analyses for Ice Tribology Applications ». In : *Frontiers in Mechanical Engineering* (2021).

[15] SAĞBAŞ Binnur. « Surface Texture Characterization and Parameter Optimization of Fused Deposition Modelling Process ». In : *Düzce University Journal of Science and Technology* (2018).

[16] Keyence. *Introduction à la mesure de rugosité*. url : https://www.keyence.eu/frfr/ss/products/microscope/roughness/line/tab04_a.jsp (visité le 01/06/2025).

[17] T.G. Mathia, H Zahouani et A Midol. « Topography, wear, and sliding functions of skis ». In : *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 32.1-2 (1992), p. 263-266.

[18] Gérald Zambelli et Léo Vincent. *Matériaux et contacts, Une approche tribologique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998.

[19] Pierre-Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart et David Quéré. *Capillarity and wetting phenomena : drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science & Business Media, 2003.

[20] L. Lavielle. « La mouillabilité ». In : *Annales de Physique* 14.1 (1989), p. 1-48.

[21] Jean-Charles Joud et Marie-Geneviève Barthés-Labrousse. *Physico-chimie des surfaces et acido-basicité*. ISTE Group, 2015.

[22] Chantal Badre. « Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact : influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2009.
[23] Thomas Young. « III. An essay on the cohesion of fluids ». In : *Philosophical transactions of the royal society of London* 95 (1805), p. 65-87.
[24] Robert N Wenzel. « Resistance of solid surfaces to wetting by water ». In : *Industrial & engineering chemistry* 28.8 (1936), p. 988-994.
[25] A. B. D. Cassie et S. Baxter. « Wettability of porous surfaces ». In : *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), p. 546-551.
[26] J Li et W Beres. « Scratch test for coating/substrate systems–A literature review ». In : *Canadian Metallurgical Quarterly* 46.2 (2007), p. 155-173.
[27] Juhani Valli et Ulla Mäkelä. « Applications of the scratch test method for coating adhesion assessment ». In : *Wear* 115.1-2 (1987), p. 215-221.
[28] Nathanaelle Schneider et Frédérique Donsanti. « Atomic Layer Deposition (ALD) Principes généraux, matériaux et applications ». In : *Techniques de l'ingénieur Innovations technologiques* base documentaire : TIP958WEB.ref. article : re253 (2016).
[29] Catherine Marichy, Mikhael Bechelany et Nicola Pinna. « Atomic layer deposition of nanostructured materials for energy and environmental applications ». In : *Advanced materials* 24.8 (2012), p. 1017-1032.
[30] JD Ferguson, AW Weimer et SM George. « Atomic layer deposition of Al2O3 films on polyethylene particles ». In : *Chemistry of materials* 16.26 (2004), p. 5602-5609.
[31] Gregory N Parsons et al. « Mechanisms and reactions during atomic layer deposition on polymers ». In : *Coordination Chemistry Reviews* 257.23-24 (2013), p. 3323-3331.
[32] Li-Chun Wang et al. « Hydrophilic/hydrophobic surface of Al2O3 thin films grown by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on plasticized polyvinyl chloride (PVC) ». In : *Surface and Coatings Technology* 305 (2016), p. 158-164.
[33] MD Groner et al. « Low-temperature Al2O3 atomic layer deposition ». In : *Chemistry of materials* 16.4 (2004), p. 639-645.
[34] CA Wilson, RK Grubbs et SM George. « Nucleation and growth during Al2O3 atomic layer deposition on polymers ». In : *Chemistry of Materials* 17.23 (2005), p. 5625-5634.
[35] Joseph C Spagnola et al. « Surface and sub-surface reactions during low temperature aluminium oxide atomic layer deposition on fiber-forming polymers ». In : *Journal of Materials Chemistry* 20.20 (2010), p. 4213-4222.
[36] Robin R Petit et al. « Atomic layer deposition on polymer thin films : on the role of precursor infiltration and reactivity ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.38 (2021), p. 46151-46163.
[37] Jiao-Jiao Guo et al. « A Water-free Low Temperature Process for Atomic Layer Deposition of Al2O3 Films ». In : *Chemical Vapor Deposition* 19.4-6 (2013), p. 156-160.
[38] Neelakanta Reddy et al. « XPS study of sputtered alumina thin films ». In : *Ceramics International* 40.7 (2014), p. 11099-11107.
[39] R Cueff et al. « X-ray photoelectron spectroscopy studies of plasma-modified PET surface and alumina/PET interface ». In : *Applied surface science* 115.3 (1997), p. 292-298.

Glossaire

403PG Diamant contenant 4 pointes de 0,3x0,3 mm espacées de 0,5 mm, utilisé pour structurer les meules d'abrasif de la structureuse de ski. 63, 65

603PP Diamant contenant 6 pointes de 0,3x0,3 mm espacées de 0,2 mm, utilisé pour structurer les meules d'abrasif de la structureuse de ski. 63–66, 168

ALD Dépôt par Couches Atomiques pour *Atomic Layer Deposition*. 2, 3, 36, 37, 85, 202, 204, 239, 241, 245

BSD Détecteur d'Électrons Rétrodiffusés dans la chambre du MEB pour *Backscattered Electron Detector*. 56, 209

CVD Dépôt Chimique en Phase Vapeur pour *Chemical Vapor Deposition*. 2, 85, 210

DRIFTS Spectroscopie Infrarouge à Réflectance Diffuse à Transformée de Fourier pour *Diffuse reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopy*. 71, 79, 215

DRX Diffraction des Rayons X. 95, 99, 101, 112, 123, 133, 141, 147, 178, 189, 210, 242

DSC Calorimétrie Différentielle à Balayage pour *Differential Scanning Calorimetry*. 70

EDS Spectrométrie X à Sélection d'Énergie pour *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*. 57, 73–75, 77–80, 95, 99–101, 105–107, 112, 116, 123, 126, 130, 133, 135, 141, 142, 146, 147, 149, 209, 241, 242, 245

ESB Détecteur d'Électrons Rétrodiffusés à Sélection d'Énergie dans la colonne du MEB pour *Energy Selective Backscattered Electron Detector*. 74, 209

FEG Canon à Effet de Champ pour *Field Emission Gun*. 209, 210

FFS Fédération Française de Ski. 2, 43, 60, 68, 71, 168

FIB Sonde Ionique Focalisée pour *Focused Ion Beam*. 107, 109, 120, 121, 129, 130, 135, 139, 210

FIS Fédération Internationale de Ski. 2, 35, 71, 72, 79, 201, 215

FTIR Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier pour *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*. 71, 215

FTIs Iodures Fluorotélomères. 32

FTOHs Alcools Fluorotélomères. 32

FTOs Oléfines Fluorotélomères. 32

GM06 Meule en SiC vert pour structureuse de ski. 62, 63, 65

IBU Union Internationale de Biathlon pour *International Biathlon Union*. 2, 35, 43, 71, 201

InLens Détecteur d'Électrons Secondaires dans la colonne du MEB. 73, 74, 209

KFB Meule en corindon blanc pour structureuse de ski. 62, 63, 65, 168

KFR Meule en corindon rose (oxyde de chrome) pour structureuse de ski. 62, 66

LWC Quantité d'eau liquide dans la neige pour *Liquid Water Content*. 14, 22, 25, 169, 171, 173, 174, 197, 198, 203

MEB Microscope Électronique à Balayage. 73, 74, 80, 95, 98–101, 103, 107, 109, 112, 115, 120, 121, 123, 125, 129, 133–135, 139, 141, 146–148, 152, 178, 181, 189, 190, 209, 210, 241, 242

PE-ALD Dépôt par Couches Atomiques avec Assistance Plasma pour *Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition*. 37

PFASs Substances Per- et Polyfluoroalkylés pour *Per- and Polyfluoroalkyl Substances*. 1, 2, 31, 32, 34, 35, 43, 70, 72, 78–80, 175, 201

PFCAs Acides Carboxyliques Perfluorés pour *Perfluoroalkyl Carboxylic Acids*. 32, 33

PFHxA Acide Undécafluorohexanoïque. 32

PFHxS Acide Perfluorohexanesulfonique. 32, 43

PFOA Acide Perfluorooctanoïque. 2, 32, 43

PFOS Acide Perfluorosulfonique. 32, 43

PFPAs Acides Perfluorophosphoniques pour *Perfluoroalkyl Phosphonic Acids*. 32

PFSAs Acides Perfluorosulfoniques pour *Perfluorosulfonates Acids*. 32

PMMA Poly(méthacrylate de méthyle). 18, 60, 63, 64, 66, 67

POPs Polluants Organiques Persistants. 1, 2, 32, 35, 43

PTFE Polytétrafluoroéthylène. 32, 55, 70, 75, 76

PVD Dépôt Physique en Phase Vapeur pour *Physical Vapor Deposition*. 2, 3, 36, 37, 85, 86, 91, 94, 95, 102, 112, 147, 168, 202, 242, 245

RMN Résonance Magnétique Nucléaire. 54

SAXS Diffusion des Rayons X aux Petits Angles pour *Small-Angle X-ray Scattering*. 54

sccm Standard Cubic Centimeters per Minute. 95, 112

SE Détecteur d'Électrons Secondaires dans la chambre du MEB. 209

SFAs Alcanes semi-fluorés pour *Semifluorinated Alkanes*. 32, 33, 70

SSA Surface Spécifique de la neige pour *Snow Specific Surface Area*. 14, 25, 169

TMA triméthylaluminium. 239–241, 245

UHMW PE Polyéthylène de masse molaire très élevée pour *Ultra High Molecular Weight Polyethylene*. 29, 43, 54, 55, 59, 67, 71, 80, 85, 95, 98–100, 102, 105, 107, 109–112, 118, 120–123, 127, 129, 130, 132, 133, 135, 136, 138, 139, 141, 144, 150, 161, 168, 174, 177–179, 182, 184, 186–191, 197, 198, 201–203, 209, 210, 243, 245

WD Distance de travail au MEB pour *Working Distance*. 209, 210

XPS Spectrométrie de photo-électrons X pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*. 97, 98, 100, 107, 117, 127, 136, 144, 216, 242, 243

Résumé

Ces travaux de recherche s'intéressent au contact ski-neige pour une application en ski de fond. A l'interface ski/neige, les propriétés physico-chimiques, mécaniques, thermiques et électriques de la semelle du ski et de sa surface sont particulièrement importantes pour assurer la meilleure glisse en fonction des conditions nivo-météorologiques. La semelle de ski en polyéthylène est hydrophobe et présente un faible coefficient de friction, une dureté et une résistance à l'usure élevées et une faible conductivité thermique. Il est également facile de l'usiner afin de créer une certaine topographie à sa surface et optimiser l'aire de contact et l'épaisseur du film d'eau liquide lubrifiant, qui conditionne la friction de la semelle de ski en contact avec la neige. A la surface de la semelle, il est ensuite appliqué un fart, qui est un polymère dont la composition va de la paraffine au Teflon. L'objectif est d'ajuster les propriétés de la surface de contact pour optimiser le régime de lubrification.

Dans le cadre des nouvelles réglementations (convention de Stockholm et règlement REACH) sur les POPs et les PFASs, dont les produits fluorés font partie, la Fédération Internationale de Ski (FIS) et l'Union Internationale de Biathlon (IBU) ont interdit tout produit de fartage fluoré à partir de la saison 2023/2024. Cette thèse a pour but de développer des couches minces de matériaux inorganiques afin de remplacer ces farts, particulièrement utilisés dans des conditions de neige humide. Après la description et la caractérisation de l'état de l'art de la préparation des skis en compétition (semelle, structure, fart), différentes couches minces ont été élaborées sur des substrats polymères (plaque de polyéthylène ou substrat ski) par pulvérisation cathodique magnétron (PVD). Ces couches minces sont à base de nitrure de titane, de nitrure d'aluminium, de carbure de titane, d'oxyde d'aluminium. Des multicouches (titane/nitrure de titane) ont également été réalisées. Tous ces matériaux sont connus soit pour leur dureté, soit leurs propriétés tribologiques, soit leur hydrophobie. Une méthodologie de plan d'expériences (DoE) a été mise en place afin d'étudier les paramètres procédés sur les propriétés des couches minces élaborées.

Ces couches minces ont ensuite été caractérisées par leur morphologie (MEB), leurs propriétés structurales (DRX), leur épaisseur (MEB, FIB), leur composition (EDS, XPS) et leur mouillabilité (angle de contact). Leurs coefficients de friction sur neige a ensuite été mesuré. Pour cela, un tribomètre linéaire, permettant de mesurer les forces normales et tangentielles lors de la friction, en chambre froide (0°C) est utilisé. Ce dispositif permet de travailler avec des échantillons de petite taille et de travailler notamment en condition de neige humide. Aucun des revêtements étudiés déposés sur des substrats ski ne présente un coefficient de friction inférieur au ski farté, et même au ski nu. En revanche, les revêtements multicouches déposés sur polyéthylène présentent un coefficient de friction inférieur au substrat nu, de l'ordre de 20%, ce qui correspond à la diminution grâce au fart d'un ski. Cette différence de comportement entre les dépôts sur polyéthylène et sur des substrats à base de ski pourrait s'expliquer par la modification de l'atmosphère du réacteur pendant le dépôt en présence du substrat ski, ce qui mène à un dépôt aux propriétés différentes. Enfin, aucune corrélation ne semble apparaître entre les propriétés physiques, chimiques ou mécaniques des dépôts et leur comportement en glisse.

Ces travaux constituent une première étape dans la course au remplacement des farts fluorés

dans le ski de fond de haut niveau par des couches minces inorganiques. Les revêtements multi-couches titane/nitrure de titane semblent être les meilleurs candidats pour cette application.

Summary

This research focuses on ski/snow contact for cross-country skiing applications. At the ski/snow interface, the physico-chemical, mechanical, thermal and electrical properties of the ski sole and its surface are particularly important to ensure the best glide according to snow and weather conditions. The polyethylene ski base is hydrophobic, with a low coefficient of friction, high hardness and wear resistance, and low thermal conductivity. It is also easy to grind in order to create a topography on its surface and optimize the contact area and thickness of the lubricating liquid water film, which controls the friction of the ski base in contact with the snow. A wax, which is a polymer ranging in composition from hydrocarbons to Teflon, is then applied to the surface of the sole. The aim is to adjust the properties of the contact surface to optimize the friction regime.

As part of the new regulations (Stockholm Convention and REACH regulation) on POPs and PFASs, of which fluorinated products are a part, the International Ski Federation (FIS) and the International Biathlon Union (IBU) have banned all fluorinated waxing products since the season 2023/2024. The aim of this study is to develop thin coatings of inorganic materials to replace these waxes, particularly used in wet snow conditions.

After describing and characterizing the state of the art in ski preparation for racing (sole, structure, wax), various thin films were developed on polymer substrates (polyethylene plate or ski substrate) using magnetron sputtering (PVD). These thin films are based on titanium nitride, aluminium nitride, titanium carbide and aluminium oxide. Multilayers (titanium/titanium nitride) have also been investigated. All these materials are known for their hardness, tribological properties or hydrophobicity. Design of Experiments (DoE) were implemented to study the process parameters on the properties of the thin films.

These thin films were then characterized in terms of morphology (SEM), structural properties (XRD), thickness (SEM, FIB), composition (EDX, XPS) and wettability (contact angle). Their coefficients of friction on snow were then measured. A linear tribometer was used to measure normal and tangential forces during friction, in a cold room (0°C). This device makes it possible to work with small samples, particularly in wet snow conditions. None of the coatings studied deposited on ski substrates had a lower coefficient of friction than waxed skis, or even bare skis. On the other hand, multilayer coatings deposited on polyethylene have a lower coefficient of friction than bare substrates, of the order of 20%, which corresponds to the reduction achieved by waxing a ski. The different behaviour between coatings deposited on polyethylene and on ski substrates could be explained by the change in reactor atmosphere during deposition in the presence of the ski substrate, leading to a coating with different properties. Finally, no correlation appears to exist between the physical, chemical or mechanical properties of the coating and their sliding behaviour on snow.

This work represents a first step in the race to replace fluorinated waxes in elite's cross-country skiing with inorganic thin films. Multilayer titanium/titanium nitride coatings appear to be the best candidates for this application.