



HAL
open science

Revêtements sol-gel composites sur acier pour applications tribologiques

Kurt Hermange

► **To cite this version:**

Kurt Hermange. Revêtements sol-gel composites sur acier pour applications tribologiques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2016. Français. NNT : 2016VALE0006 . tel-01484879

HAL Id: tel-01484879

<https://theses.hal.science/tel-01484879>

Submitted on 8 Mar 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat
Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de
VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

Discipline et spécialité : Molécules et matière condensée

Présentée et soutenue par
Kurt HERMANGE

Le 07/03/2016, à Maubeuge

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Equipes de recherche, Laboratoires :

Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA)

Unité Matériaux et Transformations (UMET) CNRS-UMR 8207

Revêtements sol-gel composites sur acier
pour applications tribologiques

JURY

Rapporteurs :

IOST, Alain. Professeur. Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Lille

GONON, Maurice. Professeur. Faculté Polytechnique de Mons

Examineurs :

VELU, Gabriel. Professeur. Université d'Artois. (*Président du Jury*)

KERMEL, Christine. Docteur. BCRC Mons

TRICOTEAUX, Arnaud. Professeur. Université de Valenciennes. (*Directeur de thèse*)

LERICHE, Anne. Professeur. Université de Valenciennes. (*Co-directeur de thèse*)

Membres invités :

NIVOT, Christelle. Maître de Conférences. Université de Valenciennes. (*Co-encadrant*)

TOUZIN, Matthieu. Maître de Conférences. Université de Lille 1. (*Co-encadrant*)

La vraie connaissance est de connaître l'étendue de son ignorance

Confucius

L'expérience ne se trompe jamais, ce sont nos jugements qui se trompent

Léonard de Vinci

*J'essaie toujours de faire ce que je ne sais pas faire,
c'est ainsi que j'espère apprendre à le faire*

Pablo Picasso

*L'imagination est plus importante que la connaissance, car la connaissance se limite à
tout ce que nous savons et comprenons, alors que l'imagination embrasse l'univers
entier et tout ce qu'il nous faut savoir et comprendre*

Albert Einstein

*L'homme qui a le plus vécu n'est pas celui qui a compté le plus d'années,
mais celui qui a le plus senti la vie*

Jean-Jacques Rousseau

Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme

Antoine Lavoisier

Avant-propos

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis en collaboration avec le laboratoire Unité Matériaux et Transformation (UMET) de l'Université de Lille 1.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du Jury : Maurice Gonon, Professeur de la Faculté Polytechnique de Mons et Alain Iost, Professeur de l'Ecole National Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM) de Lille de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse. Merci d'avoir relu et corrigé ce manuscrit, en permettant ainsi un enrichissement conséquent. Merci également à Gabriel Velu, Professeur de l'Université d'Artois, d'avoir accepté de présider la soutenance, ainsi qu'à Christine Kermel, Docteur au Belgian Ceramic Research Center (BCRC) de Mons, d'avoir accepté le rôle d'examineur. Merci à l'ensemble des membres du jury pour votre expertise et vos questions aussi pertinentes qu'intéressantes.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Anne Leriche, directrice du LMCPA, Professeur de l'Université de Valenciennes et co-directrice de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail au sein de son laboratoire et pour son aide précieuse.

Je remercie très sincèrement Arnaud Tricoteaux, Professeur de l'Université de Valenciennes et directeur de thèse, pour m'avoir confié cet ambitieux projet. Je vous remercie pour votre patience, votre disponibilité, votre aide, votre écoute ainsi que pour les échanges que nous avons pu avoir.

Je remercie Christelle Nivot, Maître de conférence à l'Université de Valenciennes et co-encadrant, et Matthieu Touzin, Maître de conférence à l'Université de Lille 1 et co-encadrant, de m'avoir fait profiter de vos domaines d'expertise respectifs et de vos remarques.

Je remercie particulièrement Christian Courtois, Professeur de l'Université de Valenciennes de votre bienveillance. C'est toujours un véritable plaisir de vous écouter et je reste admiratif devant l'étendue de vos connaissances.

Je remercie Franck Béclin, maître de conférences à l'Université de Lille 1, pour sa contribution en Microscopie Electronique en Transmission et en diffraction des électrons.

Je remercie au Docteur Etienne Savary qui nous a offert la possibilité de réaliser des essais de frittage micro-ondes de nos revêtements au sein du laboratoire CRISMAT de l'université de Caen.

Je remercie Pascal Laurent, responsable du pôle valorisation et transfert technologique, pour votre confiance et de m'avoir permis de finir cette thèse par l'intermédiaire d'un contrat de recherche industriel.

Je remercie tous les membres du laboratoire qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail de recherche. Merci pour votre assistance, votre disponibilité et votre bonne humeur. Je souhaite aussi bonne chance aux collègues qui ont partagé le bureau des thésards (Shaan, Hélène, Marion, Lieven, Ahmed, Youcef, ...).

La thèse est une aventure unique mais c'est aussi de belles rencontres. Je remercie d'une manière générale à toutes les personnes formidables que j'ai pu rencontrer durant cette période. Je ne me risquerai pas à toutes les citer au risque d'en oublier... Néanmoins, j'adresse des remerciements tout particuliers au Docteur Aurélien Dolay, au Docteur Julien Martegoute, à Ghailen et Mélanie d'avoir fait un bout de chemin en ma compagnie au laboratoire et pour les bons moments passés ensemble. Nous avons construit une belle amitié qui, je pense, résistera au temps et à l'usure. Ghailen et Mélanie, je vous souhaite bon courage pour votre thèse, vous la méritez amplement.

Des remerciements évidents à mes parents, à mes frères (Jerome, Elvis) et mes sœurs (Natacha, Vanessa, Laura, Maëva) ainsi qu'à mes amis proches (ils se reconnaîtront bien sûr !). C'est aussi grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui et je ne sais pas si sans vous cela aurait été possible. Un grand merci à toi Rémi, pour notre amitié qui date d'aussi loin que remonte notre enfance, pour ton soutien ainsi que pour nos discussions aussi philosophiques qu'atypiques.

Un « special thanks » à Carène, mon indéfectible soutien dans la vie et durant cette thèse. Ce manuscrit je te le dois et bien plus encore. Merci pour ce que tu es et ce que tu fais pour moi.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE	3
I.1. TRIBOLOGIE ET USURE	5
I.1.1. ELEMENTS DE MECANIQUE DU CONTACT	5
I.1.2. COMPORTEMENTS ET PARAMETRES TRIBOLOGIQUES	10
I.1.3. LES MODELES D'USURE EN TRIBOLOGIE.....	13
I.1.4. PROBLEMES LIES AUX COUCHES	17
I.2. CHOIX DES MATERIAUX POUR LIMITER L'USURE	19
I.2.1. SELECTION DU MATERIAU POUR LE DEPOT DUR.....	19
I.2.2. LES LUBRIFIANTS SOLIDES	35
I.3. LE PROCEDE SOL-GEL	40
I.3.1. PRINCIPE DU PROCEDE SOL-GEL.....	40
I.3.2. PARAMETRES REACTIONNELS INTERVENANT DANS L'ELABORATION SOL-GEL	43
I.3.3. MISE EN FORME DES REVETEMENTS : LE TREMPAGE-RETRAIT.....	46
I.3.4. SECHAGE DES GELS ET TRAITEMENT THERMIQUE	48
I.4. LES REVETEMENTS SOL-GEL POUR APPLICATIONS MECANIQUES	51
I.4.1. LES REVETEMENTS SOL-GEL.....	51
I.4.2. LES REVETEMENTS SOL-GEL COMPOSITES (CSG).....	55
I.5. BILAN DE LA BIBLIOGRAPHIE	60
CHAPITRE II ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU SOL-GEL D'ALUMINE.....	63
II.1. FORMULATION DU SOL-GEL D'ALUMINE	66
II.1.1. CHOIX DES REACTIFS	66
II.1.2. PARAMETRES D'ELABORATION	66
II.2. ETUDE RHEOLOGIQUE ET CHOIX DE LA COMPOSITION DE LA MATRICE SOL-GEL D'ALUMINE	69
II.2.1. INFLUENCE DU TAUX DE COMPLEXANT, DU TAUX D'HYDROLYSE ET DE LA CONCENTRATION SUR LE TEMPS DE GELIFICATION	69
II.2.2. CONCLUSION.....	73
II.3. COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE LA FORMULATION CHOISIE	74
II.3.1. ETUDE DES TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU SOL-GEL LORS DU TRAITEMENT THERMIQUE : METHODE PAR ATD/ATG.....	74
II.3.2. ETUDE DE L'EVOLUTION POLYMORPHIQUE DE L'ALUMINE LORS D'UN TRAITEMENT THERMIQUE : METHODE PAR DRX	76
II.3.3. QUANTIFICATION PAR DRX : DETERMINATION DE LA TENEUR D'ALUMINE AMORPHE ET DE SES POLYMORPHES CRISTALLINS	82
II.3.4. DISCUSSION	83
II.4. EVOLUTION STRUCTURALE DES GELS D'ALUMINE EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE .	85
II.4.1. ETUDE DE LA TAILLE DES DOMAINES COHERENTS ET DES MICRO-DISTORTIONS PAR DRX	85

II.4.2.	ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) ET DIFFRACTION ELECTRONIQUE DES POUDRES XEROGEL	87
II.4.3.	ETUDE PAR PYCNOMETRIE HELIUM DE LA DENSIFICATION DE L'ALUMINE POLYMORPHIQUE.....	93
II.4.4.	RESUME.....	96
II.5.	DIMINUTION DE LA TEMPERATURE DE CRISTALLISATION PAR DES DOPANTS	98
II.5.1.	ELABORATION DES SOL-GEL DOPES AU FER	98
II.5.2.	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES GELS D'ALUMINE DOPEES.....	100
II.5.3.	INFLUENCE DU DOPAGE AU FER SUR LA DENSIFICATION DES POUDRES XEROGEL D'ALUMINE.....	106
II.5.4.	DISCUSSION	110
II.6.	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	111

CHAPITRE III REVETEMENTS SOL-GEL COMPOSITES CSG.....113

III.1.	PREPARATION DES BARBOTINES CSG	116
III.1.1.	PROTOCOLE D'ELABORATION DES BARBOTINES CSG.....	116
III.1.2.	METHODE DE CALCUL DE LA QUANTITE DE CHARGE A INTRODUIRE DANS LE SOL.....	116
III.1.3.	CARACTERISATIONS DES CHARGES CERAMIQUES.....	118
III.2.	COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES BARBOTINES CSG (AL₂O₃ / H-BN)	120
III.2.1.	RHEOLOGIE ET LOI DE COMPORTEMENT.....	120
III.2.2.	ETUDE DES PARAMETRES INFLUENÇANT LA RHEOLOGIE DES CSG.....	121
III.2.3.	RESUME.....	126
III.3.	EVALUATION DU TEMPS DE SEDIMENTATION DES SUSPENSIONS.....	127
III.4.	ELABORATION DES REVETEMENTS SOL-GEL COMPOSITE CSG.....	129
III.4.1.	L'ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE AISI 304	129
III.4.2.	PREPARATION DES SUBSTRATS EN ACIER AISI 304	130
III.4.3.	MISE EN ŒUVRE DES DEPOTS.....	130
III.4.4.	TECHNIQUE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES ET MESURES D'ÉPAISSEURS.....	131
III.5.	CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES DES REVETEMENTS CSG	132
III.5.1.	ASPECT DES REVETEMENTS CSG	132
III.5.2.	CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES REVETEMENTS CSG	134
III.5.3.	INTERACTION DU SOL-GEL ET DES PARTICULES DE CHARGE : OBSERVATIONS PAR MET	137
III.5.4.	CARACTERISATION DE L'ÉPAISSEUR DES REVETEMENTS CSG.....	139
III.6.	CARACTERISATIONS MECANIQUES	140
III.6.1.	CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	140
III.6.2.	COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ACIER INOXYDABLE AISI 304	140
III.6.3.	COMPORTEMENT MECANIQUES DES REVETEMENTS CSG.....	143
III.7.	CONCLUSION DU CHAPITRE	145

CHAPITRE IV REVÊTEMENT CB-CSG : « CHEMICALLY BONDED COMPOSITE SOL-GEL »147

IV.1.	LES CERAMIQUES CHIMIQUEMENT LIEES.....	150
IV.2.	CERAMIQUE SOL-GEL COMPOSITE CHIMIQUEMENT LIE AUX PHOSPHATES (CB-CSG : CHEMICALLY BONDED SOL-GEL CERAMIC).....	152
IV.2.1.	PROPRIETES MECANIQUES DES CB-CSG DANS LA LITTERATURE.....	152
IV.2.2.	FORMATION DES PHOSPHATES D'ALUMINIUM.....	153

IV.2.3.	PROCEDE D'ELABORATION DES CB-CSG	155
IV.3.	CARACTERISATION DES REVETEMENTS CB-CSG	156
IV.3.1.	ESSAIS DE RENFORCEMENT DES CSG A L'ACIDE PHOSPHORIQUE CONCENTRE.....	156
IV.3.2.	DETERMINATION DE LA CONCENTRATION OPTIMALE EN ACIDE PHOSPHORIQUE	162
IV.4.	ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES REVETEMENTS CB-CSG ALUMINE + H-BN.....	166
IV.5.	ETUDE DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DES REVETEMENTS CB-CSG ALUMINE + H-BN.....	171
IV.5.1.	REVETEMENTS MONOCOUCHEs	171
IV.5.2.	REVETEMENTS TRI-COUCHEs CB-CSG.....	175
IV.5.3.	DISCUSSION	182
IV.6.	VERS L'UTILISATION DES CB-CSG COMME VERNIS DE GLISSEMENT	185
IV.6.1.	ANALYSE DES COURBES D'USURE ET CALCUL DES TAUX D'USURE	185
IV.6.2.	ANALYSE DES TRACES D'USURE - IDENTIFICATION DES MECANISMES D'USURE	187
IV.6.3.	DISCUSSION	188
IV.7.	CONCLUSION DU CHAPITRE	189
CONCLUSION GENERALE		193
PERSPECTIVES		195
ANNEXES		199
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		243
GLOSSAIRE.....		259

Liste des figures

Figure 1 : Contact Hertzien bille-plan [TAKADOUM JAMAL 2007].....	5
Figure 2 : Contrainte suivant l'axe x à la surface du matériau [TAKADOUM JAMAL 2007]	6
Figure 3 : Variation de la contrainte de cisaillement τ sous le contact sphère-plan.	7
Figure 4 : Représentation schématique de la résistance au déplacement selon Bowden et Tabor.....	8
Figure 5 : Influence du coefficient de frottement sur la contrainte σ_{xx}	9
Figure 6 : Modes d'endommagement dans un contact tribologique [CARTIER 2001].....	10
Figure 7 : Transfert de matière par le phénomène d'usure par adhésion [STACHOWIAK 2013]	11
Figure 8 : Mécanisme d'usure abrasive : microcoupure, labourage, fracture, arrachement de grains [STACHOWIAK 2013].....	11
Figure 9 : Illustration schématique du mécanisme d'usure en fatigue [STACHOWIAK 2013].....	12
Figure 10 : Exemple de la formation de débris d'usure en raison de la propagation d'une fissure amorcée dans une fonte [CARTIER 2001]	12
Figure 11 : Représentation schématique du mécanisme d'usure par une aspérité pointue glissant sur une surface plane d'un matériau fragile par fracturation latéral selon Evans et Marshall	14
Figure 12 : Mode de fissuration dans un contact pion-disque glissant.....	15
Figure 13 : Carte d'usure de céramiques en fonction des paramètres de sévérité $S_{c,m}$ et $S_{c,t}$ [ADACHI K 2000]	16
Figure 14 : Fracture d'un dépôt dur sur un substrat mou après application d'une charge. La direction de l'écoulement de matière est indiquée par des flèches [HoMa09]	17
Figure 15 : Classement des matériaux en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques.....	19
Figure 16 : Epaisseurs/dureté possible par différentes méthodes de traitements et revêtements de surfaces.	21
Figure 17 : Séquence de transition des alumines polymorphiques selon la température. [LEVIN 1998] [SANTOS 2000]	22
Figure 18 : Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine alpha dans la maille hexagonale	23
Figure 19 : Vermicule d' α - Al_2O_3 grandissant dans une matrice d'alumine de transition (gauche) [BAGWELL 1999] et structure poreuse de l'alumine causée par la structure vermiculaire (droite) [NORDAHL 1998]	25
Figure 20 : Schémas des modifications microstructurales induite par les transformations de phases [LEGROS 1999].	26
Figure 21 : (a) Représentation schématique du mécanisme de réarrangement/coalescence pendant la transformation de phase γ - α . (b) Grossissement des colonies α monocristalline poreuse composées de briques élémentaires	27
Figure 22 : Effet de différent dopant d'oxydes sur la température d'apparition de la phase α [NORDAHL 1998]	29
Figure 23 : Partie du diagramme de phase du système Al_2O_3 - Fe_2O_3 [CORDIER 2006].....	32
Figure 24 : Séquence de transformation selon la cristallinité de l'alumine de départ. (a) Boémite, (b) amorphe.....	33
Figure 25 : Effet de la force d'adhérence du lubrifiant solide lamellaire à la surface usée pendant.....	36
Figure 26 : Structures cristalline du nitrure du graphite et du bore hexagonal [LIPP 1989].....	37
Figure 27 : Exemple de l'effet de la teneur en h-BN sur les propriétés mécaniques de composite h-BN/ Si_3N_4	39
Figure 28 : Exemple de coefficients de frottement ainsi que de coefficients d'usure du pion et du disque pour différentes teneurs en h-BN et orientations des plaquettes de h-BN au sens de glissement ($//$ et \perp) dans des composites Si_3N_4 /h-BN [CARRAPICHANO 2002]	39
Figure 29 : Différentes mises en forme de matériau obtenu par le procédé sol-gel [HAMD 2009].....	40
Figure 30 : Comparaison de la morphologie des gels obtenus suivant le pH. selon [Hench 1990] [Cushing 2004].....	46
Figure 31 : Evolution du dépôt pendant le Trempeage retrait [Brinker 1990a]	47
Figure 32 : Séquence thermique du procédé sol-gel vers le matériau solide dense selon [HENCH 1990].....	48
Figure 33 : Représentation schématique de la fonctionnalisation de surface des particules d'alumine (a) et de SiC (b) après hydrolyse par les clusters d'alumine du sol d'alumine. Les particules hydrolysées réagissent avec les clusters de sol d'alumine [Q. YANG 1999] [YANG 1999].....	55
Figure 34 : Courbe de potentiel zêta en milieu aqueux des poudres d'alumine brutes et fonctionnalisées par le sol d'alumine (a), et des poudres de SiC brutes et fonctionnalisées par le sol d'alumine (b). [Q. YANG 1999]	56
Figure 35 : Densité relative et micro-dureté Vickers de composite sol d'alumine/charge d'alumine en fonction de la température de frittage[Q. YANG 1999].	56
Figure 36 : Montage du couvercle anti-évaporation sur une géométrie cône-plan (b).....	69
Figure 37 : Evolution de la viscosité du sol au cours du temps en fonction du taux de complexant.....	70
Figure 38 : Evolution de la viscosité du sol au cours du temps en fonction du taux d'hydrolyse.....	71
Figure 39 : Evolution de la viscosité du sol au cours du temps en fonction de la concentration en précurseur.....	72

Figure 40 : Courbe d'analyse thermogravimétrique(ATG) et d'analyse thermo différentielle (ATD) d'une poudre xerogel 0,8M R0,6 W2 (5°C.min ⁻¹ jusqu'à 1300°C sous air)	75
Figure 41 : Diffractogrammes expérimentaux RX d'une poudre d'alumine traitée à 650°C (phase cubique γ) (a), à 950°C (phase cubique γ) (b) ; à 1150°C (phase rhomboédrique α) (c).....	77
Figure 42 : Diffractogrammes du sol-gel d'alumine en fonction de la température de traitement thermique pour un temps de palier de 1 heure (a), 6 heures (b), et 24 heures (c).....	78
Figure 43 : Diffractogrammes RX d'une poudre sol-gel traitée à 850°C pendant 24 heures (a), 950°C pendant 6 heures (b), 1050°C pendant 1 heure (c)	80
Figure 44 : Evolution de la teneur en amorphe, phase γ et phase α de la poudre sol-gel pour différents traitements thermiques.....	82
Figure 45 : Evolution de la taille des domaines cohérents (a) et des micro-distorsions associées (b) de la poudre sol-gel pour différents traitements thermiques	85
Figure 46 : MET PHILIPS CM30	87
Figure 47 : Clichés MET (a,b,c) en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 750°C pendant 6 heures et son cliché de diffraction électronique correspondant (d).....	88
Figure 48 : Clichés MET (a,b,c,d) en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 950°C pendant 6 heures et clichés de diffraction électronique correspondant (a* d*)	89
Figure 49 : Cliché MET en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 950°C pendant 6 heures (a). Zoom montrant la porosité créée par la croissance d'alpha en vermicules (b)	90
Figure 50 : Cliché MET en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 1050°C pendant 6 heures (a). Zoom montrant la porosité créée par la croissance d'alpha en vermicules (b)	91
Figure 51 : Clichés MET en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 1050°C pendant 6 heures (a) et cliché de diffraction électronique correspondant (a*).....	91
Figure 52 : Image MET montrant l'orientation cristallographique d'un agrégat micrométrique nano-poreux.....	92
Figure 53 : Ultrapycomètre 1000 Quantachrome et son schémas de fonctionnement.....	93
Figure 54 : Evolution de la masse volumique de la matrice sol-gel en fonction de la température de traitement thermique et en fonction du temps de palier.....	94
Figure 55 : Variation de la densité relative de la phase alpha en fonction du traitement thermique.	95
Figure 56 : Synopsis illustrant la préparation d'un sol stable d'aluminé dopée.....	98
Figure 57: Analyse thermo différentielle obtenue pour différent taux de Fe(NO ₃) ₃ , montée 5°C.min ⁻¹	100
Figure 58 : Influence du dopage à 10%mol. Fe sur la température de formation des différentes phases du corindon	102
Figure 59 : Influence du taux de dopage (0, 1, 3, 5, 10%mol.Fe) en fer sur le xerogel sur la nature des phases en présence à 850°C (a) 950°C (b) et 1050°C (c)	103
Figure 60 : Zoom du diffractogramme de la figure (c) sur la plage 34-44° 2 θ de poudres traité à 1050°C.....	104
Figure 61 : Evolution des paramètres de maille « a » (1) et « c » (2) en fonction du taux de dopant au fer initialement introduit.....	105
Figure 62 : Dilatomètre DIL 402 C.....	106
Figure 63 : Courbes de densification des poudres xerogel contenant 0% mol Fe, 3% mol Fe, 5% mol Fe et 10% mol Fe, pressé à 2500 Bars avec des vitesses de chauffage de 5°C.min ⁻¹	107
Figure 64 : Microstructure des échantillons frittés 0%molFe (a), 3%molFe (b), 5%molFe (c), 10%molFe (d) après essai dilatométrique à 1550°C à une vitesse de chauffe de 5°C.min ⁻¹	109
Figure 65 : Vue MEB en coupe (a) et de surface (b) d'un revêtement sol-gel obtenu par dip-coating avec une vitesse de retrait de 85,67 cm.min ⁻¹ et traité thermiquement à 750°C.....	115
Figure 66 : Schéma de principe de préparation des barbotines composite sol-gel CSG.....	116
Figure 67 : Représentation schématique des volumes composant la couche composite après traitement thermique	116
Figure 68 : Microstructure de la poudre CT3000SG (a) et de la poudre nitrure de bore hexagonal (b) par MEB	118
Figure 69 : Analyse granulométrique de la CT3000SG (a) et de la poudre h-BN (b).....	118
Figure 70 : Diffractogramme RX de la poudre CT3000SG (a) de la poudre de h-BN (b).....	119
Figure 71 : Courbe d'analyse thermogravimétrique(ATG) et d'analyse thermo différentielle (ATD) de la poudre de h-BN (5°C.min ⁻¹ jusqu'à 1300°C sous air).....	119
Figure 72 : Comportement rhéologique type de quelques sol-gels.....	120
Figure 73 : influence de la température sur le comportement rhéologique des CSG vieillis 4 jours.....	122
Figure 74 : Application du modèle Guzman-Andrade au sol-gel et aux barbotines CSG.....	123
Figure 75: Evolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en charge dans le sol composite alumine+sol ou h-BN+ sol.....	124

Figure 76 : Photographies représentatives des CSG au repos. (a) correspond à l'instant initial, (b) montre une zone claire après un temps de repos de deux jours, (c) après un repos de 31 jours et (d) correspond au repos pour un temps long de 100 jours.....	127
Figure 77 : Représentation de la variation de la vitesse moyenne de sédimentation en fonction du temps pour des barbotines CSG charge à 90%vol de poudre d'alumine ou de h-BN.....	128
Figure 78 : Etat de surface final de l'acier poli. Vue surface en 3D et paramètres d'état de surface obtenus par microscopie confocale.....	130
Figure 79 : Synoptique du protocole de nettoyage des substrats	130
Figure 80 : Synoptique de la réalisation des revêtements monocouches CSG	130
Figure 81 : Cycle de traitement thermique des revêtements CSG monocouches	131
Figure 82 : Observation MEB d'une coupe type sandwich.....	131
Figure 83 : Influence de la température au trempage $T=20-22^{\circ}\text{C}$ (a) et $T=55^{\circ}\text{C}$ (b) sur l'aspect des revêtements ...	132
Figure 84 : Schéma de principe du dispositif de trempage-retrait à froid.....	132
Figure 85 : Aspect des revêtements CSG lors du trempage-retrait dans une barbotine à 4°C	133
Figure 86 : Clichés MEB des surfaces des revêtements CSG (concentration 0,8M) charge alumine, alumine/h-BN et h-BN en fonction de la fraction volumique en poudre.....	134
Figure 87 : Zoom des clichés MEB des surfaces des revêtements CSG (concentration 0,8M) charge alumine, alumine/h-BN et h-BN en fonction de la fraction volumique en poudre	135
Figure 88: Vue en coupe des revêtements CSG chargés à 90%vol poudre. Les trempages sont effectués à 4°C pour 0-50-100%vol h-BN (a,b,c).....	137
Figure 89 : Observation au MET d'une particule d'alumine CT3000SG dans une matrice sol-gel 750°C 6h.....	138
Figure 90 : Observation au MET d'une particule de h-BN dans une matrice sol-gel 750°C 6h.....	138
Figure 91 : Epaisseur des revêtements monocouche CSG trempés à froid (4°C) puis traité à 750°C	139
Figure 92 : Micro-indenteur MHT.....	140
Figure 93 : Variation de h_r/h_m en fonction de h_m sur substrat AISI 304.....	141
Figure 94 : Analyse confocale d'une empreinte Vickers sur le substrat (charge maximale de 1000mN.....	141
Figure 95 : $1/S$ fonction de $1/AC$ sur le substrat AISI 304.....	141
Figure 96 : Application du modèle MPSR à la courbe Force-déplacement du substrat AISI 304.....	142
Figure 97 : Dureté dynamique du substrat AISI 304 (gauche) et son traitement statistique (droite) ainsi que le MPSR associé (courbe rouge sur le graphique de droite).....	142
Figure 98 : Dureté dynamique composite en fonction de la profondeur de pénétration des revêtements CSG pour des taux de Al_2O_3 / h-BN de 100%/0% (a) ; 95%/5% (b) ; 90%/10% (c) ; 80%/20% (d).....	143
Figure 99 : Représentation de la formation d'une céramique chimique liée au phosphate. [WAGH 2004].....	151
Figure 100 : Résumé de quelques réactions alumine (ou hydrate d'alumine)/acide phosphorique. (A : Tridymite ; B : Berlinite ; C : Cristobalite) d'après [MOORLAG 2000] [MOORLAG 2004a] [RALF GISKOW 2004].....	153
Figure 101 : Représentation schématique des interactions entre les particules d'alumine ou du sol d'alumine avec les phosphates dans le système CB-CSG d'après [Q. YANG 1999] [MOORLAG 2000]	155
Figure 102 : Principe d'élaboration des CB-CSG.....	155
Figure 103: Microstructure en surface d'un revêtement CSG (a) et CB CSG (b,c,d) chargé à 90%vol en poudre d'alumine et traitée à l'acide phosphorique concentré.....	156
Figure 104 : Dureté dynamique composite d'un revêtement CB-CSG chargé à 90% vol en Al_2O_3 traité à l'acide H_3PO_4 concentré (85% m).....	157
Figure 105 : Représentation schématique d'un essai pion/disque.....	158
Figure 106 : Tribomètre pion-disque.....	158
Figure 107 : Principe de mesure des volumes usés.....	159
Figure 108 : Coefficient de frottement dynamique du couple substrat acier AISI 304/bille alumine.....	159
Figure 109 : Analyse confocale du sillon d'usure de l'acier AISI 304.....	159
Figure 110 : Coefficient de frottement dynamique du couple revêtement CB-CSG/bille alumine.....	160
Figure 111 : Analyse confocale de la trace d'usure du revêtement CB-CSG traité à l'acide concentré.....	160
Figure 112 : Analyse MEB de la trace d'usure pour un revêtement CB-CSG phosphaté par H_3PO_4 concentré.....	161
Figure 113 : Evolution de la viscosité l'acide phosphorique pour différents taux de dilution.....	162
Figure 114 : Revêtement CB-CSG 0%vol. h-BN après traitement à l'acide phosphorique dilué à 60% m	162
Figure 115 : Dureté dynamique composite des revêtements CB-CSG traités à l'acide phosphoriques à différentes concentration massique : 20% m (a) ; 40% m (b) ; 60% m (c) ; 85% m (d).	163

Figure 116 : Variation du paramètre h_r/h_m en fonction de h_m pour les revêtements CB-CSG traités à l'acide phosphorique dilué à 20% (a), 40% (b), 60% (c) et 85% (d). Les pointillées vert (---) correspondent au critère $h_r/h_m=0,83$ selon [N'JOCK 2015].	164
Figure 117 : Revêtement CB-CSG chargé 90%vol de mélange de poudres (alumine+h-BN) dont la teneur en h-BN est de 20%vol.	166
Figure 118 : Profil EDS du phosphore de tri-couches CB-CSG à différents taux de charge en h-BN après traitement par H_3PO_4 60% (m)	166
Figure 119 : Dureté dynamique composite des revêtements CSG (courbe bleu) et CB-CSG (courbe rouge) pour des taux de Al_2O_3 / h-BN de 100%/0% (a) ; 98%/2% (b) ; 95%/5% (c) ; 90%/10% (d) ; 80%/20% (e).	167
Figure 120 : Variation du paramètre h_r/h_m en fonction de h_m pour les revêtements CB-CSG à différents taux de h-BN. les pointillées vert (---) correspondent au critère $h_r/h_m=0,83$ selon [N'JOCK 2015].	168
Figure 121 : Clichés MEB des empreintes de dureté sur des échantillons CB-CSG 20%vol h-BN pour des charges de 250mN (a) et 1000mN (b).	169
Figure 122 : Variation du module d'élasticité en fonction du pourcentage de nitrure de bore dans les revêtements CSG et CB-CSG.	170
Figure 123 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais de frottement pion-disque pour les revêtements CB-CSG monocouche	171
Figure 124 : Taux d'usure du substrat et des revêtements CB-CSG monocouche	172
Figure 125 : Microstructure en surface de la trace d'usure d'un revêtement CB-CSG monocouche chargé d'alumine (0%vol h-BN)	173
Figure 126 : Microstructure en surface de la trace d'usure d'un revêtement CB-CSG monocouche chargé 10%vol h-BN (soit 90%vol d'alumine).	174
Figure 127 : Microstructure en surface de la trace d'usure d'un revêtement CB-CSG monocouche chargé 20%vol h-BN (soit 80%vol d'alumine).	174
Figure 128 : Synoptique de la réalisation des revêtements tri-couche CB-CSG	175
Figure 129 : cliché MEB en coupe transverse des revêtements tri-couches CSG pour différents type et taux de charge.	176
Figure 130 : Microstructure de la surface des revêtements CB-CSG tri-couches.	177
Figure 131 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais de frottement pion-disque pour les revêtements CB-CSG tri-couche	178
Figure 132 : Taux d'usure du substrat et des revêtements CB-CSG tri-couches	179
Figure 133 : Analyse MEB et EDS de la trace d'usure du revêtement CB-CSG tri-couches chargé en alumine	180
Figure 134 : Analyse MEB de la zone déformée dans la trace d'usure du revêtement CB-CSG tri-couche chargé en alumine (0%vol h-BN)	180
Figure 135 : Analyse MEB de la zone déformée dans la trace d'usure des revêtements CB-CSG tri-couche chargé en alumine + h-BN (5%vol, 10%vol, 20%vol h-BN)	181
Figure 136 : Evolution de la dureté et du comportement d'un revêtement CB-CSG sous l'indenteur au cours de l'essai	182
Figure 137 : Représentation schématiques d'un contact Hertzien au-delà de la limite élastique. (C) mode fragile avec fissure conique, (Y) mode quasi-plastique avec zone plastique sous le contact [LAWN 1998].	184
Figure 138 : Comparaison entre les taux d'usure des couches CB-CSG chargées uniquement en h-BN et les taux d'usure des couches CB-CSG chargé en alumine et alumine/h-BN	185
Figure 139 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais de frottement pion-disque pour les revêtements CB-CSG tri-couche chargé en h-BN seul (courbe verte).	186
Figure 140 : Comparaison entre les coefficients de frottement pour les revêtements CB-CSG chargés en alumine uniquement, alumine/h-BN et h-BN uniquement au début des essais de frottement.	186
Figure 141 : Microstructure en surface du sillon d'usure d'un revêtement CB-CSG monocouche chargé 100%vol h-BN (soit 0%vol d'alumine).	187
Figure 142 : Observation en surface de la bille d'alumine après essai pion disque sur un revêtement CB-CSG chargé à 100%vol h-BN	187
Figure 143 : Bille rigide sur surface dure revêtue d'un vernis de glissement.	196
Figure 144 : Illustration de la loi de Bragg : interférences des ondes diffusées par les atomes au sein d'un cristal.	201
Figure 145 : Représentation schématique d'un pic de diffraction et de ses longueurs caractéristiques	208
Figure 146 : Diffractogramme RX du standard en Silicium obtenu dans les conditions d'étude présente	209
Figure 147 : Résolution du polynôme de Caglioti pour la largeur intégrale et la largeur à mi-hauteur.	209

Figure 148 : Exemple de traitement selon la méthode Halder Wagner en vue de la détermination de la taille de domaine cohérent et des microdistortions.....	211
Figure 149 : Courbe représentative d'un essai de charge-décharge et définition des différentes profondeurs utilisées pour les calculs de dureté.....	214
Figure 150 : Exploitation de la courbe charge décharge en vue d'extraire une dureté dynamique.....	215
Figure 151 : Illustration schématique du traitement statistique de la dureté dynamique pour un échantillon.....	216
Figure 152 : Illustration du défaut de pointe d'un indenteur Vickers, définition du terme correctif h_b (a), mesure de h_b sur un indenteur Vickers (b) [MEZA 2007]	219
Figure 153 : Influence du défaut de point h_b sur la valeur de la dureté dynamique.....	219
Figure 154 : Représentation schématique du piling-up (gauche) et du sinking-in (droite) ainsi que la valeur h_c prise dans chaque cas.....	220
Figure 155 : Représentation schématique du phénomène d'ISE	222
Figure 156 : Représentation schématique des profils de températures lors d'un chauffage micro-ondes et conventionnel[SAVARY 2011]	225
Figure 157 : Les différents types d'interaction possibles avec les micro-ondes en fonction de la conductivité électrique. [SAVARY 2011].....	227
Figure 158 : Schéma représentant les différents modes de chauffage [SAVARY 2011].....	228
Figure 159 : Photographie et schémas d'un dispositif micro-ondes monomode (2,45GHz, 100W-2KW) pour un fonctionnement maximale en champ électrique (mode TE_{105}).....	232
Figure 160 : Photographie de l'échantillon entouré par le suscepteur dans la boîte transparente aux micro-ondes ...	232
Figure 161 : Aspect des échantillons en acier 304 revêtus d'une couche CSG après traitement micro-onde à 660°C (a), 1350°C (b), et 1450°C (c) sous air.....	233
Figure 162 : aspect des revêtements CSG après traitement micro-ondes sous Ar/H ₂ à des températures de 1300°C(a), 1350°C (b), 1400°C(c), 1450°C(d) pendant 10minutes.....	234
Figure 163 : Délamination des tricouches CSG après traitement micro-onde.	234
Figure 164 : Microstructure de revêtement CSG après traitement sous micro-ondes à 1300°C (a), 1400°C (b).....	235

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés mécaniques de quelques céramiques massives dures en fonction de leur type de liaisons.....	20
Tableau 2 : Résumé des propriétés mécaniques, thermiques, électriques et chimiques des alumines selon la nature cristallographique.....	24
Tableau 3 : Similitude de structure entre l'alumine alpha et l'hématite.....	31
Tableau 4 : Température de transformation de phase en alpha en fonction du type d'ajout [KAKOS 2001].....	32
Tableau 5 : Classification des lubrifiants solides [ALI ERDEMIR 2001].....	35
Tableau 6: Propriétés des principaux lubrifiants solides [ROWE 1960] [ALI ERDEMIR 2001] [GRAS R. 2008] [YUAN 2013].....	36
Tableau 7 : Propriétés physiques de différentes formes cristallines du nitrure de bore et du carbone. (ll) parallèle aux plans basaux, (⊥) perpendiculaire aux plans basaux.....	37
Tableau 8 : Effet de différents gaz à différentes pressions sur le comportement au frottement de h-BN glissant sur lui-même. H.R = humidité relative [ALI ERDEMIR 2001].....	38
Tableau 9 : Résumé des principales publications sur les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements sol-gel.....	54
Tableau 10 : Résumé des principales publications sur les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements CSG.....	59
Tableau 11 : Tableau des différentes compositions testées.....	67
Tableau 12 : Résumé des phases obtenues en fonction du traitement thermique.....	81
Tableau 13 : Récapitulatif des synthèses de sols dopés au fer.....	99
Tableau 14 : Evolution du pH du sol avant ajout d'acide nitrique en fonction du taux de nitrate de fer introduit.....	99
Tableau 15 : Résumé des phases obtenues sur des gels dopés en fonction du traitement thermique.....	104
Tableau 16 : Résumé des propriétés des poudres utilisées.....	119
Tableau 17 : Calcul des paramètres rhéologiques selon le modèle de Herschel Buckley pour des sols et des barbotines CSG chargées en alumine ou h-BN en fonction de leur temps de vieillissement.....	121
Tableau 18 : Calcul des paramètres rhéologiques selon le modèle de Herschel Buckley pour des sols en fonction de leur température.....	122
Tableau 19 : Calcul des paramètres rhéologiques selon le modèle de Herschel Buckley des barbotines CSG chargées en alumine ou h-BN en fonction du taux de charge.....	123
Tableau 20: Paramètres d'affinement du modèle de Quemada obtenue sur les mesures rhéologiques des barbotines CSG en fonction du taux de poudre de h-BN ou d'alumine pour des températures de 4°C et 20°C.....	124
Tableau 21 : Composition chimique de l'acier AISI 304.....	129
Tableau 22 : Propriétés physiques de la nuance AISI 304.....	129
Tableau 23 : Epaisseur des revêtements CSG chargés en alumine, en h-BN et en mélange alumine/h-BN pour des températures lors du trempage de 4 et 20°C.....	139
Tableau 24 : Valeur moyenne des modules de Young composite (revêtement avec l'influence du substrat) des revêtements CSG.....	144
Tableau 25 : Modules d'élasticité des couches CB-CSG.....	165
Tableau 26 : Modules d'élasticité des revêtements CSG et CB-CSG pour les différents taux de h-BN.....	169
Tableau 27 : Détermination de l'erreur absolue lors du dosage indirecte de la matrice par la méthode de l'étalon externe d'un mélange alumine alpha + matrice.....	205
Tableau 28 : Détermination de l'erreur absolue lors du dosage indirecte de la matrice par la méthode de l'étalon externe d'un mélange alumine gamma + matrice.....	206
Tableau 29 : Détermination de l'erreur absolue lors du dosage indirecte de la matrice par la méthode de l'étalon externe d'un mélange alumine alpha + gamma + matrice.....	206
Tableau 30 : Duretés définies à partir des profondeurs d'indentations mesurées par essai charge-décharge.....	214
Tableau 31 : Quelques références bibliographiques sur l'application du frittage micro-ondes d'alumine. MO =Micro-ondes, Cv = Conventionnel.....	230

Introduction générale

La fiabilité des pièces métalliques dans les systèmes mécaniques est souvent limitée par les sollicitations thermomécaniques et tribologiques de plus en plus sévères. La durée de vie des matériaux est directement liée à la vitesse d'usure lors d'un contact glissant qui dépend de l'environnement, des frottements et de phénomènes d'abrasion, d'adhésion, de fatigue, de corrosion... L'usure de la surface des pièces lors du frottement peut amener à des défaillances système et conduire très rapidement à des coûts d'entretien élevés. De plus, des frottements élevés et des vibrations induites par ces frottements peuvent réduire le rendement énergétique d'un mécanisme et augmenter le coût global d'un procédé.

Afin d'augmenter les propriétés chimiques et mécaniques de surface, et donc la durée de vie des matériaux, les revêtements sont souvent utilisés afin de préserver les propriétés initiales du matériau massif.

Par exemple le dépôt d'alumine sur de l'acier permet d'augmenter de façon significative la résistance à l'usure. Contrairement aux techniques de dépôt communément utilisées (PVD, CVD, projection plasma), la voie sol-gel est un procédé simple permettant de déposer une couche d'oxyde sur des substrats de forme complexe à relativement basse température et sans utiliser de procédé sous vide. Même si les revêtements sol-gel sur métaux sont couramment utilisés pour des protections anticorrosion, peu d'études sont consacrées à leurs propriétés mécaniques et tribologiques. En effet, les films déposés par ce procédé sol-gel sont de très faible épaisseur (quelques centaines de nanomètres) ce qui représente un obstacle important pour des applications tribologiques. Une solution pour augmenter l'épaisseur des films est d'incorporer au sol des poudres céramiques, ce qui conduit à la formation d'un revêtement « sol-gel composite » plus épais.

Notre étude rentre dans ce contexte et vise à développer un revêtement d' Al_2O_3 de plusieurs microns d'épaisseur, dur et autolubrifiant sur un substrat en acier inoxydable AISI 304 par le procédé sol-gel composite (CSG : « Composite Sol-Gel » en anglais).

Deux types de particules sont dispersés dans la matrice sol-gel d'alumine : des particules d'alumine pour leurs propriétés de résistance à l'usure et des particules de BN hexagonal pour leurs propriétés de lubrifiant solide et leur résistance à des traitements thermiques sévères.

Le substrat en acier inoxydable 304 pouvant être chimiquement modifié à la suite de maintiens à hautes températures, une attention particulière est portée quant à la température de traitement thermique afin d'éviter des changements microstructuraux et l'oxydation du substrat tout en assurant une cristallisation et une densification du revêtement céramique.

Les travaux dans ce mémoire de thèse sont présentés dans 4 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la description des problématiques d'usure et des mécanismes opérants lors d'un contact frottant de type hertzien, ainsi qu'à l'emploi de la technique sol-gel pour la réalisation de revêtements à visée mécanique et tribologique.

Le second chapitre présente l'élaboration d'un sol d'alumine stable ainsi que la compréhension des mécanismes de transformation lors du traitement thermique. Une étude est également menée sur l'emploi de dopants afin de diminuer les températures de cristallisation et de densification de l'alumine. Ces études permettent d'aboutir à une composition de sol d'alumine et un traitement thermique optimaux pour garantir des propriétés mécaniques intéressantes tout en préservant les qualités de l'acier AISI304.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration, et la mise en œuvre de revêtements sol-gel composites (CSG) Al_2O_3 /particules d' Al_2O_3 et de BN hexagonal ainsi que la compréhension des paramètres qui conditionnent la qualité et l'épaisseur des couches. En fin de chapitre une étude par micro indentation instrumentée Vickers permet d'évaluer les propriétés mécaniques des revêtements CSG.

Le quatrième et dernier chapitre s'articule autour des revêtements « sol-gel composite » chimiquement liés par des phosphates « Chemically Bonded Composite Sol-Gel » (CB-CSG). Ce chapitre présente l'étude des propriétés mécaniques par indentation ainsi que les propriétés tribologiques par essais pion-disque. Nous mettons en évidence dans cette partie des corrélations entre microstructure, usure, frottement et mécanismes de déformation.

Chapitre I - Bibliographie

I.1. Tribologie et usure

Un peu d'histoire...

Le mot tribologie vient du grec *tribos* « frottement » et *logos* « science, étude » et ce terme n'a été officialisé qu'en 1967. Néanmoins, les problématiques liées aux frottements sont visibles depuis l'Antiquité [GRAS R. 2008]. Leonard de Vinci (1452-1519) avait déjà conscience des problèmes liés aux frottements et il fut le premier à l'étudier sans pour autant en déduire de lois descriptives. Il fallut attendre Amontons (1699) et Coulomb (1782) pour exprimer les premières lois descriptives et qualitatives du frottement. Hertz (fin du 19^e siècle), de par ses études sur les déformations lors de contacts mécaniques, a permis la compréhension physique des phénomènes mécaniques dans un contact. Cependant, ce n'est que depuis les années 1950 que des noms comme Bowden, Tabor, Archard ont donné une explication physique des lois de frottement, d'usure et des phénomènes thermiques dans le contact.

I.1.1. Éléments de mécanique du contact

Dans ce travail de thèse, la résistance à l'usure des matériaux a été mesurée par des essais de type bille sur plan qui correspond au cas d'un contact de Hertz (Figure 1). La mécanique du contact permet de réaliser ces calculs [JHONSON K.L 1985] [TAKADOUM JAMAL 2007] [GRAS R. 2008] [HOLMBERG 2009].

I.1.1.1 - Contact élastique de Hertz

Dans le cas d'un contact élastique souvent appelé contact Hertzien, la théorie de Hertz [HERTZ H 1896] permet de calculer les contraintes en surface et en profondeur dans les matériaux en contact. Nous nous limiterons aux calculs des contraintes dans le matériau étudié qui est ici représenté par la partie plane.

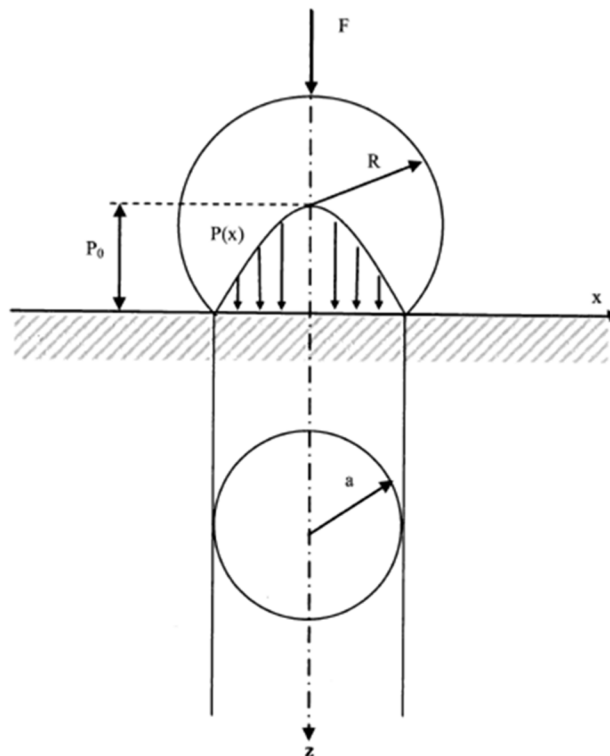


Figure 1 : Contact Hertzien bille-plan [TAKADOUM JAMAL 2007]

On considère un matériau semi infini parfaitement lisse qui se déforme élastiquement sous l'effet d'une force F_N appliquée sur la bille de rayon R_0 . Les déformations élastiques de la bille et du matériau se traduisent par une aire de contact circulaire de rayon a ($R_0 \gg a$):

$$a = \left(\frac{3F_N R_0}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Avec } \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (\text{Eq. 2})$$

ν_1, ν_2, E_1, E_2 sont respectivement les coefficients de *Poisson* et module d'*Young* de la bille et du matériau. E_r est appelé le module réduit.

L'enfoncement δ de la bille peut s'écrire :

$$\delta = \frac{a^2}{R_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

La pression moyenne sur l'aire de contact P_m vaut :

$$P_m = \frac{F_N}{\pi a^2} \quad (\text{Eq. 4})$$

La pression maximale P_0 au centre du cercle est appelée pression de *Hertz*. Elle est égale à $1,5 P_m$

$$P_0 = \frac{3}{2} \left(\frac{F_N}{\pi a^2} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

La distribution radiale des pressions s'écrit :

$$P(r) = P_0 \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec $r^2 = x^2 + y^2$, suivant l'axe x , on a :

$$P(x) = P_0 \sqrt{1 - \left(\frac{x}{a} \right)^2} \quad (\text{Eq. 7})$$

La Figure 2 montre le profil de contrainte σ_{xx} suivant l'axe des x . La contrainte est de compression dans l'aire de contact sauf sur le bord où elle est de traction.

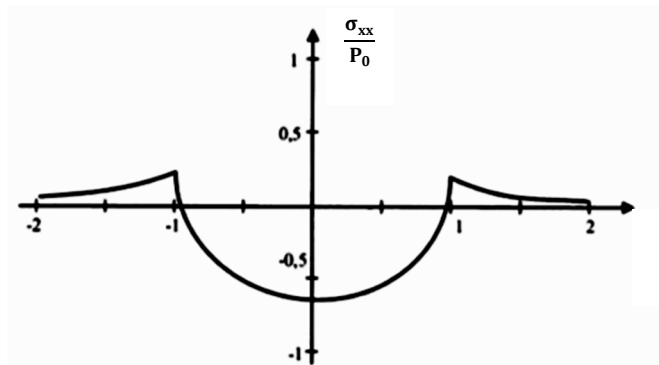


Figure 2 : Contrainte suivant l'axe x à la surface du matériau [TAKADOUM JAMAL 2007]

La valeur de cette contrainte σ_{xx} est maximale en $z=0$ et elle est égale à :

$$\sigma_{xx\max} = \frac{1 - 2\nu}{3} P_0 \quad (\text{Eq. 8})$$

La valeur maximale de cette contrainte est égale à $0,13 P_0$ pour $\nu = 0,3$ (métal) et $0,17 P_0$ pour $\nu = 0,25$ (alumine).

Suivant l'axe z , la contrainte de cisaillement maximale τ_{\max} se situe sous le contact bille-plan en $x=0$ (Figure 3). Pour un coefficient de *Poisson* égal à 0,3, τ_{\max} est égal à $0,31 P_0$ en $z/a = 0,48$.

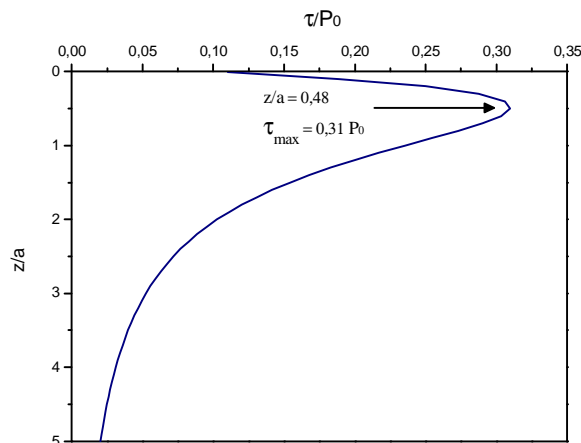


Figure 3 : Variation de la contrainte de cisaillement τ sous le contact sphère-plan.

L'application du critère de *Tresca* montre que la plastification a lieu si $\tau_{\max} = Y/2$, Y étant la contrainte d'écoulement du matériau obtenue lors d'un essai de traction (limite d'élasticité).

Cette contrainte de cisaillement maximale doit être prise en compte dans le cas où un revêtement est déposé sur le matériau pour améliorer sa résistance à l'usure. La connaissance des conditions de fonctionnement (force appliquée) et de la nature de la couche (module d'*Young*) permet de déterminer l'épaisseur du revêtement. En effet, l'épaisseur doit être choisie de manière à éviter que cette contrainte de cisaillement maximale se situe à l'interface revêtement/substrat car il y a alors risque d'endommagement à l'interface et donc risque de décollement du revêtement.

Par ailleurs, il est admis que si l'épaisseur est supérieure à 2 à 3 fois la profondeur à $z(\tau_{\max})$, le revêtement supporte les contraintes. Ce sont les bonnes propriétés de résistance à l'usure du revêtement (abrasion, fissuration...) qui sont recherchées. Si l'épaisseur du revêtement est inférieure à $0,1 z(\tau_{\max})$, les contraintes sont supportées par le substrat. Dans ce cas, ce sont des faibles coefficients de frottement qui sont privilégiés.

1.1.1.2 - Contact sphère-bille lors d'un chargement tangentiel

a. Le coefficient de frottement μ

Lors du déplacement d'un solide en frottement sur un autre solide, il se crée une force qui s'oppose à ce mouvement. Cette force de frottement appelée force tangentielle dynamique (ou cinétique) F_T , est proportionnelle à la force normale appliquée F_N . Le coefficient de proportionnalité appelé coefficient de frottement dynamique μ est défini par la loi d'*Amontons-Coulomb* :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (\text{Eq. 9})$$

*** Déformation purement plastique**

Bowden et Tabor [BOWDEN 2001], dans leur théorie de l'adhésion inélastique et de déformation purement plastique, supposent que la force de frottement pour un contact sec est proportionnelle à l'aire réelle de contact A_r . Selon ces auteurs [BOWDEN 1943] [BOWDEN 1966], l'origine du frottement sec provient de deux principaux facteurs :

- Le premier facteur est lié à l'adhésion qui a lieu au niveau des régions réelles de contact. Ce terme correspond à la force nécessaire pour déformer et casser les micro-jonctions adhésives ($F_{\text{adhésion}}$) et ainsi permettre le déplacement.
- Le second terme est relatif à la force nécessaire au déplacement par déformation plastique ($F_{\text{déformation}}$) des aspérités du matériau le plus mou par les aspérités plus dures via des mécanismes de labourage, de rainurage ou de fissuration.

Bowden et Tabor définissent alors le coefficient de frottement tel que :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} = \frac{F_{\text{adhésion}} + F_{\text{déformation}}}{F_N} = \frac{\tau_0 A_r + P_0 A_f}{F_N} = \frac{\tau}{P_0} + \frac{A_f}{A_r} \quad (\text{Eq. 10})$$

Où A_r est l'aire réelle de contact supportant la charge (« rugosité »), A_f est l'aire de section transversale de matériau déplacé par déformation plastique (Figure 4), τ_0 est la contrainte critique de cisaillement du matériau le plus mou, P_0 est la pression d'écoulement (souvent assimilée à la dureté H en déformation purement plastique) nécessaire pour déplacer le matériau le plus mou situé en avant du frotteur.

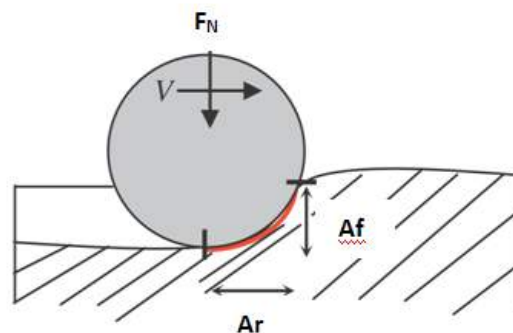


Figure 4 : Représentation schématique de la résistance au déplacement selon Bowden et Tabor

Selon cette loi, la diminution du frottement peut être obtenue en réduisant la contrainte de cisaillement du matériau et/ou en augmentant la pression d'écoulement. Le frottement diminue également avec la réduction des aires de contact.

*** Déformation purement élastique**

A contrario, *Archard* [ARCHARD 1957] considère que le frottement peut aussi avoir lieu si les aspérités sont déformées purement élastiquement. Pour un contact élastique, *Archard* définit la relation suivante :

$$\mu = \pi \left(\frac{\tau_0}{F_N^{1/3}} \right) \left(\frac{3R_{asp}}{4Er} \right)^{2/3} \quad (\text{Eq. 11})$$

Où E_r est le module réduit élastique des matériaux en contact, R_{asp} est le rayon de courbure de l'aspérité.

Cette équation montre que pour réduire le frottement, une faible contrainte de cisaillement, un grand module élastique et des faibles tailles d'aspérités sont nécessaires.

b. Contraintes tangentielles engendrées par le déplacement

A cause du frottement, la distribution des contraintes représentée à la Figure 2 n'est plus symétrique. La contrainte σ_{xxmax} diminue vers l'avant du contact et augmente à l'arrière du contact et cela d'autant plus que coefficient de frottement augmente [HAMILTON 1983]. L'arrière du contact est fortement sollicité en traction alors que l'avant est en compression (Figure 5). La contrainte de traction maximale est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{xxmax} = P_0 \left(\frac{1 - 2\nu}{3} + \frac{4 + \nu}{8} \pi\mu \right) \quad (\text{Eq. 12})$$

Par ailleurs, lorsque le coefficient de frottement augmente, la contrainte de cisaillement maximale τ_{max} se déplace vers la surface. τ_{max} atteint la surface pour une valeur du coefficient de frottement égale à 0,25.

Les équations (Eq. 1), (Eq. 8), et (Eq. 12) montrent que la contrainte de traction maximale en surface est d'autant plus élevée que le module d'*Young* du matériau et le coefficient de frottement dans le contact sont élevés.

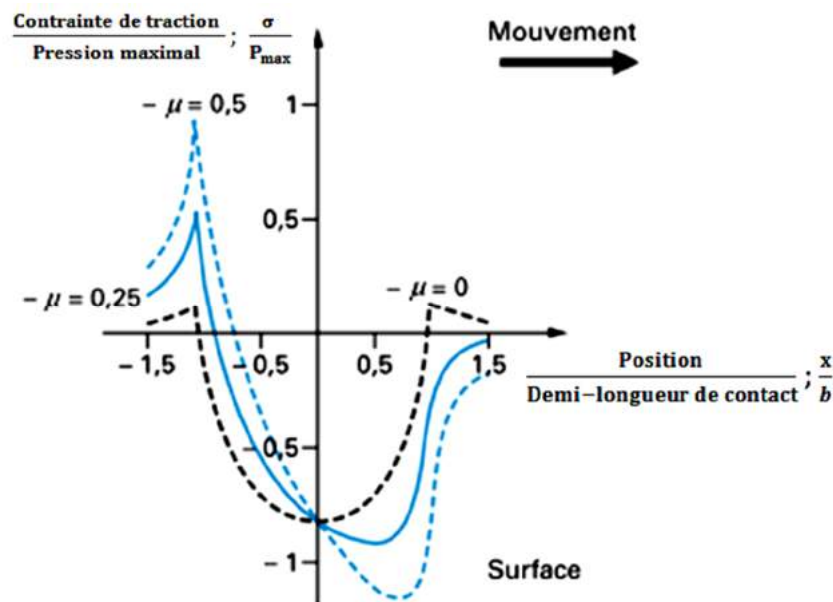


Figure 5 : Influence du coefficient de frottement sur la contrainte σ_{xx}

I.1.2. Comportements et paramètres tribologiques

I.1.2.1 - Les principaux modes d'usure

La tribologie [CARTIER 2001] est la science relative aux phénomènes de frottement, de lubrification et d'usure (perte de matière à la surface d'un corps soumis à une action mécanique) qui interviennent lorsque deux surfaces solides se déplacent l'une par rapport à l'autre (glissement, roulement, pivotement...).

Comme l'illustre la Figure 6, une surface subit des modifications et des endommagements lorsqu'elle est soumise à des sollicitations tribologiques.

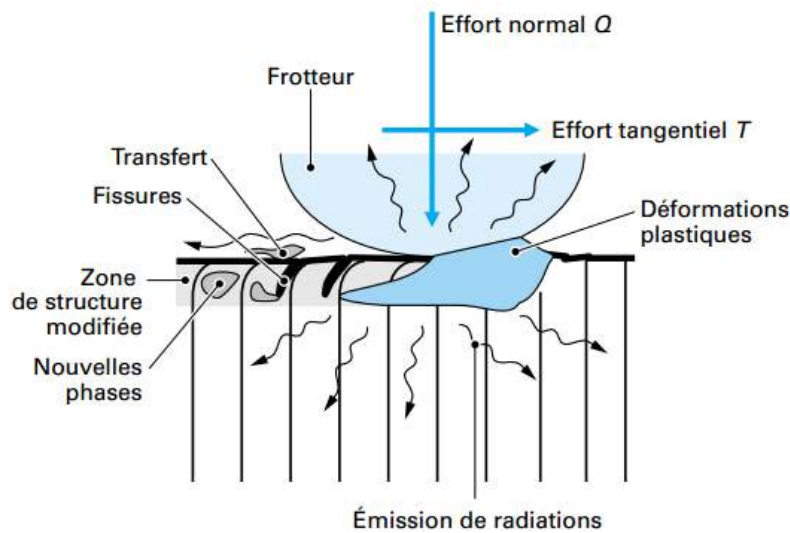


Figure 6 : Modes d'endommagement dans un contact tribologique [CARTIER 2001]

Ces endommagements peuvent être dus à des phénomènes élémentaires mécaniques, physiques ou chimiques :

- **Déformations plastiques :**

Lorsque les contraintes créées par le contact glissant dépassent la limite d'élasticité, des déformations plastiques induisent des modifications de géométrie des surfaces.

- **Fissurations :**

Elles apparaissent sous l'effet de contraintes dépassant la limite à la rupture, ou de phénomènes de fatigue.

- **Transformations physico-chimiques de surface :**

Elles sont provoquées par des transformations structurales sans intervention de l'environnement ou par des réactions tribochimiques entre les corps frottants et l'environnement.

- **Adhésion/collage :**

L'adhésion peut conduire à la formation de transferts d'un des matériaux sur l'antagoniste.

Ces différents phénomènes élémentaires peuvent intervenir séparément ou simultanément lors de sollicitations mécaniques. On distingue plusieurs types d'usure selon les mécanismes tribologiques mis en jeu et les conditions de sollicitation.

- **L'usure adhésive** entre les deux solides en contact

Une élévation de température dans le contact peut provoquer des fusions localisées et une soudure des deux matériaux. Cette adhésion est d'autant plus importante que les matériaux sont solubles entre eux. L'endommagement peut être sévère et conduire au grippage, c'est-à-dire l'immobilisation des surfaces soudées.

Si les pièces se désolidarisent (sous l'effet d'une contrainte), il peut y avoir arrachement et transfert de matière d'un matériau vers l'autre par fracture fragile ou ductile (Figure 7).

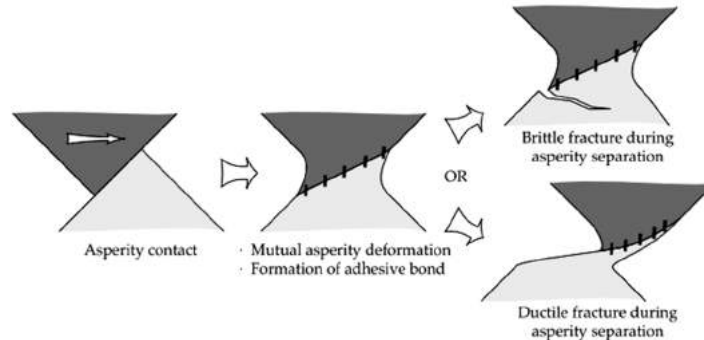


Figure 7 : Transfert de matière par le phénomène d'usure par adhésion [STACHOWIAK 2013]

- **L'usure abrasive** à deux ou trois corps

Un matériau dur déforme et arrache de la matière sur un matériau plus mou produisant des débris d'usure. Les débris d'usure sont piégés dans le contact ou évacués. On distingue alors l'usure abrasive à 3 corps ou à 2 corps. Les particules piégées dans le contact (3^e corps) ou aspérités dures et coupantes (2 corps) peuvent retirer de la matière par microcoupures (si l'abrasif est suffisamment aiguisé), labourage, micro-fractures (si le solide est fragile), arrachement de grains individuels (si le matériau n'est pas suffisamment homogène) ou accélérer la fatigue par des déformations répétées (Figure 8).

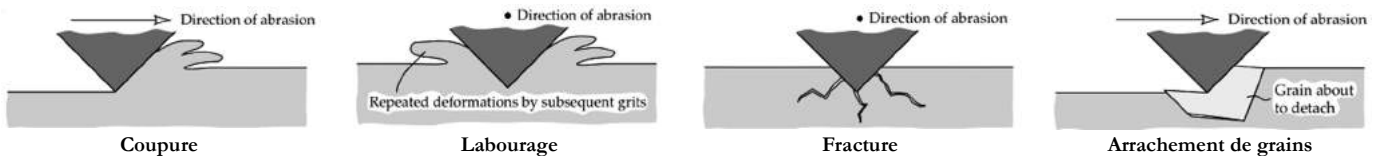


Figure 8 : Mécanisme d'usure abrasive : microcoupure, labourage, fracture, arrachement de grains [STACHOWIAK 2013]

- **L'usure par fatigue** par phénomène de fissuration/délamination

Dans le cas d'un contact hertzien, le passage répété du frotteur sur le matériau donne lieu à des variations de contraintes en surface ou sous la surface. Des contraintes de traction ou compression ainsi que des contraintes de cisaillement peuvent engendrer de la plastification et de la fissuration en surface (cas des matériaux fragiles), ou en sous couche (cas des matériaux ductiles) ou même à l'interface substrat/revêtement dans le cas de revêtements (Figure 9). Le cas des revêtements céramiques est particulièrement confronté à ces modes d'endommagement. En effet, les céramiques sont des matériaux fragiles (faibles valeurs de K_{Ic}) qui peuvent fissurer lorsque des contraintes de traction voire de compression s'exercent sur les défauts (porosité, rugosité, fissures préexistantes). Par ailleurs, si l'adhérence revêtement/substrat est faible et que les contraintes de cisaillement maximales sont localisées à l'interface, le revêtement pourra délaminer. Les débris formés prendront la forme de plaquettes plus ou moins déformées (Figure 10).

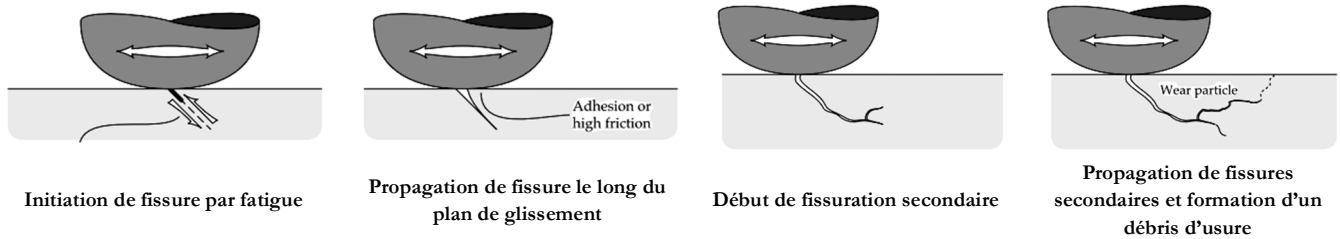


Figure 9 : Illustration schématique du mécanisme d'usure en fatigue [STACHOWIAK 2013]

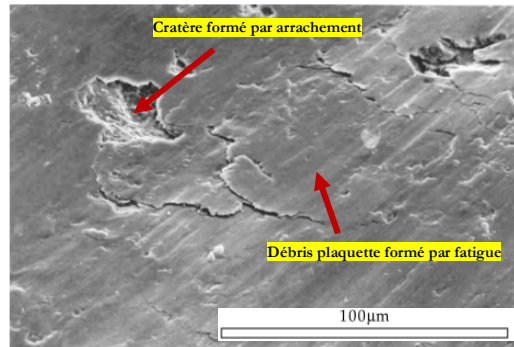


Figure 10 : Exemple de la formation de débris d'usure en raison de la propagation d'une fissure amorcée dans une fonte [CARTIER 2001]

- **L'usure tribochimique**

Les matériaux soumis au frottement dans un environnement réactif (atmosphère, température, lubrifiant...) répondent à ce type d'usure qui peut être initié et/ou accéléré par des réactions chimiques entre l'environnement et les surfaces frottantes. L'énergie dissipée à l'interface peut créer ou activer des réactions qui conduisent à la formation d'une couche superficielle (film réactionnel) solide, non soluble dans le milieu environnant, de faible épaisseur, adhérente au substrat. Cette couche peut parfois avoir un rôle protecteur face à l'usure adhésive.

- **L'usure par fretting**

Le fretting est un mécanisme d'usure qui apparaît lorsqu'il y a mouvement oscillatoire de faible amplitude entre deux surfaces en contact. Des débris d'usure peuvent accélérer l'usure lorsqu'ils restent confinés dans le contact. Le fretting peut donner lieu à des défauts géométriques qui favoriseront l'apparition de fissures en surface.

Il existe enfin deux modes d'usure dans lesquels il n'y a pas nécessairement de contact mécanique entre deux pièces mécaniques : l'usure par érosion (impacts de particules dures à la surface du matériau) et usure par cavitation (implosion de microbulles de cavitation qui génèrent la formation de cratères).

1.1.2.2 - Le « stick-slip »

Lorsque deux corps sont en contact, il faut atteindre une force minimale, dite force de frottement statique, pour permettre le déplacement relatif des deux solides initialement au repos. La force qui s'oppose alors au déplacement est dite force de frottement dynamique.

Pour la majorité des couples de matériaux tribologiques, la force de frottement statique est différente de la force de frottement dynamique.

Si les facteurs d'adhérence ou forces de frottement statiques sont supérieures aux forces de frottement dynamiques, il se produit alors un déplacement en cascade de type glissement/adhérence/ glissement/ adhérence ... qu'on appelle « stick-slip » (collé-glissé). Il est responsable en grande partie de la réponse vibratoire du contact tribologique lors du déplacement à sec, et peut donc réduire les performances d'un système mécanique (dissipation de l'énergie, instabilité du mouvement) et accélérer l'endommagement. Ce phénomène est d'autant plus amplifié que les matériaux tribologiques possèdent une faible raideur. Le « stick slip » augmente également avec les forces d'adhésion et diminue lorsque la rugosité augmente (diminution de l'aire de contact réelle).

1.1.3. Les modèles d'usure en tribologie

1.1.3.1 - Le taux d'usure K_w

L'usure peut être définie comme la perte de matière définitive des matériaux frottant en dehors du circuit tribologique. Le taux d'usure K_w peut s'exprimer par la relation :

$$K_w = \frac{\Delta V}{F_N l} \quad (\text{Eq. 13})$$

ΔV est le volume usé et l la distance de frottement. K_w s'exprime en général en $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

1.1.3.2 - Modèle d'usure d'Archard

Archard [ARCHARD 1953] [ARCHARD 1956] montre que le volume d'usure adhésive décroît avec l'augmentation de la dureté des métaux. Il définit un coefficient d'usure K_v qui est lié à la dureté H du matériau le plus mou et aux conditions opératoires. Cette loi d'*Archard* s'exprime par :

$$\Delta V = K_v \frac{F_N l}{H} \quad (\text{Eq. 14})$$

où K_v est un coefficient adimensionnel.

L'équation d'*Archard* est également souvent utilisée pour quantifier l'usure par abrasion.

Le modèle d'*Archard* est le modèle le plus utilisé à ce jour pour quantifier l'usure en général, mais il est le plus souvent valable pour des matériaux ductiles dont les propriétés mécaniques ou la nature des matériaux en contact sont voisins.

1.1.3.3 - Modèles d'usure pour les matériaux fragiles

Pour les matériaux fragiles, d'autres modèles ont été développés en fonction du mécanisme d'usure [KATO 1990] [WANG 1996][KATO 2002][HSU 2004].

Parmi ces modèles, *Evans et Marshall* [HSU 2004] quantifient, en se basant sur le modèle de *Lawn et Swain* [LAWN 1975], la perte de matière par abrasion pour un matériau fragile lors du frottement d'une aspérité anguleuse et dure sur une surface plane. À faible charge, un contact des aspérités pointues provoque une déformation plastique et l'usure. Au-dessus d'un seuil de chargement, la rupture fragile se produit par propagation latérale de fissure qui peut conduire à l'écaillage ; l'usure augmente alors fortement (Figure 11). Ils montrent que le volume d'usure décroît si le rapport (E/H) diminue, ou si la ténacité augmente.

$$\Delta V = C \frac{F_N^{9/8} L}{K_{Ic}^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H}\right)^{4/5} \quad (\text{Eq. 15})$$

Où C est une constante

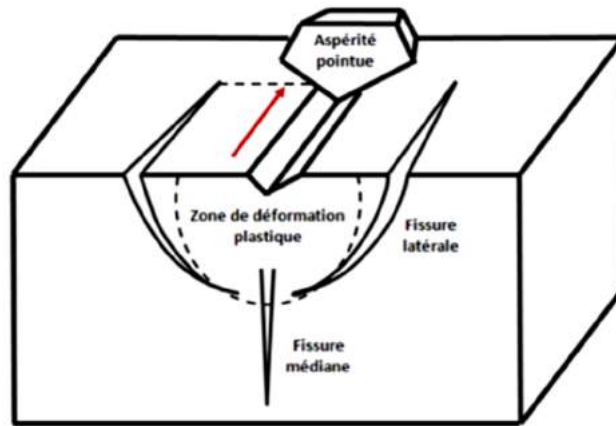


Figure 11 : Représentation schématique du mécanisme d'usure par une aspérité pointue glissant sur une surface plane d'un matériau fragile par fracturation latéral selon Evans et Marshall

Les travaux de *Wang et Hsu* [WANG 1996] [HSU 2004] montrent que ce sont les contraintes de traction à l'arrière qui provoquent la fracturation et l'usure dans un contact de frottement hertzien. Ils montrent que le volume usé décroît avec l'augmentation de la dureté et de la résistance à la fissuration.

$$\Delta V = C \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_D} \frac{F_N l}{H} \quad (\text{Eq. 16})$$

Où σ_{\max} est la contrainte de traction maximale, σ_D est la contrainte critique de fracturation, H est la dureté.

1.1.3.4 - Usure des céramiques sous contact élastique : les critères d'Adachi

Les céramiques sont des matériaux fragiles pour lesquels le principal mécanisme d'usure est la fissuration à partir de défauts de surfaces (rugosité, fissures ou porosités préexistantes). La fissuration est de type transgranulaire et/ou intergranulaire suivant la microstructure des céramiques. La propagation de fissure donne lieu à l'écaillage et la perte de matière. Ce mécanisme d'usure par fissuration est représentatif de l'usure quand le taux d'usure Kw (Eq. 13) est supérieur à $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [ADACHI 1997]. Dans ce cas, on considère que le régime d'usure est sévère. Dans le cas contraire, l'usure est dite douce. Cette valeur limite correspond à ce qui est admissible pour une céramique à usage commercial. Le taux d'usure des céramiques peut varier entre $10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

Les fissures se créent dans les zones où les contraintes en tension sont les plus importantes. En considérant les équations de la mécanique de la rupture, les conditions critiques qui permettent de décrire le régime sévère d'usure s'expriment par la relation suivante :

$$B\sigma_{\max}\sqrt{\pi a_c} \leq K_c \quad (\text{Eq. 17})$$

où σ_{\max} est la contrainte exercée sur la fissure, a_c la taille du défaut, K_c le facteur d'intensité de contrainte critique du matériau et B une constante géométrique.

Si on considère le contact élastique glissant pion-disque (Figure 12), la contrainte maximale en surface est égale à σ_{xxmax} (Eq. 8). Le mode de fissuration est de type I ($K_c = K_{Ic}$).

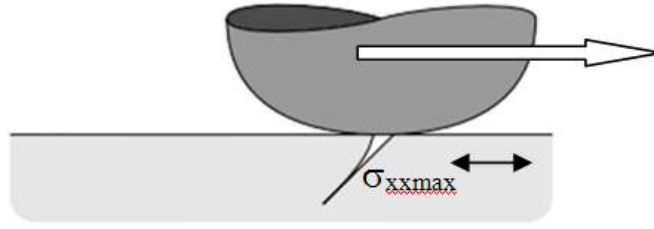


Figure 12 : Mode de fissuration dans un contact pion-disque glissant.

Si par ailleurs, $\nu = 0,25$ (coefficient de *Poisson* de l'alumine), les équations (Eq. 12) et (Eq. 17) permettent d'écrire la relation suivante :

$$\frac{(1 + 10\mu)P_0\sqrt{a_c}}{K_{Ic}} \leq C_m = \left(\frac{6}{B\sqrt{\pi}} \right) \quad (\text{Eq. 18})$$

C_m étant une constante

Adachi [ADACHI 1997] [ADACHI K 2000] définit le terme de gauche dans l'équation (Eq. 18) comme correspondant à la sévérité critique de type mécanique, $S_{c,m}$. Le régime d'usure douce est alors défini lorsque :

$$S_{c,m} \leq C_m \quad (\text{Eq. 19})$$

C_m est donc une valeur critique au-delà de laquelle le régime d'usure devient sévère.

Adachi introduit un second critère qui tient compte des contraintes dues aux effets thermiques dans le contact. En effet, sous l'effet du frottement, l'énergie dissipée dans le contact donne lieu à une élévation de la température locale. Les contraintes thermiques qui s'exercent sur les défauts en surface sont données par la relation suivante :

$$\sigma_{th} = \frac{E \alpha}{(1 - \nu)} \Delta T \quad (\text{Eq. 20})$$

avec α le coefficient de dilatation et ΔT la différence de température due à l'échauffement local. Cette température peut être mesurée ou définie par l'approche d'*Ashby* [ASHBY 1991].

La contrainte thermique provoque la fissuration pour une valeur critique $\Delta T = \Delta T_s$, appelée résistance au choc thermique.

Un paramètre de sévérité thermique $S_{c,t}$ est alors défini par la relation suivante :

$$S_{c,t} = \frac{\gamma_{th}\mu}{\Delta T_s} \sqrt{\frac{v_t F_N H}{\lambda_{th} \rho_f C_p}} \quad (\text{Eq. 21})$$

avec γ_{th} le rapport de partition de chaleur (répartition de chaleur entre le matériau et le frotteur), v_t la vitesse de glissement, H la dureté du matériau, λ_{th} la conductivité thermique, ρ_f la densité et C_p la chaleur spécifique.

Comme pour le critère $S_{c,m}$, *Adachi* définit un critère de régime d'usure douce d'origine thermique par la relation :

$$S_{c,t} \leq C_t \quad (\text{Eq. 22})$$

C_t est donc une valeur critique au-delà de laquelle le régime d'usure devient sévère.

Les deux paramètres $S_{c,m}$ et $S_{c,t}$ permettent de définir les domaines de régime d'usure douce (sans fissuration) et de régime d'usure sévère (propagation de fissure) comme représentés sur la carte d'usure en Figure 13.

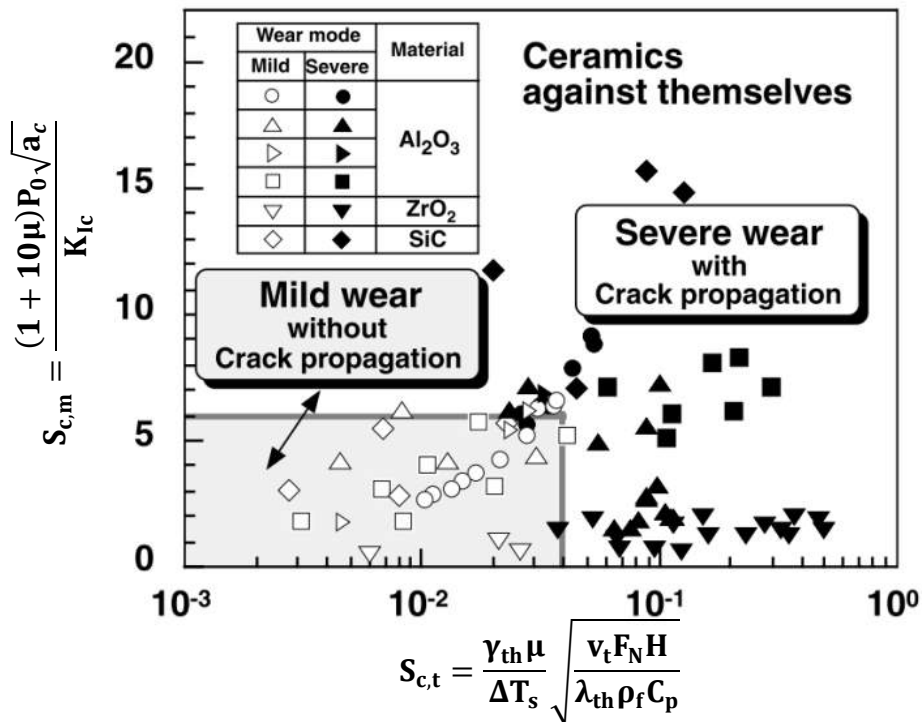


Figure 13 : Carte d'usure de céramiques en fonction des paramètres de sévérité $S_{c,m}$ et $S_{c,t}$ [ADACHI K 2000]

Sur cette carte d'usure (contacts entre des céramiques et elles-mêmes), on voit que le régime d'usure douce est défini pour des valeurs limites de $S_{c,m}$ et $S_{c,t}$ respectivement égales à 6 et $4 \cdot 10^{-2}$.

Tous ces modèles ne font pas intervenir la notion de 3^e corps qui correspond aux débris d'usure confinés et qui peut augmenter la complexité de l'étude du système. En réalité il n'existe pas de modèles universels. Une étude spécifique est alors nécessaire pour chaque mécanisme d'endommagement. De plus, l'usure présente une sensibilité multiparamétrique (variation de masse, transformation tribologique, changement de mécanisme d'usure, environnement...) dans le temps ce qui implique que la prévision quantitative des taux d'usure dans la pratique est très difficile. Néanmoins, ces modèles montrent que la dureté, le module élastique et la ténacité sont des paramètres très importants pour réduire l'usure.

I.1.4. Problèmes liés aux couches

La mise en œuvre d'un système couche/substrat peut engendrer des problèmes de tenue mécaniques par la différence de nature et de propriétés des corps assemblés. Un aspect à considérer en ingénierie des surfaces est la possible présence de contrainte résiduelle des surfaces traitées. Elles peuvent être d'origine mécanique (écrouissage, variations des dimensions au sein du film amplifiées par l'incompatibilité de déformation avec le substrat), thermique (différence des coefficients de dilatations et des modules élastiques entre la couche et le substrat, différence de température), ou encore microstructurale (défaut du réseau cristallin, orientation des joints de grains...). Généralement les contraintes résiduelles de compression sont bénéfiques pour la résistance à l'usure et notamment en augmentant la tenue en fatigue [KADOLKAR 2007] et en limitant la propagation de fissures à l'interface [LESAGE 2000].

En revanche, les contraintes de traction peuvent accélérer les dommages tribologiques car elles augmentent la possibilité de fissuration et décollement du revêtement [TOTEMEIER 2006]. Les modifications de surface et les traitements de diffusion induisent principalement des contraintes de compression alors que les revêtements peuvent présenter des contraintes de compression ou de traction.

Dans le cas des revêtements, deux paramètres additionnels doivent être pris en compte avec attention :

- la capacité du substrat et du revêtement à supporter les contraintes et les déformations
- l'adhérence du revêtement sur le substrat

I.1.4.1 - Déformation revêtement/substrat

Des revêtements résistants à l'usure sont souvent plus durs et moins déformable que les substrats. Le substrat peut se déformer plastiquement et former un bourrelet (« pile-up »), mais les revêtements peuvent ne pas être en mesure de subir une telle déformation sans se fracturer (Figure 14). De plus, les différences de déformation élastique de part et d'autre de l'interface peuvent donner lieu à la nucléation et la propagation de fissures dans le revêtement ou des décollements de l'interface couche/substrat, la conséquence est alors l'apparition d'une usure importante.

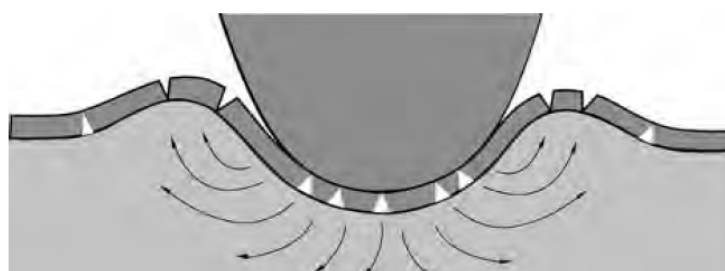


Figure 14 : Fracture d'un dépôt dur sur un substrat mou après application d'une charge. La direction de l'écoulement de matière est indiquée par des flèches [HoMa09]

Ce phénomène peut être limité en augmentant la dureté du substrat, ou en réduisant la différence de déformation entre le revêtement et le substrat.

D'un autre côté, *Matthews et Leyland* [LEYLAND 2000] [HOLMBERG 2009] expliquent que l'usure des matériaux revêtus est fortement liée à la quantité de déformation élastique que la surface peut supporter. Pour ces auteurs, le ratio (H_c/E_c) (où H_c , et E_c sont respectivement la dureté et le module d'Young du revêtement) correspond à la possibilité pour le revêtement d'être étiré avant que la déformation permanente n'ait lieu. Augmenter le rapport H_c/E_c permet d'augmenter la résistance à l'usure par déformation plastique [NI 2004]. Une comparaison des ratios (H/E) du

revêtement et du substrat donne une indication de la quantité de déformation plastique qui a lieu respectivement dans le substrat et le revêtement [A.M. KORSUNSKY 1998].

Une autre possibilité pour réduire la fracturation de la couche est d'augmenter l'épaisseur du revêtement pour que la couche supporte d'avantage les contraintes. Cependant, si le revêtement est en céramique, la probabilité de trouver un défaut critique donnant lieu à fracturation augmente avec l'épaisseur du revêtement.

1.1.4.2 - Adhérence revêtement/substrat

Les revêtements ne peuvent être efficaces que si l'adhérence revêtement-substrat est suffisamment élevée (adhésion physico chimique, accroche mécanique sur les rugosités). Une faible adhérence aura pour résultat un détachement du revêtement et des délaminations. L'adhésion dépend des interactions physico-chimiques, qui ont lieu à l'interface, et sont fortement influencées par la présence de contaminants et de défauts.

Conclusion

Réduire les forces de frottement donc le coefficient de frottement permet de diminuer les contraintes mécaniques en surface (compression, traction, cisaillement), l'énergie engendrée dans le contact frottant et donc l'usure (moins de débris, moins de fissuration, moins d'adhésion...). Néanmoins, un faible coefficient de frottement n'est pas synonyme de faible usure car ce dernier n'est pas le seul paramètre intervenant dans un contact tribologique.

L'étude de l'usure dans un contact mécanique montre donc qu'en dehors des conditions de sollicitations (mécaniques, environnementales, présence de 3^e corps,...) et du coefficient de frottement, les propriétés importantes intrinsèques des matériaux qui gouvernent les vitesses d'usure sont la dureté, le module élastique, la ténacité, et l'inertie chimique des matériaux. Ce sont donc ces propriétés qu'il faut modifier si l'on souhaite améliorer la résistance à l'usure.

I.2. Choix des matériaux pour limiter l'usure

Comme nous venons de le voir, le comportement tribologique d'un matériau revêtu est fortement influencé par la dureté du revêtement ainsi que ses relations avec le substrat.

Il est également possible de diminuer le coefficient de frottement et les énergies mises en jeu grâce à l'emploi de lubrifiant solide.

I.2.1. Sélection du matériau pour le dépôt dur

Les matériaux durs utilisés comme revêtements peuvent être divisés en trois groupes selon la prédominance du type de liaisons chimiques (Figure 15) [HOLLECK 1986] [HOLLECK 1995] :

- Les matériaux à prédominance liaison métallique comme TiC, TiN, VN, VC montrent une bonne adhésion aux métaux, une bonne ténacité et une faible résistivité électrique ;
- Les matériaux à prédominance liaison covalente comme diamant, SiC, BN, Si₃N₄, AlN montrent une grande dureté et de bonnes propriétés à haute température ;
- Les matériaux à prédominance liaison ionique comme Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, BeO montrent une bonne stabilité thermique et une inertie chimique.

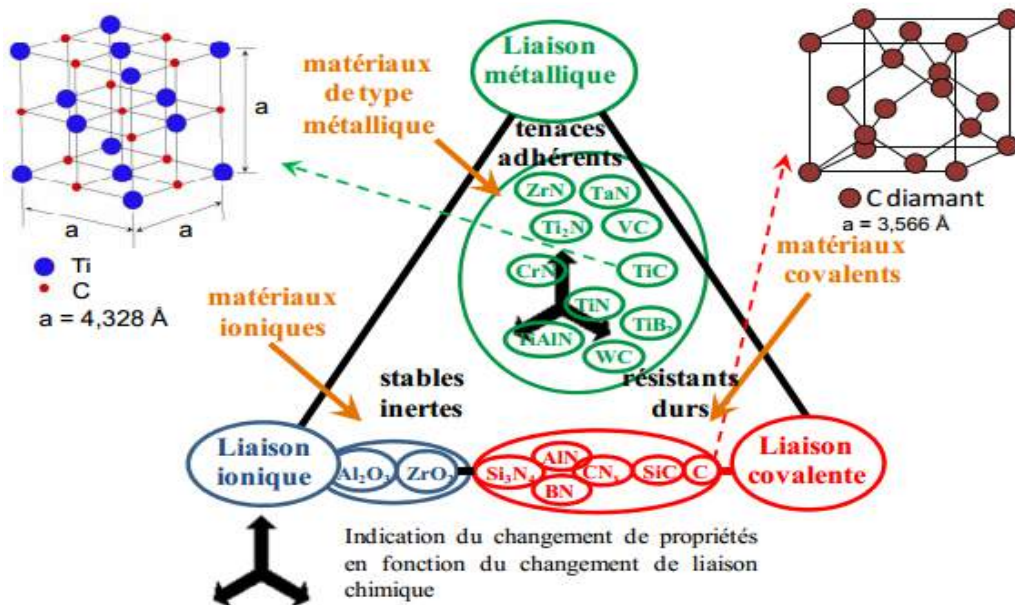


Figure 15 : Classement des matériaux en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques [Holleck 1990] [Holleck 1995]

Chapitre I - Bibliographie : Choix des matériaux pour limiter l'usure

Le Tableau 1 présente un comparatif des propriétés thermomécaniques typiques de plusieurs matériaux pour dépôts durs appartenant à ces 3 groupes [HOLLECK 1986] [HOLLECK 1990] [HOLLECK 1991] [HOLLECK 1995] [MARINESCU 2000] [VALEFI 2012].

Le coefficient d'expansion linéaire augmente en général, des matériaux à liaisons covalentes vers les matériaux à liaisons métalliques. Les borures, les nitrures et les carbures sont les matériaux les plus durs avec des modules élastiques élevés. Les modules élastiques les plus faibles et les plus proches des aciers (environ 200 GPa) sont ceux des céramiques oxydes à liaisons ioniques. Ces céramiques oxydes présentent des duretés très satisfaisantes même à haute température et sous atmosphère oxydante.

	Phase	Densité	Température de fusion (°C)	Coefficient dilatation thermique $10^6 K^{-1}$	Ténacité K_{Ic} (MPa.M ^{1/2})	Module d'Young E (GPa)	Dureté (GPa)	Résistivité électrique ($\mu\Omega.cm$)
Matériaux durs à liaisons métalliques	TiB ₂	4,50	3225	7,8	4,5-6	550-570	22-30	7
	TiC	4,93	3067	8,0-8,6	3,5-4,5	450-470	25-30	52
	TiN	5,40	2950	9,4		590	21	25
	ZrB ₂	6,11	3245	5,9		540	23	6
	ZrC	6,63	3445	7,0-7,4		400	25	42
	ZrN	7,32	2982	7,2		510	16	21
	VN	6,11	2177	9,2		460	15,6	85
	NbN	8,43	2204	10,1		480	14	58
	TaB ₂	12,58	3037	8,2		680	21	14
	TaC	14,48	3985	7,1		560	15,5	15
	CrB ₂	5,58	2188	10,5		540	22,5	18
	Cr ₃ C ₂	6,68	1810	11,7		400	21,5	75
CrN	6,12	1050	2,3		400	11	640	
WC	15,72	2776	3,8-3,9		700-720	20-28	17	
à liaisons covalentes	B ₄ C	2,52	2450	4,5-5,6	2,5-3,6	120-150	30-40	0,5.10 ⁶
	BN cubique	3,48	2730	-	15-17	660-720	50-90	10 ¹⁸
	C (diamant)	3,52	3800	1,0	9-10	910-1050	80-100	10 ²⁰
	SiC	3,22	2760	4,-5,5	2,5-4	480	26	10 ⁵
	Si ₃ N ₄	3,19	1900	2,5-3,5	3,6-9	150-340	15-20	10 ¹⁸
	AlN	3,26	2250	5,7		350	12,3	10 ¹⁵
à liaisons ioniques		3,98 (100%)				400	21-22	10 ²⁰
	α -Al ₂ O ₃	3,9 (99,8%)		6,7	4,5	386	15	
		3,7 (96%)	2047	8,2	4,5	303	8,2	
		3,6 (90%)		8,1	3,5	276	8,1	
		3,4 (85%)		7,2	3,5	221	7,2	
	TiO ₂	4,25	1867	9,0		205	11	
	ZrO ₂ cubique	5,76-5,8	2677	8	2,4-3	100-200	10-17	10 ¹⁶
	ZrO ₂ PSZ	6		7,3	6-9	200-210	9-11	
	ZrO ₂ TZP	6,1		10,6	4,5-12	200-210	8-13	
	BeO	3,03	2550	9,0		390	15	10 ²³
MgO	3,77	2827	13		320	7,5	10 ¹²	

Tableau 1 : Propriétés mécaniques de quelques céramiques massives dures en fonction de leur type de liaisons.

Les matériaux mis en forme en tant que revêtement auront des propriétés différentes des massifs. Un grand nombre de propriétés des revêtements telles que la porosité, la densité, la nature cristallographique, l'homogénéité chimique, l'épaisseur, et les interactions à l'interface... conditionnent leur comportement tribologique.

La Figure 16 présente les domaines « épaisseurs de couche/dureté » obtenus pour les différentes techniques de dépôts durs ou de traitements de surface usuellement utilisés. [R. GRAS 2011]

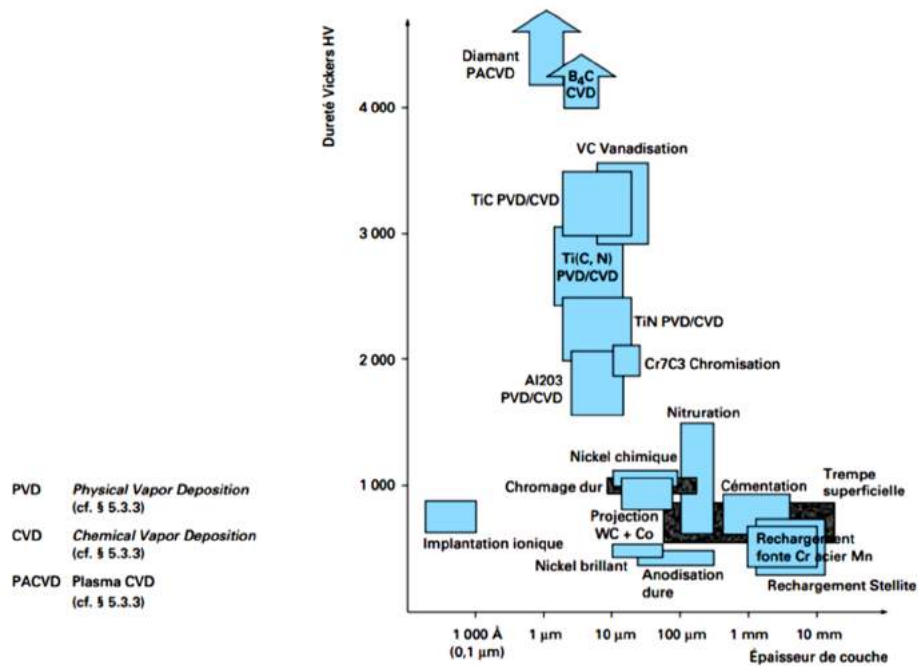


Figure 16 : Épaisseurs/dureté possible par différentes méthodes de traitements et revêtements de surfaces. [R. GRAS 2011]

Contrairement à ces techniques de dépôt durs ou de traitements de surfaces, la voie de dépôts par sol-gel est une méthode simple à mettre en œuvre, ne nécessitant pas de gros investissements comme de fortes pressions, des techniques sous vide ou des atmosphères réactives. Cette technique permet de déposer principalement des oxydes et a été majoritairement appliquée jusqu'à présent à la réalisation de dépôt d'alumine bien connue pour sa grande dureté et son inertie chimique.

1.2.1.1 - L'alumine

a. L'alumine et ses transitions de phases

Plusieurs formes cristallines ou polymorphes de l'alumine existent et les séquences de transition entre les différentes phases selon la température sont présentées à la Figure 17 [LEVIN 1998] [SANTOS 2000] .

Les 3 grandes familles d'alumine cristalline sont :

- Les hydrates d'alumine ($\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH) ;
- Les alumines cristallisées métastables ou alumines de transition (γ , δ , θ , κ , ϵ , η , χ)- Al_2O_3 ;
- L'alumine cristallisée de phase stable α - Al_2O_3 ou corindon.

Il existe également une forme amorphe Al_2O_3 . Les phases « ϵ , η , χ » n'apparaissent qu'en présence d'autres éléments tels que la zircone, des silicates ou encore des alcalins.

Les polymorphes peuvent également être répartis en deux groupes cristallins selon les arrangements atomiques du sous-réseau oxygènes. Nous pouvons ainsi distinguer les phases « γ , δ , θ , η » possédant un empilement compact cubique faces centrées des oxygènes (cfc) et les phases « ϵ , κ , χ , α » possédant un empilement hexagonal compact (hc).

La formation des polymorphes d' Al_2O_3 dépend des techniques ou conditions d'élaboration, des précurseurs initiaux utilisés mais aussi de la présence d'impuretés ou de dopants [SHEK 1997] [SANTOS 2000]. Ces phases sont généralement obtenues par déshydratation partielle des hydrates d'alumine et dépendent de la nature de ces hydrates (trihydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, monohydroxydes ou oxy-hydroxyde d'aluminium AlOOH , hydroxydes très déshydratés $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

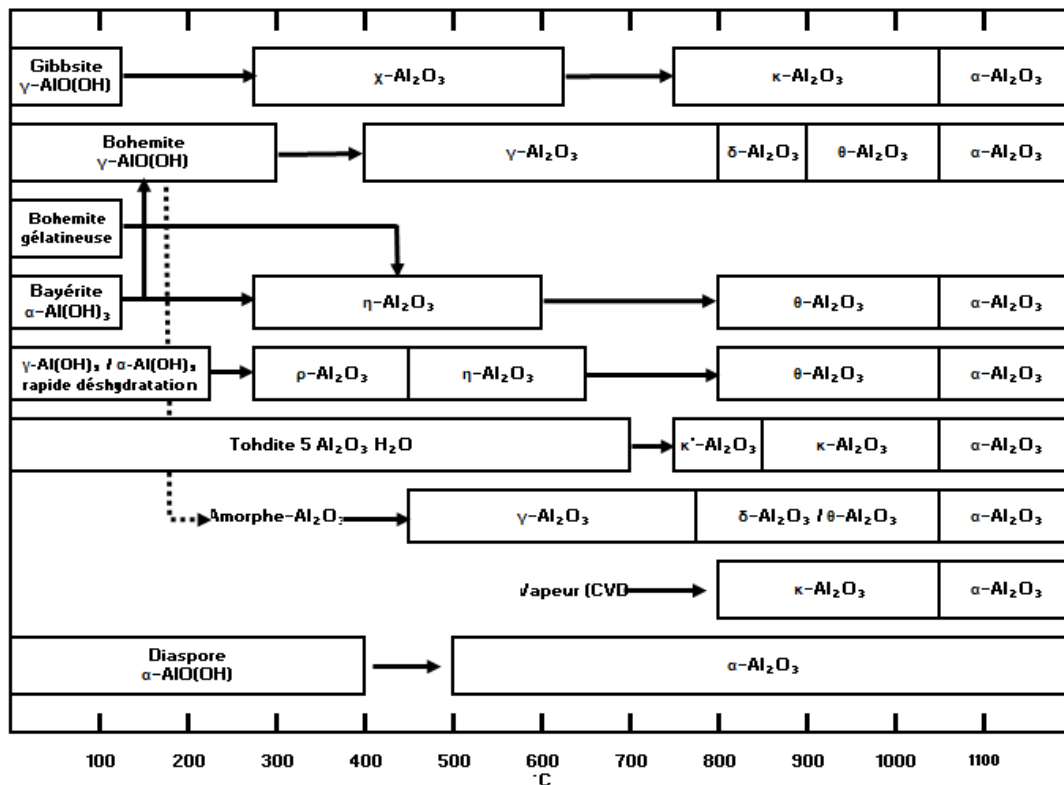


Figure 17 : Séquence de transition des alumines polymorphiques selon la température. [LEVIN 1998] [SANTOS 2000]

Parmi ces structures de transition, l'alumine γ - Al_2O_3 peut se former à partir de tous les précurseurs d'alumine, à l'exception du diaspore. Au-delà de 1050°C , le corindon α - Al_2O_3 est la plupart du temps cristallisé et totalement anhydre.

* Les phases η et γ sont des phases de l'alumine très utilisées en catalyse. Leurs structures sont extrêmement proches et diffèrent uniquement par la répartition des atomes à la surface du cristal [SOHLBERG 2001]. La phase γ est proche de la structure cubique spinelle AB_2O_4 lacunaire en ions aluminium pour obtenir la stœchiométrie de l'alumine [WOLVERTON 2000] [GUTIÉRREZ 2001].

* Les phases intermédiaires (comme δ , θ) sont obtenues par transformation topotactique, cela signifie que leur transformation est réversible au refroidissement.

La différence entre ces formes polymorphiques est causée par le changement de position des cations Al^{3+} entre les sites octaédriques (AlO_6) et tétraédriques (AlO_4). Le passage de la phase γ - Al_2O_3 vers δ - Al_2O_3 est provoqué par la migration des cations des sites tétraédriques vers les sites octaédriques.

La transformation $\delta \rightarrow \theta$ entraîne une réorganisation de la structure. Des atomes d'aluminium en position octaédrique se déplacent vers une position tétraédrique et la maille quadratique devient alors monoclinique. La proportion des AlO_4 (position tétraédrique) est alors supérieure à celle de l'alumine δ [LEVIN 1998].

Les transformations de $\gamma \rightarrow \delta$ et de $\delta \rightarrow \theta$ sont « displacives » avec une énergie d'activation relativement faible et de ce fait les transformations peuvent se faire à basse température [LEVIN 1998].

La transformation vers la phase α se fait quant à elle par changement des positions des anions oxygène de la structure cubique à face centrées (cfc) vers une structure hexagonale compacte (hc) à haute température ($T > 1150^\circ\text{C}$). C'est une transformation dite « reconstructive » et donc irréversible. Cette phase est uniquement composée d'octaèdre AlO_6 contrairement aux autres alumines et cristallise dans le système de symétrie trigonal. La maille primitive peut être décrite dans le réseau rhomboédrique compris dans un sous-réseau hexagonal compact d'anions oxygène de périodicité ABAB. Les atomes d'aluminium occupent 2 sites octaédriques sur 3 (Figure 18). Un changement drastique dans la taille des cristallites, leur densité, la taille des pores et la distribution de la porosité après cette transformation a été observé [YANG 1988] [MCARDLE 1993a].

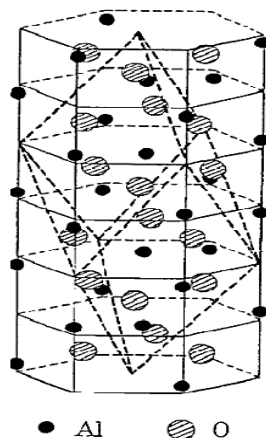


Figure 18 : Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine alpha dans la maille hexagonale [CHING 1994]

Yoldas [YOLDAS 1973] a étudié les gels d'alumine et leur formation à partir d'alcooates d'aluminium tels que $Al(OBu^s)$ et $Al(OPr^i)_3$. Il obtient des sols de boémite dans des conditions hydrothermales (1mol de précurseur pour 100mol d'eau) au-dessus de 80°C et de la bayérite en dessous de 80°C.

La transformation de la boémite $AlO(OH)$ s'effectue de manière topotactique en alumine γ (la morphologie et la taille des particules sont conservées).

Par contre, lorsque le sol n'est pas élaboré dans des conditions hydrothermales, le traitement thermique conduit à une structure amorphe. *Lee et al.* [LEE 2009] expliquent que les atomes d'aluminium dans cette phase amorphe sont coordonnés majoritairement par des unités AlO_4 et des AlO_5 . La cristallisation de l'alumine se traduit par une disparition des AlO_5 au profit d'unités AlO_4 et AlO_6 . La cristallisation en gamma à partir de l'amorphe nécessite alors une température plus élevée pour atteindre la barrière énergétique de nucléation-cristallisation (500-600°C) en comparaison au passage de la phase boémite en gamma (300-400°C).

En conclusion, l'alumine obtenue par voie sol-gel conduit la plupart du temps à la formation de boémite, de bayérite ou d'alumine amorphe qui peuvent se transformer en fonction de la température en phases de transitions (η ou γ) puis (δ, θ) et enfin la phase α .

b. Propriétés mécaniques des phases amorphes, $\gamma-Al_2O_3$ et $\alpha-Al_2O_3$

Le Tableau 2 rapporte les propriétés physiques et mécaniques de revêtements obtenus par magnétron sputtering des phases amorphes, ainsi que gamma et alpha parfaitement denses et cristallisées [FIETZKE 1996] [LEVIN 1998] [BARBOUR 2000] [HUNG 2006] [KHANNA 2006][MUSIL 2010]. Ces valeurs représentent alors les meilleures propriétés mécaniques, thermiques, électriques et chimiques possibles.

Propriétés physiques	$\alpha-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	Amorphe
Paramètres cristallins	hexagonal a= 0,47589 nm c=1,2991 nm	cubique a= 0,7911 nm	amorphe
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,99	3,62	2,1-3,5
indice de réfraction	1,76-1,77	1,70	1,6-1,7
Point de fusion (°C)	2054		
Propriétés mécaniques			
Dureté GPa	22	15-20	7-10
Module d'Young (GPa)	400	208-277	170-214
Coefficient de Poisson	0,25-0,26		
Résistance à la flexion (MPa)	380		
Résistance à la compression (MPa)	2800-3800		
K _{IC} : Ténacité (MPa.m ^{1/2})	4-6		
Propriétés thermiques			
Chaleur spécifique (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	900		
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) :			
- à 20°C	27-36		
- à 100°C	10-15		
Coefficient de dilatation linéaire (x10 ⁻⁶) K ⁻¹ de 20 à 1000 °C	8-9		10-20
Propriétés électriques			
Constante diélectrique	10,5		
Résistivité électrique à 20 °C ($\mu\Omega$.cm)	10 ²⁰		Sup à 10 ¹⁴
Rigidité diélectrique (kV.mm ⁻¹)	10-20		
Résistance chimique			
	Bonne		

Tableau 2 : Résumé des propriétés mécaniques, thermiques, électriques et chimiques des alumines selon la nature cristallographique

Les valeurs des masses volumiques retrouvées dans la littérature pour l'alumine amorphe montrent la dépendance de la méthode d'élaboration et sont alors très variables (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$: 2,84 [HOANG 2006]; 3,1 [LEVIN 1998]; 2,9-3,3 [HUNG 2006]; 2,1-3,5 [LIZÁRRAGA 2011]; 3,17 [REICHEL 2008]). La structure de l'amorphe est souvent poreuse (densité moyenne à $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et inférieure à celle des alumines cristallines ($3,60$ à $3,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

La phase alpha est stable et présente les propriétés mécaniques (dureté, module élastique) les plus élevées. Les valeurs du Tableau 1 montrent que les propriétés mécaniques de l'alumine chutent rapidement avec l'augmentation de la porosité. Il conviendra dès lors d'ajuster les paramètres d'élaboration de façon à obtenir un revêtement $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ le plus dense possible.

1.2.1.2 - Mécanismes de transformation des phases de transition vers la phase α

Les phases de transition (γ , δ , θ , α) se transforment vers la phase α à des températures supérieures à 1150°C par des mécanismes de nucléation-croissance [NORDAHL 1998] à partir de cristallites $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suivant différents mécanismes. Généralement cette transformation s'accompagne d'une croissance granulaire rapide et de la formation d'une structure vermiculaire qui inhibe la densification de l'alumine nanométrique aux faibles températures.

Une température élevée pour le stade final de frittage (supérieure à 1600°C) est dès lors nécessaire pour atteindre une densité importante mais favorise le grossissement granulaire [DYNYS 1982].

Le phénomène de nucléation-croissance de particules α dans une matrice d'alumine θ a été observé pour la première fois par *Badkar et Bailey* en 1976 [BADKAR 1976] sur des films minces d'alumine après traitements thermiques jusqu'à 1230°C . La microstructure révèle des vermicules α mêlés et poreux, composés d'un seul gros cristallite qui est entouré par de fines particules (cristallites) θ . Ces auteurs ont donc supposé qu'après la création d'un germe d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ une croissance vermiculaire a lieu aux dépens de la matrice de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette forme vermiculaire s'explique par la difficulté de nucléation de germes d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dont la croissance s'effectue à partir d'un seul germe et le passage d'une densité de $3,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour θ à $3,987 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Dynys et Halloran* [DYNYS 1982] expliquent de plus que la transformation de phase en alpha se produit par la nucléation et la croissance de colonies individuelles constituées de monocristaux d'alumine alpha ayant une structure vermiculaire poreuse. Ils rapportent également qu'un grossissement considérable des vermicules accompagne la transformation.

La Figure 19 illustre ces phénomènes avec un germe d'alpha au milieu de nanocristaux d'alumine de transition et la microstructure résultante.

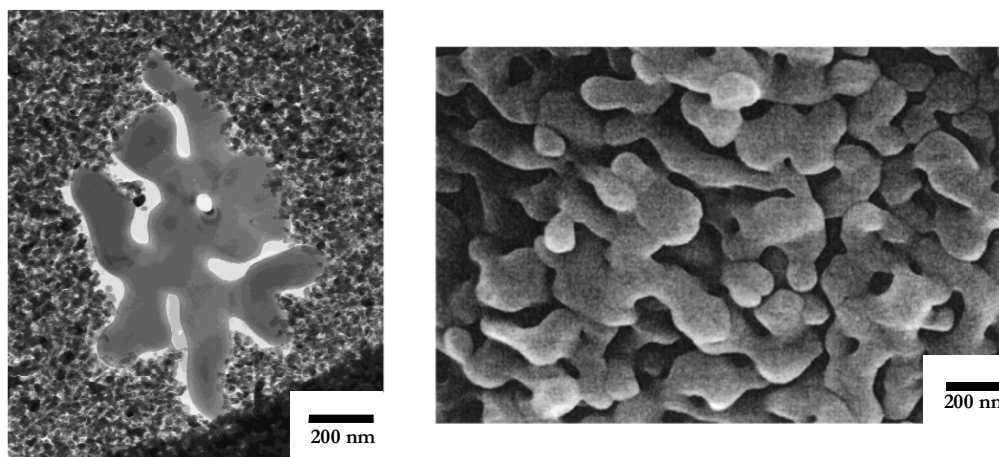
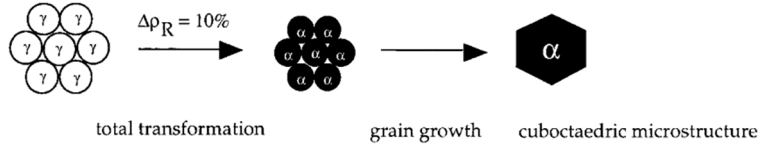


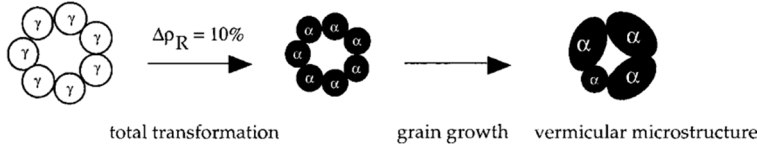
Figure 19 : Vermicule d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ grandissant dans une matrice d'alumine de transition (gauche) [BAGWELL 1999] et structure poreuse de l'alumine causée par la structure vermiculaire (droite) [NORDAHL 1998]

Legros *et al.* [LEGROS 1999] ont étudié de façon plus approfondie ces phénomènes et ont montré que le degré de réarrangement des particules γ peut améliorer la densification du matériau après transformation de phase γ vers α (Figure 20). Ce réarrangement dépend de la densité à cru, de la vitesse de chauffage et de la quantité d'alumine alpha présente au départ (densité de sites de nucléation) [LEGROS 1999] [LEGROS 2002a]. En effet, ils ont constaté que le retrait volumique après transformation de phase pouvait être supérieur au simple changement de densité cristallographique $\Delta\rho_R$ entre θ ($3,6 \text{ g.cm}^{-3}$) et α ($3,99 \text{ g.cm}^{-3}$).

(a) close packing



(b) loose packing



(c) loose packing - with re-arrangement

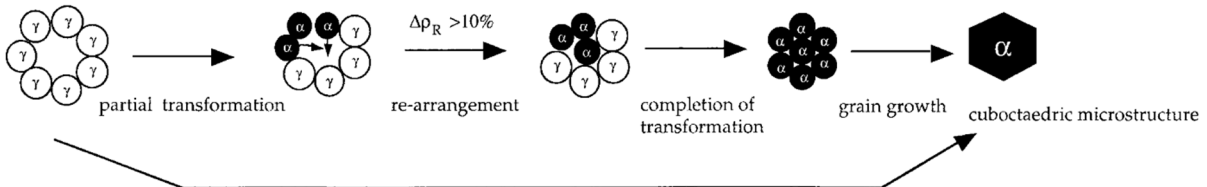


Figure 20 : Schémas des modifications microstructurales induite par les transformations de phases [LEGROS 1999]

Dans un empilement compact de particules, la transformation se fait en une seule fois et s'accompagne d'une croissance de grains qui conduit à une microstructure dense et le retrait total est de l'ordre des 10% théorique ($\Delta\rho_R$) ce qui correspond à la variation associée au changement de phase.

Lors de la transformation de phase, si les particules voisines ne sont pas empilées de manière compacte ou symétriquement arrangées alors deux cas sont possibles :

- soit la transformation se fait en une seule fois auquel cas, des pores sont piégés et la croissance des grains se fait d'une manière vermiculaire conduisant à une structure poreuse et réfractaire;
- soit la transformation est partielle un premier temps auquel cas, les forces interparticulaires créées par la réduction de volume $\Delta\rho_R$ obligent les grains à se réarranger. Ce réarrangement se cumule avec la réduction de volume associé au changement de phase ce qui aboutit à une structure finale dense.

Dans une étude plus récente, Legros [LEGROS 2002a] explique en détails le processus de transformation et densification lors du passage γ - α initialement peu dense. Elle montre que la transformation de phase γ - α survient par un processus de germination, réarrangement et croissance de colonies monocristallines poreuses d'alumines alpha pendant le chauffage. Ces mécanismes expliquent la taille des colonies monocristallines poreuses d'alumine α (environ $1,5 \mu\text{m}$ de diamètre). Au voisinage d'un grain α transformé ou d'un germe, les cristallites de γ se déplacent et/ou changent d'orientation de façon à prendre l'orientation du grain α voisin. Ces rotations sont de faibles amplitudes afin de faire coïncider les plans d'oxygène des cristaux. L'amplitude de ces mouvements dépend de l'espace libre (porosité) et de la densité de nucléation [LEGROS 2005a].

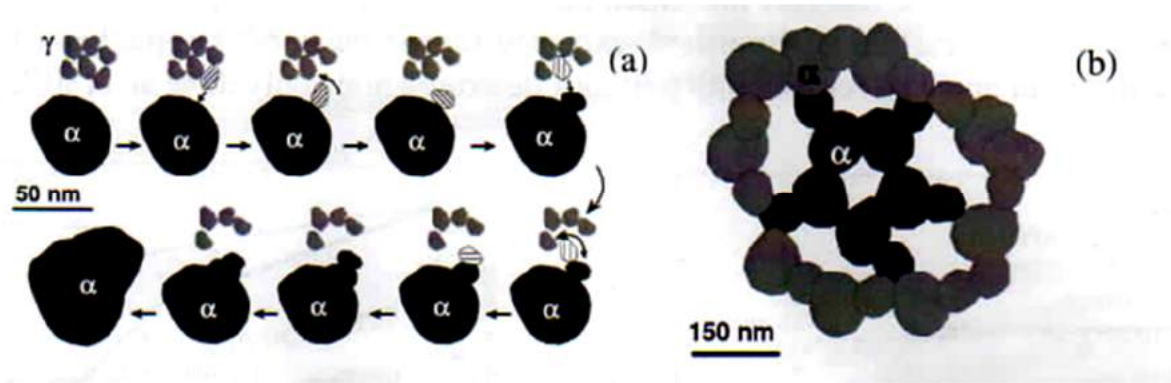


Figure 21 : (a) Représentation schématique du mécanisme de réarrangement/coalescence pendant la transformation de phase γ - α . (b) Grossissement des colonies α monocristalline poreuse composées de briques élémentaires [LEGROS 2005a]

Les colonies poreuses se construisent par réarrangement des cristallites γ et coalescence rapide des nouveaux grains α transformés. Les petits grains d'alumine α (20-30 nm) observés en périphérie des colonies sont obtenus par réarrangement d'un ou plusieurs cristallites de γ . Ces grains coalescent rapidement pour former des briques de diamètre supérieur à 70 nm. Les désorientations observées entre les briques sont issues d'imperfections de raccordement lors du réarrangement. La croissance de ces colonies monocristallines poreuses est achevée lorsque les fronts de transformation ne peuvent plus se propager ce qui fixe la taille des colonies. Plus les colonies sont étendues, plus le volume des pores est important et plus les pores sont difficiles à éliminer. A contrario, plus les colonies sont fines plus le volume de pore est faible et rapidement éliminé. La porosité intergranulaire (intra-colonies) est redistribuée en porosité plus grossière inter-colonies. La densification de la céramique se fera après la densification des colonies et d'autant plus rapidement que les grains sont petits.

Conclusion

En conclusion, l'augmentation de la densité à cru des particules d'alumine de transition améliore la densification de l'alumine après transformation de phase. La densification de l'alumine alpha ne s'effectue qu'une fois la transformation en α terminée et il est donc important de diminuer la température de transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$.

Une augmentation de la densité peut être obtenue par l'incorporation de germes d'alumine alpha dans les gels d'alumine, par des méthodes de frittage sous charge, par le dopage de poudre gamma avec différents éléments ou par l'utilisation de colloïdes [LEGROS 2005a]. Il a également été montré que l'attrition et/ou la compaction des poudres améliorent la densité de nucléation mais n'influent pas sur le taux de croissance [DYNYS 1982].

1.2.1.3 - Diminution de la température de transition vers la phase alpha

Dans le cas des systèmes sol-gel pour des couches, le seul paramètre pouvant être ajusté est la température de cristallisation de l'alumine alpha par l'incorporation de germes de nucléation alpha ou par le dopage.

Le rôle des amorces est de faciliter les réactions de nucléation-croissance en diminuant l'énergie libre de nucléation. Des amorces fines permettent également de maintenir une microstructure fine par épinglage précoce des colonies d' α -Al₂O₃ [KERMEL 2003].

Un ensemencement efficace est possible si [BELL 1998] [KERMEL 2003] :

- La différence des paramètres cristallins entre l'amorce et la phase à cristalliser n'excède pas 20% ;
- La présence d'amorces (germes) est en quantité suffisante et bien dispersés.

Le mécanisme lors de l'ajout d'amorce est de type croissance des germes par épitaxie. Pour un dopage, le mécanisme est différent car les ions introduits ont pour but d'accélérer ou de réduire les mécanismes diffusionnels des particules lors du frittage.

a. Addition de particules d' α -Al₂O₃

Dans une boémite non dopée, la densité de nucléation intrinsèque est de l'ordre de 10⁸-10¹¹ nuclei/cm³ et un traitement thermique à 1200°C pendant 100 minutes est nécessaire pour obtenir une transformation complète en alumine alpha α .

Tous les auteurs [KUMAGAI 1985] [SUWA 1986] [YARBROUGH 1987] [PROUZET 1990] [PACH 1990] [JAGOTA 1992] [URRETAVIZCAYA 1992] [NORDAHL 1998] [NORDAHL 2002] [KERMEL 2003] présentent les mêmes conclusions :

- l'addition de particules isostructurales α -Al₂O₃ permet de diminuer la température de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ par croissance épitaxiale pouvant conduire jusqu'à une diminution de 140°C [KUMAGAI 1985]. Les nombreux contacts de l'alumine de transition avec l'alumine alpha donnent des sites de basses énergies pour une nucléation hétérogène et réduisent l'énergie de la barrière d'activation requise pour la nucléation de plusieurs dizaines de KJ/mol [KUMAGAI 1985] [KERMEL 2003] ;
- l'intensité de cette diminution de température dépend de la concentration en amorces (augmentation du nombre de sites de nucléation) avec une valeur maximale au-delà de laquelle l'effet se stabilise (environ 2%massique) [NORDAHL 1998] ;
- l'efficacité de l'amorce est d'autant plus importante que les particules ajoutées sont petites et nombreuses, et qu'elles présentent peu d'impuretés [YARBROUGH 1987] [PACH 1990] [JAGOTA 1992] [URRETAVIZCAYA 1992] [NORDAHL 1998] ;
- l'augmentation du degré d'homogénéité de l'échantillon améliore la diminution de cette température de transformation [NORDAHL 1998] ;
- l'ensemencement par l'alumine réduit la formation de la structure vermiculaire [NORDAHL 2002].

b. Addition de particules d'autres oxydes

La présence d'autres particules d'oxyde métallique peut également entraîner la diminution de la température de transformation de phase ou de nucléation, et l'amélioration de la cinétique de transformation. *Nordahl* [NORDAHL 1998] regroupe les résultats de plusieurs études concernant l'effet d'un oxyde métallique sur la température de transformation de phase θ vers α (Figure 22).

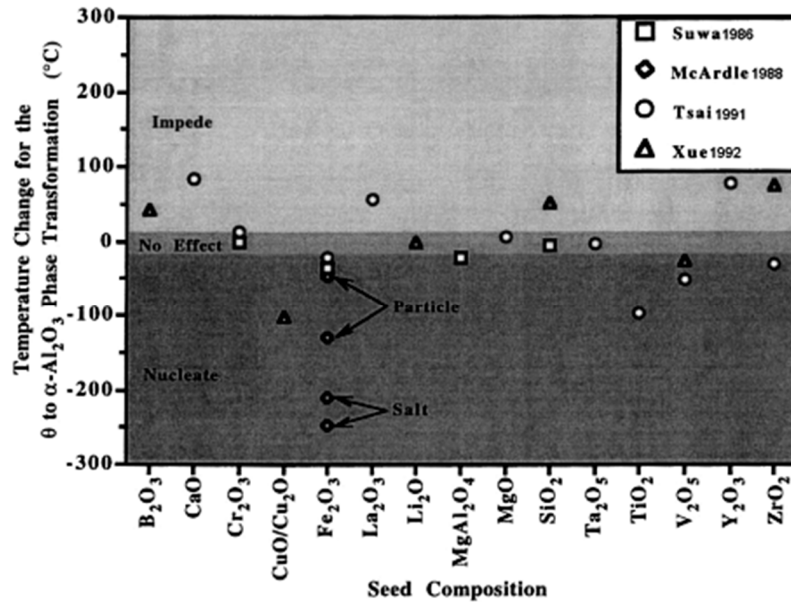


Figure 22 : Effet de différent dopant d'oxydes sur la température d'apparition de la phase α [NORDAHL 1998]

D'après cette figure, on constate que certains oxydes ne modifient pas la température de transition (Ta_2O_5 , Li_2O , Cr_2O_3 et MgO), d'autres l'augmentent (B_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 et CaO), et enfin certains la diminuent (Fe_2O_3 , CuO/Cu_2O , TiO_2 , V_2O_5 et $MgAl_2O_4$ et ZrO_2). Bien que l'amplitude de la température de transformation varie entre les recherches, il est évident que les oxydes de Fe, Cu et Ti sont les plus efficaces en raison de leur similitude de structure cristalline avec celle de $\alpha-Al_2O_3$.

En outre, l'utilisation de sels d'addition dans un sol aqueux de boémite produit probablement in-situ des amorces beaucoup plus fines, ce qui explique leur plus grande efficacité [MCARDLE 1993a] [NORDAHL 1998].

Dynys et Halloran [DYNYS 1982] ont ajouté 0,4% en masse de MgO , Cr_2O_3 et Fe_2O_3 à partir de sels en solution aqueuse à de la boémite dérivée d'un tri-sec-butoxyde d'aluminium $Al(OC_4H_9)_3$. Ils ont montré que seul Fe_2O_3 accélère la cinétique de transformation. De même, *Kermel* [KERMEL 2003] rapporte un effet de diminution de température et d'amélioration de densification lors d'ajout de particules d' $\alpha-Fe_2O_3$.

Parmi les différentes amorces testées, le plus grand effet est sans conteste celui apporté par Fe_2O_3 . Une diminution de l'ordre de 50 à 150°C peut être obtenue lorsque l'oxyde de fer est introduit sous forme de particules, et de l'ordre de 200-250°C lorsqu'il est introduit par l'intermédiaire de sels.

c. Dopage

Il est possible d'introduire dans le réseau d'alumine des ions métalliques pour modifier les températures de transformation [BOWEN 2002].

Ces éléments de dopage ont généralement une faible limite de solubilité dans l'alumine alpha et ségrègent aux joints de grains ou précipitent lorsque les joints de grains sont saturés. [SONI 1995] [SWIATNICKI 1995] [GAVRILOV 1999] [LARTIGUE-KORINEK 2002]

En revanche, l'alumine gamma a une structure spinelle ouverte qui permet d'incorporer un large taux d'éléments dopants comparée à l'alumine alpha. [GUTIERREZ-ALEJANDRE 1998] [RAGAN 2003] [LARTIGUE-KORINEK 2006]. Les procédures de dopage par co-précipitation ou sol-gel sont des voies beaucoup plus efficaces que l'imprégnation mais encore peu étudiées [GUTIERREZ-ALEJANDRE 1998] [HERNANDEZ 2005] [LARTIGUE-KORINEK 2006] [KHALEEL 2013]. Ainsi, le dopage peut modifier la température et la cinétique de transformation de phase et conduire à des variations de la densité relative.

Okada et Hattori [OKADA 2000] imprègnent à l'aide de solution de nitrates métalliques (Ni, Cu, Mn, Co, Mg, Ca, Sr, Ba) à 10%mol des particules d'alumine gamma. Ils reportent alors que ces éléments peuvent accélérer ou réduire la vitesse de transformation de phase en alpha. Dans cette étude, Cu et Mn sont les plus efficaces et ils diminuent de respectivement 185°C et 139°C la transition de phase en alpha. D'autres auteurs ont étudié l'emploi de sels pour doper l'alumine gamma en milieu aqueux [XUE 1992] [LEGROS 2000] [ROSSIGNOL 2001].

La microstructure des alumines les plus denses de l'étude de *Legros et al.* [LEGROS 2002a] présente une croissance granulaire importante. Pour limiter ces phénomènes, elle introduit des éléments dopant (Mg, Y, Zr, Ti) au sein de l'alumine gamma [LEGROS 2002a] [LARTIGUE-KORINEK 2006] qui, par le phénomène de ségrégation-précipitation aux joints de grains, freinent la croissance granulaire.

L'yttrium et le zirconium diminuent la diffusion aux joints de grain alors que le titane et le magnésium l'augmentent. L'augmentation des mécanismes diffusionnels due à la présence de Ti ou de Mg induit une accélération de la densification juste après la transition de phase. Cependant, très vite la précipitation des éléments aux joints de grains (Al_2TiO_5 , MgAl_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ZrO_2) apparaît et ralentit rapidement la diffusion et donc la densification. Il est observé au final que Mg, Y, Zr n'améliorent pas la densification mais réduisent la structure vermiculaire en limitant les diffusions. En revanche, Ti [LARTIGUE-KORINEK 2006] améliore la densification après transformation de phase par grossissement anisotrope (allongement) des briques élémentaires dans les colonies poreuses. Cependant, tous ces dopants n'abaissent pas la température de transition phase.

d. Cas particulier du fer

Le fer est l'élément qui semble le plus prometteur pour densifier l'alumine à plus basse température et plus rapidement tout en évitant une structure vermiculaire poreuse.

L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un isomorphe du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et représente l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement. Sa densité est de 5,24-5,27 avec une température de fusion située à 1566°C. Sa structure a été déterminée par *Pauling et al.* [PAULING 1925] puis révisée par *Blake et al.* [R. L. BLAKE 1966]. Le comparatif des structures cristallines du corindon et de l'hématite (Tableau 3) confirme l'emploi de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en tant qu'ensemencement efficace.

	structure	a (nm)	c (nm)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	rhomboédrique	47,58	129,9
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	rhomboédrique	50,35	137,5
% Différence des paramètres de maille	-	5,8%	5,9%

Tableau 3 : Similitude de structure entre l'alumine alpha et l'hématite

De plus, l'oxyde de fer suit en plus les mêmes séquences de transition polymorphique que l'alumine. Il possède également des phases hydratées et des phases spinelle cubique $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et hexagonale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La transition de phase maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) \rightarrow hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se produit entre 450 et 600°C [MENDILI 2011].

Des cristallites d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peuvent se former par la décomposition de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et servir de sites de nucléation pour la cristallisation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Par cette voie, les cristallites sont entièrement transformés et l'effet de nucléation est plus élevé que dans le cas de l'ajout de particules [MCARDLE 1993a].

Tartaj et Messing [TARTAJ 1997] ont montré que l'ajout de particules d'oxyde de fer précipitées à un sol de boémite accélère significativement la densification de l'alumine et évite le développement d'une structure poreuse vermiculaire. La microstructure finale est à grains fins uniforme. A de plus hautes températures de frittage et une pression partielle en oxygène différente (rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$) on retrouve une croissance anisotrope des grains en plaquettes favorisée par de faibles taux Fe^{2+} . Fe^{2+} conduit à la création de lacunes d'ion oxygène ou d'aluminium interstitiel pour conserver la neutralité électrique. Sa ségrégation aux joints de grains modifie les coefficients de diffusion ayant pour conséquence une croissance rapide et anisotrope des germes tout en évitant la forme vermiculaire.

Un effet plus important avec un mécanisme différent est obtenu lors d'emploi de sels métalliques. *Bye et Simpkin* [BYE 1964] [BYE 1974] dopent des alumines amorphe et gamma par des sels métalliques de fer et de chrome. Ils les traitent ensuite à 995°C et 1100°C. Ils montrent une accélération importante de la transformation de phase en présence de fer dès 0,2%massique grâce à l'augmentation de la mobilité des ions. Une explication additionnelle est attribuée au fait que le fer forme une solution solide avec l'alumine et comme $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se transforme en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à plus basse température (600°C) que son isomorphe l'alumine alpha, la transition se fait à plus basse température.

Kakos et Baca [KAKOS 2001] ont montré que l'ensemencement d'un gel de boémite acide par des particules de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou par l'ajout de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ conduit à des comportements différents sur la cristallisation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Le gel diphasique de $\text{AlO}(\text{OH})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (lorsque issu de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) a tendance à se transformer en une solution solide monophasique $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ au cours du traitement thermique. La diminution de la transition de phase serait due à l'effet de solution des ions Fe^{3+} . Ces ions Fe^{3+} accélèrent la transformation en α alors que lors de l'ajout de particules la transition se fait de préférence par croissance épitaxiale.

Ils en déduisent 2 mécanismes de transformation tout comme *Polli et al.*[POLLI 1996] :

* $\gamma\text{-(Al,Fe)}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-(Al,Fe)}_2\text{O}_3$: sans transition par θ et dominant lorsque le mélange est une « solution solide monophasique ». Ce mécanisme est aussi observé par *Bye et Simplekin*.

* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: dominant lors d'ajout de particules formant un « mélange diphasique ».

On peut également constater que la transition $\gamma\text{-(Al,Fe)}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-(Al,Fe)}_2\text{O}_3$ s'effectue de la même façon que la transition $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lors de l'utilisation de sels métalliques.

Kakos et al obtiennent, pour des vitesses de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ les valeurs de températures de transformation suivantes :

Type d'ajout	Température de tranformation en phase α
Solution AlO(OH) non ensemencée	1195°C
Ajout de 5%massique particules $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0,5 μm	1100°C
Ajout de 5%massique particules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,2 μm	1090°C
Ajout de 5%massique de $\text{Fe(NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	960-1000°C

Tableau 4 : Température de transformation de phase en alpha en fonction du type d'ajout [KAKOS 2001]

Polli et al. [POLLI 1996] remarquent également que les ions Fe^{3+} accélèrent significativement la nucléation de la phase spinelle γ dans l'oxyde amorphe d'alumine. Des résultats similaires ont été obtenus par *Zhang* [ZHANG 2011] qui part d'une solution solide élaborée par des précurseurs sol-gel dans les proportions 1 mole de $\text{Fe(NO}_3)_3$ pour 19 moles de $\text{Al(NO}_3)_3$. Il constate que l'apparition de la phase alpha se produit à 900°C avec une barrière énergétique de transition $\gamma \rightarrow \alpha$ abaissée de 300 kJ/mol à 176,36 kJ/mol avec l'ajout de nitrate de fer.

Il semblerait que la solubilité limite de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne soit pas bien définie en dessous de 1200°C et cette valeur est généralement estimée à 10%mol mais peut varier avec la voie de synthèse.[CORDIER 2006] [ZHANG 2011]

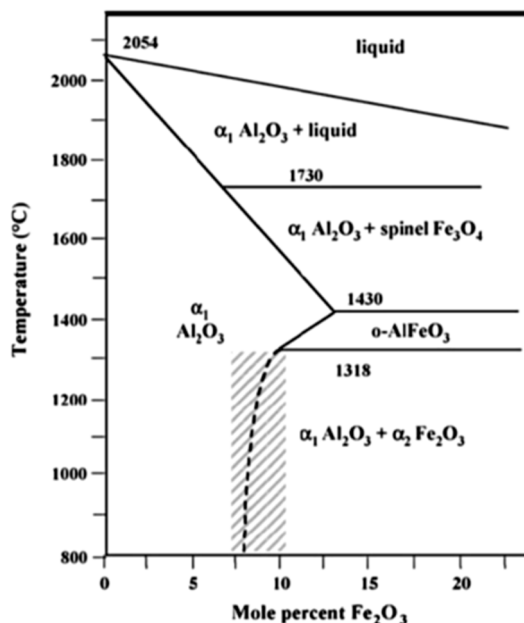


Figure 23 : Partie du diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [CORDIER 2006]

e. Influence de la cristallinité de l'oxyde départ

La diminution de la température de transition en alpha est dépendante de la cristallinité de l'oxyde de départ [LEGROS 2002a] [SHARMA 2003][HERNANDEZ 2005] [BOUSQUET 2008], et de la taille des cristallites [TSUKADA 1999]. Plusieurs auteurs [SATO 1972] [TSUCHIDA 1989] [SHARMA 2003] montrent qu'il est préférable de partir d'une alumine amorphe, qui se transforme en alumine (η ou γ), pour abaisser la température de transition γ vers α en dessous de 1000°C. Cet effet est plus marqué que dans le cas de l'utilisation de boémite dont la transition s'effectue toujours autour de 1200°C. Les séquences de transitions semblent surtout dépendre de l'état d'organisation des atomes ou plus exactement des polyèdres AlO_x dans la phase amorphe [GUTIERREZ 2001].

Bousquet [BOUSQUET 2008] illustre par une représentation schématique, la transformation de l'alumine selon la cristallinité de la poudre de départ (Figure 24). Dans son étude, *Bousquet* précise que la boémite est composée de cristallites très petits et que le compact de poudre est très poreux. De ce fait, la densification est difficile et le matériau présente différentes transitions de phases qui conduisent à une alumine vermiculaire poreuse composée de grains submicroniques à 1200°C. Dans le cas de l'alumine amorphe, un premier réarrangement interparticulaire apparaît lors de la combustion des organiques, ce qui produit des cristallites de gamma rapprochées. A 1000°C l'apparition des germes d'alpha se produit. Un second réarrangement s'effectue dû à la variation de densité cristallographique lors de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et offre une alumine alpha compacte à 1080°C. Pour cet échantillon, la densification et le grossissement granulaire est très important à partir de 1200°C.

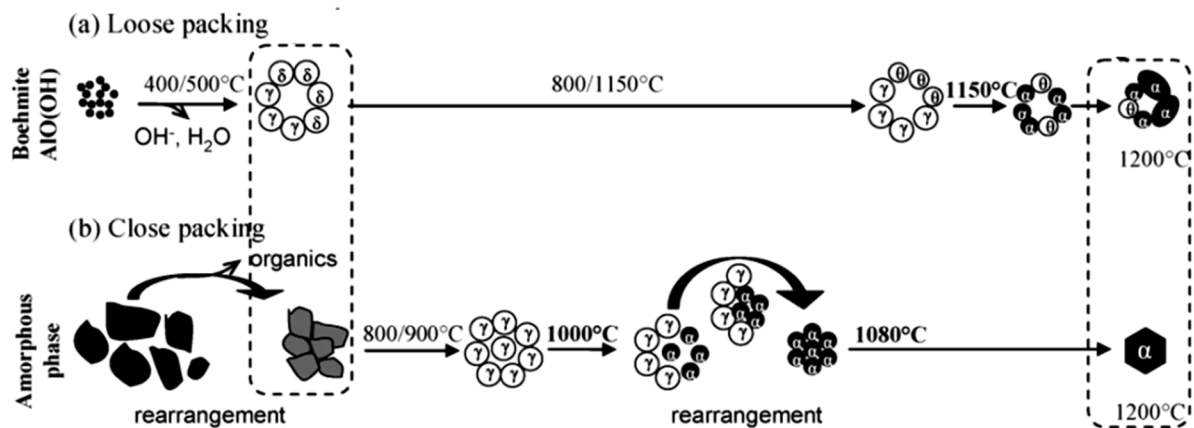


Figure 24 : Séquence de transformation selon la cristallinité de l'alumine de départ. (a) Boémite, (b) amorphe [Bousquet 2008]

Par ailleurs, la transition par thêta semble également dépendre de la quantité d'eau dans le sol-gel d'alumine de départ. Une faible quantité d'eau permet d'éviter cette transition par θ et accélère la transformation en α . En effet, il est rapporté que l'énergie d'activation transition $\theta \rightarrow \alpha$ est de 650 kJ/mol alors que pour $\gamma \rightarrow \alpha$ elle est de 360-431 kJ/mol. [YOLDAS 1982a] [TSAY 1997] [BAHLAWANE 2000].

Résumé

L'ajout de sels $Fe(NO_3)_3$ permet une diminution de température de transition d'au moins 200°C en moyenne et une augmentation de la cinétique de transformation sur les gels d'alumine. Cet ajout permet également de garder un contrôle sur la formation vermiculaire, l'obtention rapide de la phase alpha ainsi que l'amélioration de la densification.

Les auteurs utilisent souvent une suspension aqueuse de particules d'hydroxyle amorphe ou de boémite à laquelle ils ajoutent une solution d'un sel métallique. Les ions fer viennent alors imprégner uniquement la surface des particules en suspension et la diffusion du fer à l'intérieur des particules est fonction de sa solubilité dans le réseau et de la taille de ces particules. La préparation est alors un mélange de particules d'oxyde de fer et d'alumine dopée en surface du cristal par du fer en solution solide. Il serait alors intéressant de synthétiser directement la solution solide $(Fe,Al)_2O_3$ grâce à la méthode sol-gel. En effet, la chimie du sol-gel tire tout son avantage dans l'élaboration d'un mélange intime entre les phases introduites à l'échelle moléculaire contrôlant ainsi le taux de fer dans les cristaux d'alumine. Ceci conduira probablement à une augmentation du taux de fer en solution solide et une augmentation des mécanismes diffusionnels en volume et donc à une meilleure efficacité du dopant. De plus, la séquence polymorphique vers alpha semble facilitée lorsque l'alumine de départ est amorphe et qu'elle subit des décompositions ou des déshydratations poussant à un réarrangement granulaire et facilitant d'autant plus la formation de la phase alpha.

1.2.2. Les lubrifiants solides

Pour limiter les frottements il est usuel d'utiliser des films lubrifiants. Le matériau constituant ce film lubrifiant doit pouvoir facilement s'étaler, créer un film continu et se reconstituer en cas de rupture (filmabilité), s'accrochant suffisamment au substrat. Il doit séparer les matériaux, supporter les contraintes normales et permettent le déplacement relatif des deux surfaces frottantes en limitant les efforts tangentiels et réduire les énergies mises en jeu (faible résistance au cisaillement donc au frottement) [GRAS R. 2008]. Dès lors, il est possible d'obtenir une diminution importante du travail d'adhésion responsable de la formation des microjonctions et de l'élévation de température dans le contact.

Les lubrifiants solides peuvent être soit appliqués sur une surface par un simple dépôt de poudres libres, soit dispersés dans une huile ou une graisse, soit mis en forme dans des matériaux composites autolubrifiants ou sous forme de revêtement. En massif ou en revêtement, les lubrifiants solides sont généralement dispersés dans une matrice liante qui peut être de nature organique (résines phénoliques, epoxydes, polyimides) ou de nature inorganique (silicates de sodium, phosphates, titanates, matrice céramiques) . [GRAS R. 2008]

Les coefficients de frottement, dont les extrema dépendent des conditions expérimentales, de l'environnement et des températures lors des mesures, pour différentes classes de lubrifiants solides sont donnés dans le Tableau 5. [JEAN AYL 1997] [GRAS R. 2008] [SCHARF 2012] [ALI ERDEMIR 2001]

Classification	Key Examples	Typical Range of Friction Coefficient*
Lamellar solids	MoS ₂	0.002-0.25
	WS ₂	0.01-0.2
	HBN	0.150-0.7
	Graphite	0.07-0.5
	Graphite fluoride	0.05-0.15
	H ₃ BO ₃	0.02-0.2
	GaSe, GaS, SnSe	0.15-0.25
Soft metals	Ag	0.2-0.35
	Pb	0.15-0.2
	Au	0.2-0.3
	In	0.15-0.25
	Sn	0.2
Mixed oxides	CuO-Re ₂ O ₃	0.3-0.1
	CuO-MoO ₃	0.35-0.2
	PbO-B ₂ O ₃	0.2-0.1
	CoO-MoO ₃	0.47-0.2
	Cs ₂ O-MoO ₃	0.18
	NiO-MoO ₃	0.3-0.2
	Cs ₂ O-SiO ₂	0.1
Single oxides	B ₂ O ₃	0.15-0.6
	Re ₂ O ₃	0.2
	MoO ₃	0.2
	TiO ₂ (sub-stoichiometric)	0.1
	ZnO	0.1-0.6
Halides and sulfates of alkaline earth metals	CaF ₂ , BaF ₂ , SrF ₂	0.2-0.4
	CaSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄	0.15-0.2
Carbon-based solids	Diamond	0.02-1
	Diamond-like carbon	0.003-0.5
	Glassy carbon	0.15
	Hollow carbon nanotubes	—
	Fullerenes	0.15
	Carbon-carbon and carbon-graphite-based composites	0.05-0.3
Organic materials/polymers	Zinc stearite	0.1-0.2
	Waxes	0.2-0.4
	Soaps	0.15-0.25
	PTFE	0.04-0.15
Bulk or thick-film (>50 μm) composites	Metal-, polymer-, and ceramic-matrix composites consisting of graphite, WS ₂ , MoS ₂ , Ag, CaF ₂ , BaF ₂ , etc.	0.05-0.4
Thin-film (<50 μm) composites	Electroplated Ni and Cr films consisting of PTFE, graphite, diamond, B ₄ C, etc., particles as lubricants	0.1-0.5
	Nanocomposite or multilayer coatings consisting of MoS ₂ , Ti, DLC, etc.	0.05-0.15

Tableau 5 : Classification des lubrifiants solides [ALI ERDEMIR 2001]

Les lubrifiants solides avec les plus bas coefficients de frottement sont ceux avec une structure feuilletée ou lamellaire. Ces lubrifiants sont les plus connus et les plus utilisés en industrie. Les polymères sont aussi intéressants mais leur emploi est très limité en température.

1.2.2.1 - Les lubrifiants à structure lamellaire

Ces matériaux ont des propriétés mécaniques anisotropes de part leur structure cristallographique lamellaire hexagonale ou rhomboédrique. Les liaisons dans les plans basaux sont de type covalentes ou ioniques et donc très fortes. Ils présentent une faible résistance au cisaillement entre les plans basaux (plans de forte densité) à cause des liaisons de type Van der Waals. L'adhérence entre les lamelles doit être faible, en revanche, l'adhérence de ces lamelles au frotteur et surtout au substrat doit être élevée pour éviter toute évacuation du lubrifiant solide [STACHOWIAK 2013]. Ceci est illustré par la Figure 25.

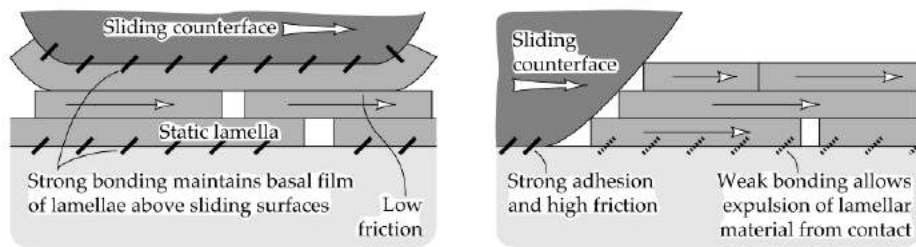


Figure 25 : Effet de la force d'adhérence du lubrifiant solide lamellaire à la surface usée pendant le frottement. [STACHOWIAK 2013]

Lors d'essai de frottement sur métaux [STACHOWIAK 2013], les lamelles s'alignent parallèlement au frottement et forment une couche de transfert sur les surfaces usées notamment pour le graphite et le MoS₂. L'augmentation de la charge normale sur les lubrifiants lamellaires lors du contact glissant tend à diminuer le coefficient de frottement jusqu'à une valeur asymptotique [HALTNER 1961]. De même, la vitesse de glissement ne semble pas avoir d'influence sur le coefficient de frottement mais il agit sur la dureté de vie des films de glissement [BARTZ 1991].

Désignation	Bisulfure de molybdène MoS ₂	Graphite C	Nitride de bore h-BN
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4,8-5	2,26	2,29-2,34
Couleur	gris-noir bleuté	gris-noir	blanc
Coefficient de frottement	souvent 0,02 à 0,2	souvent 0,05 à 0,2	souvent 0,2-0,3
Origine du faible frottement	Absence de molécules entre les plans de clivage [HOLINSKI 1972] [BRUDNYI 1975]	Présence de gaz ou d'eau absorbés dans les plans de clivage [BRYANT 1964]	-
Adhésion au substrat	Bonne, grâce à la formation de ponts sulfure [HOLINSKI 1972] [BRUDNYI 1975]	Moyenne	Faible
Température maximale d'emploi (°C) :			
- dans l'air	350°C (400°C en service ponctuel), décomposition en MoO ₃ et SO ₂ (corrosif)	400-450°C (1200°C en service ponctuel), oxydation en CO ₂ et vaporisation de l'eau des plans de clivage	750°C (1200°C en service ponctuel), oxydation lente en B ₂ O ₃
- en atmosphère neutre ou sous vide	800-900°C, décomposition au-delà	>2000°C, mais moins bonne lubrification	2800°C (1400°C sous vide)

Tableau 6: Propriétés des principaux lubrifiants solides [ROWE 1960] [ALI ERDEMIR 2001] [GRAS R. 2008] [YUAN 2013]

Lorsque les applications nécessitent des températures élevées ou des environnements agressifs, c'est le nitride de bore hexagonal h-BN qui est préféré (Tableau 6).

1.2.2.2 - Le nitrure de bore hexagonal (h-BN)

Le nitrure de bore présente plusieurs phases cristallines analogues au carbone graphite (nitrure de bore hexagonal h-BN) et carbone diamant (nitrure de bore cubique c-BN) mais il peut également être amorphe. La structure cristalline de h-BN est alors un empilement de feuillets hexagonaux avec une alternance de séquence de couches de type (AB AB). Les plans des feuillets sont formés par des cycles hexagonaux alternant atomes de bore et d'azote dont les atomes sont reliés par des liaisons fortes de type σ (hybridation sp^2). Les liaisons entre les plans atomiques sont faibles de type Van der Waals (liaisons π) portées par l'atome d'azote. Par rapport au graphite ces plans sont décalés (Figure 26). L'analogie de h-BN avec le graphite lui vaut souvent le nom de BN-graphitique ou « graphite blanc ».

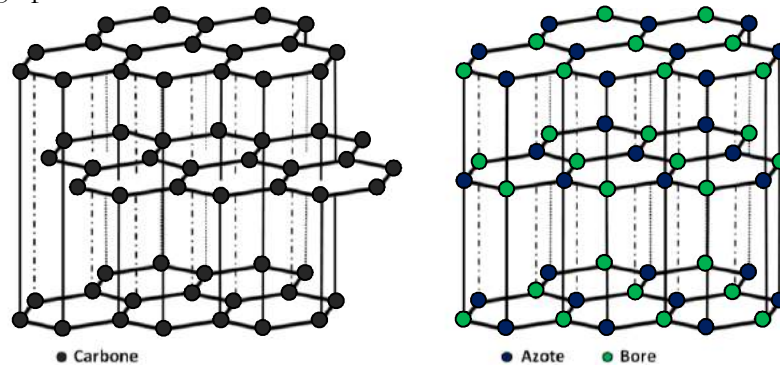


Figure 26 : Structures cristallines du nitrure de graphite et du bore hexagonal [LIPP 1989]

a. Propriétés du nitrure de bore hexagonal

Les composites avec du nitrure de bore sont difficiles à friter à cause de liaisons fortement covalentes. Ils sont souvent préparés par pressage à chaud à des températures élevées et sous atmosphère. En revêtement, h-BN peut être déposé par PVD ou CVD [Haubner 2003], par laser pulsé [YUAN 2013], « pack cementation » avec du SiC [ZISHAN 2012], par pulvérisation magnétron [LI 2008], électrodéposé avec Ni-P [LEON 2005] et plus récemment par pyrolyse de précurseurs précéramiques sous flash infrarouge [YUAN 2013].

Comme le carbone, les propriétés physiques du nitrure de bore sont différentes selon sa nature cristallographique (Tableau 7). [HAUBNER 2003] [YUAN 2013]

	h-BN	Graphite	c-BN	Diamant
Densité (g/cm ³)	2,29-2,34	2,26	3,45	3,51
Dureté (GPa)	24,6 0,164 ⊥	-	45-76 (Knoop)	100 (Knoop)
Module d'Young (GPa)	36,5	34	400	1000
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	600 30 ⊥	200-2000 2-800 ⊥	740	600-2000
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	- 2,7 38 ⊥	- 1,5 25 ⊥	1,2	0,8

Tableau 7 : Propriétés physiques de différentes formes cristallines du nitrure de bore et du carbone. (||) parallèle aux plans basaux, (⊥) perpendiculaire aux plans basaux

h-BN a une haute conductivité thermique et une dilatation thermique faible ce qui lui confère de bonnes propriétés de résistance aux chocs thermiques. Il a de plus une résistance électrique élevée, une constante diélectrique faible et une transparence aux micro-ondes. Il est non toxique, inerte chimiquement (solvants, acides), et il n'est pas mouillé par la plupart des métaux en fusion.

C'est pourquoi h-BN est un lubrifiant solide utilisé dans les turboréacteurs d'avion et commence à l'être fortement dans le travail de métaux à hautes températures [EICHLER 2008] [PODGORNIK 2015].

h-BN est également proche du graphite dans son comportement de lubrification. Comme pour MoS₂ et le graphite, les propriétés lubrifiantes de h-BN sont dépendantes de l'environnement comme le rapporte *A. Erdemir* [ALI ERDEMIR 2001] (Tableau 8).

Environnement	Coefficient de frottement
Ultra vide, 10 ⁻⁸ Pa	0,6 - 0,7
CO, C ₃ H ₈ , H ₂ O, air (50% HR); 10 ⁻³ Pa	0,4 - 0,7
CO, N ₂ , O ₂ ; 10 Pa	0,6 - 0,7
Air (50% HR) 10 Pa	0,4
C ₃ H ₈ ; 10 Pa	0,4
Air (50% HR) ; 10 ⁵ Pa	0,2
Air (50% HR), pression atmosphérique	0,1

Tableau 8 : Effet de différents gaz à différentes pressions sur le comportement au frottement de h-BN glissant sur lui-même. H.R = humidité relative [ALI ERDEMIR 2001]

h-BN a une haute stabilité thermique et chimique et ne s'oxyde pas significativement en dessous de 900-1000°C. Les coefficients de frottement dans l'air de h-BN sont de 0,2-0,3 à 700°C en service continu alors que ces homologues graphite et MoS₂ se décomposent au-dessus de 400°C sous air. h-BN peut résister jusqu'à 1400°C sous vide et 2800°C sous atmosphère inerte (valeur proche de son point de fusion, 3000°C) [YUAN 2013].

b. Amélioration du comportement tribologique avec h-BN

Le nitrure de bore améliore les performances des huiles ou des graisses lorsqu'il est présent (. Cet effet est très marqué quand la dispersion (huile +h-BN) imprègne des matériaux poreux [PAWLAK 2009]. En raison de ses propriétés lubrifiantes, l'ajout de h-BN au sein de divers matériaux (polymères [YI 2006] [ZHI 2009] [JIN 2015], métaux [XIAO-FENG WEI 2011] [MAHATHANABODEE 2013], céramiques [JIANG 2009a] [BUCHHEIT 2008] [RUTKOWSKI 2014]) permet de diminuer de façon importante le coefficient de frottement et par conséquent les contraintes thermiques et mécaniques.

La présence de h-BN réduit les propriétés mécaniques (dureté, module élastique) des céramiques composites (Figure 27). L'effet sur la ténacité intervient dans une moindre mesure.

Ces comportements sont observables pour des composites B₄C/h-BN [JIANG 2009a], h-BN/Y₂SiO₅ [ZHANG 2015], Si₃N₄/h-BN [WEI 2006] [KOVALČÍKOVÁ 2014], SiC/h-BN [KUSUNOSE 2002], SiAlON/h-BN [SHUBA 2006] [LI 2015], AlN/h-BN [JIN 2006] [CHO 2006], MgAlON/h-BN [ZHANG 2007], Al₂O₃/h-BN [BRONISZEWSKI 2012] [KUSUNOSE 2005] [LIANG 2015] [SHI 2008]. h-BN améliore la dissipation thermique et la résistance au chocs thermiques des céramiques [BUCHHEIT 2008] [RUTKOWSKI 2014] [LIANG 2015] [LI 2015].

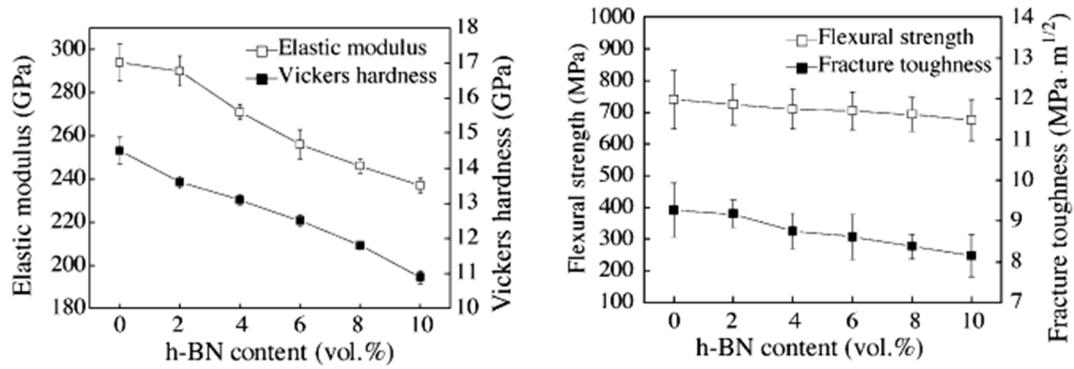


Figure 27 : Exemple de l'effet de la teneur en h-BN sur les propriétés mécaniques de composite h-BN/Si₃N₄ [WEI 2006]

Le nitrure de bore diminue le coefficient de frottement, améliore la résistance à l'usure et la résistance aux chocs thermiques dans des composites Si₃N₄/h-BN jusqu'à des teneurs de 10%vol h-BN [SKOPP 1995] [CARRAPICHANO 2002] [KOVALCIKOVA 2014] (Figure 28). En revanche, pour des teneurs plus élevées l'usure est fortement accélérée à cause de la dégradation des propriétés mécaniques. L'orientation des plaquettes de h-BN dans le sens de glissement contribue à l'amélioration des propriétés tribologiques.

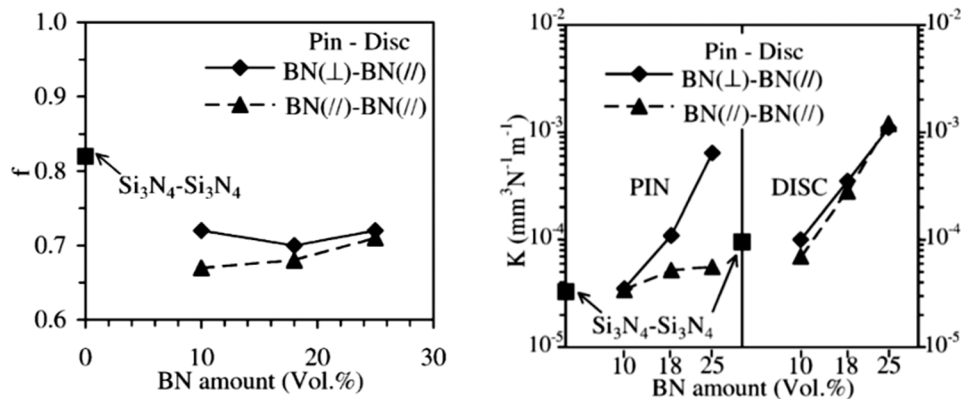


Figure 28 : Exemple de coefficients de frottement ainsi que de coefficients d'usure du pion et du disque pour différentes teneurs en h-BN et orientations des plaquettes de h-BN au sens de glissement (// et ⊥) dans des composites Si₃N₄/h-BN [CARRAPICHANO 2002]

Le h-BN améliore l'usure et le frottement à température ambiante ainsi qu'à chaud (800°C) de revêtements composites SiC/(10-15%*m*)h-BN [ZISHAN 2012]. Electrodéposé avec Ni-P sur des aciers 316L, même si les propriétés mécaniques sont diminuées, le frottement et l'usure adhésive diminuent jusqu'à des teneurs de 11 à 35%*m* [LEON 1998] [LEON 1999] [LEON 2005].

I.3. Le procédé sol-gel

I.3.1. Principe du procédé Sol-Gel

Un peu d'histoire ...

Le premier article sur ce procédé sol-gel a été publié par le chimiste français Elbemen [EBELMEN 1846] en 1846 qui a remarqué que « sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus pur ». C'est seulement depuis les années 1930 pour que les alcoolates ont trouvé une utilité et le premier brevet est déposé par W. Geffcken et E. Berger pour la société verrière Schott en Allemagne [GEFFCKEN 1943] [BRINKER 1990a]. Ce brevet, qui concerne la préparation de film d'oxydes pour des applications optiques, a été largement repris et développé par la société [H. SCHROEDER 1962].

Le procédé sol-gel n'a pas cessé par la suite de croître en intérêt et en versatilité. En effet, l'obtention de matériaux sous différentes formes (Figure 29), telles que des massifs, des nanopoudres ou encore des fibres, sont aujourd'hui possibles mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces fonctionnelles qu'il trouve sa principale application.

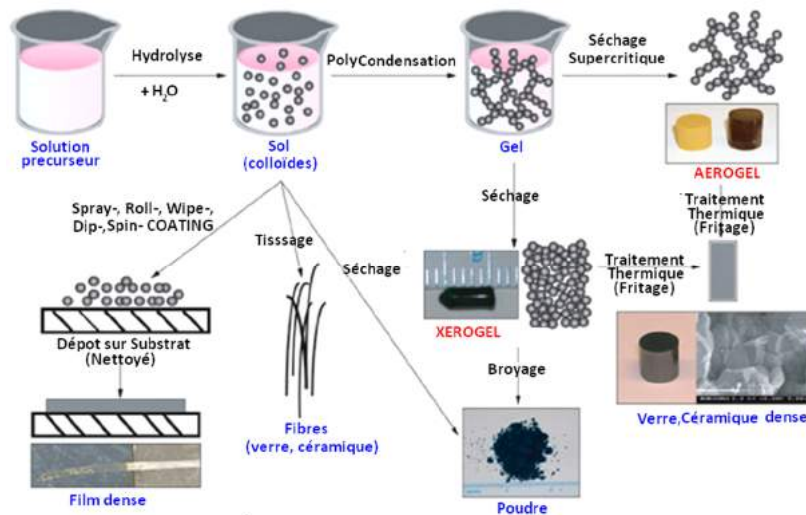


Figure 29 : Différentes mises en forme de matériau obtenu par le procédé sol-gel [HAMD 2009]

1.3.1.1 - Définition

Le procédé sol-gel pour « solution-gélification » est une polymérisation minérale de particules en solution (sol) en un réseau tridimensionnel d'oxyde (le plus souvent) interconnecté (gel). La transition sol-gel est caractérisée par l'apparition d'une viscosité qui tend vers l'infini. Après séchage, un traitement thermique permet d'aboutir à des matériaux solides comme le verre, ou la céramique. Les réactions chimiques (hydrolyse-condensation) responsables de la formation du réseau inorganique se produisent à de plus basses températures (inférieures à 800°C) que celles des voies classiques de synthèse (CVD, PVD, plasma) et c'est pourquoi le procédé est qualifié de « chimie douce ». Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant de nouvelles propriétés inédites par rapport aux méthodes habituelles. De plus, l'homogénéité et la pureté de la solution à l'échelle moléculaire ou nanométrique peut être conservée dans le matériau final.

Grâce à ses conditions de chimie douce, il est aisé de revêtir tout type de substrat (initialement le verre mais aussi les textiles, les céramiques, les métaux, les plastiques) pour donner une multitude de propriétés selon l'application visée (adhésion, super hydrophobicité, bio activité, catalyse, anti-usure).

Concernant les revêtements sol-gel sur les métaux (Ti, Al, Cu, acier, acier inoxydable...), les films ont, jusqu'à présent, surtout un but de protection face à la corrosion ou à l'oxydation [GUGLIELMI 1997] [WANG 2009] mais d'autres domaines d'application sont en plein essor.

Le sol est défini comme une suspension colloïdale d'oligomères ou de chaînes polymériques stables au sein d'un liquide dont le diamètre des particules est de quelques nanomètres, assez petites pour que les forces responsables de la dispersion soient supérieures aux forces d'attraction.

Le gel est défini comme un réseau tridimensionnel solide continu dans une phase liquide discontinue.

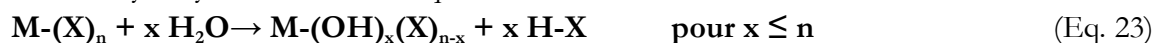
Partlow et Yoldas [PARTLOW 1981] classent la texture du sol-gel polycondensé en gel de type colloïdal, si le réseau solide est constitué de particules colloïdales liées par des effets électrolytiques ; ou de type polymérique, si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales ou (macromolécules) liées par des liaisons chimiques covalentes. Le gel peut être alors assimilé à une « éponge nanoporeuse humide ».

Il existe deux voies principales de synthèse sol-gel : la voie inorganique et la voie alcoolate.

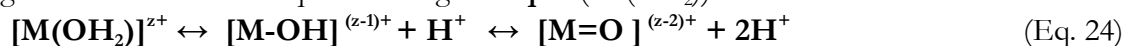
a. La voie inorganique

Les précurseurs inorganiques sont sous forme de sels métalliques de type MX, où M est le cation métallique et X est l'anion associé (X= Cl, NO₃, F, Br, CN...) [BRINKER 1990a] [LIVAGE 1998].

La réaction d'hydrolyse d'un sel métallique avant la condensation est la suivante :



En solution aqueuse, selon le pH et la charge $z+$ du métal, 3 types de ligands se forment (Eq. 24) : un ligand **hydroxo** (M-OH-M) de charge faible en milieu acide ; un ligand **oxo** (M=O) de charge élevée en milieu basique ou un ligand **aquo** (M-(OH₂)) en milieu intermédiaire.



Les ligands hydroxos conduisent à la formation de liaisons (M-OH-M) ou (M-O-M) pendant la condensation. Dans un milieu intermédiaire, les ligands aquo (M-(OH₂)) se forment.

Progressivement, au cours de la condensation, la charge totale des poly-ions diminue en passant par le point de charge nulle (« zero point charge » en anglais). Ce point de charge nulle correspond au pH de précipitation des oxydes. Des solutions colloïdales ou des gels stables peuvent être obtenus en gardant les charges de surface, ou directement le pH, constant autour de ce point sans qu'il y ait précipitation d'hydroxyde, d'oxohydroxyde ou d'oxyde. La stabilité des colloïdes et leur gélification rentre dans le cadre de la théorie DLVO (*Derjaguin-Landau* [DERJAGUIN 1941], *Vervey-Overbeek* [VERWEY W. 1948]). Les gels colloïdaux peuvent être réversibles car les liaisons de type Van der Waals peuvent être rompues par simple agitation.

Cependant, la stabilisation de tels systèmes est parfois assez délicate. C'est pourquoi ces sels métalliques sont plus facilement employés dans la voie polymérique décrite par le brevet *Péchin* en 1967 [PECHINI MAGGIO P s. d.]. Son principe consiste à complexer les cations métalliques sous forme de chélates par des agents organiques, principalement des acides α -hydroxycarboxyliques (acide citrique), ou dans une solution de polyol tel que l'éthylène glycol. La polyestérification des chélates métalliques ainsi stabilisés conduit à la formation d'un gel formé par un réseau de liaisons métal-oxygène-métal.

Ce procédé a été repris et modifié par la suite dans la voie citrate modifiée [DOUY 2001] dont l'originalité réside dans la formation d'un gel de polymère organique indépendant.

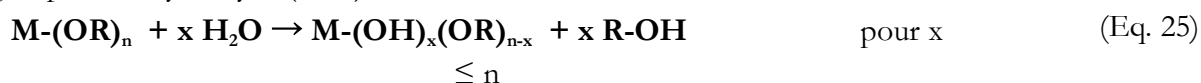
Dans tous les cas, la finalité est l'obtention progressive d'un gel où les cations métalliques sont stabilisés et répartis de manière aléatoire dans toute la structure polymérique. L'élimination des composés organiques éventuels conduit à la formation du réseau inorganique recherché.

b. La voie alcoolate

Cette voie alcoolate s'effectue à partir de précurseurs d'alcooates métalliques, de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} . Les réactions chimiques à la base du procédé sont généralement en 2 grandes étapes quasi-simultanées [BRINKER 1990a] :

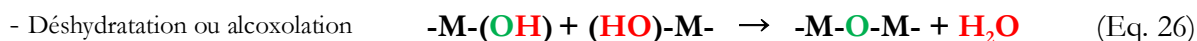
▪ L'hydrolyse

L'hydrolyse du précurseur organométallique se produit dès le premier contact avec une molécule d'eau par une substitution nucléophile. Une molécule d'alcool est éliminée avec la formation d'un groupement hydroxyde (-OH).



▪ La polycondensation

Une condition à la condensation est l'hydrolyse, au moins partielle, des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile. La condensation permet la création de ponts «métaloxanes» (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal:



Cependant, dans le cas où la coordination du métal M n'est pas satisfaite sous sa forme alcoolate métallique ($N-z \neq 0$ avec N nombre maximum de coordination de l'atome métallique dans l'oxyde et z son état d'oxydation) et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, des mécanismes de dé-étheration dit d'alcoolation (pont M-OR-M) et d'olation (pont M-OH-M) peuvent entrer en concurrence. Les cations de charge élevée et de petite taille s'hydrolysant plus facilement, les groupements OH interviennent plus fréquemment en tant que ligand. L'alcoolation induit la complexité moléculaire des espèces par formation d'oligomères de faible masse avant l'ajout d'eau. Cette réaction est fortement sensible à l'encombrement stérique du système qui se retrouve être négligeable lors de la polycondensation mais explique l'état du précurseur en solution avant l'hydrolyse.

En fonction des cinétiques, les réactions successives de polycondensation conduisent à la formation, plus ou moins rapide (stabilité du sol), d'oligomères de plus en plus réticulés jusqu'à la formation d'un gel (polymérique ou colloïdal) ou d'un précipité.

Les alcooates (surtout ceux possédant des ions métalliques à grande coordinence) sont généralement très réactifs vis-à-vis de l'eau dont l'ajout conduit à la formation de précipités. Il est donc important de maîtriser les cinétiques de ces réactions dans le but d'obtenir des sols stables à l'humidité ou des gels.

Le contrôle des vitesses de ces réactions est réalisé par l'ajout de modificateurs, tout en maîtrisant la nature et les quantités de réactifs ainsi que les paramètres de synthèse.

I.3.2. Paramètres réactionnels intervenant dans l'élaboration sol-gel

a. Le type de solvant

Les alcoolates ne sont pas miscibles dans l'eau car ils réagissent violemment et peuvent présenter un caractère hydrophobe. Il est alors nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Les solvants n'affectent pas uniquement la viscosité et les forces de tension superficielle ; ils affectent aussi les propriétés de l'oxyde formé, telles que son organisation spatiale, la densité du gel, ou encore la porosité du matériau. Le solvant organique dans un mélange alcool/eau (ROH/H₂O) modifie l'organisation des molécules d'eau et donc la croissance des ramifications [SALLARD 2004]. Il joue également un rôle dans les cinétiques réactionnelles [LIVAGE 1992] [ARTAKI 1986].

Les solvants peuvent être classés en 3 catégories : les solvants **protiques et polaires** (alcool, formamide), les solvants **aprotiques et polaires** (diméthylformamide, acétonitrile), les solvants **aprotiques et apolaires** (dioxane). Les solvants **aprotiques** rendent les ions hydroxydes plus nucléophiles, alors que les **solvants protiques** (proton labile) rendent les ions hydroxoniums plus électrophiles et favorisent donc les réactions d'hydrolyse. Les solvants **moins polaires** comme le THF peuvent être utilisés pour des alcoolates alkyl-substitués et/ou des systèmes incomplètement hydrolysés [SALLARD 2004]. Les solvants polaires tels que les alcools sont les meilleurs candidats dans le cas de la solvatisation des alcoolates. La stabilité de ces espèces solvatées augmente avec la taille et le caractère électropositif du métal [LIVAGE 1992].

On utilisera alors un **alcool proche de l'alcool parent** (même chaîne alkyl -R) de l'alcoolate afin de limiter les trans-estérifications qui pourraient affecter les réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Dans des conditions non hydrothermales, le sol de départ est donc souvent une solution alcoolique.

b. Le type de précurseur et sa concentration

De nombreux métaux et non-métaux comme Al, Ti, Zr, Si existent sous forme de précurseurs alcoolates. Ces précurseurs peuvent être également fonctionnalisés en greffant des espèces organiques. Ils sont soit liquides, soit solides et pour la plupart solubles dans les solvants organiques.

La nature du centre métallique (électronégativité, charge partielle, rayon ionique, nombre de coordination) et l'influence des substituants alkyles définissent majoritairement la réactivité de l'alcoolate face à l'hydrolyse [SANCHEZ 1988] [LIVAGE 1988a] [LIVAGE 1992] [LIVAGE 1994].

Une diminution de la charge partielle positive des centres métalliques est constatée lorsque la taille et les ramifications des groupements alkyl augmentent [MEHROTRA 1988]. De plus, la taille des substituants entraînent également de la gêne stérique ce qui induit une diminution de la vitesse d'hydrolyse des alcoolates.

Les métaux de transition, moins électronégatifs que le silicium, présentent un caractère très électrophile du fait de l'insaturation de coordinence (N-z). Cette insaturation de coordinence est responsable de la forte réactivité des alcoolates de métaux de transition. Il est donc nécessaire de diminuer cette réactivité (nature et longueur des chaînes alkyles, ajout de complexants).

L'augmentation de la concentration du précurseur **[x(M)]** en solution accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation. En effet, l'espace entre les groupements réactifs (hydroxyle et éthoxy) diminue ce qui augmente leur probabilité de rencontre et donc la vitesse de gélification.

c. Le taux d'hydrolyse

Le rapport W est défini comme le rapport de la concentration en eau et en précurseur dans le sol.

$$W = \frac{[H_2O]}{[M^{z+}]} \quad (\text{Eq. 28})$$

Ce rapport W gouverne les cinétiques d'hydrolyse et influence fortement la taille et la masse des macromolécules formées dans le sol et de ce fait le type de matériau obtenu au final [YOLDAS 1982a] [YOLDAS 1986a] [YOLDAS 1986b] [LIVAGE 1988a] [LIVAGE 1992].

On observe trois principaux domaines en fonction du taux d'hydrolyse [SALLARD 2004]:

- **W < 1** : Dans de telles conditions, les réactions d'alcoolation (pont M-OR-M) et d'alcoxolation (pont M-O-M) sont responsables de la condensation. On n'obtiendra pas de réseau infini car peu de groupement hydroxyle peuvent condenser (trop éloignés les uns des autres). Aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste précisément contrôlée, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'excès local d'eau.

- **1 < W < z** : Les mécanismes d'oxolation et d'alcoxolation sont en concurrence. Dans ces conditions, les chaînes de polymères s'accordent selon un modèle linéaire simplifié tel qu'il est montré dans l'équation (Eq. 29).



Il est ainsi possible d'obtenir un réseau moyennement réticulé.

La formation de polymères olatés (M-(OH)_x-M) dans ce domaine est fortement accentuée par le vieillissement, le solvant étant rejeté par synérèse.

- **W > z** : Les polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoolate.

d. L'agent complexant et le taux de complexation

Les alcoolates de métaux de transition sont généralement très réactifs vis-à-vis de l'eau dont l'ajout peut conduire à la formation de précipités ou gélification immédiate. Dans le but de stabiliser les sols, il est possible d'utiliser des agents chimiques fortement complexant (SCL : « Strong Complexing Ligands »). Ces SCL modifient la sphère de coordination du métal. L'augmentation de la coordinence et de l'encombrement stérique autour du métal a pour conséquence la diminution de la réactivité du précurseur [SANCHEZ 1988] face à l'hydrolyse. L'utilisation d'agents complexants permet, également, de conditionner la structure, la taille des cristaux ou colloïdes, et la morphologie du matériau final désiré.

Dans le procédé sol-gel, les composés hydroxylés comme les alcools, les glycols, les acides carboxyliques, les hydroxy-acides sont susceptibles de réagir avec les alcoolates métalliques. Les β-dicétones qui se lient de manière bidentates (notés L_b) sont les plus utilisés [SANCHEZ 1988] [NASS 1990] [JING 2007a] [KURAJICA 2009]. Ils se substituent aux groupements (-OR) de l'alcoolate par une réaction de type nucléophile.

Le taux de complexant R, correspondant au rapport de la concentration totale du complexant bidentate [L_b] sur la concentration en alcoolate métallique [M^{z+}], est défini par :

$$R = \frac{[L_b]}{[M^{z+}]} \quad (\text{Eq. 30})$$

Un autre intérêt d'utiliser de ce type d'agent est la possibilité d'augmenter la concentration en précurseurs dans le sol sans précipitation et d'augmenter ainsi l'épaisseur de la monocouche finale déposée. Il diminue également la probabilité de fissuration du gel au séchage grâce à l'augmentation de la taille des pores et de leur homogénéité au sein du gel ce qui facilite l'évacuation des solvants et réduit les pressions capillaires. Les β -dicétones tels que l'acétylacétone (2,4 pentadione noté AcAc) sont très employées dans le procédé sol-gel [SANCHEZ 1988] [NASS 1990] [KURAJICA 2009]. *Chengbin Jing et al* [CHENGBIN 2005] [JING 2007a] soulignent l'importance de l'emploi de β -dicétone en vue de l'obtention d'un film d'alumine plus épais et sans craquelure. Ils ont multiplié la concentration de précurseurs d'aluminium par 4 sans gélification dans un sol dérivé de la méthode *Yoldas* (1 mol ASB pour 100 mol d'eau en milieu acide).

Le contrôle conjoint du taux d'hydrolyse W et du taux de complexation R gouverne les réactions d'hydrolyse et de condensation ce qui conditionne la nature des espèces chimiques obtenues (oligomères en suspension, précipités cristallins, gels) [LIVAGE 1988a]. La nature de ces espèces influence le comportement des revêtements à savoir les phénomènes d'agrégation pendant la formation du revêtement, les tendances à la densification et le comportement à la cristallisation [SCHWARTZ 1995] [SCHWARTZ 1994].

e. Catalyse et pH

Les mécanismes et cinétiques des réactions chimiques sont dépendants du pH et de la nature des espèces (organique ou inorganique) en solution. L'espèce introduite pour modifier le pH est appelée catalyseur. Son rôle est double : maîtriser les cinétiques réactionnelles et augmenter la stabilité du sol et ainsi maîtriser l'architecture du matériau final.

En **catalyse basique** [BRINKER 1990a], les réactions d'hydrolyse sont très rapides. Bien plus réactif, l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile. L'hydrolyse des molécules de précurseur est donc complète avant même que ne débutent les réactions de polycondensation. Les espèces s'ordonnent alors en **particules colloïdales**.

En **catalyse acide**, un groupe alcoolate est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend plus électrophile. La protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupe partant. Le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire et donc la réaction se produit plus facilement. L'hydrolyse de la première molécule de précurseur est plus rapide que les suivantes. Ainsi la polycondensation se fera progressivement jusqu'à l'obtention d'une structure moléculaire **linéaire ramifiée**.

Des catalyses indépendantes du pH par attaque nucléophile, par exemple en utilisant les ions F^- , sont possibles [BRINKER 1990a].

Les vitesses des réactions sont plus élevées en milieu basique qu'en milieu acide, ce qui augmente la cinétique de la transition sol-gel [BRINKER 1990a]. Les pores moyens des gels obtenus dans cette voie basique sont généralement plus grands qu'en milieu acide, les matériaux obtenus en voie acide seront alors plus denses. En conclusion, le type de gel (polymérique ou colloïdal) et la porosité du matériau final sont essentiellement gouvernés par le pH de la solution (Figure 30).

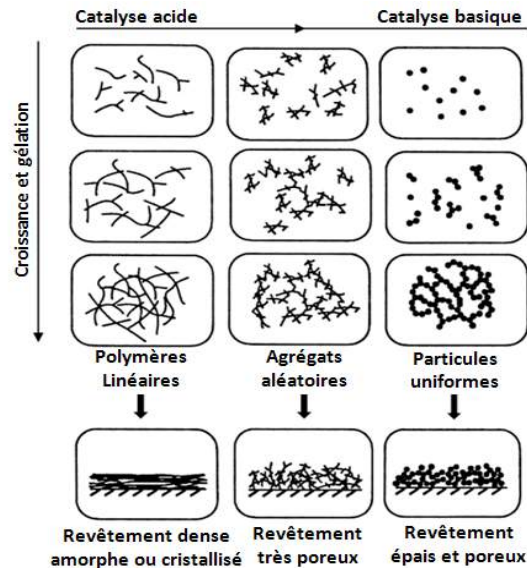


Figure 30 : Comparaison de la morphologie des gels obtenus suivant le pH. selon [Hench 1990] [Cushing 2004]

Lors du dépôt du sol, la catalyse acide peut produire des revêtements denses qui le seront d'autant plus que les chaînes ramifiées s'alignent. Les sols en catalyse basique forment des réseaux de particules qui produisent généralement des revêtements plus épais mais également plus poreux. En outre, une combinaison de catalyse acide (cluster-cluster) et basique (monomère-cluster) favorise la formation d'agrégats réticulés aléatoires qui ont tendance à former des revêtements très poreux lorsque le sol est déposé sur un substrat.

1.3.3. Mise en forme des revêtements : le trempage-retrait

1.3.3.1 - Principe

Plusieurs méthodes permettent de revêtir une pièce par le procédé sol-gel (dip-coating, spin-coating, pulvérisation...). Nous nous concentrerons sur la méthode de trempage retrait (« dip-coating ») qui consiste à plonger un matériau de forme plus ou moins complexe (plaque plane, fibres, cylindre...) dans un fluide et de l'en retirer à une vitesse constante. Ce procédé est déjà bien connu dans l'industrie pour la protection des aciers (émailage, peinture...), la fonctionnalisation des films plastiques, le traitement du verre (pare-brise hydrophobe, verre de lunette anti rayures...), la mise en œuvre de fibres (textiles auto nettoyant, fibres optiques...).

1.3.3.2 - Paramètres physiques et épaisseur déposée

De nombreux paramètres liés au milieu d'immersion (viscosité, tension de surface, type de solvant, composés introduits...) mais aussi au substrat lui-même (rugosité, porosité, énergie de surface, mouillabilité) influent sur la qualité et l'épaisseur du film déposé [MALEKI 2011][SEIWERT 2010]. Lorsqu'un substrat est plongé dans un liquide, la mouillabilité et la gravité sont responsables de la déformation de la surface libre du liquide : un liquide mouillant aura tendance à remonter le long du substrat pour s'étaler alors que la gravité aura tendance à maintenir la surface du fluide de trempage horizontale. Cette compétition contraint à incurver l'interface fluide sur substrat et un ménisque statique de longueur appelé longueur capillaire « l_c » égale à $\sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}}$ fait son apparition à l'équilibre. (g : accélération de pesanteur, ρ : masse volumique du fluide, γ_{LV} : tension de surface du fluide).

Si le solide est retiré à la vitesse constante $U_0 > 0$ (Figure 31), du liquide est entraîné car les molécules adhérentes à la surface du solide entraînent leurs voisines par effet visqueux.

Le ménisque statique se déforme en ménisque dynamique de longueur « λ » déposant un film d'épaisseur « e » sur la paroi de la plaque. Proche du bain, les forces visqueuses sont faibles et le ménisque garde sa forme statique.

Dans l'hypothèse où le film adhère parfaitement à la paroi (condition de non glissement) et en négligeant les effets d'inertie (nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho e U_0}{\eta} \ll 1$), Landau Levich et Derjaguin (LLD) ont montré, par la résolution de l'équation de Navier-Stokes, que l'épaisseur « e » du film de **fluide newtonien** déposée par dip-coating sur une surface plane peut être estimée par la relation :

$$e \approx 0,94 l_c Ca^{2/3} = 0,94 \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \left[\frac{\eta U_0}{\gamma_{LV}} \right]^{2/3} = \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} (\gamma_{LV}^{1/6})} \quad \text{quand } Ca \ll 1 \quad (\text{Eq. 31})$$

$$e \approx l_c Ca^{1/2} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \left[\frac{\eta U_0}{\gamma_{LV}} \right]^{1/2} = \frac{(\eta U_0)^{1/2}}{(\rho g)^{1/2}} \quad \text{quand } Ca \gg 1 \quad (\text{Eq. 32})$$

Où e est l'épaisseur déposée (m), g l'accélération de pesanteur (ms^{-2}), ρ la masse volumique du fluide (Kg.m^{-3}), γ la tension de surface du fluide (N.m^{-1}), η la viscosité dynamique (N.s.m^{-2}) et U_0 la vitesse de retrait (m.s^{-1})

Le nombre capillaire $Ca = \frac{\eta U_0}{\gamma_{LV}}$ compare les effets visqueux entraînant le liquide lors du déplacement du substrat aux forces dues à la tension de surface liquide.

Lorsque $Ca \ll 1$, les effets visqueux prédominent sur la tension de surface.

Au régime $Ca \gg 1$, la gravité domine la tension de surface. Il y alors une compétition entre les effets visqueux et gravitationnels. Un drainage du film d'épaisseur « e » s'effectue donc à la vitesse $(\rho g e^2)/\eta$ ce qui implique une limitation en épaisseur et des hétérogénéités si le drainage n'est pas homogène.

Le système sol-gel est un système évolutif, de ce fait une réduction importante d'épaisseur est observée entre le moment du dépôt du sol et l'obtention du revêtement gel. En effet, le sol est constitué de particules en suspension. Lors de l'entraînement visqueux (Figure 31), le solvant constituant le sol s'évapore. Lors de cette évaporation les particules se rapprochent et se lient entre elles jusqu'à l'obtention d'une structure interconnectée nano-poreuse gorgée de solvant correspondant à ce qu'on appelle l'état gel.

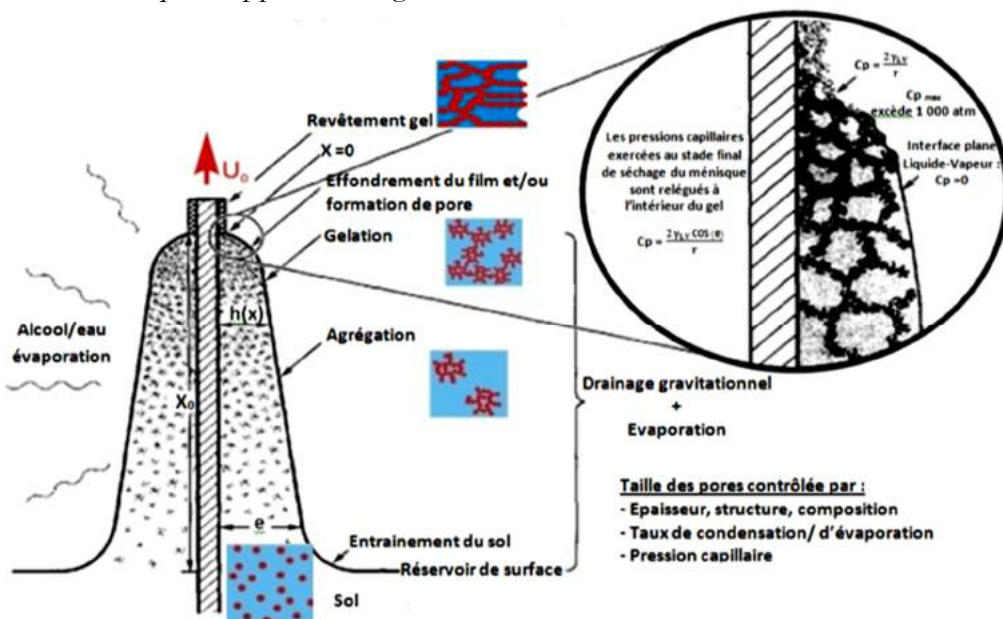


Figure 31 : Evolution du dépôt pendant le Trempage retrait [Brinker 1990a]

I.3.4. Séchage des gels et traitement thermique

Lors de l'élaboration d'une structure solide à partir de la technique sol-gel, il est nécessaire d'éliminer les solvants du gel, et les produits organiques pour obtenir la densification du réseau inorganique.

Hench et al. [HENCH 1990] décrivent les étapes d'évolution du sol-gel vers le matériau final en fonction du traitement thermique (Figure 32).

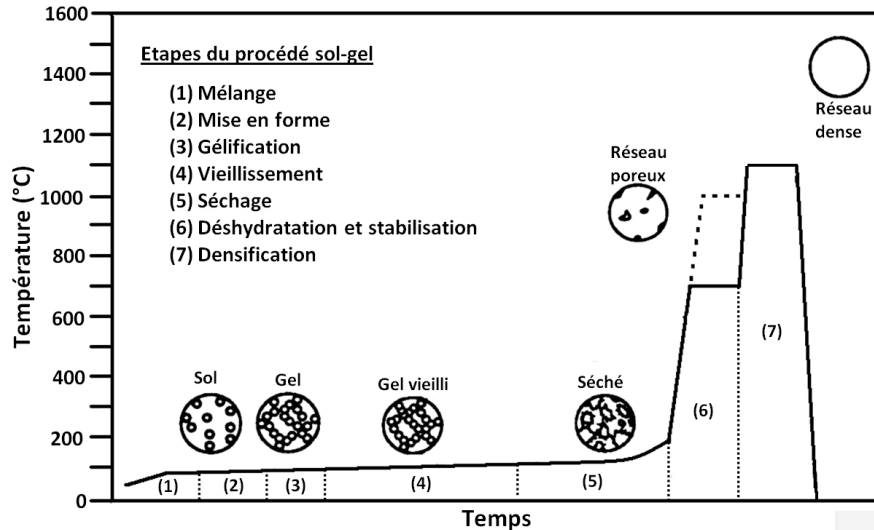


Figure 32 : Séquence thermique du procédé sol-gel vers le matériau solide dense selon [HENCH 1990]

Les étapes (1) (2) et (3) correspondent respectivement à l'élaboration du sol, sa mise en forme (massif, fibres, ou revêtements) (Figure 31) et la formation du gel humide.

L'étape (4) correspond au vieillissement du gel. Durant cette étape où le gel est encore immergé dans le liquide, les polycondensations continuent au sein du réseau. Ce vieillissement a pour effet d'augmenter la taille des particules (ou des chaînes polymériques) et condense le réseau ce qui fait décroître la porosité. La contraction du réseau entraîne l'expulsion d'une partie du solvant interstitiel et conduit à de nouvelles polycondensations et ce jusqu'à ce que la structure ne puisse plus évoluer. Ce phénomène est appelé la « synérèse » du gel.

L'étape (5) correspond au séchage du gel. Durant le séchage, le liquide au sein des porosités (alcool, eau) est évacué par chauffage (100-200°C). Ce liquide représente la majorité du volume au sein du gel. L'élimination du liquide est particulièrement problématique dans le procédé sol-gel car les gels sont relativement fragiles, et de très faibles contraintes mécaniques induisent des déformations de grandes amplitudes pouvant mener à la fissuration. Les forces motrices et les mécanismes de transport de masse sont très importants durant le séchage des gels [BRINKER 1990a] [Q. YANG 1999].

Aux premiers moments du séchage, la vitesse d'évaporation ressemble à celle d'un récipient ouvert rempli de liquide. La vitesse d'évaporation \dot{V}_E est alors proportionnelle à la différence entre la pression de vapeur P_V et la pression ambiante P_{atm} : $\dot{V}_E = k_c (P_V - P_{atm})$ (Eq. 33) avec k_c un facteur dépendant de la température, du transport de masse et de la géométrie du système.

Lorsque le liquide s'évapore, les tensions créées dans les pores permettent de nouvelles polycondensations des unités M-OH et donc une contraction du réseau. Cette contraction de réseau impose une déformation de la structure et une diminution de la taille des pores. Les déformations du réseau induisent des contraintes élastoplastiques et viscoélastiques.

Dès que les contractions du réseau ne se font plus, le liquide de surface disparaît et celui contenu dans les pores s'évapore à son tour ce qui génère un ménisque liquide dirigé vers l'intérieur du pore. Le ménisque liquide induit au sein des pores de fortes pressions capillaires P_c pouvant atteindre les 1 000 atmosphères (Figure 31) [BRINKER 1990a]. Ces pressions sont définies par la loi de *Laplace* :

$$P_c = 2 \gamma_{LV} \cos(\theta_{LS}) / R_p \text{ (pour un pore cylindrique)} \quad (\text{Eq. 34})$$

où γ_{LV} est la tension liquide-vapeur et θ_{LS} l'angle de contact du liquide (mouillabilité) et R_p le rayon du pore.

Si la pression dans le liquide est uniforme, le réseau se comprime alors uniformément et il n'y aura pas de tendance à la fissuration.

En revanche, une distribution de la taille de pores provoque une variation des pressions capillaires dans la structure. Ainsi, cette variation dans l'épaisseur du film engendre un gradient de pression qui provoque le transport du liquide à travers le réseau poreux.

Pour que le ménisque liquide reste à la surface du réseau gel, un flux de solvant égal au flux de solvant évaporé doit s'écouler à travers la structure poreuse. La vitesse d'évaporation \dot{V}_E égale au flux de liquide J (transport de masse) jusqu'à la surface, en négligeant les mécanismes diffusionnels, est donnée par la loi de *Darcy*.

$$J_{\text{surface}} = \frac{D}{\eta} = \nabla P_{\text{surface}} = \dot{V}_E \quad (\text{Eq. 35})$$

où D est la perméabilité du réseau et η la viscosité du liquide.

Les parois du réseau solide se trouvent alors soumises à une contrainte mécanique définie par :

$$\sigma_x(\mathbf{e}_L) \approx \frac{e_L \eta \dot{V}_E}{3D} \quad (\text{Eq. 36})$$

où e_L est l'épaisseur du réseau que le liquide doit traverser.

Des fissurations ont lieu lorsque les contraintes au séchage dépassent la résistance mécanique des parois du réseau solide. Nous pouvons donc comprendre que les risques de fissuration augmentent avec l'épaisseur de gel, avec l'augmentation de la viscosité du liquide et de la vitesse d'évaporation ainsi que la diminution de la perméabilité (liée à la taille des pores). Les fortes contraintes induisent l'effondrement de la structure gel et le film déposé initialement ne représentera qu'un tas de poudre au final. Au contraire, si le gel sèche sans effondrement, il se formera un revêtement sol-gel plus ou moins dense sur le substrat. A cause de ces forces capillaires, la fracturation du revêtement a souvent lieu dès que l'épaisseur déposée dépasse une épaisseur critique d'environ 0,5-1 μm .

Le gradient de pression peut être minimisé par exemple en diminuant la tension de surface du liquide grâce à des surfactants, en éliminant les pores très petits ou en obtenant une taille de pores monodisperse grâce au contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le gradient de pression peut aussi être diminué lors d'un séchage supercritique mais ce type de séchage laisse une structure hyper poreuse, peu dense et donc présentant de faibles propriétés mécaniques. Le plus souvent, des séchages très lents dans des enceintes à atmosphère contrôlée sont alors recommandés pour éviter la fissuration.

Un renforcement des propriétés mécaniques du réseau (module élastique, dureté) par l'augmentation du nombre et de l'intensité des liaisons du réseau ou encore l'augmentation de la ténacité réduisent également le taux de fissuration.

L'étape (6) correspond à l'étape de traitement thermique où les hydroxyles de surface ainsi que les composés organiques sont éliminés laissant place très souvent à un solide chimiquement stable mais très poreux.

L'étape (7) correspond à la densification du matériau par traitement thermique à haute température (supérieure à 1000°C). Les pores sont éliminés et la densité évolue vers la densité absolue du matériau. La température de densification dépend considérablement des dimensions du réseau de pore, de leur connectivité, et de la surface spécifique. C'est pourquoi les gels colloïdaux nécessitent des températures souvent bien plus élevées que les gels issus d'alcoolates pour être densifiés [HENCH 1990].

I.4. Les revêtements sol-gel pour applications mécaniques

I.4.1. Les revêtements sol-gel

La littérature contient quelques travaux sur les propriétés mécaniques ou tribologiques de revêtement sol-gel hybride ou inorganique.

a. Les revêtements sol-gel hybrides

Concernant les revêtements hybrides inorganique-organique, ils sont le plus souvent composés à base de précurseurs silicés modifiés par un groupement organique fonctionnel tels que le TEOS, MTES, TPOT, MTMS, VTMS, GTMS [QUE 2003] [ATANACIO 2005] [CAIRNS 2008] [BALLARRE 2008] [CAMBON 2012] [MARSAL 2013] [RAHOUI 2013] ou de précurseurs d'alcoolate classiques ayant réagi avec des composés organiques comme le PEG [ZHANG 2003] [WENGUANG 2002]. Ces revêtements hybrides permettent d'obtenir des revêtements de plusieurs micromètres d'épaisseur sans fissuration dont la fonctionnalité est obtenue grâce aux groupements organiques introduits dans le réseau (hydrophobicité, hygrophylie, flexibilité, auto-cicatrisant...). Cependant, ces revêtements se dégradent pour des températures supérieures à 300-500°C selon le type d'organique présent. La présence d'organique permet d'améliorer l'adhérence au substrat, d'accommoder les contraintes internes notamment lors du séchage, et les déformations lors de sollicitations mécaniques (augmentation de la flexibilité, réduction de la fissuration sous charge). Cependant, la dureté reste trop faible (inférieure à 1 GPa) pour des applications anti-abrasion. Les modules élastiques sont également faibles (souvent inférieurs à 10-15 GPa). Le comportement de ces couches en indentation est généralement élastique dans un premier temps puis viscoélastique grâce à la mobilité des longues chaînes organiques dans le réseau ou viscoplastique [ATANACIO 2005]. Néanmoins, les revêtements hybrides présentent des coefficients de frottement faibles lors de frottement sec (0,2 à 0,5) [MARSAL 2013] [RAHOUI 2013].

b. Les revêtements sol-gel inorganiques

Concernant les revêtements inorganiques, ils sont le plus souvent composés d'alumine, de silice [RAMS 2007], d'oxyde de titane [WENGUANG 2002] [VASCONCELOS 2012] [JI 2014] [ÇOMAKLI 2014], de zircone [MEHNER 2005] [DÍAZ-PARRALEJO 2010], de ZnO [LIN 2009], ou d'un mélange d'oxydes [CHEN 2001] [CHEN 2002] [QUE 2003] [ZHANG 2006] [ZURLINI 2009] [RAHMANI 2012] [MARSAL 2013]. Ces revêtements présentent des coefficients de frottement faibles (0,14-0,2) en début de frottement lors d'essais pion-disque [CHEN 2002] [ZHANG 2006] [RAMS 2007] [RAHMANI 2012] [JI 2014]. Cependant, la nature fragile des couches induit une usure rapide et une augmentation significative du coefficient de frottement. La durée de vie de la couche diminue avec l'augmentation de la pression de contact bille-plan [CHEN 2002]. L'augmentation de la température et du temps de traitement thermique permettent d'augmenter la densification du réseau inorganique donc la dureté et le module élastique mais au détriment de l'épaisseur de couche [VASCONCELOS 2012]. Des duretés de 5-6 GPa et des modules élastiques de 90-110 GPa ont pu être mesurés par nano-indentation après traitement thermique à 800°C sur des couches de silice-oxyde de titane [QUE 2003]. De même des duretés de 6 GPa sont mesurées sur des couches de zircone après traitement thermique à 600°C [MEHNER 2005] et jusqu'à 9-11 GPa pour des traitements à 700°C [DÍAZ-PARRALEJO 2010]. L'utilisation de dopant peut également améliorer la dureté de ces couches et donc réduire l'usure [JI 2014]. Les mécanismes d'usure de ces films sont généralement liés à la fatigue et la délamination.

Chapitre I - Bibliographie : Les revêtements sol-gel pour applications mécaniques

Le Tableau 9 présente un résumé des principales publications traitant des propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements sol-gel inorganiques d'alumine.

Composition sol-gel	Mise en forme	Caractérisation mécanique et tribologiques	Principaux résultats	Réf.
<p>Sol d'alumine : Sol de boémite méthode Yoldas : isopropylate d'aluminium dans excès d'eau (1/100) acidifié par HNO₃ agitation 90°C 24h</p>	<p>Substrat : carbure de TiCo et W (YT15). Dip coating : 2 cm.min⁻¹ Séchage : 80°C Traitement thermique : sous N₂ 1h 1150-1300°C Multicouches</p>	<p>Test durée de vie en coupe</p>	<ul style="list-style-type: none"> - L'épaisseur du dépôt dépend de la concentration en sol et du nombre de couches. 1 couche = 0,3-1 μm, 5 couches = 6 μm max - Bonne qualité du dépôt quand la viscosité est égale à 10 mPa.s - Evaporation des solvants = 124°C, combustion organiques = 532°C - Transformation bayerite /Boémite → γ(380°C) → δ → θ → α(1140-1168) - 1300°C : limite de traitement thermique (carbonatations, nitruration en surface de Ti) - Le revêtement d'alumine alpha allonge la durée de vie en coupe (1200°C) 	<p>[CHEN 2000]</p>
<p>Sol alumine : Précipité alumine issu de AlCl₃ dispersé en milieu acétique acide dans l'éthanol. AcAc complexe alumine. Ajout de Cu(NO₃)₂.5H₂O ou Zn(CH₃COO)₂.2H₂O comme dopant</p>	<p>Substrat : verre Dip coating : 38 cm.min⁻¹ Séchage : 15 min à l'ambient Traitement thermique : 500°C 20 min</p>	<p>Pin-on-disc : bille Si₃N₄ diam. 3 mm, vitesse 90 mm.min⁻¹, charge normale 0,5 et 3 N.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Dureté de vie face au frottement : Zn dopé > Cu dopé > alumine seule - Alumine seule μ = 0,1 < 10 passes, Zn dopé μ=0,1 < 35 passes - μ_{verre} > 0,2 et μ = 1 à partir de 6 passes - La fragilité du film est responsable des faibles résistances à l'usure 	<p>[ZHANG 2002]</p>
<p>Sol d'alumine : 0,05 mol ASB (aluminium tri sec butoxyde) dans une solution de 2-methoxyethanol et d'eau à pH=2. Le ratio ASB/H₂O est fixé à 1/1,5. Solution vieillie 1 semaine sous agitation</p>	<p>Substrat : acier inoxydable austénitique X5CrNi18-10 (AISI 304) ou X6CrNiMoTi17-12-2 (AISI 316Ti) Dip-coating : 250 mm.min⁻¹ Séchage : 100°C 10 min Calcination : 500°C 30 min Traitement thermique : 900°C à 1150°C 60 min sous argon ou sous vide. Multicouches</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Scratch test - Pin-on-disc : bille Al₂O₃ diamètre 10 mm, charge normale 3 N, vitesse 5,5 m.min⁻¹, durée 40 min. - Test de fretting 	<ul style="list-style-type: none"> - Film sans fissures jusqu'à 3 μm. Taille cristallite = 0,2-0,4 μm - Revêtement : alumine phase γ à 900°C et phase α-Al₂O₃ au-delà de 1000°C. - Des phases spinelles (Fe, Ni, Mn)^{II} (Fe,Cr)^{III}O₄ au-dessus de 500°C par combinaison des éléments du substrat avec l'oxygène et la vapeur d'eau. - Un gradient de composition (Fe, Mn, Ni)^{II} (Fe, Cr, Al)^{III}O₄ se forme par inter diffusion du revêtement et du substrat en température. - Traitement long à 1150°C → dissolution totale de la couche Al₂O₃, changements structuraux dans le substrat (grossissement de grain) et oxydation. - Charge critique par scratch test = 20-30 N (substrat acier doux AISI 304) et 60-100 N (acier dur) comparable à un dépôt CVD. - Enfoncement de la bille (pin-on-disc) réduit d'un facteur de 4 à 9 pour l'acier austénitique et de 4 pour l'acier dur comparé au substrat non revêtu. - Test de fretting : taux usure de 10⁻³ mm³/Nm et μ = 0,5 à 0,8 (fonction de l'humidité) comparable à un revêtement TiN sur acier. - Bonne adhésion couche/substrat + présence de la phase α-Al₂O₃ → amélioration de la résistance à l'usure 	<p>[HÜBERT 2006b]</p>

<p>Sol d'alumine : Re-dispersion de 10 g (sol 1) ou 17,5 g (sol 2) de nano-boëhmite dans 100 g d'eau (diam. 25 nm). FeSO₄ est ajouté tel que Fe/Al=1/50 pour stimuler la phase α-Al₂O₃. Solution vieillie 20 jours.</p>	<p>Substrat : AISI 304 et AISI 316-Ti Dip-coating : 200 mm.min⁻¹ Séchage : 100°C 10 min, calciné 500°C 30 min Traitement thermique : 800-1110°C 60 min sous vide. Multicouches : séchage-calcination ou séchage-calcination-traitement final, puis T°final</p>	<p>- Ball cratering (épaisseur) - MEB (tranche épaisseur) - Mesure de contrainte par DRX angle rasant CuKα ou CrKα - Pin-on-disc : 22°C, RH 50%, bille alumine 10 mm, charge normale 5 N, vitesse rotation 100 min⁻¹ durée 60 min</p>	<p>- L'épaisseur déposée augmente avec la concentration et le vieillissement du sol soit 0,3-0,4 μm (sol 1) et 0,7-0,9 μm (sol 2). - La viscosité du sol = 10 mPa.s après synthèse, 70 mPa.s à 15 jours, 800 mPa.s à 20 jours. - Film sans fissuration jusqu'à 3,5 μm en monocouche (sol 2 vieilli) et 4 μm en multicouche (sol 1). - Adhésion du revêtement sur AISI316Ti meilleure que sur AISI304. Gradient de composition de la surface du revêtement (pur alumine) vers la surface du substrat (apparition des éléments d'alliage). Pour AISI316Ti, l'interface est riche en titane. - Petits cristallites de γ-Al₂O₃ avec une phase TiOx en plus dans le cas du AISI316Ti. - Formation de α-Al₂O₃ apparaît dès 1050°C sur AISI316 et 1100°C sur AISI304. La présence de Fe²⁺ améliore la cristallisation qui est plus marquée lors de la présence de Ti dans le substrat. - Lorsque l'épaisseur est supérieure à 2-3 μm, un traitement thermique de 1h à 1100°C n'est pas suffisant pour transformer toute la couche de γ en α. La transformation en α se fait à partir de l'interface substrat/couche. - DRX \rightarrow revêtement moins contraint en monocouche (1,8 GPa) qu'en multicouche (4 GPa). La répétition des traitements thermiques induit une augmentation de la contrainte en compression (0,12-0,7 GPa alumine sur silice par CVD 500°C, ZrO₂ sur AISI304 0,8 GPa à 700-750°C, TiO₂ sur silice 700-1200°C 1,4-2,4 GPa). - Revêtement T > 1000°C \rightarrow réduction d'usure. Dureté α-Al₂O₃ + augmentation adhésion couche/substrat + réduction des contraintes internes \rightarrow Diminution du volume d'abrasion d'un facteur 10 (1100°C)</p>	<p>[HÜBERT 2006a]</p>
<p>Sol d'alumine : Isopropylate d'aluminium dans eau distillée ratio 1/100 acidifié par HNO₃ à pH=4. Le sol est chauffé 85°C sous agitation et l'eau évaporée jusqu'à concentration \approx 1M</p>	<p>Substrat : acier doux avec et sans phosphatation au zinc Dip coating : 1 m.min⁻¹ Séchage : air sec Traitement thermique : 400°C 1h Multicouche : 3 couches</p>	<p>Test abrasion 2 corps par frottement d'un papier abrasif sur le revêtement, charge 3 N particule abrasive 12 μm, vitesse abrasif 0,04 m.s⁻¹, distance 25 m (400cycles)</p>	<p>- Epaisseur de la couche d'accroche au phosphate \approx 2 μm - Epaisseur de la tri-couche d'alumine \approx 20 μm - La couche phosphatation améliore l'accroche du revêtement - La couche d'alumine améliore la tenue à la corrosion et la résistance à l'abrasion</p>	<p>[RUHI 2006]</p>
<p>Sol d'alumine dopé Ce : Al(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃ dissous dans de l'isopropanol et complexé par de l'AcAc. Le TEOS est ensuite ajouté à la solution. une solution aqueuse de HNO₃ catalyse la réaction.</p>	<p>Substrat : alliages de magnésium AZ91D et AZ31 Dip coating : 4cm.min⁻¹ Séchage 150°C pendant 1h Multicouche : Répétition processus 12 fois \rightarrow \approx 2 μm épaisseur Revêtement traité à 180°C pendant 2h</p>	<p>- Scratch test : charge 10 à 50N vitesse charge 100 N.min⁻¹, longueur de scratch 5 mm vitesse 10 mm.min⁻¹. - Nano indentation : méthode <i>Oliver et Pharr</i>, charge maximale 5 mN (profondeur indentation max = 180 nm \rightarrow <10%épaisseur revêtement) - Test brouillard salin</p>	<p>- CeO₂ améliore la tenue à la corrosion - Al₂O₃ améliore la résistance à l'abrasion. - Le revêtement est dense, continu et composé d'une phase amorphe SiO₂ constituée d'agrégats de diamètre 20-35 nm de particules nanométriques CeO₂-Al₂O₃ - Bonne adhésion du revêtement jusqu'à 25 N de charge critique (perforation) lors de l'essai scratch test - Dureté alliage Mg H = 1,7 GPa - Dureté H couche = 4,5 GPa et module Young couche E = 98 GPa - Amélioration de la tenue à la corrosion lorsque la surface du substrat n'est pas trop rugueuse ni écrouie.</p>	<p>[PHANI 2006]</p>

<p>Sol d'alumine : mélange d'une solution ammoniacale (0,13M) dans une solution aqueuse $AlCl_3$, pH=9. Agitation 72h 85°C ; précipité redispersé dans eau distillée avec acide acétique puis ajout de PEG400 1,5%vol. Concentration boémite = 0,17 à 1,6 M</p> <p>Sol alumine/silice hybride : Sol d'alumine+ GPTMS ratio 50/50</p>	<p>Substrat : AISI304L poli Ra=0,6µm.</p> <p>Dip coating : 300 mm.min⁻¹</p> <p>Séchage : 2h 80°C</p> <p>Traitement thermique : 500°C / 25 min</p>	<p>- Nano-scratch test : 13mN.min⁻¹ , 100mN max -Pin-on disc : Bille AISI 316L diamètre 10mm Charge normale 2 N Distance de frottement 250 m (3970 cycles) Vitesse 10 cm.s⁻¹ Diamètre circulaire 20 mm</p>	<p>- Attaque sulfurique du substrat améliore sa mouillabilité</p> <p>*Sol d'alumine :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Le sol est un sol de boémite (DRX) - La viscosité augmente avec la concentration en boémite - Sol boémite de concentration 1,3 M → épaisseur 3 µm - µ plus élevé (≈1) avec revêtement que sans revêtement (0,7). - Réduction de la surface du sillon d'usure d'un facteur 2 avec le revêtement alumine et le volume décroît de 0,31 à 0,01 mm³ soit une réduction du volume d'un facteur 30 pour la bille et d'un facteur 7 au total. - Nano scratch : craquelure hertzienne à 2 mN, craquelure chevron à 4 mN. - La propagation de fissure de 45 mN jusqu'à 100 mN traduit un dommage localisé sans une totale délamination ce qui confirme la bonne adhésion du film ; <p>* sol alumine/silice :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'épaisseur est égale à 1,5 µm pour un dip-coating à 50 mm.min⁻¹. sur 25 m µ = 0,5 croît et se stabilise à 1. Sur 25 m le revêtement est similaire à celui de l'alumine. 	<p>[MARSAL 2013]</p>
<p>Sol hybride silice/alumine : GPTMS et ASB mélangé dans isopropanol. Eau ajoutée de sorte à former un précipité. Acidification jusqu'à solution transparente</p>	<p>Substrat : acier ferritique AISI 430</p> <p>Dip coating : 30-50-75-100 mm.min⁻¹</p> <p>Séchage : 24h 50°C</p> <p>Traitement thermique : 16h à 110-200-250-300-500°C</p>	<p>- Nano indenteur Berkovich: Méthode <i>Oliver et Pharr</i>. Vitesse charge 200 µN.min⁻¹, Charge max. 100 µN.</p> <p>- Nanoscratch test: Vitesse 80 mN.min⁻¹, Charge max. 40 mN</p> <p>- Pin-on-disc: Bille Al₂O₃ diamètre 6 mm Charge normale 1 N, Vitesse 3,77 cm.s⁻¹, Durée 1000 cycles sur 12 m.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - L'épaisseur est fonction des vitesses de trempage-retrait et de la température de traitement thermique : 110°C (2-4,4 µm), 250-500°C (0,5-1,3 µm selon vitesse de retrait) - Revêtement craquelé dès 0,48 µm d'épaisseur - Evaporation solvants (<200°C), décomposition des fonctions organiques (250-300°C), oxydation du carbone amorphe obtenue de la décomposition des organiques (400°C) - Film d'épaisseur 1,3 µm caractérisé par indentation : H=0,5 GPa et E=3 GPa (110°C) croît quasi linéairement jusqu'à 500°C avec H≈2,9 GPa et E≈31 GPa - L'adhésion revêtement/substrat augmente avec le traitement thermique - Revêtement traité entre 250°C et 300°C → faible µ (0,2-0,3) et diminution de l'usure de la couche car formation de carbone amorphe in-situ. T > 300°C, µ > 0,6-0,8 et augmentation d'usure. Pas de comparaison avec le substrat. Le substrat n'est pas caractérisé. 	<p>[RAHOUI 2013]</p>

Tableau 9 : Résumé des principales publications sur les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements sol-gel

1.4.2. Les revêtements sol-gel composites (CSG)

L'épaisseur et les propriétés mécaniques des couches sol-gel peuvent être accrues par l'ajout d'une phase de renfort dans les films tels que des fibres, whiskers, plaquettes, ou particules, formant des sol-gel composites notés « CSG ».

Le procédé sol-gel composite a été développé initialement par *Barrow, Petroof et Sayer* [BARROW 1995] en 1995. Cette « nouvelle » méthode de revêtement consiste à disperser des poudres céramiques dans une solution sol-gel et à déposer le sol-gel composite par différentes techniques telles que le trempage-retrait (« dip-coating »), la tournette (« spin-coating ») ou encore la pulvérisation (« spray-coating »). Des épaisseurs de revêtements multicouches allant de 5 à 200 μm sans craquelures ont ainsi pu être obtenues. Ils attribuent l'absence de fissuration des films à

- la formation d'un réseau fortement lié entre les particules et la matrice sol-gel rendant moins probable la fissuration du film ;
- une forte diminution du retrait lors du séchage et du traitement thermique par l'augmentation de la phase solide dans le gel.

Le système céramique sol-gel composite (CSG) a été par la suite étudié par *Yang* [Q. YANG 1999]. Comme pour *Barrow et al.*, ce système est constitué en majorité de particules céramiques fines comme phase de renfort et une phase sol-gel mineure. Ils étudient des systèmes gel de pseudo-boémite chargés en alumine, en zircon ou en SiC. Ils en tirent plusieurs conclusions sur les CSG :

*Lors de la dispersion de particules dans le sol d'alumine, le potentiel zêta mesuré correspond à celui du sol d'alumine. En effet, *Q. Yang et T. Troczynski* [YANG 1999] ont constaté que les particules de renfort s'entourent de clusters de quelques nanomètres de sol d'alumine comme illustré par la Figure 33. Ces clusters fonctionnalisent la surface du SiC, par exemple, et modifient le potentiel zêta du SiC initialement instable en milieu acide (Figure 34). Ils ont également observé que les particules de SiC dans le sol à $\text{pH}=4$ avaient des tailles très nettement inférieures à celles obtenues dans une dispersion aqueuse de pH supérieur.

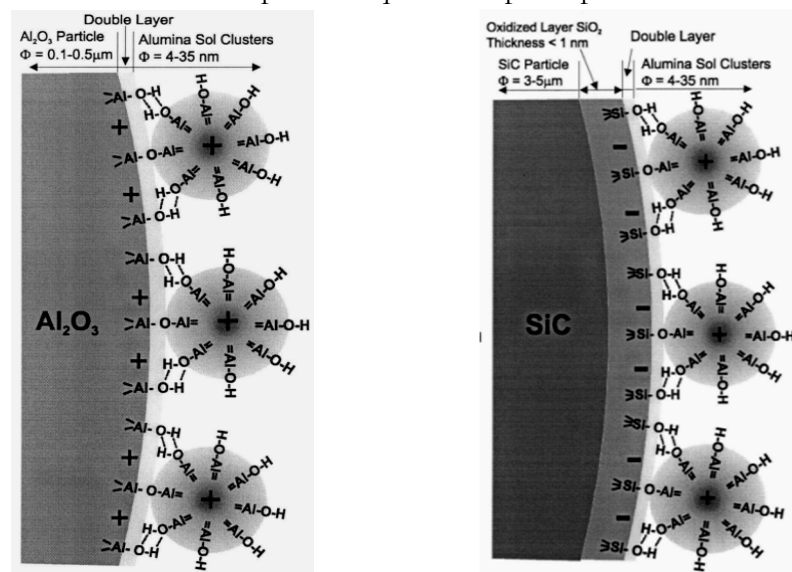


Figure 33 : Représentation schématique de la fonctionnalisation de surface des particules d'alumine (a) et de SiC (b) après hydrolyse par les clusters d'alumine du sol d'alumine. Les particules hydrolysées réagissent avec les clusters de sol d'alumine [Q. YANG 1999] [YANG 1999]

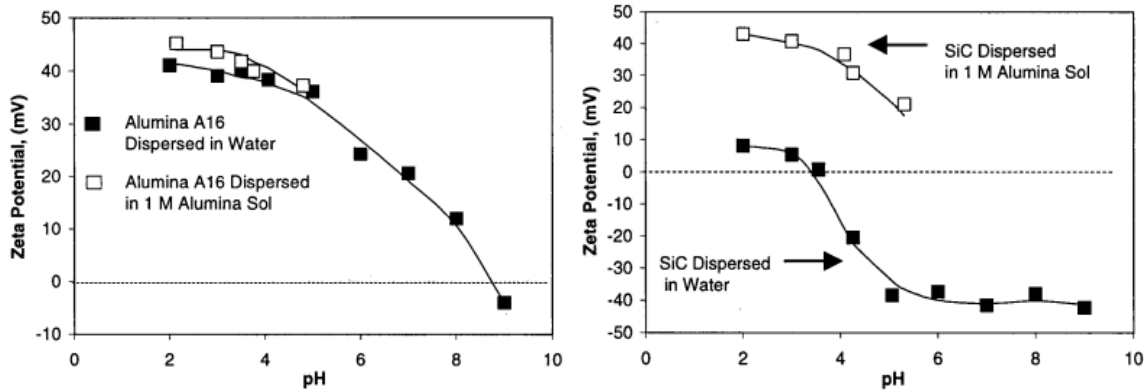


Figure 34 : Courbe de potentiel zêta en milieu aqueux des poudres d'alumine brutes et fonctionnalisées par le sol d'alumine (a), et des poudres de SiC brutes et fonctionnalisées par le sol d'alumine (b). [Q. YANG 1999]

* L'ajout de gel d'alumine améliore la densification de la poudre d'alumine pour 10-30%vol de sol-gel et par conséquent améliore les propriétés mécaniques à l'issue du frittage de massifs composites au dessus de 1100-1200°C. Il en est de même pour les autres charges céramiques.

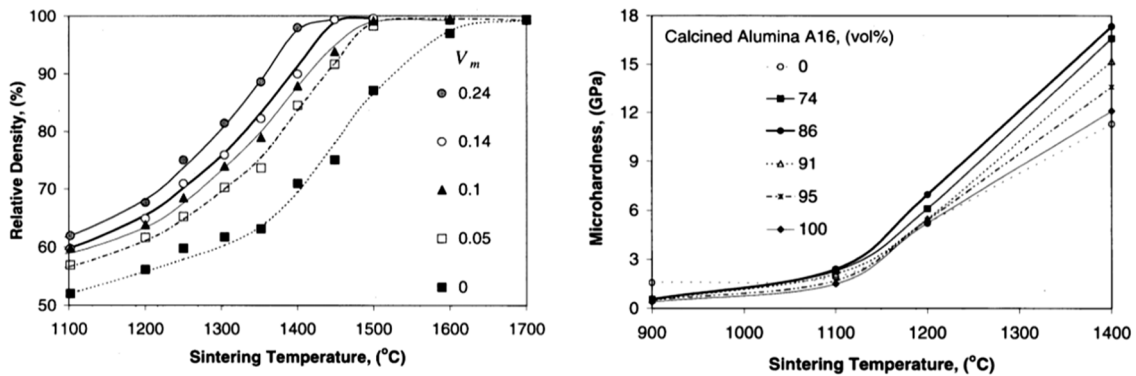


Figure 35 : Densité relative et micro-dureté Vickers de composite sol d'alumine/charge d'alumine en fonction de la température de frittage [Q. YANG 1999].

* L'utilisation de la technologie CSG en revêtement permet de déposer des épaisseurs importantes sur des métaux sans craquelure à condition que le taux de charge en poudre céramique soit suffisamment élevé (>70%vol). L'épaisseur déposée augmente avec la viscosité de la suspension et avec la vitesse de retrait lors du dip-coating (5-35 µm par couche selon les conditions de dépôt).

Plusieurs publications concernent les sol-gel composites en massifs mais peu d'articles font référence aux propriétés mécaniques et encore moins lorsqu'ils sont mis en forme comme revêtements. Le Tableau 10 présente un résumé des principales publications traitant des propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements CSG.

Chapitre I - Bibliographie : Les revêtements sol-gel pour applications mécaniques

Composition sol-gel composite	Mise en forme	Caractérisation mécanique et tribologique	Principaux résultats	Réf.
<p>Sol composite TiO₂ particule Au : Sol de Ti(OC₄H₉)₄ complexé par AcAc dans une solution acide (HCl) d'éthanol. HAuCl₄, 4H₂O est ajouté au sol (HAuCl₄/Ti(OC₄H₉)₄= (0 à 10)/100)</p>	<p>Substrat : Wafers silicium (100) et verre. Dip coating : 42,4 cm.min⁻¹ Séchage : 50°C / 15 min Traitement thermique : 30 min à température (300-600°C) Multicouches</p>	<p>- Nano indentation : charge max 2 mN et profondeur maximale d'indentation 100 nm - Tribomètre : bille diamètre 3 mm acier AISI52100, RH=50%, charge 0,5 N à 3 N, Vitesse 60-120 mm.min⁻¹</p>	<p>- Le film est homogène sans craquelures mais poreux - Particules d'Or de taille 14-22 nm bien dispersées dans matrice TiO₂ - Epaisseur monocouche = 50 nm, multicouches = 400 nm - 5%mol Au-TiO₂ = taux optimal pour une usure minimale - Dureté et module Young croît avec la température : H=3,61 GPa et E=37,4 GPa (300°C) ; et H=6,45 GPa et E=89,9 GPa (600°C) - $\mu = 0,1$ sous 1N pendant 2000 cycles. L'augmentation de la charge normale ou de la vitesse de glissement diminue le μ (0,085) - Usure pur TiO₂ : sévères déformations plastiques et abrasion - Usure couche composite Au-TiO₂ : peu de grippage et d'abrasion - Application intéressante pour nano-lubrification en film ultra mince</p>	[LIU 2003]
<p>Sol composite silice chargé particules de silice : Sol de silice : TEOS/MTES en solution aqueuse acidifié par de l'acide maléique Sol composite : ajout de particules de silice micrométrique (1-5 μm) ou nanoparticules (12 nm) au sol de silice</p>	<p>Substrat : Aluminium-6061 Spray coating Séchage : 80°C Traitement thermique : 350°C / 15 min.</p>	<p>- Microdureté Vickers sur la tranche du revêtement - Scratch test : 5 à 45 N, 10 N.min⁻¹ 5 mm.min⁻¹ charge critique déterminée lors du changement de μ - Logiciel Elastica</p>	<p>- L'épaisseur critique (sans craquelure) est fonction de la taille de poudre utilisée et du ratio φ=Volume particule/Volume matrice. Microparticule : l'augmentation de φ augmente l'épaisseur de 40 μm (pour $\varphi=0,2$) à 150 μm ($\varphi=0,55-0,71$). Nanoparticule : épaisseur max de 60 μm pour $\varphi= 0,2-0,3$. Augmenter ou diminuer le ratio φ diminue l'épaisseur critique ; exemple : 10μm lorsque $\varphi=0,5$. - Dureté substrat Hv=0,65 GPa, E=70 GPa, $\nu=0,33$ - Dureté revêtement composite chargé microparticule H=1-1,5 GPa pour $\varphi= 0,2-0,6$ et diminue au-delà. - Dureté revêtement composite chargé nanoparticules croît de 1,2 GPa à 2,2 GPa lorsque φ augmente de 0,2 à 0,7 - Résistance à la rayure identique quel que soit le ratio φ</p>	[NEMETH 2008]
<p>Sol hybride de silice composite chargé particules de WS₂ : Mélange de GLYMO et de silice colloïdale dans une solution éthanol/eau acidifié pH=4 par HNO₃. Ajout de nano poudre de WS₂ au sol et dispersion par ultrason (ratio massique WS₂/Silice=1/2)</p>	<p>Substrat : Acier 316Ti Dip coating : 30 mm.min⁻¹ Séchage : Air Traitement thermique : Sous air 150-360°C 1h ou sous vide 900°C 10min</p>	<p>- DRX angle rasant - Fluorescence X - Nano indentation Berkovich CSM : enfoncement max 2 μm mais seules les valeurs entre 50 nm et 250 nm d'enfoncement sont gardées</p>	<p>- Viscosité sol = 11 mPa.s à 20°C - Taille particules du sol = 44,5 nm - Revêtement sans fissures jusqu'à des épaisseurs de 1,5 à 4 μm - Taille particules WS₂ =80-220 nm, agrégats WS₂=300-1000 nm, particules de silice=30-60 nm - Début oxydation sous air de WS₂=400°C mais reste en partie présent jusqu'à 900°C, sous argon présent jusqu'à 1100°C. La matrice de silice autour du WS₂ réduit son oxydation - 350-500°C décomposition des groupements organiques - Matrice silice amorphe, présence de cristal de WO₃ et de W à 900°C - Augmentation de la rigidité de la matrice en température due à la réticulation de la silice. - H=0,25-0,3 GPa ; E=3 GPa (150°C) ; H=0,75 GPa ; E=8-12 GPa (350°C), H=0,8 GPa ; E=17 GPa (900°C). Propriétés mécaniques gouvernées par la matrice silice - Dureté acier H \approx 2 GPa</p>	[HÜBERT 2009]

Chapitre I - Bibliographie : Les revêtements sol-gel pour applications mécaniques

<p>Sol composite hybride silice charge particule silice : Mélange TEOS MTES et d'une solution de silice colloïdale (40%massique). TEOS/MTES=40/60 mol. Ajout de silice colloïdale 10 ou 30mol%. Concentration finale des sols est 4,16 M. L'ajout d'eau est gardé en proportion stœchiométrique.</p>	<p>Substrat : AISI 316L. Dip coating : 25 cm.min⁻¹ (10%silice) ou 18 cm.min⁻¹ (30% silice) Séchage : à l'ambient 30 min Traitement thermique : 450°C 30 min. Une seconde couche est appliquée avec le sol composite à 10% silice colloïdal puis traité thermiquement.</p>	<p>-Nano-indentation mode CSM : méthode <i>Oliver et Pharr</i> charge maximale 160 mN, taux de déformation 0,05 et 0,5 s⁻¹. Coefficient de Poisson=0,18 pour le revêtement. Pointe Berkovich calibrée sur de la silice fondue. - Nano scratch test équipé d'une pointe Berkovich, 0,1 mN à 500 mN sur 300 µm.</p>	<p>- Epaisseur monocouche = 2,1 µm pour TEOS-MTES-10%SiO₂ ; 2,3 µm pour TEOS-MTES-30%SiO₂ et 1,5 µm pour TEOS-MTES. - Comportement viscoélastique pour le plus haut taux de particules de silice lors de l'indentation. - Les valeurs de dureté et module élastique sont obtenues à 200 nm à une vitesse de déformation de 0,05 s⁻¹ (réduction de la visco-élasticité):</p> <table border="1" data-bbox="1196 320 1800 440"> <thead> <tr> <th></th> <th>E (GPa)</th> <th>H (GPa)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>AISI 316L substrate (SS)</td> <td>187 ± 18</td> <td>2.3 ± 0.1</td> </tr> <tr> <td>SS + TEOS-MTES coating</td> <td>6.5*</td> <td>0.92*</td> </tr> <tr> <td>SS + TEOS-MTES-SiO₂10% coating</td> <td>14 ± 3</td> <td>1.8 ± 0.3</td> </tr> <tr> <td>SS + TEOS-MTES-SiO₂ 30% coating</td> <td>16 ± 3</td> <td>2.5 ± 0.3</td> </tr> </tbody> </table> <p>- Scratch test : charge critique à 60 mN pour 10%SiO₂ et 200 mN pour 30% SiO₂. → meilleure adhesion avec l'augmentation de la teneur en silice colloïdale. Dans les deux cas, recouvrement élastique dû à la compaction des nanoparticules aux faibles charges. µ ≈ 0,3 pour 10%SiO₂ et µ ≈ 0,16 pour 30%SiO₂. µ affecté par le labourage et par les forces d'adhésion.</p>		E (GPa)	H (GPa)	AISI 316L substrate (SS)	187 ± 18	2.3 ± 0.1	SS + TEOS-MTES coating	6.5*	0.92*	SS + TEOS-MTES-SiO ₂ 10% coating	14 ± 3	1.8 ± 0.3	SS + TEOS-MTES-SiO ₂ 30% coating	16 ± 3	2.5 ± 0.3	<p>[BALLARRE 2009]</p>
	E (GPa)	H (GPa)																	
AISI 316L substrate (SS)	187 ± 18	2.3 ± 0.1																	
SS + TEOS-MTES coating	6.5*	0.92*																	
SS + TEOS-MTES-SiO ₂ 10% coating	14 ± 3	1.8 ± 0.3																	
SS + TEOS-MTES-SiO ₂ 30% coating	16 ± 3	2.5 ± 0.3																	
<p>Sol composite d'alumine chargé particules ZrO2 ou alumine: ASB complexé par AcAc dans de l'isopropanol. 2M HCl catalyse la solution. Sol composite : sol alumine + nanoparticules ajouté à 15% de la matrice théorique formé par le procédé sol-gel. Les poudres nanométriques sont soit ZrO₂ soit Al₂O₃.</p>	<p>Substrat : wafers de silicium. Dip coating : 25 m.min⁻¹ Traitement thermique : 2h à 100°C et 500°C</p>	<p>- Micro tribomètre : bille ZrO₂/Y₂O₃ diamètre 5 mm, charge normale 30-100 mN, distance de frottement 10 mm 8 cycles</p>	<p>- Taille nanoparticules inférieure à 40 nm pour ZrO₂ et 100 nm pour Al₂O₃. - Meilleure dispersion des nanoparticules d'alumine dans le sol d'alumine que la zircone dans ce même sol - A 100°C µ ≈ 1 quel que soit le matériau. les revêtements sont amorphes et relativement mous. - A 500°C formation de γ-Al₂O₃, diminution de µ. µ≈0,65 pour revêtement alumine seul, µ≈0,25 pour composite Al₂O₃/Al₂O₃ et µ≈0,75 pour composite Al₂O₃/ZrO₂. - Diminution du sillon d'usure lors de la présence de nanoparticules avec un effet très marqué lorsque les nanoparticules sont composées d'alumine. - Réduction plus significative de l'usure à 500°C que 100°C du à la cristallisation de l'alumine.</p>	<p>[PIWONSKI 2010]</p>															
<p>Sol composite silice charge nanotube de carbone : TEOS dilué dans éthanol (TEOS/EtOH=1/1) acidifié par HCl 0,1M (TEOS/H₂O=4/1). Nanotubes de carbone multi-paroi à fonction hydroxyle (OH-MWCNTs) de diam 9,5 nm et longueur 1 µm est ajouté au sol à 0,005%massique selon 2 types de mélanges : - 1^{er} mélange : suspension de nanotubes dans éthanol puis ajouté au sol de TEOS sous agitation (MM) - 2^e mélange : ajout direct nanotubes au sol de TEOS puis dispersion aux ultrasons (UM)</p>	<p>Substrat : alliage magnésium WE54 Dip coating : 35 cm.min⁻¹ Séchage : 30 min à l'air ambient. Traitement thermique : 2h à 400°C. puis trempage à l'air pour refroidir Revêtement avec et sans nanotubes ainsi que les deux modes de dispersion (MM) et (UM)</p>	<p>- Pin-on-disc : bille diamètre 6 mm en acier, charge normale 1 N, vitesse rotation 0,1 m.s⁻¹, distance frottement 60 m.</p>	<p>- OH-MWCNT est de 0,1% dans la couche composite après traitement thermique - Dureté Vickers du substrat Mg Hv_{2kg}=81, après traitement thermique Hv_{2kg}=72. (pas d'idée sur la dureté de la couche) ce qui augmente l'usure - La présence des nanotubes après mélange ultrason montre une forte porosité similaire à une éponge. - Epaisseur de tous les revêtements ≈ 3 µm - Les NTC sont entourés d'une gangue de silice adhérente et sont bien dispersés dans la matrice silicée - µ ≈ 0,40-0,46 quel que soit le type de revêtement (nanotube ou pas) - La présence du revêtement réduit le taux d'usure d'autant plus en présence de nanotubes : (MM) : -39%/substrat et -51%/substrat traité thermiquement (UM) : -9,3% /substrat et -18,9%/substrat traité thermiquement (MM+MWCNTs) : -59,4%/substrat ; -80%/substrat traité thermiquement (UM+ MWCNTs) : -14,5%/substrat ; -76%/substrat traité thermiquement - Usure du substrat : abrasion et délamination (fatigue) - Usure des couches : réduction de l'amplitude de l'abrasion et des délaminations - Le mode de préparation (MM) ou (UM) influence le taux de compaction et donc l'usure. - La présence de nanotubes forme des pontages ce qui réduit l'arrachement entre les fissures, augmente la ténacité et donc réduit l'usure</p>	<p>[LOPEZ 2011] [LOPEZ 2010]</p>															

Chapitre I - Bibliographie : Les revêtements sol-gel pour applications mécaniques

<p>Sol composite hybride alumine/silice chargé particules de SiC: <u>sol1:</u> sol ASB complexé par methylacetoacetate (1/1) <u>sol2:</u> sol GLYMO en milieu acide. ajout de particule de SiC (1,8 µm) avec dispersant en proportion de 5 à 50%.</p>	<p>Substrat: Aluminium Spin coating: 750-1000 rpm Traitement thermique: 160-175°C 15 min</p>	<p>Test d'abrasion : taber abramer</p>	<ul style="list-style-type: none"> - T>380°C : perte des solvants et combustion des organiques - 380-500°C : augmentation de la réticulation de la matrice - Epaisseur film = 15-17 µm - Durée vie revêtement sans SiC = 500-600 cycles, 26% SiC=1000 cycles. A des taux plus élevées de SiC les performances se réduisent 	<p>[ARSLAN 2010]</p>
<p>Sol composite de silice chargé de particules d'alumine: CSG à base de sol de silice : TEOS dans éthanol en milieu acide (HCl pH=2) 50%massique de poudre Al₂O₃ (d= 0,3 µm ou d=1-1,4 µm ou d=3-3,5 µm) ajouté au sol</p>	<p>Substrat: Céramique aluminosilicate (principalement mullite) avec 30% de porosité ouverte Dip coating: 1 et 5 mm.s⁻¹ Séchage: 100°C 1h Traitement thermique: 600-1400°C 15 min Multicouches: 1 à 3 couches</p>	<p>- DRX CoKα - Micro indentation Vickers : méthode <i>Oliver et Pharr</i>, charge 500 mN, vitesse 1000 mN.min⁻¹</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Craquelure apparaissent au séchage à 100°C - Diminuer la concentration du sol ou augmenter la taille de poudre réduit la fissuration - Epaisseur revêtement = 40-50 µm - Le revêtement CSG comble la porosité ouverte du substrat. - 100-1400°C : alumine phase α et silice amorphe avec un peu de mullite. - Structure : grains d'alumine entourés et liés entre eux par une gangue de silice amorphe ; bonne mouillabilité de la silice sur l'alumine grâce aux groupements hydroxyles de surface - L'indentation interfaciale montre bonne adhésion film sur substrat alumine (1N) - Réduction du fluage par indentation lors de l'augmentation du traitement thermique entre 600°C et 1200°C ; baisse significative du fluage à 1400°C - Dureté H < 3 GPa jusqu'à 1200°C, H≈13 GPa à 1400°C. La dureté se situe entre la silice fondue et l'alumine dense - L'augmentation dureté est expliquée par la densification de la matrice silice à 1400°C et non par la cristallisation du revêtement. 	<p>[TOUZIN 2011]</p>
<p>Sol composite Al₂O₃/CrO₃/P₂O₅ chargé particules Ag+MoS₂: Liant phosphate de chrome- aluminium. CrO₃ dissous dans H₃PO₄ avec 20% m d'eau à 80°C. Ensuite, ajout de Al(OH)₃ et agitation à 100°C 3h ; Ajout de particules de Ag et MoS₂ tel que Ag/MoS₂=0/1-1/1-2/1-3/1 et liant/particule=1/4</p>	<p>Substrat: Acier GH4169 Spray coating Séchage: 120°C 2h Traitement thermique: 310°C 1h</p>	<p>- DRX CuKα - Pin-on-disc à chaud: bille diamètre 6 mm Si₃N₄, charge normale 5 N, vitesse de frottement 0,1 m.s⁻¹, durée de l'essai 40 min à chaud, T° = ambiante-300°C-500°C-700°C</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Liant phosphate amorphe jusqu'à 310°C - Bonne dispersion des particules Ag MoS₂ - μ = 0,1-0,25 à température ambiante ; 0,05 pour MoS₂ (300°C) ; 0,2-0,25 Ag/MoS₂ (300°C), 0,65 MoS₂ (500°C) ; 0,3-0,5 Ag/MoS₂ (500°C) - Début oxydation de Mo et Ag à 500°C - Légère diminution de μ à 700°C par réaction de Ag et MoS₂ en Ag_xMoS_y - La présence d'Ag réduit fortement l'usure à 700°C par formation d'un glacis autolubrifiant 	<p>[LIU 2014]</p>

Tableau 10 : Résumé des principales publications sur les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements CSG

I.5. Bilan de la bibliographie

La partie bibliographique a permis en premier lieu de déterminer les caractéristiques des matériaux qui influencent la résistance à l'usure.

* L'augmentation de la dureté du matériau permet de diminuer l'usure abrasive et adhésive mais augmente le paramètre de sévérité thermique $S_{c,t}$ donc la sensibilité du matériau à la fissuration de type thermique.

* Une augmentation du module d'élasticité réduit la déformation de la couche sous charge et augmente le paramètre de sévérité mécanique $S_{c,m}$ ($S_{c,m} \propto P_0$ donc $\propto E^{2/3}$) ce qui a pour conséquence une augmentation de l'usure.

* En revanche, l'amélioration de la ténacité du matériau augmente la résistance à l'usure puisque ce même paramètre $S_{c,m}$ est inversement proportionnel à K_{Ic} .

* La diminution du coefficient de frottement μ agit directement sur l'état des contraintes dans le matériau et sur l'échauffement lors du frottement. La contrainte maximale en traction en surface σ_{xxmax} diminue proportionnellement à μ ce qui se traduit par une diminution de la sévérité de type mécanique $S_{c,m}$. Une diminution du coefficient de frottement se traduira par une diminution de l'énergie dissipée dans le contact et donc une diminution du paramètre de sévérité $S_{c,t}$ surtout pour des vitesses de glissement élevées.

* L'épaisseur du dépôt est un paramètre important qui influence les contraintes en surface. La recherche d'une forte épaisseur de couche dure doit être privilégiée afin que ce soit la couche qui supporte les contraintes et les déformations.

La bibliographie a permis en second lieu de présenter l'état de l'art en ce qui concerne les revêtements sol-gel céramiques sur substrat métalliques. Les revêtements sol-gel pour des applications tribologiques sont encore peu développés à ce jour et constituent une voie de recherche intéressante et prometteuse en raison du faible coût et de la facilité de mise en œuvre. Il est possible de déposer des revêtements sol-gel sur des aciers pour accroître la résistance à l'usure et/ou diminuer le frottement. Néanmoins, les faibles épaisseurs de couches sol-gel ($< 1 \mu\text{m}$) non fissurées ne permettent pas d'obtenir des durées de vie importantes face à l'usure.

Une méthode pour augmenter les épaisseurs est d'incorporer des charges céramiques lors de l'élaboration du sol. En outre, la présence de particules rigides permet d'augmenter la perméabilité du revêtement lors du séchage et de réduire le retrait de la couche. Après densification à haute température, suivant la nature des poudres incorporées dans le sol-gel composite, il est possible d'obtenir une fonctionnalisation et un renforcement mécanique de l'architecture du revêtement

Le travail bibliographique a permis de montrer que l'alumine est un bon candidat de par sa dureté très élevée (jusqu'à 21 GPa pour l'alumine α dense). Néanmoins, le polymorphisme de l'alumine et les mécanismes de croissance vermiculaire diminuent la densification de la couche.

Cette étude a également démontré que pour diminuer le coefficient de frottement dans un contact sec, il est courant d'utiliser un lubrifiant solide (type graphite, MoS_2 , h-BN). Le nitrure de bore hexagonal h-BN est particulièrement intéressant car il présente une bonne résistance à l'oxydation thermique (qualité nécessaire lors du traitement thermique des couches sol-gel). Lorsqu'il est simplement déposé en surface, le lubrifiant solide peut rapidement être évacué du contact et ne plus remplir son rôle. Une approche intéressante est d'incorporer ces lubrifiants solides dans une matrice céramique.

Vers mes travaux de thèse :

Dans ce travail de thèse qui a pour objectif d'augmenter la résistance à l'usure de matériaux métalliques il nous est apparu intéressant de développer des revêtements composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ à la fois dur et autolubrifiant par voie sol-gel.

Les particules d'alumine ont pour objectif d'augmenter la dureté et l'épaisseur des couches, les particules de h-BN doivent permettre de diminuer le coefficient de frottement sec. Le sol-gel d'alumine a deux fonctions : servir de matrice liante pour les particules et assurer l'adhérence au substrat.

Les caractéristiques mécaniques étudiées seront la dureté, le module d'élasticité et le coefficient de frottement dans le contact mécanique lors d'essais tribologiques de type bille sur plan.

La première partie expérimentale de la thèse est consacrée à la mise au point des paramètres d'élaboration des gels d'alumine. La compréhension des mécanismes de transformation de la matrice sol-gel d'alumine permet de déterminer les conditions optimales (compositions, cycles de traitement thermique, phases cristallines) pour obtenir une matrice dense et cohésive.

La seconde partie expérimentale traite du développement des revêtements sol-gel composite CSG chargés en alumine et en nitrure de bore. L'optimisation des paramètres rhéologiques des suspensions ainsi que les paramètres de dépôt et de traitement thermique sont développés.

La troisième partie expérimentale présente les résultats obtenus pour des revêtements CSG traités à l'acide phosphorique. L'objectif est de renforcer la cohésion et la densité des couches CB-CSG et donc augmenter les propriétés mécaniques et tribologiques.

Enfin une conclusion générale permet de résumer l'ensemble des résultats obtenus et donc de proposer des pistes d'amélioration pour développer des couches sol-gel qui présentent de bonnes performances tribologiques.

Chapitre II- Etude physico-chimique du sol-gel d'alumine

Ce chapitre est divisé en deux parties :

La première partie traite de l'optimisation des conditions d'élaboration du sol d'alumine. L'objectif de la thèse étant la mise au point d'un revêtement sol-gel composite, le sol d'alumine doit répondre à un certain nombre de critères qui sont :

- un taux de précurseur élevé afin d'augmenter l'épaisseur du revêtement après traitement thermique ;
- une stabilité dans le temps permettant la dispersion des poudres qui y seront ajoutées (voir Chapitre IV) ;
- une quantité de réactifs organiques la plus faible possible pour s'affranchir de la présence de porosités résiduelles altérant les propriétés thermomécaniques du revêtement après traitement thermique.

Dans ce contexte, des mesures rhéologiques ont été menées afin de suivre la viscosité du sol en fonction des différentes conditions de synthèse.

Pour que le revêtement sol-gel composite final présente des propriétés mécaniques satisfaisantes, la matrice sol-gel doit être dense et dure. Ces propriétés étant directement liées aux conditions de consolidation thermique des revêtements, la seconde partie de ce chapitre traite de l'optimisation du traitement thermique des couches. Les transformations physico-chimiques du gel optimisé ont été suivies par analyses thermiques (ATD et ATG). L'évolution cristallographique de l'alumine synthétisée par voie sol-gel après différents traitements thermiques a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique en transmission (MET). Enfin, des mesures par pycnométrie hélium ont permis de suivre les variations de densité de la matrice sol-gel en fonction des conditions de traitement thermique.

II.1. Formulation du sol-gel d'alumine

II.1.1. Choix des réactifs

II.1.1.1 - Précurseur et solvant

Dans ce travail, les revêtements sol-gel d'alumine ont été élaborés à partir d'un précurseur : le tri-sec-butoxyde d'aluminium (noté ASB). Cet alcoolate d'aluminium présente les avantages d'être liquide à température ambiante et facilement soluble dans les alcools comme l'isopropanol. Comme pour la plupart des métaux de transition [LIVAGE 1988b], le cation Al^{3+} de l'alcoolate possède une insaturation renforcée par la présence des groupements alkyles électronégatifs ce qui le rend très réactif vis-à-vis des réactions d'hydrolyse. Afin d'éviter des précipitations non contrôlées au cours de l'hydrolyse, il est nécessaire de modifier ces précurseurs par des agents complexants comme les β -dicétones [SANCHEZ 1988] [LIVAGE 1988a].

II.1.1.2 - Agent complexant

Largement utilisée en chimie sol-gel [NASS 1990][KURAJICA 2009], l'acétylacétone (ou 2,4 pentanedione, notée AcAcH), appartenant à la famille des β -dicétones, a été choisie dans ce travail essentiellement pour deux raisons : réduire le taux d'hydrolyse du cation Al^{3+} par chélation et diminuer les vitesses de réaction par encombrement stérique. De plus, des travaux ont mis en évidence que l'utilisation de l'acétylacétone permet de réduire les contraintes au séchage des revêtements par l'augmentation de la perméabilité au solvant ce qui induit une augmentation de l'épaisseur critique du revêtement avant fissuration [JING 2007a].

II.1.1.3 - pH du sol

Le pH du sol est un paramètre important [HARIDAS 1999]. Afin de favoriser la formation de longues chaînes polymériques plus ou moins ramifiées, il est préférable de travailler en pH acide [LIVAGE 1988a]. Un pH trop faible $pH < 3$ inhibe les réactions de condensation par la formation de l'espèce prédominante Al^{3+} [LIVAGE 1988a][ALVES 2005] et aura tendance à former des précipités lorsque le précurseur est complexé par les β -dicétones [HARIDAS 1999]. De plus, en vue de l'introduction de poudre d'alumine au sein du sol, un pH inférieur à 4 permet d'assurer une bonne dispersion de la poudre. Nous avons donc choisi de contrôler le pH du sol par ajout d'acide nitrique concentré à une valeur comprise entre 3 et 4.

II.1.2. Paramètres d'élaboration

II.1.2.1 - Concentration des réactifs

Les quantités de réactifs (précurseurs, agent complexant, eau et isopropanol) ont été calculées par rapport à la concentration en cations d'aluminium c'est-à-dire en précurseur (puisque dans notre cas : $[Al^{3+}] = [ASB]$).

- La concentration molaire en précurseur ASB notée $[x(M)]$ est fixée : valeurs de x comprises entre 3,93 M (précurseur pur) et 0,5 M.
- Le nombre de moles d'agent complexant (AcAcH) est calculé à partir du taux de complexation $R(y)$ défini par $R(y) = n_{AcAcH}/n_{ASB}$, $R(y)$ variant de 0 à 0,8 (à titre d'exemple, $R(y)=0,8$ sera noté R0,8 dans la suite de ce travail).
- La quantité d'eau distillée introduite est calculée en fonction des valeurs du taux d'hydrolyse $W(z)$ calculé par $W(z) = n_{H_2O}/n_{ASB}$, $W(z)$ variant de 0 à 4 (de la même manière, $W(z)=4$ sera noté W4 par la suite).

- L'isopropanol servant de solvant d'ajustement de concentration, la quantité introduite est calculée en supposant le mélange idéal à partir de la concentration en précurseur $[x(M)]$ grâce à l'équation (Eq. 37) :

$$[x(M)] = \frac{n_{ASB}}{V_{sol}} = \frac{n_{ASB}}{V_{isop} + \sum_{i=1}^{n-1} V_i} \quad (\text{Eq. 37})$$

où n_{ASB} est la quantité en moles d'ASB, V_{isop} le volume d'isopropanol dans le mélange, V_i le volume de chaque réactif du mélange hors l'isopropanol (précurseur, AcAcH et eau distillée)

La quantité d'isopropanol à introduire au mélange est donnée par (Eq. 38) :

$$m_{isop} = V_{isop} * \rho_{isop} = \left[\frac{n_{ASB}}{[x(M)]} - \sum_{i=1}^{n-1} V_i \right] * \rho_{isop} \quad (\text{Eq. 38})$$

avec $V_i = \frac{n_i M_i}{\rho_i}$ où n_i , M_i , ρ_i , sont respectivement le nombre de moles, la masse molaire et la masse volumique du réactif introduit et m_{isop} , ρ_{isop} sont respectivement la masse de solvant et la masse volumique du solvant introduit.

Les gels synthétisés seront notés $[(x)M]$, $R(y)$, $W(z)$ et le Tableau 11 récapitule toutes les formulations testées au cours de ce travail.

Formulations	Concentration (mol/L)	Quantités (moles)			
		ASB	AcAcH	H ₂ O	Isopropanol
[3,93 M] R0 W0	3,93	1	-	qq gouttes	-
[1M] R0 W0	1,00	1	-	qq gouttes	9,74
[0,8M] R0 W0	0,80	1	-	qq gouttes	13,00
[0,5M] R0 W0	0,50	1	-	qq gouttes	22,80
[1M] R0,8 W4	1,00	1	0,8	4	7,73
[1M] R0,6 W4		1	0,6	4	8,00
[1M] R0,4 W4		1	0,4	4	8,26
[1M] R0,8 W2		1	0,8	2	8,20
[1M] R0,6 W2		1	0,6	2	8,47
[1M] R0,4 W2		1	0,4	2	8,73
[0,8M] R0,8 W4	0,80	1	0,8	4	11,00
[0,8M] R0,6 W4		1	0,6	4	11,26
[0,8M] R0,4 W4		1	0,4	4	11,53
[0,8M] R0,8 W2		1	0,8	2	11,47
[0,8M] R0,6 W2		1	0,6	2	11,74
[0,8M] R0,4 W2		1	0,4	2	12,00
[0,5M] R0,8 W4	0,50	1	0,8	4	20,80
[0,5M] R0,6 W4		1	0,6	4	21,06
[0,5M] R0,4 W4		1	0,4	4	21,33
[0,5M] R0,8 W2		1	0,8	2	21,27
[0,5M] R0,6 W2		1	0,6	2	21,53
[0,5M] R0,4 W2		1	0,4	2	21,80

Tableau 11 : Tableau des différentes compositions testées

II.1.2.2 - Conditions d'élaboration

Les sols sont réalisés dans des béchers en téflon hermétiquement fermés afin d'éviter toute évaporation incontrôlée et maintenus sous agitation constante à température ambiante (20-25°C). Dans le cadre de cette étude, le précurseur ASB (tri-sec-butoxyde d'aluminium, Alfa Aesar 97%) et le solvant alcoolique (isopropanol, Alfa Aesar 99,8%) sont mélangés 1 h sous agitation magnétique.

L'agent complexant (acétylacétone, Sigma Aldrich, 99%) est ensuite ajouté au mélange. L'agitation est maintenue pendant 1 h. La complexation de l'alcoolate d'aluminium par l'AcAcH forme de l'acétylacétanoate d'aluminium qui est ensuite hydrolysé par un volume d'eau distillée défini par le rapport molaire d'eau $W(z)$ variant de 0 à 4. Une turbidité apparaît jusqu'à ce que le sol soit totalement opaque témoignant de la présence de particules colloïdales en suspension. Le pH du sol au bout d'une heure d'agitation est de 12.

La suspension colloïdale est acidifiée à pH=3 par ajout d'acide nitrique concentré (HNO₃, Carlo Erre, 65%). La solution se clarifie jusqu'à devenir transparente avec une légère coloration jaunâtre. Le pH de la solution est réajusté à pH=3 sur une période d'environ 15 minutes : le pH du sol est alors stable. Le sol final obtenu est vieilli 24 heures sous agitation à température ambiante (20-25°C).

II.2. Etude rhéologique et choix de la composition de la matrice sol-gel d'alumine

Au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, des colloïdes apparaissent au sein du sol. La réticulation de ces colloïdes conduit au passage du « sol » en « gel » et s'accompagne d'une augmentation de la viscosité de la solution. Le suivi de la viscosité des sol-gels est donc un moyen de caractériser les vitesses de réaction d'hydrolyse et de condensation.

L'objectif de cette étude rhéologique est d'identifier les paramètres de synthèse permettant d'élaborer un sol suffisamment stable pour être déposable par dip-coating sur les substrats. Pour ce faire, l'influence du taux de complexant, du taux d'hydrolyse et de la concentration en précurseurs a été suivie par des mesures de viscosité au cours du temps des sols maintenus sous agitation dans des béchers en téflon hermétiquement clos.

II.2.1. Influence du taux de complexant, du taux d'hydrolyse et de la concentration sur le temps de gélification

II.2.1.1 - Conditions expérimentales

La viscosité des sols et celle des sols composites sont mesurées à l'aide d'un rhéomètre Gemini de Malvern Instruments en géométrie cône-plan (cône tronqué d'angle au sommet égal à $\alpha=2^\circ$ et de diamètre 55 mm) surmonté d'un couvercle anti-évaporation (Figure 36). La régulation en température se fait par effet Peltier.

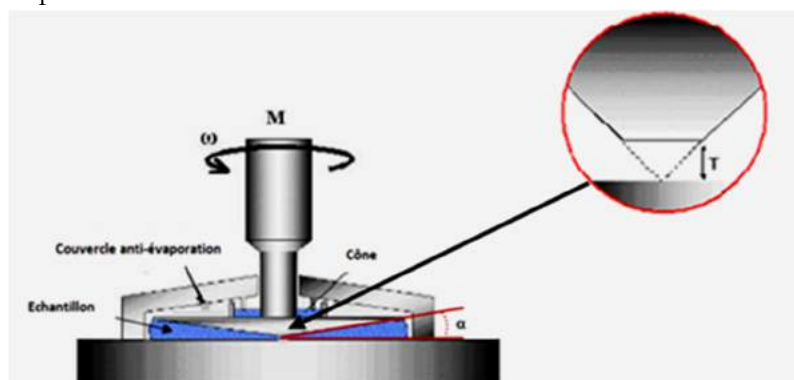


Figure 36 : Montage du couvercle anti-évaporation sur une géométrie cône-plan (b).

Afin d'éviter toute évaporation, les sols sont stockés en quantité suffisante dans des béchers en téflon hermétiquement fermés, sous agitation constante et à température ambiante.

Pour l'étude de l'évolution de la viscosité dans le temps, le temps de mesure initial, noté t_0 , est fixé lors de l'ajout de la première goutte d'eau. Le suivi rhéologique se fait sur une période d'au moins 15 jours avec plusieurs mesures par jour.

Les mesures sont effectuées à température ambiante (20°C), la viscosité dynamique instantanée des suspensions a été mesurée via un cycle de gradient de vitesse défini comme suit : 0 à 300 s⁻¹ en 60 s ; 300 s⁻¹ palier 60 s ; 300 à 0 s⁻¹ en 60 s.

II.2.1.2 - Résultats

a. Influence du taux de complexant R(y)

Dans cette première partie de l'étude rhéologique, la concentration en précurseur et le taux d'hydrolyse ont été fixés respectivement à $[x(M)]=0,5$ M et $W(z)=4$. La Figure 37 représente l'évolution des viscosités instantanées des sols $[0,5M]-R0,8-W4$, $[0,5M]-R0,6-W4$ et $[0,5M]-R0,4-W4$ au cours du temps.

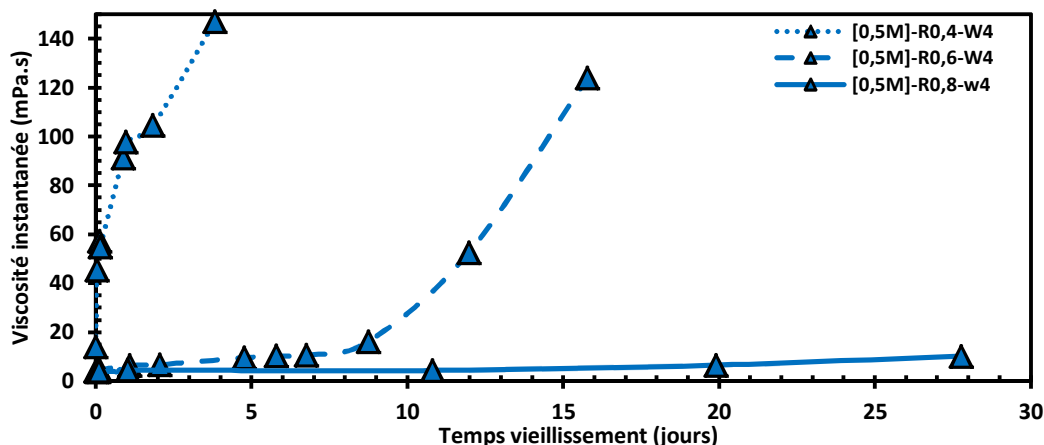


Figure 37 : Evolution de la viscosité du sol au cours du temps en fonction du taux de complexant

Dès la fin de synthèse du sol (à $t=0$), la viscosité montre une dépendance par rapport à la quantité de complexant introduite. En effet, les compositions **R0,8**, **R0,6** et **R0,4** présentent respectivement des valeurs de viscosité instantanée de 3,69 mPa.s, 4,08 mPa.s et 14,11 mPa.s. Comme pressenti, un taux de complexant plus élevé conduit à une diminution de la réactivité du précurseur et donc à une viscosité du sol plus faible.

Pour la composition **R0,4**, l'augmentation de la viscosité est très rapide (pour $t=1h$, $\eta=45,45$ mPa.s) et conduit à une valeur de viscosité proche de 100 mPa.s après un vieillissement de 24 h. Les compositions **R0,6** et **R0,8** présentent, quant à elles, des vitesses de gélification beaucoup plus faibles. La viscosité de la composition **R0,6** est stable jusqu'à 8 jours environ ($\eta \approx 13$ mPa.s). Au-delà de ce temps de vieillissement, la viscosité augmente plus rapidement ($t=12j$, $\eta=52$ mPa.s). La viscosité de la composition **R0,8** reste stable et faible ($\eta \approx 10$ mPa.s) même après 28 jours de vieillissement.

Pour une concentration en précurseur de 0,5 M et un taux d'hydrolyse de 4, les taux de complexant permettant d'obtenir des gels relativement stables au cours du temps sont **R0,6** et **R0,8**. Ce sont donc ces valeurs qui ont été retenues pour la suite de l'étude rhéologique concernant l'influence du taux d'hydrolyse et de la concentration en précurseur.

b. Influence du taux d'hydrolyse $W(z)$

La seconde partie de cette étude rhéologique porte sur l'influence du taux d'hydrolyse W de 2 à 4 pour des compositions dont la concentration en précurseur et le taux de complexant sont fixés : $[x(M)]=0,5M$ et $R(y)=0,6$ et $0,8$. La Figure 38 représente les viscosités instantanées des compositions $[0,5M]-R0,6-W2$ et $[0,5M]-R0,6-W4$; $[0,5M]-R0,8-W2$ et $[0,5M]-R0,8-W4$ au cours du temps.

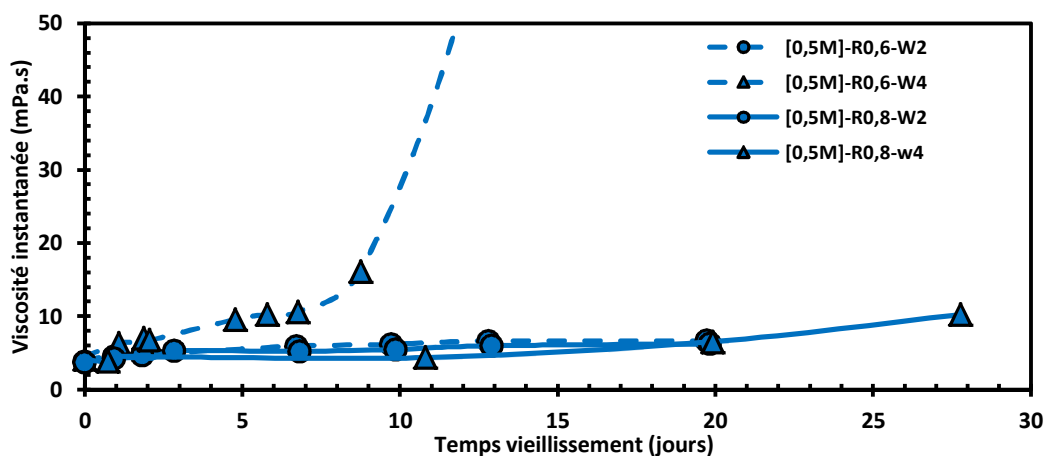


Figure 38 : Evolution de la viscosité du sol au cours du temps en fonction du taux d'hydrolyse

Quelle que soit la composition testée dans cette étude, la viscosité initiale du sol est de 4 mPa.s. La composition $R0,6-W4$ montre une augmentation assez rapide de sa viscosité au cours du temps. En revanche, en diminuant le taux d'hydrolyse ($R0,6-W2$), le sol est plus stable. En effet, même après un vieillissement de 13 jours, la viscosité du sol n'est que de 6 mPa.s. Pour les compositions présentant un taux de complexation de 0,8, quelle que soit la quantité d'eau introduite ($R0,8-W4$ et $R0,8-W2$), la viscosité ne subit pas de variation significative même après un vieillissement de plus de 10 jours.

Pour une concentration en précurseur de 0,5 M et un taux de complexation de 0,6 ou 0,8, le taux d'hydrolyse permettant d'obtenir des sols relativement stables au cours du temps est $W2$. C'est donc cette valeur qui a été retenue pour la suite de l'étude rhéologique concernant l'influence de la concentration en précurseur.

c. Influence de la concentration en précurseur [x(M)]

La dernière partie de cette étude rhéologique traite de l'influence de la concentration en précurseur pour des compositions dont le taux de complexation et le taux d'hydrolyse sont fixés : $R(y)=0,6 - W(z)=2$. La Figure 39 représente l'évolution des viscosités instantanées au cours du temps des compositions pour lesquelles $[x(M)]=0,5 M ; 0,8 M$ et $1 M$.

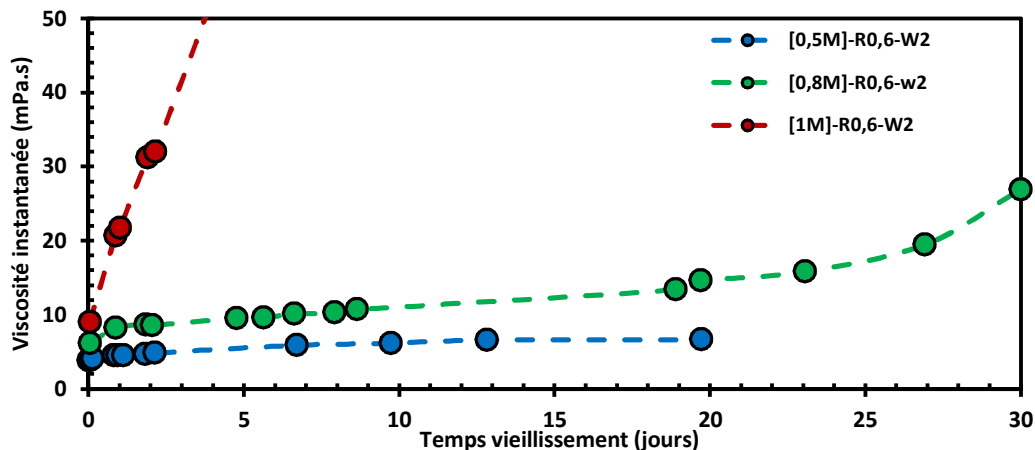


Figure 39 : Evolution de la viscosité du sol au cours du temps en fonction de la concentration en précurseur

A l'instant $t=0$, la composition de concentration à $0,5M$ présente une viscosité apparente d'environ $4,08 \text{ mPa.s}$, celles de concentrations $0,8M$ et $1M$ présentent une valeur proche de $5,88 \text{ mPa.s}$ et 7 mPa.s respectivement.

Pour le système $R0,6-W2$, la viscosité de la composition de concentration $0,5M$ est stable. L'augmentation de la concentration en précurseur augmente la vitesse de gélification c'est-à-dire que l'évolution la plus lente de viscosité concerne la concentration $0,5M$ et la plus rapide concerne la concentration à $1M$. Pour la composition $[0,8M]-R0,6-W2$, la viscosité est de $9,5 \text{ mPa.s}$ au bout de $4,77$ jours et de $14,58 \text{ mPa.s}$ au bout de $19,7$ jours.

Cette étude confirme l'impact de la concentration sur l'évolution de la viscosité c'est-à-dire qu'augmenter la concentration en précurseur peut accroître significativement la vitesse de gélification. Il semblerait que la concentration à $0,8M$ soit un bon compromis entre solution concentrée et gélification contrôlée.

II.2.2. Conclusion

L'étude rhéologique montre une forte dépendance de la concentration en précurseur, du taux d'hydrolyse et du taux de complexant sur la vitesse de gélification et donc la vitesse des réactions de polycondensation sol-gel. Quelle que soit sa concentration, le précurseur doit être fonctionnalisé par l'AcAcH car la moindre goutte d'eau produit un gel inexploitable. Une concentration en précurseur de 1 M est trop élevée pour garder le système sous contrôle et constitue donc une limite supérieure non franchissable. A contrario, une concentration de 0,5 M en précurseur permet facilement l'élaboration d'un sol très stable à condition d'être dans les bonnes proportions de complexant et d'eau au sein du sol.

Un ajout d'eau en faible quantité $W=2$ permet de garder un bon contrôle du système alors qu'une augmentation de ce ratio à $W=4$ accélère très sensiblement les vitesses de réaction.

Le taux de complexant R est également un paramètre très influent, l'augmentation du taux d'acétylacétone contribue à stabiliser le système sol. Il semblerait que le taux minimum d'AcAcH pour un sol stable dans le temps soit de $R=0,6$.

Le but de cette étude étant d'élaborer des revêtements sol-gel les plus épais possibles, la concentration en précurseur doit être maximale. De plus, la porosité après traitement thermique du gel doit être minimale afin d'assurer de bonnes propriétés mécaniques. La composition **[0,8M]-R0,6-W2** présentent alors un bon compromis entre vitesse de gélification relativement lente, solution concentrée et taux de composé organique minimum (AcAcH).

II.3. Comportement physico-chimique de la formulation choisie

L'étude des propriétés physico-chimiques de la composition [0,8 M]-R0,6-W2 est essentielle pour comprendre l'évolution de la matrice sol-gel d'alumine lors de futurs traitements thermiques. L'étude est effectuée par ATD/ATG et DRX. L'utilisation de ces techniques au laboratoire implique que le matériau soit sous forme pulvérulente. L'hypothèse faite dans le reste de ce chapitre est que la matrice sol-gel en revêtement soit comparable à la poudre analysée. Dans cette optique, le xerogel étudié est préalablement séché à 85°C pendant 24 heures afin de former une poudre. Cette poudre peut être analysée telle quelle ou être traitée thermiquement dans les mêmes conditions d'élaboration que les futurs revêtements. La vitesse de chauffage-refroidissement lors de ce traitement thermique est fixée à 5°C.min⁻¹.

II.3.1. Etude des transformations physico-chimiques du sol-gel lors du traitement thermique : méthode par ATD/ATG

II.3.1.1 - Conditions expérimentales

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à observer les variations de masse lors du traitement thermique. La courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) correspond à l'évolution de la différence de température ΔT entre le creuset échantillon et le creuset de référence. Toute réaction chimique propre à l'échantillon, et s'accompagnant d'une absorption de chaleur (réaction endothermique) ou d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique), va entraîner un ΔT non nul qui se traduit par un pic sur la courbe ATD. Un départ d'eau ou une réaction de déshydroxylation, une fusion, par exemple, sont des réactions endothermiques et provoquent donc un ΔT négatif. A contrario, l'oxydation de matières organiques, ou bien encore les transitions de phase, sont exothermiques et s'accompagnent d'un ΔT positif. Les variations de masse enregistrées sur la courbe de thermogravimétrie s'accompagnent généralement d'un pic sur la courbe d'analyse thermique différentielle. Le caractère endothermique ou exothermique de ce signal est un élément d'information permettant l'attribution de la perte de masse à une réaction chimique ayant lieu au sein de l'échantillon.

Les essais ont été réalisés sous balayage d'air à l'aide d'un appareil ATD couplé ATG, SETSYS-SETARAM, jusqu'à 1300°C avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5°C. min⁻¹ sous balayage d'air.

Les échantillons analysés sont des poudres xerogel obtenues après séchage des gels à 90°C pendant 24 heures. Environ 50 mg de poudre à analyser sont introduits dans un creuset en alumine. L'échantillon de référence est, lui aussi, en alumine et contient de l'alumine corindon.

Afin d'éliminer les erreurs liées à la poussée d'Archimède et aux dérives dues à la capacité calorifique de l'échantillon, les thermogrammes sont corrigés par soustraction d'un blanc de mesure obtenu en réalisant un essai sur un creuset d'alumine.

II.3.1.2 - Résultats

La Figure 40 présente les courbes obtenues lors de la mesure dynamique ATD/ATG en température.

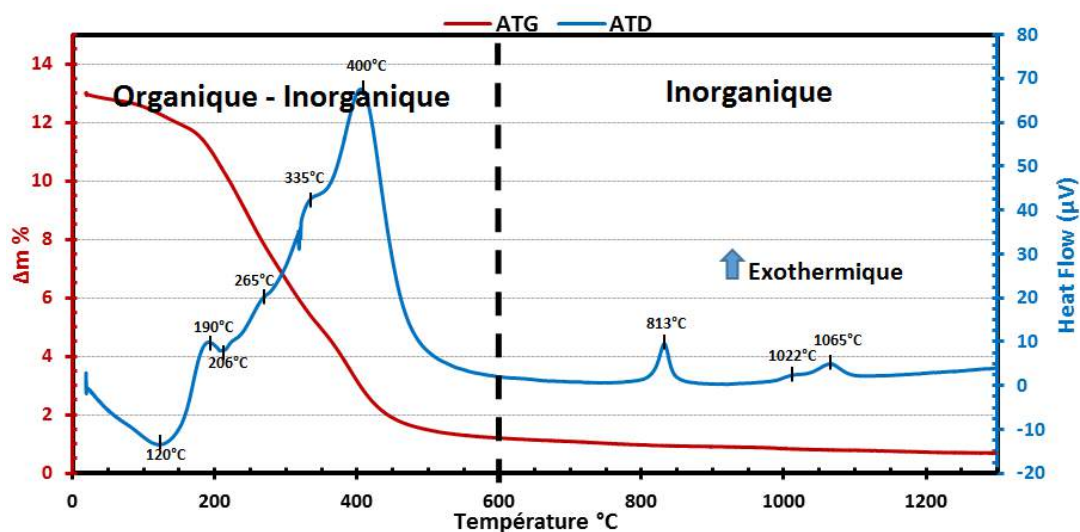


Figure 40 : Courbe d'analyse thermogravimétrique(ATG) et d'analyse thermo différentielle (ATD) d'une poudre xerogel 0,8M R0,6 W2 (5°C.min⁻¹ jusqu'à 1300°C sous air)

Une perte de masse totale d'environ 13% est enregistrée. Plusieurs pertes de masse s'accompagnent de phénomènes exothermiques jusqu'à 600°C environ. Au-dessus de 600°C, aucune variation massique n'est observée. La totalité des composés organiques et autres produits volatils (solvants, eau) au sein de la poudre xerogel ont été éliminés.

Les températures respectives de ces accidents thermiques ATD sur un gel d'alumine complexé par l'acétylacétone ont été étudiées par infrarouge dans des travaux antérieurs [FU 1999][ÖZER 1999][AVCI 2011]. Le large pic endothermique centré sur 120°C accompagné d'une perte de masse correspond à une déshydratation du gel et une évaporation des solvants. Le pic exothermique centré à 190°C et le pic endothermique centré sur 206°C correspondent respectivement à des décompositions de groupes organiques dans le gel et une perte d'eau liée. Une succession de pics exothermiques est observée jusqu'à 400°C et pourrait être attribuée à la décomposition et la combustion de l'acétylacétone. Ces phénomènes sont accompagnés par une importante perte de masse entre 190°C et 400°C. Une partie du phénomène exothermique observé à 400°C serait attribuée à la déhydroxylation de l'alumine pour former en majorité une alumine amorphe [AVCI 2011].

Au-dessus de 600°C, les pics exothermiques observés sont caractéristiques de transitions polymorphiques de l'alumine issue du procédé sol-gel et correspondent très probablement à :

- 813°C : transformation topotactique $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$
- 1022°C + 1065 °C : transformation reconstructive $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'étude ATD/ATG montre qu'il est nécessaire de traiter thermiquement le sol-gel à une température minimale de 600°C afin d'obtenir une matrice inorganique. Des températures aussi élevées que 1022-1065°C sont nécessaires afin de cristalliser l'alumine issue du procédé sol-gel en alumine alpha. Néanmoins l'attribution de ces pics exothermiques nécessite une étude complémentaire par DRX qui fait l'objet du paragraphe suivant.

II.3.2. Etude de l'évolution polymorphique de l'alumine lors d'un traitement thermique : méthode par DRX

II.3.2.1 - Conditions expérimentales

L'appareillage utilisé est un X'pert pro analytical en géométrie Bragg Brentano θ - θ , équipé d'une anticathode au Cuivre (45kV, 40mA) et d'un détecteur X'cellerator de longueur linéaire 2,122°. L'optique utilisée est constituée comme suit : fentes Sollers 0.04 radians avant et arrière, fente primaire $\frac{1}{2}^\circ$, fente de divergence 1° , masque faisceau 15 mm et filtre arrière en Ni pour supprimer la radiation $K\beta_{Cu}$. La mesure est obtenue avec un pas de mesure $0,017^\circ$, sur une plage de 10 - 110° à la vitesse de 111,765 secondes/pas. Le porte-échantillon de poudre est par chargement arrière afin d'éviter les orientations préférentielles et d'assurer une bonne préparation d'échantillon.

Les diffractogrammes ont été indexés avec le logiciel X'pert Highscore à l'aide de sa base de données PDF (« Powder Diffraction File ») de l'ICDD (« International Center for Diffraction Data »). Chaque poudre xerogel analysée est issue d'un sol-gel séché 24 heures à 90°C dans une étuve puis traitée thermiquement dont la température maximale correspond à la température d'étude (de 550°C à 1650°C par palier de 100°C) maintenue pendant 1 heure, 6 heures ou 24 heures.

II.3.2.2 - Résultats

La Figure 41 présente les diffractogrammes-X expérimentaux pour des conditions telles que seules les phases cubiques (PDF 77-0396) ou hexagonales (PDF 42-1468) sont observées. Ces diffractogrammes sont obtenus après traitement thermique à 650°C (Figure 41-a), 950°C (Figure 41-b) et 1150°C (Figure 41-c). Ces premières températures sont choisies de manière à être suffisamment éloignées des températures des pics exothermiques à 813°C et 1022 - 1065°C observés en ATD et présentés comme les transformations polymorphiques de l'alumine.

Cet éloignement est justifié par le fait que l'analyse ATD est une mesure dynamique et que l'analyse DRX sur poudre est ici une mesure statique obtenue après un cycle de traitement thermique.

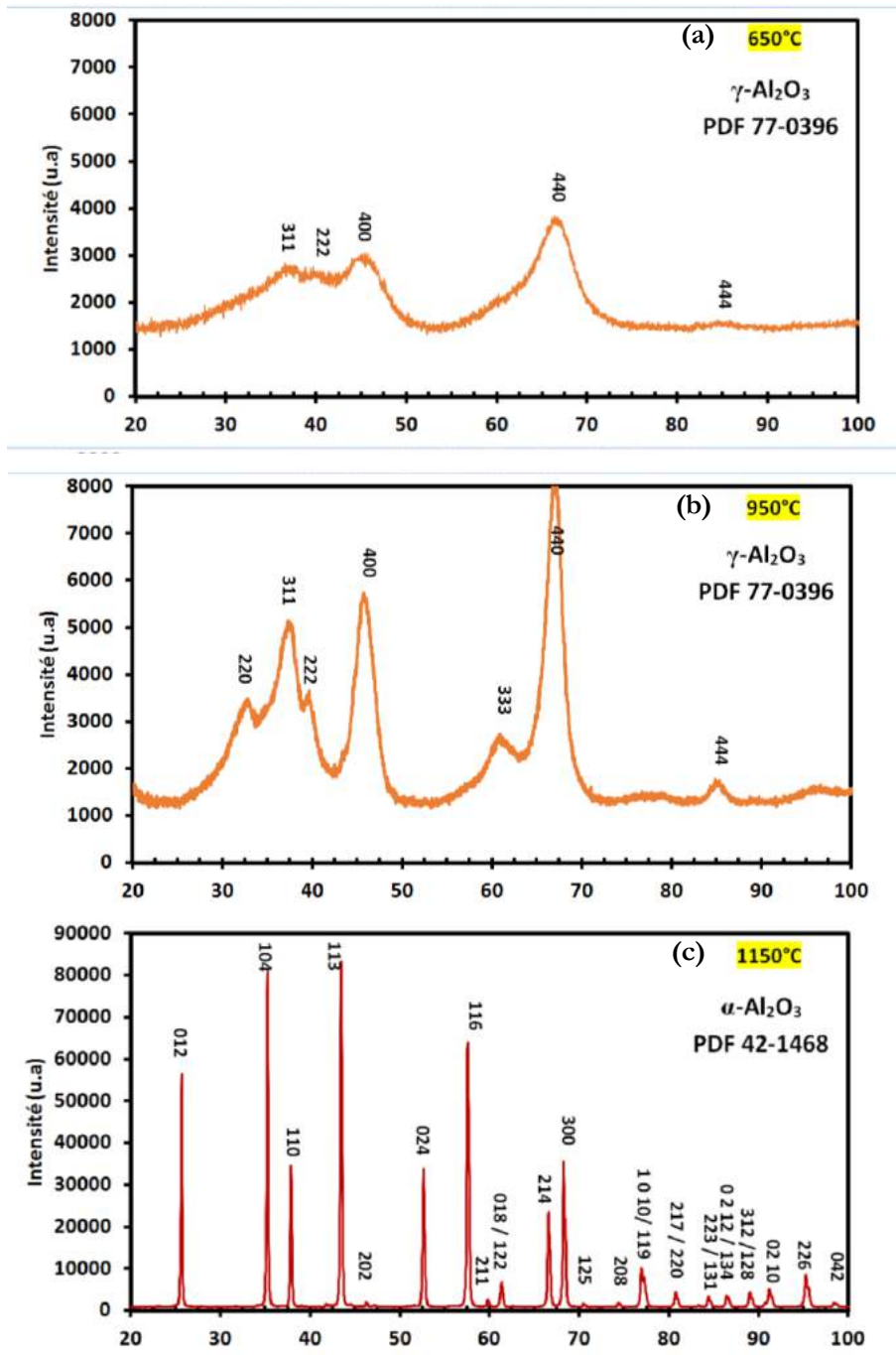


Figure 41 : Diffractogrammes expérimentaux RX d'une poudre d'alumine traitée à 650°C (phase cubique γ) (a), à 950°C (phase cubique γ) (b) ; à 1150°C (phase rhomboédrique α) (c)

Pour les températures de traitement thermique à 650°C et 950°C, seule la phase cubique γ est identifiable. Le pic ATD observé à 813°C ne peut ainsi qu'être lié à une transformation polymorphique réversible qui disparaît alors au refroidissement.

L'indexation des pics de diffraction de la poudre traitée à 1150°C montre l'unique présence de la phase hexagonale α . Le double pic observé en ATD à 1022°C et 1065°C est alors largement franchi. Le double pic exothermique à 1022°C et 1065°C conduit donc à la transformation définitive et non réversible en alumine hexagonale alpha.

Nous avons présenté sur la Figure 42 les diffractogrammes de rayons X des poudres xerogel après traitement thermique à des températures allant de 550°C à 1650°C (par pas de 100°C) et des temps de paliers de 1 heure (Figure 42-a), 6 heures (Figure 42-b), 24 heures (Figure 42-c).

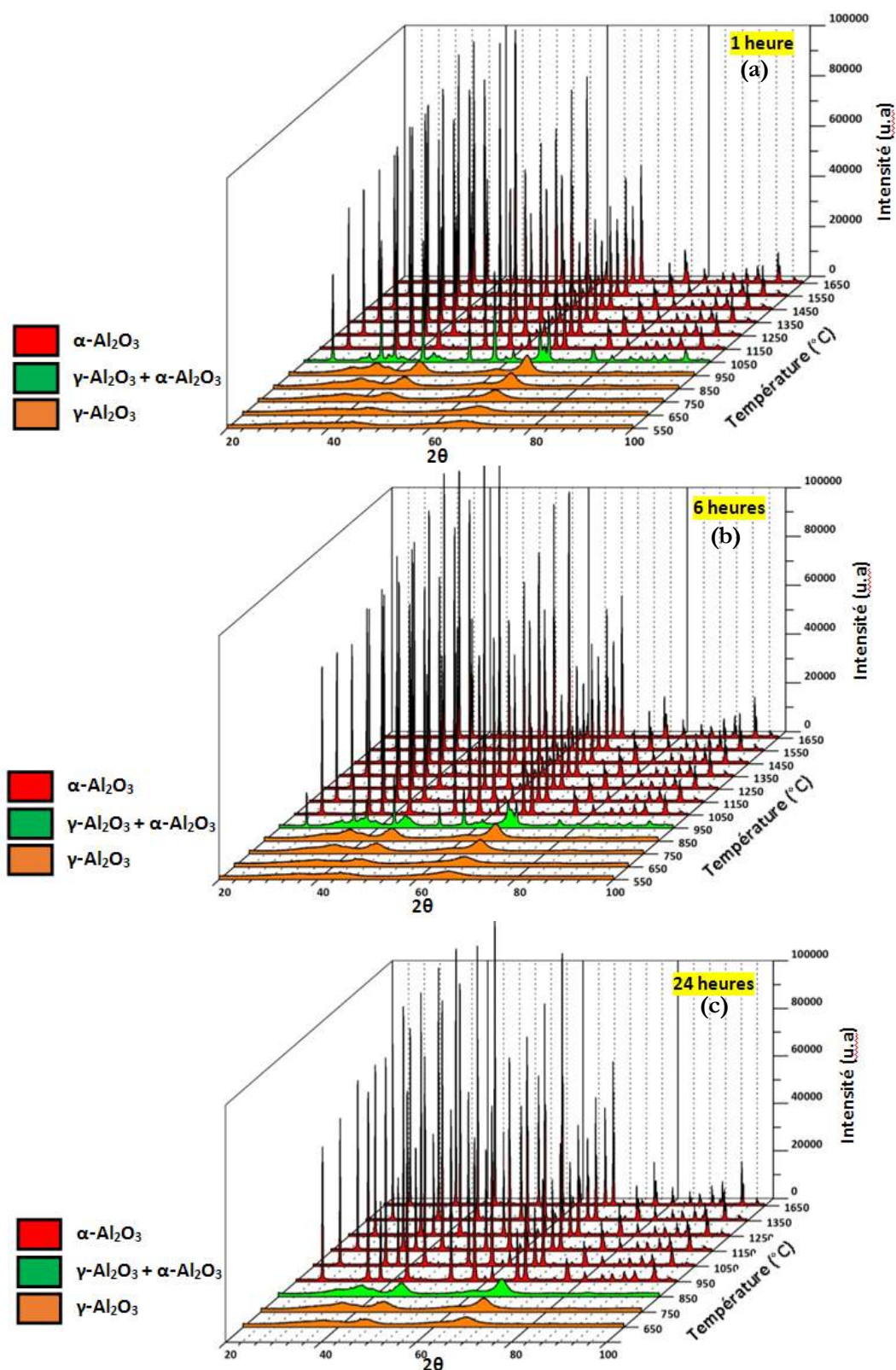


Figure 42 : Diffractogrammes du sol-gel d'alumine en fonction de la température de traitement thermique pour un temps de palier de 1 heure (a), 6 heures (b), et 24 heures (c)

Sur l'ensemble de ces figures, les courbes orange correspondent aux conditions où seule la phase cubique est présente. Les courbes rouges correspondent aux conditions où seule la phase hexagonale est détectée. Les courbes vertes correspondent aux conditions pour lesquelles des phases cubique gamma et hexagonale alpha sont observées.

La phase gamma cristallise lentement en fonction du couple (température ; temps) à partir d'alumine amorphe. En effet, aux basses températures (550°C et 650°C), seuls les pics les plus intenses des plans γ -(311) à 36,9°, γ -(400) à 45,5° et γ -(440) à 66,9° sont identifiables. Ces pics sont très larges laissant penser à une cristallisation en petits cristallites. L'importante ligne de base suppose une grande quantité de phase amorphe. Une augmentation de température provoque une augmentation de l'intensité des pics et l'apparition de nouveaux pics correspondant aux plans γ -(220) à 32,39° ; γ -(222) à 39,4° ; γ -(333) à 60,58° et γ -(444) à 84,45°. Une diminution de l'intensité de la ligne de base est également observable avec l'augmentation de température jusqu'à 750°C-950°C et varie avec le temps de palier ce qui démontre une augmentation du taux de cristallisation.

La transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ se fait progressivement pour des conditions de traitement thermique (température, temps de palier) étendues.

La Figure 43-a, la Figure 43-b et la Figure 43-c présentent les diffractogrammes correspondant à un mélange biphasique cristallisé d'alumines gamma et alpha observé pour les traitements thermiques à 850°C pendant 24 heures (Figure 43-a), 950°C pendant 6 heures (Figure 43-b) et 1050°C pendant 1 heure (Figure 43-c).

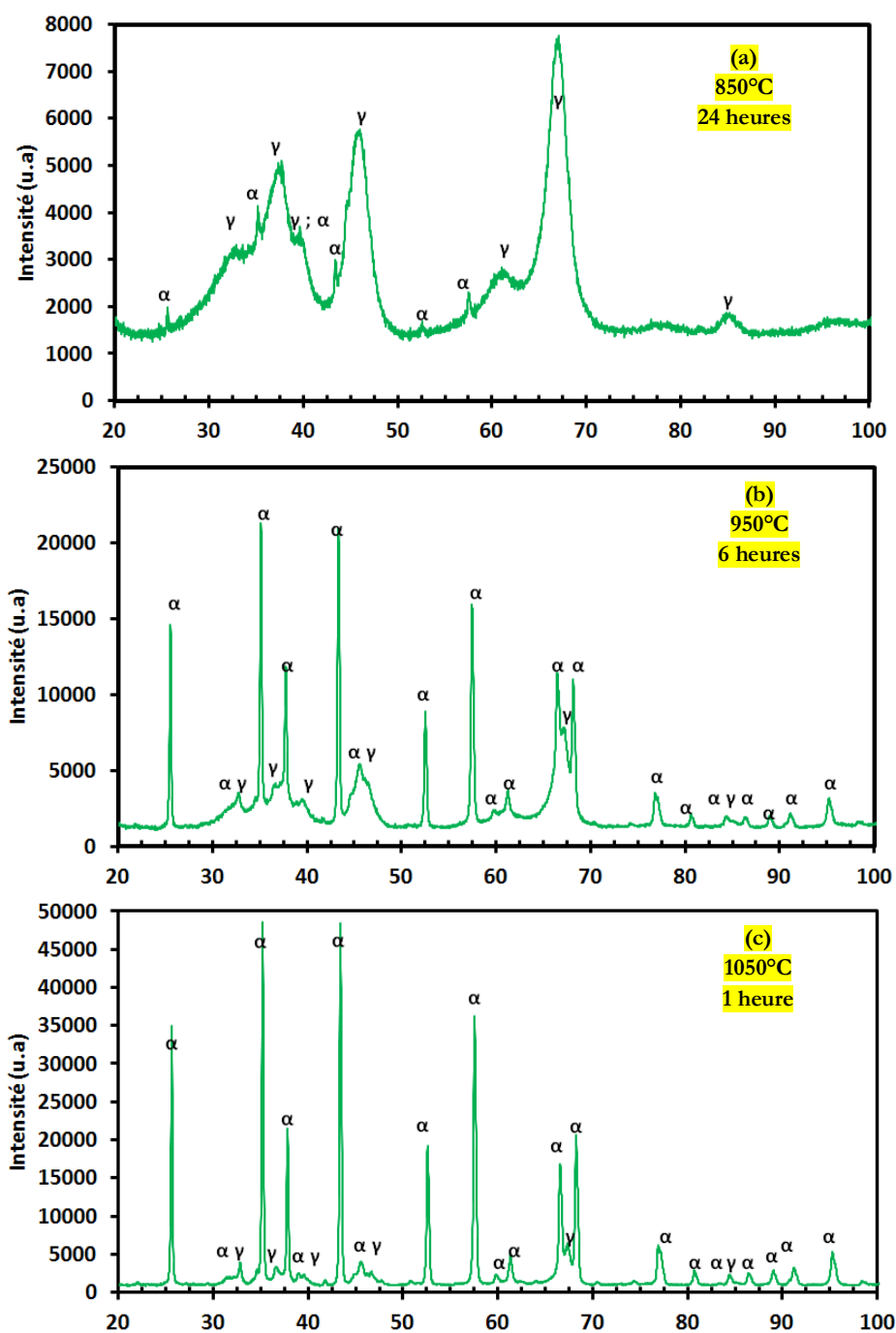


Figure 43 : Diffractogrammes RX d'une poudre sol-gel traitée à 850°C pendant 24 heures (a), 950°C pendant 6 heures (b), 1050°C pendant 1 heure (c)

Ces figures montrent en détails les diffractogrammes où les deux phases (γ et α) coexistent. Pour le palier de 24h à 850°C, seules les raies les plus intenses α -(012), α -(104), α -(110), α -(113), α -(024), α -(116), sont identifiées.

On n'observe logiquement pas de pics de diffraction des phases intermédiaires comme par exemple θ -Al₂O₃ ou δ -Al₂O₃ car ces phases sont métastables et disparaissent à la descente en température à la fin du traitement thermique. Les intensités observées sur le diffractogramme-X de l'alumine de transition gamma sont peu intenses, ou plus exactement le rapport signal/bruit est beaucoup plus faible, et les pics sont très évasés. Ces profils de raies sont l'indice que cette phase cubique est formée de nano-cristallites avec une forte présence de phase amorphe. La finesse et l'intensité importante des pics de la phase alpha montrent que cette phase se présente sous forme de cristallites plus grands que ceux de la phase gamma avec un taux de cristallinité important. Ces tendances sont observées quelles que soient les conditions de traitement thermique.

Le fond continu ne bouge pas significativement au cours de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. L'apparition de la phase α se fait ainsi par transformation de la phase γ déjà cristallisée. L'intensité des raies de la phase alpha augmente quand celle des raies de la phase gamma diminue.

Le tableau 12 résume le type de phase obtenu en fonction du traitement thermique :

	← 750°C	850°C	950°C	1050°C	1150°C→
1 heure	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
6 heures	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
24 heures	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃

Tableau 12 : Résumé des phases obtenues en fonction du traitement thermique

II.3.3. Quantification par DRX : Détermination de la teneur d'alumine amorphe et de ses polymorphes cristallins

II.3.3.1 - Conditions expérimentales

La méthodologie de calcul et l'incertitude concernant le dosage par étalon externe sont détaillées en « Annexe ».

Les raies de diffraction ont été ajustées à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt grâce au logiciel MDI JADE 6 en tenant compte du doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ du cuivre avec un ratio d'intensité de 0,5. Cet affinement permet de déterminer l'intensité intégrale pour les différents pics de diffraction de chaque constituant nécessaire au dosage.

Les poudres standard utilisées pour le dosage des phases en présence sont :

- Pour l'alumine de phase cubique γ : une poudre de boémite (Condéa Dispersal) traitée thermiquement à 750°C pendant 6 heures avec une rampe de montée et descente de 2°C.min⁻¹. L'hypothèse faite est alors que toute la matière restante après traitement thermique est totalement cristallisée en phase gamma.

- Pour l'alumine de phase hexagonale α : le sol-gel étudié (étant pur et uniquement constitué d'alumine après calcination) traité à 1650°C pendant 24 heures

II.3.3.2 - Résultats

La Figure 44 présente la quantité de phases amorphes et cristallines (gamma et alpha) de l'alumine en fonction de la température et du temps de palier du traitement thermique. La méthode de calcul des quantités des différentes phases dosées par étalon externe est expliquée en «Annexe». Les courbes bleues, vertes et rouges correspondent respectivement à des temps de palier de 1 heure, 6 heures et 24 heures.

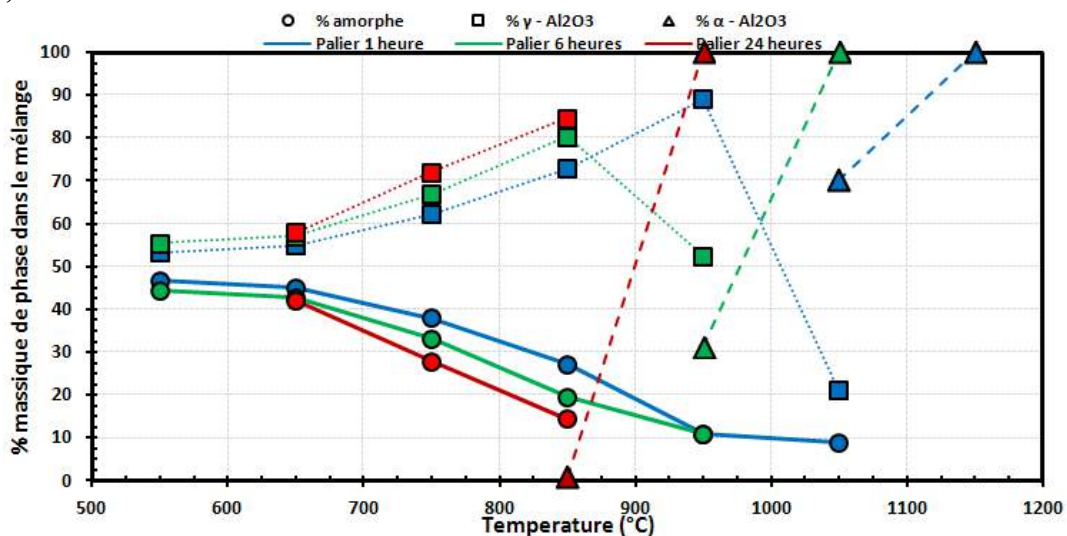


Figure 44 : Evolution de la teneur en amorphe, phase γ et phase α de la poudre sol-gel pour différents traitements thermiques

Cette figure montre que pour des températures de calcination de 550°C et 650°C, quel que soit le temps de palier, l'alumine se présente sous forme d'un mélange entre une phase amorphe d'environ 45% et une phase cristallisée γ -Al₂O₃.

Il faut atteindre la température de 650°C, et ce pour tous les temps de palier étudiés, pour observer une diminution significative de la quantité de phase amorphe et parallèlement une augmentation de la quantité d'alumine gamma. Dès 750°C la quantité de phase cristalline (gamma) dépasse 62% pour 1 heure de palier, 66% pour 6 heures de palier et 72% pour 24 heures de palier.

Les premiers pics caractéristiques de la phase alpha sont discernables dès 850°C pour un temps de palier de 24 heures (Figure 43-a). Les pics de diffraction de la phase alpha pour une température de 850°C et un temps de palier 24 heures sont trop petits pour permettre la quantification.

La quantité de phase alpha est de l'ordre de 30 % pour 950°C-6h et 70 % pour 1050°C-1h. Dès que la phase alpha est discernable, la quantité de phase amorphe se situe en dessous de 15%.

La cristallisation de l'alumine en phase α est de 100 % à 950°C après 24 heures, à 1050°C après 6 heures et à 1150°C après 1 heure. Des températures de traitement thermique plus élevées ne changent pas cet état.

II.3.4. Discussion

Dans ce paragraphe, nous avons étudié les mécanismes entrant en jeu lors du traitement thermique du sol-gel d'alumine en milieu alcoolique.

L'analyse ATD/ATG a montré que le sol-gel d'alumine doit être traité au minimum à 600°C afin de minéraliser entièrement le xerogel. Cette température élevée est principalement causée par la lente dégradation de l'acétylacétone.

A 550°C, même si toutes les matières organiques ne sont pas encore complètement décomposées, l'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence importante de phase amorphe (environ 45% massique). La durée de traitement thermique à 500°C et 650°C a peu d'influence sur la quantité de la phase cristallisée (γ) et sur la quantité de phase amorphe qui reste toujours significative (43%).

La cristallisation de la phase amorphe en gamma n'est significative qu'au-delà de 650°C. Au-delà de ces températures, la quantité de γ -Al₂O₃ croît au détriment de la phase amorphe. En dessous de cette température, la présence de gamma est probablement la conséquence de deux phénomènes. Soit un réarrangement local du réseau lors de la combustion des produits organiques visibles sur la courbe ATG par une perte de masse significative, soit une densité locale plus élevée au sein du sol polymérique lors de son élaboration favorisant l'apparition de cette phase gamma. Pour information, la transformation de la boémite vers gamma s'effectue par déshydratation à des températures de 350°C-400°C. Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, cette phase amorphe est composée d'unités AlO₄ et AlO₅. Lors de la cristallisation, les unités AlO₅ disparaissent au profit de la phase γ composée d'unités tétraédriques AlO₄ et octaédrique AlO₆. C'est probablement le taux d'unités AlO₄ présent initialement lors de l'élaboration qui permet la présence importante de gamma et sa stabilité tant que tous les organiques ne sont pas décomposés.

Les phénomènes exothermiques observés en ATD au-delà de 600°C sont attribués aux transitions cristallines de l'alumine. Le pic observé en ATD à 813°C correspond à une transition métastable car aucune autre phase cristalline que gamma ou alpha n'est observée à température ambiante. Le double pic ATD à 1022°C et 1065°C est attribuable aux mécanismes de germination et croissance cristalline de la phase alpha. Le premier pic à 1022°C peut être également attribué à un changement de phase de type (γ ou δ) \rightarrow θ . La phase alpha est, quant à elle, composée uniquement d'unités AlO₆.

Le taux de cristallinité de la phase gamma est dépendant de la cinétique du traitement thermique. Cette cristallisation est d'autant plus importante que la température est élevée et que le temps de traitement thermique est long. Ce résultat montre que la cristallisation se fait par diffusion lente à longue échelle des atomes dans la phase amorphe.

La phase alpha est également dépendante de cette cinétique mais cristallise très vite une fois formée. De plus, La phase alpha apparaît alors que tout l'amorphe n'est pas cristallisé en gamma et de même la phase amorphe reste présente tant que toute l'alumine ne s'est pas transformée en alpha.

Ce résultat laisse présager que la formation de la phase alpha se fait au détriment d'une phase amorphe/gamma et cristallise rapidement une fois le germe d'alpha formé. La température accélère les mécanismes de diffusion et donc la cristallisation de l'alumine alpha. En effet, la phase alpha est détectable dès 850°C pour 24 heures de palier mais sa quantité est très faible et n'est pas calculable. Pour des temps de palier plus court, cette phase n'apparaît qu'à 950°C pour un palier de 6 heures et à 1050°C pour un palier de 1 heure. Pour des traitements thermiques plus sévères, seule la phase alpha est présente avec un taux de cristallisation de 100 %. Nous avons ainsi pu définir des couples (température, temps de traitement thermique) nous permettant d'obtenir un matériau 100 % cristallin en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

II.4. Evolution structurale des gels d'alumine en fonction des conditions de traitement thermique

Nous présentons la taille des domaines cohérents de diffraction et micro-distorsions des cristallites d'après l'analyse DRX. Les évolutions observées sont corrélées à des observations en microscopie électronique en transmission (MET) et des mesures par pycnométrie hélium.

II.4.1. Etude de la taille des domaines cohérents et des micro-distorsions par DRX

II.4.1.1 - Conditions expérimentales

Les calculs des tailles des domaines cohérents et des micro-distorsions sont obtenus à l'aide la méthode d'*Halder-Wagner-Langford* décrite en « Annexe ».

Les raies de diffraction ont été ajustées à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt grâce au logiciel MDI JADE 6 en tenant compte du doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ du cuivre avec un ratio d'intensité de 0,5. Cette fonction permet de déterminer les largeurs intégrales des différents pics de diffraction.

La fonction instrumentale est obtenue en passant un standard en silicium pur qui ne présente pas de contraintes résiduelles et dont les domaines cohérents sont très grands (supérieurs au micron).

II.4.1.2 - Résultats

La Figure 45 présente l'évolution de la taille moyenne des domaines cohérents et les valeurs de micro-distorsion, notées « ϵ », en fonction des températures-paliers de traitement thermique.

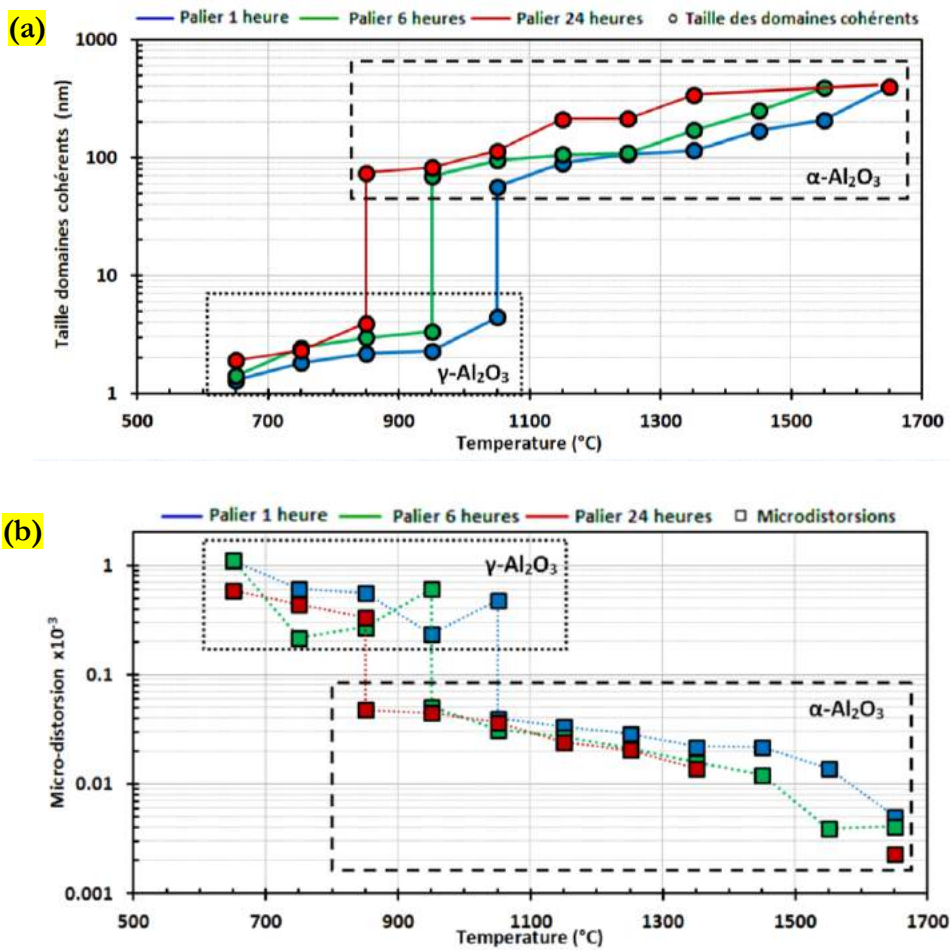


Figure 45 : Evolution de la taille des domaines cohérents (a) et des micro-distorsions associées (b) de la poudre sol-gel pour différents traitements thermiques

Les micro-distorsions « ϵ » du réseau sont caractéristiques de la dispersion d'une distance inter-réticulaire autour de la valeur moyenne. Elles peuvent résulter de dispersions d'état de contraintes résiduelles mais également d'une variation locale de la stœchiométrie induisant une déformation du cristal.

Quelles que soient les conditions de traitements thermiques, la taille des domaines cohérents pour la phase gamma est faible (de l'ordre de 1 à 5 nm) et augmente très légèrement avec les conditions de traitement thermique. Les micro-distorsions sont importantes ($\epsilon > 0,2$) et sont assez stables. Aux conditions de traitement conduisant à la coexistence des deux phases cristallines γ et α (850°C/24heures, 950°C/6heures, 1050°C/1heure), la taille des domaines cohérents de γ -Al₂O₃ est à son maximum (4-5 nm). La phase alpha présente une taille de cristallite minimale variant de 56 à 74 nm selon les conditions.

Pour des conditions plus sévères de traitement thermique, seule la phase alpha est présente, et l'augmentation de la température ou du temps de palier provoque une augmentation très significative de la taille de cristallites. La taille des domaines, pour une heure de palier par exemple, peut évoluer de 56 nm à 1050°C à 107 nm à 1250°C puis à 169 nm pour 1450°C et jusqu'à 399 nm à 1650°C. Quant aux micro-distorsions, elles sont presque inexistantes dans la phase α -Al₂O₃ ($\epsilon \approx 0,05$) dès l'apparition de α -Al₂O₃. Elles deviennent négligeables pour des conditions de traitements plus élevées ($\epsilon < 0,005$).

La phase gamma atteint très vite une taille critique lors du traitement thermique (environ 5nm). Le taux de cristallinité augmente avec la sévérité du traitement thermique mais cette phase conserve les mêmes tailles de cristallites. Cette cristallisation est alors attribuée à l'augmentation du nombre de cristallites gamma plutôt qu'à la croissance cristalline avant l'apparition des premiers clusters d'alpha. Les fortes micro-distorsions montrent que le réseau est très mal ordonné ce qui rend difficile la cristallisation de gamma.

Dès son apparition, la phase alpha est bien cristallisée (très grande taille de cristallite et taux de cristallinité élevé). L'apparition des germes alpha doit se faire par passage d'une barrière énergétique et atteindre une taille critique suffisante pour faire cristalliser alpha. En effet, les dosages montrent que plus la température diminue, plus il faut de temps à la phase alpha pour germer et cristalliser.

En-dessous d'une taille critique, le germe se redissout et la phase alpha ne peut exister au refroidissement. Par contre lorsque la phase est stable, la taille des germes est gouvernée par des phénomènes cinétiques rapides. La taille importante des cristallites de l'alumine alpha (56-75nm) en coexistence avec la phase gamma de faible taille (5nm) montre que la phase alpha se fait par réarrangement des particules alumine gamma/amorphe ce qui est en accord avec la bibliographie. Ce phénomène est montré également par la forte diminution des microdistorsions avec la cristallisation en alpha.

II.4.2. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET) et diffraction électronique des poudres xerogel

La microscopie électronique en transmission (MET) couplée à la diffraction d'électrons a pour but de confirmer l'étude faite par DRX et d'en retirer des informations supplémentaires quant à la compréhension des mécanismes de transformation de la phase gamma en alpha. Dans cet optique, 3 poudres sont étudiées. La première est une poudre xerogel traitée à 750°C pendant 6 heures montrant uniquement la phase gamma (selon la DRX) noyée dans une phase amorphe. La seconde est une poudre xerogel traitée à 950°C pendant 6 heures pour laquelle un mélange de phase cristalline alpha et gamma est observée par DRX. La dernière poudre étudiée est une poudre xerogel traitée à 1050°C pendant 6 heures où seule la phase alpha est identifiée.

II.4.2.1 - Conditions expérimentales

L'étude des grains élémentaires de poudres fines nécessite un microscope électronique en transmission. Les poudres xerogel après traitement thermique ainsi que les poudres d'alumine CT3000SG et de h-BN enrobé par le sol d'alumine ont été analysées au Laboratoire Unité Matériaux et Transformations (UMET) de l'Université de Lille I.

L'appareil utilisé est le microscope PHILIPS CM30 (Figure 46) fonctionnant sous 300kV, équipé d'un détecteur Si-Li, d'un émetteur à pointe en LaB₆, d'une sonde de microanalyse EDS NORAN et permettant des résolutions au-delà de 3 nm. Tous les échantillons ont été préparés et analysés avec la collaboration du *Docteur Franck BECLIN*. Les poudres xerogels sont déposées sur une plaque carbonée pour l'analyse. Les images sont obtenues en champ clair.



Figure 46 : MET PHILIPS CM30

II.4.2.2 - Résultats

a. Etude d'une poudre xerogel de phase cristalline gamma

La Figure 47 présente des clichés MET et de diffraction électronique d'une poudre xerogel traitée à 750°C pendant 6 heures.

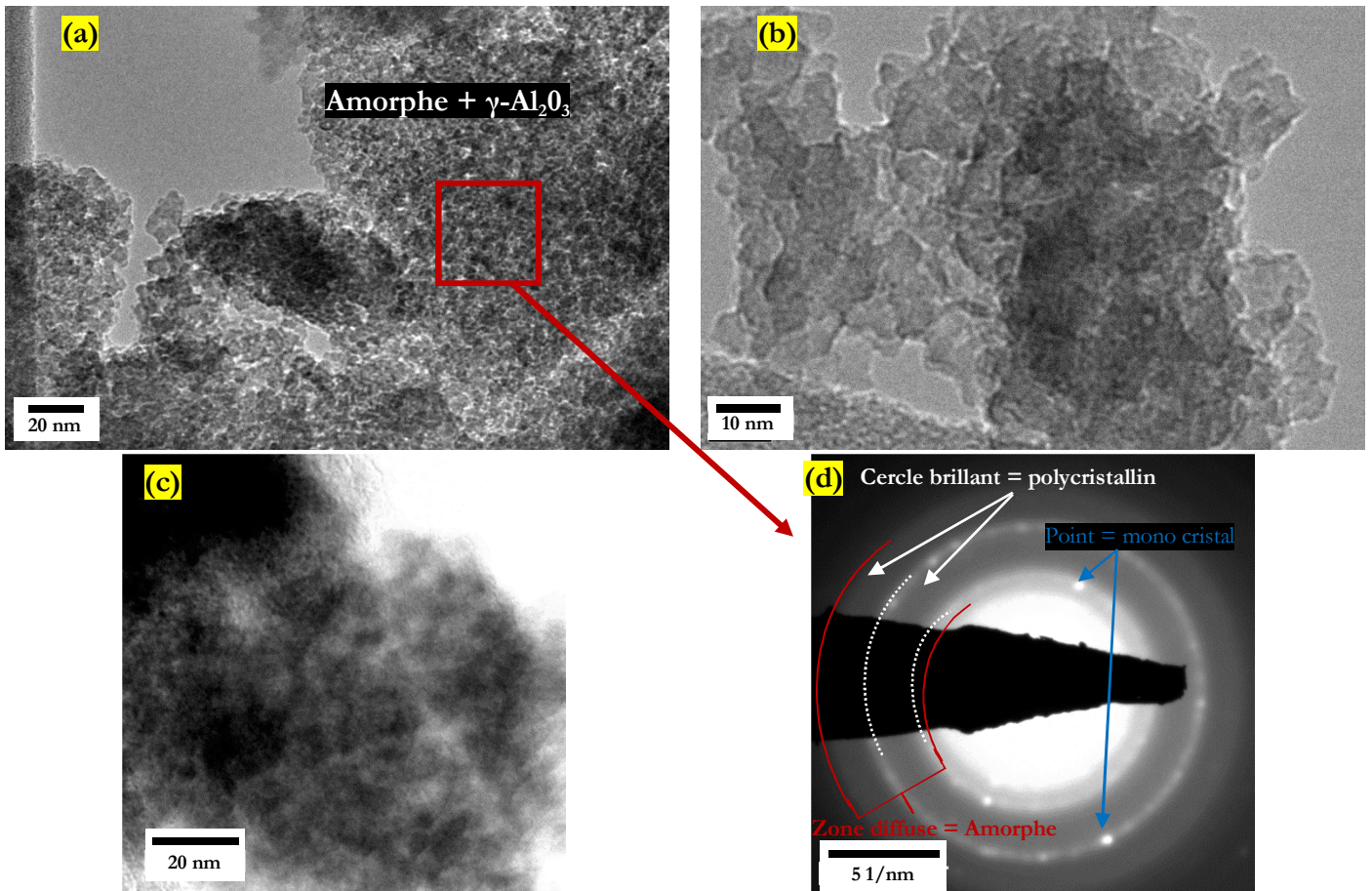


Figure 47 : Clichés MET (a,b,c) en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 750°C pendant 6 heures et son cliché de diffraction électronique correspondant (d)

Les Figure 47-(a, b, c) montrent que la poudre traitée à 750°C pendant 6 heures est constituée de particules nanométriques ne dépassant pas les 5-10nm. Ces particules sont visibles par des taches sombres (zone de plus forte densité) sur les clichés MET. En DRX, nous avons identifié des cristaux de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec des tailles de cristallites entre 1,8 et 2,4 nm, légèrement inférieures à la taille des grains estimée par MET.

La diffraction électronique de cette poudre montre des halos diffus mais également des cercles concentriques brillants. Ces halos diffus correspondent à la phase amorphe de l'alumine ; quant aux cercles concentriques, ils correspondent à une phase polycristalline. Peu de grains ont été sélectionnés pour ce cliché de diffraction électronique ce qui explique que les cercles ne sont pas continus et qu'il n'apparaît que quelques taches de diffraction.

b. Etude d'une poudre xerogel de phases cristalline gamma et alpha.

La Figure 48 présente des clichés MET et de diffraction électronique d'une poudre xerogel traitée à 950°C pendant 6h.

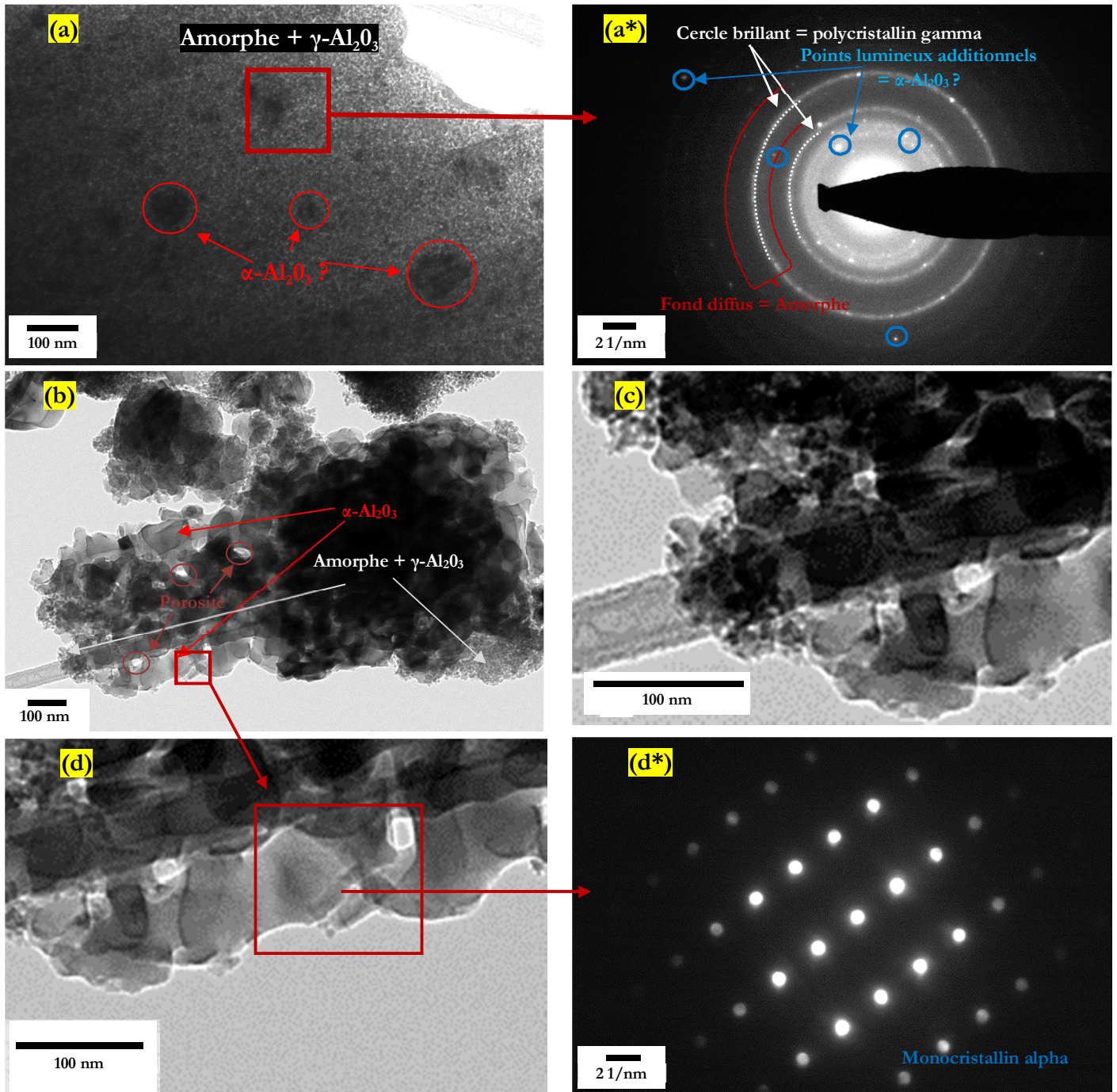


Figure 48 : Clichés MET (a,b,c,d) en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 950°C pendant 6 heures et clichés de diffraction électronique correspondant (a* d*)

Dans cette poudre, plusieurs zones peuvent être identifiées. Sur la Figure 48-a, de nombreuses particules nanométriques similaires à celles observées lors d'un traitement à 750°C (inférieures à 10 nm, Figure 47) sont visibles.

La diffraction d'électrons (Figure 48-a*) présente des halos diffus et des cercles concentriques brillants identiques à la poudre traitée à 750°C, ce qui prouve encore la présence de phase gamma et d'amorphe. Cependant sur le cliché de la Figure 48-a, on observe des zones plus sombres donc plus denses et plus grosses (en moyenne entre 18 et 80 nm) qui pourraient correspondre à une

phase cristallisée de plus haute densité. Cette phase serait probablement la phase alpha (détectée par DRX). Dans ces amas, on observe la présence de particules nanométriques de taille de l'ordre 5-10 nm (Figure 48-b) à côté de larges particules denses dont la taille est de l'ordre de la centaine de nanomètres. La croissance de ces larges particules semble se faire au détriment des plus petites laissant derrière elles des porosités visibles regroupées en zones claires de quelques dizaines de nanomètres au sein de zones plus sombres. Le cliché de diffraction (Figure 48-d*) montre que ces larges particules sont des monocristaux d'alumine alpha. Ces dernières se réunissent pour former de grosses particules micrométriques nanoporeuses. Les petits grains résiduels seraient donc des grains de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La diffraction X semble corroborer les observations faites au MET. La phase alpha est présente avec des tailles de cristallites de l'ordre de 70-90 nm (Figure 45) noyée dans un mélange de phase amorphe et de phase gamma (Figure 44). La taille des cristallites de gamma est de l'ordre de 1 à 5 nm (Figure 45).

La Figure 49-a présente un mélange triphasique de particules nanométriques de phase amorphe et gamma, ainsi qu'une phase alpha plus grosse qui croît au détriment de gamma. La croissance vermiculaire de ces grains de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est clairement mise en évidence (Figure 49-b).

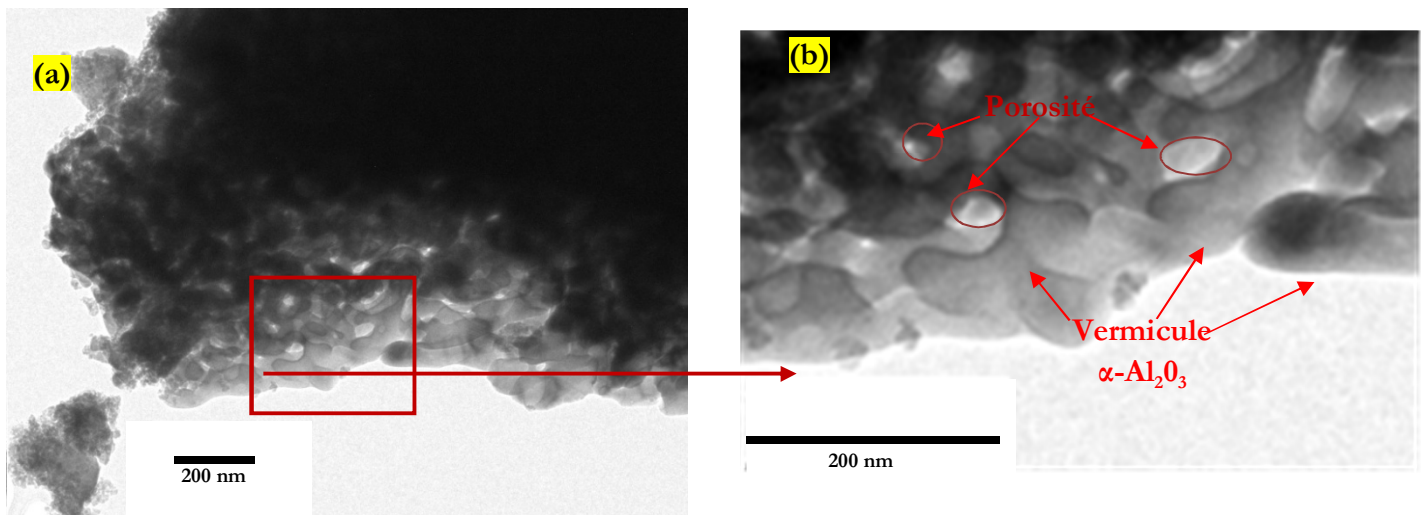


Figure 49 : Cliché MET en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 950°C pendant 6 heures (a). Zoom montrant la porosité créée par la croissance d'alpha en vermicules (b)

c. Etude d'une poudre xerogel de phase cristalline alpha

La Figure 50 présente des clichés MET et de diffraction électronique d'une poudre xerogel traitée à 1050°C pendant 6h.

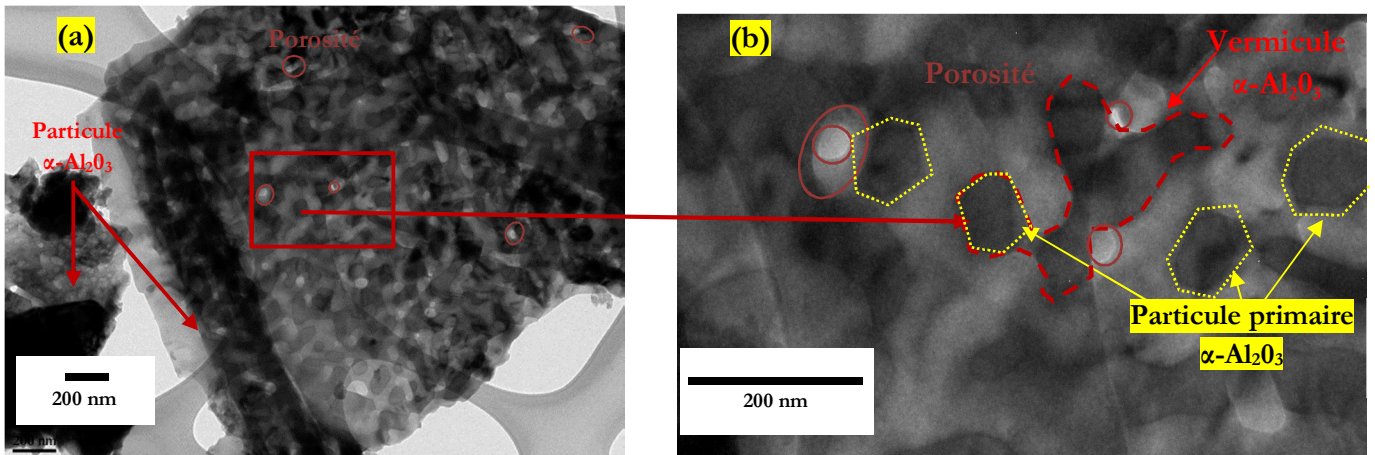


Figure 50 : Cliché MET en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 1050°C pendant 6 heures (a). Zoom montrant la porosité créée par la croissance d'alpha en vermicules (b)

La Figure 50-a montre que toute la poudre traitée à 1050°C est constituée de particules micrométriques nanoporeuses formées par l'assemblage de nano-vermicules d'alumine alpha (Figure 50-b). On observe des grains de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seuls de taille 50-90 nm la taille de cristallites en DRX est d'environ 60 nm et à certains endroits des vermicules beaucoup plus grands (environ 200 nm) résultant probablement d'un frittage entre deux particules $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure 50-b).

La Figure 51 représente le cliché de diffraction électronique obtenu pour cette poudre xerogel traitée à 1050°C.

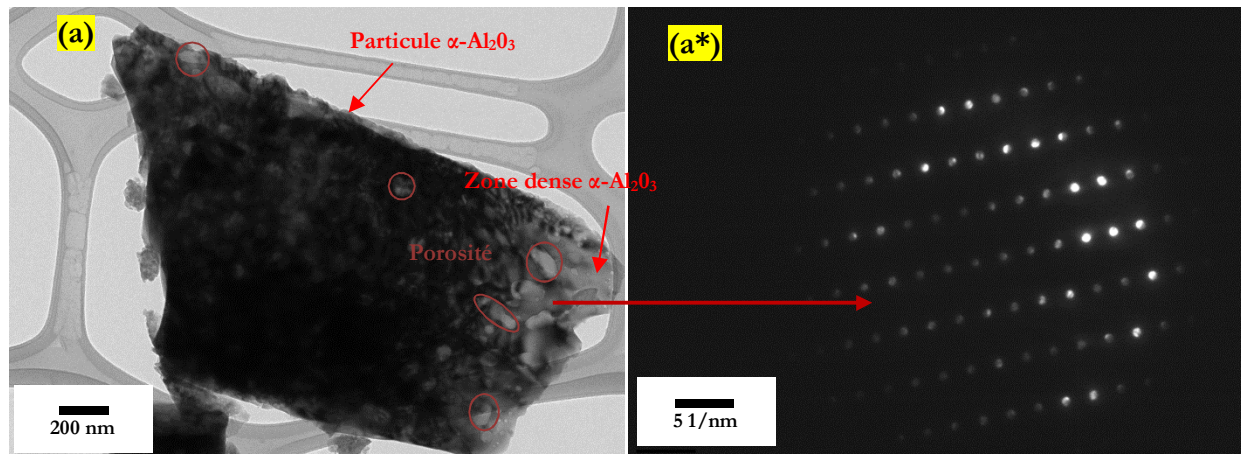


Figure 51 : Clichés MET en champ clair d'une poudre xerogel traitée à 1050°C pendant 6 heures (a) et cliché de diffraction électronique correspondant (a*)

Les clichés de diffraction électronique prouvent la présence unique de l'alumine alpha monocristalline en large grain. Ainsi, ce traitement thermique (1050°C pendant 6 heures) conduit à l'obtention de poudre micrométrique d'alumine alpha bien cristallisée et nanoporeuse.

La Figure 52 est réalisée en champ clair (les images sont obtenues en faisceau direct) sur une particule micrométrique $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (traitement à 1050°C, 6heures).

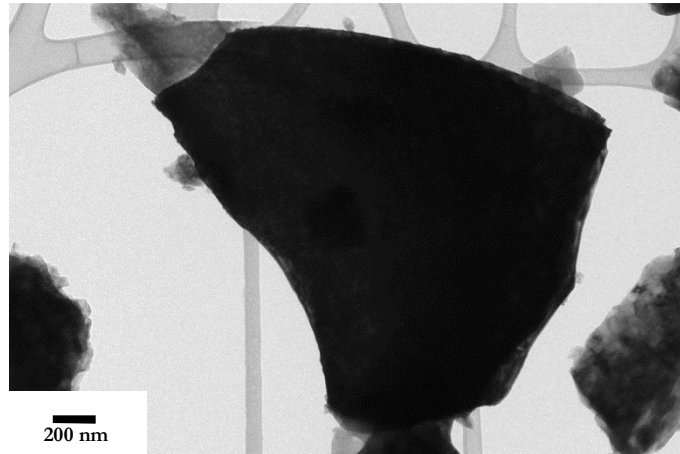


Figure 52 : Image MET montrant l'orientation cristallographique d'un agrégat micrométrique nano-poreux d'alumine alpha

L'ensemble de la zone est noire ce qui sous-entend que dans cet amas (probablement formé de vermicules) toute la particule diffracte et les amas sont donc orientés dans la même direction. De plus, il a été montré que la phase alpha plus grosse (50-100 nm) croît sous forme de structure vermiculaire au détriment de gamma nanométrique (2-5 nm). Le développement de cette structure vermiculaire et la consolidation des vermicules entre eux conduisent à l'obtention d'agrégats micrométriques nanoporeux.

II.4.3. Etude par pycnométrie hélium de la densification de l'alumine polymorphique

II.4.3.1 - Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un pycnomètre hélium Ultrapycomètre 1000 Quantachrome.

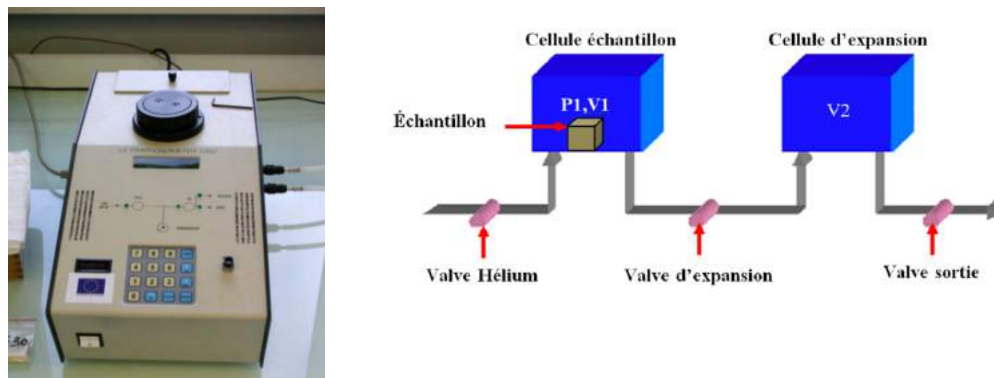


Figure 53 : Ultrapycomètre 1000 Quantachrome et son schéma de fonctionnement

Le pycnomètre à hélium est constitué de deux cellules reliées par une valve (cellule échantillon et cellule d'expansion). Les volumes de l'échantillon, de la cellule échantillon et de la cellule d'expansion sont notés respectivement $V_{\text{échantillon}}$, $V_{\text{c,ech}}$ et V_{exp} . Initialement, la valve est fermée et les deux cellules sont à pression atmosphérique P_{atm} et à température ambiante T_{amb} .

De l'hélium est injecté dans la cellule échantillon à une pression P_1 connue.

L'hélium suit la loi de Mariotte des gaz parfaits telle que :

$$P_1 (V_{\text{c,ech}} - V_{\text{échantillon}}) = n_{\text{c,ech}} R_m T_{\text{amb}} \quad (\text{Eq. 39})$$

Où $n_{\text{c,ech}}$ est le nombre de moles d'hélium dans la cellule échantillon ; R_m la constante des gaz parfaits, T la température absolue en Kelvin

Dans la cellule d'expansion, l'équation des gaz parfaits s'écrit :

$$P_{\text{atm}} V_{\text{exp}} = n_{\text{exp}} R_m T_{\text{amb}} \quad (\text{Eq. 40})$$

Où n_{exp} est le nombre de moles de gaz dans la cellule d'expansion

Lorsque la valve est ouverte, la pression diminue jusqu'à une valeur P_2 et l'équation des gaz parfaits s'écrit alors :

$$P_2 (V_{\text{c,ech}} + V_{\text{exp}} - V_{\text{échantillon}}) = n_{\text{c,ech}} R T_{\text{amb}} + n_{\text{exp}} R_m T_{\text{amb}} = P_1 (V_{\text{c,ech}} - V_{\text{échantillon}}) + \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{exp}}}{P_2} \quad (\text{Eq. 41})$$

Et donc :

$$V_{\text{échantillon}} = V_{\text{c,ech}} - \frac{V_{\text{exp}} (P_{\text{atm}} - P_2)}{(P_2 - P_1)} \quad (\text{Eq. 42})$$

Les volumes $V_{\text{c,ech}}$ et V_{exp} sont obtenus lors de la calibration à l'aide d'une sphère de volume connu. La méthode utilise de l'hélium en raison de son faible rayon atomique qui lui permet de pénétrer jusqu'à l'intérieur des cavités mesoporeuses (2-50nm). Le volume $V_{\text{échantillon}}$ correspond, quant à lui, au volume réel (volume de matière + porosités fermées) occupé par l'échantillon. Connaissant sa masse, la densité réelle de l'échantillon, qu'il soit massif ou pulvérulent, peut en être déduite.

Les échantillons ont été préalablement séchés à 200°C pendant 2 heures puis refroidis sous dessiccateur. Chaque échantillon est dégazé manuellement dans la cellule de mesure par passage d'hélium sous flux 2 minutes puis 10 pulsations automatiques de dégazage précèdent la série de mesure. Chaque essai est une moyenne obtenue sur 20 mesures.

II.4.3.2 - Résultats

La Figure 54 montre la variation de la masse volumique obtenue par pycnométrie He du sol-gel d'alumine pour différents traitements thermiques en tenant compte de l'identification des phases

amorphes et cristallisées. Les valeurs des densités notées $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont les densités théoriques des phases respectives. La densité de l'amorphe représente une gamme de valeur ($d=2,8\text{-}3,3$) issue de la littérature (cf Chapitre I - Bibliographie).

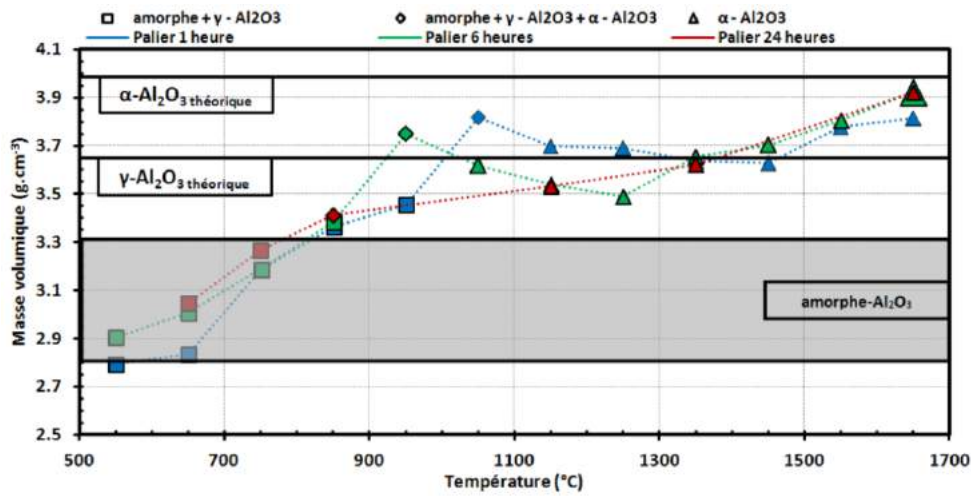


Figure 54 : Evolution de la masse volumique de la matrice sol-gel en fonction de la température de traitement thermique et en fonction du temps de palier.

Cette Figure 54 montre que la masse volumique de la poudre xerogel est fortement influencée par l'augmentation de la température de traitement thermique. Jusqu'à 1050°C, la densité du xerogel, sans présence de la phase α , reste inférieure à la densité théorique de la phase gamma ($d=3,65$). Ce résultat est en accord avec la diffraction X et le MET car l'étude a montré qu'en dessous de cette température une phase gamma noyée dans une matrice amorphe existe. Cette phase amorphe ne disparaît pas tant que tout le matériau n'est pas cristallisé en phase alpha.

En revanche, la durée de palier ne semble avoir un impact que dans l'intervalle de température 950-1250°C lorsque soit les 3 phases sont présentes c'est-à-dire amorphe/ γ / α ou soit lorsque seule la phase α vermiculaire est présente avant sa densification.

Pour les temps de palier de 1 heure et 6 heures, la densité augmente et atteint un maximum à 3,82 pour un traitement thermique de 1050°C pendant 1 heure et 3,75 pour un traitement thermique de 950°C pendant 6 heures. Au-delà de ces conditions de traitement thermique, l'étude en diffraction des rayons X montre que seule la phase alpha est présente. Cette augmentation de densité correspond à une contraction volumique par transformation allotropique de la variété gamma en alpha. Cependant, les densités mesurées sont beaucoup plus faibles que la valeur théorique de l'alumine alpha ($d=3,989$). En augmentant davantage la température, la densité diminue ensuite jusqu'à un minimum d'une valeur de 3,63 pour (1450°C, 1 heure) et de 3,49 pour (1250°C, 6 heures).

Deux explications sont alors envisagées: soit il reste une faible quantité d'amorphe non détectable par DRX, soit les cristallites de phase alpha sont rassemblées en particules poreuses. Les images MET et la diffraction d'électron valident la deuxième hypothèse.

Au-delà d'un traitement thermique de 1450°C pendant 1 heure et de 1250°C pendant 6 heures, la densité augmente à nouveau jusqu'à la température maximum étudiée (1650°C). La densité atteint une valeur maximale à 1650°C de 3,81 pour 1 heure de palier et de 3,92 pour 6 heures et 24 heures de palier.

La Figure 55 représente la densité relative des poudres lorsque seule la phase alpha est observée. Cette densité relative est le rapport entre la densité mesurée et celle théorique de l'alumine alpha.

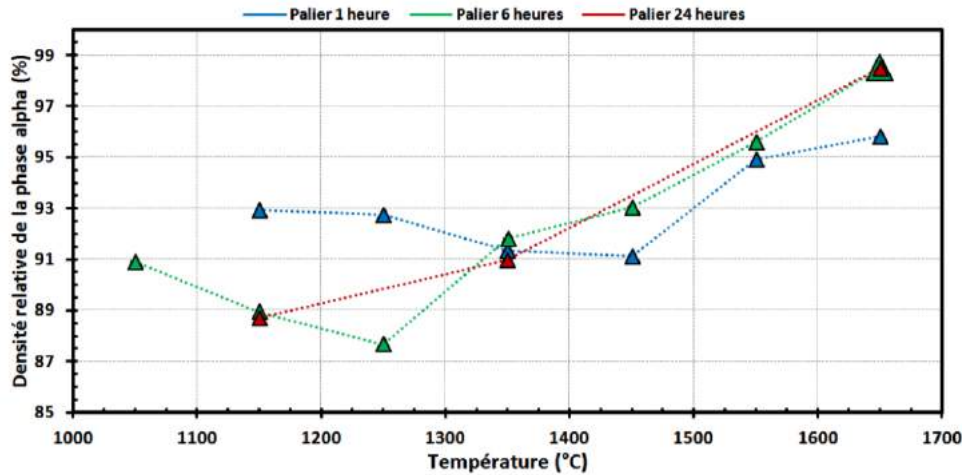


Figure 55 : Variation de la densité relative de la phase alpha en fonction du traitement thermique.

Quelle que soit la température de traitement thermique, la poudre présente des densités bien inférieures à la densité théorique de l'alumine.

Pour 6 heures de palier, à la première température étudiée où seule la phase alpha est présente (1050°C), la densité relative de la poudre est de 91%. Cette densité décroît jusqu'à un minimum de 87,7% à 1250°C puis enfin augmente rapidement à 98,5% de la densité théorique pour un traitement thermique à 1650°C. Ce phénomène est présent mais décalé pour un temps de palier de 1 heure où une densité de 93% est observée à (1150°C; 1 heure) pour décroître à un minimum de 91% à (1450°C; 1 heure) et enfin augmenter à 96% pour (1650°C; 1 heure).

L'augmentation du temps de palier a tendance à renforcer cette évolution. En effet, la perte de densité de la poudre d'alumine est d'autant plus marquée pour 6 heures de palier que pour une heure. Pour 24 heures, le nombre d'essais n'est pas suffisant pour observer la perte de densité.

Cette perte de densité est la conséquence de la croissance en vermicules de l'alumine alpha une fois formée. La microscopie électronique a montré que cette croissance vermiculaire conduit à l'obtention d'agrégats micrométriques d'alumine nano-poreuse. Un traitement thermique dans des conditions plus sévères conduit à une élimination de la porosité ce qui se traduit sur la Figure 55 par une augmentation de la densité relative.

Même pour des traitements très longs et à température élevée (24h, 1650°C), la densité relative n'est que de 98,5%. Il est très probable que des nanoporosités difficiles à éliminer perdurent dans la structure vermiculaire de l'alumine alpha.

II.4.4. Résumé

Dans cette partie, la diffraction des rayons X est utilisée pour calculer la taille des cristallites et les micro-distortions du cristal selon la méthode *Halder Wagner*. Les phases cristallines gamma et alpha présentent des comportements différents.

La phase gamma présente des tailles de cristallites très faibles (1-5nm) avec beaucoup de microdistortions. La cristallisation est attribuée à l'augmentation du nombre de cristallites gamma plutôt qu'à sa croissance cristalline avant l'apparition des premiers clusters d'alpha. La quantité d'alumine gamma/amorphe diminue ensuite par transformation en alpha.

La phase alpha se forme alors que la phase amorphe n'a pas complètement disparu. La phase amorphe cristallise donc pour les temps de palier testés d'une façon progressive lorsque la température augmente. Cette cristallisation progressive et assez lente s'explique par des états d'organisation variables à l'intérieur du gel. Les mouvements atomiques nécessaires à sa cristallisation dépendent du degré d'organisation local (pré-minéralisation) dans le gel initial. Les images MET et la diffraction d'électrons confirment les résultats de la DRX, c'est-à-dire une phase gamma nano-cristalline dispersée dans une matrice amorphe.

L'apparition de la phase α est marquée par des tailles de cristallites 10 à 15 fois plus grandes (56-74 nm) que les cristallites de la phase gamma (environ 5 nm). Cette phase alpha présente très peu de micro-distortions. L'augmentation de la température et/ou du temps de palier lors du traitement thermique conduit à une augmentation significative de la taille des cristallites dépassant 350-400 nm à 1650°C avec de faibles micro-distortions. La DRX effectuée précédemment est confirmée par l'observation MET et la diffraction d'électrons c'est-à-dire que la phase alpha est la seule phase présente et montre des cristallites grande taille lors de traitements thermiques plus sévères que ceux de coexistence des phases cristallines gamma et alpha. L'analyse MET lors de la coexistence de phases à 950°C pour 6 heures de palier montre que la phase alpha croît effectivement au détriment de la phase γ . Par ailleurs, la croissance de la phase alpha se fait de manière vermiculaire conduisant à l'obtention de particules micrométriques nano-poreuses. Cependant, cette croissance vermiculaire semble se faire de manière orientée. En effet, les particules micro-métriques sous champ clair paraissent noires sur toute la surface et le cliché de diffraction électronique montre des points ordonnés correspondant à celui d'un monocristal d'alumine de phase alpha. La formation de la phase alpha se fait par réarrangement des particules de gamma. Les particules de gamma se déplacent et s'alignent dans le plan de la phase alpha avant de se faire consommer par celle-ci.

Le processus de transformation proposé par *Legros et al.* [LEGROS 2002a] [LEGROS 2005a] qui suit les séquences de germination, réarrangement et croissance de colonies poreuses d'alumine alpha pendant le chauffage est alors confirmé.

Ceci souligne la présence de phénomènes quasi simultanés : une germination de la phase alpha lente car peu de germes se forment ; les cristallites de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se réarrangent en périphérie pour former des grains d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20-30nm) ; et ces nouveaux grains α coalescent rapidement avec d'autres pour former des micrograins poreux. La croissance des colonies monocristallines poreuses d'alumine alpha est achevée lorsque les fronts de transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ ne peuvent plus se propager, ce qui fixe la taille finale des colonies.

En complément de l'étude de *Legros*, nous voyons que la transformation d'un matériau mal ordonné composé d'un mélange γ /amorphe, se fait également par les mêmes mécanismes de réarrangement et croissance.

La microscopie électronique en transmission montre que les briques élémentaires d'alpha s'orientent dans le même sens pour former des vermicules orientés qui eux-mêmes se lient à d'autres vermicules formant une microparticule orientée cristallographiquement. Ici la poudre est dans un état libre c'est-à-dire que la compaction des particules avant traitement thermique est faible (« loose packing ») ce qui augmente la probabilité de formation de vermicule.

La densité est peu influencée par le temps de palier mais croît significativement avec la température de traitement thermique dans la gamme de température 500°C-850°C. Cette augmentation de densité peut être reliée à l'augmentation du taux de cristallinité de la poudre par formation de nanoparticules de phase gamma. La valeur de la densité n'atteint pas la valeur théorique de gamma ce qui est expliqué par la forte présence résiduelle de matière amorphe avant la transformation en alumine alpha. La densité de la phase alpha présente une évolution en dents de scie dépendant de la température et du temps de palier. La densité absolue de la poudre n'est au maximum que de 93% à 1150°C malgré son entière cristallisation en phase alpha. La densité décroît premièrement de quelques pourcent avec l'augmentation de la température avant de croître à nouveau jusque 1650°C. Cependant, la densité à cette température ne dépasse pas 98,5%. Cette faible densité lors de l'apparition de la phase alpha et la décroissance de densité peuvent être attribuées à la formation des vermicules créant une porosité fermée. L'augmentation de la densité par la suite est due à la diminution de cette porosité fermée. Néanmoins, cette porosité s'élimine difficilement et persiste à haute température même après un traitement thermique de 24heures.

II.5. Diminution de la température de cristallisation par des dopants

II.5.1. Elaboration des sol-gel dopés au fer

Comme nous venons de le voir, la densification et la cristallisation de l'alumine alpha à partir des gels nécessitent des températures trop élevées pour une application en revêtements sur substrat acier. Il est alors intéressant, comme rapporté en bibliographie, de voir s'il est possible de doper le gel afin d'accélérer ces processus de densification. De plus, il est rapporté que l'emploi de dopant peut empêcher la formation de vermicules préjudiciables à la densification. D'après la littérature, le fer est le meilleur candidat face à la diminution de la température de transition. La température recherchée est alors celle pour laquelle alpha se formera le plus tôt afin de protéger un maximum le substrat face aux hautes températures.

La Figure 56 présente le protocole opératoire utilisé pour doper nos gels.

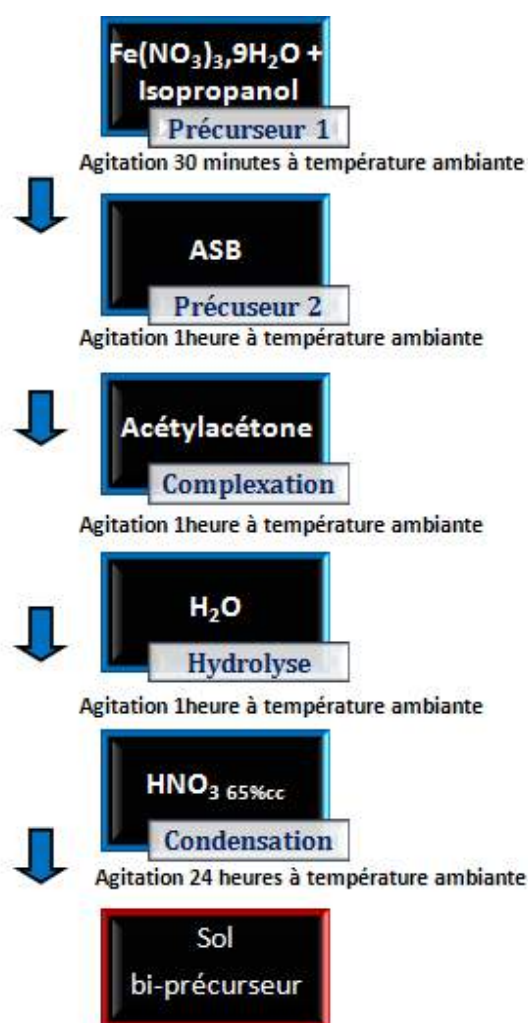


Figure 56 : Synopsis illustrant la préparation d'un sol stable d'alumine dopée

Le nitrate de fer III nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,99%) se présente sous forme de cristaux de sels solides. Ces cristaux sont réduits en poudres à l'aide d'un mortier en agate. La quantité de fer introduite est détaillée dans le tableau de composition des gels dopés (Tableau 13).

Formulations	Concentration en précurseur (Fe(NO ₃) ₃ + ASB) (Mol/L)	Dopant	Quantités introduites (mole)				
		% mol. Fe	Fe(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	ASB	AcAcH	H ₂ O	Isopropanol
[0,8M] 0Fe	0,8	0	-	1	0,6	2	11,74
[0,8M] 1Fe		1	0,01	0,99	0,6	1,91	11,76
[0,8M] 3Fe		3	0,03	0,97	0,6	1,73	11,80
[0,8M] 5Fe		5	0,05	0,95	0,6	1,55	11,85
[0,8M] 10Fe		10	0,1	0,9	0,6	1,1	11,97

Tableau 13 : Récapitulatif des synthèses de sols dopés au fer

Comme le montre le synopsis de la Figure 56, la quantité adéquate de fer est mélangée à de l'isopropanol. Après une demi-heure d'agitation, où la totalité du nitrate de fer se dissout rendant ainsi la solution rouge, l'alcoolate d'aluminium ASB est ajouté rapidement. Le tout est maintenu une heure sous agitation.

Au mélange de précurseurs, est ajouté l'AcAcH dans le rapport $R' = n(\text{AcAcH}) / [n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}) + n(\text{ASB})]$ qui vient complexer les deux antagonistes. La solution est mélangée une heure avant d'ajouter l'eau distillée dans les proportions molaire $W' = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{ajoutée}} / [n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}) + n(\text{ASB})]$.

Le nombre de moles d'eau ajouté $n(\text{H}_2\text{O})_{\text{ajoutée}}$ est calculé afin de prendre en compte les 9H₂O de [Fe(NO₃)₃, 9H₂O] pour un rapport total $W = [W' + 9 * n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O})] / [n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}) + n(\text{ASB})]$ égal à 2 comme dans le cas du gel non dopé.

La solution est encore agitée une heure avant l'acidification à pH = 3 par de l'acide nitrique concentré.

Le sol obtenu est mûri 24 heures avant emploi.

Avant l'ajout de l'acide nitrique, le pH naturel de la solution varie selon la quantité de nitrate de fer présente. Le Tableau 14 regroupe les valeurs de pH de la solution avant l'ajout de l'acide selon le pourcentage molaire en fer (% molFe).

Formulations	Dopant	pH
	%mol. Fe	
[0,8M] R0,6 W2	0	Supérieur à 12
[0,8M] R0,6 W2	1	12,3
[0,8M] R0,6 W2	3	9
[0,8M] R0,6 W2	5	7
[0,8M] R0,6 W2	10	3,75

Tableau 14 : Evolution du pH du sol avant ajout d'acide nitrique en fonction du taux de nitrate de fer introduit

Comme le montre le Tableau 14, l'augmentation de nitrate de fer dans le mélange induit un pH initial, avant acidification du sol par HNO₃, de plus en plus faible. L'ajout d'acide sera alors introduit en plus faible quantité au fur et à mesure de l'augmentation du taux de nitrate de fer.

II.5.2. Caractérisations physico-chimiques des gels d'alumine dopées

II.5.2.1 - Détermination des températures de transformation de phase des gels dopés par ATD

La Figure 57 présente les thermogrammes obtenus sur les poudres xerogel en fonction du taux de dopants introduit. Les valeurs rapportées ne concernent ici que les températures supérieures à 600°C qui correspondent à la phase inorganique.

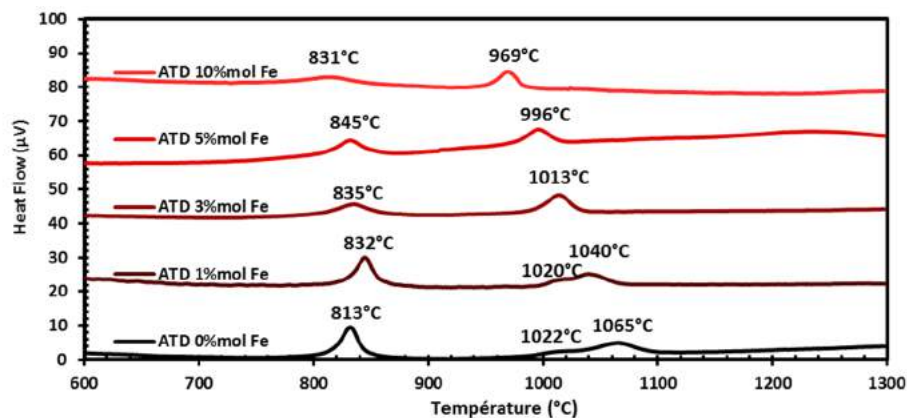


Figure 57: Analyse thermo différentielle obtenue pour différent taux de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, montée $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

Le pic exothermique correspond à la transformation allotropique $\gamma \rightarrow (\delta, \theta)$ de l'alumine et le second pic exothermique correspond à la transformation $(\delta, \theta) \rightarrow \alpha$.

Les thermogrammes des gels dopés sont similaires à l'alumine non dopée au-dessus de 600°C avec de légères fluctuations sur la position des pics telle que :

- Pour le premier pic exothermique, l'incorporation de 1 %mol de Fe induit une augmentation de la température d'apparition du pic passant de 831°C à 844°C. La température diminue avec un taux croissant de Fe jusqu'à une valeur minimale de 813°C pour 10% mol Fe. Ce pic exothermique tend à s'évaser et perd en intensité avec un taux croissant en fer jusqu'à quasiment disparaître à 10% mol Fe.
- Le deuxième accident thermique est un couple de pic. A 0 % mol Fe, nous remarquons deux pics exothermiques évasés à 1022°C et 1065°C. Pour 1% mol Fe, les deux pics semblent se rapprocher, le premier se situe à 1020°C et le second à 1040°C. L'apparition de ces deux pics attribués à la formation de l'alumine α se produit à plus basse température que dans le cas sans dopant. Au-dessus de 3% mol Fe, un seul pic est observable dans cette zone qui diminue progressivement en température avec l'incorporation croissante de Fe dans le gel passant de 1013°C à 3% mol, à 996°C pour 5% mol Fe jusqu'à 969°C pour 10% mol Fe.

Le fer a bien un effet bénéfique sur la température de transition des formes allotropiques de l'alumine.

Le premier pic exothermique attribué précédemment à des transitions intermédiaire ($\gamma \rightarrow \delta, \theta$) a tendance à disparaître avec l'incorporation du fer dans le réseau.

Le second pic doublé ne forme plus qu'un pic intense et apparaît à plus basse température avec l'incorporation du fer. L'introduction de 10%mol en fer permis la diminution de la transition de

phase en alumine alpha de presque 100°C par rapport à un gel non dopé. Le premier pic du doublet de pic est attribué à la formation d'une phase métastable telle que θ .

L'incorporation de fer modifie ainsi les transitions intermédiaires de l'alumine et conduit à la génération de la dernière phase transitoire très homogène d'un point de vue structural ce qui se traduit par un dernier pic exothermique (transition finale vers la phase alpha) très fin et non plus évasé comme dans le cas de gel non dopé en fer.

Contrairement à l'alumine qui présente des phases métastables tel que δ et θ , l'oxyde de fer ne présente que les formes cubiques (γ) et rhomboédriques (α) sans passer par des polymorphes intermédiaires. Son introduction dans le réseau d'alumine tendrait ainsi à faire disparaître les intermédiaires métastables δ et θ .

3% de fer suffit pour faire disparaître l'épaule de la dernière transition. L'alumine dopée intermédiaire est donc très homogène d'un point de vue structural. Au-delà de 3% d'addition, le pic unique ATD s'affine de plus en plus et se décale vers les basses températures.

Concernant le premier pic ATD correspondant à des transitions vers des aluminés intermédiaires, il disparaît lui aussi progressivement. A 10% d'ajout, cette première transition est à peine visible : la phase gamma semble stabilisée. Elle se transforme ensuite en phase alpha à plus haute température. En conclusion, l'incorporation de fer favorise la transformation directe $\gamma \rightarrow \alpha$.

II.5.2.2 - Etude du dopage au fer par diffraction des rayons X

a. Influence de la température de traitement sur des poudres dopées à 10% de fer

Les poudres xerogel dopées à 10%mol de fer sont traitées thermiquement à 650°C, 750°C, 850°C, 950°C, 1050°C pendant une heure avec une rampe de 5°C.min⁻¹.

La Figure 58 montre l'évolution de la transition de phase de cette alumine dopée à 10%mol Fe après divers traitements thermiques.

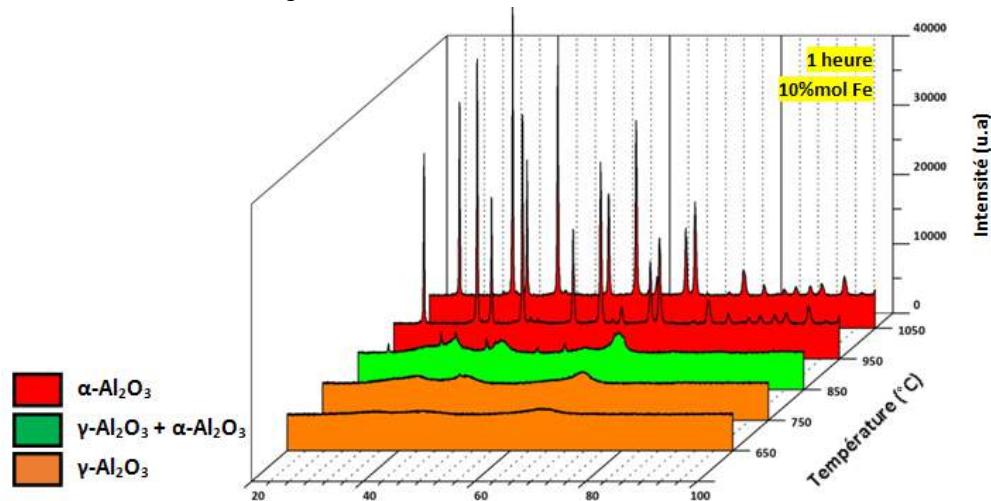


Figure 58 : Influence du dopage à 10%mol. Fe sur la température de formation des différentes phases du corindon

Les diffractogrammes ne présentent pas de pics de diffraction supplémentaires comparés à une poudre xerogel non dopée. On reste simplement sur des diffractogrammes caractéristiques des phases gamma et/ou alpha. Pour un gel dopé à 10% mol de fer, seule la phase cubique est identifiable jusqu'à la température de traitement de 750°C. Au-delà de 950°C, seule la phase corindon est présente. En revanche, à 850°C, on peut observer de fins pics d'alpha sortant des larges pics correspondant à la phase cubique. Comme observé pour la poudre xerogel non dopée, cette différence de largeur des pics souligne une croissance explosive d'alpha à partir d'une phase cubique fine en faible proportion.

Pour 1 heure de palier, l'alumine sans dopant ne présente pas de phase alpha avant 1050°C ; au contraire, la poudre dopée à 10% mol présente déjà à 850°C des pics caractéristiques d'une coexistence entre les phases gamma et alpha. De même, l'alumine dopée à 10% mol Fe est entièrement cristallisée en alpha à partir de 950°C alors que l'alumine non dopée pour le même temps de palier a besoin d'une température supérieure à 1050°C pour l'être.

b. Influence du taux de dopage en fer pour des températures de traitement de 850°C, 950°C et 1050°C et 1 heure de palier.

Les diffractogrammes correspondant à des traitements thermiques différents (850°C, 950°C, 1050°C pendant 1 heure) sur les poudres dopées sont présentées en Figure 59.

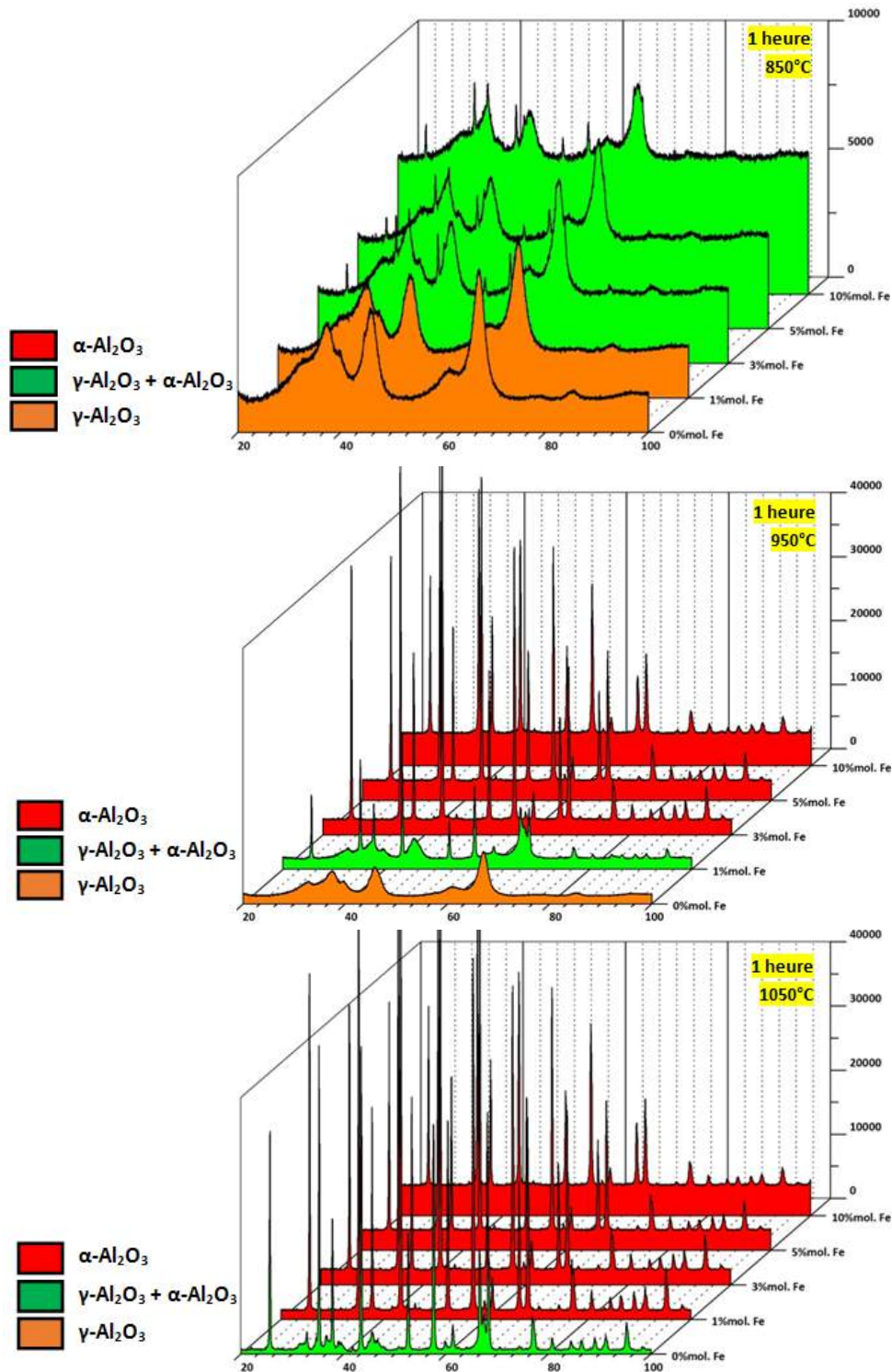


Figure 59 : Influence du taux de dopage (0, 1, 3, 5, 10%mol.Fe) en fer sur le xerogel sur la nature des phases en présence à 850°C (a) 950°C (b) et 1050°C (c)

L'augmentation du fond continu et la diminution des pics de diffraction s'expliquent par la fluorescence du fer introduit (anticathode au cuivre).

Le Tableau 15 est un résumé des phases obtenues d'après l'analyse des diffractogrammes.

(1 heure)	← 750°C	850°C	950°C	1050°C	1150°C→
0% Fe	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
1% Fe	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
3% Fe	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
5% Fe	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
10% Fe	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃	Amorphe + γ -Al ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃

Tableau 15 : Résumé des phases obtenues sur des gels dopés en fonction du traitement thermique

Le dopage au fer semble réduire de manière significative la température de transition de phase jusque 3%molFe. Au-delà, l'effet n'est plus aussi visible. A 850°C, l'alumine dopée à 1% mol Fe ou non dopée présente uniquement la phase gamma. Nous avons vu pour une poudre non dopée (0%mol Fe), qu'il faut un temps de palier minimal de 24 heures à cette température de traitement pour observer l'apparition de phase alpha. Au-delà de 1050°C (pour 1heure de palier), et ce quel que soit le taux de dopant seule la phase alpha est identifiable.

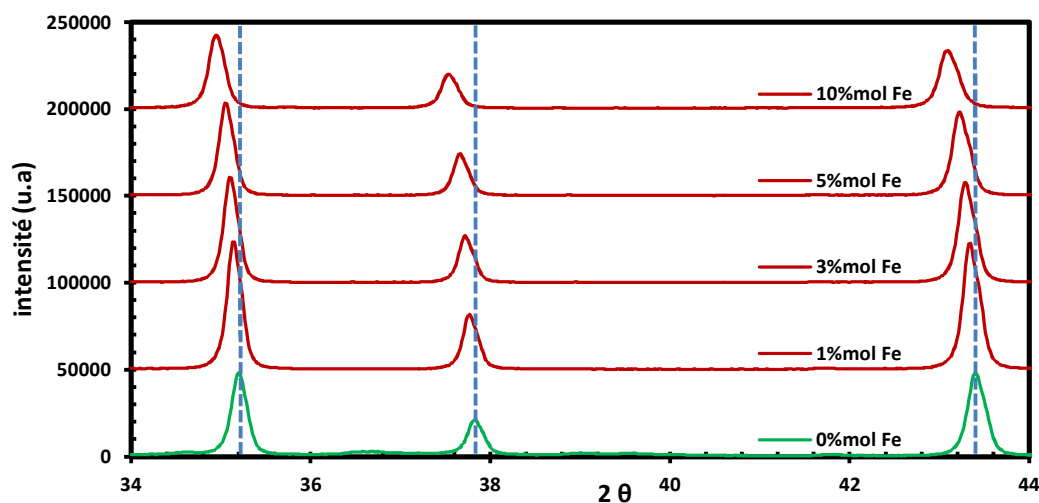


Figure 60 : Zoom du diffractogramme de la figure (c) sur la plage 34-44° 2θ de poudres traitées à 1050°C

La Figure 60 est un agrandissement sur la plage 34°- 44° correspondant aux pics les plus intenses des diffractogrammes de la poudre xerogel dopée (ou non) et traitée à 1050°C pour une heure de palier. La figure nous montre un décalage angulaire systématique des pics de diffraction vers la gauche lorsque le fer est présent. Ce décalage n'est aucunement dû à la fluorescence mais bien à la présence de fer dans le réseau. Ceci montre que le réseau cristallin présente des contraintes d'extension homogène. Cette dilatation est expliquée par la substitution d'atome d'aluminium par des atomes de fer plus gros sans changement de la structure cristallographique mais uniquement des paramètres de maille. Nous avons donc synthétisé une solution solide de substitution d'Al par Fe.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont des isomorphes appartenant au groupe d'espace R3c (No 167). Nous venons de voir que lors de l'ajout de fer dans le réseau celui-ci ne change pas de structure cristalline mais uniquement de paramètre de maille (décalage des pics, et pas de pics supplémentaires). Les poudres cristallines $\alpha\text{-(Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ ainsi synthétisées peuvent être décrites par une maille hexagonale ($a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$). La relation qui lie les paramètres de maille à la distance inter-réticulaire d'une telle maille est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. 43})$$

Où h,k,l sont les indices de Miller, a et c sont les paramètres de la maille hexagonale.

Hors,

lorsque l=0 on obtient : $c = l d_{hkl}$ (Eq. 44)

lorsque h=0 et k=0, on obtient : $a = \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2)} d_{hkl}^2$ (Eq. 45)

En d'autres termes, pour chaque poudre, les paramètres « c » sont calculés à partir des pics (0.0.6) et (0.0.12) et les paramètres « a » sont calculés à partir des pics (1.1.0), (3.0.0) et (2.2.0) de la phase α (Cf Fiches PDF). La Figure 61 montre l'évolution des paramètres de maille « a » et « c » en fonction du taux de dopant au fer pour une poudre ayant été traité à 1050°C pendant 1heure.

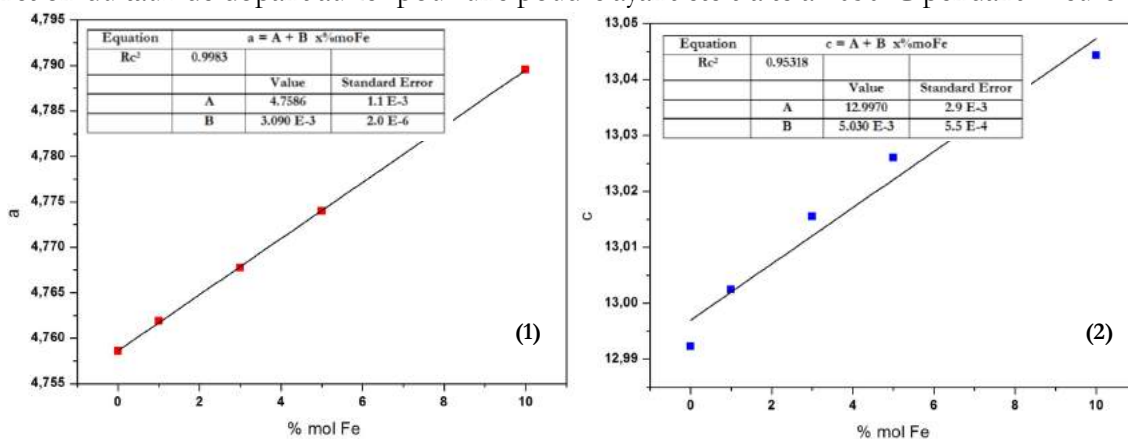


Figure 61 : Evolution des paramètres de maille « a » (1) et « c » (2) en fonction du taux de dopant au fer initialement introduit

Les paramètres de maille ayant été calculé pour l'alumine non dopée ($a=4,7586 \text{ \AA}$; $c = 12,992 \text{ \AA}$) sont très proches des paramètres de maille théoriques. De même, les paramètres calculés pour les compositions $\alpha\text{-(Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ sont bien compris entre les paramètres de mailles de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Cf Annexe et Chapitre I-Bibliographie).

D'après la Figure 61, nous constatons que l'ajout d'atome de fer dans le réseau fait croître de manière linéaire les paramètres de mailles « a » et de « c ». Ce résultat confirme la dilatation du réseau avec Fe. Ainsi, il est possible d'établir des relations entre l'évolution des paramètres de maille de $\alpha\text{-(Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ et le taux de substitution en atome de fer :

$$a (\text{ \AA }) = 4,7586 + 3,09 \cdot 10^{-3} \cdot x^0 \text{ molFe} \quad (\text{Eq. 46})$$

$$c (\text{ \AA }) = 12,997 + 5,03 \cdot 10^{-3} \cdot x^0 \text{ molFe} \quad (\text{Eq. 47})$$

La détermination des paramètres « c » est plus approximative car il n'est pas aisée de définir avec exactitude la position des pics (0.0.6) et (0.0.12). En effet, ces pics de diffraction ont des intensités relativement faibles et sont légèrement évasés. En revanche, la détermination de « a » est fiable car les pics (1.1.0), (3.0.0) et (2.2.0) ont de fortes intensités et sont bien définis. C'est pourquoi la relation sur « a » présente un coefficient de corrélation élevée ($Rc^2 > 0,998$).

II.5.3. Influence du dopage au fer sur la densification des poudres xerogel d'alumine.

II.5.3.1 - Conditions expérimentales

Le frittage apparent est suivi par un dilatomètre à contact linéique DIL 402C de chez NETZSCH (Figure 62) équipé d'une canne en alumine. Il se compose d'un four tubulaire (jusqu'à 1600°C) monté sur glissières et d'un système de suivi du retrait linéaire de l'échantillon. Le retrait ou la dilatation sont suivis par le déplacement du transducteur induit par celui de la canne d'alumine. Nous pouvons ainsi mesurer les coefficients de dilatation linéique thermique d'un échantillon ou étudier le comportement au frittage d'une céramique. Lorsque les processus de diffusion sont activés à haute température au sein d'une céramique le retrait augmente brutalement puis atteint une asymptote lorsque l'échantillon se rapproche de sa densification maximale.

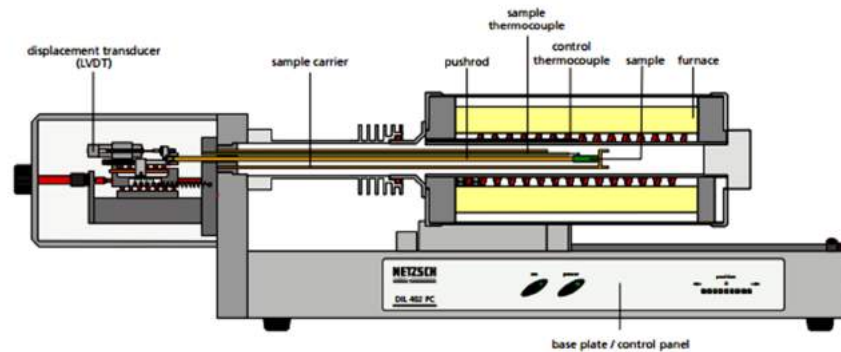


Figure 62 : Dilatomètre DIL 402 C

La force de contact appliquée par la canne sur l'échantillon est fixée à 30 cN. La vitesse de montée en température est de 5°C.min⁻¹ jusqu'à la température de 1550°C sous air. Pour limiter les interactions éventuelles entre les éléments du système et l'échantillon, des cales en alumine frittée sont disposées entre la canne et l'échantillon et entre la butée et l'échantillon.

Les échantillons sont des compacts de poudres de forme cylindrique de dimension (0,6-0,7cm) de hauteur pour un diamètre de (0,9-1cm). Les échantillons sont obtenus à partir d'une poudre xerogel calcinée à 650°C pendant 6heures afin d'éliminer tous les organiques et éviter toute variation de masse pendant la mesure. Après calcination, les compacts crus sont obtenus par pressage isostatique à froid dans un moule en silicone. Le pressage des poudres s'effectue à 2500 bars pendant 15 minutes. Au démoulage les cylindres obtenus sont polis de manière à obtenir les dimensions désirées et deux faces planes parallèles.

Les masses volumiques instantanées, $\rho(T)$, et les courbes de vitesse de densification ont été calculées à partir des données enregistrées lors du retrait et à partir de mesures de densité finale à l'aide des formules suivantes :

$$\rho(T) = \rho_f \left(\frac{1 + \frac{\Delta L_f}{L_0}}{1 + \frac{\Delta L(T)}{L_0}} \right)^3 \quad (\text{Eq. 48})$$

$$\text{Vitesse densification} = \frac{\partial(\rho(T))}{\partial(T)} \quad (\text{Eq. 49})$$

Où L_0 est la longueur initiale de l'échantillon, L_f est la longueur finale et $L(T)$ est la longueur de l'échantillon à la température T. Les masses volumiques finales ont été mesurées par la méthode d'Archimède.

La mesure de la masse volumique à cru des compacts de poudres est obtenue par mesures de la géométrie avec un micromètre et une balance de précision ($\pm 10^{-4}$ g).

La masse volumique apparente des échantillons frittés est déterminée par immersion dans l'eau selon le principe de la poussée d'Archimède.

Les échantillons sont pesés directement en sortie du four. La masse correspond à la masse sèche m_s . Les échantillons sont plongés dans l'eau distillée pour déterminer leurs masses immergées m_{imm} . Cette masse est représentative du volume d'eau déplacé et donc du volume de l'échantillon. La densité apparente des échantillons est calculée en utilisant la relation :

$$\rho_f = \frac{m_s}{V_{\text{échantillon}}} = \frac{m_s}{(m_s - m_{imm})} \quad (\text{Eq. 50})$$

II.5.3.2 - Résultats

La Figure 63 présente l'analyse thermodilatométrique effectuée sur les compacts pressés de xerogel non dopé et dopés à 3% mol Fe, 5% mol Fe et 10% mol Fe jusqu'à 1550°C à une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹.

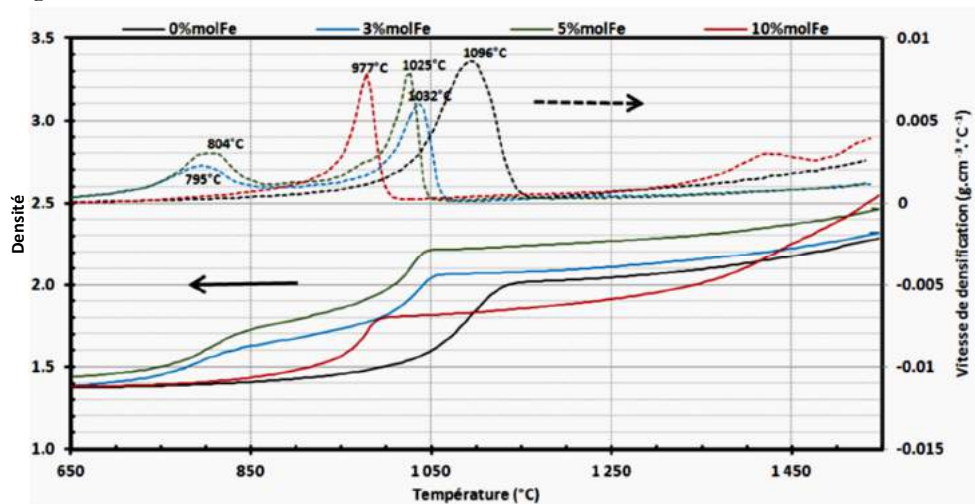


Figure 63 : Courbes de densification des poudres xerogel contenant 0% mol Fe, 3% mol Fe, 5% mol Fe et 10% mol Fe, pressé à 2500 Bars avec des vitesses de chauffage de 5°C.min⁻¹

La courbe de densification de la poudre non dopée (0% mol Fe) montre un début de frittage vers 850°C. La densification s'accélère au-dessus de 1000°C pour atteindre un maximum à la température de 1096°C. Ceci est en accord avec la température de transition vers alpha par ATD (1022°C). Au-delà de 1130°C, la densification est fortement ralentie. A 1550°C, la densification n'est pas terminée.

Les courbes de retrait des poudres dopées à 3% mol Fe et 5% mol Fe sont similaires sur toute la gamme de température. Ces courbes montrent 3 zones de retrait différentes. Le début de la densification se situe vers 550-650°C et la vitesse de retrait est maximum à 804°C pour 3% mol Fe et à 795°C pour 5% mol Fe. A partir de 840-850°C, la vitesse densification est semblable au début de densification. Ce premier pic de densification est absent dans l'alumine non dopée. La vitesse de densification croît de nouveau à partir de 940°C et atteint son maximum à la température de 1032°C pour 3% mol Fe. Elle croît à partir 980°C et atteint son maximum à 1025°C pour 5% mol Fe. Ces températures correspondent également assez bien avec les résultats ATD. Au-delà de 1050-1060°C, la vitesse de densification est à nouveau fortement ralentie et elle est similaire à l'alumine non dopée.

La courbe de retrait de la poudre dopée à 10% mol Fe est semblable en termes d'allure à celle de la poudre non dopée. Elle présente également deux zones. Le frittage débute vers 700-750°C. La densification est très rapide à 977°C mais la densité reste inférieure aux autres compositions. A partir de 1000°C, la densification est fortement ralentie. Au-delà de 1340°C, la densification est à nouveau accélérée et ce de manière plus importante que les autres taux de dopage à tel point que la densité dépasse l'alumine non dopée à la température 1410°C et les autres pour des températures plus élevées.

Les pics aux hautes températures (977°C à 1096°C) correspondent à la transformation de phase en alumine alpha comme il a été montré par DRX et ATD. La forte variation de densité à ces températures peut être expliquée par une variation de la densité cristallographique ($\theta \rightarrow \alpha$: $\Delta\rho=10,75\%$) à laquelle s'ajoutent des mécanismes de réarrangement.

L'incorporation de fer décale vers la gauche les pics de vitesses maximales de densification, ce qui est en accord avec l'étude précédente. L'incorporation de 10% mol Fe permet de diminuer de 100°C la transformation de la phase alpha. De plus, les vitesses de densification montrent des pics de plus en plus resserrés que le taux de fer augmente. Ceci montre que la densification et la transformation de phase sont d'autant plus accélérées que le fer est présent. Ce phénomène est attribuable à un meilleur réarrangement de la phase gamma en présence de fer par une augmentation de la mobilité atomique (diffusion) au sein des cristallites et l'élimination des autres alumines de transition que gamma.

Pour des concentrations en fer inférieures à 10% mol, il persiste probablement des alumines de transition (autres que gamma) et leurs transformations successives expliqueraient l'apparition d'accidents de retrait en température. A 0% mol Fe, l'accident n'est pas visible, cela signifierait a priori que la transition de phase intermédiaire se fait très progressivement. De ce fait, l'introduction de fer accélérerait également les changements de phases intermédiaires tant que le taux de fer n'est pas très élevé.

Pour 10% de fer, en accord avec l'ATD et la DRX, la phase gamma est pratiquement la seule présente et fait disparaître l'accident de densification. Elle se densifie plus facilement que la phase gamma de la poudre non dopée grâce à l'augmentation de la diffusion atomique. Le retrait démarre à plus haute température pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-10\%mol Fe}$.

Le retrait à 1000°C pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0\%mol Fe}$ est plus faible que pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-10\%mol Fe}$. L'ajout de 10%mol Fe facilite donc le pré-frittage de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il facilite aussi le frittage de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ après transformation puisque l'échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10\%mol Fe}$ présente en fin d'essai une densification plus importante que pour la poudre non dopée. La transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est aussi significativement décalée sur les basses températures.

Dans tous les cas, la densification est fortement ralentie voir quasiment bloquée après transformation en alpha.

La Figure 64 monte les microstructures des échantillons frittés dopés ou non en fer après essais dilatométriques à 1550°C, 5°C.min⁻¹ sans traitement de surface.

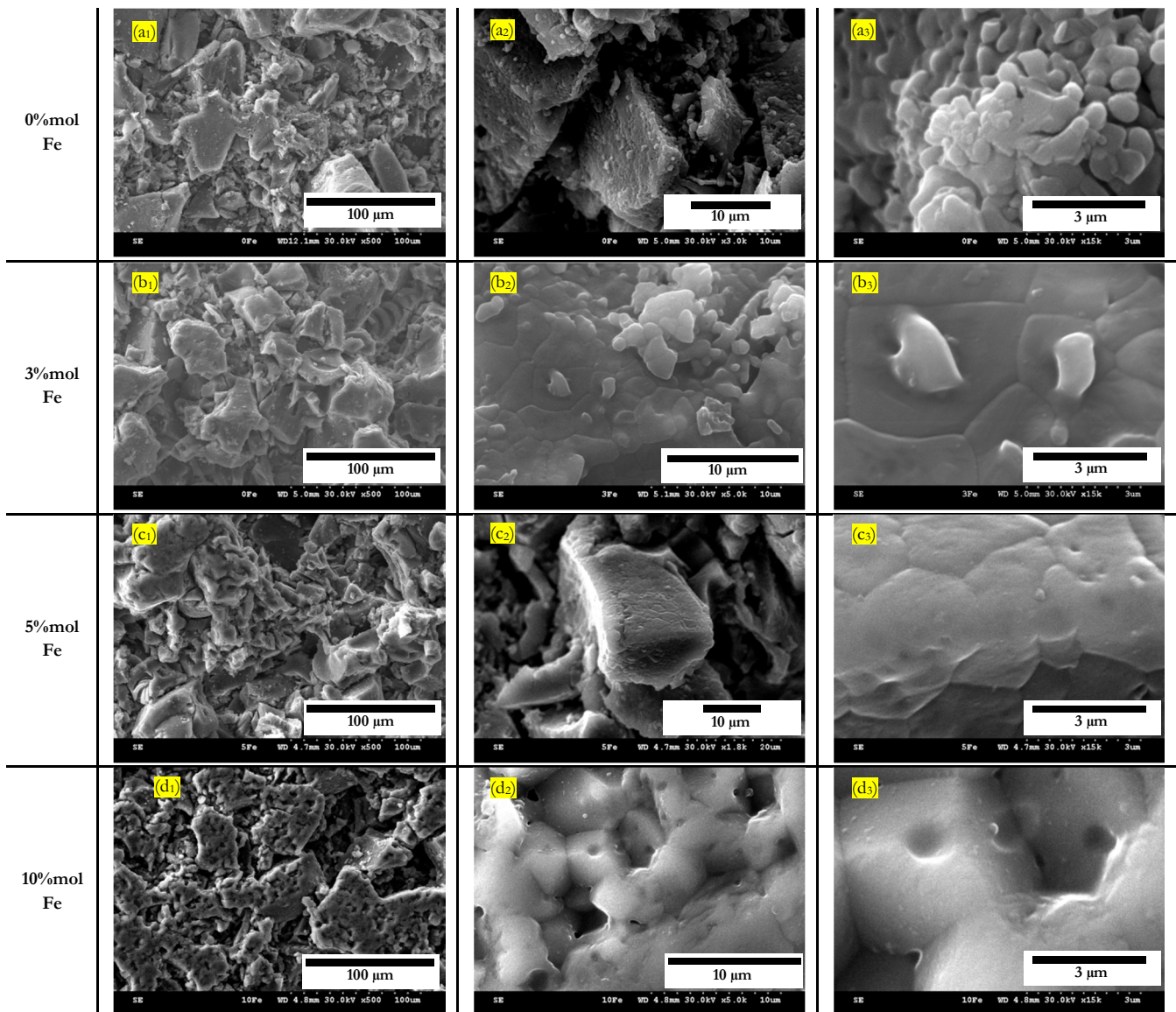


Figure 64 : Microstructure des échantillons frittés 0%/molFe (a), 3%/molFe (b), 5%/molFe (c), 10%/molFe (d) après essai dilatométrique à 1550°C à une vitesse de chauffe de 5°C.min⁻¹.

Tous les échantillons montrent des blocs macroscopiques plus ou moins denses formant la céramique (Figure 64-a₁, a₂, b₁, b₂, c₁, c₂, d₁, d₂). Ces blocs sont constitués d'alumine alpha frittée qui laisse entrevoir une forte porosité inter-blocs. Ceci explique les faibles densités obtenues après l'essai de dilatomètre. La raison peut être attribuée à la préparation des compacts de poudre. Les poudres ont été calcinées à 650°C pendant 6 heures avant d'être pressées à sec à 2500 bars sous pression isostatique. Lors du pressage, il est possible que la compaction ne soit pas homogène et que la poudre densifie préférentiellement aux endroits les plus compactés pendant la transformation de phase. Une fois les blocs frittés, ces derniers sont trop gros pour fritter entre eux ce qui empêche la densification de l'alumine α .

Néanmoins, l'effet du dopage au fer peut être apprécié du point de vue microstructural.

A 0% mol Fe, la compaction n'a pas empêché la formation de structure vermiculaire observable au sein des blocs frittés créant ainsi une forte porosité inter-blocs (Figure 64-a₃).

Les Figure 64-b₃ et Figure 64-c₃, présentent la microstructure des blocs frittés dopés à 3% mol Fe et 5% mol Fe. Le dopage a permis la formation de blocs denses sans porosité apparente et surtout sans vermicules. La taille des grains semble être comprise entre 2 et 6 μm .

Un dopage à 10% mol Fe, conduit à la formation de blocs fortement poreux mais sans vermicules (Figure 64-d₃). Cette porosité est partagée entre une porosité inter-granulaire et intra-granulaire. La taille des grains avoisine les 5 μm .

II.5.4. Discussion

L'introduction de sels de nitrate de fer à un sol de boémite conduit à la mise en place d'un mécanisme double : une précipitation très fine d'oxyde de fer en suspension et un dopage en surface des cristaux de boémite. La précipitation fine de fer provoque un nombre important de nuclei sur lequel l'alumine alpha peut croître par épitaxie, diminuant ainsi son énergie d'activation et donc la température de transformation.

Néanmoins, l'efficacité du dopage aux ions fer est limitée par la solubilité du fer dans les cristaux (cf Bibliographie). Le fer forme alors une solution solide avec l'alumine en surface améliorant les mécanismes diffusionnels et abaissant la température de transition de phase vers α .

Notre procédé sol-gel nous a permis de synthétiser directement des cristaux de solution solides $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ comme le montre l'analyse par DRX. Des relations sur l'évolution des paramètres de maille et le taux de substitution en atome de fer ont pu être établies.

Ceci confirme l'emploi de sol-gel en milieu alcoolique pour accéder à des niveaux de dopage plus élevés, car nous ne sommes plus limités par la solubilité en surface des cristaux.

L'introduction de fer favorise la transformation directe $\gamma \rightarrow \alpha$ en faisant disparaître les phases intermédiaires avec l'augmentation du taux en fer. Ceci est rendu possible par deux phénomènes simultanés: le premier est une dilatation du réseau cristallin augmentant la diffusion atomique et le second est attribué au fait qu'il n'existe pas d'intermédiaire dans la transformation $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

L'étude de densification montre que non seulement le fer diminue la température de transformation de phases mais accélère également la densification par l'élimination de la formation de vermicules. Les compacts de poudre restent néanmoins très poreux causés par une hétérogénéité du compact cru. Cette hétérogénéité pousse les particules qui sont proches à densifier rapidement et ce conjointement à la transformation de phase dans le cas des dopés. Une fois les blocs macroscopiques formés, il est très difficile de poursuivre la densification de la céramique.

A partir de 10% mol Fe, les blocs sont très poreux où cette porosité est partagée entre les grains et au sein des grains. La porosité intra-granulaire étant extrêmement difficile à éliminer à taux de dopage élevés, 10% mol Fe est donc à éviter. Un optimum du dopage se situe dès lors entre 5 et 10% mol Fe permettant ainsi d'éviter la formation de vermicule, de diminuer la transformation de phase et d'avoir la densification la plus importante.

Malheureusement, le dopage à l'oxyde de fer ne permet pas de descendre suffisamment les températures pour densifier significativement l'alumine sol-gel (env. 1025°C) pour nos applications.

II.6. Conclusion du chapitre

Dans un premier temps, les paramètres de synthèse d'un sol d'alumine stable dans le temps ont été optimisés en faisant varier la concentration en précurseur, le taux d'hydrolyse et le taux de complexant présents dans la solution. Il a été montré que la concentration ne peut atteindre 1M lors de l'utilisation d'ASB dans l'isopropanol et que l'ajout d'un chélatant est obligatoire pour éviter la gélification. Une maîtrise du temps de gélification est importante en vue de réaliser des dépôts de bonne qualité de manière reproductible. La composition permettant d'envisager l'élaboration des dépôts est donnée par la composition [0,8M]-R0,6-W2.

Dans un second temps, les propriétés physico-chimiques et microstructurales de cette composition ont été déterminées. Un traitement au-delà de 600°C est nécessaire pour produire une couche céramique. Cette alumine subit une série de transformations de phase en température avant d'atteindre la phase alpha qui présente les propriétés recherchées. Cependant, la cristallisation du gel est très progressive et nécessite des conditions de températures et de temps de palier élevés ce qui est défavorable pour le substrat en acier austénitique AISI 304. De plus, la formation de l'alumine haute température se met en place sous forme de vermicules qui conduit inévitablement à des grains nano-poreux peu résorbables. Cette porosité est également gênante car elle limite les propriétés mécaniques.

Pour obtenir une matrice dense à partir de ces précurseurs, il faut :

- éviter le développement vermiculaire : c'est-à-dire éviter la croissance trop rapide d'alpha générant les nanoporosités ;
- obtenir le plus rapidement et à plus basse température possible la phase alpha
- densifier rapidement les particules cristallisées.

L'analyse DRX des aluminés dopées par les atomes de fer par voie de synthèse sol-gel montre que le fer forme une solution solide du fer dans le réseau alpha alumine.

L'ATD montre que la présence de fer fait disparaître les phases métastables de l'alumine favorisant ainsi la transition directe $\gamma \rightarrow \alpha$. L'ATD montre des pics exothermiques apparaissant plus rapidement dans le cas du dopage. L'atome de fer dilate le réseau cristallin facilitant ainsi le mouvement atomique et donc le réarrangement de la matière cristallisée. Ce comportement implique des besoins énergétiques plus faibles d'où une diminution des températures-intensités des pics exothermiques observés en ATD. Il faudrait un temps d'au moins 24 heures à 850°C ou une température de 1050°C pour une heure de traitement pour l'alumine non dopée afin d'obtenir des résultats similaires à l'alumine dopée.

L'introduction d'atomes de fer, en plus d'abaisser les températures et accélérer la transformation en alpha, permet aussi d'éviter la formation de vermicules.

Le dopage au fer présente des effets bénéfiques multiples mais insuffisants. En effet, il ne permet pas de baisser suffisamment la température de transition $\gamma \rightarrow \alpha$ avant que la phase γ -Al₂O₃ ne commence à se densifier. Il faudrait pouvoir décaler cette température de transition jusqu'à 700-800°C au lieu de 977°C obtenu avec 10% mol Fe.

On obtient alors un réseau pré-densifié avant transformation, lequel ne peut pas se réorganiser pour accommoder la réduction de volume due à la transition $\gamma \rightarrow \alpha$.

La matrice obtenue peut néanmoins présenter une certaine cohésion et on pourrait imaginer qu'elle soit suffisamment cohésive pour lier des particules dure d'alumine et/ou de lubrifiant solide afin d'élaborer des couches composites pour applications anti-usure.

Pour la suite du travail, nous allons donc nous attacher dans un premier temps à la mise en forme de sol-gel composites puis dans un second temps à la caractérisation de leurs propriétés mécaniques.

Chapitre III – Revêtements Sol-Gel Composites CSG

Dans le chapitre II, une composition de sol d'alumine stable et les conditions de traitements thermiques ont été déterminées.

Cependant, l'épaisseur des couches sol-gel d'alumine sans fissures n'est guère plus élevée que 450nm après traitement thermique (Figure 65), ce qui représente un frein pour des applications anti-usures.

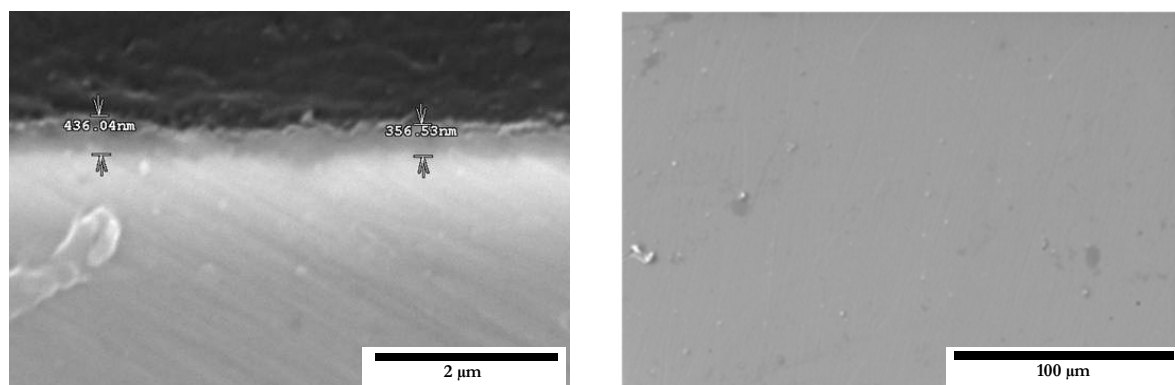


Figure 65 : Vue MEB en coupe (a) et de surface (b) d'un revêtement sol-gel obtenu par dip-coating avec une vitesse de retrait de 85,67 cm.min⁻¹ et traité thermiquement à 750°C

Par ailleurs, des craquelures, dont l'origine est essentiellement attribuée au séchage, sont observables pour des revêtements plus épais. La bibliographie montre que l'élaboration de sol-gel composite (CSG) permet d'augmenter les épaisseurs tout en réduisant le taux de fissuration. Gardant en mémoire l'objectif d'un renforcement face à l'usure au frottement sec, des charges d'alumine, choisies pour leur grande dureté ; et de nitrure de bore hexagonal, choisies pour leurs propriétés de lubrification à sec, sont utilisées dans l'élaboration de CSG.

La première partie de ce chapitre traite de l'élaboration des barbotines CSG. Le protocole d'élaboration est détaillé ainsi que les caractérisations des charges d'alumine et de nitrure de bore. La seconde partie présente les résultats de caractérisations rhéologiques des sol-gel non chargés ou chargés d'alumine et de h-BN. La loi de comportement rhéologique est identifiée et les influences du vieillissement du sol-gel, de la température et du taux de charges sur la rhéologie sont étudiées.

Un aspect important qui doit être pris en compte lors de l'opération de dépôt du sol-gel sur le substrat est le phénomène de sédimentation des charges, ce point fait l'objet d'une étude détaillée. Une troisième partie présente le protocole d'élaboration des revêtements sol-gel par trempage-retrait du substrat dans la barbotine.

Les revêtements élaborés sont ensuite caractérisés par microscopie électronique (MEB et MET). Les microstructures en surface et en coupes ainsi que les épaisseurs des revêtements sont étudiées. Plusieurs paramètres expérimentaux qui influencent la qualité (craquelures, porosités) et les épaisseurs des dépôts sont pris en compte dans cette étude : il s'agit de la température de trempage-retrait, de la nature des charges (alumine et/ou h-BN) et du taux de charges.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre les caractéristiques mécaniques obtenues (dureté et module d'élasticité) sont présentées.

III.1. Préparation des barbotines CSG

III.1.1. Protocole d'élaboration des barbotines CSG

Les poudres d'alumine et de nitrure de bore sont ajoutées lentement sous agitation chacune dans un sol d'alumine. Les poudres sont dispersées à l'aide d'une sonde ultrasonore (600W, 20KHz) pendant 2 minutes. La température des barbotines après passage aux ultrasons est de 55°C. Les deux barbotines **CSG ou sol-gel composite** (sol(Al_2O_3)/charge(Al_2O_3) et sol(Al_2O_3)/charge (h-BN)) sont par la suite mélangées en tenant compte du rapport de charge Al_2O_3 /h-BN désiré. Les barbotines CSG sont maturées pendant 24 heures sous agitation constante et avec régulation à pH=3.

La Figure 66 reprend les différentes étapes du processus d'élaboration des barbotines CSG.

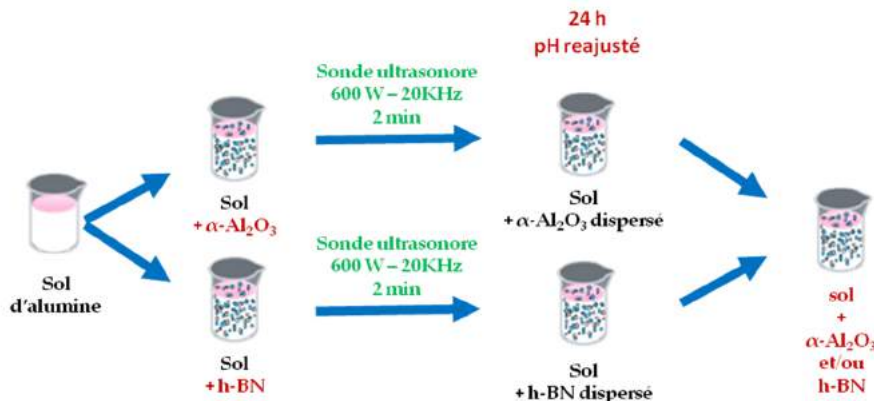


Figure 66 : Schéma de principe de préparation des barbotines composite sol-gel CSG

III.1.2. Méthode de calcul de la quantité de charge à introduire dans le sol

La fraction volumique de h-BN Z%vol correspond à une fraction de la concentration volumique X%vol de charge totale h-BN/ Al_2O_3 (Figure 67).

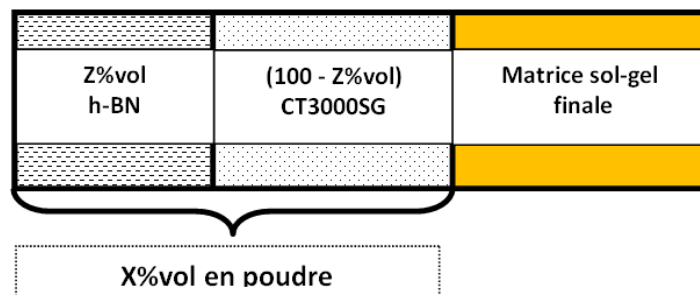


Figure 67 : Représentation schématique des volumes composant la couche composite après traitement thermique

Les concentrations volumiques théoriques X%vol des couches composites étudiées sont égales à 50%vol, 70%vol, 80%vol, 90%Vol (soit respectivement 50%vol, 30%vol, 20%vol, 10%vol de matrice sol-gel). Par la suite les compositions seront dénommées par **X%Vol poudre/Z%vol h-BN**. Par exemple, pour une composition (90%vol/20%vol h-BN), 90% du volume final est composé de charge céramique (soit 10%vol de matrice) et dans ces 90%vol, le volume de h-BN représente 20%vol des poudres.

III.1.2.1 - Calcul de la concentration en taux de charge total à introduire dans le sol

La quantité de poudre introduite dans le sol est calculée en fonction de la quantité en volume théorique composant le matériau final (après traitement thermique) telle que :

$$X\%vol = \frac{V_p}{V_p + V_{sol}} = \frac{\frac{mp_i}{\rho p_i}}{\frac{m(Al_2O_3 \text{ matrice})}{\rho(Al_2O_3 \text{ matrice})} + \frac{mp_i}{\rho p_i}} * 100 \quad (\text{Eq. 51})$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } m(Al_2O_3 \text{ matrice}) &= \frac{n_{ASB}}{2} * M(Al_2O_3) \\ \text{Car } 0,5 n_{ASB} &= n_{Al_2O_3} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 52})$$

$X\%vol$: Fraction volumique théorique de poudre dans le matériau final

$M(Al_2O_3)$: Masse molaire de l'alumine

mp_i : Masse de poudre « i » introduit dans le sol

Où ρp_i : Masse volumique de la poudre i introduite dans le sol

n_{ASB} : Nombre de mol de précurseur dans le sol

V_p : volume de poudre dans la suspension

V_{sol} : volume de sol dans la suspension

Donc la masse de poudre « i », (mp_i) à introduire pour un volume de sol donné à la concentration en précurseur [ASB] est :

$$mp_i = \left[\frac{X}{100-X} \right] \left[\frac{0,5 * [ASB] * M(Al_2O_3)}{\rho(Al_2O_3 \text{ matrice})} \right] [\rho p_i] V_{sol} \quad (\text{Eq. 53})$$

$$\text{car } [ASB] = \frac{n_{ASB}}{V_{solution}} \quad (\text{Eq. 54})$$

Dans ces équations, $\rho(Al_2O_3 \text{ matrice})$ correspond à la densité de la matrice gel obtenue après traitement thermique.

III.1.2.2 - Calcul de la proportion des charges de h-BN par rapport aux charges d'Al₂O₃

Le mélange de la barbotine contenant la charge d'alumine avec celle contenant la charge de h-BN est réalisée à l'aide de pipettes jaugées.

Pour une concentration volumique totale en poudre $X\%vol$, on prélève un volume V_y , de la barbotine d'alumine de concentration $X\%vol$ auquel on ajoute progressivement un volume V_z de la barbotine contenant h-BN, de même concentration en poudre $X\%vol$, sous agitation. Le taux de renfort en h-BN $Z\%vol$ est alors égal à :

$$Z \%vol (V_{h-BN} \text{ dans } V_{\text{poudre total}}) = \frac{V_z}{V_z + V_y} * 100 \quad (\text{Eq. 55})$$

III.1.3. Caractérisations des charges céramiques

Les charges céramiques d'alumine et de nitrure de bore hexagonal sont caractérisées dans ce paragraphe. La Figure 68 présente la morphologie des poudres d'alumine et de nitrure de bore à partir d'images obtenues par MEB.

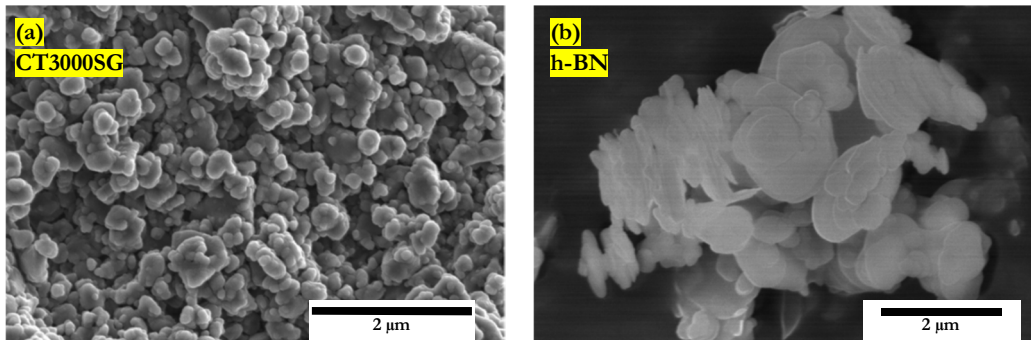


Figure 68 : Microstructure de la poudre CT3000SG (a) et de la poudre nitrure de bore hexagonal (b) par MEB

Les clichés MEB montrent une forme quasi-sphérique des particules d'alumine CT3000SG dont le diamètre moyen est proche de 300nm. Le nitrure de bore hexagonal est, quant à lui, sous forme de larges plaquettes dont les dimensions des plus grandes faces sont supérieures au micron.

La Figure 69 présente la répartition granulométrique de la poudre d'alumine (Figure 69-a) et de nitrure de bore (Figure 69-b) déterminée par granulométrie laser. Le milieu de dispersion est l'isopropanol.

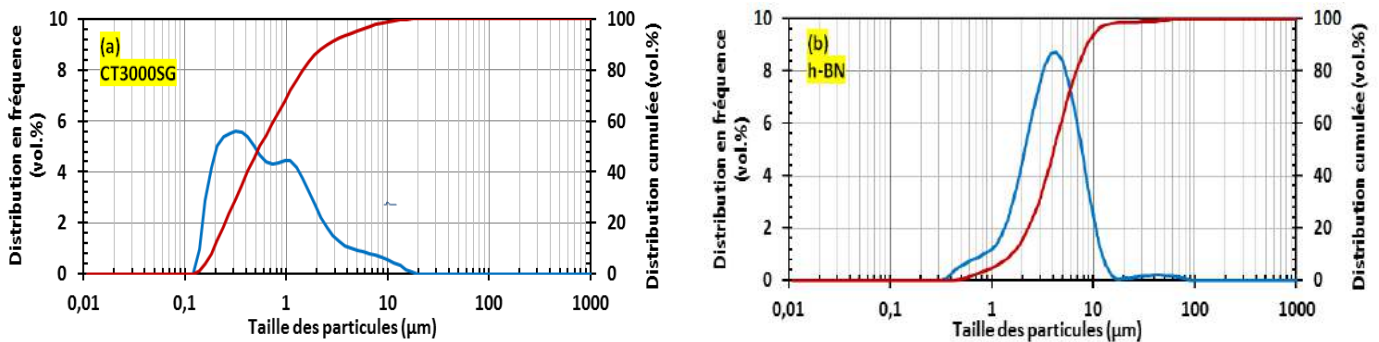


Figure 69 : Analyse granulométrique de la CT3000SG (a) et de la poudre h-BN (b)

La distribution granulométrique de l'alumine CT3000SG se répartit de manière gaussienne et bimodale dont les maxima sont centrés sur 0,3 µm et 1 µm. Les plus hautes valeurs mesurées correspondent probablement à des agglomérats. Concernant le nitrure de bore hexagonal, la distribution se présente sous forme d'une gaussienne monomodale centrée sur 4 µm.

La surface spécifique de la poudre est déterminée par la méthode B.E.T et permet également de déterminer un diamètre de grain équivalent. Le Tableau 16 regroupe les données obtenues en pycnométrie hélium, granulométrie laser et celles obtenues par la méthode B.E.T pour ces deux poudres.

		Alumine CT300SG	h-BN
Pycnométrie Hélium	ρ	3,99 g.cm ⁻³	2,34 g.cm ⁻³
Granulométrie laser	d ₁₀	0,19 μ m	1,38 μ m
	d ₅₀	0,55 μ m	3,58 μ m
	d ₉₀	2,56 μ m	7,57 μ m
B.E.T	S _{B.E.T}	5,19 \pm 0,05 m ² /g	12,5 \pm 0,1m ² /g
	D _{B.E.T}	0,290 \pm 0,003 μ m	Plaque

Tableau 16 : Résumé des propriétés des poudres utilisées

La Figure 70-a et la Figure 70-b présentent les analyses DRX des poudres commerciales CT 3000SG et h-BN. Les poudres sont de type hexagonal, bien cristallisées et sans phases cristallines secondaires détectables.

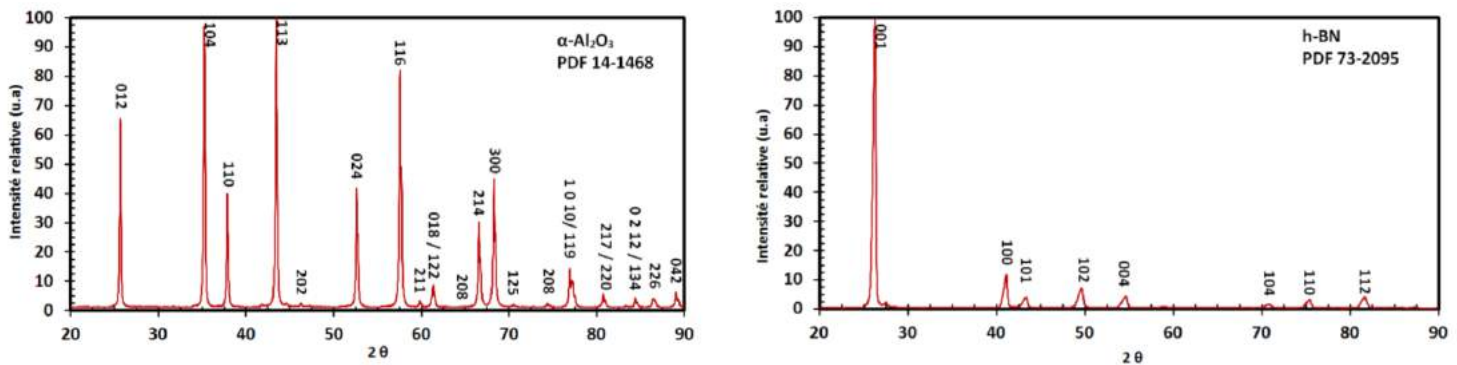


Figure 70 : Diffractogramme RX de la poudre CT3000SG (a) et de la poudre de h-BN (b)

La Figure 71 présente l'analyse ATD et ATG de la poudre de nitrure de bore hexagonal sous air jusque 1300°C avec une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹.

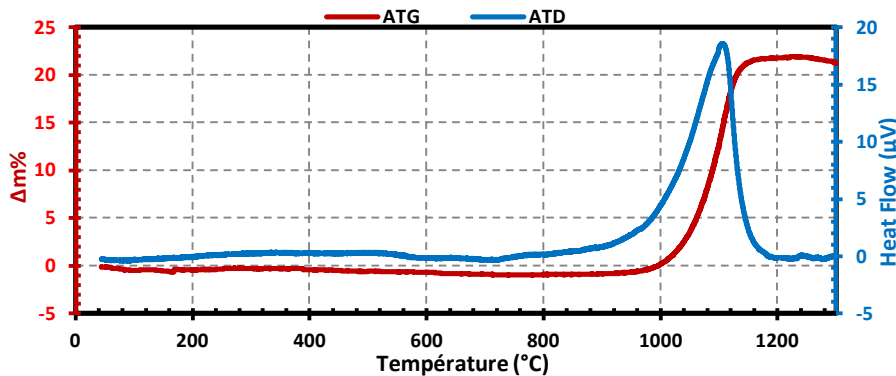


Figure 71 : Courbe d'analyse thermogravimétrique(ATG) et d'analyse thermo différentielle (ATD) de la poudre de h-BN (5°C.min⁻¹ jusqu'à 1300°C sous air).

Aucune variation de masse et aucun phénomène thermique ne sont observés avant 960°C-1000°C. Un pic exothermique, intense et bien défini, dont le maximum se situe à 1100°C est observable. L'ATD montre un gain de masse important entre 1040°C et 1160°C qui peut être attribué à l'oxydation du nitrure de bore h-BN en oxyde de bore B₂O₃.

III.2. Comportement rhéologique des barbotines CSG (Al_2O_3 / h-BN)

III.2.1. Rhéologie et loi de comportement

La Figure 72 présente la viscosité dynamique instantanée des sol-gel chargés (h-BN ou alumine) ou non en fonction du gradient de vitesse de cisaillement. Les sols étudiés ont été vieillés 1 heure ou 4 jours avant la mesure.

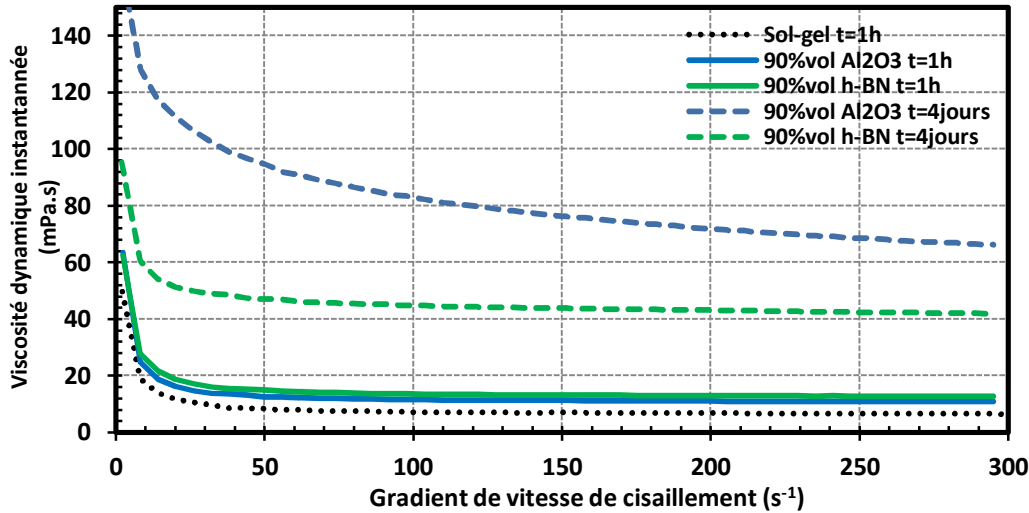


Figure 72 : Comportement rhéologique type de quelques sol-gels

La viscosité apparente du sol diminue avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement ce qui correspond à un fluide pseudo-plastique. La viscosité atteint une valeur asymptotique pour des taux de cisaillements élevés. Il en est de même pour les sols chargés en poudre céramique. Cependant, lorsque les gels chargés vieillissent, le « palier newtonien » semble plus long à atteindre. La chute brutale de viscosité aux premiers instants du cisaillement correspond au franchissement du seuil de contrainte pour la mise en écoulement.

Le comportement rhéofluidifiant à seuil peut être décrit par les fluides dit de *Herschel Buckley* :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n, \text{ dès que } \tau > \tau_0 \quad (\text{Eq. 56})$$

Où τ est la contrainte de cisaillement, τ_0 est la contrainte de cisaillement seuil (ou contrainte d'écoulement), $\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse et K la consistance du fluide (égale à la viscosité η quand $n=1$). La contrainte de cisaillement seuil correspond à la contrainte nécessaire pour passer d'un régime de déformation viscoélastique à un régime d'écoulement plastique.

Néanmoins, lorsque :

- $n > 1$, le fluide a un comportement rhéoépaississant.
- $0 < n < 1$, le fluide a un comportement rhéofluidifiant.
- $n = 1$, le fluide a un comportement *Newtonien* et correspond à un fluide de *Bingham*.

Ce modèle rhéologique décrit parfaitement le comportement rhéofluidifiant de nos sol-gels composites. A l'instar des peintures, il est nécessaire d'appliquer une certaine contrainte de cisaillement pour permettre au fluide de s'écouler. Le seuil provient probablement de la formation d'interconnexions entre les chaînes de polymère.

III.2.2. Etude des paramètres influençant la rhéologie des CSG

Pour l'étude rhéologique, la concentration en précurseur est toujours fixée à 0,8M et la densité de matrice est fixée à 3,27 g/cm³ (densité du sol-gel après traitement thermique à 750°C). Nous avons étudié l'influence de la température de la solution, de la teneur en charge céramique, et du temps de vieillissement du sol sur le comportement rhéologique des suspensions CSG.

III.2.2.1 - Effet du temps de vieillissement

Le Tableau 17 présente les constantes du modèle de *Herschel-Buckley* pour le sol sans et avec charge, en fonction du temps de maturation. Le temps $t > t_{gel}$ correspond au temps après la transition sol-gel. Pour ce faire, le gel est mécaniquement fluidifié en une sorte de sol très visqueux. L'intérêt est de ramener l'étude à une simple mesure de viscosité d'un sol fortement réticulé situé à la transition sol-gel. Néanmoins, la caractérisation des « gels fluidifiés » est à prendre avec précaution mais constitue une bonne approximation pour appréhender le phénomène de blocage visqueux lors du passage du sol au gel.

	τ_0 (Pa)	Exposant n	K (Pa.s)	Rc ²
Sol-gel t_{heure} (20°C)	0,100±0,004	0,989±0,005	0,0066±0,0002	0,99983
Sol-gel t_{jour} (20°C)	0,096±0,006	0,979±0,006	0,0093±0,0003	0,9998
Sol-gel t_{jours} (20°C)	0,098±0,004	0,978±0,004	0,0109±0,0002	0,99991
Sol-gel $t_{8,5heures}$ (20°C)	0,095±0,003	0,970±0,002	0,0146±0,0002	0,99998
Sol-gel $t_{20jours}$ (20°C)	0,092±0,005	0,967±0,003	0,0176±0,0003	0,99995
Sol-gel $t > t_{gel}$	4,9 ± 1	0,51 ± 0,02	2,79 ± 0,35	0,99534
90%vol p/Alpha (20°C) t_{heure}	0,117±0,003	1,000±0,002	0,0104±0,0001	0,99971
90%vol p/Alpha (20°C) $t > t_{gel}$	5,0 ± 1,2	0,63 ± 0,01	4,20 ± 0,26	0,99891
90%vol p/h-BN (20°C) t_{heure}	0,127±0,002	1,002±0,002	0,0121±0,0001	0,99998
90%vol p/h-BN (20°C) $t > t_{gel}$	7,5 ± 1,8	0,56 ± 0,01	6,42±0,49	0,99789

Tableau 17 : Calcul des paramètres rhéologiques selon le modèle de Herschel Buckley pour des sols et des barbotines CSG chargées en alumine ou h-BN en fonction de leur temps de vieillissement.

Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99 ce qui montre la pertinence du modèle rhéologique de *Herschel Buckley*. Les exposants « n » calculés sont inférieurs ou égaux à 1 ce qui confirme le caractère rhéofluidifiant proche newtonien des sols et des sols composites. Ce comportement rhéofluidifiant est très marqué lorsque le sol a passé le point de gel.

Les mêmes remarques peuvent être établies pour les barbotines CSG. Celles-ci, lorsqu'elles sont fraîchement élaborées, présentent des contraintes seuils légèrement supérieures au sol-gel seul. Cette contrainte augmente très fortement après la transition sol-gel.

La consistance K est toujours plus élevée lorsque les poudres sont présentes dans la suspension et augmente lentement avec le vieillissement du sol. La valeur de K devient très élevée lorsque les sols ont dépassé le point de gel.

III.2.2.2 - Effet de la température

Le Tableau 18 présente les constantes du modèle de *Herschel Buckley* obtenues pour le sol sans charge en fonction de la température de la solution. Ces mesures sont réalisées pour des temps de maturation égaux.

	τ_0 (Pa)	Exposant n	K (Pa.s)	Rc ²
Sol-gel 4°C	0,104 ± 0,010	0,973±0,004	0,0274±0,0006	0,99998
Sol-gel 20°C	0,095± 0,003	0,974±0,002	0,0155±0,0002	0,99993

Tableau 18 : Calcul des paramètres rhéologiques selon le modèle de Herschel Buckley pour des sols en fonction de leur température.

L'abaissement de température ne modifie ni l'exposant « n », ni la contrainte d'écoulement seuil. En revanche, diminuer la température augmente la consistance K .

La Figure 73 présente l'évolution de la viscosité instantanée des barbotines CSG après une maturation de 4 jours sous agitation en fonction de la température. Les taux de charges étudiés sont de 0%vol-50%vol-70%vol-80%vol et 90 %vol de poudre d'alumine ou de h-BN et le gradient de vitesse est égal à 300s⁻¹ pour être sur le « plateau newtonien ».

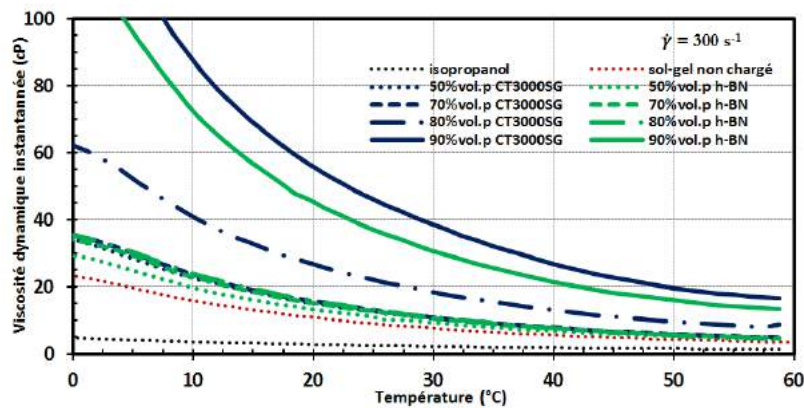


Figure 73 : influence de la température sur le comportement rhéologique des CSG vieillies 4 jours.

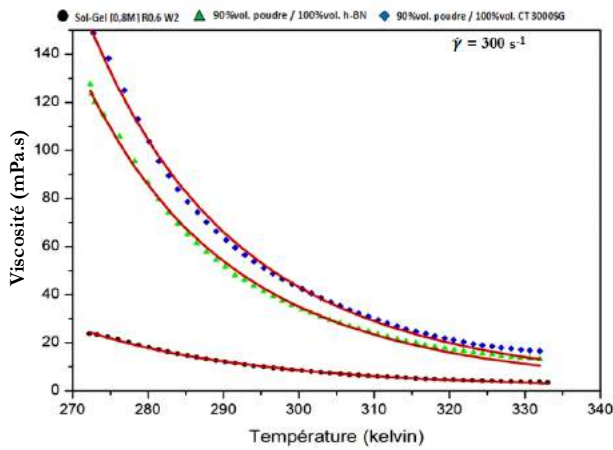
Quel que soit le taux de charge (50-70-80-90%vol poudre) et quel que soit le type de poudre dans la barbotine (h-BN ou Al₂O₃), les essais montrent une diminution de la viscosité qui tend vers une valeur asymptotique au-delà de 50-60°C. Les variations relatives de viscosités sont du même ordre de grandeur pour toutes les barbotines CSG indépendamment du type et du taux de charge (50-70-80-90%vol).

L'équation empirique *Guzman Andrade* est une représentation simple de la dépendance de la viscosité des solutions polymériques avec la température. [VISWANATH 2007]

$$\eta(\tau) = A \cdot e^{\frac{B}{T}} \quad (\text{Eq. 57})$$

Où A et B sont des constantes positives et caractéristiques de chaque substance exprimées respectivement en mPa.s et en Kelvin.

La Figure 74 montre que dans l'intervalle de température étudiée (-1°C à 60°C), la viscosité des sol-gel seuls et des barbotines CSG chargées de 90%vol poudre/0%vol h-BN et CSG 90%vol poudre/100%vol h-BN suivant le modèle de *Guzman Andrade*. La viscosité est presque doublée quand la barbotine est refroidit de 20°C à 4°C ($\eta_{4^\circ\text{C}} \approx 2 \eta_{20^\circ\text{C}}$).



Equation	n = A . exp (B/T)		
Adj Rc-Square	0.999		
●		Value	Standard Error
	A	3.246 E-4	1.910 E-5
	B	3.0557 E+3	1.628 E+1

Equation	n = A . exp (B/T)		
Adj Rc-Square	0.998		
▲		Value	Standard Error
	A	1.301 E-4	1.354 E-5
	B	3.752 E+3	2.829 E+1

Equation	n = A . exp (B/T)		
Adj Rc-Square	0.998		
◆		Value	Standard Error
	A	1.889 E-4	1.910 E-5
	B	3.703 E+3	2.984 E+1

Figure 74 : Application du modèle Guzman-Andrade au sol-gel et aux barbotines CSG

III.2.2.3 - Effet du taux de charge

Outre la température, la concentration en matière sèche influence également la rhéologie de la suspension [WOLFF 1994] [VISWANATH 2007] [MUELLER 2010].

Le Tableau 19 présente les constantes de *Herschel Buckley* calculées pour le sol CSG à 20°C et avant gélification en fonction du taux et du type de charge introduit.

	$\tau_{(0)}$ (Pa)	Exposant n	K (Pa.s)	Rc ²
Sol-gel (20°C) teneur	0,100±0,004	0,989±0,005	0,0066±0,0002	0,99983
50%vol p/100%alpha (20°C)	0,104±0,005	0,986±0,007	0,0066±0,0003	0,99997
70%vol p/100%alpha (20°C)	0,111±0,003	0,993±0,004	0,0073±0,0002	0,99991
90%vol p/100%alpha (20°C)	0,117±0,003	1,000±0,002	0,0104±0,0001	0,99971
50%vol p/100%h-BN (20°C)	0,106±0,003	0,987±0,002	0,0072±0,0001	0,99987
70%vol p/100%h-BN (20°C)	0,114±0,004	0,983±0,005	0,0099±0,0002	0,99996
90%vol p/100%h-BN (20°C)	0,127±0,002	1,002±0,002	0,0121±0,0001	0,99998

Tableau 19 : Calcul des paramètres rhéologiques selon le modèle de Herschel Buckley des barbotines CSG chargées en alumine ou h-BN en fonction du taux de charge.

Les coefficients de corrélation élevés ($R > 0,99$) montrent la pertinence du modèle appliqué à nos suspensions. Peu importe le taux ou la nature de la poudre dans le sol, la suspension garde un caractère rhéofluidifiant voire proche du newtonien ($n \leq 1$). Une faible augmentation de $\tau_{(0)}$ est observée lorsque h-BN est présent plutôt que l'alumine mais aussi lorsque le taux de poudre passe de 50%vol à 90%vol. Les valeurs de consistance K augmentent rapidement avec la quantité de poudre introduite dans le mélange.

Pour des suspensions diluées ($\phi < 0,03$), l'écoulement d'un fluide autour des particules n'est pas perturbé par les autres particules présentes dans la solution. Pour décrire l'évolution de la viscosité d'un tel système, *Einstein* propose la relation suivante :

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + 2,5 \phi)$$

$$\text{avec } \phi = \frac{V_p}{V_p + V_{sol}} \quad (\text{Eq. 58})$$

Où η est la viscosité de la suspension, η_0 la viscosité du fluide interstitiel et ϕ la fraction volumique en particule. V_p et V_{sol} sont les volumes respectivement occupés par la poudre et la solution (le sol ici) dans la barbotine.

Pour des suspensions plus concentrées, la viscosité n'est plus essentiellement gouvernée par celle du fluide interstitiel et la fraction volumique solide ϕ ; mais elle dépend également de l'organisation optimale de cette fraction solide à sec. Le modèle de *Quemada* ou *Maron-Pierce* [MULLER 2010] a été précédemment appliqué avec succès pour décrire le comportement rhéologique de suspensions CSG de PZT [BARBAINE 2008]. Dès lors, ce modèle semi-empirique peut être utilisé pour décrire nos suspensions CSG.

$$\eta = \eta_0 \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-2} \quad (\text{Eq. 59})$$

Où ϕ_{max} est la fraction de l'empilement compact maximale (compacité), ϕ est la fraction volumique en charge, η_0 viscosité du fluide interstitiel (sol-gel seul).

Pour des sphères monomodales, $\phi_{max} \approx 0,64$ (correspondant à un taux de compaction de sphères de même taille réparties de manière aléatoire et tend vers 0,74 correspondant à un arrangement hexagonal compact). ϕ_{max} tend théoriquement vers 1 quand la suspension est polydispersée. Physiquement, ce terme ϕ_{max} représente la fraction massique où la suspension ne s'écoule plus (viscosité infinie) à cause de l'empilement ordonné des particules.

La Figure 75 présente les viscosités (mesurées à 20°C et 4°C sous un cisaillement constant de 300s⁻¹) des suspensions CSG en fonction de la fraction volumique ϕ dans le sol. Les courbes vertes et bleues sont des courbes d'affinements obtenus par le modèle de *Quemada*.

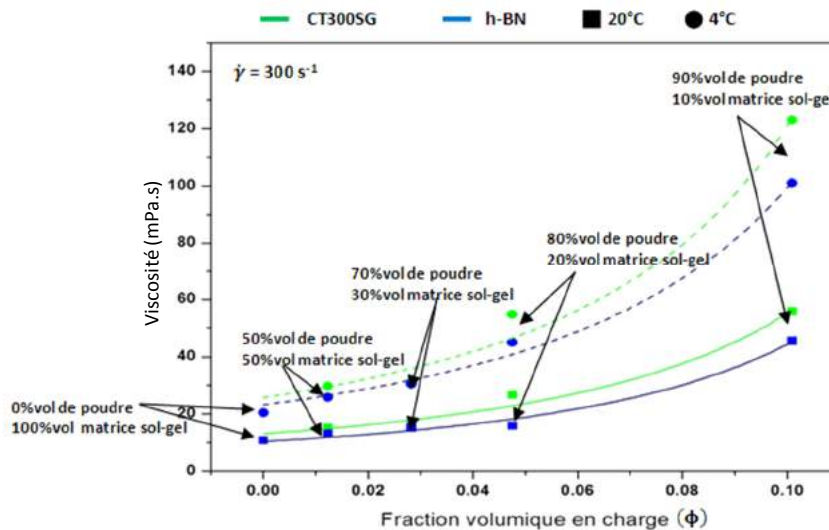


Figure 75: Evolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en charge dans le sol composite alumine+sol ou h-BN+ sol

Le Tableau 20 résume les paramètres d'affinement du modèle sur nos suspensions CSG.

Température sol composite	Type de particule	Viscosité liquide interstitiel η_0 affiné (mPa.s)	Fraction volumique maximale ϕ_{max}	Coefficient de corrélation Rc^2
4°C	Ct3000SG	25,7	0,186	0,9779
	h-BN	23,2	0,195	0,9915
20°C	Ct3000SG	13,1	0,195	0,9753
	h-BN	10,4	0,194	0,9863

Tableau 20: Paramètres d'affinement du modèle de Quemada obtenue sur les mesures rhéologiques des barbotines CSG en fonction du taux de poudre de h-BN ou d'alumine pour des températures de 4°C et 20°C.

La relation de *Quemada* semble bien décrire le comportement de nos barbotines CSG ($R > 0,975$). Les paramètres d'affinement du modèle de *Maron-Pierre (Quemada)* mettent en avant deux composantes : la viscosité du liquide interstitiel η_0 et la fraction volumique maximale Φ_{\max} admise dans le système.

Le paramètre η_0 présente des valeurs supérieures à celles obtenues lors des mesures effectuées sur le sol seul à savoir 23,2-25,7 mPa.s à 4°C et 13,1-10,4 mPa.s à 20°C au lieu de 20,5 mPa.s à 4°C et 10,4 mPa.s à 20°C. Cette valeur est d'autant plus élevée que la suspension est chargée en alumine plutôt qu'en h-BN. Ce résultat est peut-être la conséquence d'interactions physiques et/ou chimiques non négligeables entre les particules et le sol.

Les fractions maximales en poudre Φ_{\max} sont proches de 0,19 quel que soit le type de poudre ou la température de la suspension pendant la mesure. Cette valeur de Φ_{\max} est très inférieure aux valeurs de l'intervalle 0,64-0,74 espérées pour un système composé de sphères monomodales. De plus, une distribution en taille de particule, comme c'est le cas pour une poudre réelle, devrait permettre un taux de compaction encore plus élevé que cet intervalle de valeur. Ceci est probablement un autre indice d'interactions entre particules, amplifiées par un liquide interstitiel « réactif » : le sol d'alumine. Rappelons que le sol est constitué d'un solvant inerte dans lequel des chaînes polymériques sont en suspension. Ces chaînes de polymères réticulent lentement et peuvent former des liaisons avec la surface des particules d'oxydes ou hydroxydes. Il pourrait alors se former des agrégats au sein de la dispersion acide (pH=3) qui viendraient perturber l'écoulement. Une autre hypothèse envisagée est que la taille des particules de sols est supérieure à celle du solvant de telle manière qu'elles agissent directement sur l'écoulement visqueux.

Dans tous les cas, la relation de *Quemada* montre que l'augmentation de la fraction volumique en poudre dans la barbotine augmente la viscosité de cette barbotine. La viscosité η (à 300s⁻¹) est de 2 à 2,5 fois plus importante pour une barbotine CSG contenant $\Phi \approx 0,1$ de charge céramique (ce qui correspond à un taux de charge dans le matériau final de 90%vol) que pour un sol chargé en particule pour une barbotine CSG contenant environ $\Phi \approx 0,047$ de charge céramique (ce qui correspond à un taux de charge dans le matériau final de 80%vol) ($\eta_{(90\%p)} \approx 2 \text{ à } 2,5 \eta_{(80\%p)}$). Cette viscosité est de 4 à 6 fois plus importante comparé pour un sol non chargé ($\eta_{(0\%p)} \approx 4 \text{ à } 6 \eta_{(0\%p)}$).

Par ailleurs, une augmentation du nombre de particules pour un même volume de charge (emploi de particules plus petites) dans le sol pourrait induire une amplification des interactions interparticulaires et donc certainement modifier également la stabilité des suspensions.

III.2.3. Résumé

Les sols et les barbotines CSG sont rhéofluidifiant, quasi-newtonien, à seuil bien modélisés par les fluides d'*Herschel Buckley*.

Le premier paramètre étudié est le vieillissement du sol. Lors du vieillissement, la longueur des chaînes de polymères augmente ce qui réduit la mobilité des polymères dans le solvant et conduit à une augmentation de la consistance K . L'augmentation de la longueur de chaîne s'effectue sans pour autant former une macromolécule géante (le gel), c'est pour cette raison que la contrainte seuil n'évolue pas dans un premier temps.

Après le point gel, l'augmentation de valeur de $\tau_{(0)}$ montre que la solution doit être fortement cisailée pour permettre la mise en écoulement. Ce comportement peut être la conséquence de fortes interconnexions créées entre les chaînes de polymères. La formation du gel réduit la mobilité au sein du fluide ce qui implique également une forte augmentation de K .

Le second paramètre étudié est la température. Lorsque celle-ci diminue, la viscosité instantanée des suspensions CSG augmente. Cette viscosité instantanée peut être modélisée dans la plage [-1°C : -60°C] par le modèle de *Guzman Andrade*. Pour un même taux de charge volumique, la viscosité des barbotines contenant l'alumine est légèrement supérieure à celle contenant le nitrure de bore. La viscosité de la barbotine peut être doublé lors que la suspension est refroidit de 20°C à 4°C.

La diminution de la température réduit l'agitation thermique ce qui a pour conséquence une augmentation de la rigidité des chaînes polymères. La réduction de la mobilité des chaînes polymères dans le solvant se traduit par une augmentation de la consistance K mais pas de la contrainte seuil $\tau_{(0)}$ car il n'y a pas formation de liaisons entre les chaînes polymères lorsque la température diminue.

Le dernier paramètre qui influence la viscosité est l'augmentation du taux de particules rigides dans le sol. La viscosité instantanée et la consistance K de la suspension augmentent avec le taux de charge mais pas la contrainte seuil de cisaillement. Cette augmentation est plus importante avec la charge de h-BN. Le modèle de *Quemada* décrit parfaitement l'augmentation de viscosité en fonction du taux de charge.

Lors du « dip-coating », l'épaisseur déposée est directement liée à la viscosité comme le montre la relation établie par *Landean Levich Darjaquin* (bibliographie). Toutefois, le procédé de trempage-retrait permet uniquement de déposer l'extrême surface de la suspension. C'est pourquoi, il est également important de connaître la vitesse de sédimentation des particules de charges céramiques et leur stabilité.

III.3. Evaluation du temps de sédimentation des suspensions

Pour qu'une suspension soit fonctionnelle, les poudres doivent s'agglomérer et sédimenter le moins possible. Ceci est particulièrement vrai lors de dépôt. Une stabilité de la suspension doit donc être recherchée afin d'éviter que la surface de liquide ne soit dépourvue de particules de charge lors du dépôt.

La stabilité des barbotines CSG est fonction des forces électrostatiques qui s'exercent entre les particules en solution. La bibliographie montre qu'une suspension de particules d'alumine est stabilisée en milieu acide car les forces de répulsion électrostatiques (potentiel zêta $> 30\text{mV}$) sont suffisamment fortes pour que les particules se repoussent pour éviter leur agrégation/floculation.. Ces conditions expliquent pourquoi l'alumine est stable à $\text{pH}=3$.

L'étude de la sédimentation des barbotines CSG est faite, ici, de manière qualitative.

Après la synthèse des barbotines, celles-ci sont laissées au repos dans des tubes en verre hermétiquement fermés. A l'instant initial, toutes les particules constituant la suspension sont réparties de manière homogène dans le tube (Figure 76-a). Durant la phase de repos, les particules les plus grosses commencent à sédimenter et une zone plus claire apparaît. Cette zone mesure environ 2-3mm d'épaisseur après 2 jours (Figure 76-b). Cependant, cette zone reste relativement blanche et opaque ce qui traduit d'une suspension encore concentrée.

Au bout de 31 jours (Figure 76-c), le front de sédimentation opaque progresse et laisse apparaître une zone jaune turbide. Cette zone est dépourvue de la plupart des particules et laisse supposer que seules subsistent en surface les particules les plus petites.

Après un repos de 100 jours (Figure 76-d), il reste une zone claire transparente proche de la surface pour la CT3000SG qui traduit une absence de particules céramiques dans cette zone. Une zone blanche opaque nette visible dans le fond du tube montre que la majorité de la suspension a sédimenter. Une phase intermédiaire jaunâtre et trouble témoigne d'une suspension peu concentrée en particules de charge. Il n'est pas nécessaire de stabiliser la suspension sur une aussi longue période, mais ce résultat permet de mieux se rendre compte de la répartition des sédiments à travers le tube.

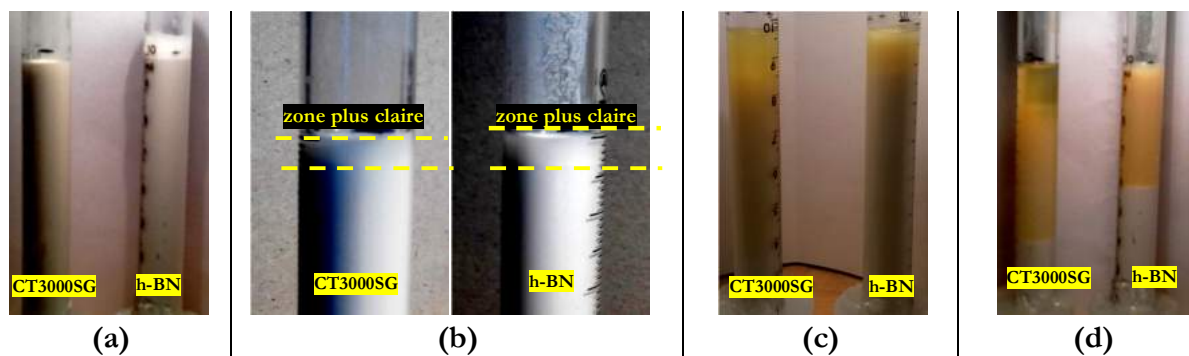


Figure 76 : Photographies représentatives des CSG au repos. (a) correspond à l'instant initial, (b) montre une zone claire après un temps de repos de deux jours, (c) après un repos de 31 jours et (d) correspond au repos pour un temps long de 100 jours.

Afin d'estimer une vitesse de sédimentation, nous avons mesuré la distance entre le front de sédimentation de la zone opaque blanche et la surface du liquide en fonction du temps. La Figure 77 présente la variation de la vitesse moyenne de sédimentation pour des barbotines CSG chargées à 90%vol de poudre en alumine ou de h-BN pendant 12 jours.

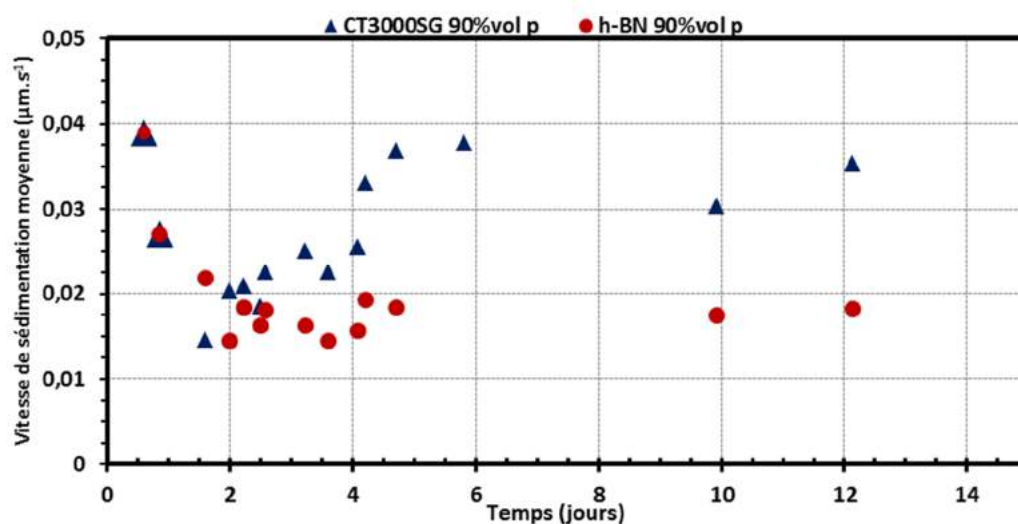


Figure 77 : Représentation de la variation de la vitesse moyenne de sédimentation en fonction du temps pour des barbotines CSG charge à 90%vol de poudre d'alumine ou de h-BN.

Les vitesses de sédimentation sont similaires au départ pour les deux types de charges proches de $0,04 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Durant les deux premiers jours, les vitesses de sédimentation diminuent pour atteindre une valeur proche de $0,015 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ensuite elle augmente pour la suspension d'alumine pour atteindre une valeur constante de l'ordre de $0,04 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ après 4 jours.

En ce qui concerne la suspension de h-BN, la vitesse de sédimentation est plus faible que pour l'alumine. Elle reste constante au-delà de 2 jours, proche de $0,015 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'affinité chimique de l'alumine avec le sol et l'augmentation de sa vitesse de sédimentation (supérieure à la vitesse théorique d'une particule isolée) montre que l'alumine s'agglomère et sédimente d'autant plus rapidement que cet agglomérat grossit. Les particules de h-BN étant déjà relativement grosses et ayant peu d'affinité chimique avec le sol, leur sédimentation est moins soumise au phénomène d'agglomération. Par ailleurs, la forme en plaquette de h-BN ralentit le déplacement comparée à la forme plus sphérique de l'alumine.

Néanmoins, le système sol-gel est un système évolutif. Les chaînes de polymères composant le sol finiront par grossir et réticuler de manière à augmenter le taux d'agglomération ou conduire à la gélification du système. C'est pourquoi il est important de travailler avec des charges fines mais surtout avec un sol stable afin d'éviter une formation d'agglomérats trop importante.

Hormis ces remarques, les vitesses de sédimentation des particules d'alumine et de h-BN sont faibles ce qui permet d'avoir suffisamment de temps pour élaborer correctement les revêtements. En effet, au bout d'une heure pour des vitesses de sédimentation comprises entre $0,01$ et $0,04 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ le front de sédimentation progresse de $36 \mu\text{m}$ à $144 \mu\text{m}$. Un temps de repos avant trempage permet d'éviter la présence de gros agglomérats sur le revêtement car ils auront précipités au fond du bécher.

III.4. Elaboration des revêtements Sol-gel Composite CSG

III.4.1. L'acier inoxydable austénitique AISI 304

L'acier choisi dans cette étude est un acier inoxydable austénitique de nuance AISI 304. Cet acier est le plus communément rencontré et présente des tenues très élevées à la corrosion ainsi qu'une transformation de phase négligeable durant les traitements thermiques.

La composition chimique de l'inox AISI 304 est donnée au Tableau 21.

Elément	Fe	C max.	Cr	Ni	Mn max.	Si max.	S max.	P max.
%massique	66-74	0,07	17-19	8,5-10,5	2,00	1,00	0,015	0,045

Tableau 21 : Composition chimique de l'acier AISI 304

Les propriétés mécaniques de la nuance AISI 304 non écroui à l'ambiante sont regroupées dans le Tableau 22.

AISI 304	Masse volumique g/cm ³	Coefficient de dilatation linéique α 20°C-700°C [10 ⁻⁶ .°C ⁻¹]	Module d'élasticité E [GPa]	Dureté vickers [Hv]	Rp 0,2 Limite élastique [MPa]	Rm Résistance à la rupture [MPa]	Conductivité thermique [J.Kq ⁻¹ .K ⁻¹]
	7,9 - 8	16 - 18,5	200	160 - 200	200	500 - 700	14,6

Tableau 22 : Propriétés physiques de la nuance AISI 304

Les aciers austénitiques sont sensibles au grossissement de grain sans régénération possible par traitement thermique. De plus, des carbures de type $M_{23}C_6$ très riches en chrome précipitent au joint de grains pour des maintiens de plusieurs heures à des températures de l'ordre de 500-650°C et moins d'une heure pour des températures de l'ordre de 750-850°C. Les grains grossiers et la précipitation de carbure confèrent une baisse de la limite d'élasticité et une sensibilité à la corrosion inter-granulaire. Souvent en présence d'élément d'alliage, il peut se former des phases intermétalliques de type σ , χ , ou de Laves qui peuvent avoir un effet fragilisant dangereux entraînant des phénomènes de fissuration à froid. Par exemple, lors d'ajout Mo, des phases intermétalliques de laves (hexagonale type Fe_2Mo) et χ cubique centré ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$) peuvent apparaître pour des aciers de nuances AISI 316. Ces phases de laves précipitent entre 800°C et 1000°C pour des temps relativement courts. Néanmoins, l'absence d'éléments d'addition dans l'acier AISI 304 permet d'éviter l'apparition de telles phases.

L'acier 304 est un acier inoxydable de choix pour résister aux différents traitements thermiques et aux attaques chimiques lors du traitement sol-gel. Il reste relativement stable d'un point de vue structural et mécanique après traitement thermique. Néanmoins, la précipitation de carbure de chrome et le grossissement granulaire sont problématiques. Il est alors nécessaire d'éviter les traitements thermiques aux hautes températures (environ 750°C maximum).

III.4.2. Préparation des substrats en acier AISI 304

Des plaques d'acier inoxydable AISI 304 de dimensions 20*20*4 mm sont découpées et polies au papier SiC jusqu'au grade 2400 puis sur feutre avec des suspensions d'alumine à 3 et 1 µm. L'état de surface du substrat est mesuré par microscopie confocale selon la norme ISO 25178 (Figure 78).

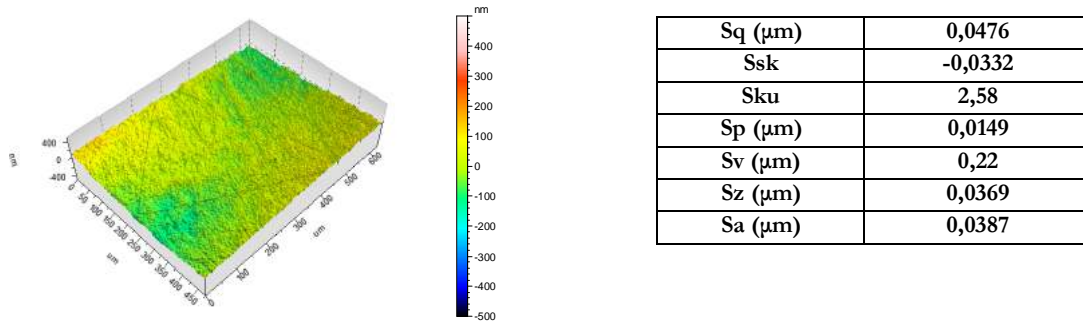


Figure 78 : Etat de surface final de l'acier poli. Vue surface en 3D et paramètres d'état de surface obtenus par microscopie confocale.

Les substrats sont ensuite nettoyés et dégraissés selon les étapes du protocole suivant :



Figure 79 : Synoptique du protocole de nettoyage des substrats

Les substrats métalliques sont ainsi conservés dans l'éthanol puis séchés à l'air sec au moment du trempage.

III.4.3. Mise en œuvre des dépôts

L'élaboration des revêtements CSG sur le substrat est présentée par le synoptique de la Figure 80

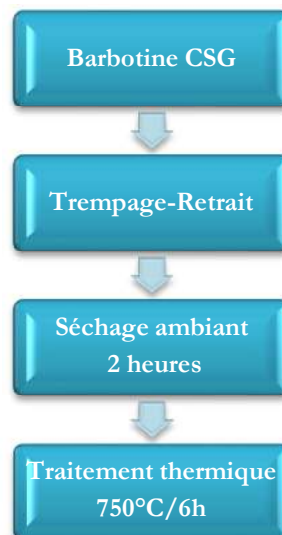


Figure 80 : Synoptique de la réalisation des revêtements monocouches CSG

Le sol composite est contenu dans un bécher de 100 ml afin de minimiser tout effet de bord. Les trempages sont effectués par « dip-coating » (dip-coater KSV) à partir d'une suspension à température ambiante ou éventuellement refroidie à l'aide d'un bain de glace. Avant dépôt, les barbotines sont laissées 30 minutes au repos afin de sédimenter les éventuels gros agglomérats

non dispersés. La surface de la barbotine est légèrement brassée à l'aide d'une spatule avant de descendre l'échantillon à la vitesse maximale de l'appareillage ($85,67 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$).

Le substrat métallique est maintenu 30 secondes dans la suspension avant d'être remonté à la même vitesse. Après dépôt, les revêtements sont séchés à l'air ambiant durant 2 heures.

Les aciers revêtus sont ensuite déposés sur une plaque en alumine macroporeuse puis chauffés à une vitesse de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température de 750°C pendant 6 heures (Figure 81).

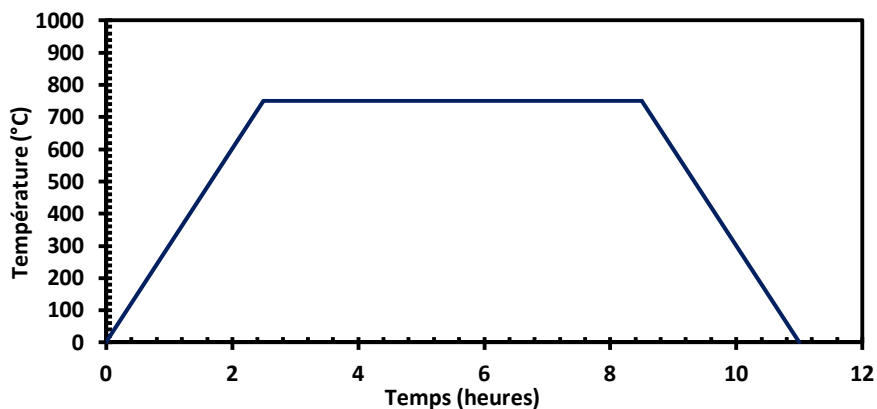


Figure 81 : Cycle de traitement thermique des revêtements CSG monocouches

III.4.4. Technique de préparation des échantillons pour observations microscopiques et mesures d'épaisseurs

Le polissage d'une couche se traduit généralement par un arrondissement du bord et/ou un décollement de l'interface qui rend très difficile l'observation du revêtement. Afin de garantir un polissage plan de la couche déposée, la technique dite du « cover glass » a été adoptée.

Une fine couche de résine (Epoxy Technology, Epotek 360) est déposée sur la surface du revêtement. Une lame de verre parfaitement propre, lisse et plane, est appliquée sur la résine époxy formant ainsi une structure de type sandwich (Figure 82), le tout étant maintenu fortement à l'aide de pinces. La résine époxy est alors polymérisée à 150°C pendant 5 minutes.

L'échantillon est ensuite poli suivant la coupe et dans le sens verre - dépôt - substrat. Les conditions de polissage sont similaires à la préparation des substrats avant « dip-coating ».

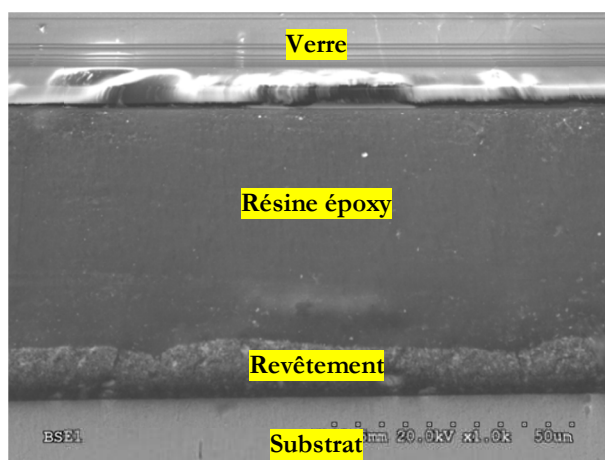


Figure 82 : Observation MEB d'une coupe type sandwich

III.5. Caractérisations structurales et microstructurales des revêtements CSG

III.5.1. Aspect des revêtements CSG

III.5.1.1 - Trempage-retrait à température ambiante et à « chaud »

La Figure 83 représente l'aspect des revêtements CSG après trempage-retrait dans des barbotines à température ambiante (20°C) ou chauffées ($\approx 55^\circ\text{C}$).



Figure 83 : Influence de la température au trempage $T=20-22^\circ\text{C}$ (a) et $T=55^\circ\text{C}$ (b) sur l'aspect des revêtements

Les trempages-retraits effectués à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$) présentent des coulures et des manques de matière en surface de l'échantillon (Figure 83-a). Ce phénomène apparaît quels que soient le taux et le type de charge dans le sol.

La dispersion de la poudre dans la barbotine par la sonotrode provoque un échauffement de la solution jusqu'à des températures de l'ordre de 55°C . Des dépôts ont été réalisés directement après dispersion. Ces dépôts ne présentent quasiment pas de revêtement sur la surface de l'acier (Figure 83-b).

L'augmentation de la température de la barbotine CSG diminue la quantité de dépôt et donc la qualité de la couche.

Des essais de trempages à froid ont donc été réalisés dans le but d'améliorer la qualité des couches.

III.5.1.2 - Trempage-retrait à « froid »

La Figure 84 présente le dispositif utilisé pour les essais lors de trempage-retrait dans une suspension CSG refroidie. Ce dispositif a permis de réaliser des dépôts à 4°C environ.

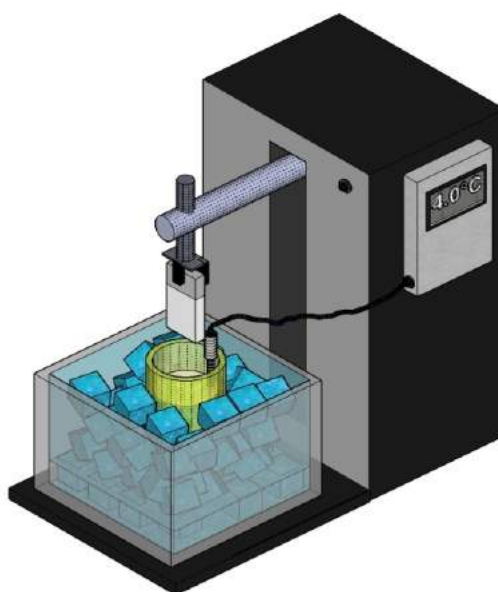


Figure 84 : Schéma de principe du dispositif de trempage-retrait à froid

La Figure 85 présente l'aspect des revêtements obtenus après un trempage-retrait à « froid ».

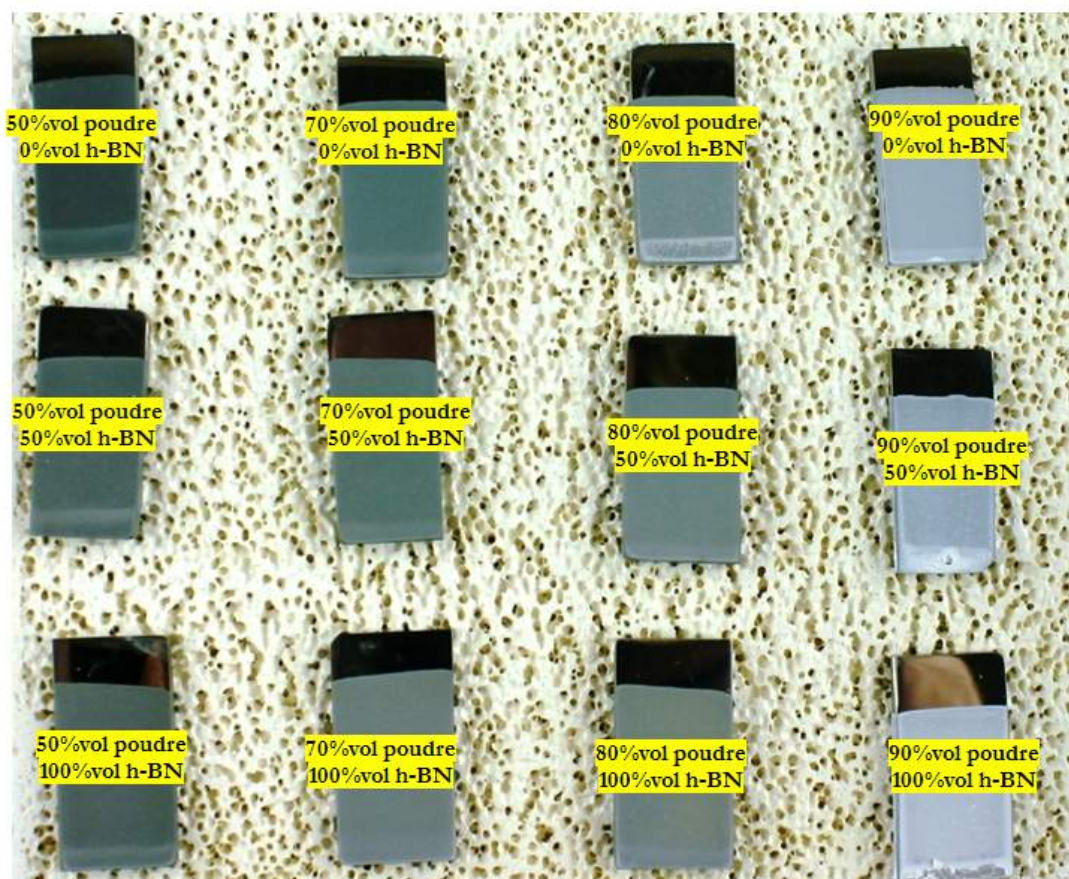


Figure 85 : Aspect des revêtements CSG lors du trempage-retrait dans une barbotine à 4 °C

Les revêtements sont homogènes et sans défauts (absence de coulures). Néanmoins, un surplus de matière est observé en bas de l'échantillon.

Les dépôts à froid sont plus opaques et plus blanchâtres que les dépôts réalisés à température ambiante ou à « chaud » (Figure 83). Ce résultat est probablement le signe d'une augmentation d'épaisseur. Nous faisons le même constat lorsque que nous augmentons le taux de charge (Figure 85). Indépendamment du type de charge (alumine, h-BN ou mélange alumine/h-BN), on passe progressivement de revêtements gris et fins (revêtements chargés à 50%vol) à des revêtements blancs et plus épais (revêtements chargés à 90%vol).

III.5.2. Caractérisation microstructurale des revêtements CSG

Les microstructures en surface des revêtements CSG pour différents taux de charges et de mélange en CT3000SG/h-BN sont présentées à la figure 84.

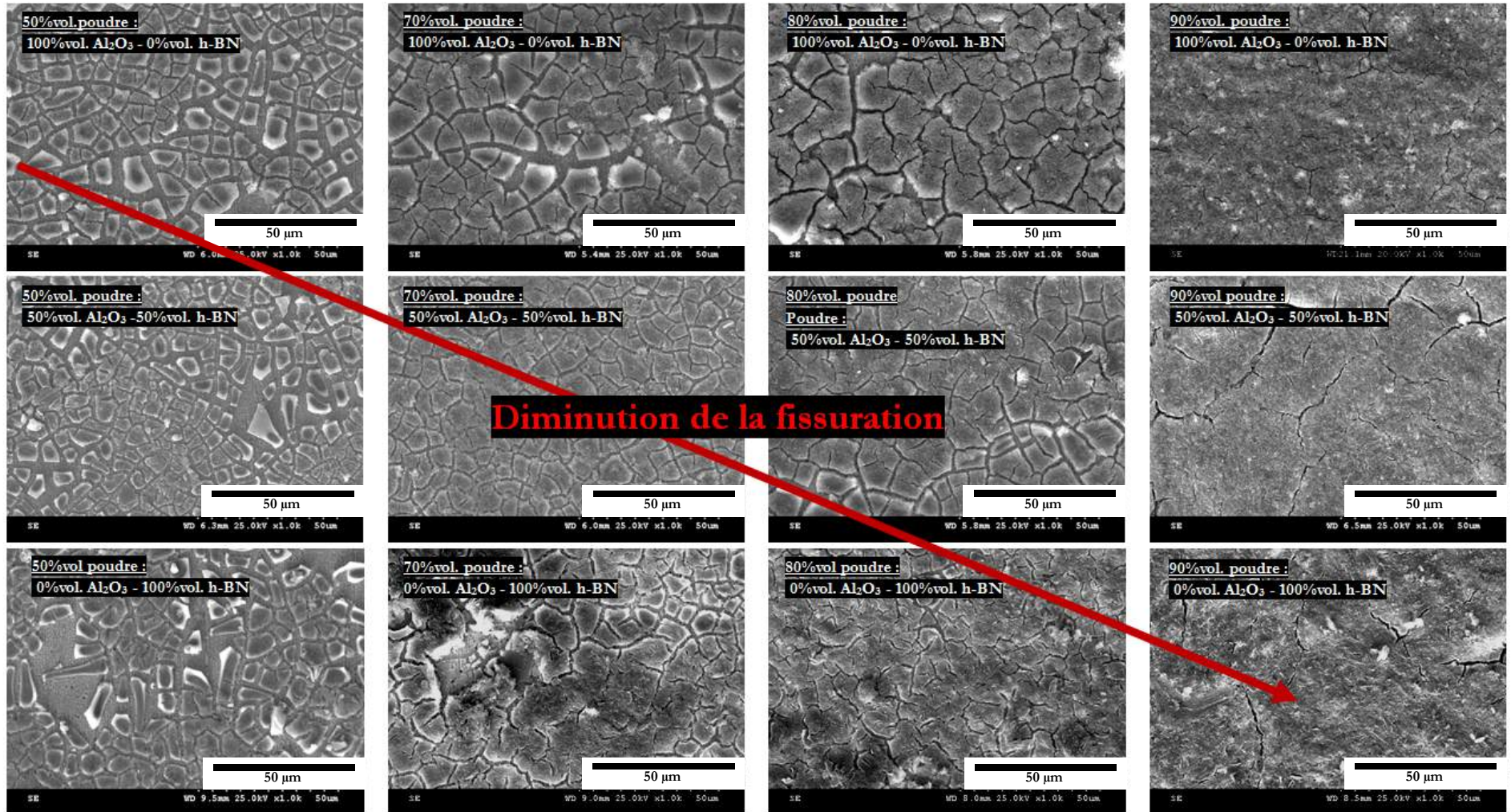


Figure 86: Clichés MEB des surfaces des revêtements CSG (concentration 0,8M) charge alumine, alumine/h-BN et h-BN en fonction de la fraction volumique en poudre

Les clichés MEB suivants (Figure 87) sont des agrandissements des clichés des surfaces des revêtements CSG présentés précédemment.

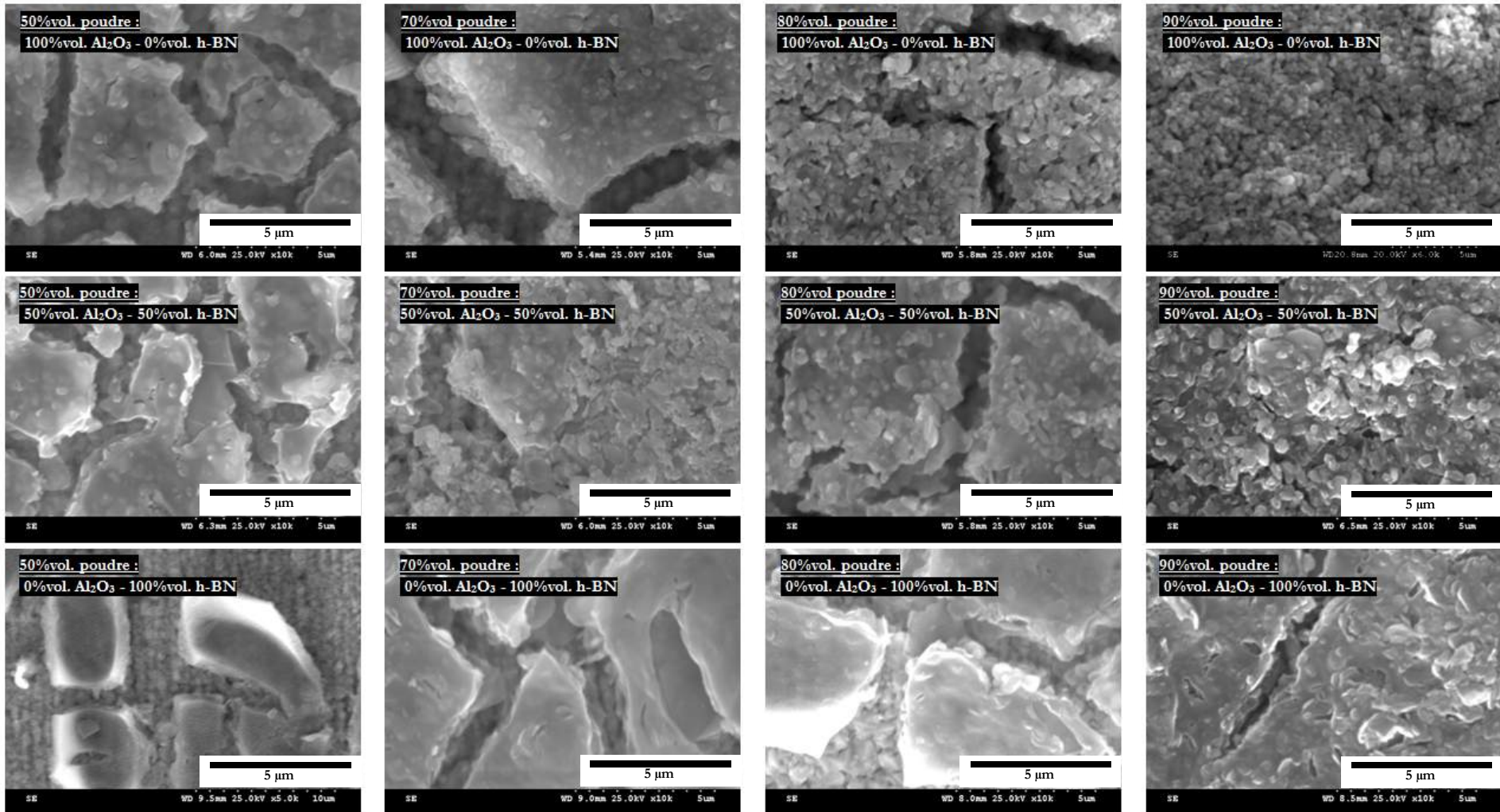


Figure 87 : Zoom des clichés MEB des surfaces des revêtements CSG (concentration 0,8M) charge alumine, alumine/h-BN et h-BN en fonction de la fraction volumique en poudre

Les photos de la Figure 86 montrent que les revêtements présentent des craquelures et la qualité des dépôts est fonction du type de charge et du taux de charge.

Les dépôts chargés à 50%vol de poudres céramiques sont totalement craquelés. L'augmentation du taux de charge réduit de manière significative le taux de fissuration. A 90%vol de charge, les dépôts présentent quelques micro-craquelures. Les revêtements ne présentent pas d'agglomérats ce qui est le reflet d'une relativement bonne dispersion de la poudre dans le sol composite.

La deuxième série de clichés (Figure 87) correspond à un agrandissement de la surface des revêtements. On peut observer sur ces photos que plus le taux de charge augmente, plus la porosité au sein des écailles est importante, notamment si la charge est essentiellement de l'alumine. En revanche, lorsque le h-BN se substitue à la charge d'alumine, la porosité diminue pour être quasiment absente lorsque la charge est uniquement constituée de nitrure de bore. La diminution du taux de fissuration avec l'ajout de h-BN provient en partie des propriétés de h-BN. En effet, h-BN se déforme facilement en cisaillement à cause des liaisons VdW entre les plans basaux. Il se pourrait alors que, lors du retrait du gel, les particules h-BN s'accommodent en partie à la déformation de la couche tout en diminuant le taux de retrait. De plus la forme en plaquette, si les particules sont toutes orientées, offre des taux de compaction supérieurs aux particules plus sphériques. C'est une raison supplémentaire qui peut expliquer une plus importante densité des revêtements composites chargés uniquement de h-BN et ce quel que soit le taux de charge (50, 70, 80 ou 90%vol). A contrario, l'alumine se présente sous forme de particules sphériques rigides et indéformables. En conséquence, l'alumine ne s'accommode pas au retrait et impose au revêtement composite un empilement rigide où chaque particule se touche avec ses voisines. A savoir, la compacité maximale pour des sphères de même diamètre est au plus de 74%vol (hexagonal compact) et au minimum de 52%vol (cubique simple). A savoir également qu'une répartition aléatoire de sphère de même diamètre est comprise entre 58%vol (« Random Loose Packing ») et 64%vol (« Random Close Packing »). Ceci traduit d'un empilement qui peut être comblé par au minimum 26% de matière et en moyenne de 36 à 42% de matière. La matière décrite peut être des particules très petites, ou encore un sol-gel. Au vu de ces remarques, nous comprenons que 10% (90%vol poudre) et 20% (80%vol) sont des taux de matrice d'alumine sol-gel trop faibles pour combler la porosité d'un édifice rigide comme celui de la charge alumine. De même, nous comprenons aisément pourquoi des teneurs en matrice telles que 30%vol (70%vol poudre) et 50%vol (50%vol poudre) sont suffisantes pour former des zones denses sans porosité apparente.

Il semblerait donc que la porosité contribue à la diminution de fissuration lors du séchage du gel. En effet, l'augmentation de porosité induit une augmentation de la perméabilité, une réduction de l'intensité et du gradient de contrainte capillaire. La forte quantité de poudre céramique impose un squelette rigide qui réduit le retrait et donc le taux de fissuration.

Il existe alors une compétition entre retrait de la matrice sol-gel, accommodation de la structure des charges céramiques au retrait, perméabilité du composite, et le ratio matrice/charge. Les fissurations peuvent également être fonction de contraintes d'origine thermiques (différence de coefficient de dilatation ou de module élastique entre le substrat, la charge et la matrice sol-gel) lors de la cuisson des revêtements ou encore de l'affinité chimique entre les particules de charge et de l'affinité chimique entre la charge et le sol-gel (création de pont rigide ou non).

La Figure 88 présente les microstructures en coupe des revêtements les plus chargés (90%vol) à différents taux de h-BN. Les clichés MEB en coupe confirment l'impact du taux de h-BN sur la porosité de la couche.

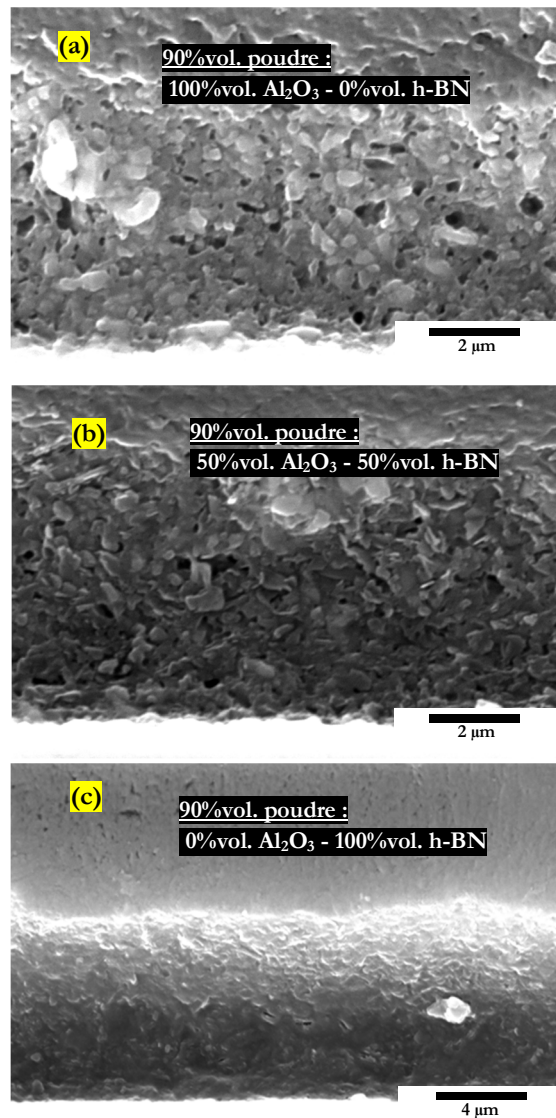


Figure 88: Vue en coupe des revêtements CSG chargés à 90%vol poudre. Les trempages sont effectués à 4°C pour 0-50-100%vol h-BN (a,b,c)

III.5.3. Interaction du sol-gel et des particules de charge : observations par MET

La Figure 89 et la Figure 90 présentent les observations au MET en champ clair des particules de charge d'alumine et de h-BN présentes dans les CSG après un traitement thermique à 750°C pendant 6 heures.

On peut observer (Figure 89–b) que des particules d'alumine sont entourées d'une gangue amorphe provenant du procédé sol-gel d'épaisseur de l'ordre de 10-20nm. Cette couche d'alumine amorphe mouille parfaitement la particule d'alumine.

On remarque également (Figure 89 -c) une grande proportion de phase amorphe (blanche en champ clair) au sein de laquelle se répartissent des tâches sombres de l'ordre de 4 à 9 nm.

D'après les résultats précédemment obtenus en diffraction X, MET et en ATD, il s'agit d'une phase cubique d'alumine. Le MET révèle également la présence d'une gangue de sol-gel autour la particule de h-BN comme pour la poudre CT3000G (Figure 90 -a).

Il semblerait que le gel ne mouille pas aussi bien la particule que dans le cas de l'alumine (Figure 90 –d). Ceci traduit une faible affinité chimique et donc une faible adhérence du gel sur h-BN.

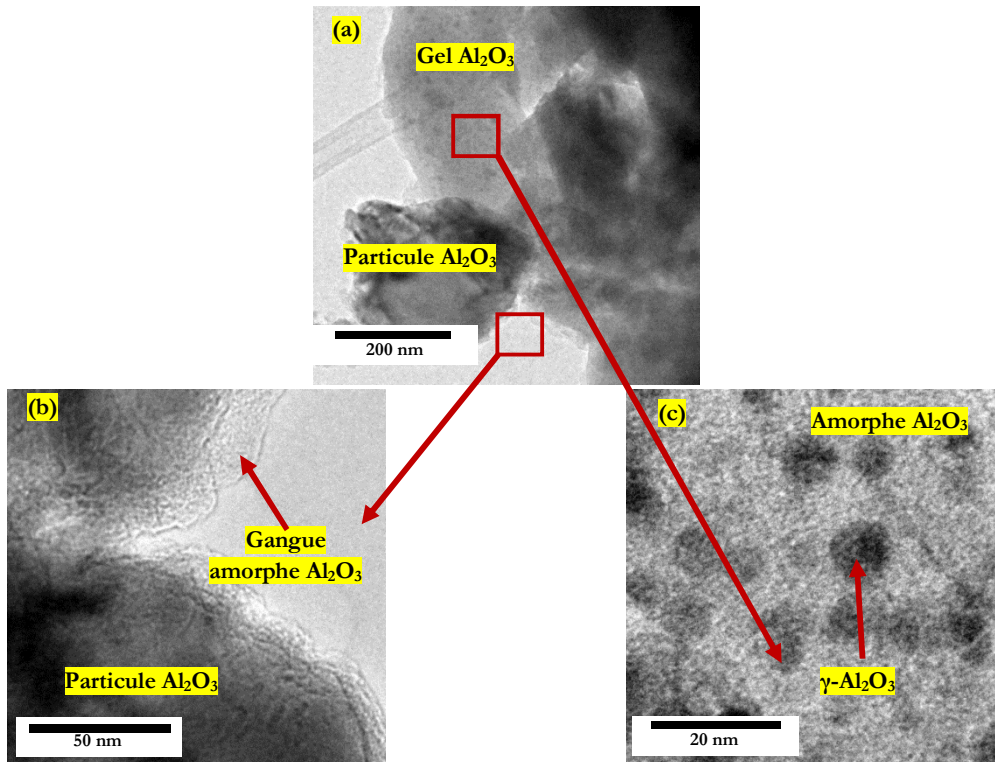


Figure 89 : Observation au MET d'une particule d'alumine CT3000SG dans une matrice sol-gel 750°C 6h

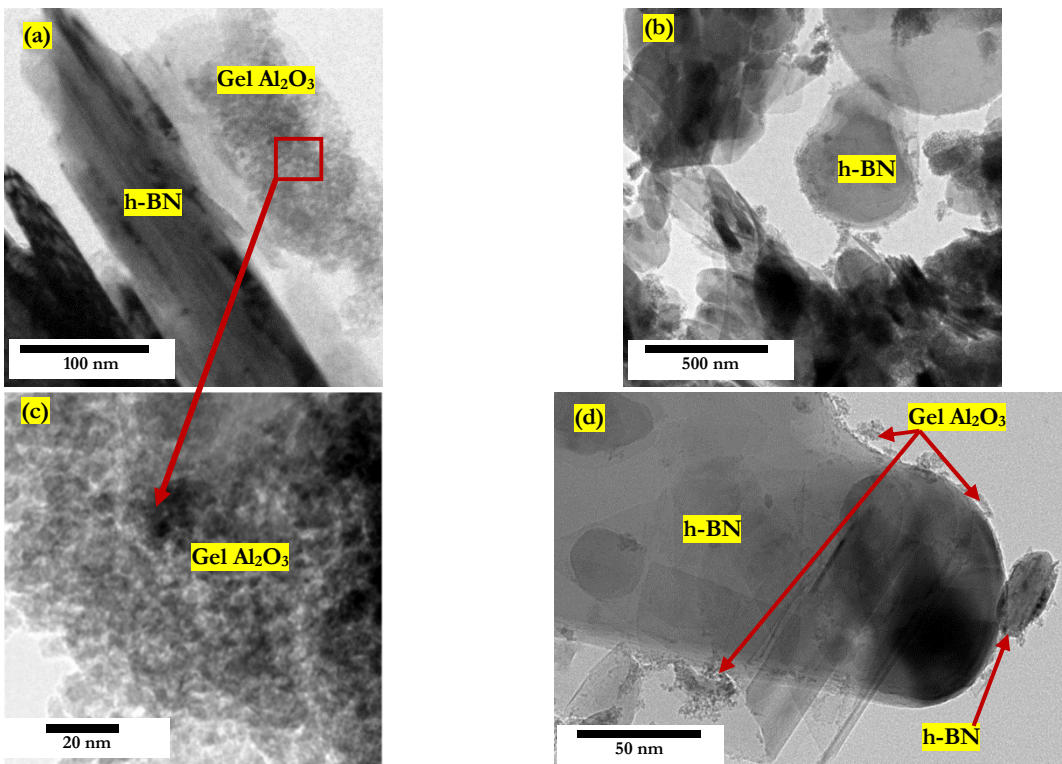


Figure 90 : Observation au MET d'une particule de h-BN dans une matrice sol-gel 750°C 6h

III.5.4. Caractérisation de l'épaisseur des revêtements CSG

III.5.4.1 - Effet de la température au trempage sur l'épaisseur du revêtement

Le taux de charge de 90%vol représente les suspensions les plus visqueuses qui aboutissent aux couches les plus épaisses et les moins craquelées.

Le Tableau 23 présente les épaisseurs maximales des couches en fonction de la température de dépôt pour des taux en h-BN étudiés (0% ; 50% et 100%vol).

	Epaisseur après Trempage-retrait ≈ 4°C	Epaisseur après Trempage-retrait 20°C
0%vol. BN/ 90%vol. poudre	5,98 ± 1 μm	3,52 ± 0,35 μm
50%vol. BN/ 90%vol. poudre	7,53 ± 0,99 μm	2,82 ± 0,52 μm
100%vol. BN/ 90%vol. poudre	8,5 ± 0,7 μm	2,85 ± 0,2 μm

Tableau 23 : Epaisseur des revêtements CSG chargés en alumine, en h-BN et en mélange alumine/h-BN pour des températures lors du trempage de 4 et 20°C.

Le trempage à basse température permet d'augmenter significativement l'épaisseur monocouche. Cette tendance est d'autant plus marquée lorsque la quantité de h-BN augmente. La plus faible densité de h-BN (2,34) par rapport à l'alumine CT 3000SG (3,98) explique l'augmentation de l'épaisseur.

III.5.4.2 - Effet du taux de charge sur l'épaisseur du revêtement

La Figure 91 présente l'évolution de l'épaisseur d'une couche CSG traitée à 750°C pendant 6 heures en fonction de la fraction volumique théorique en charge.

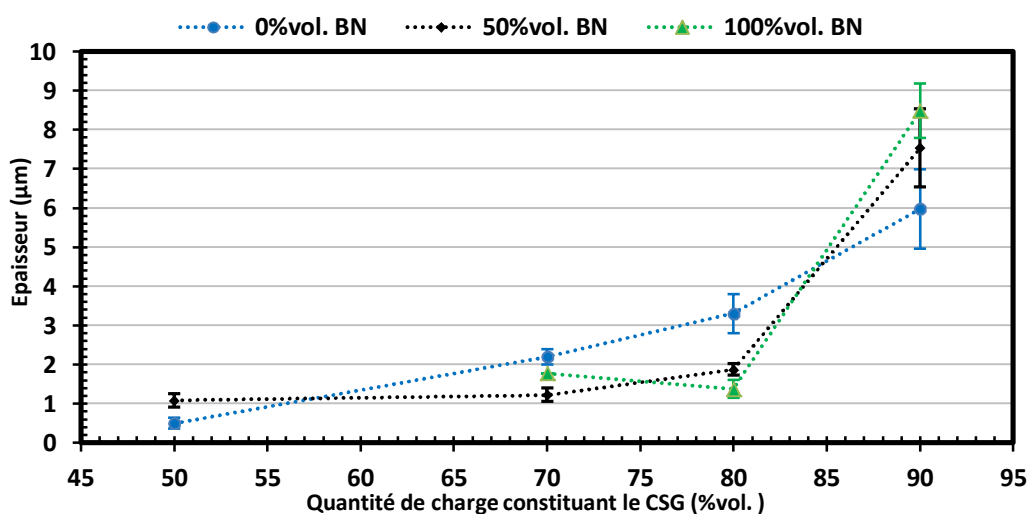


Figure 91 : Epaisseur des revêtements monocouche CSG trempés à froid (4°C) puis traité à 750°C

Indépendamment du type de poudre utilisé, on peut montrer que l'épaisseur monocouche après traitement thermique croît avec l'augmentation en taux de charge dans le composite.

Les revêtements à 90%vol de charges ont des épaisseurs comprises entre 6 et 8,5 μm environ selon le taux de h-BN.

III.6. Caractérisations mécaniques

III.6.1. Conditions expérimentales

Les essais d'indentation ont été réalisés à l'aide d'un micro-indenteur Vickers instrumenté MHT, CSM instruments (Figure 92). Les indentations ont été effectuées au Laboratoire Unité Matériaux et Transformations (UMET) de l'Université de Lille I. Les charges maximales appliquées sont égales à 100 mN, 250mN, 500mN et 1000mN. Conformément à la procédure d'essais préconisée par CSM instruments, la vitesse de chargement ou déchargement est toujours imposée de manière à atteindre la charge maximale ou la charge nulle en 30 secondes. Par exemple, pour une charge de 250mN, la vitesse de chargement est de 500mN/min. Un palier de 15 secondes est appliqué à la charge maximale. Le taux d'acquisition des mesures est de 10Hz.



Figure 92 : Micro-indenteur MHT

Les courbes de charges sont analysées de manière statistique afin d'en extraire une dureté dynamique moyenne comme décrit en « Annexe ».

Les rigidités S sont calculées sur la courbe de déchargement sur l'intervalle 40-98% selon la méthode d'*Oliver et Pharr*.

Les profondeurs d'indentations mesurées (h) et calculées (h_m , h_r , h_c) sont corrigées en considérant un défaut de pointe de 50nm et en prenant en compte la complaisance C_f de l'appareillage. La complaisance est mesurée sur le substrat d'acier AISI 304.

Les méthodologies de calcul du module élastique ainsi que la prise en compte de l'ISE par indentation sont également détaillées en « Annexe ».

III.6.2. Comportement mécanique de l'acier inoxydable AISI 304

III.6.2.1- Module élastique du AISI 304 et mesure de complaisance

Afin de calculer les profondeurs de contact réelles h_c , nous avons au préalable vérifié le type de déformation autour de l'indenteur (« sinking-in » ou « piling-up »).

La Figure 93 représente l'évolution h_r/h_m en fonction de la profondeur maximale d'empreinte h_m . Ce diagramme montre que, quelle que soit la charge appliquée, h_r/h_m est quasi toujours supérieur à 0,83 ce qui correspond à un comportement de type « piling-up ». Ce mécanisme de déformation correspond bien au cas d'un matériau métallique de faible dureté. En outre, ce résultat est confirmé lorsque l'on analyse les profils des empreintes de dureté Vickers sur le substrat par microscopie confocale (Figure 92).

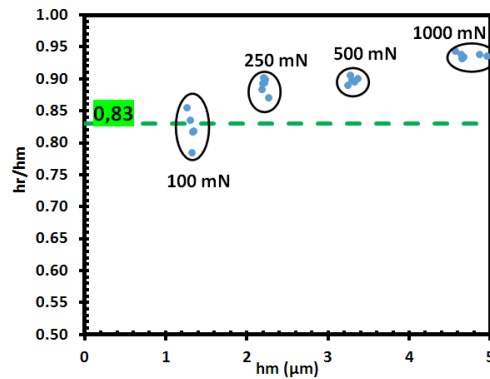


Figure 93 : Variation de h_r/h_m en fonction de h_m sur substrat AISI 304.

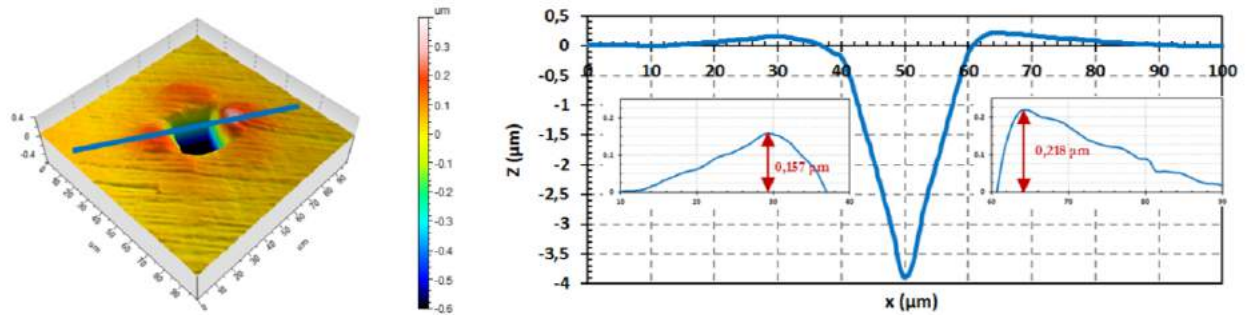
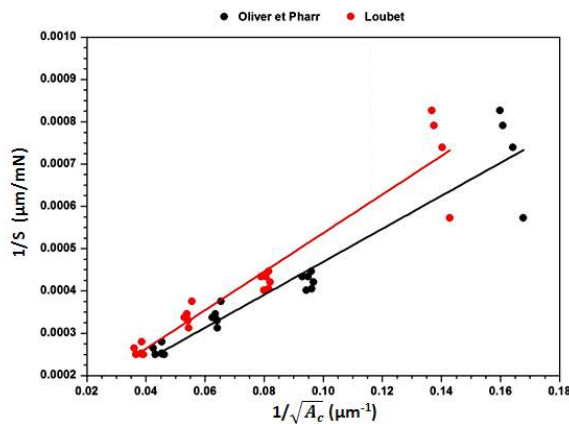


Figure 94 : Analyse confocale d'une empreinte Vickers sur le substrat (charge maximale de 1000mN)

Sur la Figure 95, nous avons représenté $1/S$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{A_c}}$. Le critère de *Loubet* a été utilisé dans les calculs de A_c afin de prendre en compte le « piling-up » (cf Annexe) . On calcule une complaisance de l'appareil $C_f = 8.10^{-5} \mu\text{m} \cdot \text{mN}^{-1}$. Le module réduit E_r est égal à 180 ± 18 GPa ce qui correspond à un module élastique égal à 196 ± 17 GPa en tenant compte des caractéristiques mécaniques de l'indenteur en diamant ($E=1141$ GPa et $\nu=0,07$). Cette valeur est cohérente avec les valeurs du module d'élasticité théorique de l'acier inoxydable AISI 304 (190-200 GPa). A titre de comparaison la méthode d'*Oliver et Pharr* a été appliquée au calcul du module élastique. Le résultat du calcul donne une valeur de E_r égale à 211 ± 22 GPa et donc de E réel égal à 237 ± 21 GPa. La valeur obtenue par la méthode d'*Oliver et Pharr* surestime les valeurs du module élastique dans le cas de l'acier AISI 304.



Equation	$y = a + b x$	Oliver & Pharr	
Adj Rc-Square	0.902		
		Value	Standard Error
1/S	Intercept	7.910 E-5	2.646 E-5
1/S	Slope	3.900 E-4	2.795 E-4

Equation	$y = a + b x$	Loubet	
Adj Rc-Square	0.904		
		Value	Standard Error
1/S	Intercept	8.087 E-5	2.594 E-5
1/S	Slope	4.560 E-4	3.212 E-4

Figure 95 : $1/S$ fonction de $1/\sqrt{A_c}$ sur le substrat AISI 304

III.6.2.2- Dureté dynamique et modélisation de l'ISE du AISI 304

L'ensemble des courbes noires sur la Figure 96 présente la charge F_N appliquée sur le substrat par l'indenteur Vickers en fonction de la profondeur d'enfoncement de celui-ci. La courbe rouge correspond au modèle de Meyer sur le graphique de gauche, au modèle polynomial MPSR sur le graphique de droite et ce appliqué à l'ensemble des courbes de chargement.

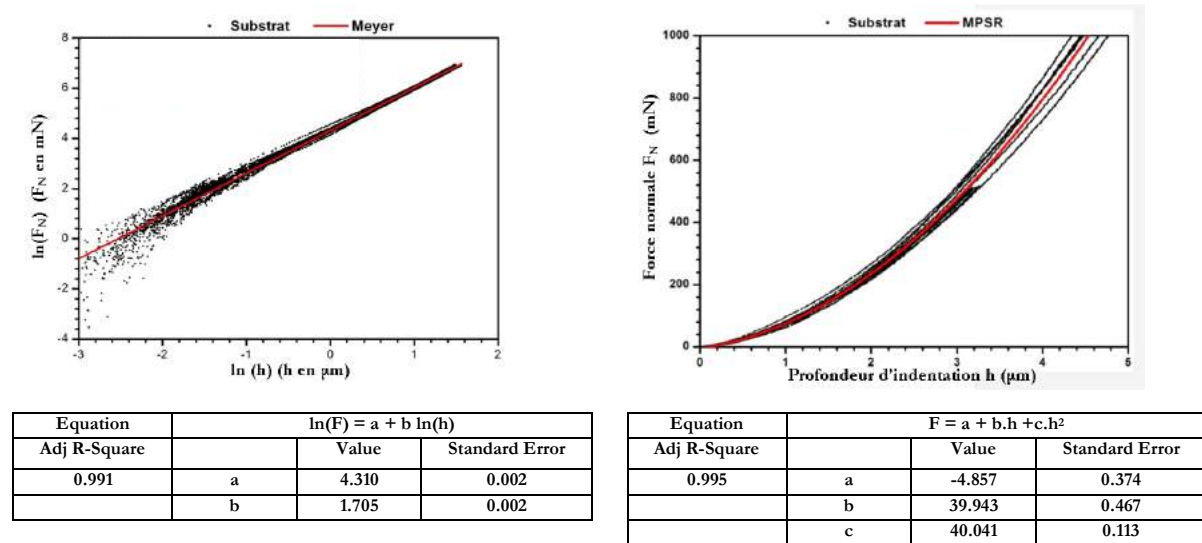


Figure 96 : Application du modèle MPSR à la courbe Force-déplacement du substrat AISI 304

La droite de Meyer donne un indice n égal à 1,70 ce qui montre que le substrat est soumis à un ISE direct c'est-à-dire que la dureté croît avec la diminution de la charge appliquée. L'ajustement par le modèle MPSR des courbes de chargement-profondeur est très bien corrélé avec un coefficient de corrélation $Rc^2 > 0,99$.

D'après le modèle MPSR (« Annexe »), la dureté H du substrat AISI 304 est définie par :

$$H = H_0 + \frac{A_1}{\alpha \cdot 7 \cdot h} + \frac{A_0}{\alpha \cdot (7h)^2} \quad (\text{Eq. 60})$$

avec $\alpha = 26,43$

$$H_0 = c/26,43 = 1,515 \pm 0,004$$

$$b = A_1/7 = 39,9 \pm 0,1$$

$$a = A_0/7^2 = -4,8 \pm 0,4$$

La dureté absolue du substrat AISI 304 selon le modèle MPSR est de $1,515 \pm 0,004$ GPa.

La Figure 95 montre le traitement statistique de détermination de la dureté moyenne dynamique appliqué au substrat. Le graphique de gauche correspond à l'ensemble des courbes de chargement où le calcul de la dureté est effectué. La courbe noire, confondu avec la courbe rouge, sur le graphique de droite correspond à la moyenne des courbes du graphique de gauche. La courbe rouge correspond au modèle MPSR appliqué à la dureté tel que calculé ci-dessus.

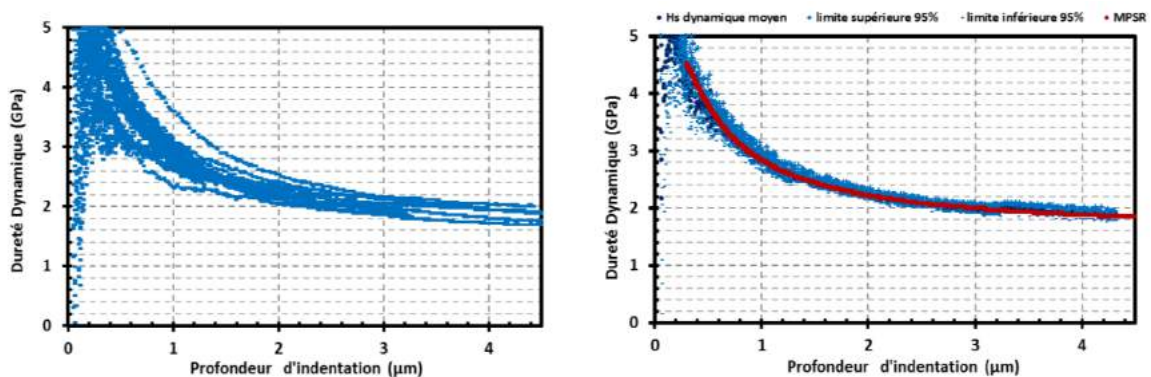


Figure 97 : Dureté dynamique du substrat AISI 304 (gauche) et son traitement statistique (droite) ainsi que le MPSR associé (courbe rouge sur le graphique de droite)

Le premier constat est que le modèle MPSR et le traitement statistique suivent rigoureusement la même courbe dans l'intervalle de confiance. Ceci montre la pertinence de la moyenne statistique. Le second constat est que la dureté dynamique du substrat diminue en fonction de la profondeur de pénétration (ou l'augmentation de la charge appliquée). Cette diminution de la dureté, même en tenant compte de la correction de pointe, de la complaisance et d'une rugosité très faible montre que le substrat présente toujours un phénomène d'ISE direct.

III.6.3. Comportement mécaniques des revêtements CSG

III.6.3.1 - Dureté dynamique des revêtements CSG

La Figure 98 représente la dureté composite dynamique en fonction de la profondeur de pénétration des revêtements CSG pour des taux de h-BN de 0%vol, 5% vol, 10%vol, et 20%vol. Sur ces figures, la courbe noire représente l'évolution de la dureté du substrat en fonction de la profondeur de pénétration (ISE-substrat). L'ensemble des « points bleus » correspond à la dureté moyenne dynamique du composite (revêtement + substrat) en fonction de la profondeur d'indentation pour les différentes couches.

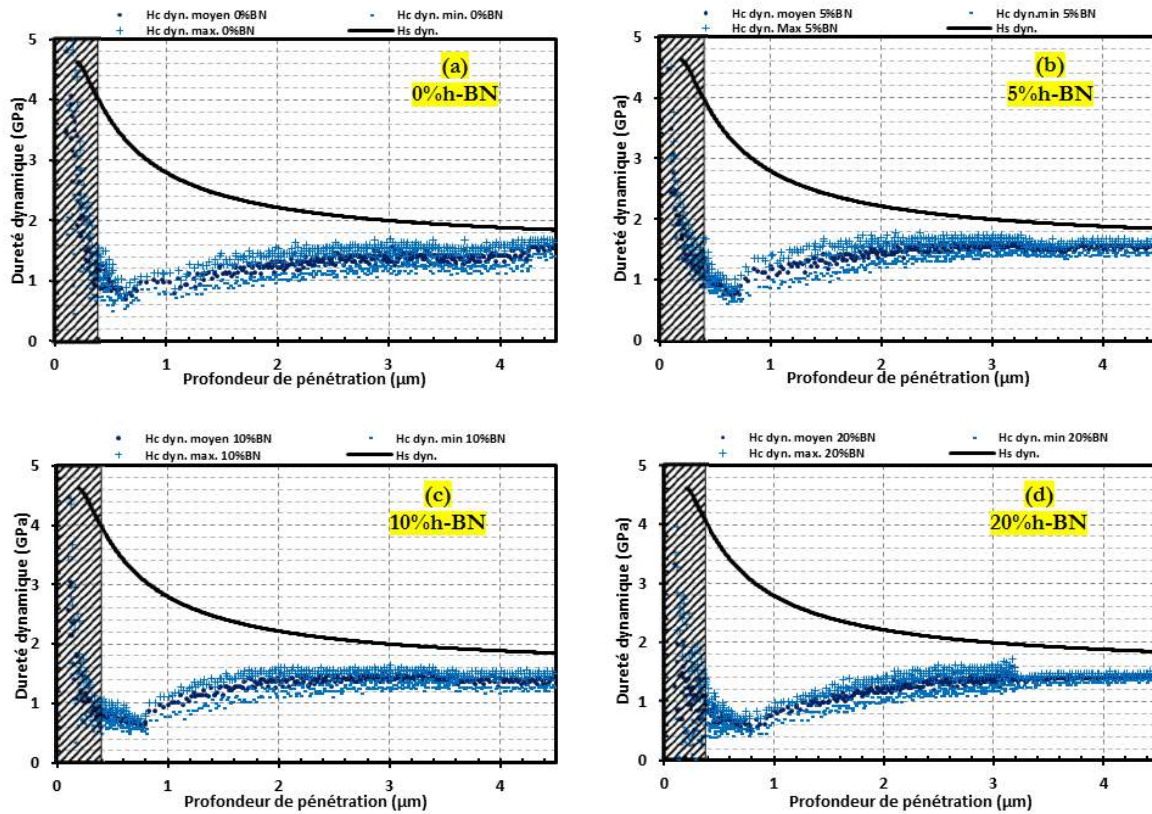


Figure 98 : Dureté dynamique composite en fonction de la profondeur de pénétration des revêtements CSG pour des taux de Al_2O_3 / h-BN de 100%/0% (a) ; 95%/5% (b) ; 90%/10% (c) ; 80%/20% (d).

Quel que soit le taux de nitrure de bore, les revêtements présentent des duretés bien inférieures à la dureté du substrat. La dureté calculée en dessous de 200nm n'a pas de réel sens. Cependant, la dureté croît plus ou moins rapidement jusqu'à 2µm de profondeur et ralentit au-delà avec une tendance à rejoindre celle du substrat.

La grande différence de dureté entre le substrat (2,8 GPa à 1 µm et 2,2 GPa à 2 µm) et la couche (autour de 0,8 GPa à 1 µm et autour de 1,2 GPa à 2 µm) en dessous de 2 µm montre que la mesure n'est peu, voire pas influencée par la présence du substrat à cette profondeur.

La matière semble agir comme si elle se compactait entre l'indenteur et la surface du substrat avant que la mesure ne soit influencée par ce dernier aux plus fortes profondeurs d'indentation. Elle semble l'être davantage au-delà. Ce comportement est typique des revêtements « mous » sur substrat « dur » [TSUI 1999a].

III.6.3.2 - Module élastique des revêtements CSG

Le Tableau 24 regroupe l'ensemble des valeurs de module réel calculées en tenant compte du modèle de Loubet.

	E réel (Loubet) en GPa	
	moyenne	Intervalle confiance 95%
Substrat	196	17
CSG 0%BN	97	7
CSG 5%BN	102	6
CSG 10%BN	97	9
CSG 20%BN	91	7

Tableau 24 : Valeur moyenne des modules de Young composite (revêtement avec l'influence du substrat) des revêtements CSG

Comme pour l'acier, la méthode d'*Oliver et Pharr* donne des valeurs plus élevées que la méthode de *Loubet* lors du calcul de h_c . Les modules élastiques des revêtements CSG suivent la même tendance que la dureté c'est-à-dire des modules élastiques plus faibles (aux alentours de 100GPa selon *Loubet*) que celui du substrat (196 ± 17 GPa selon *Loubet*). L'incorporation de h-BN dans la couche composite diminue les propriétés élastiques et plus généralement les propriétés mécaniques. En effet, le nitrure de bore hexagonal présente une dureté et un module élastique beaucoup plus faibles que l'alumine.

III.7. Conclusion du chapitre

Les sol-gels et sol-gels composites présentent des comportements rhéofluidifiants proches newtonien et leur comportement rhéologique sont modélisé par le modèle de *Herschel Buckley*. La viscosité augmente avec le temps de vieillissement mais surtout avec l'augmentation du taux de charge et la diminution de la température de la suspension.

Les suspensions CSG sont suffisamment stables par rapport à la sédimentation ce qui est important pour l'élaboration de revêtements de qualité. L'étude des sols composites a montré également qu'il est important d'utiliser des poudres fines (inférieures au micron) et un sol stable pour éviter tout phénomène d'agglomération et donc une accélération de la sédimentation.

La qualité des dépôts dépend de la température lors du trempage du substrat dans le sol-gel. Une température à 4°C permet d'obtenir des dépôts homogènes et sans coulure. Par ailleurs, une diminution de la température de 20°C à 4°C permet d'augmenter l'épaisseur d'un facteur 1,7 à 3 après traitement thermique. L'analyse microstructurale montre la réduction du taux de fissuration avec l'augmentation du taux de charge. Il en est de même pour l'épaisseur. Il est nécessaire d'introduire des taux supérieurs à 80%vol en poudre. En dessous de 70%vol de poudre les épaisseurs obtenues ne sont pas significativement supérieures à celles d'un revêtement sol-gel non chargé. Cependant, un fort taux de charge augmente la porosité de la couche même si c'est cette porosité qui permet de diminuer les contraintes interne causées par le séchage et le retrait de la couche. La substitution de l'alumine par le nitrure de bore dans la charge permet d'élaborer des revêtements plus épais, moins fissurés et plus denses.

Une concentration en particules de 90%vol et un trempage à froid (4°C) sont donc les conditions optimales pour élaborer des dépôts CSG de qualité, épais, homogènes, peu fissurés.

Cependant, la dureté des couches CSG traitées thermiquement à 750°C n'est pas suffisamment cohésive ce qui se traduit par une dureté (1 à 2 GPa) et un module élastique (91 à 102 GPa) plus faibles que ceux du substrat.

Chapitre IV - Revêtement CB-CSG :
« Chemically Bonded Composite Sol-Gel »

Les revêtements sol-gel conventionnels tendent à se fracturer si leur épaisseur dépasse l'ordre du micromètre. Pour réduire la forte contraction du revêtement sol-gel lors de la réticulation, nous avons utilisé la technologie CSG (Sol-Gel Composite) qui permet d'obtenir des revêtements épais en réduisant le taux de fissuration. Cependant, ces revêtements CSG doivent avoir des quantités de charges élevées (jusqu'à 90% en volume) afin d'avoir un squelette rigide et ainsi réduire la fissuration. Avec un tel taux de charge, la couche est très poreuse et les propriétés mécaniques résultantes sont faibles. Afin d'assurer une cohésion suffisante de la couche, il est nécessaire de densifier à plus haute température le composite charges/sol-gel en tenant compte de la température limite liée à la tenue du substrat (750°C-850°C). Nous avons montré dans le chapitre II que l'ajout de dopant au sol d'alumine ne permettait pas de réduire suffisamment la température de frittage de la couche.

Ainsi, afin de renforcer les liaisons entre les particules d'alumine sans avoir besoin de chauffer jusqu'aux températures de frittage, une autre voie a été explorée dans cette étude, le procédé CB-CSG (Chemically Bonded CSG). Ce procédé permet de coupler l'avantage du procédé CSG (épaisseur de couche, versatilité de sa structure composite) à la diminution de la porosité grâce à l'amélioration de la cohésion interparticulaire. Des liaisons chimiques de type « phosphate » sont créées entre les particules d'alumine. Ceci permet de combiner bonne dureté et inertie chimique même à haute température. Ce procédé est une alternative basse température au frittage haute température.

IV.1. Les céramiques chimiquement liées

Les liaisons phosphates sont utilisées depuis longtemps en tant que ciment dentaire. L'intérêt de ce type de matériau apparaît au début des années 50 avec la première revue de littérature, portant sur des réfractaires haute température [KINGERY 1950]. Historiquement, ce sont R. Roy et D. Roy qui ont établi, lors de l'étude de nouveaux ciments hydrauliques, la définition des CBC (Chemically Bonded Ceramics) [SIMONTON 1986] [ROY 1987] [WAGH 2004]. Ils décrivent les CBC comme des matériaux dont « les liaisons prennent place dans une réaction chimique à basse température contrairement à la fusion ou au frittage à haute température » et que les liaisons créées par ce procédé CBC sont de prédominance ioniques et covalentes. Arun S. Wagh [WAGH 2004] a écrit en 2004 le premier ouvrage regroupant la théorie d'obtention et les différents types de céramiques chimiquement liées aux phosphates. Wagh [WAGH 2004] reprend la définition de R. Roy et D. Roy pour « inclure tout matériau inorganique consolidé en une masse dure par réaction chimique et non par frittage ».

Pour produire une céramique chimiquement liée au phosphate (CBPC : Chemically Bonded Phosphate Ceramic), une réaction chimique de type acido-basique a lieu entre un réactif phosphaté (H_3PO_4 ; $NH_4H_2PO_4$, $Al(H_2PO_4)_3$...) donneur d'anion phosphate et souvent un oxyde basique mono-, di- ou trivalent (oxyde d'aluminium, de fer, de calcium, de magnésium, de zinc...) donneur de cation [WAGH 2004].

Wagh explique que les cinétiques des transformations intervenant dans les CBPC sont très similaires au procédé sol-gel. Il décrit la formation des céramiques chimiquement liées comme se faisant en trois étapes successives:

i. Dissolution des oxydes et formation de sols par hydrolyse :

Quand un oxyde ou hydroxyde métallique, comme Al_2O_3 ou $Al(OH)_3$ ou encore $AlOOH$, est mélangé dans une solution acide, il se dissout lentement et relargue le métal sous forme de cation dans la solution (Figure 99-a : dissolution). Ce cation réagit avec les molécules d'eau et forme progressivement un « aquosols » (= sol aqueux) par réaction d'hydrolyse (Figure 99-b : hydratation).

ii. Réaction acido-basique et formation du gel par condensation :

Les sols réagissent de manière très exothermique avec les anions phosphates (Figure 99-c) en solution pour former des sels d'hydrophosphate pendant que les protons et les oxygènes se combinent en molécule d'eau. Les sels d'hydrophosphate nouvellement formés constituent un réseau de molécules dans la solution aqueuse conduisant à la formation d'un gel (Figure 99-d). La nature et structure des sels de phosphates dépendent, entre autres du pH et de la prédominance des espèces phosphatées en solution ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ...).

iii. Saturation et cristallisation du gel en céramique :

Comme les réactions se poursuivent, ce processus introduit des quantités croissantes de produits de réaction dans le gel qui s'épaissit. Lorsqu'il est suffisamment épais, le gel cristallise autour de chaque grain d'oxyde qui n'a pas encore réagi formant un réseau cristallin bien connecté qui grossit jusqu'à obtenir une céramique monolithique CBPC (Figure 99-e).

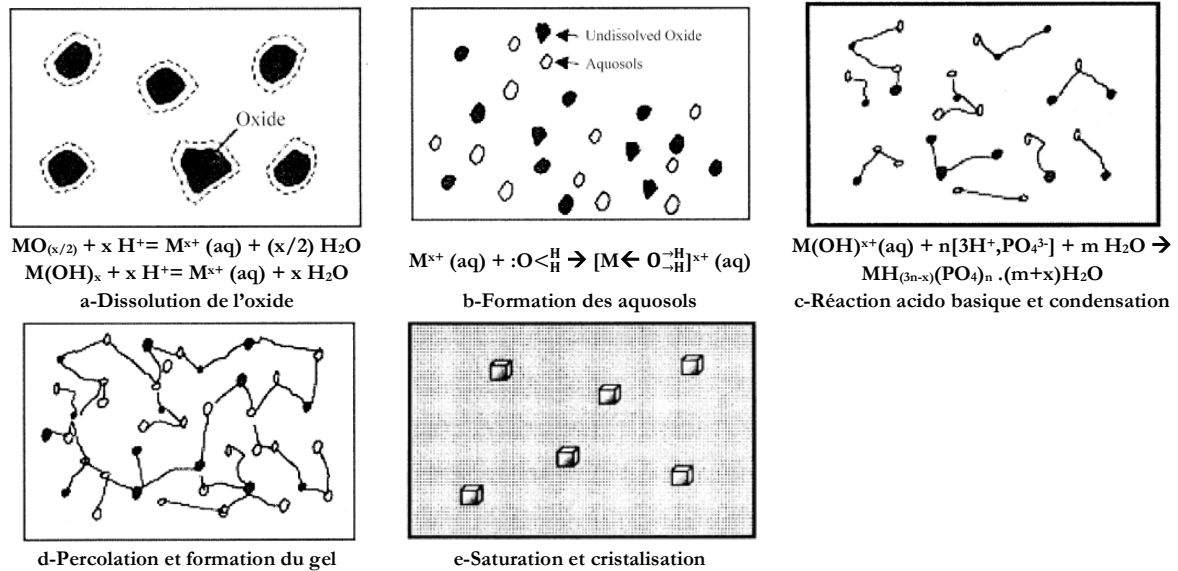


Figure 99 : Représentation de la formation d'une céramique chimique liée au phosphate. [WAGH 2004]

L'hydrolyse détermine la plage de pH dans laquelle la céramique se formera.

La dissolution est l'étape qui contrôle la formation de céramique liée chimiquement car elle détermine quel oxyde pourra former une céramique chimiquement liée. La solubilité de l'oxyde doit donc être suffisamment élevée pour former un gel saturé, mais en même temps suffisamment faible pour permettre la lente cristallisation du gel. La vitesse de dissolution de l'oxyde dans la solution acide conditionne l'état de cristallisation de la céramique CBPC ou la formation du précipité formé. Elle doit être suffisamment lente pour permettre au gel de phosphate de cristalliser doucement en un réseau bien ordonné et croître jusqu'à l'obtention d'une céramique monolithique.

L'alumine est un oxyde amphotère et ses réactions avec les phosphates se font naturellement à une vitesse raisonnable et ce même à haute température. Il est alors un bon candidat pour obtenir une céramique CBPC. Il a été rapporté [Q. YANG 1999] [MOORLAG 2000] que des céramiques aux phosphates d'aluminium traitées à 300°C ont des résistances en compression comparables à des céramiques conventionnelles frittées au-dessus de 1000°C. De même, les propriétés des liants aux phosphates d'aluminium sont supérieures aux liants hydrauliques [ROY 1987] ou encore les silicates [CHUNG 2003]. Il est donc possible d'obtenir une céramique CBPC d'alumine avec, à première vue des propriétés mécaniques intéressantes en dessous des températures de dégradation du substrat.

IV.2. Céramique sol-gel composite chimiquement lié aux phosphates (CB-CSG : Chemically Bonded Sol-Gel Ceramic)

IV.2.1. Propriétés mécaniques des CB-CSG dans la littérature

Moorlag [MOORLAG 2000] étudie des massifs CB-CSG obtenus par « gel casting » de sols d'alumine en voie aqueuse. Les pastilles CSG obtenues sont traitées thermiquement à 200°C et 500°C pendant 1 heure. Les CSG ont une dureté croissante avec la température mais reste faible (inférieure à 0,5 GPa). Les CB-CSG sont obtenus par imprégnation des CSG à l'aide d'acide phosphorique et montrent une augmentation de la dureté Vickers ($Hv_{500gf} = 2,6$ GPa) avec la température jusqu'à 400°C. Celle-ci diminue au-delà (environ $Hv_{500gf} = 1,8$ GPa à 600°C) pour les CSG qui ont été prétraités à 500°C. Pour les CB-CSG issus de CSG prétraités à 200°C, une dureté légèrement supérieure à ceux prétraités à 500°C avec un pic de dureté pour les CB-CSG traités à 500°C ($Hv_{500gf} = 3,1$ GPa) est mesurée. Cependant les CB-CSG issus de CSG prétraités à 200°C présentent plus de porosité. La dureté diminue pour des traitements thermiques au-dessus de 500°C qui peut être expliquée par la réduction de la phase amorphe et la cristallisation entre 400°C et 500°C de méta-phosphate d'aluminium B.

Wilson, Hawthorne et al. [Wilson 2000] caractérisent ces couches CB-CSG et constatent une diminution de la porosité, une augmentation de l'adhésion substrat/revêtement et une augmentation de la dureté Vickers (Hv_{10gf} au maximum 6,5 GPa). *Hawthorne et al* [XIE 2003] [HAWTHORNE 2004] ont étudié les propriétés mécaniques de CB-CSG obtenus sur des substrats en acier inoxydable 316 ($Hv_{4,9N} = 2,53$ GPa, $Er_{100mN} = 216$ GPa). La couche CSG d'épaisseur de 20 μm est traitée thermiquement à 300°C, 400°C ou 500°C pour transformer le gel en alumine gamma puis elle est phosphatée par H_3PO_4 ou par un mélange phosphate aluminium/acide phosphorique appliqué par spray. La couche CB-CSG est ensuite traitée également à 300°C, 400°C ou 500°C. Des valeurs moyennes de microdureté Vickers de l'ordre de 300-500 Hv_{100gf} sont obtenues avec des pics de dureté extrême allant de 200 Hv à 700Hv causés par l'hétérogénéité de phosphatation de la phase $\gamma-Al_2O_3$ dans la couche. La dureté obtenue croît avec la température de traitement thermique de $H_{0,98N} = 3,03$ GPa (300°C) à $H_{0,98N} = 4,04$ GPa (500°C). Le module de *Young* réduit (Er) est de 89-99 GPa. Il apparaît que ce type de revêtement améliore également la résistance à l'usure abrasive sur des substrats d'alliage de magnésium ou d'aluminium tant que la profondeur d'indentation de l'abrasif ne pénètre pas trop profondément dans la couche [WILSON 2001] [WANG 2010]. Des duretés Vickers similaires (400-650 Hv_{25gf}) et une adhésion de 30-50 MPa par un test d'adhésion de type « pull-off » sont obtenues. Le procédé CB-CSG améliore donc la tenue de la couche comparé à un revêtement CSG [WILSON 2001]. *He et Chen* [HE 2004] mesurent également une dureté Vickers de 500-550Hv et confirme l'augmentation de résistance à l'usure.

Des massifs de phosphates d'alumine [KUMAR 2013], obtenus par pressage uniaxial (98 à 288MPa) d'un mélange Al_2O_3/H_3PO_4 puis frittés à 1070°C ou 1280°C, montrent des propriétés mécaniques équivalentes. Selon les conditions d'élaboration, le module de *Young* varie de 56 à 143 GPa et la dureté Vickers est comprise entre 310 et 414 Hv. Les meilleures propriétés sont obtenues pour un mélange contenant 16,5-18% de liant phosphates pressé à 288 MPa et laisse une porosité ouverte de 15-16% après traitement thermique à 1280°C. Il semble également que calciner l'alumine avant le mélange permet de renforcer ces propriétés mécaniques.

IV.2.2. Formation des phosphates d'aluminium

Bothe et Brown [BOTHE 1993a] [BOTHE 1993b] ont remarqué que la réactivité entre une alumine anhydre et l'acide phosphorique augmente avec la surface spécifique de l'alumine. Les aluminés hydratés sont montrés plus réactives que les aluminés classiques. Il est noté également que la boémite est moins réactive que la gibbsite. La réaction chimique de formation des phosphates d'aluminium est exothermique et elle est d'autant plus vive que la température, le taux d'hydratation et les concentrations sont élevés. Il est rapporté [MOORLAG 2000] [MOORLAG 2004a] que les réactions entre l'alumine et les phosphates dépendent, du pH [PALACIOS 2013], du ratio Al/P, de la température, du temps ainsi que de la nature, de la surface spécifique de l'hydrate ou de l'oxyde d'aluminium utilisé (les hydrates sont plus réactifs).

La Figure 100 représente une synthèse des réactions les plus significatives entre l'alumine ou les tri-hydroxydes d'alumine et l'acide phosphorique en fonction du rapport Al/P et du traitement thermique appliqué [MOORLAG 2000] [MOORLAG 2004a] [RALF GISKOW 2004] .

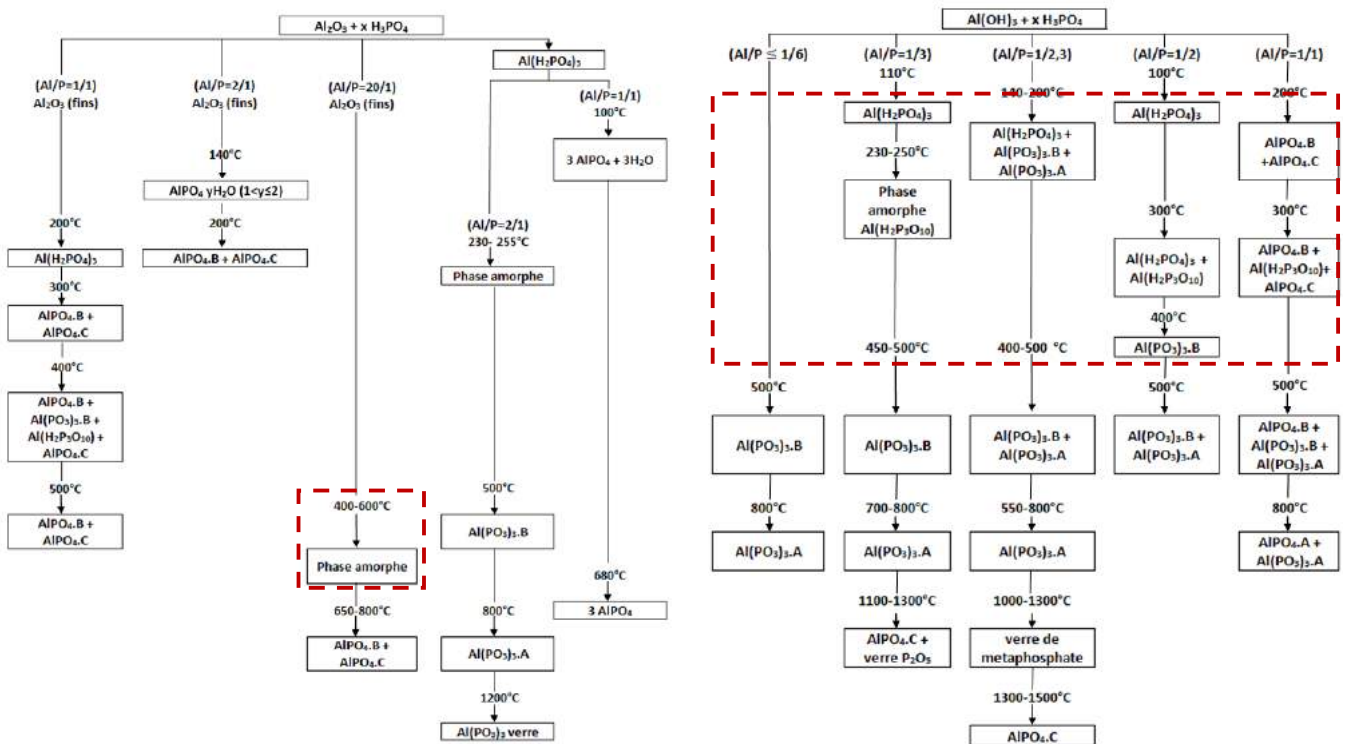


Figure 100 : Résumé de quelques réactions alumine (ou hydrate d'alumine)/acide phosphorique. (A : Tridymite ; B : Berlinite ; C : Cristobalite) d'après [MOORLAG 2000] [MOORLAG 2004a] [RALF GISKOW 2004]

La formation des liaisons chimiques dans les CBPC d'alumine commence dès 127°C [TROCZYNSKI 2005].

En dessous de 400-500°C, les réactions exothermiques de l'alumine ou des hydrates d'alumine avec l'acide phosphorique produisent des mono-phosphates d'aluminium (Al(H₂PO₄)₃) et des triphosphates d'aluminium hydratés Al(H₂P₃O₁₀), H₂O en tant que liant amorphe à basse température.

Les phases à haute teneur en phosphore tel que les méta-phosphates d'aluminium (Al(PO₃)₃), les mono-phosphates d'aluminium (Al(H₂PO₄)₃) et les triphosphates d'aluminium hydraté Al(H₂P₃O₁₀), H₂O sont favorisées pour des conditions à fort taux d'acide phosphorique (Al/P<1).

En revanche, les orthophosphates (AlPO_4) sont favorisés par de basses teneurs en phosphate ($\text{Al/P} \geq 1$) et par des conditions de haute surface spécifique et de réactivité de l'alumine (Figure 100). Des basses températures ($T < 140^\circ\text{C}$) et de longs temps de réactions produisent des phases hydratées AlPO_4 , qui se déshydratent pour cristalliser ou former des polymères d'unité AlPO_4 . Les phases AlPO_4 peuvent également être obtenues par réaction $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ou $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ et de l'alumine Al_2O_3 .

Au-delà de 500°C - 800°C et selon les compositions chimiques, les phosphates d'aluminium cristallisent en $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\cdot\text{B}$, en $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\cdot\text{A}$ et/ou AlPO_4 .

Ces phosphates d'aluminium sont très résistants en température mais finissent tout de même par se décomposer au-dessus de 1760°C en P_2O_5 et Al_2O_3 [BOTHE 1993a] [BOTHE 1993b][TROCZYNSKI 2005].

Moorlag [MOORLAG 2000] [MOORLAG 2004a] étudie également des réactions entre un gel aqueux de pseudo-boémite et d'acide phosphorique. La présence de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans le gel amorphe après traitement thermique affecte la formation des produits phosphatés cristallisés et amorphe obtenus. Elle démontre qu'un gel de type amorphe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorise la formation de mono-aluminium phosphate et donne un matériau considérablement plus amorphe que lorsque l'alumine α ($d_{50} = 0,41\mu\text{m}$) est traitée thermiquement avec H_3PO_4 . De même, il est montré, pour un même rapport Al/P, qu'une augmentation globale du taux de phosphate d'aluminium est créée lorsqu'un CSG ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + gel d'alumine, traité à 500°C) est mélangé à l'acide phosphorique (formation d'un CB-CSG).

Les phosphates peuvent réduire la porosité en jouant un rôle de liant amorphe et former par réaction chimique avec l'alumine un matériau cohésif. Il semblerait que les propriétés mécaniques optimales du CB-CSG d'alumine sont obtenues pour des températures avoisinant les 400°C en fonction des phases obtenues. La couche CB-CSG doit être traitée suffisamment en température pour permettre de créer un maximum de liaisons chimiques entre les grains d'alumine et éliminer l'eau du réseau. En revanche, des températures plus élevées conduisent à une diminution des propriétés mécaniques. Cette perte de propriétés est probablement la conséquence d'une cristallisation de la couche de phosphate d'alumine en méta-phosphate et une perte du taux d'amorphe. Bien entendu des températures très élevées conduisent probablement à la cristallisation (AlPO_4) et au frittage de la couche qui se traduit probablement par des renforcements des propriétés mécaniques. Cependant ces températures ($T > 1000^\circ\text{C}$) s'éloignent de celles supportées par le substrat ($T < 800^\circ\text{C}$). La température de 400°C sera alors celle retenue pour traiter la couche CB-CSG.

IV.2.3. Procédé d'élaboration des CB-CSG

Yang [YANG 1999] est le premier à utiliser le procédé CB-CSG afin d'améliorer la résistance à l'usure d'un substrat métallique (abrasion, corrosion). Il a traité des céramiques sol-gel composites (CSG) chargés d'alumine ou de SiC par de l'acide phosphorique afin de réduire la perméabilité et d'augmenter l'adhésion. Pour ce faire, il a appliqué des sol-gel composites CSG, issus d'un mélange de poudre d'alumine et d'un sol aqueux obtenu selon la méthode *Yoldas* (1,5M), sur des aciers inoxydables, du titane et des alliages d'aluminium. Il a pu obtenir des épaisseurs de 20-60 μm par « dip-coating ». Après étude du frittage des céramiques CSG, il précise que les dépôts CSG d'alumine ne peuvent pas être densifiés si les températures de frittage sont en dessous de 1000°C. Il initie donc l'élaboration des revêtements CB-CSG pour obvier ce problème.

Le gel de boémite au sein du CSG se transforme en alumine gamma après un premier traitement thermique (300-500°C). L'acide phosphorique concentré est appliqué sur la couche poreuse CSG qui est constituée de plus de 86%vol de charge d'alumine. Grâce à la porosité de la couche, l'acide phosphorique pénètre dans le revêtement pendant le séchage (Figure 101-a). L'acide phosphorique dissout la surface des particules d'alumine alpha et génère des liaisons chimiques via des réactions acido-basiques lors du traitement thermique. Cet acide réagit plus efficacement et vivement avec les particules nanométriques d'alumine hydratées issues du procédé sol-gel. Ces nanoparticules de gel se dissolvent totalement et forment des ponts d'aluminium phosphate liant ainsi les particules micrométriques d'alumine alpha, qui ont également réagi en surface (Figure 101-b).

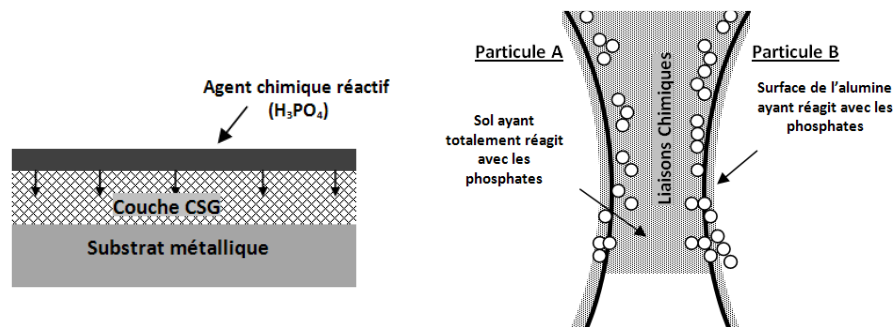


Figure 101 : Représentation schématique des interactions entre les particules d'alumine ou du sol d'alumine avec les phosphates dans le système CB-CSG d'après [Q. YANG 1999] [MOORLAG 2000]

Le procédé CB-CSG est appliqué à nos couches CSG chargées à 90%vol en poudre. Ces CSG sont préalablement traitées thermiquement à 750°C pendant 6 heures afin d'éliminer toutes les matières organiques, qui ne réagissent pas avec les phosphates. L'acide phosphorique est ensuite introduit dans les couches CSG par trempage/retrait. L'échantillon est ensuite séché à l'air libre une nuit avant d'être traité thermiquement à 400°C pendant 1 heure.

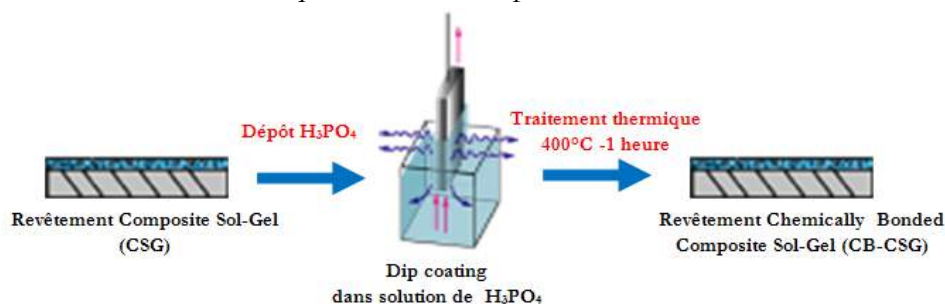


Figure 102 : Principe d'élaboration des CB-CSG.

IV.3. Caractérisation des revêtements CB-CSG

IV.3.1. Essais de renforcement des CSG à l'acide phosphorique concentré

Des premiers essais de renforcement à l'acide phosphorique concentré (85% massique) ont été réalisés sur les échantillons CSG chargés de 90%vol de poudre d'alumine.

IV.3.1.1- Microstructure

La Figure 103 présente la microstructure en surface avant et après traitement. La Figure 103-a correspondent à la structure avant traitement à l'acide phosphorique. Les Figure 103-b à Figure 103-d correspondent à la couche après traitement à l'acide phosphorique.

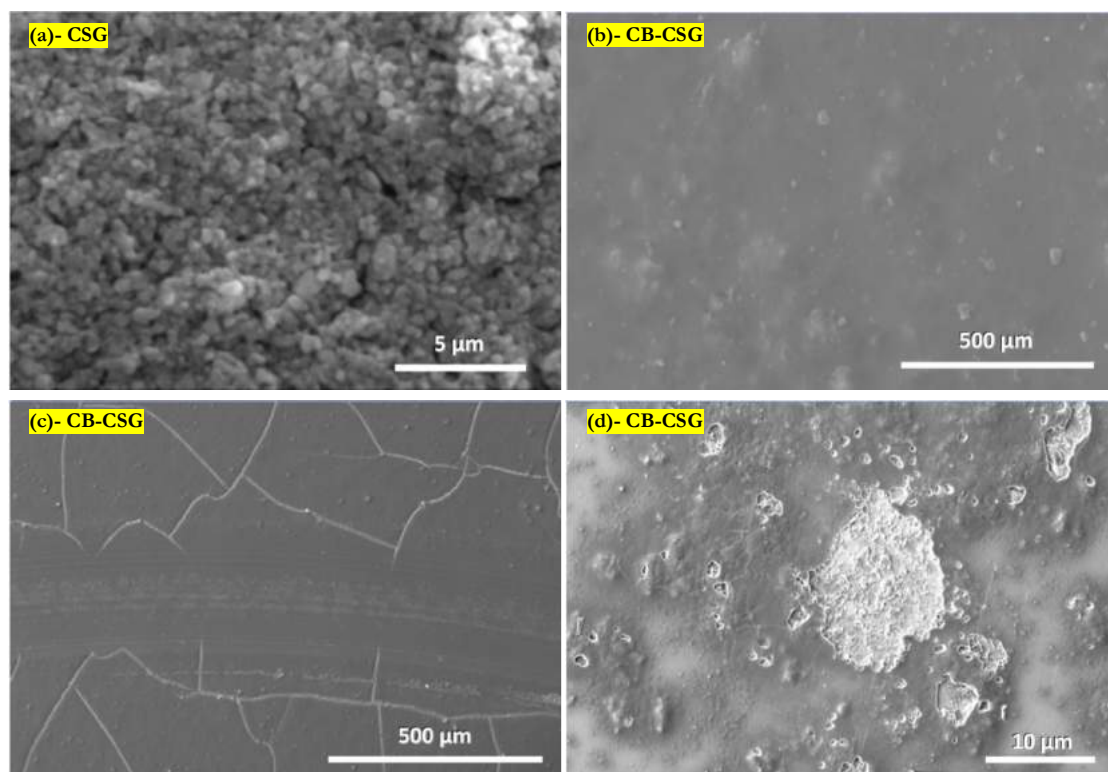


Figure 103: Microstructure en surface d'un revêtement CSG (a) et CB CSG (b,c,d) chargé à 90%vol en poudre d'alumine et traitée à l'acide phosphorique concentré.

Les couches CSG chargées à 90%vol de poudre sont très poreuses après le traitement thermique à 750°C (Figure 103-a). Cette forte porosité est bénéfique pour l'infiltration de l'acide phosphorique. La microstructure des CB-CSG obtenue suite au traitement à l'acide montre une forte diminution de la porosité en surface (Figure 103-b). L'acide phosphorique pénètre difficilement car il est visqueux et semble former une couche de phosphate en surface plutôt qu'au sein du revêtement. La couche n'est pas homogène, des craquelures se forment (Figure 103-c) et l'acide concentré peut attaquer la couche et le substrat sous-jacent (Figure 103-d) dans certaines zones.

IV.3.1.2 - Evaluation de la dureté et du module élastique

La Figure 104 représente la dureté composite dynamique en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur dans le revêtement CSG (points bleus) et CB-CSG (points rouges). La courbe noire représente l'évolution de la dureté du substrat (ISE du substrat).

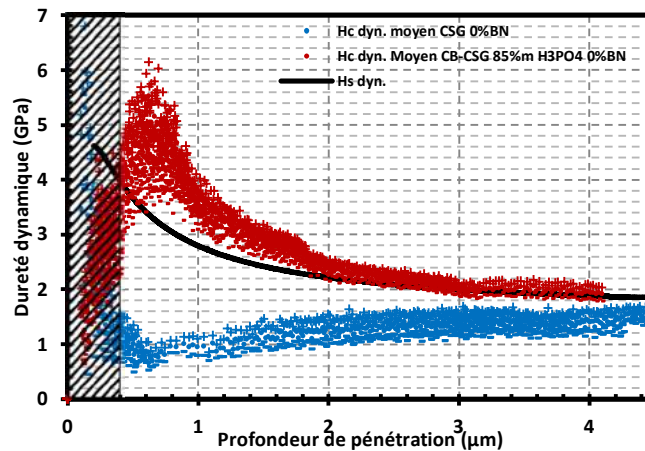


Figure 104 : Dureté dynamique composite d'un revêtement CB-CSG chargé à 90% vol en Al_2O_3 traité à l'acide H_3PO_4 concentré (85% m)

La Figure 104 montre qu'après le traitement à l'acide phosphorique concentré, le revêtement CB-CSG présente une dureté composite très supérieure à la dureté composite du revêtement CSG initial. La dureté composite est également supérieure à la dureté du substrat ce qui signifie que la couche CB-CSG est beaucoup plus dure que le substrat. Nous pouvons remarquer néanmoins qu'entre 400nm et 700nm la dureté croît et présente un phénomène d'ISE inverse (RISE : « Reverse Indentation Size Effect »). A partir de 700nm, la dureté décroît en suivant l'ISE du substrat. Au-delà d'une profondeur d'indentation de 2 µm, la dureté atteint celle du substrat. Le module élastique de la couche CB-CSG est évalué à 118 ± 10 GPa, valeur plus faible que celle du substrat (196 ± 17 GPa) mais plus élevée que celle des revêtements CSG non traités (97 ± 7 GPa).

IV.3.1.3 - Caractérisations tribologiques

a. Conditions expérimentales

Le principe de l'essai pion-disque est illustré par la Figure 103. Une force normale et constante F_N est appliquée à une bille (frotteur) qui est en contact avec le matériau à tester. L'échantillon est mis en rotation à vitesse constante et la force tangentielle F_T est mesurée au cours de l'essai. L'usure du matériau se traduit par l'apparition d'un sillon en surface.

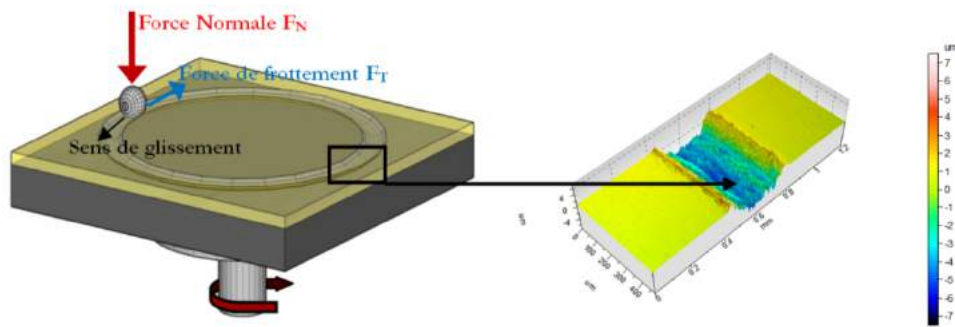


Figure 105 : Représentation schématique d'un essai pion/disque.

Les essais sont effectués sur un tribomètre pion-disque *Tribotester* de chez *Tribotechnics* (Figure 106).

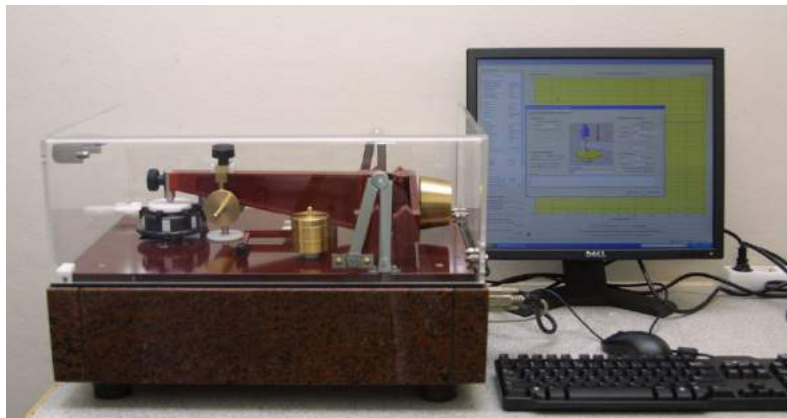


Figure 106 : Tribomètre pion-disque

Les paramètres expérimentaux suivants ont été imposés :

- Frotteur : bille en alumine de diamètre 6mm
- $F_N = 1 \text{ N}$
- Vitesse linéique de frottement = $25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
- Distance totale parcourue = 500 m
- Conditions environnementales : atmosphère non contrôlée (air ambiant)

Les traces d'usure sont ensuite analysées par microscopie confocale en traçant 12 profils de mesure le long des sillons. La section S est mesurée sur chaque profil et moyennée pour obtenir une surface moyenne S_{moy} . (Figure 107). Le volume usé est alors calculé sur la totalité du sillon de rayon R_s ,

$$\Delta V = 2 \pi R_s S_{\text{moy}} \quad (\text{Eq. 61})$$

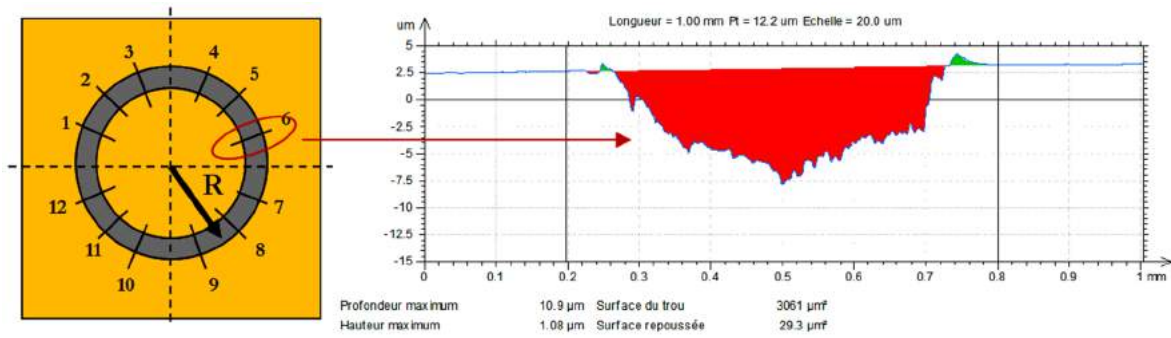


Figure 107 : Principe de mesure des volumes usés

Les mécanismes d'usure sont ensuite étudiés en analysant les traces d'usure au MEB/EDS. La bille utilisée est en alumine car l'usure de la bille, grâce à sa très grande dureté (20GPa) et son inertie chimique, est négligeable par rapport à l'usure de la couche testée. La bille ne présente pas d'usure quantifiable au MEB et au microscope confocal.

b. Caractérisation du substrat acier

Cette première partie présente les résultats de caractérisation tribologique du substrat car il servira de point de référence pour les résultats sur les couches sol-gel.

La Figure 108 présente le coefficient de frottement dynamique obtenu lors d'un essai de frottement sec pion sur disque pour le système bille en alumine/acier AISI 304. Le coefficient de frottement après la période de rodage (15 premiers mètres) oscille entre 0,8 et 1.

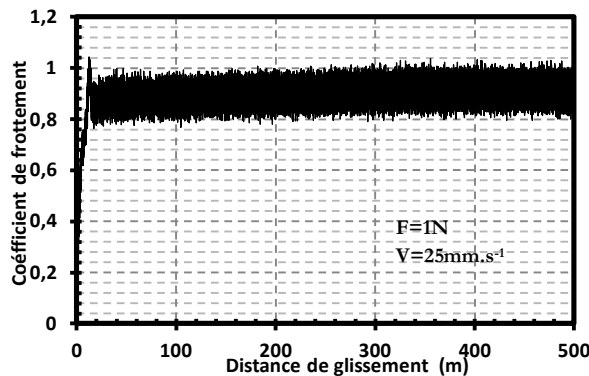


Figure 108 : Coefficient de frottement dynamique du couple substrat acier AISI 304/bille alumine

La Figure 109 présente l'analyse confocale d'une partie de la trace d'usure. Le volume usé moyen est égal à $49386 \pm 3801 \mu\text{m}^3$ et la profondeur maximale est égale à $7,94 \pm 0,41 \mu\text{m}$. Le taux d'usure est alors égal à $(98,8 \pm 7,6) \times 10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

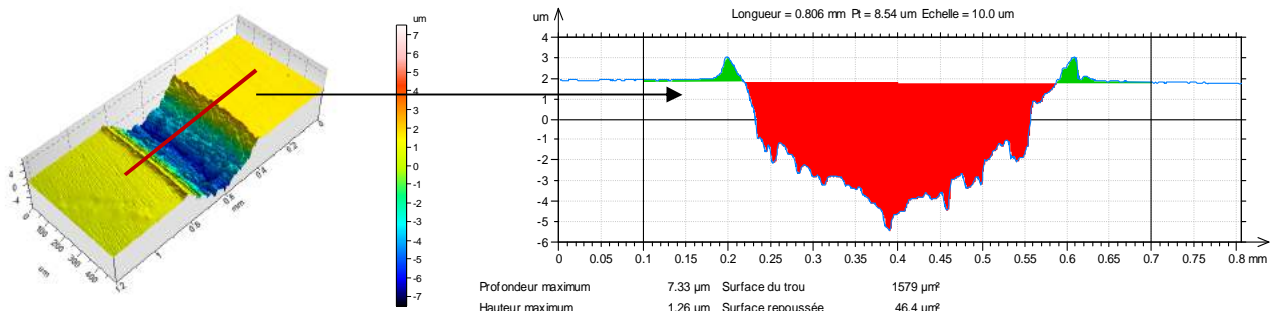


Figure 109 : Analyse confocale du sillon d'usure de l'acier AISI 304

c. Caractérisation du revêtement CB-CSG phosphaté par H_3PO_4 concentré

La Figure 110 présente l'évolution du coefficient de frottement dynamique obtenu lors d'un essai de frottement sec pion sur disque pour le système bille en alumine/revêtement CB-CSG chargé à 90% vol en Al_2O_3 . Les conditions d'essais sont identiques au cas du substrat. Le coefficient de frottement après la période de rodage (15 premiers mètres) oscille entre 0,6 et 0,7. Entre 100 et 250m environ, le phénomène de « stick-slip » est fortement marqué avec une valeur de coefficient de frottement comprise entre 0,5 et 0,8. Cette augmentation du « stick-slip » est probablement la conséquence de la création de débris d'usure maintenu dans le tribo-contact (3^e corps). Au-delà de 300m, le « stick-slip » se réduit et le coefficient de frottement diminue. A partir de 400m le coefficient de frottement présente des valeurs stables et constantes comprises entre 0,48 et 0,6.

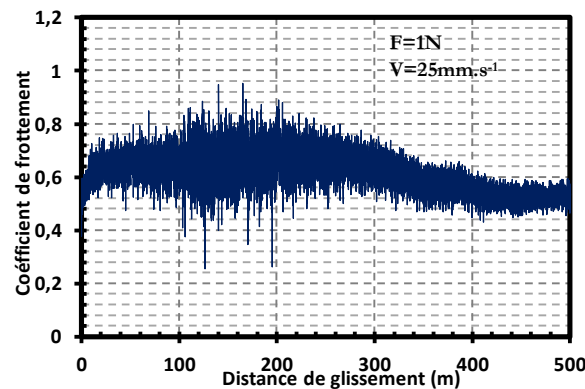


Figure 110 : Coefficient de frottement dynamique du couple revêtement CB-CSG/bille alumine

La Figure 111 présente l'analyse confocale d'une partie de la trace d'usure. La profondeur maximale est égale à $1,87 \pm 0,83 \mu m$. Le taux d'usure est égal à $(25 \pm 14,2) \times 10^{-6} mm^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$ soit une diminution d'un facteur 4 de l'usure par rapport au substrat.

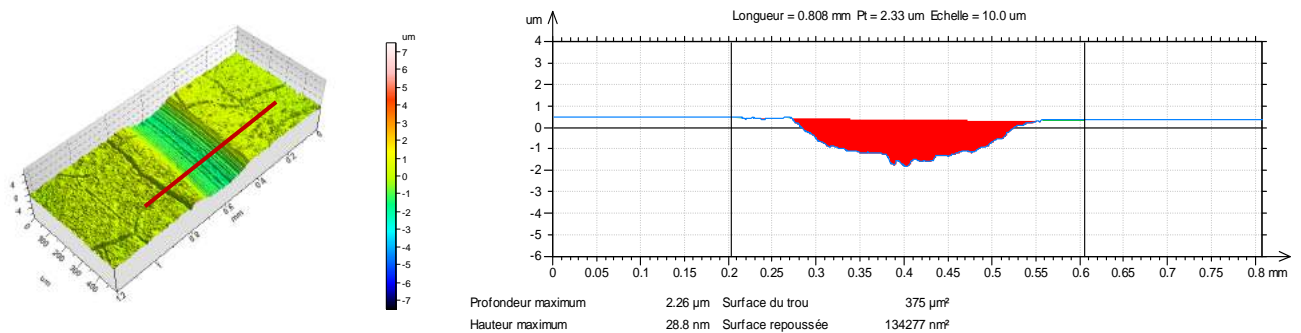


Figure 111 : Analyse confocale de la trace d'usure du revêtement CB-CSG traité à l'acide concentré.

La Figure 112 présente l'analyse MEB de la trace d'usure. On note la présence de nombreux débris (Figure 112-a). Un agrandissement (Figure 112-b) montre que les débris sont des particules compactées lors du passage répété de la bille en surface. A l'extérieur de la trace d'usure, on remarque la présence de fissures perpendiculaires au sens de glissement (Figure 112-c). Ces fissures sont des fissures de fatigue qui résultent des variations de contraintes tangentielles en surface, alternativement en compression et en traction (cf chapitre I Bibliographie)

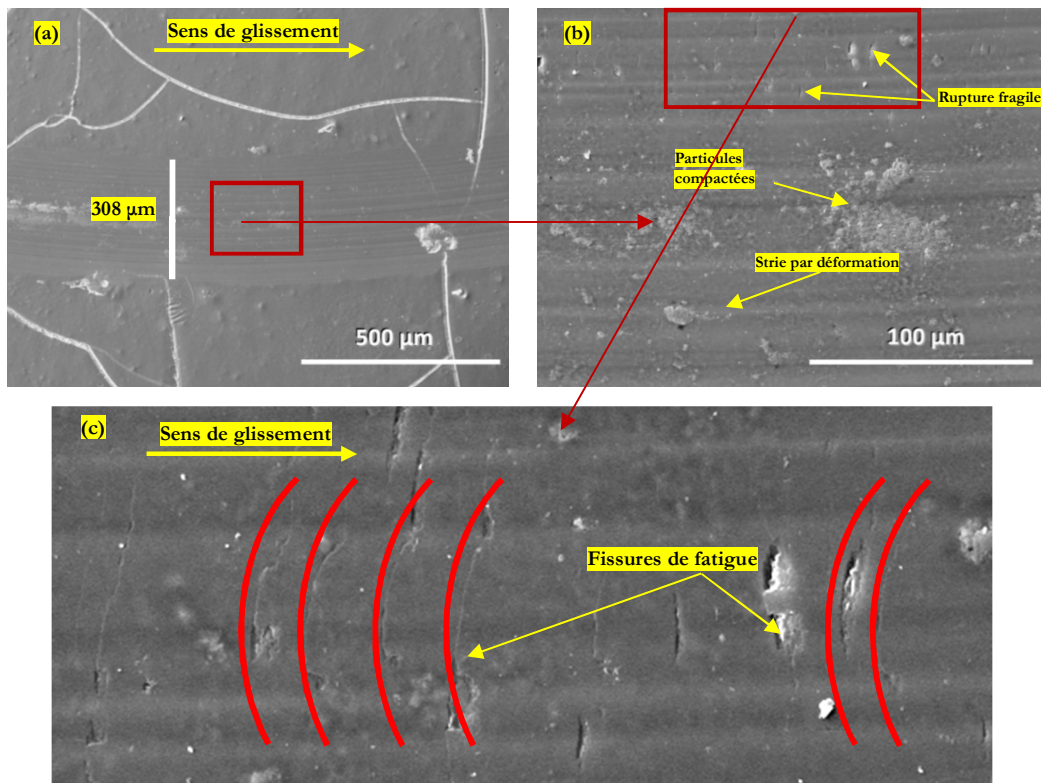


Figure 112 : Analyse MEB de la trace d'usure pour un revêtement CB-CSG phosphaté par H_3PO_4 concentré

IV.3.1.4 - Conclusion sur les premiers essais de renforcement à l'acide concentré

La couche CB-CSG a permis une réduction de l'usure d'un facteur 4, tout ceci à une température de traitement thermique après phosphatation relativement faible et égale à $400^{\circ}C$. Néanmoins, le revêtement CB-CSG reste très hétérogène, partiellement fissuré et présente des zones attaquées par l'acide phosphorique concentré. L'acide phosphorique concentré reste en surface de l'échantillon et forme une couche de phosphate.

Afin d'améliorer la qualité du dépôt, il apparaît nécessaire d'optimiser la concentration de l'acide phosphorique pour améliorer l'imprégnation dans la couche, réduire l'attaque acide tout en augmentant les propriétés mécaniques de la couche.

IV.3.2. Détermination de la concentration optimale en acide phosphorique

IV.3.2.1 - Influence de la dilution sur la viscosité de la solution d'acide phosphorique

Des essais de trempage-retrait ont été réalisés sur des échantillons CSG à différentes concentrations en acide phosphorique. La solution concentrée à 85% massique a été diluée pour obtenir trois solutions à 20%_m, 40%_m et 60%_m. L'imprégnation par l'acide est liée à la viscosité de la solution acide. La Figure 113 présente l'évolution de la viscosité de l'acide phosphorique pour différentes concentrations.

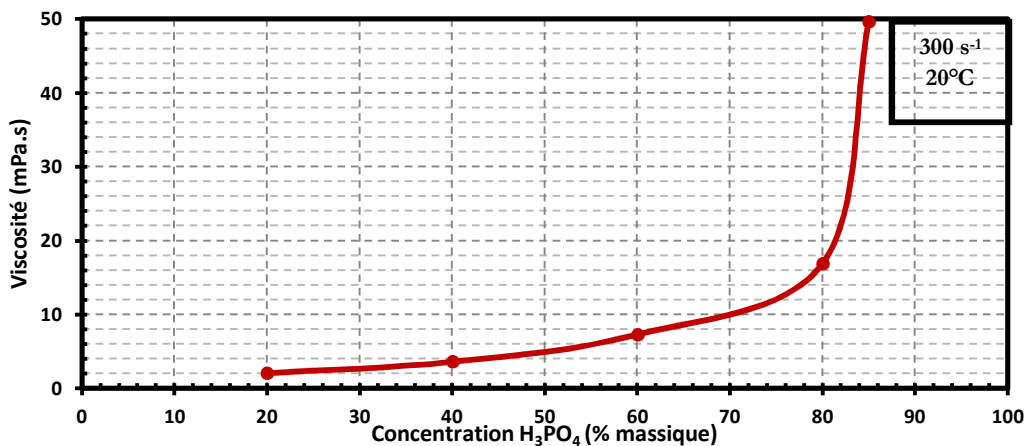


Figure 113 : Evolution de la viscosité l'acide phosphorique pour différents taux de dilution

La solution d'acide phosphorique concentrée (85%_m) est très visqueuse (49,6 mPa.s). La viscosité décroît rapidement pour atteindre une valeur de 7,3 mPa.s à 60% d'acide. Elle décroît alors plus lentement si la dilution augmente au-delà de 60% (3,6 mPa.s à 40% et 2,07 mPa.s à 20%). Par conséquent, les solutions diluées à 60% semblent être un bon compromis entre la concentration élevée et la viscosité faible.

IV.3.2.2 - Etude de la microstructure

La Figure 114 présente la microstructure du revêtement CB-CSG traité par de l'acide phosphorique dilué à 60% m.

La surface des revêtements CB-CSG imprégnés à l'acide phosphorique dilué montre que la porosité du revêtement CSG n'est pas comblée (Figure 114-a). Cependant, sur la Figure 114-b on peut observer la présence de gel entre les particules d'alumine qui ont réagi avec l'acide phosphorique pour former les liaisons phosphates. L'observation au MEB montre également que le traitement est homogène et qu'aucune attaque acide n'est constatée.

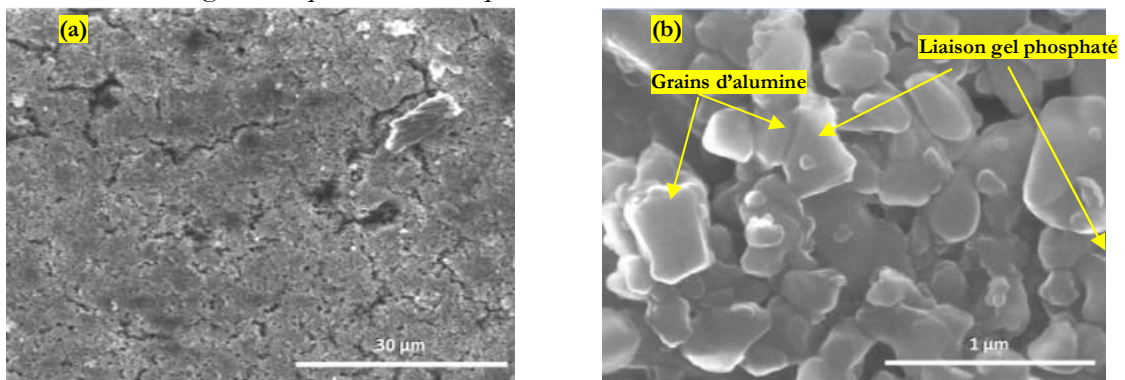


Figure 114 : Revêtement CB-CSG 0%vol. h-BN après traitement à l'acide phosphorique dilué à 60%_m.

IV.3.2.3 - Etude de la dureté et du module d'élasticité

a. Dureté

La Figure 115 représente les courbes de dureté composite dynamique pour les revêtements CB-CSG après traitement avec les solutions d'acide phosphorique diluées à 20%, 40%, 60% et avec la solution non diluée à 85%.

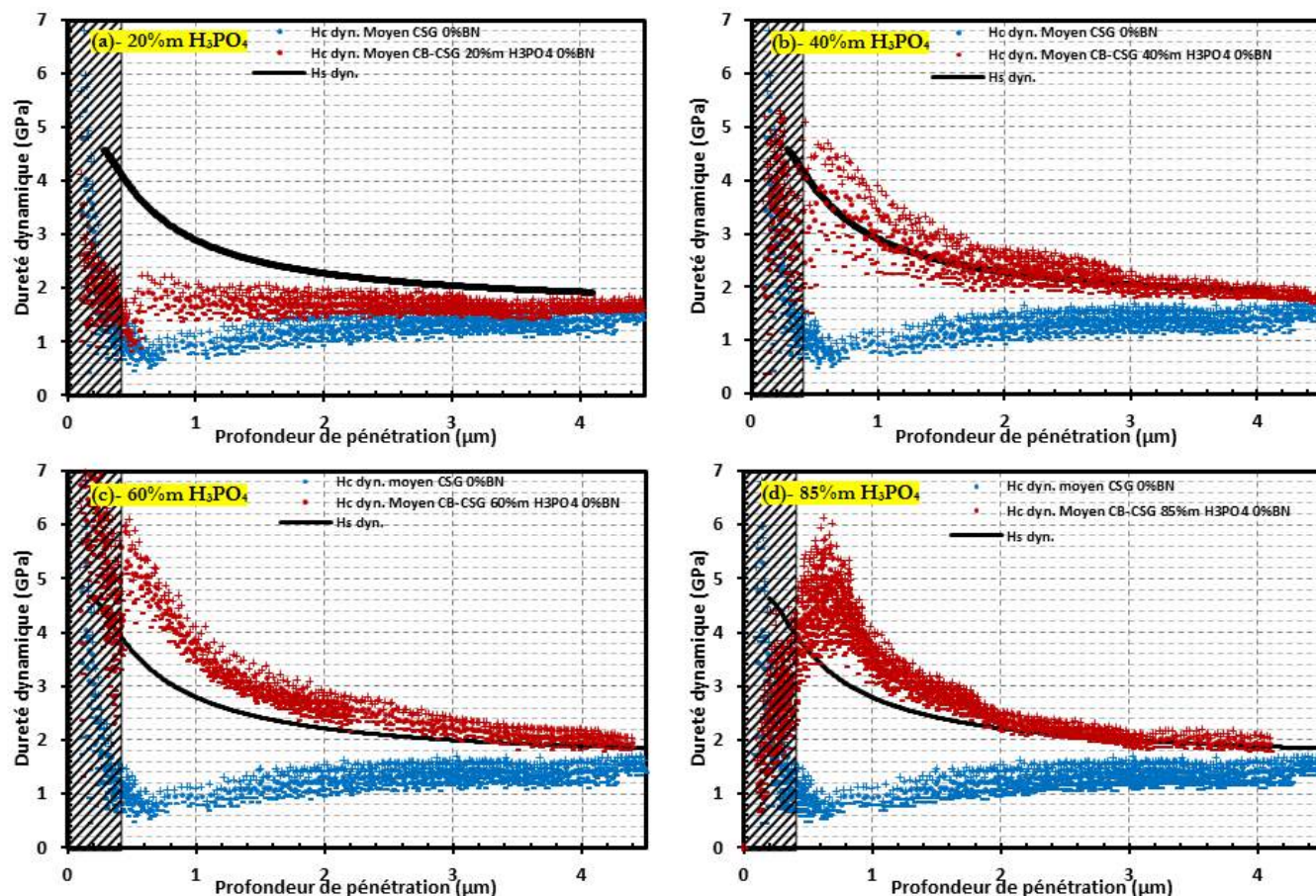


Figure 115 : Dureté dynamique composite des revêtements CB-CSG traités à l'acide phosphorique à différentes concentration massique : 20% m (a) ; 40% m (b) ; 60% m (c) ; 85% m (d).

L'étude de la dureté confirme le renforcement de la structure poreuse du revêtement CSG, car quelle que soit la concentration en acide, la dureté du revêtement CB-CSG est supérieure à celle du revêtement CSG. On remarque par ailleurs que le gain en dureté après traitement à l'acide phosphorique augmente avec la concentration en acide. A 20% m, la dureté du revêtement reste inférieure à celle du substrat. A 40% m, la dureté est du même ordre de grandeur que celle du substrat. La dureté du CB-CSG est maximale pour la concentration en acide égale à 60% m. A cette concentration, la dureté est équivalente à celle de la couche traitée à l'acide phosphorique concentré.

b. Module d'élasticité

Le calcul des modules d'élasticité à partir des courbes d'indentation instrumentée par la méthode d'*Oliver et Pharr* ou la méthode de *Loubet* nécessite de connaître le comportement du matériau au voisinage de l'empreinte comme il est expliqué en annexe II (déformation de type « sinking-in » si $hr/hm < 0,83$ ou de type « piling-up » si $hr/hm > 0,83$). La Figure 116 présente l'évolution du paramètre hr/hm en fonction de la profondeur d'indentation maximale pour les revêtements CB-CSG.

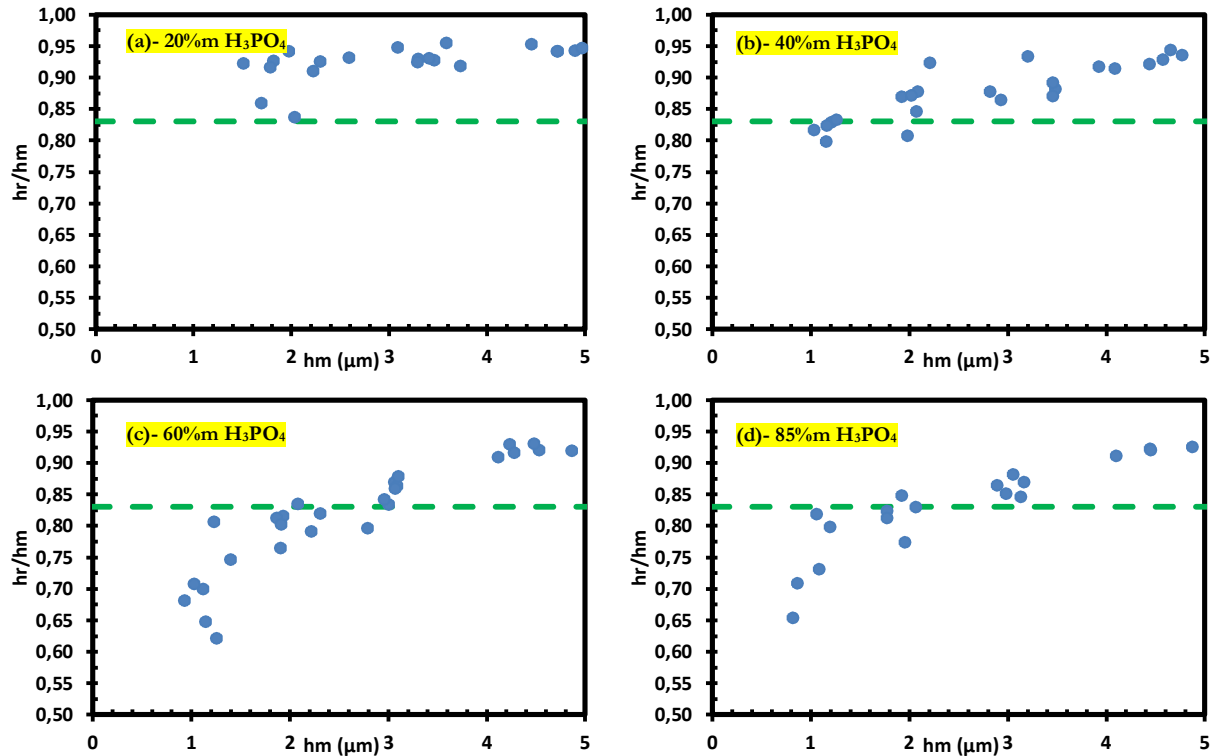


Figure 116 : Variation du paramètre hr/hm en fonction de hm pour les revêtements CB-CSG traités à l'acide phosphorique dilué à 20% (a), 40% (b), 60% (c) et 85% (d). Les pointillées vert (---) correspondent au critère $hr/hm=0,83$ selon [N'JOCK 2015].

Les diagrammes montrent que le comportement dépend de la concentration de l'acide phosphorique. Pour les traitements avec des solutions à 20% et 40%, $hr/hm > 0,83$ quelle que soit la profondeur d'indentation ce qui montre que le revêtement forme un bourrelet lors de l'enfoncement de l'indenteur. Le matériau a un comportement équivalent à un matériau granulaire. Le traitement à l'acide dilué à 20% et 40% ne permet pas aux particules d'alumine d'être liées par les phosphates. Le calcul des modules d'élasticité est donc fait suivant la procédure de *Loubet*. Pour les revêtements traités à l'acide phosphorique à 60% et 85%, le comportement sous l'indenteur varie en fonction de la profondeur d'enfoncement. En dessous de $2\mu m$, la déformation du revêtement est de type sinking-in ($hr/hm < 0,83$), et plus l'enfoncement est important, plus la déformation évolue vers une déformation de type piling-up. Cela montre que le traitement à l'acide phosphorique à 60% et 85% permet de renforcer les liaisons entre les particules d'alumine. Pour les faibles enfoncements, la structure est suffisamment rigide pour qu'au voisinage de l'indenteur le matériau se déforme élastiquement. Au-delà de $2\mu m$, les liaisons phosphates entre les particules d'alumine se rompent et le comportement du matériau est à nouveau de type granulaire. Les modules d'élasticité des revêtements traités avec les solutions à 60% et 85% sont calculés par la méthode d'*Oliver & Pharr* c'est-à-dire en considérant le comportement du matériau avant la rupture des liaisons phosphates.

Les valeurs sont présentées dans le Tableau 25. L'optimum est obtenu pour un traitement à l'acide phosphorique à 60% m. Le module élastique reste néanmoins inférieur à celui du substrat. Tous les essais d'imprégnation à l'acide phosphorique ont par la suite été réalisés avec cette concentration car elle permet d'avoir les propriétés mécaniques les plus élevées tout en évitant la dégradation du substrat par une attaque acide.

	E réel (Oliver et Pharr) en GPa		E réel (Loubet) en GPa	
	Moyenne	Intervalle de confiance 95%	Moyenne	Intervalle de confiance 95%
Substrat			196	17
CSG (100% alumine)			97	7
20% <i>m</i> H ₃ PO ₄			75	12
40% <i>m</i> H ₃ PO ₄			119	7
60% <i>m</i> H ₃ PO ₄	171	9		
85% <i>m</i> H ₃ PO ₄	147	14		

Tableau 25 : Modules d'élasticité des couches CB-CSG

IV.4. Etude des propriétés mécaniques des revêtements CB-CSG Alumine + h-BN

Cette partie présente l'étude des revêtements CB-CSG chargés à 90%vol de poudre (alumine + h-BN) phosphatée par de l'acide phosphorique dilué à 60%*m*. L'influence du taux de poudre h-BN dans le mélange alumine + h-BN (2% vol, 5% vol, 10% vol et 20% vol) sur les propriétés mécaniques et tribologiques est étudiée.

IV.4.1.1 - Microstructure

La Figure 117 présente la microstructure d'un revêtement CB-CSG chargé à 20%vol de h-BN. On note une répartition homogène des plaquettes de nitrure de bore dans le composite (Figure 117-a). Le gel phosphaté entoure aussi bien les particules d'alumine que les plaquettes de h-BN (Figure 117-b).

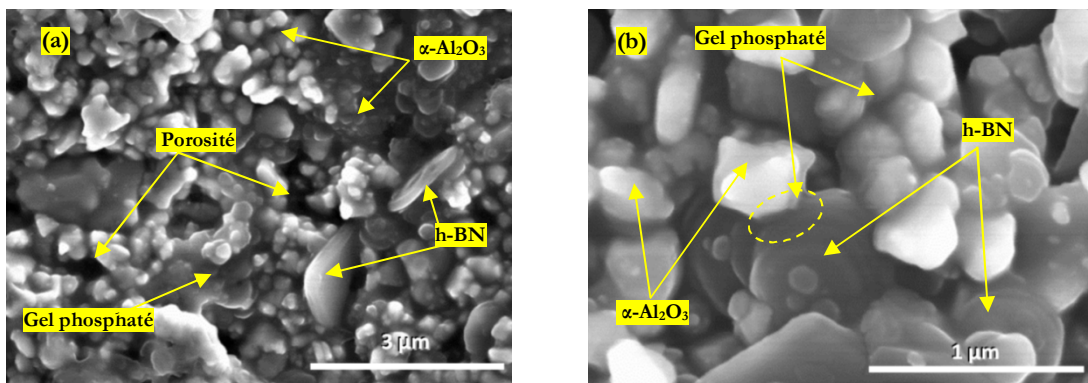


Figure 117 : Revêtement CB-CSG chargé 90%vol de mélange de poudres (alumine+h-BN) dont la teneur en h-BN est de 20%vol.

Afin de vérifier la pénétration de l'acide phosphorique dans toute la profondeur de la couche en présence ou non de plaquettes de nitrure de bore, des analyses EDS ont été réalisées sur des tranches de revêtements tri-couches CB-CSG pour 0%vol h-BN (soit une poudre d'alumine seule), 10%vol h-BN et 100%vol h-BN (Figure 118). On note sur les profils EDS que le phosphore est présent dans tout le revêtement et ce quel que soit le taux de h-BN. Cela confirme que l'acide dilué à 60%*m* pénètre bien dans toute la couche du revêtement jusqu'au substrat et cela même pour des tri-couches d'épaisseur de l'ordre de 12-15μm.

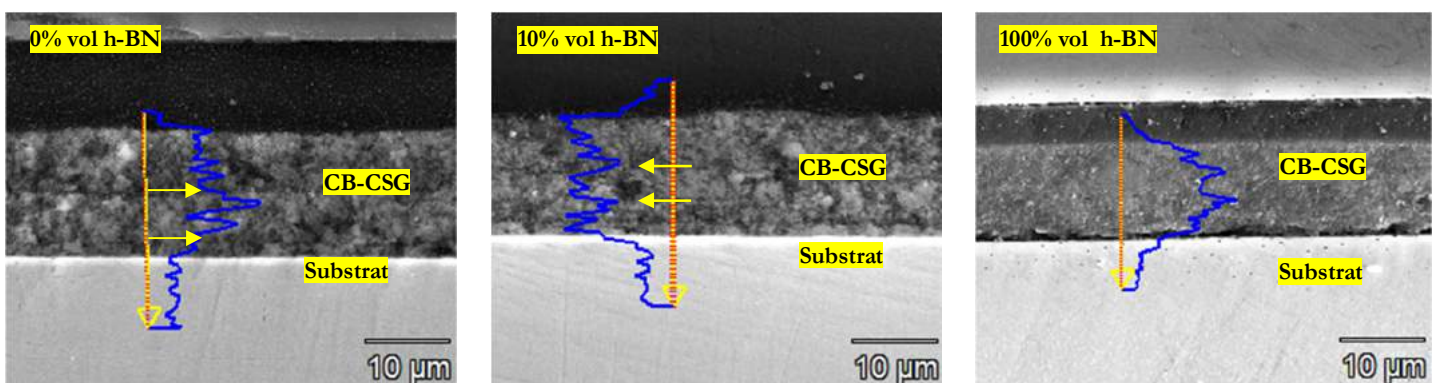


Figure 118 : Profil EDS du phosphore de tri-couches CB-CSG à différents taux de charge en h-BN après traitement par H₃PO₄ 60%*m*

IV.4.1.2 - Etude de la dureté et du module d'élasticité

a. Dureté

La Figure 119 représente les courbes de dureté composite dynamique pour les revêtements monocouche avec des taux de h-BN de 0%vol, 2%vol, 5% vol, 10%vol, et 20%vol.

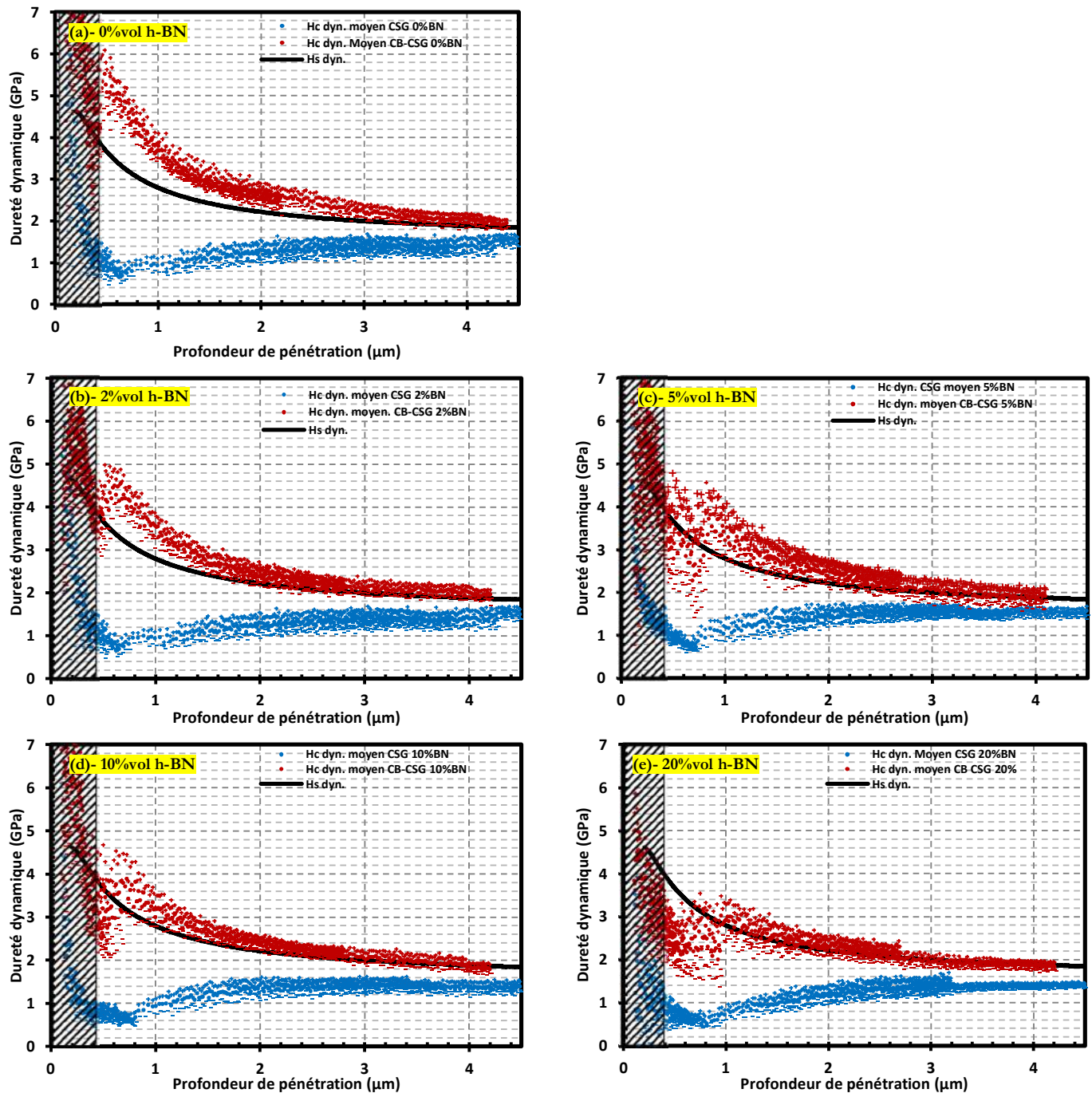


Figure 119 : Dureté dynamique composite des revêtements CSG (courbe bleu) et CB-CSG (courbe rouge) pour des taux de Al_2O_3 / h-BN de 100%/0% (a) ; 98%/2% (b) ; 95%/5% (c) ; 90%/10% (d) ; 80%/20% (e).

Quel que soit le taux de h-BN, la dureté des revêtements CSG est inférieure à celle du substrat et ne dépend pas du taux de h-BN. Pour les revêtements CB-CSG, au-delà de 2 μm de profondeur la dureté suit celle du substrat quel que soit le taux de h-BN. En dessous de 1-1,5 μm de profondeur d'indentation, la dureté composite semble influencée principalement par la dureté de la couche. Cette dureté composite dans l'intervalle [0,4 μm ; 1μm] est supérieure à celle du substrat jusqu'à un taux de h-BN de 5%vol.

La dureté passe en dessous de la courbe de la dureté du substrat (en tenant compte de l'ISE) pour des taux de h-BN de 10 et 20%vol donc l'incorporation de nitrure de bore provoque une diminution de la dureté de la couche. En dessous de $0,4\mu\text{m}$, il est difficile d'apprécier les valeurs de dureté car l'usure de la pointe, l'hétérogénéité de surface ou encore simplement la rugosité influencent fortement les valeurs et il n'est pas pertinent de tenir compte de ces valeurs. En revanche entre $0,4\mu\text{m}$ et $0,7-1\mu\text{m}$, selon le taux de h-BN, la dureté croît et présente un phénomène d'effet de taille d'empreinte inverse (RISE : « Reverse Indentation Size Effect »).

b. Module d'élasticité

La Figure 120 présente l'évolution du rapport des profondeurs d'indentation h_r/h_m en fonction de la profondeur d'indentation maximale h_m pour les revêtements CB-CSG.

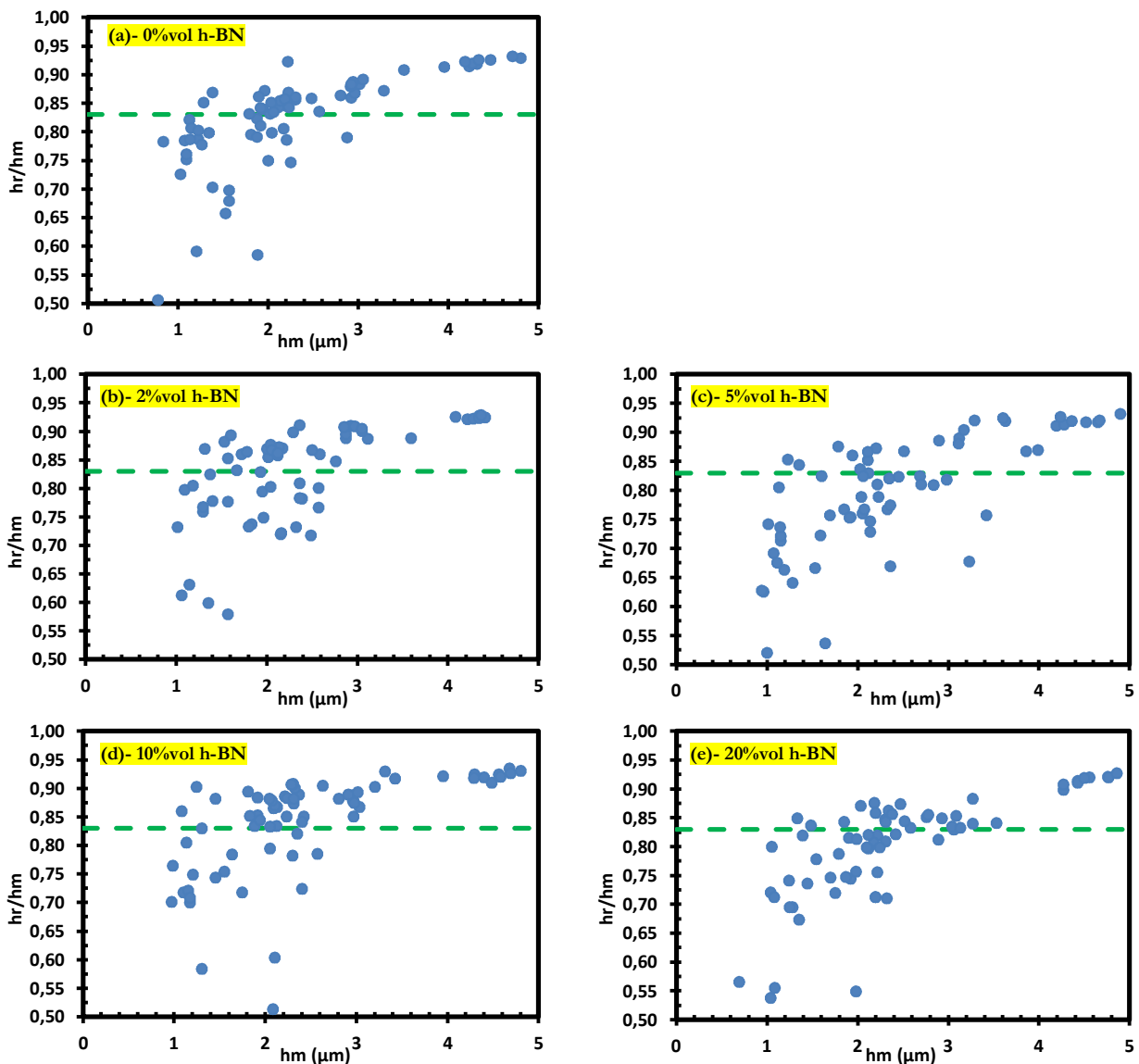


Figure 120 : Variation du paramètre h_r/h_m en fonction de h_m pour les revêtements CB-CSG à différents taux de h-BN. les pointillées vert (---) correspondent au critère $h_r/h_m=0,83$ selon [N'JOCK 2015].

Le comportement de ces revêtements CB-CSG est le même quel que soit le taux de h-BN. Malgré la dispersion des valeurs hr/hm, les revêtements CB-CSG ont une tendance au sinking-in pour les profondeurs d'indentation inférieures à 2 µm ($hr/hm < 0,83$).

Au-delà de 2 µm environ, les déformations de la couche montrent une tendance au piling-up ($hr/hm > 0,83$).

Nous pouvons expliquer cette évolution du mécanisme de déformation de la couche sous l'indenteur par la structure poreuse du revêtement CB-CSG. Lors de l'enfoncement de l'indenteur, la couche présente une résistance mécanique qui explique le sinking-in. Puis la fracturation des liaisons phosphates qui assurent la résistance mécanique provoque une densification de la couche (Figure 121-a). Enfin, lorsque l'enfoncement augmente, les particules d'alumine et de h-BN sont déplacées vers l'extérieur de la zone sous l'indenteur et forment un bourrelet (Figure 121-b). Le matériau se comporte alors comme un matériau granulaire.

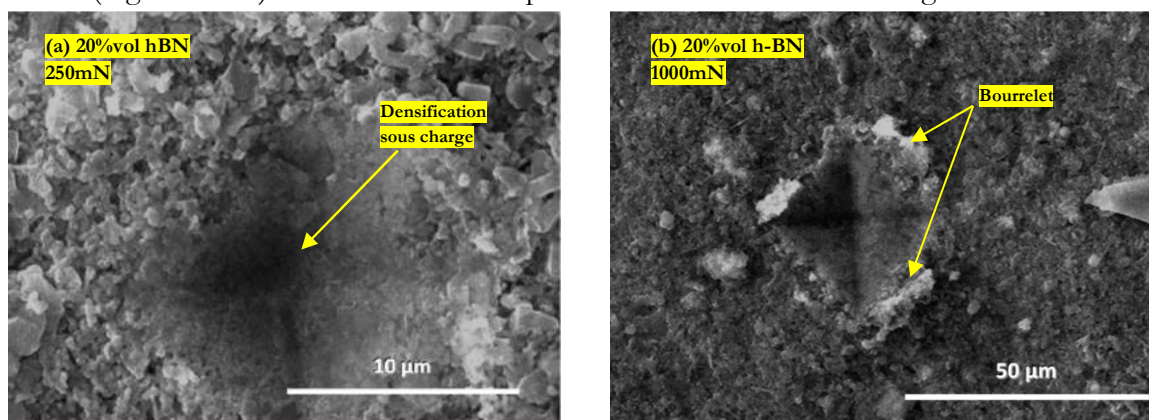


Figure 121 : Clichés MEB des empreintes de dureté sur des échantillons CB-CSG 20%vol h-BN pour des charges de 250mN (a) et 1000mN (b)

Le Tableau 26 regroupe les valeurs de modules élastiques pour les revêtements CSG et CB-CSG. Pour les revêtements CSG, la méthode de *Loubet* a été utilisée car les revêtements ne sont pas cohésifs et se déforment dès le départ en formant un bourrelet. Pour les revêtements CB-CSG, les résultats sont calculés par la méthode de *Oliver et Pharr* et par la méthode de *Loubet*. Les modules d'élasticité calculés par la méthode de *Oliver et Pharr* correspondent donc aux valeurs de la couche avant décohésion ($hm < 2 \mu\text{m}$ environ). Les valeurs calculées par la méthode de *Loubet* correspondent aux valeurs de la couche dès qu'elle s'endommage et qu'il n'y a plus de cohésion. On constate alors une baisse importante de rigidité.

	E réel (Oliver et Pharr) en GPa		E réel (Loubet) en GPa	
	Moyenne	Intervalle de confiance 95%	Moyenne	Intervalle de confiance 95%
Substrat			196	17
CSG 0%BN			97	7
CSG 5%BN			101	6
CSG 10%BN			96	9
CSG 20%BN			90	7
CB-CSG 0%BN	171	9	138	7
CB-CSG 2%BN	167	13	134	10
CB-CSG 5%BN	155	12	126	9
CB-CSG 10%BN	157	11	128	9
CB-CSG 20%BN	142	8	116	6

Tableau 26 : Modules d'élasticité des revêtements CSG et CB-CSG pour les différents taux de h-BN

La Figure 122 présente les variations du module d'élasticité pour les revêtements CSG et CB-CSG en fonction des taux de h-BN. Les revêtements CSG ont un module élastique proche de 100 GPa. Le gain de valeur confirme que la formation des liaisons phosphates dans les revêtements CB-CSG renforce la rigidité des revêtements CSG. On constate également que l'incorporation du nitrure de bore donne lieu à une diminution du module élastique des couches. Celui-ci varie entre 171 et 142 GPa avant la fracturation des liaisons phosphates ($h_m < 2 \mu\text{m}$). Enfin, quelle que soit la nature des couches, les modules d'élasticité sont inférieurs à celui du substrat (197 GPa).

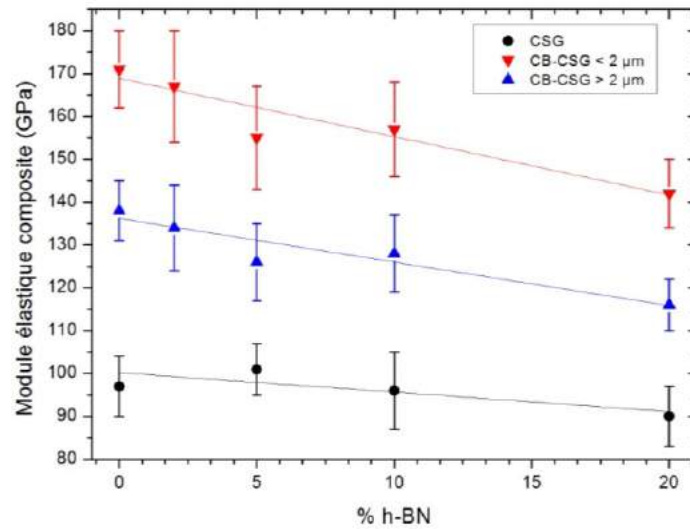


Figure 122 : Variation du module d'élasticité en fonction du pourcentage de nitrure de bore dans les revêtements CSG et CB-CSG

IV.5. Etude des propriétés tribologiques des revêtements CB-CSG Alumine + h-BN

Des essais d'usure pion-disque ont été réalisés sur les échantillons CB-CSG alumine + h-BN. Des revêtements monocouches et tri-couches ont été testés. Les analyses des courbes de frottement, les mesures des coefficients d'usure et les analyses morphologiques des traces d'usure sont présentées dans cette partie. L'influence du taux de nitrure de bore sur la résistance à l'usure est étudiée et les mécanismes d'usure identifiés.

IV.5.1. Revêtements monocouches

IV.5.1.1 - Analyse des courbes d'usure et calcul des taux d'usure

La Figure 123 représente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de frottement. La courbe noire correspond au substrat.

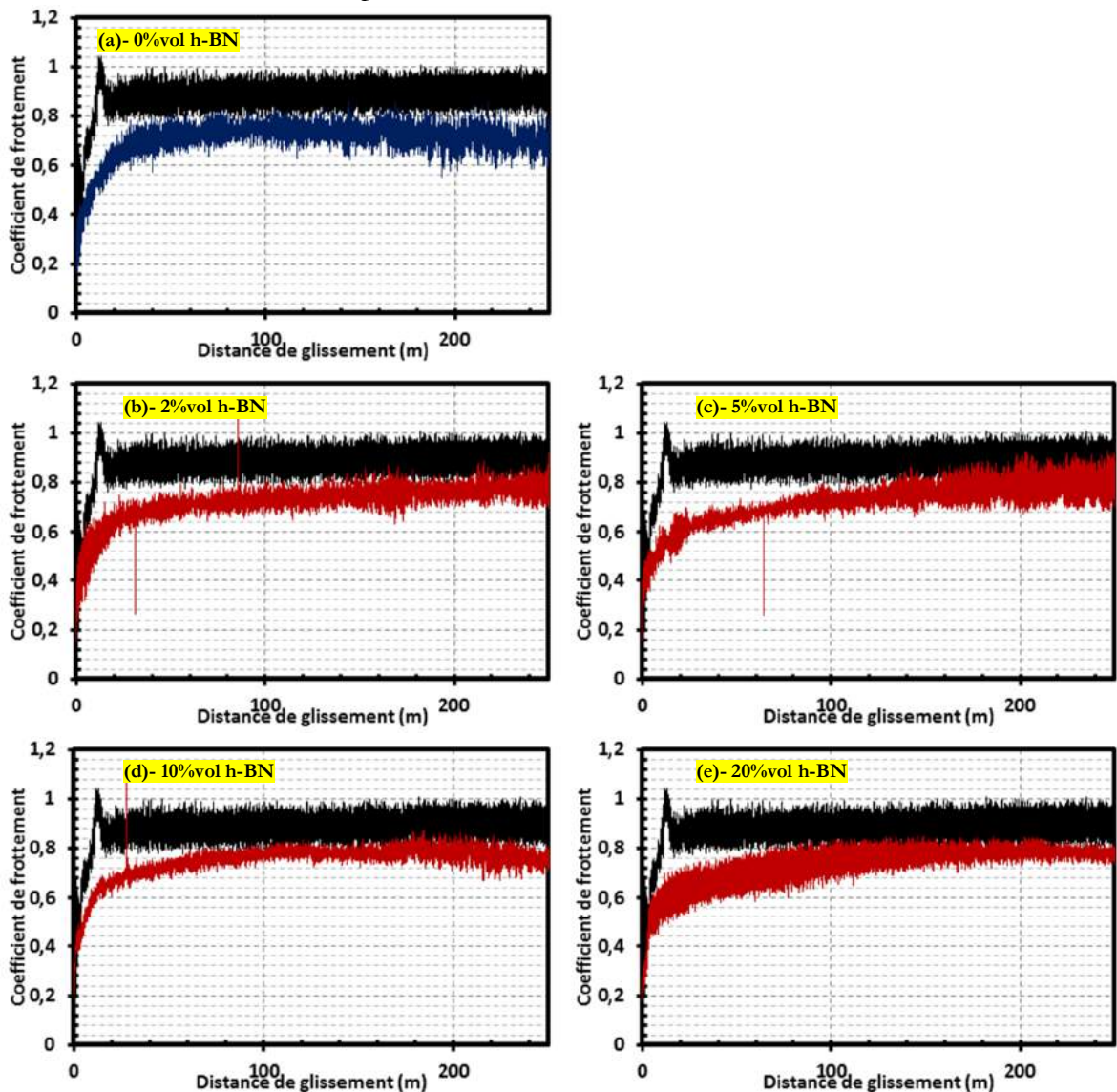


Figure 123 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais de frottement pion-disque pour les revêtements CB-CSG monocouche

Les coefficients de frottement au début des essais se situent dans l'intervalle [0,2 ; 0,4]. Tous les revêtements ont un coefficient de frottement inférieur à celui du substrat et ce pendant tout l'essai. L'augmentation du taux de h-BN semble allonger la distance de rodage (distance de frottement pendant laquelle le coefficient de frottement augmente rapidement). Cette distance est de l'ordre de 20m sans h-BN et 2%vol h-BN, 100m pour 10%vol h-BN et supérieure à 100m pour des taux de charges supérieurs. Au-delà du rodage, le coefficient de frottement se situe dans l'intervalle [0,7 ; 0,8] inférieur à celui du substrat [0,8 ; 1].

Les variations du coefficient de frottement autour de la valeur moyenne appelée stick-slip varient de manière aléatoire. Ce stick-slip est dû à une différence entre les coefficients de frottement statique et dynamique dont l'origine peut être attribuée à la rupture des jonctions adhésives qui se créent lors du frottement (collage/rupture puis collage/rupture et ainsi de suite). Ces variations résultent sans doute de la formation de débris dans le contact, de leur nature et de la qualité cohésive et adhésive du revêtement et de ces débris. La diminution du coefficient de frottement dans le cas des revêtements CB-CSG est due, soit à une diminution du collage de la bille d'alumine en surface, soit à une réduction des contraintes tangentielles.

La Figure 124 présente les taux d'usure des différents revêtements CB-CSG en fonction du taux de nitrure de bore.

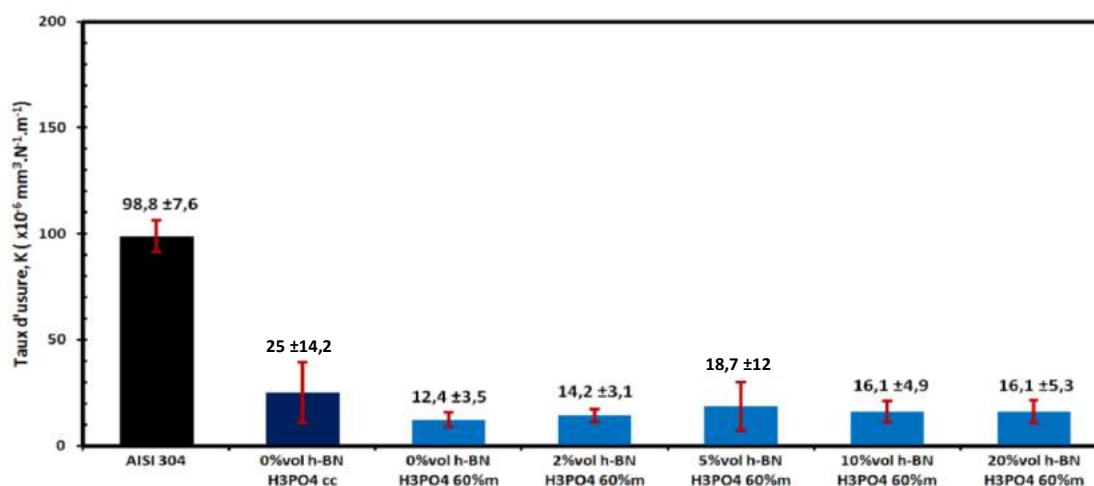


Figure 124 : Taux d'usure du substrat et des revêtements CB-CSG monocouche

La résistance à l'usure des revêtements CB-CSG traités à l'acide dilué (60% m) augmente de manière significative par rapport au substrat. Le taux d'usure est divisé par 5 ou plus selon les échantillons. Pour rappel, le taux d'usure pour le revêtement traité à l'acide concentré diminuait d'un facteur proche de 4. La plus grande résistance à l'usure est obtenue pour l'échantillon dans lequel la poudre est uniquement de l'alumine. L'ajout de h-BN ne permet pas de diminuer le taux d'usure, sans doute le résultat de la dégradation des propriétés mécaniques des revêtements. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que les taux d'usure des monocouches sont semblables et ce quel que soit le taux de h-BN.

IV.5.1.2 - Analyse des traces d'usure - identification des mécanismes d'usure

La Figure 125 présente la trace d'usure après une essai sur un revêtement CB-CSG chargé à 100%vol d'alumine.

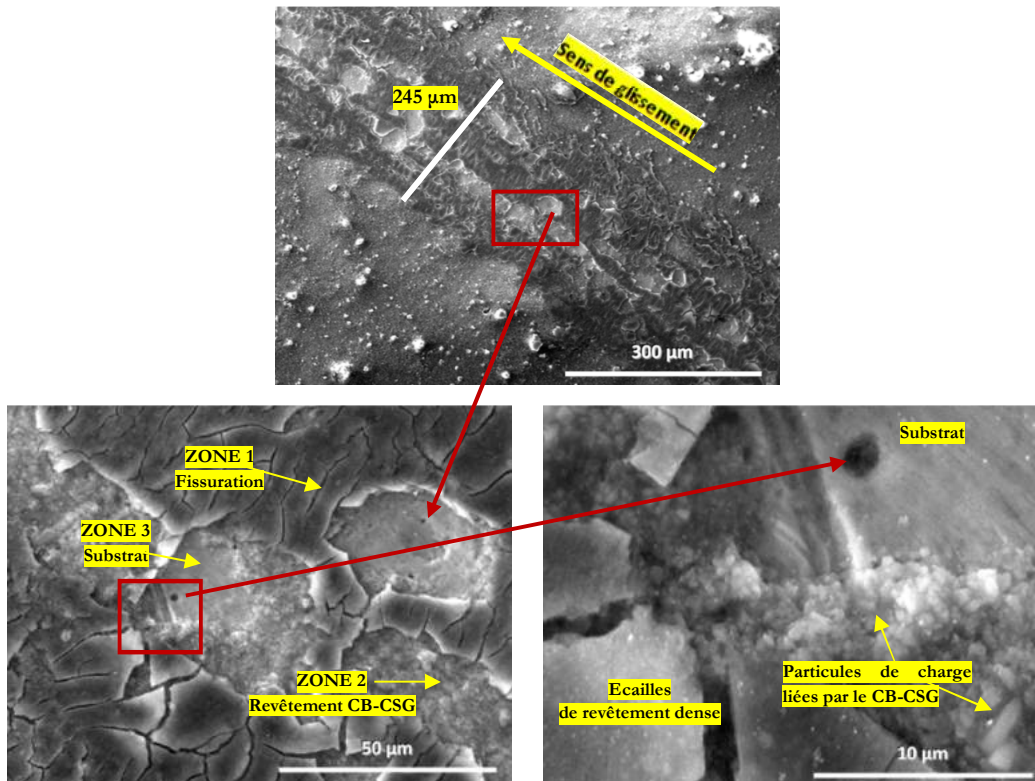


Figure 125 : Microstructure en surface de la trace d'usure d'un revêtement CB-CSG monocouche chargé d'alumine (0%vol h-BN)

Sur cette figure, on distingue trois zones :

- Une première zone (Zone 1) en surface du revêtement qui est fissurée. Cette zone correspond à une partie compactée du revêtement sous l'effet de la pression de contact. Cette couche est fragile et se fissure sous l'effet des contraintes alternativement en traction et compression lors du passage de la bille.
- Une seconde zone (Zone 2) sous la zone 1. Cette zone apparaît lorsqu'il y a des arrachements dans la couche compactée et fissurée. Cette zone 2 correspond au revêtement qui n'est pas encore compacté. On distingue la structure initiale de la couche avec les particules d'alumine.
- Enfin une troisième zone (zone 3) qui correspond au substrat. Cette zone apparaît lorsqu'il y a des arrachements adhésifs de la zone 1 et de la zone 2. Cette observation suggère une faible adhérence du revêtement au substrat.

La Figure 126 et la Figure 127 présentent respectivement les traces d'usure de revêtements CB-CSG chargés 10%vol h-BN et 20%vol h-BN.

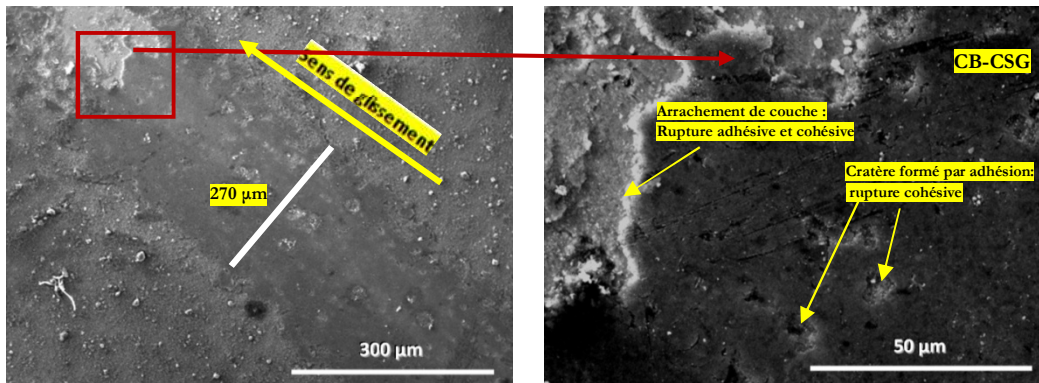


Figure 126 : Microstructure en surface de la trace d'usure d'un revêtement CB-CSG monocouche chargé 10%vol h-BN (soit 90%vol d'alumine)

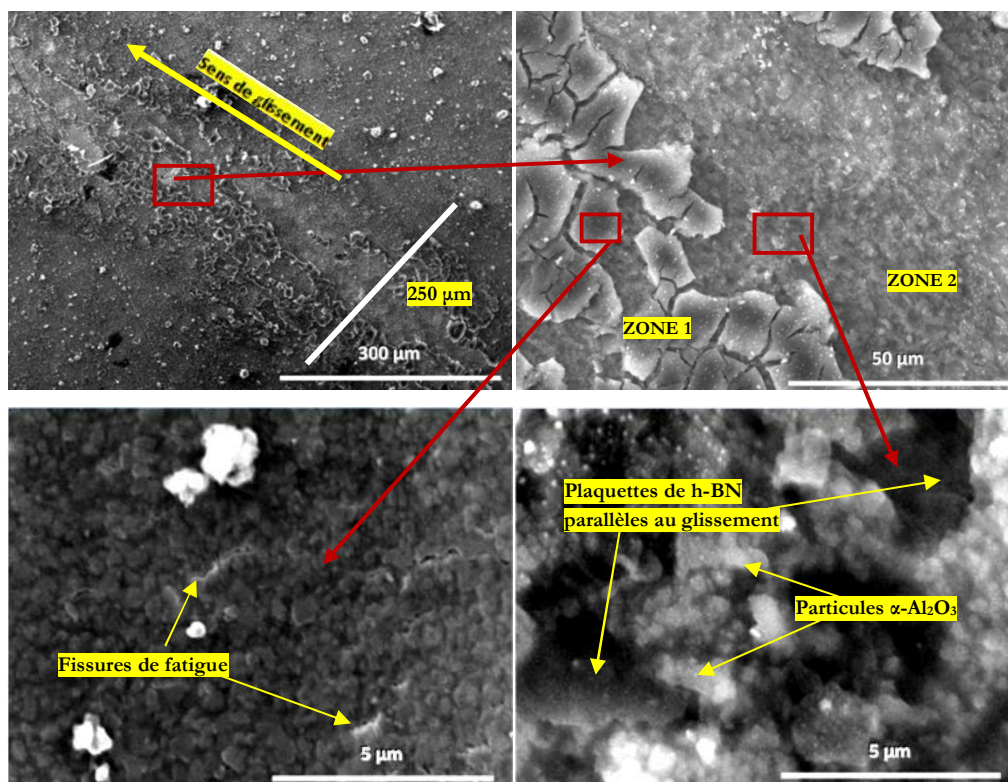


Figure 127 : Microstructure en surface de la trace d'usure d'un revêtement CB-CSG monocouche chargé 20%vol h-BN (soit 80%vol d'alumine)

Le revêtement chargé 10%vol h-BN présente des arrachements de matière adhésifs (substrat/revêtement) et cohésifs (couche déformée/couche) comme dans le cas sans h-BN.

Les revêtements à 20%vol h-BN montrent une couche superficielle densifiée (zone 1) qui s'écaille et qui est faiblement adhérente. Les particules de charge sont visibles dans les zones écaillées (zone 1) et dans la couche sous ces écailles (zone 2) en laissant apparaître un alignement des plaquettes de nitride de bore h-BN parallèlement au sens de glissement et des particules d'alumine liées par le gel phosphaté.

IV.5.2. Revêtements tri-couches CB-CSG

IV.5.2.1 - Elaboration des revêtements tricouches

Dans le but d'augmenter encore l'épaisseur des revêtements CSG, des dépôts multicouches ont été développés. Nous nous sommes limités à 3 couches dans cette étude.

Les formulations de sol composites choisies pour l'élaboration des tricouches sont les mêmes que pour les revêtements monocouches à 90%vol. La fissuration est minimale et l'épaisseur est maximale. Par ailleurs, plusieurs taux de h-BN ont été introduits.

Lors de la réalisation des tricouches CSG, chaque dépôt intermédiaire est traité à 250°C pendant 1heure comme illustré dans le synoptique suivant (Figure 128). Cette température est choisie afin d'éliminer les solvants interstitiels et de finaliser la réticulation des polymères sol-gel sans pour autant dégrader les composants organiques. Le choix de cette température permet également de limiter la dégradation du substrat.

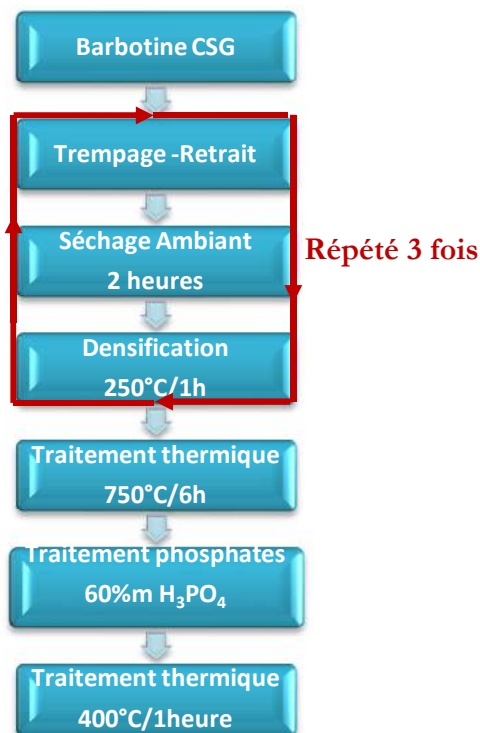


Figure 128 : Synoptique de la réalisation des revêtements tri-couche CB-CSG

IV.5.2.2 - Caractérisation microstructurale en coupe des revêtements tricouches

Les revêtements tri-couches ont des épaisseurs comprises entre 13 et 19 µm. Enfin l'épaisseur totale tricouche ne correspond pas à la somme des épaisseurs monocouches respectives. Cela est dû à une redissolution des couches déposées lorsque l'échantillon est retrempé dans le sol-gel.

Les revêtements comportant la charge d'alumine sont hétérogènes car les 3 couches sont facilement discernables. Seuls les revêtements qui comportent uniquement du nitrure de bore semblent homogènes car les 3 couches ne peuvent être séparées.

La première des trois couches est la plus fine (1,4 à 2,6 µm), l'épaisseur des couches suivantes semble croître successivement lors de chaque nouveau dépôt.

Les clichés MEB présentés (Figure 129) permettent de caractériser la qualité et l'épaisseur des revêtements tricouches.

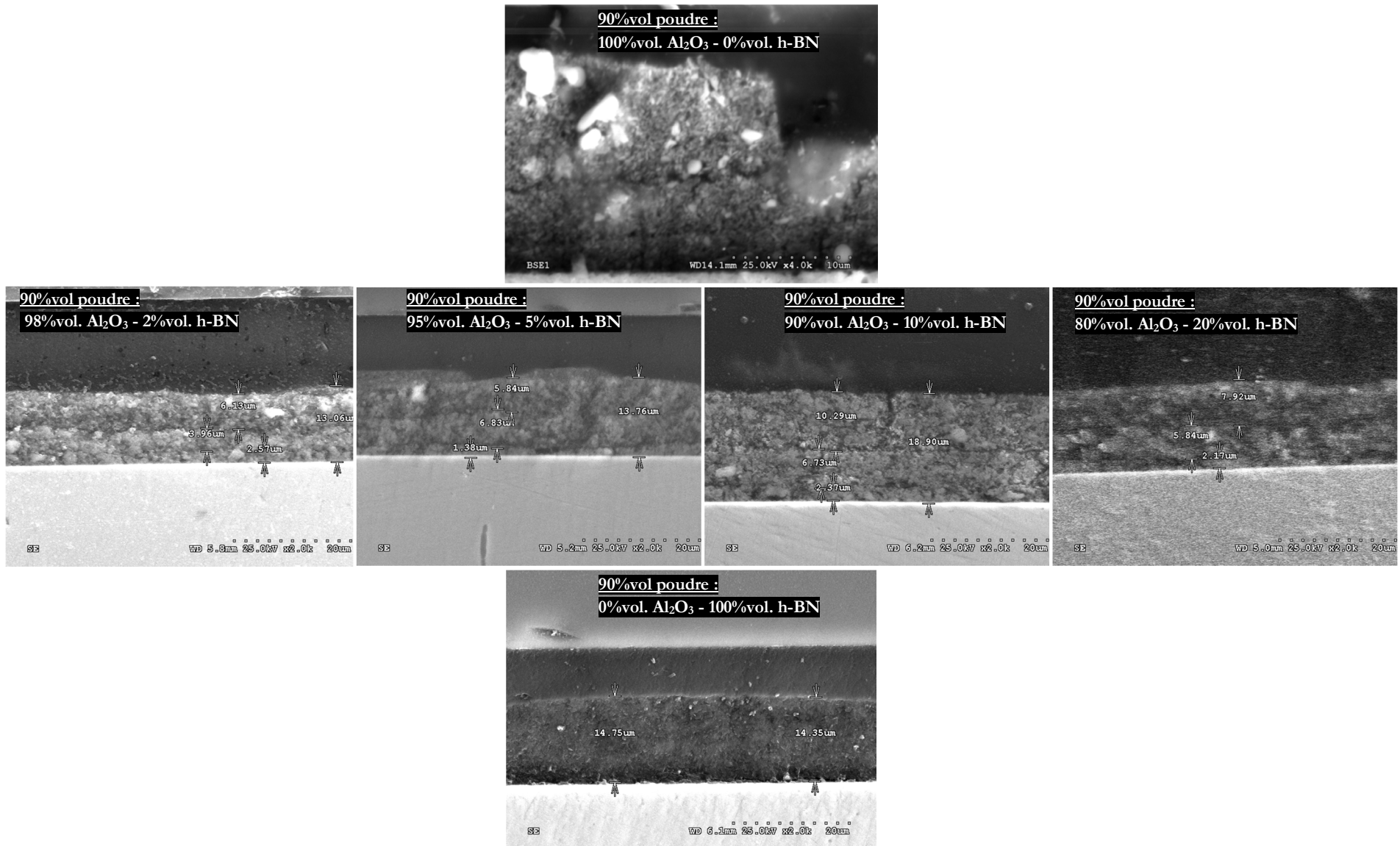


Figure 129 : cliché MEB en coupe transverse des revêtements tri-couches CSG pour différents type et taux de charge.

IV.5.2.3 - Analyse de la surface des revêtements CB-CSG

La Figure 130 présente la microstructure de la surface des revêtements CB-CSG tri-couches.

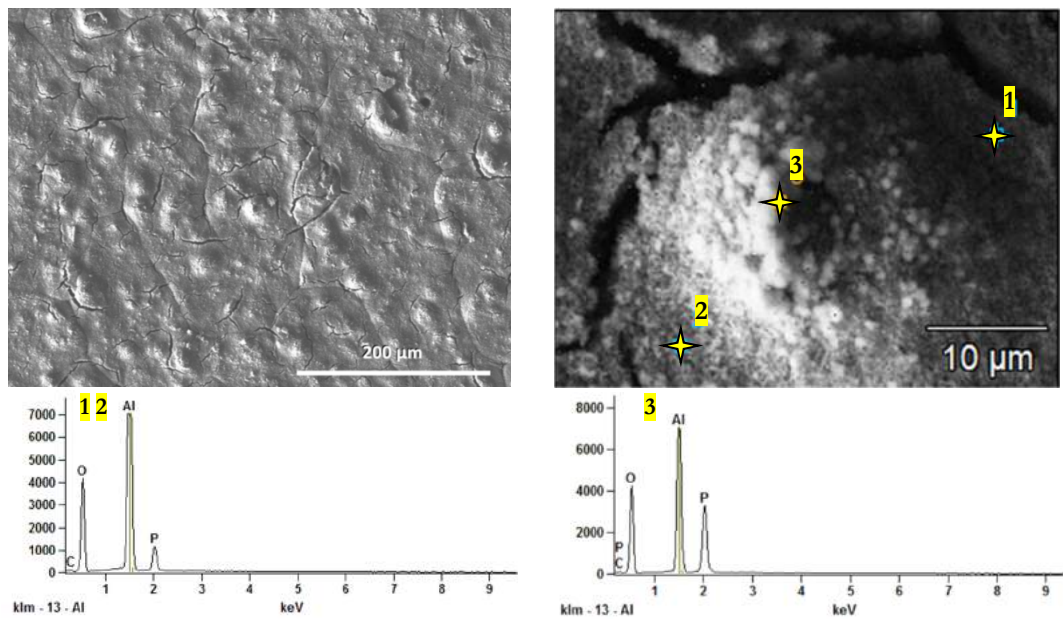


Figure 130 : Microstructure de la surface des revêtements CB-CSG tri-couches.

Les revêtements tri couches sont également fissurés comme dans le cas des revêtements monocouches. Par ailleurs, la surface apparaît plus rugueuse du fait de la présence de petits îlots sur toute la surface du revêtement. Ces îlots correspondent vraisemblablement à une cristallisation de phosphate d'aluminium car les pointés EDS sur les îlots montrent des rapports en éléments P/Al plus élevés que sur le reste de la surface du revêtement.

IV.5.2.4 - Analyse des courbes d'usure et calcul des taux d'usure

La Figure 131 présente les coefficients de frottement dynamiques pour les revêtements tri-couches CB-CSG. Les coefficients de frottement des CB-CSG tri-couches sont inférieurs à celui du substrat quel que soit le taux de h-BN. Ils sont également légèrement inférieurs aux coefficients de frottement des revêtements monocouches. Le revêtement chargé uniquement d'alumine présente un intervalle de coefficient de frottement de [0,56 ; 0,72]. Une légère augmentation du coefficient de frottement est observable pour des taux de h-BN de 2%vol [0,56 ; 0,76] et 5%vol [0,6 ; 0,8]. Nous constatons par ailleurs une légère diminution du coefficient de frottement pour des taux supérieurs à 10%vol. A 10%vol l'intervalle de coefficient de frottement est de [0,58 ; 0,7] et à 20%vol h-BN, il est de [0,58 ; 0,64]. Enfin, on remarque que l'incorporation de h-BN au-delà de 10% semble diminuer le phénomène de stick-slip (diminution des variations du coefficient de frottement autour de la valeur moyenne).

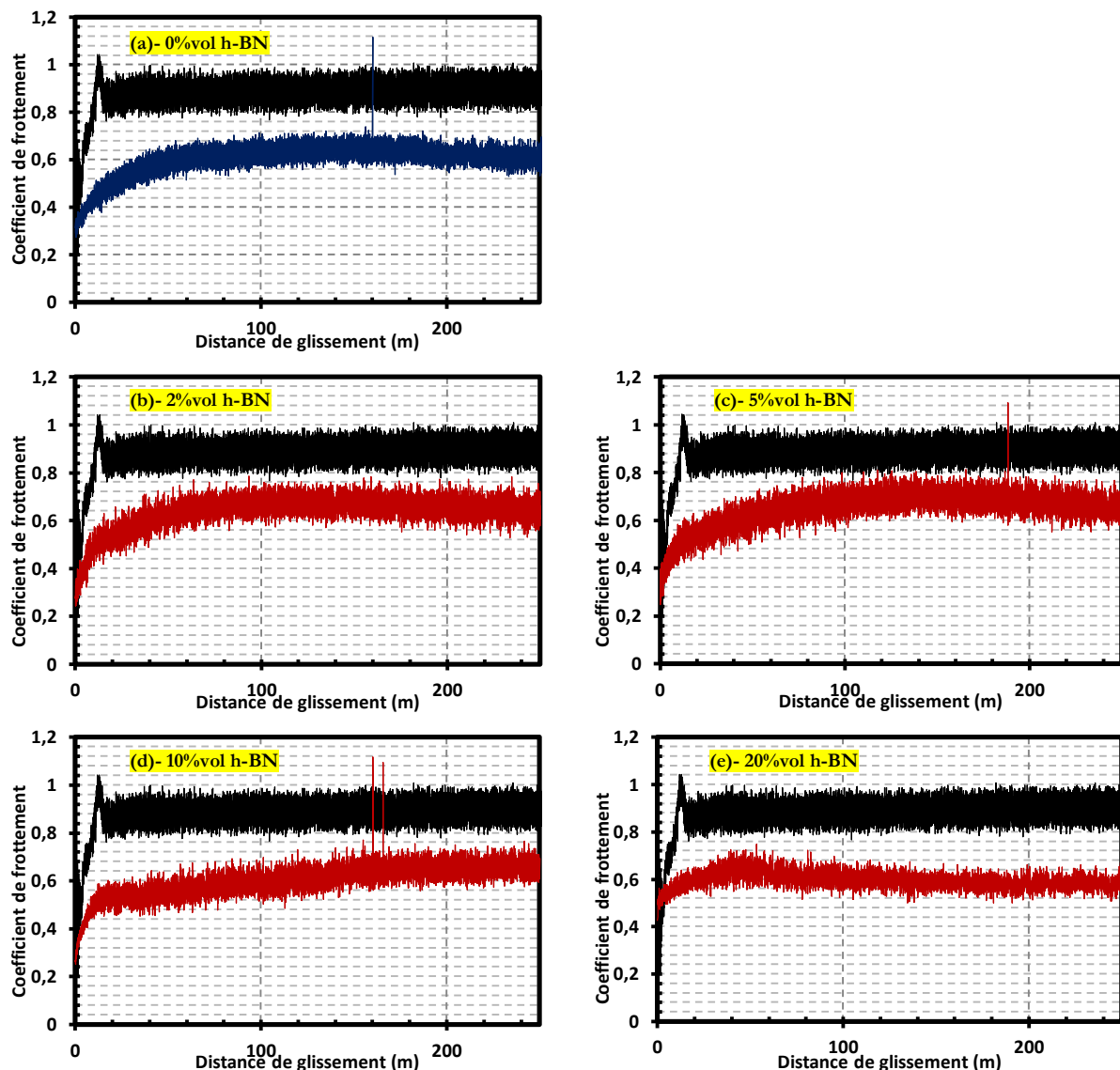


Figure 131 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais de frottement pion-disque pour les revêtements CB-CSG tri-couche

Le diagramme en Figure 132 présente les taux d'usure calculés pour les revêtements CB-CSG tri-couches à différents taux de charges de h-BN. Le taux d'usure pour le revêtement monocouche chargé uniquement en alumine est rappelé pour comparaison.

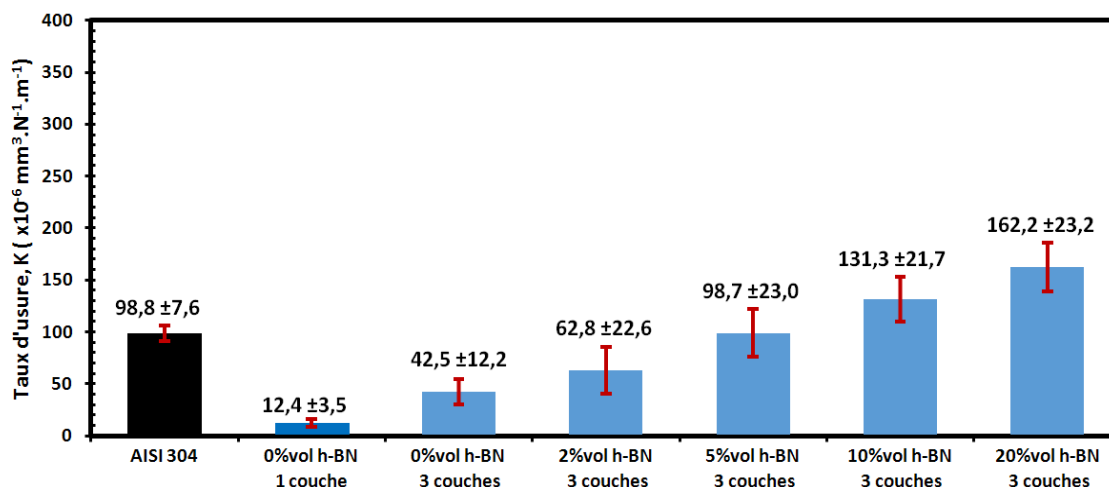


Figure 132 : Taux d'usure du substrat et des revêtements CB-CSG tri-couches

L'échantillon monocouche CB-CSG d'alumine présente la meilleure résistance à l'usure. Le taux d'usure du revêtement tri-couche CB-CSG de même composition est multiplié par 3,4 par rapport à celui de l'échantillon monocouche. Cette augmentation très importante résulte probablement des délaminations entre les couches et du labourage du revêtement lors du passage de la bille. L'incorporation de h-BN, augmente encore le taux d'usure. Au-delà de 5%vol h-BN, le revêtement tri-couches s'use plus rapidement que le substrat. La diminution des propriétés mécaniques (dureté, module élastique) avec l'incorporation de h-BN est vraisemblablement la cause de cette diminution de la résistance à l'usure.

IV.5.2.5 - Analyse des traces d'usure - identification des mécanismes d'usure

La Figure 133 présente la trace d'usure d'un revêtement CB-CSG tri-couches chargé d'alumine.

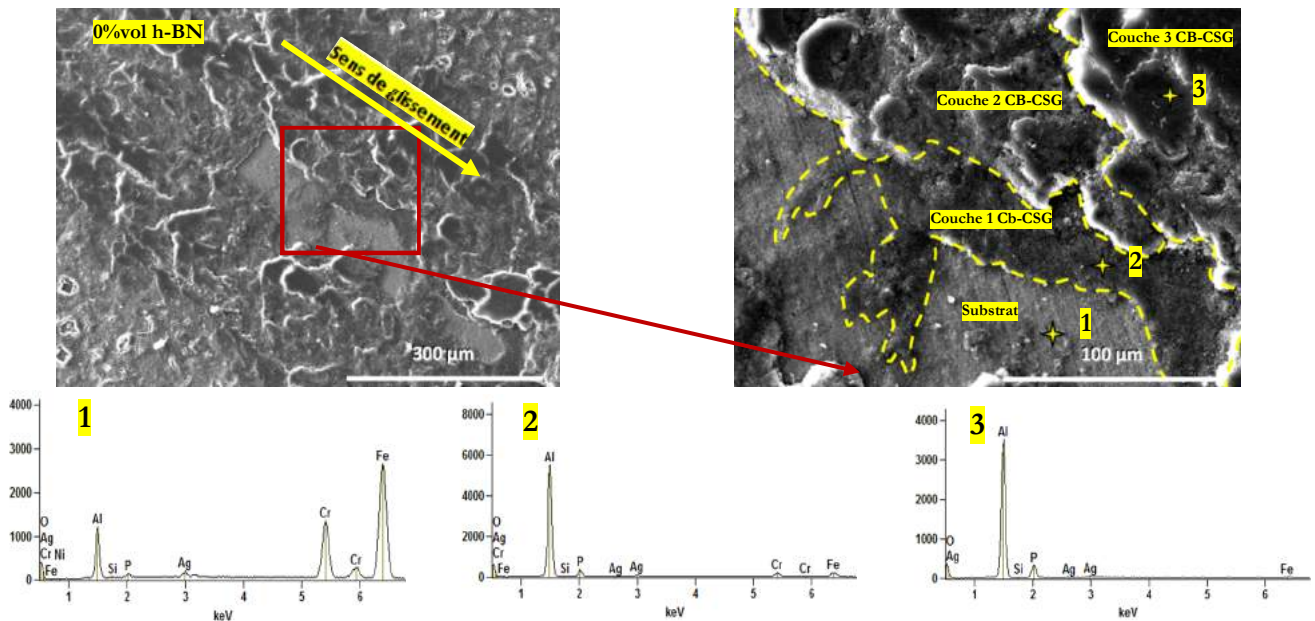


Figure 133 : Analyse MEB et EDS de la trace d'usure du revêtement CB-CSG tri-couches chargé en alumine

Une délamination des couches est observée en particulier au centre de la trace. En effet, la pression du contact hertzien est maximale au centre de la trace. Le revêtement est totalement délaminé à certains endroits laissant visible le substrat sous-jacent comme le confirme le pointé EDS [1] où des pics intenses correspondant au fer et au chrome apparaissent.

Les pointés [2] et [3] montrent une diminution des rapports de hauteurs des pics Fe, Cr sur Al (et P). Cela traduit l'augmentation de l'épaisseur des revêtements vers la périphérie de la trace d'usure. L'adhérence des couches CB-CSG entre elles et sur le substrat est faible et le revêtement multi-couches délamine d'autant plus que la pression hertzienne augmente vers le centre du contact.

La Figure 134 présente une zone correspondant à ce même revêtement non encore délaminée.

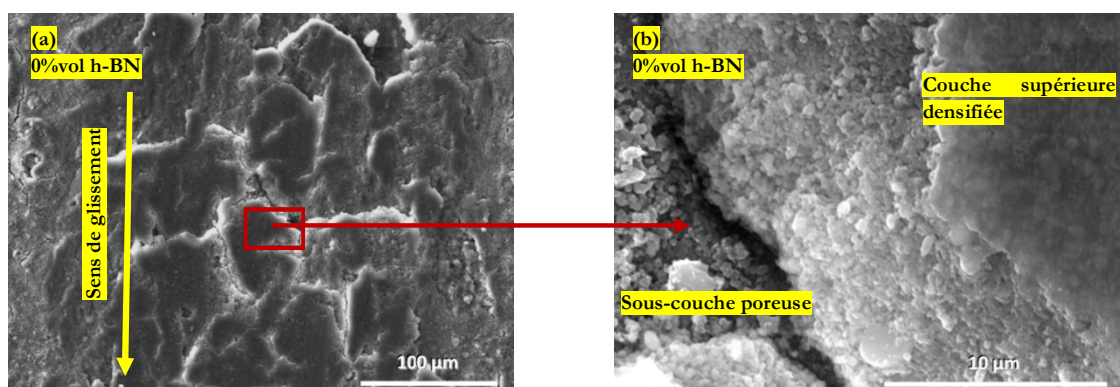


Figure 134 : Analyse MEB de la zone déformée dans la trace d'usure du revêtement CB-CSG tri-couche chargé en alumine (0%vol h-BN)

On constate un fort écaillage du revêtement. Un grossissement (Figure 134-b) entre deux écailles montre que la surface est lisse et correspond à une couche densifiée. Sous cette couche dense apparaît la structure poreuse du revêtement non déformé.

On retrouve le même mode d'endommagement par écaillage pour les revêtements CB-CSG tri-couches chargés à 5%vol h-BN (95%vol d'alumine), 10%vol h-BN (90%vol d'alumine) et 20%vol h-BN (80%vol d'alumine) (Figure 135). Par endroit sur le revêtement 20%vol h-BN (Figure 135-b), la trace d'usure montre des arrachements complets du revêtement au centre du sillon mais surtout un fort étalement du revêtement dans le sens du glissement. On remarque également une orientation des plaquettes hexagonales de h-BN parallèlement au sens de frottement quelle que soit sa quantité (Figure 135-d).

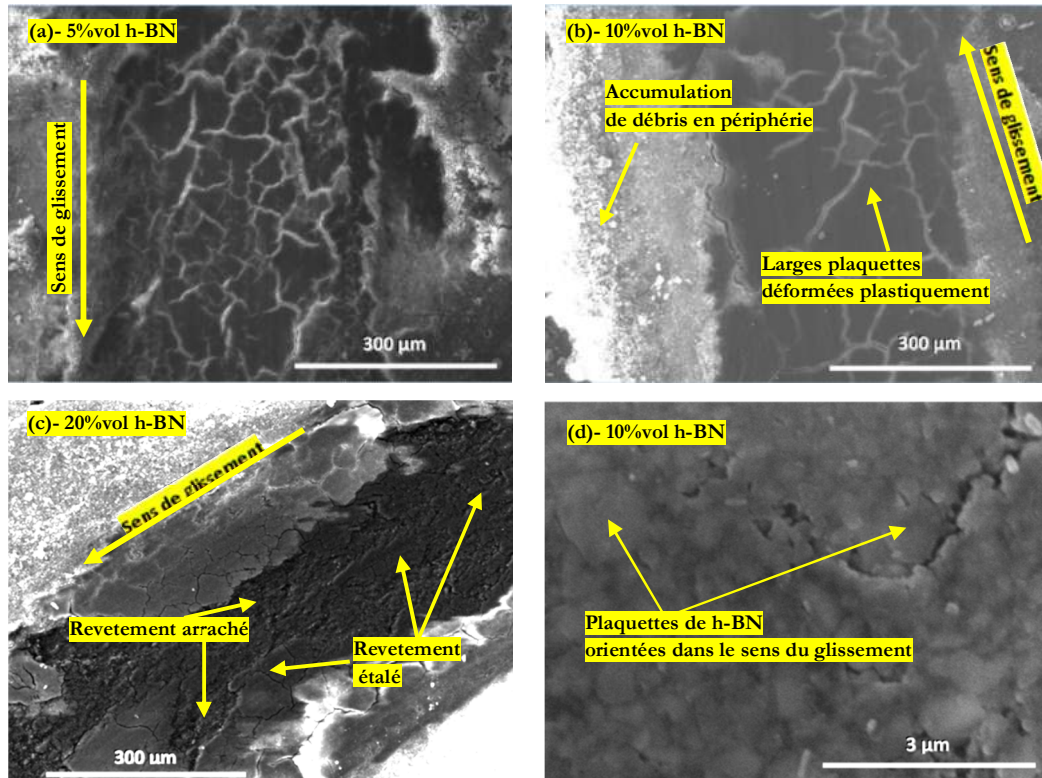


Figure 135 : Analyse MEB de la zone déformée dans la trace d'usure des revêtements CB-CSG tri-couche chargé en alumine + h-BN (5%vol, 10%vol, 20%vol h-BN)

IV.5.3. Discussion

Les essais de frottement sec sur les revêtements CB-CSG chargés d'alumine montrent une diminution de l'usure sous faible charge (1N) ainsi qu'une diminution du coefficient de frottement par rapport au substrat en acier inoxydable. La dilution de l'acide phosphorique à 60% massique est optimale pour l'imprégnation des couches et pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Le caractère très poreux des couches permet une imprégnation par l'acide phosphorique dilué jusqu'à l'interface couche/substrat.

* Propriétés mécaniques :

Les essais d'indentation montrent 3 régions sur les courbes force-déplacement (Figure 136):

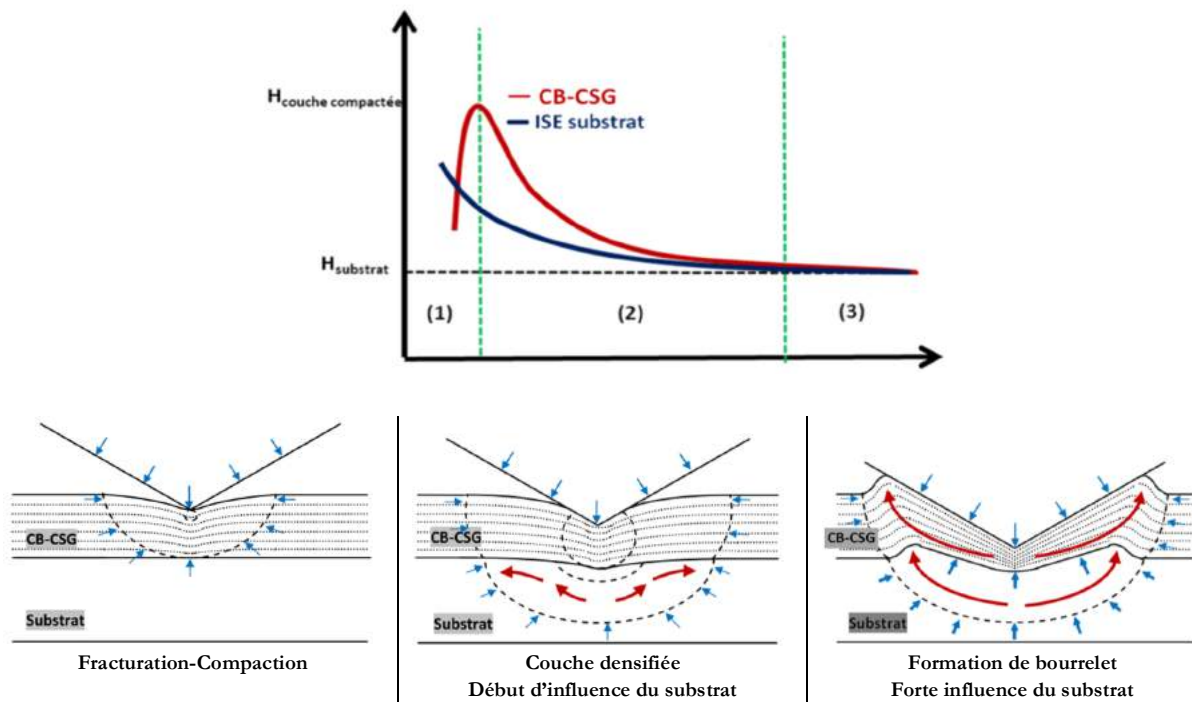


Figure 136 : Evolution de la dureté et du comportement d'un revêtement CB-CSG sous l'indenteur au cours de l'essai

La première région (jusqu'à environ $0,4-1\mu\text{m}$ d'enfoncement selon le taux de h-BN) montre que la dureté dynamique suit un phénomène d'ISE inverse (RISE). Le phénomène RISE est dû à la fracturation-compaction de la couche sous l'indenteur comme l'expliquent *Rahmoun et Iost* [RAHMOUN 2009] pour des revêtements de silice poreux. Plusieurs auteurs ont observé ce phénomène de fracturation-compaction lors de l'indentation de matériaux céramiques poreux [LI 1996] [GONG 2001] [ANANDAKUMAR 2008] [LU 2012] [CHEN 2015]. La densification de la microstructure poreuse des céramiques sous le contact est également bien observée par indentation sphérique [LATELLA 1997] [HE 2007] [STAUB 2015].

La seconde région montre une diminution de la dureté qui suit l'ISE du substrat. En effet, lorsque la couche est suffisamment compactée, celle-ci reste confinée sous l'indenteur et se comporte comme une couche dense. La déformation du système couche/substrat est de type « sinking-in ».

Aux plus fortes profondeurs d'indentation ($>2\mu\text{m}$), la dureté composite dynamique mesurée correspond essentiellement à celle du substrat. Le substrat en acier AISI 304 ayant une tendance au « piling-up » ($h_r/h_m > 0,83$), le reste de la couche non confinée se déforme plastiquement (fractures, densification, écoulement) et remonte sur les faces de l'indenteur pour former un bourrelet [TSUI 1999a]. Ce comportement est comparable à un film mou et poreux sur substrat dur métallique [TSUI 1999a] ou à un film dur et fragile sur substrat métallique après fracturation de la couche [TAKADOUM 1997][A. M. KORSUNSKY 1998].

Les valeurs de dureté et de module élastique mesurées sur nos CB-CSG traités à 400°C sont semblables à celles trouvées dans la littérature (cf partie IV.2.1).

La présence de nitrure de bore réduit considérablement les propriétés mécaniques des revêtements (diminution du module élastique et de la dureté dynamique) dont la cause est attribuée à la nature de h-BN (faible dureté, faible module de *Young* perpendiculaire aux plans basaux) et au comportement fragile de la matrice liante (Al_2O_3 +phosphates d'aluminium). Cette diminution de propriété mécanique avec h-BN est rapportée pour des massifs alumine/h-BN et pour des revêtements (cf Chapitre I bibliographie).

Néanmoins la présence de h-BN semble augmenter le taux de compaction (moins de porosité).

*** Propriétés tribologiques :**

L'incorporation de h-BN dans les revêtements monocouches ne permet pas de diminuer les valeurs de taux d'usure par rapport à l'alumine. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que pour les revêtements chargés uniquement d'alumine ($\approx 12-16 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). L'usure est diminuée d'un facteur 5 par rapport au substrat quel que soit le taux de h-BN. Le coefficient de frottement des CB-CSG est inférieur au substrat (0,7-0,8 contre 0,8-1) mais l'adhérence des revêtements au substrat est faible (arrachement de la couche sous 1N). Enfin, l'incorporation de h-BN augmente le phénomène d'usure cohésive du revêtement soulignant la très faible cohésion des particules entre elles.

L'usure des revêtements tri-couches est plus importante que pour les revêtements monocouche. Ceci est le résultat de délaminations entre les couches mais également à l'interface substrat/revêtements. La faible réactivité de h-BN avec les phosphates d'aluminium et donc l'absence de liaisons chimiques avec les plaquettes de h-BN est probablement une des causes. Le labourage, et donc l'absence du revêtement par la bille, est aussi responsable de la forte augmentation de l'usure. Au-delà de 5%vol h-BN, l'usure devient plus sévère que celle du substrat et la présence de la couche CB-CSG n'a plus d'effet positif. Néanmoins, on observe une diminution du phénomène de « stick-slip » pour les plus hautes teneurs en h-BN. L'orientation des plaquettes de h-BN dans le sens de frottement en est la cause.

*** Analyse du matériau sous la bille :**

L'essai pion disque correspond à un contact Hertzien bille sur plan.

Dans le cas d'un matériau céramique dense, des fissures circulaires se développent à l'extérieur et autour du cercle de contact bille plan et forment un cône de Hertz (Figure 137).

Par contre, dans le cas de céramiques poreuses et/ou à microstructure hétérogène, comme ce qui a été observé sous l'indenteur Vickers, le matériau sous la bille se fissure et se compacte. La fissuration conique est alors supprimée en faveur de la formation d'un réseau de fissures qui reste très confiné sous le contact (Figure 137). On appelle ce comportement la « quasi plasticité » [LATELLA 1997] [FISCHER-CRIPPS 1996] [LAWN 1998] [RHEE 2001] [JAHANMIR 2005] [STAUB 2015]. A forte charge, il peut se former des microfissures secondaires aux extrémités des failles de cisaillement confiné [LAWN 1998] [STAUB 2015]. Il existe alors une transition plastique/quasi-plastique en fonction des propriétés du matériau.

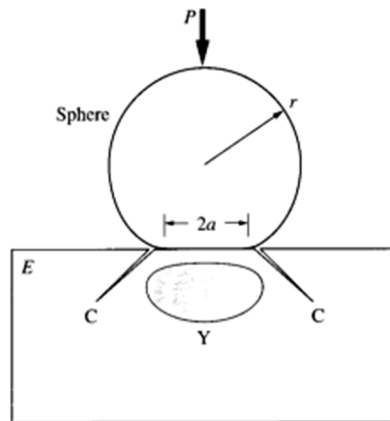


Figure 137 : Représentation schématiques d'un contact Hertzien au-delà de la limite élastique. (C) mode fragile avec fissure conique, (Y) mode quasi-plastique avec zone plastique sous le contact [LAWN 1998]

IV.6. Vers l'utilisation des CB-CSG comme vernis de glissement

Même si l'incorporation de charge h-BN en mélange avec l'alumine dégrade les propriétés des revêtements et que les coefficients de frottement en présence du lubrifiant solide restent élevés, on constate tout de même une diminution du phénomène de « stick-slip » et du coefficient de frottement avec l'augmentation du taux de h-BN. Malheureusement, les particules submicroniques dures d'alumine annulent l'effet bénéfique du lubrifiant solide. Elaborer un revêtement où ces particules dures et abrasives sont absentes doit permettre de bénéficier d'un faible coefficient de frottement. Dès lors, l'intérêt de ce type de revêtement n'est plus sa résistance mécanique mais ses propriétés de glissement (faible résistance au cisaillement) afin de réduire l'élévation de la température dans le contact tribologique donc la formation de jonction adhésive et de fissures de fatigue. Ce type de revêtement correspond à un vernis de glissement. Afin de vérifier nos analyses, une étude complémentaire a été réalisée et les premiers résultats sont présentés ici.

IV.6.1. Analyse des courbes d'usure et calcul des taux d'usure

La Figure 138 présente les taux d'usures mesurés pour le revêtement chargé à 100%vol h-BN comparativement avec les revêtements chargés entre 0 et 20%vol h-BN. Sur cette figure, nous constatons une forte augmentation du taux d'usure par rapport aux revêtements CB-CSG chargés d'alumine et d'alumine/h-BN. La couche présente un taux d'usure sévère évalué à $(295 \pm 55) \times 10^6 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

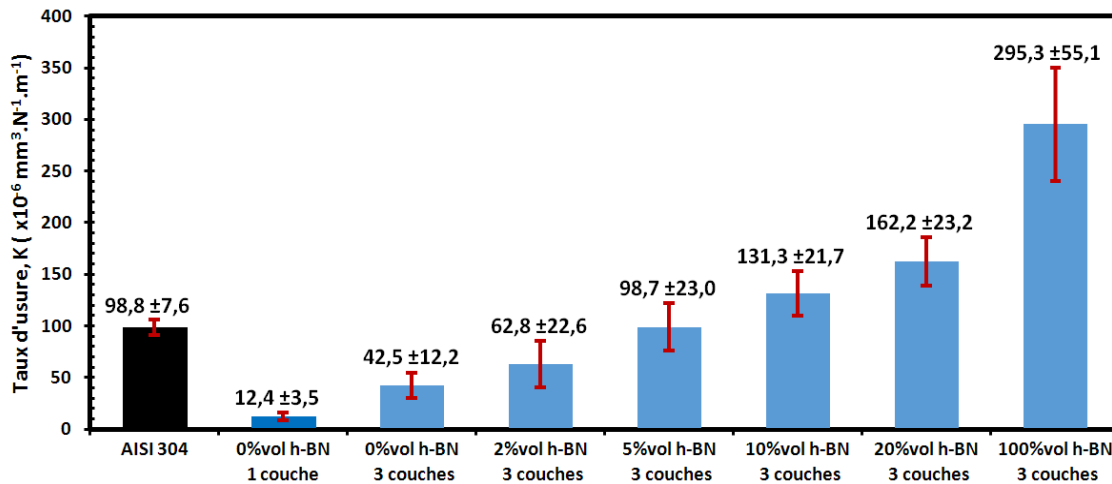


Figure 138 : Comparaison entre les taux d'usure des couches CB-CSG chargées uniquement en h-BN et les taux d'usure des couches CB-CSG chargé en alumine et alumine/h-BN

La Figure 139 présente l'évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai. Le coefficient de frottement est faible (proche de 0,2) et présente peu de « stick-slip » jusqu'à une distance de frottement de 15m environ. Au-delà, on constate une augmentation rapide et importante du coefficient de frottement qui correspond à la dégradation rapide de la couche, puis au contact entre la bille et le substrat.

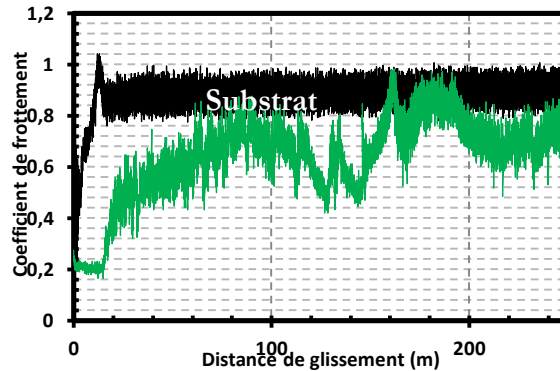


Figure 139 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais de frottement pion-disque pour les revêtements CB-CSG tri-couche chargé en h-BN seul (courbe verte).

La Figure 140 permet de comparer les coefficients de frottement des revêtements CB-CSG tri-couches chargés à 0%vol h-BN, 10%vol h-BN, 20%vol h-BN et 100%vol h-BN au début des essais. Comparativement aux couches CB-CSG chargées en alumine et en alumine/h-BN, on constate que le revêtement CB-CSG chargé 100%vol h-BN présente un phénomène de stick-slip plus faible et un coefficient de frottement également beaucoup plus faible (0,2) pour les 15 premiers mètres.

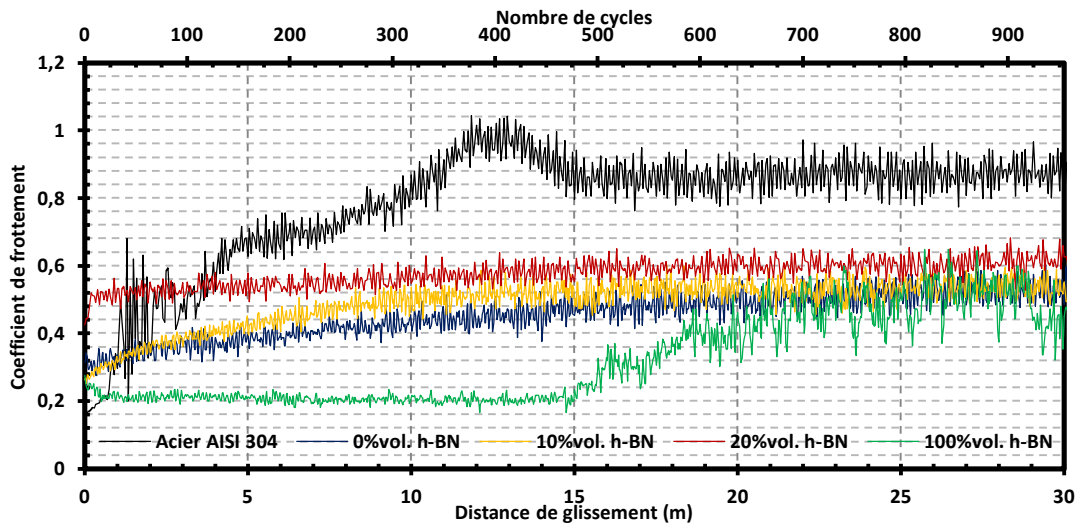


Figure 140 : Comparaison entre les coefficients de frottement pour les revêtements CB-CSG chargés en alumine uniquement, alumine/h-BN et h-BN uniquement au début des essais de frottement

IV.6.2. Analyse des traces d'usure - identification des mécanismes d'usure

La Figure 141 présente la trace d'usure après un essai d'une distance de 250 m. On peut constater que le revêtement est totalement usé puisque le substrat apparaît sur toute la longueur au centre de la trace d'usure. Aucune délamination entre les couches n'est observée ainsi qu'aucun écaillage comme dans le cas des revêtements CB-CSG chargés en alumine/h-BN. Par contre, on remarque que sur le bord de la trace d'usure, le matériau est entièrement étalé dans le sens du contact ce qui traduit une déformation importante du revêtement. Un grossissement de cette zone montre un alignement de toutes les plaquettes de h-BN dans le sens du frottement.

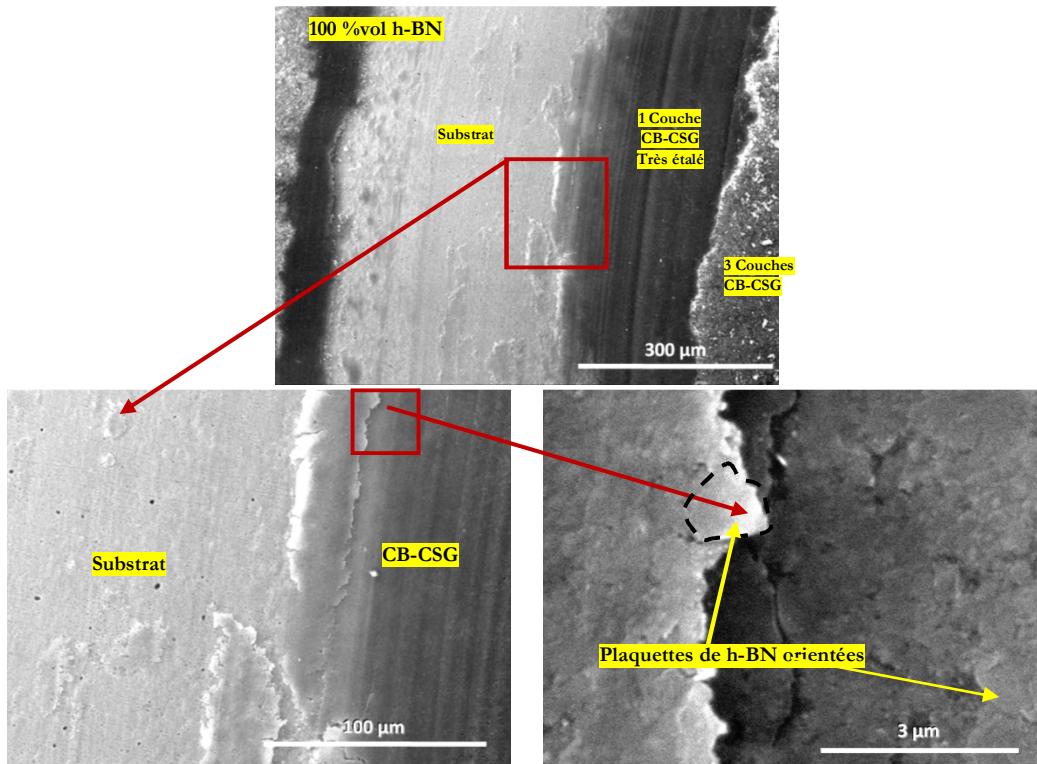


Figure 141 : Microstructure en surface du sillon d'usure d'un revêtement CB-CSG monocouche chargé 100%vol h-BN (soit 0%vol d'alumine)

Une analyse complémentaire de la surface du frotteur en alumine permet de préciser les mécanismes d'usure de la couche chargée en h-BN. La Figure 142 présente la surface de la bille après l'essai pion disque. La bille présente une accumulation de matière en front de frottement. Cette accumulation de matière très importante résulte d'un phénomène de labourage de la couche, le tribofilm se forme préférentiellement sur la bille.

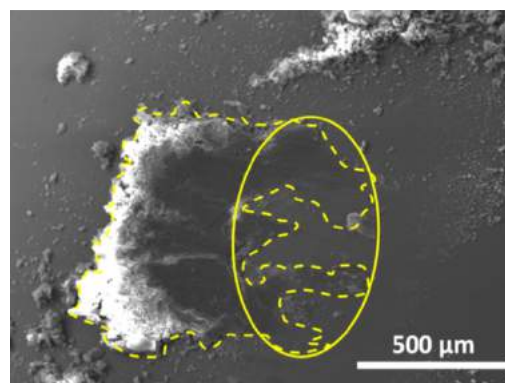


Figure 142 : Observation en surface de la bille d'alumine après essai pion disque sur un revêtement CB-CSG chargé à 100%vol h-BN

IV.6.3. Discussion

La forte usure de ce vernis de glissement est principalement causée par sa mauvaise adhérence sur l'acier et les faibles propriétés mécaniques de la couche.

Le nitrure de bore est inerte chimiquement par rapport aux phosphates et n'est donc pas lié au matériau dans la couche. Le substrat d'acier inoxydable AISI 304 l'est également [T. GUEGUEN 2005] à cause de sa haute teneur en nickel et chrome. Il y a un arrachement de la couche dans le centre du sillon qui s'accroche préférentiellement à la bille d'alumine.

Cette accroche chimique est donc liée aux interactions h-BN/phosphate d'aluminium et phosphate d'aluminium/substrat.

L'amélioration des propriétés tribologiques du revêtement CB-CSG à 100% de h-BN passera donc par une amélioration des accroches chimiques entre les phosphates et le nitrure de bore et le substrat. En ce qui concerne le substrat, le choix d'un alliage d'aluminium pourrait être pertinent car les phosphates réagissent avec l'aluminium oxydé en surface pour former un phosphate d'aluminium. Le revêtement CB-CSG chargé uniquement de h-BN conserve un très faible coefficient de frottement (0,2) aussi longtemps qu'il est présent dans le contact. Ce faible coefficient de frottement est attribué d'une part à l'alignement des plaquettes de h-BN dans le sens de frottement mais également à l'absence de particule dure d'alumine « frottantes » dans le contact tribologique. Ce mécanisme est caractéristique des particules lamellaires autolubrifiantes et correspond au comportement d'un lubrifiant solide qui permet de limiter les efforts tangentiels. (cf chapitre I Bibliographie).

Lors d'un contact bille sur plan, le matériau se déforme plastiquement de manière très importante ce qui provoque le labourage de la couche et son étalement en périphérie de la trace d'usure. Cet étalement est une des propriétés rencontrées dans un vernis de glissement (bonne filmabilité)

IV.7. Conclusion du chapitre

Les revêtements CSG présentent des propriétés mécaniques faibles (dureté, module élastique) à cause de la forte porosité et des faibles propriétés mécaniques du liant. Pour y remédier la voie CB-CSG a été utilisée avec succès. Les propriétés mécaniques sont semblables à la littérature sur le sujet. En effet, par rapport au substrat, la dureté est supérieure. Néanmoins, le module élastique reste faible.

Les mécanismes d'endommagement dans les couches CB-CSG sont de type quasi-plastique (microfissurations et densification) sous l'indenteur à cause de la nature poreuse et du caractère fragile des liaisons phosphates.

L'étude par indentation montre une plus forte densification de la couche en présence de h-BN. Par ailleurs, lors de l'enfoncement de l'indenteur, le revêtement se déforme par déflexion élastique (« sinking-in ») puis au-delà d'une profondeur proche de 2 μm , la déformation se fait par formation d'un bourrelet. Ce bourrelet résulte de la déformation plastique du substrat mais aussi de l'écoulement du matériau qui a un comportement équivalent à celui d'un matériau granulaire.

Pour les revêtements monocouches CB-CSG, le contact avec la bille d'alumine conduit à des coefficients de frottements plus faibles que dans le contact alumine/substrat acier (0,7-0,8 contre 0,8-1) et l'usure est réduite d'un facteur 5 par rapport à l'acier non revêtu. L'introduction de h-BN ne change pas les valeurs d'usure.

Pour les revêtements tricouches CB-CSG, le coefficient de frottement est encore plus faible (0,56-0,8). L'incorporation de h-BN diminue le phénomène de « stick-slip » grâce à l'alignement des plaquettes de h-BN. L'usure des revêtements tricouches est supérieure à l'usure des revêtements monocouches, et cette usure augmente avec l'incorporation de h-BN. Les valeurs d'usures dépassent celle du substrat pour des teneurs supérieures à 5%vol h-BN. Les mécanismes d'usure sont essentiellement liés à la délamination des couches entre elles et à l'interface avec le substrat, aussi qu'à un phénomène de labourage de la couche qui augmente avec le taux de h-BN.

Il faudrait alors élaborer des couches épaisses en une seule fois pour que la couche supporte davantage les contraintes tout en permettant d'éviter les problèmes de délamination entre les couches. Cependant, dans cette étude, l'épaisseur est limitée par la technique de revêtement (dip-coating) et les paramètres rhéologiques de la barbotine CSG.

Dans le cas de revêtement CB-CSG chargés uniquement en h-BN, l'usure est rapide, mais le coefficient de frottement reste très faible (0,2) tant que le revêtement est présent dans le contact. Ce très faible coefficient de frottement est attribué à l'élongation des plaquettes de h-BN, à l'étalement du revêtement et au collage sur la bille qui forme alors un patin de glissement. L'usure rapide s'explique par les faibles propriétés mécaniques de la couche résultant de la quantité importante de h-BN mais aussi par l'absence de liaisons chimiques entre les phosphates et les particules de h-BN d'une part et entre les phosphates et le substrat d'autre part.

Conclusion générale

Perspectives

Conclusion générale

Dans ce travail, la synthèse d'un sol d'alumine stable a été optimisée en faisant varier la concentration en précurseur, le taux d'hydrolyse et le taux de complexant présents dans la solution. La composition optimale du sol pour les dépôts correspond à la composition [0,8M]-R0,6-W2. Un traitement thermique à une température minimale de 600°C est nécessaire pour produire une couche céramique.

La cristallisation du gel et sa densification sont très progressives et nécessitent des conditions de températures et de temps de palier élevées, ce qui est défavorable pour le substrat en acier austénitique AISI 304. De plus, la formation de l'alumine à haute température est accompagnée de la formation de vermicules. La croissance vermiculaire conduit inévitablement à la formation de grains nano-poreux peu résorbables. Cette porosité limite le frittage et par conséquent les propriétés mécaniques de la céramique.

Le dopage aux ions fer in-situ grâce à la synthèse sol-gel a permis :

- la formation d'une solution solide $(Al,Fe)_2O_3$ homogène ;
- l'augmentation de la diffusion atomique au sein des cristallites ;
- une diminution de la température de transformation de phase vers la phase alpha ;
- une disparition de certaines phases métastables de l'alumine favorisant ainsi la transition directe $\gamma \rightarrow \alpha$;
- d'éviter la croissance vermiculaire ;
- une amélioration de la densification de la céramique.

Nous avons montré que la synthèse directe d'une solution solide est plus efficace que ce qui est classiquement fait en littérature (ajout de particules d'oxyde ou le dopage à la surface des cristallites). Cependant, l'ajout d'ion fer semble être optimal pour des concentrations inférieures à 10%mol dans notre cas.

Le dopage au fer présente des effets bénéfiques multiples mais insuffisants. En effet, la transformation en phase alpha a lieu au-delà de 977°C pour 10%mol ce qui correspond à des conditions de traitements thermiques encore trop sévères (temps, température) pour densifier correctement et obtenir les propriétés mécaniques souhaitées tout en ne dégradant pas le substrat.

La suite du travail a permis de mettre en œuvre des couches sol-gel épaisses sans fissuration.

La technique sol-gel composite « CSG » chargée de particules d' α - Al_2O_3 et de h-BN a été développée.

Cette dernière a permis l'obtention par dip-coating de revêtements monocouches chargés à 90%volumique de poudres céramiques. Dès lors, les épaisseurs mesurées sont d'environ 3 μ m, lorsque le trempage s'effectue à la température ambiante, et d'environ 8,5 μ m, lorsque le trempage s'effectue dans un sol composite refroidi ($\approx 4^\circ C$). En dessous d'un taux de charge de 70%volumique, les épaisseurs des revêtements sont proches d'une couche sol-gel non chargée (environ 500nm). Le refroidissement de la suspension CSG permet également d'éviter des défauts topographiques de type coulures.

De plus, le taux de fissuration et de retrait de la couche composite diminue avec l'augmentation du taux de poudre dans le composite mais en contrepartie d'une porosité importante.

Conclusion générale

Les couches CSG traitées thermiquement à 750°C ont par la suite été caractérisées mécaniquement par indentation instrumentée. Les résultats ont mis en avant des propriétés mécaniques (dureté, module élastique) plus faibles que le substrat. Ces faibles propriétés mécaniques sont la conséquence d'un manque de liaison forte entre les particules de la charge et d'une porosité importante. Ces propriétés mécaniques sont trop faibles pour des applications anti-usure.

Des revêtements CSG ont été imprégnés par de l'acide phosphorique puis traités thermiquement afin de renforcer les liaisons entre particules d'alumine. Ces revêtements CB-CSG présentent une résistance à l'usure accrue d'un facteur 5 comparé à l'usure de l'acier seul.

L'incorporation de lubrifiant solide h-BN (0 à 20%vol h-BN) dans le composite réduit les performances mécaniques (diminution de la dureté et du module élastique) proportionnellement à son taux. Dans les couches sol-gel composite les mécanismes de déformation de la couche sous l'indenteur sont de type quasi-plasticité c'est-à-dire qu'elles se micro-fracturent avant de se compacter sous l'indenteur.

Il n'a pas d'effet significatif observé concernant la résistance à l'usure. Une diminution du coefficient de frottement est cependant mesurée. Dans le cas de revêtements monocouches, la résistance à l'usure est équivalente à celle mesurée pour les revêtements CSG chargés uniquement d'alumine. Dans le cas des revêtements tricouches, l'usure augmente rapidement avec le taux de h-BN. L'usure est supérieure à celle du substrat pour des taux supérieurs à 10%vol de h-BN. Cette usure rapide s'explique par des délaminations inter-couches, une mauvaise accroche au substrat, et une mauvaise cohésion entre les particules de h-BN. La raison est attribuée à l'inertie chimique de l'acier et de h-BN face aux phosphates donc à l'absence de liaisons chimiques.

Des revêtements CB-CSG chargés uniquement en h-BN (90%volumique) montrent un très faible coefficient de frottement (0,2) et une réduction du phénomène de stick-slip. Cependant, ce revêtement présente un taux d'usure élevé (4 fois plus important que celui du substrat) que l'on peut attribuer aux faibles propriétés mécaniques de la couche, à la faible cohésion de la couche et surtout à la faible adhésion du h-BN sur le substrat.

Perspectives

Suite à ce travail de thèse, nous pouvons identifier deux voies d'amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements sol-gel composites CSG :

- Améliorer la densité et la cohésion dans les couches épaisses afin de tendre vers des caractéristiques de couches dites « dures » ($H > 10$ GPa)
- Diminuer les contraintes de cisaillement en surface et transférer les charges mécaniques dans le substrat en développant des couches fines de type « vernis de glissement ».

1ère voie : développement de revêtements durs denses

* Revêtements CSG durs frittés par méthodes flash

L'obtention de dépôt dur par CSG nécessite des températures élevées (supérieures à 1400°C pour l'alumine) et des temps de maintien longs pour qu'il y ait frittage. Pour des revêtements sur métal de telles conditions sont inenvisageables.

Néanmoins, des essais de traitement thermique « flash » par chauffage micro-ondes monomode ont été testés (Annexe III). Il a été possible de déposer un substrat métallique (AISI 304) revêtu dans un four micro-onde et de chauffer sa surface à haute température (1400-1450°C) en un temps très court tout en accélérant considérablement les mécanismes de frittage, ceci sans créer d'arcs électriques ou de plasma. Le revêtement a alors pu être traité plus rapidement qu'en chauffage conventionnel sans dégrader le substrat jusqu'à 1350-1400°C. Au-dessus de 1400-1450°C, même si les résultats ont montré un début de frittage de la couche d'alumine, les températures restent néanmoins encore trop élevées pour l'acier (fusion partielle).

Une perspective intéressante serait d'élaborer des sols chargés qui fritteraient en phase liquide (<1000-1400°C) et d'y appliquer une technique de frittage flash radiative (micro-onde et/ou flash infrarouge).

* Revêtements CB-CSG durs par précipitation in situ

La voie CB-CSG aux phosphates d'alumine permet d'obtenir des couches d'une dureté de 400-600 Hv à des températures inférieures à 400°C.

Les couches sont très poreuses et fragiles, et la méthode d'élaboration (imprégnation des CSG) n'est pas optimale pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques. Une étude d'élaboration de CB-CSG in-situ en dispersant directement des charges dures dans un sol-gel de phosphate d'alumine est une voie qu'il serait intéressant de développer.

De plus la quantité de poudre est très importante dans les revêtements CB-CSG étudiés (90% volumique du CSG initiale), la quantité de phase liante est donc probablement insuffisante. La préparation in-situ permettrait d'augmenter ce taux de liant, de limiter les manipulations et le temps de mise en œuvre, de réduire la sévérité et le nombre de traitements thermiques, d'augmenter l'homogénéité de la couche, de réduire la porosité et donc d'augmenter les propriétés mécaniques et tribologiques.

2ème voie développement de vernis de glissement

Les matériaux durs, telles que les céramiques, présentent souvent une forte résistance au cisaillement et donc un fort coefficient de frottement. En pratique, il n'existe pas de matériaux homogènes et isotropes présentant simultanément une faible résistance au cisaillement et une pression d'écoulement élevée. Pour diminuer le coefficient de frottement, un vernis de glissement adhérent appliqué sur des surfaces dures (massifs ou revêtements) (Figure 143) peut être la solution. Si le revêtement est suffisamment mince, le substrat dur supportera les charges et le film mou imposera la contrainte de cisaillement donc le coefficient de frottement. Il sera l'équivalent d'un lubrifiant solide.

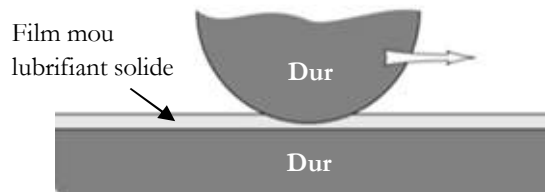


Figure 143 : Bille rigide sur surface dure revêtue d'un vernis de glissement.

* Vernis de glissement CB-CSG

La matrice CB-CSG de phosphate d'alumine présente l'intérêt d'être un liant résistant à haute température. En effet, les phosphates d'aluminium ne se dégradent pas avant la volatilisation de P_2O_5 (au-dessus de $1500^{\circ}C$ - $1760^{\circ}C$). Par ailleurs, h-BN ne se dégrade pas en dessous de $950^{\circ}C$ sous air et bien au-delà sous atmosphère protectrice.

Cependant, la faible résistance à l'usure des CB-CSG en tant que vernis de glissement chargé uniquement de h-BN est due à l'absence de liaison entre les phosphates et h-BN.

La cohésion des particules de h-BN dans le CB-CSG pourrait être renforcée en augmentant la réactivité de h-BN avec les phosphates grâce à la fonctionnalisation des particules de nitrure de bore. Cette fonctionnalisation peut être obtenue par des procédés d'oxydation (chimique et/ou thermique) ou par la mise en œuvre d'une gangue sol-gel bi-réactive aux phosphates et au h-BN autour des particules de h-BN.

Par ailleurs, les CB-CSG sont inertes chimiquement et résistent bien dans des environnements sévères (vide, températures extrêmes, acides, bases, solvants ...). Il serait intéressant d'étudier ce type de liants avec d'autres lubrifiants solides tels que des nanoparticules d'oxydes, du graphite (faible coût et très utilisé) ou des composés sulfurés comme WS_2 ou MoS_2 pour lesquels le soufre forme facilement des liaisons chimiques fortes.

Une étude tribologique dans des conditions s'éloignant de l'ambient (en température, sous vide, sous pression, sous atmosphères agressives) permettrait de mettre en évidence l'intérêt de tels revêtements.

* Sol-gel hybrides

Une tendance actuelle, qui n'a pas été étudiée dans cette thèse, est l'élaboration de vernis de glissement en élaborant des sol-gel dit hybride c'est à dire comportant encore des phases organiques, qu'ils soient chargés ou non.

L'avantage de tels revêtements est d'allier des propriétés de fonctions organiques (hydrophobicité, hydrophilie, groupements réactifs) à un réseau mixte organique/inorganique. Cependant, ce type de matériau présente de faibles duretés à cause des phases organiques. Par ailleurs, leur utilisation serait limitée par la dégradation des composés organiques en température (< 400-450°C).

La technologie sol-gel hybride pourrait, par exemple, être employée pour des gels de phosphates d'aluminium CB-CSG, qui, grâce à la faible température de mise en œuvre (<400°C), permettrait d'obtenir des fonctionnalités intéressantes sur des substrats en aluminium notamment.

Annexes

Annexe I- Dosage des phases et détermination de la taille des cristallites et des micro-distorsions par DRX

A.I.1. Principe

Les matériaux peuvent se présenter sous différentes formes selon leur état d'organisation à l'échelle atomique ou moléculaire. Un matériau est dit amorphe lorsqu'il ne présente pas d'ordre à longue distance alors qu'un matériau cristallin peut être considéré comme un assemblage d'atomes (ou de molécules) plus ou moins dense. Chaque plan, dit plan réticulaire, est décrit dans l'espace par les indices de *Miller* (hkl). Ces plans se répètent dans l'espace en étant séparés d'une distance inter-réticulaire (d_{hkl}) pour chaque famille de plans.

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ sous un angle θ , la diffraction s'explique par des constructions d'ondes cohérentes entre les ondes diffusées par chaque motif constitutif du réseau cristallin (Figure 144). Dans ces conditions, les ondes diffractées se propagent dans des directions particulières définies par la loi de Bragg.

$$2 d_{hkl} = \frac{N \lambda_0}{\sin(\theta)} \quad (\text{Eq. 62})$$

Où λ_0 : Longueur d'onde du faisceau incident
 d : Distance inter-réticulaire en position de Bragg
 θ : Angle d'incidence du faisceau de rayons X
 N : Ordre de diffraction

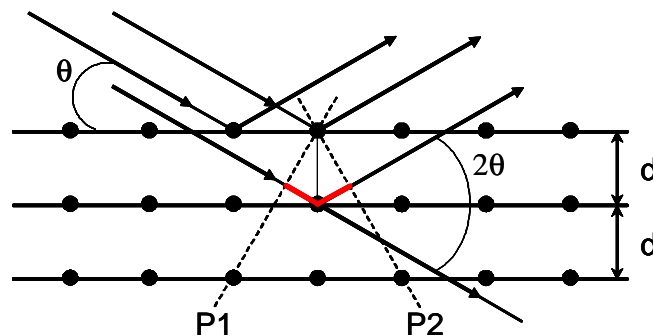


Figure 144 : Illustration de la loi de Bragg : interférences des ondes diffusées par les atomes au sein d'un cristal.

Lorsqu'un matériau rentre en condition de diffraction celui-ci réémet une quantité de photons X dépendante, entre autres, de l'intensité incidente, de la nature du matériau mais aussi de la quantité de phase en diffraction.

A.I.2. Dosage des phases cristallisées et taux de cristallinité par diffraction de rayon X

Le dosage par DRX s'appuie sur l'étude de l'intensité intégrée de chaque raie du diffractogramme d'une phase donnée car cette intensité est proportionnelle à la quantité volumique (ou massique) de cette même phase.

En géométrie *Bragg-Brentano* et pour un échantillon polyphasé, l'intensité d'une raie [GRAVEREAU 2011] de la famille de plan (hkl) d'une phase i peut s'exprimer par:

$$I_{(i,h,k,l)} = \left[\frac{C A \lambda^3 \sigma}{2} \right] \left[\frac{(LP)_{(i,hkl)} |F_{(i,hkl)}|^2 [m_{(i,hkl)}]}{V_{iM}^2} \right] \left[\frac{C_i}{\mu_m} \right] T_{S_{(i,hkl)}} Pr_{(i,hkl)} \tau_{i,m} \quad (\text{Eq. 63})$$

- Où
- C : Constante physique comprenant l'intensité I_0 du rayonnement incident
 - λ : Longueur d'onde utilisée
 - A : Fraction (supposée constante) du volume pour laquelle les plans (h,k,l) sont en position de diffraction
 - σ : Section du faisceau de RX
 - $(LP)_{h,k,l}$: Facteur de Lorentz(L)-Polarisation (P) avec $(LP)_{hkl} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2(\theta) \cdot \cos(\theta)}$
 - $|F_{h,k,l}|$: Module du facteur de structure
 - V_{iM} : Volume partiel occupé par la phase i
 - $m_{h,k,l}$: Facteur de multiplicité correspondant au nombre de familles de plans équivalentes
 - C_i : Fraction volumique de la phase i
 - μ_m : Coefficient d'absorption linéaire du mélange
 - $T_{S_{h,k,l}}$: Facteur correctif de microabsorption de rugosité de surface
 - $Pr_{h,k,l}$: Terme correctif d'orientations préférentielles
 - $\tau_{i,m}$: Facteur (correctif) de contraste de *Brindley* pour la phase i dans le mélange m
- $\tau_{i,m}$ est un facteur correctif de la microabsorption différentielle entre la phase i et le mélange.

Plusieurs méthodes permettent d'utiliser la diffraction des rayons X pour quantifier une phase cristalline ou éventuellement une phase amorphe de manière directe ou indirecte [CYR 1999].

Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

- Les méthodes utilisant la totalité du diffractogramme.

Nous pouvons citer notamment la méthode de Rietveld ou encore la méthode dite « whole powder pattern decomposition (WPPD) ».

Ces méthodes s'appuient sur le principe de minimisation par moindres carrés des différences entre le diffractogramme observé et calculé des mélanges de phases. Ces méthodes sont les plus précises et les plus efficaces mais leur mise en œuvre reste complexe.

- Les méthodes utilisant une seule raie de diffraction.

Parmi ces techniques [ALEXANDER 1948][SIGNES-FREHEL 1996][ŚRODON 2001], nous pouvons citer plusieurs techniques d'analyse quantitative telles que les méthodes de l'étalon interne ou externe, la méthode d'addition généralisée, et la méthode des ratios d'intensité de référence (RIR) [CHUNG 1974].

Pour utiliser ces méthodes il est impératif que tous les diffractogrammes soient obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

Si on fait l'hypothèse que tous les facteurs de l'équation (Eq. 63), autres que C_i et μ_m , sont constants et en négligeant les autres facteurs correctifs (orientations préférentielles, la micro-absorption de la rugosité de surface ou encore des micro-absorptions différentielles), ce qui est acceptable pour des conditions de mesures identiques d'un même matériau, il est possible de simplifier cette expression par la relation de *Klug et Alexander* [ALEXANDER 1948][SIGNES-FREHEL 1996] [ŠRODON 2001]:

$$I_{(i;hkl)} = K_e K_{(i;hkl)} \frac{C_i}{\mu_m} = K_e K_{(i;hkl)} \frac{\rho_m}{\rho_{im} \mu_m} X_i \quad (\text{Eq. 64})$$

$$\text{Avec } C_i = \frac{V_{iM}}{V_{\text{échantillon}}} = \frac{m_i / \rho_i}{m_m / \rho_m} = \frac{\rho_m}{\rho_{im}} X_i$$

- Où
- K_e : Constante liée aux conditions de travail
 - $K_{(i;hkl)}$: Coefficient qui dépend de la nature de la phase considérée
 - X_i : Fraction massique de la phase i
 - ρ_{im} : Masse volumique de la phase i
 - ρ_m : Masse volumique du mélange de phase
 - m_i : Masse de la phase i dans l'échantillon
 - m_m : Masse totale de l'échantillon

Le terme (μ_{im}/ρ_{im}) , noté par la suite μ_i^* , est appelé coefficient d'absorption massique du composé i .

La méthode de dosage par **étalon interne** est la méthode la plus fiable car elle permet de s'affranchir du coefficient d'absorption massique du mélange qui n'est pas toujours aisé à obtenir (valeur qui varie pour chaque fraction massique du composé étudié). Cependant cette méthode est longue à mettre en œuvre et **destructive** car elle nécessite le tracé d'une courbe d'étalonnage pour chaque phase et le mélange du standard à la poudre.

Nous nous limiterons, dans le cadre de notre étude, à la méthode par étalon externe pour sa simplicité, rapidité et surtout parce qu'elle offre la possibilité de conserver l'échantillon intacte. L'application de cette méthode est rendu possible car les phases à doser dans le mélange sont de même nature (toutes des alumines).

A.I.2.1- Méthode de l'étalon externe

La méthode consiste à mesurer l'intensité I_0 du composé pur correspondant à la phase i à doser dans un mélange. Ensuite, avec les mêmes conditions expérimentales, l'intensité de la même raie (hkl) de la phase i dans le mélange est mesurée.

D'après la relation de *Klug Alexander* le rapport des raies $I_{0(i;hkl)}$ et $I_{(i;hkl)}$ peut être défini par :

$$\frac{I_{(i;hkl)}}{I_{0(i;hkl)}} = \frac{\mu_{im}^*}{\mu_m^*} X_i \quad (\text{Eq. 65})$$

En plus des diffractogrammes de chacune des phases pures, cette méthode fait appel aux coefficients d'absorption massique de l'échantillon et des phases qu'il renferme. Cette méthode nécessite soit la connaissance de la composition chimique de la phase étudiée et du mélange afin de calculer les coefficients d'absorption massiques, soit la mesure de ces derniers notamment par la technique de transmission de rayons X.

Lorsque le mélange est de même nature chimique que le composé étudié il est possible de négliger les coefficients d'absorption massiques du rapport car ces derniers sont équivalents.

La fraction massique de phase i du composé est alors directement liée au rapport des deux intensités.

$$\frac{I_{(i;hkl)}}{I_{0(i;hkl)}} = X_i \quad (\text{Eq. 66})$$

A.I.2.2- Evaluation de la teneur en fraction amorphe

Si les n phases en présence dans le mélange sont toutes cristallisées alors il est nécessaire de tracer $(n-1)$ droites d'étalonnages indépendantes obtenues dans les mêmes conditions expérimentales.

La somme des fractions massiques d'un mélange est toujours égale à 1, donc la $n^{\text{ième}}$ phase du mélange peut être déduite par la relation :

$$X_n = 1 - \sum_i^{(n-1)} X_i \quad (\text{Eq. 67})$$

Lorsqu'une phase amorphe est présente, celle-ci, hormis la présence éventuelle d'un halo de diffusion, ne diffracte pas. La fraction de phase amorphe peut être déduite soit directement (dans le cas de la méthode du halo de diffusion), soit indirectement par la relation :

$$X_{(\text{amorphe})} = 1 - \sum_i X_{i(\text{cristallisées})} \quad (\text{Eq. 68})$$

Donc pour déduire le taux d'amorphe, il est nécessaire de déterminer la quantité des phases cristallisées en présence dans le mélange.

A.I.2.3- Réduction des orientations préférentielles

Dans le but de réduire l'erreur provoquée par les orientations préférentielles dans la technique de dosage, qu'il soit par étalon interne ou externe, il est possible non pas de considérer l'intensité intégrée d'une famille de plan (hkl) mais la somme des intensités intégrées de plusieurs plans de familles (hkl) pour une phase donnée.

A.I.3 Evaluation de la précision de la méthode de dosage par étalon externe DRX

A.I.3.1- Conditions opératoires

Dans ce travail, la quantité de phase amorphe n'est pas calculée directement par le traitement du halo amorphe. Nous quantifions les phases cristallisées, et la quantité de phase amorphe est obtenue indirectement comme le complément à 100%. La précision de quantification de la phase amorphe dépend donc de la précision de quantification des phases cristallisées. Les erreurs absolues obtenues sur les phases cristallisées constitueront donc directement l'erreur faite sur la phase matricielle (l'amorphe ici).

L'intensité intégrée des raies de diffraction est calculée par une pseudo-Voigt à l'aide du logiciel Jade6. Afin d'évaluer une incertitude sur la mesure, des mélanges de phase pure d'alumine et de MgO sont réalisés en proportion connues.

La poudre de MgO pur (Acros Organics) a été choisie car elle est isotrope et la plupart de ses raies de diffraction ne chevauche pas les raies de l'alumine. Elle présente suffisamment de raies distinctes de l'alumine quelle que soit sa structure cristalline. De plus, MgO présente un coefficient d'absorption massique proche de l'alumine afin de réduire l'effet dû à la micro absorption différentielle (Pour le cuivre de radiation 1,540598 Å ; $\mu_{\text{MgO}}^* = 27,88 \text{ cm}^2/\text{g}$ et $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* = 30,91 \text{ cm}^2/\text{g}$).

Afin de minimiser les erreurs de traitement des pics, nous avons choisi les raies se chevauchant le moins possible et présentant une intensité significative (>10% en intensité relative). Ces raies sont :

- Pour alumine alpha: (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300), (1 0 10), (134), (226), (2 1 10)
- Pour l'alumine gamma: (400) et (440)
- Pour MgO: (200), (220), (222)

A.I.3.2- Résultats

La méthode par étalon externe nécessite de connaître tous les coefficients d'absorption massique. On ne peut donc pas traiter les mélanges de phases de nature très différentes et dont on ignore le coefficient d'absorption.

Nous avons donc travaillé sur des mélanges alumine/MgO, MgO (dont le coefficient d'absorption est connu et n'est pas très éloigné de celui de l'alumine) servira de matrice équivalente à une matrice vitreuse. Cette phase n'est pas amorphe mais l'important dans cette étude est qu'elle dilue l'alumine cristallisée sans chevaucher les pics de diffraction de l'alumine (on ne s'intéresse qu'aux pics de diffraction lors d'un dosage indirect et non au halo diffus). La fraction massique de la phase cristallisée est déterminée par comparaison avec le diffractogramme obtenu sur la phase pure. Le reste de la fraction massique constituera donc la fraction de phase matricielle (amorphe ou son équivalent MgO).

Mélange alumine alpha /matrice (MgO)

Des mélanges de poudre MgO et CT3000SG sont préparés dans des proportions connues. (Pour la radiation $k\alpha_1$ du cuivre 1.540598 \AA , $\mu^*_{\text{MgO}} = 27,88 \text{ cm}^2/\text{g}$ et $\mu^*_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 30,91 \text{ cm}^2/\text{g}$). Les résultats sont donnés dans le tableau (Tableau 27) ci-après.

	% α - Al_2O_3 réel	%matrice MgO réel	% α - Al_2O_3 calculé	%matrice MgO déduit (100-% Al_2O_3)	erreur absolue de la matrice % (α - Al_2O_3 réel - α - Al_2O_3 calculé)
Mélange 1	20,31	79,68	18,62	81,38	1,70
Mélange 2	25,01	74,99	19,40	80,60	5,61
Mélange 3	49,99	50,01	48,30	51,70	1,69
Mélange 4	74,97	25,03	70,50	29,50	4,47
Mélange 5	79,68	20,32	74,36	25,64	5,32

Tableau 27 : Détermination de l'erreur absolue lors du dosage indirecte de la matrice par la méthode de l'étalon externe d'un mélange alumine alpha + matrice.

Les mélanges 1 et 3 montrent l'erreur la plus faible avec une valeur de 1,7% pour le mélange 50/50 d'alumine/matrice. Cette faible erreur est peut-être issue d'un meilleur mélange des poudres au mortier et/ou d'un meilleur affinement des raies de diffraction. Le mélange de poudre contenant 25% d'alumine présente une erreur de 5,61% et celui contenant 75% d'alumine présente une erreur absolue de 4,47%. Cette erreur semble varier de manière aléatoire. Ce phénomène doit probablement être lié à la préparation DRX des mélanges des poudres.

Mélange alumine gamma/matrice (MgO)

De la même manière, les mêmes essais ont été réalisés pour apprécier l'incertitude de dosage de l'alumine gamma lorsqu'elle se retrouve seule diluée dans une matrice de type MgO.

	% γ -Al ₂ O ₃ réel	% matrice MgO réel	% γ -Al ₂ O ₃ calculé	%matrice MgO déduis (100-% γ -Al ₂ O ₃)	erreur absolue de la matrice % (γ -Al ₂ O ₃ réel - γ -Al ₂ O ₃ calculé)
Mélange 1	21,6	78,40	21,75	78,25	0,15
Mélange 2	50,88	49,02	46,71	53,29	2,41
Mélange 3	68,38	31,62	63,30	36,70	5,08
Mélange 4	75,58	24,42	72,17	27,83	3,41
Mélange 5	80,47	19,53	79,40	21,60	1,07

Tableau 28 : Détermination de l'erreur absolue lors du dosage indirecte de la matrice par la méthode de l'étalon externe d'un mélange alumine gamma + matrice.

L'erreur absolue est au maximum de 5% sur le taux d'alumine dans un mélange γ -Al₂O₃ / matrice.

Mélange alpha/gamma/ matrice (MgO)

Nous traitons maintenant le cas d'un mélange ternaire, alumine alpha, alumine gamma, et la matrice MgO. Les résultats sont donnés ci-après (Tableau 29).

	% α -Al ₂ O ₃ réel	% γ -Al ₂ O ₃ réel	% matrice MgO réel	% α -Al ₂ O ₃ calculé	% γ -Al ₂ O ₃ calculé	% matrice MgO déduis (100- % α -Al ₂ O ₃ - % γ -Al ₂ O ₃)	%différence sur α -Al ₂ O ₃	%différence sur γ -Al ₂ O ₃	Erreur absolue de chaque phase cumulée % (Err. α -Al ₂ O ₃ + Err. γ -Al ₂ O ₃)
Mélange 1	45	44,92	10,08	40,8	48,7	10,5	4,2	3,78	7,98
Mélange 2	18,55	73,7	10,66	15,7	72	12,3	2,85	1,7	4,55

Tableau 29 : Détermination de l'erreur absolue lors du dosage indirecte de la matrice par la méthode de l'étalon externe d'un mélange alumine alpha + gamma + matrice.

L'incertitude sur la détermination du résidu matriciel est quasiment doublée puisque l'on cumule des erreurs de dosage des deux phases cristallisées. L'erreur semble minimisée quand le rapport de la quantité de gamma sur celle de l'alpha, pour un même taux de matrice, est maximal. L'erreur sur gamma est d'autant plus grande que sa fraction sera minimisée. En effet, comme l'affinement est plus délicat pour gamma, l'erreur induite en est vraisemblablement plus impactée que la quantité de phase gamma est diminuée.

Nous remarquons néanmoins que la matrice déduite présente des valeurs proche de la matrice réelle avec un taux d'erreur amoindri. Les quantités calculées dans ce cas d'étude sont surévaluées pour la phase gamma et sous-évaluées pour la phase alpha. En réalité les erreurs peuvent se compenser légèrement pour diminuer l'erreur globale sur la phase amorphe. Par prudence, l'erreur considérée sur la phase amorphe sera la somme des erreurs de chacune des phases cristallines.

A.I.3.3- Conclusion sur l'incertitude au dosage

La première source d'erreur est celle due à la préparation des mélanges de poudre.

La seconde est celle obtenue par l'affinement pseudo-Voigt du logiciel Jade 6 (la fonction pseudo Voigt est définie dans la partie qui traite des tailles de domaines cohérents et des microdistortions). Cette erreur est peut-être plus marquée sur la phase gamma que la phase alpha en raison de pics de diffraction moins bien définis.

Une autre source d'erreur peut être induite par des micro-absorptions différentielles non corrigées (facteur de contraste de *Brindley*) dû à la différence de la taille des poudres (MgO, Alumine).

Les erreurs commises sur l'orientation préférentielle sont néanmoins réduites grâce au rapport sommation des intensités intégrales des raies de diffraction de chacune des poudres et à l'utilisation d'un support par chargement arrière.

Il serait judicieux pour minimiser ces erreurs, d'améliorer l'algorithme de calcul mais surtout d'améliorer la qualité du mélange des préparations ce qui peut rapidement devenir compliqué.

Concernant la méthode de l'étalon externe, la droite d'étalonnage n'est pas nécessaire puisque les pics de diffraction dans ce cas-ci sont directement comparés aux pics de diffraction de la même phase à 100%. Cette technique demande soit d'avoir un matrice proche en terme d'absorption de la phase à doser, soit de connaître les différents coefficients d'absorption X, ce qui ne posera pas de problème dans ce travail de thèse car la matrice amorphe (alumine) est de même nature chimique que les phases cristallisées (alumine) étudiées.

En conclusion, lorsqu'une seule phase cristalline est présente (alpha ou gamma) il faut s'attendre à une imprécision de 5 à 6%. Pour les mélanges triphasiques, il faut cumuler les erreurs sur la quantification des phases alpha et gamma, pour, par complément à 100%, obtenir la quantité de matrice. Il faudrait donc s'attendre au maximum à une imprécision maximale de 8-10% sur la quantité de phase amorphe calculée pour un mélange triphasique.

Les résultats seront interprétés en tenant compte des incertitudes de mesures. De plus, le dosage des alumines se fera sans préparation de mélange de poudre réduisant ainsi les erreurs de manipulation et augmentant donc la précision des calculs. Les erreurs considérées sont très probablement surévaluées mais confirme néanmoins la pertinence de la méthode choisie et conduit à une estimation correcte de la phase amorphe.

A.I.4. Taille des domaines cohérents et micro-distorsion par diffraction des rayons X**A.I.4.1 - L'élargissement des raies**

Les raies de diffraction sont également caractérisées, en plus de leur position (2θ) et de l'aire sous le pic (I_{max}), par leur forme ou profil de raie. Le profil de raie peut être caractérisé par les grandeurs telles que la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la largeur intégrale (β). La largeur intégrale β est définie comme le rapport de l'aire du pic sur la hauteur maximale de ce même pic (Figure 145). On peut définir, grâce à ces deux paramètres, un facteur de forme ($\varphi = FWHM/\beta$).

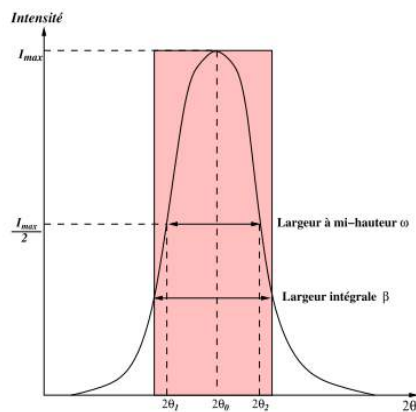


Figure 145 : Représentation schématique d'un pic de diffraction et de ses longueurs caractéristiques

En pratique l'élargissement de la raie de diffraction résulte d'une convolution de trois fonctions :

- Une fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident : d'où l'utilisation d'un rayonnement monochromatique.
- Une fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé (optiques, monochromateur...)
- Une fonction échantillon liée à la nature du produit diffractant :

Cette fonction fait intervenir essentiellement la **taille des cristallites** (élargissement présent lorsque la dimension des cristaux élémentaires n'est plus suffisamment grande pour respecter l'approximation du cristal infini) et les **microdistorsions** (correspondant à une distribution de la valeur de la distance inter-réticulaire pour une famille de plan hkl).

La convolution de ces trois fonctions exprime le profil vrai de la raie observée. La taille des cristallites et les micro-distorsions peuvent exister simultanément dans un matériau. Comme leurs manifestations interviennent différemment, il est possible de les séparer en admettant certaines hypothèses simplificatrices.

Il est admis que la fonction la mieux adaptée pour représenter un pic de diffraction est la fonction de *Voigt* qui se trouve être un produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Cette fonction, difficile à calculer, peut être approximée par un certain nombre de fonctions analytiques dans les logiciels d'analyse de diffractogramme. La plus courante est la fonction pseudo-voigt PV (qui est une combinaison linéaire simple d'une gaussienne \mathcal{G} et d'une lorentzienne \mathcal{L}) telle que :

$$PV = p \mathcal{L} + (1-p) \mathcal{G} \quad (\text{Eq. 69})$$

Le facteur de forme φ pour une gaussienne vaut $\varphi_G = 2\sqrt{\ln(2)/\pi} \approx 0,9394$ et pour une *Cauchy-Lorentz* $\varphi_L = 2/\pi \approx 0,637$. Ces deux valeurs constituent les limites que peut prendre le rapport (FWHM / β).

A.I.4.2- Résolution de la fonction instrumentale

Comme vu précédemment, l'élargissement des pics de diffraction est également causé par les différents éléments constituant le diffractomètre. L'évolution isotrope de cette largeur (sans contribution de l'échantillon) en fonction de l'angle de Bragg caractérise l'appareillage. La fonction de résolution instrumentale, est croissante avec l'angle de diffraction et peut être souvent approchée par un polynôme de degré 2 en fonction de la tangente de l'angle de Bragg.

Cette équation est connue sous le nom de polynôme de *Caglioti* et s'écrit :

$$\text{FWHM}_{\text{hkl}}^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (\text{Eq. 70})$$

De même :

$$\beta_{\text{instrumentale}}^2 = U' \tan^2(\theta) + V' \tan(\theta) + W' \quad (\text{Eq. 71})$$

Où (U, V, W) et (U', V', W') sont des paramètres ajustables.

Expérimentalement, pour obtenir cette fonction instrumentale, un échantillon, ne présentant pas de défauts structuraux et dont la taille des cristallites est étendue (supérieure au micron), est passé dans les mêmes conditions expérimentales que nos mesures des matériaux d'études. Ceci permet de faire l'hypothèse que seul l'appareillage est à l'origine de l'élargissement. Cet échantillon doit avoir des pics de diffraction qui ne se chevauchent pas et doit couvrir une grande plage angulaire pour une meilleure précision. La fonction appareillage (Figure 144) est obtenue par passage d'un étalon en Silicium pur (Figure 146) fourni avec l'appareil de diffraction X.

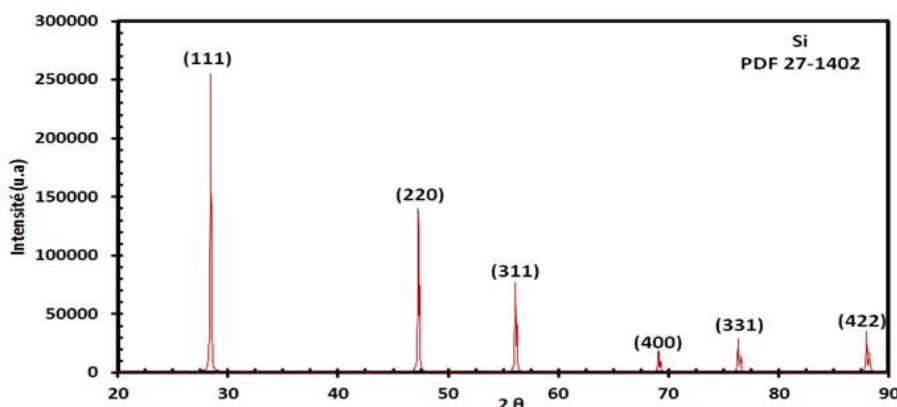


Figure 146 : Diffractogramme RX du standard en Silicium obtenu dans les conditions d'étude présente

L'affinement à l'aide d'un polynôme de degré 2 a permis de déterminer les paramètres de la fonction de *Caglioti* (Figure 145). Cette fonction permet de corriger l'élargissement instrumental lors de calcul des tailles et contraintes des cristallites.

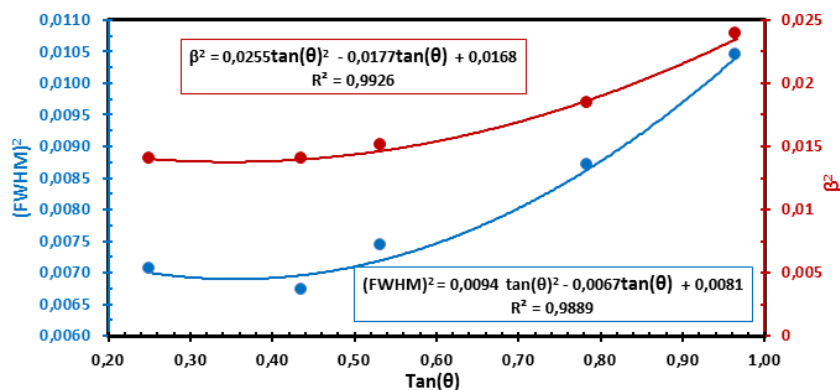


Figure 147 : Résolution du polynôme de Caglioti pour la largeur intégrale et la largeur à mi-hauteur.

A.I.4.3-Choix de la méthode de calcul des micro-distorsions et taille de domaine cohérent

Scherer (1918) suppose que l'élargissement des raies n'est dû qu'à la taille des domaines cohérents

$$\beta_{\text{vraie}} = \frac{A \lambda_0}{L \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 72})$$

Où λ_0 : Longueur d'onde utilisée
 β_{vraie} : Largeur intégrale (Aire pic/Hauteur pic) en radians
 θ : Angle de Bragg du pic considéré
 L : Taille de cristallite

A est une constante imposée par l'opérateur et dépend de l'hypothèse faite sur la forme du domaine cohérent de diffraction (0,89 dans la plupart des cas).

Stokes et Wilson (1944) [STOKES 1944] ont montré que l'élargissement de la raie, s'il est proportionnel à la tangente de l'angle, est probablement dû au taux de microdéformations. Ces microdéformations caractérisent en fait l'amplitude des variations de la distance inter-réticulaire autour de la valeur moyenne de cette distance. Elles peuvent être attribuées à des variations locales de contraintes mais peuvent aussi être dues à des variations locales de composition chimique.

$$\beta_{\text{vraie}} = 4 \varepsilon \tan(\theta) \quad (\text{Eq. 73})$$

Où λ : Longueur d'onde utilisée
 β_{vraie} : Largeur intégrale (Aire pic/Hauteur pic)
 θ : Angle de Bragg du pic considéré
 ε : Taux de microdistorsion

D'autres méthodes permettent de tenir compte des contributions simultanées de l'effet de taille et de microdéformations. Parmi celles-ci nous pouvons distinguer celles utilisant les largeurs à mi-hauteur et largeurs intégrales (*Williamson Hall* [WILLIAMSON 1953], *Keijser et al.* [DE KEIJSER 1982]), les méthodes de variance (*Halder-Wagner-Langford* [HALDER 1966]) et les méthodes dites de Fourier (*Bertaut* [BERTAUT 1983], *Warren-Averbach* [WARREN 1950]).

Quelle que soit la méthode utilisée, il est primordial de déconvoluer le profil expérimental de la contribution instrumentale.

Même si les méthodes de Fourier permettent d'obtenir une distribution de taille de cristallite sans tenir compte de la forme de la raie de diffraction, elles sont néanmoins plus complexes à mettre en œuvre.

La méthode de *Williamson-Hall* [WILLIAMSON 1953] est souvent et facilement utilisée pour ce genre d'étude. Elle permet, en effet, d'estimer les tailles de domaines cohérents et les micro-distorsions du réseau cristallin. Cependant, cette méthode fait l'hypothèse que les raies de diffraction sont soit décrites par une fonction de *Cauchy-Lorentz*, soit, éventuellement, par une fonction de *Gauss*.

Nos pics de diffraction ont des facteurs de forme des raies de diffraction compris entre 0,637 et 0,934 qui, rappelons-le, sont des limites respectives correspondant aux facteurs de forme pour les fonctions de *Lorentz* et de *Gauss*. Il n'est donc pas possible d'utiliser la méthode de *Williamson Hall* de manière efficace.

A.I.4.4- Méthode de Halder-Wagner-Langford

Ce cas intermédiaire est mieux décrit par la méthode de *Halder Wagner* [HALDER 1966] plutôt que par la méthode de *Williamson Hall*. Cette méthode est, en quelques sorte, une amélioration de la méthode de *Williamson-Hall* pour lesquelles les raies de diffraction sont décrites par une fonction de Voigt (ou pseudo-Voigt) et dont le facteur de forme est compris dans entre 0,637 et 0,934.

Halder-Wagner-Langford proposent dans le cas d'une Voigt, que la contribution Gaussienne de l'élargissement de la raie est due aux microdistorsions tandis que la contribution lorentzienne de l'élargissement est relative à la taille des cristallites. Ils ont montré que la largeur intégrale β peut être approximée par :

$$\beta^* \approx \beta_L \beta^* + \beta_G^2 \quad (\text{Eq. 74})$$

$$\text{Avec } \beta_L = \frac{1}{L} ; \beta_G = \frac{\epsilon}{2} d^*$$

β_{vraie} : Largeur intégrale de la raie

β_L : Partie lorentzienne de la largeur intégrale

Où β_G : Partie Gaussienne de la largeur intégrale

L : Taille apparente des cristallites perpendiculaires à la famille de plan hkl

ϵ : Facteur dépendant du taux moyen apparent de microdistorsions du réseau de la famille de plan hkl

La largeur intégrale s'écrit donc:

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{L} \left(\frac{\beta^*}{d^{*2}}\right) + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (\text{Eq. 75})$$

$$\text{Avec } \beta^* = \frac{\beta_{\text{vraie}} \cos(\theta)}{\lambda_0} ; d^* = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda_0}$$

L : Taille apparente des cristallites perpendiculaires à la famille de plan hkl

Où ϵ : Facteur dépendant du taux moyen apparent de microdistorsions du réseau dans la direction perpendiculaire à la famille de plan hkl

En traçant $\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2$ en fonction de $\left(\frac{\beta^*}{d^{*2}}\right)$, on obtient le diagramme de *Halder-Wagner*. La pente de la droite est inversement proportionnelle à la taille moyenne des domaines cohérents et l'ordonnée à l'origine donne la valeur moyenne des microdistorsions de réseau.

La contribution de la largeur instrumentale doit être retirée en utilisant l'approximation de *Wagner* dans le cas d'une description de la raie par une *Voigt* ou une *pseudo-Voigt* (valable pour un facteur de forme de pic intermédiaire) :

$$\beta_{\text{vraie}} = \beta_{\text{observée}} - \frac{\beta_{\text{instrumentale}}^2}{\beta_{\text{observée}}} \quad (\text{Eq. 76})$$

A titre d'exemple la Figure 148 suivante présente un traitement *Halder Wagner* d'une de nos poudres (xerogel d'alumine traité thermiquement à 750°C pendant 6 heures) :

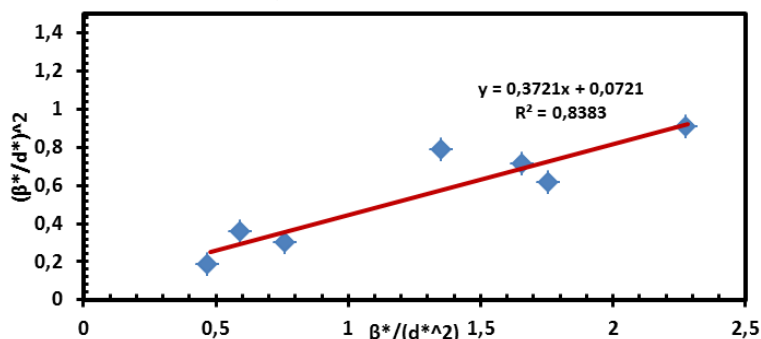


Figure 148 : Exemple de traitement selon la méthode Halder Wagner en vue de la détermination de la taille de domaine cohérent et des microdistorsions

Annexe II - Méthodologie d'analyse des courbes d'indentation

A.II.1 Principe général

Le principe de l'indentation consiste à enfoncer un matériau très dur et quasi indéformable (diamant, WC) appelé indenteur dans le matériau à tester. La profondeur d'enfoncement dépend de la résistance mécanique à la pénétration du matériau testé. La dureté caractérise cette résistance mécanique. Lors de son retrait, l'indenteur laisse une empreinte rémanente visible de même géométrie que l'indenteur et correspondant à une déformation irréversible du matériau (plasticité, fissurations, densification...).

La valeur de dureté H représente le rapport de la force appliquée F_N sur la surface A de l'empreinte résiduelle. La dureté correspond à une contrainte d'écoulement.

$$H = \frac{F_N}{A} \quad (\text{Eq. 77})$$

Pour les métaux ou les céramiques, et plus particulièrement dans le cas de films minces, les géométries d'indenteur les plus couramment utilisées sont les pyramides à base carrée ou losange (indenteur Vickers, Knoop) ou encore tétraédrique (indenteur Berkovitch). D'autres géométries d'indenteur existent, telles que les géométries coniques (Rockwell C) ou sphériques (Rockwell B, Brinell). Les indenteurs pyramidaux présentent l'avantage d'atteindre une contrainte d'écoulement pour des charges même très faibles. Selon la gamme de charges utilisée, on distingue 3 domaines : la nano-indentation ($F_N < 0,1\text{N}$), la micro-indentation ($0,1\text{N} < F_N < 10\text{N}$) et la macro-indentation ($10\text{N} < F_N$).

La caractérisation mécanique des couches minces a poussé à développer l'indentation instrumentée qui permet de solliciter le plus possible la couche tout en sollicitant le moins possible le substrat sous-jacent (faibles charges) mais également en s'affranchissant de la mesure optique de l'empreinte (mesure dynamique de la pénétration de l'indenteur en fonction de la charge/décharge appliquée). L'essai d'indentation instrumentée permet de mesurer la dureté du matériau mais également le module élastique à partir de la courbe de déchargement.

Les mesures par indentation sur des films de faibles épaisseurs sont influencées par la présence du substrat dont les propriétés mécaniques propres modifient la mesure. Pour obvier à ce problème on peut travailler sous très faible charges (dans la gamme nano). Cependant les essais en nanoindentation posent de nombreux problèmes et artefacts de mesures qu'il faut prendre en compte (rugosité, usure de la pointe, hétérogénéité...). Une autre approche consiste à réaliser les essais d'indentation dans la gamme micro et à appliquer des modèles analytiques permettant de différencier les contributions substrat/revêtement ou encore de prendre en compte l'influence de la charge appliquée (« Indentation Size Effect » ISE).

L'étude des propriétés mécaniques par indentation des revêtements CSG est réalisée par micro-indentation instrumentée Vickers.

A.II.2. Mesures de dureté et du module d'élasticité par essais d'indentation instrumentée.

L'indentation instrumentée (Depth Sensing Indentation, DSI en anglais) consiste à enregistrer la courbe charge-décharge lors de l'essai d'indentation aussi bien au chargement qu'au déchargement de l'indenteur. On obtient alors une courbe Force = $f(\text{profondeur indentation})$ appelée aussi courbe « charge-décharge » (Figure 149).

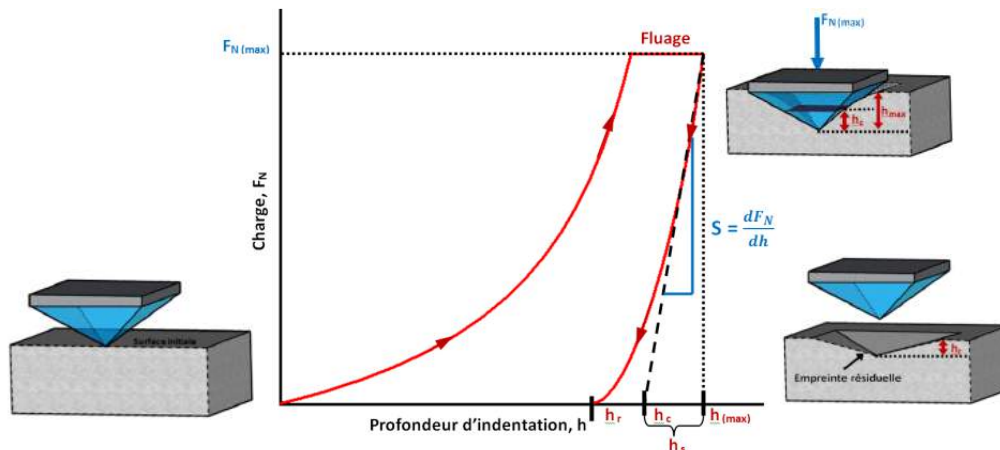


Figure 149 : Courbe représentative d'un essai de charge-décharge et définition des différentes profondeurs utilisées pour les calculs de dureté

Cette courbe charge décharge permet de définir la profondeur h_m , h_c et h_r .

- h_m : Profondeur maximale d'indentation sous charge maximale
- h_c : Profondeur de contact réelle indenteur/matériau
- h_r : Profondeur résiduelle de l'empreinte

A.II.2.1- Analyse de la résistance à la pénétration**a. Le nombre de dureté**

La surface dans l'expression de la dureté peut être différente selon que l'on prenne en compte la surface réelle ou la surface projetée, et selon que l'on prenne en compte la profondeur d'indentation h_{max} ou h_c . On peut alors calculer plusieurs nombres de duretés comme définis dans le Tableau 30 [DIDIER CHICOT 2010].

Profondeur d'indentation	Maximum	Contact
Surface de contact réelle	$HM = \frac{F_{N(max)}}{26,43 h_m^2}$	$Hv_{IT} = \frac{F_{N(max)}}{26,43 h_c^2}$
Surface de contact projetée	$H = \frac{F_{N(max)}}{24,5 h_m^2}$	$H_{IT} = \frac{F_{N(max)}}{24,5 h_c^2}$

Tableau 30 : Duretés définies à partir des profondeurs d'indentations mesurées par essai charge-décharge

Ce tableau montre qu'il est quasi impossible de comparer des duretés si on ne connaît pas les conditions opératoires et les modes de calcul de la dureté. Toutefois, en indentation instrumentée, on utilise généralement la dureté Martens HM et la dureté de contact Hv_{IT} (ou H_{IT}). La dureté *Martens* est particulièrement intéressante car, en l'absence de phénomène de « sinking-in » et de « piling-up », elle est équivalente à la dureté Vickers classique.

La dureté de contact Vickers Hv_{IT} (ou la dureté H_{IT}) obtenue par *Oliver et Pharr* est intéressante car elle prend en compte dans son calcul les déformations autour de l'empreinte de type sinking in. La méthode d'*Oliver et Pharr* est utilisée par défaut en indentation instrumentée mais son utilisation lorsque le matériau présente du piling-up induit une surestimation de la dureté.

b. La dureté Martens dynamique

Si on s'intéresse à la courbe de chargement $F=f(h)$ seule, on peut calculer en tout point une dureté type *Martens* dite dureté vickers dynamique $HM_{dyn}(h)$ (Figure 150). $HM_{dyn}(h)$ est défini par la relation suivante :

$$HM_{dyn} = \frac{F_N(h)}{26,43 h^2} \quad (\text{Eq. 78})$$

Le mode de mesure de dureté est très intéressant car on accède à des valeurs de dureté à de multiples charges en un seul essai. Ce mode de calcul de dureté est particulièrement adapté aux caractérisations des couches.

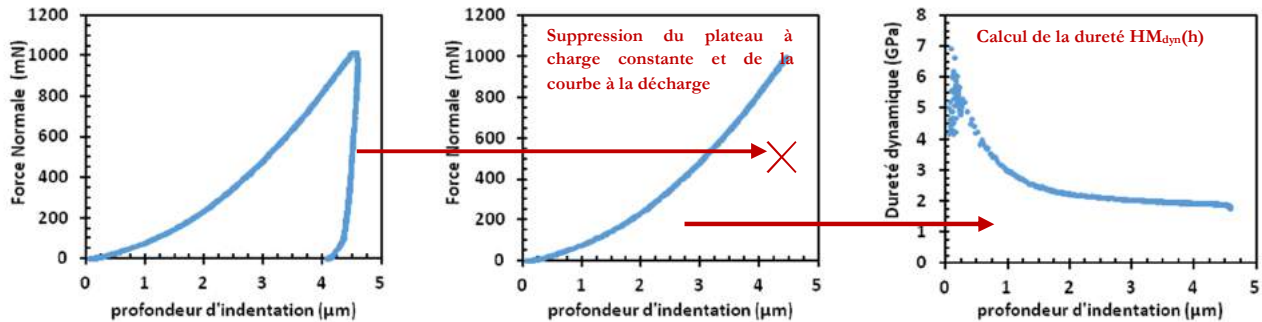


Figure 150 : Exploitation de la courbe charge décharge en vue d'extraire une dureté dynamique.

Cette valeur de dureté permet également de s'affranchir des problèmes liés à la détermination de la profondeur de contact h_c car elle ne considère que la profondeur mesurée. Par contre elle ne prend pas en compte les phénomènes de « piling-up » et de « sinking in ».

c. Traitement statistique des courbes de dureté dynamique

Les couches sol-gel composites étudiées dans ce travail présentent une hétérogénéité importante ce qui a pour conséquence une grande variabilité des courbes d'indentation et donc de dureté dynamique pour chaque échantillon (Figure 151). Le traitement statistique a consisté à calculer une valeur moyenne $HM_{dyn. moy.}$ des « q » courbes de chargement pour chaque profondeur « h » (Figure 151) à partir de la relation suivante :

$$\forall h, HM_{dyn. moyen} = \frac{\sum_{i=1}^q (HM_{dyn}(i))}{q} \quad (\text{Eq. 79})$$

Où n est le nombre de courbes d'indentations considérées, $H_{dyn. moyen}$ est la dureté dynamique moyenne pour une profondeur h donnée.

La courbe est encadrée par deux courbes définissant l'intervalle de confiance de dureté autour de la courbe moyenne $HM_{dyn. moyen}$. Cet intervalle de confiance est décrit par une loi de *Student* (tend vers la loi normale si le nombre de valeur considéré est supérieur à 30) avec un indice de confiance que nous avons fixé à 95%.

L'intervalle de confiance bilatéral symétrique I est alors défini pour chaque point mesuré par une loi de *Student* tel que :

$$I : [HM_{dyn. moyen} - t_{(1-\frac{\alpha}{2})}^{(q-1)} * \frac{\sigma(q-1)}{\sqrt{n}} ; HM_{dyn. moyen} + t_{(1-\frac{\alpha}{2})}^{(q-1)} * \frac{\sigma(q-1)}{\sqrt{q}}] \quad (\text{Eq. 80})$$

$$\sigma_{(q-1)} = \sqrt{\frac{1}{(q-1)} \sum_{i=1}^q (\mathbf{HM}_{\text{dyn.}(i)} - \mathbf{HM}_{\text{dyn.moy}})^2} \quad (\text{Eq. 81})$$

Où $\sigma_{(q-1)}$ est l'écart type empirique de la dureté $H_{\text{dyn.moyen}}$ en chaque point de calcul pour les n indentations considérées, $(1-\alpha)$ est l'intervalle de confiance accordé à la valeur de la moyenne (soit $1-\alpha = 0,95$ dans notre cas) et t est le quantile d'ordre $(1-\alpha/2)$ correspondant au facteur de *Student* à $(q-1)$ degré de liberté. La valeur de t est donnée dans la « table du t » de *Student-Fisher* à la coordonnée $(q-1 ; \alpha/2)$.

La Figure 151 représente le traitement statistique de la dureté dynamique pour un ensemble de mesure d'un échantillon. La courbe jaune correspond à la moyenne des courbes de dureté en fonction de la profondeur d'indentation. Les courbes rouges représentent la valeur maximale (+) et la valeur minimale (-) de l'intervalle de confiance de la dureté fixé à 95% de la moyenne.

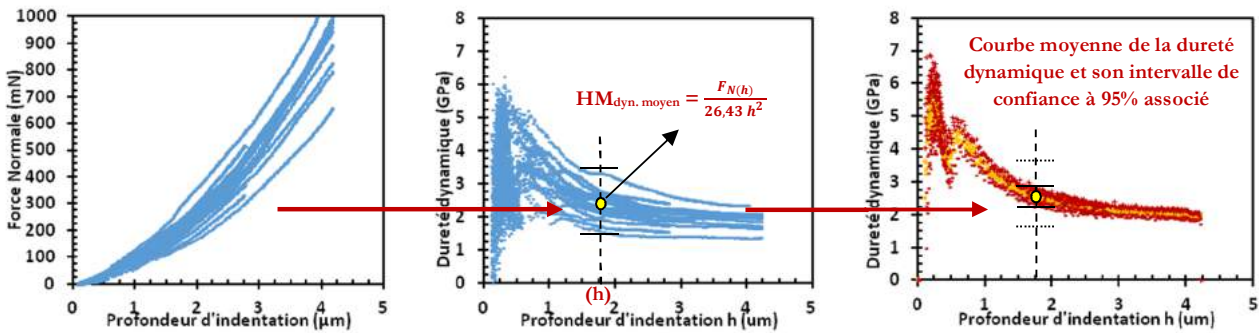


Figure 151 : Illustration schématique du traitement statistique de la dureté dynamique pour un échantillon

A.II.2.2 - Analyse des propriétés élastiques

a. Détermination de la rigidité

Si considère que le retour est élastique en début de déchargement, la courbe est alors linéaire. La pente de la droite de déchargement S , appelée rigidité de contact (« contact stiffness » en anglais), permet ainsi de déterminer le module d'élasticité (Figure 149).

Oliver et Pharr [OLIVER 1992], suite aux travaux de *Doerner et Nix* [DOERNER 1986] et s'inspirant de la théorie de *Sneddon* [SNEDDON 1965], montrent que les courbes de déchargement suivent une loi puissance au moment de la décharge et ce quel que soit le type d'indenteur :

$$F_N = A (h - h_r)^B \quad (\text{Eq. 82})$$

Avec F_N la force normale, h la profondeur d'indentation, A et B des constantes. Pour un indenteur plat $B=1$ et A dépend de la nature du matériau. Dans la pratique, seules les valeurs comprises entre 40% et 98% de la charge maximale sont utilisées pour la modélisation de la courbe de déchargement.

La rigidité de contact et donc la pente S à la décharge, est donnée, par la dérivée de cette fonction au point maximal de charge $F_{N(\text{max})}$ par :

$$S = \left. \frac{dF_N}{dh} \right|_{F_{N(\text{max})}} = A B (h_{\text{max}} - h_r)^{(B-1)} \quad (\text{Eq. 83})$$

b. Détermination du module élastique

Oliver et Pharr [OLIVER 1992] montrent pour un indenteur conique parfait que le retour est purement élastique et définissent ainsi la rigidité de contact par la relation :

$$S = \left. \frac{dF_N}{dh} \right|_{F_{N(\max)}} = 2 \frac{\sqrt{A_c}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad (\text{Eq. 84})$$

$$\text{Avec } \frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad (\text{Eq. 85})$$

	S : Rigidité de contact	E_r : Module d' <i>Young</i> réduit
	F_N : Charge appliquée	E_2 : Module d' <i>Young</i> du matériau étudié
Où	h : Profondeur d'indentation	ν_2 : Coefficient de <i>Poisson</i> du matériau étudié
	A_c : Aire de contact définie à partir de h_c	E_1 : Module d' <i>Young</i> de l'indenteur (diamant : 1140GPa)
		ν_1 : Coefficient de <i>Poisson</i> de l'indenteur (diamant : 0,07)

A.II.3. Analyse des facteurs de correction en indentation

Les mesures par indentation instrumentée permettent d'analyser très finement le comportement du matériau sous l'indenteur d'autant que les charges appliquées peuvent être faibles. Cependant, l'analyse des courbes d'indentation et les déformations du matériau sous l'indenteur montrent qu'il est indispensable d'amener plusieurs facteurs de corrections pour obtenir des résultats fiables. Le paragraphe suivant présente les facteurs de corrections qui ont été pris en compte dans ce travail de recherches lors du dépouillement des essais d'indentation instrumentée. Nous avons tenu compte notamment des corrections géométriques liées à l'indenteur, du mode de déformation du matériau sous l'indenteur (« pilling-up » ou « sinking-in »), de la rigidité de la machine (complaisance) et de l'« Indentation Size Effect » (ISE).

A.II.3.1- Corrections géométriques liées à l'indenteur

Pour des indenteurs pyramidaux, *Oliver et Pharr* [OLIVER 2004] introduisent un facteur de correction β qui compense la non symétrie parfaite de l'indenteur Vickers :

$$S = \beta \left. \frac{dF_N}{dh} \right|_{F_{N(\max)}} = \beta 2 \frac{\sqrt{A_c}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad (\text{Eq. 86})$$

Pour une pointe Vickers, β peut prendre la valeur 1,012.

Hay et al. [HAY 1999] considèrent le déplacement élastique radial négligé par *Sneddon*. Ils introduisent un second facteur correctif λ_{ind} dans l'expression de la rigidité qui est fonction du demi-angle Ψ au sommet du cône équivalent et du coefficient de *Poisson* ν . Ce cône équivalent représente le cône de même aire de contact que l'indenteur pyramidal. Pour un indenteur Vickers ce cône vaut $70,3^\circ$. L'expression de la rigidité mesurée devient donc :

$$S = \lambda \beta \left. \frac{dF_N}{dh} \right|_{F_{N(\max)}} = 2 \lambda_{\text{ind}} \beta \frac{\sqrt{A_c}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad (\text{Eq. 87})$$

$$\text{avec } \lambda_{\text{ind}} = \pi * \frac{\frac{\pi}{4} + 0,1548 * \text{Cot}(\Psi) * \frac{(1-2\nu)}{4*(1-\nu)}}{[\frac{\pi}{2} - 0,8312 * \text{Cot}(\Psi) * \frac{(1-2\nu)}{4*(1-\nu)}]^2} \quad (\text{Eq. 88})$$

A.II.3.2- Le défaut de pointe

L'extrémité d'un indenteur n'est jamais parfaitement pointue. En effet, les indenteurs pyramidaux ont toujours leur pointe émoussée de forme plus ou moins sphérique. Cette imperfection modifie la valeur de la surface de contact A_c . Cette différence se traduit par une surestimation des valeurs de module élastique et de la dureté. Il est donc nécessaire de tenir compte de cet émoussement de la pointe en apportant une correction de pointe.

En microindentation, *Troyon et Huang* [TROYON 2006] proposent un terme de correction constant h_b (b pour « blunt » en anglais) pour des profondeurs supérieures à 200nm. Ce terme additionnel h_b représente la longueur tronquée de l'indenteur. (Figure 152)

La profondeur d'indentation corrigée $h_{\text{corr}(b)}$ est définie par la relation :

$$h_{\text{corr}(b)} = h + h_b \quad (\text{Eq. 89})$$

La correction sur h peut également être effectuée en remplaçant h par h_m ou par h_c .

Chicot *et al.* [BANDYOPADHYAY 2013][CHICOT 2013] étudient l'influence du défaut de pointe sur les propriétés mécaniques d'une céramique TiB_2 -60%B₄C. Ils ont mesuré un défaut de pointe de 150 nm pour un indenteur Vickers utilisé intensivement pendant 10 ans.

De la même manière, Meza *et al.* [MEZA 2007] ont mesuré le défaut de pointe pour un indenteur Vickers égale à 55 nm sans préciser le niveau d'utilisation de leur indenteur (Figure 152).

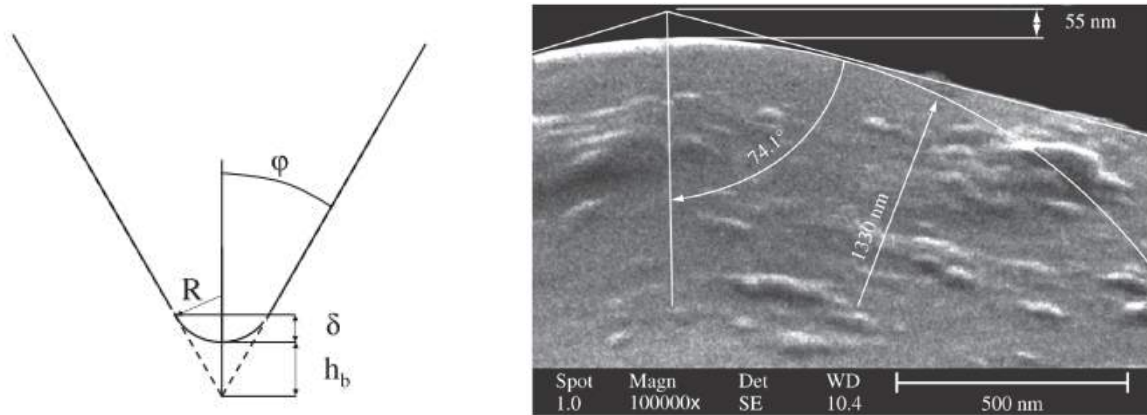


Figure 152 : Illustration du défaut de pointe d'un indenteur Vickers, définition du terme correctif h_b (a), mesure de h_b sur un indenteur Vickers (b) [MEZA 2007]

Afin d'illustrer l'influence du défaut de pointe sur les mesures de dureté, nous avons simulé 3 cas de corrections de pointes pour des valeurs de h_b différentes (Figure 153) : $h_b = 0$ nm (pointe idéale), $h_b = 50$ nm et $h_b = 150$ nm (pointe fortement utilisée).

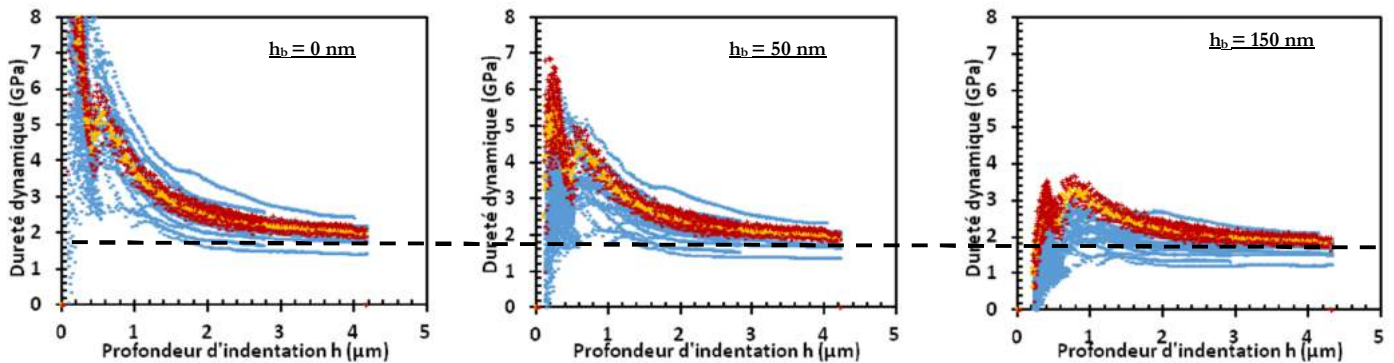


Figure 153 : Influence du défaut de point h_b sur la valeur de la dureté dynamique

L'analyse des courbes montre que ce défaut de pointe influence de manière importante les valeurs de dureté lorsque la profondeur d'indentation est inférieure à 2-2,5 μm . En dessous de cette profondeur la dureté est surestimée. Il faut également souligner qu'en dessous de 200 nm les mesures sont fortement perturbées par les défauts de surface (rugosité...) et la géométrie de contact (pointe émoussée).

Lors du traitement des essais d'indentation, nous avons systématiquement considéré une correction de pointe de 50 nm qui correspond à un indenteur moyennement utilisé.

A.II.3.3- Etude et corrections liées aux phénomènes de « sinking-in » et « piling-up »

Comme le montre la Figure 154 , lors d'un essai d'indentation, le matériau peut se déformer au voisinage de l'empreinte suivant deux modes. Le matériau peut présenter une déflexion élastique à l'extérieur du contact (« sinking-in ») ou former des bourrelets autour de l'indenteur (« piling-up »). Cette figure montre également que la profondeur de contact h_c est dépendante du mode de déformation donc l'aire de contact A_c . Quand le « piling-up » est présent, l'aire de contact est plus grande que dans l'hypothèse « sinking-in ». La méthode de mesure d'*Oliver et Pharr* qui considère la déformation de type « sinking-in » peut donner lieu à des surestimations du module élastique ou même de dureté (quand celle-ci est calculée à partir de l'aire de contact h_c) de plus de 50% [OLIVER 2004].

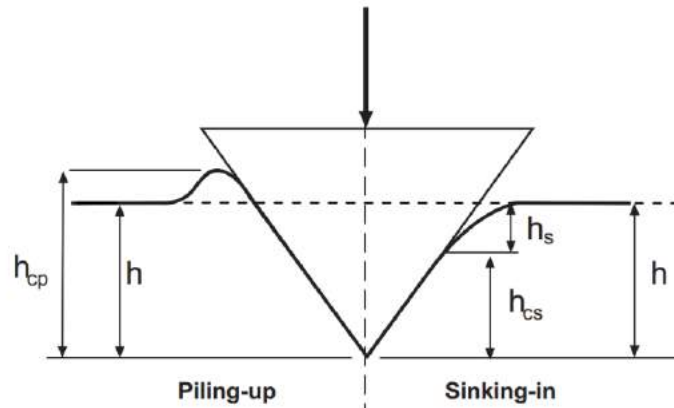


Figure 154 : Représentation schématique du piling-up (gauche) et du sinking-in (droite) ainsi que la valeur h_c prise dans chaque cas

Le calcul de h_c dépend donc du mode de déformation du matériau au voisinage de l'empreinte. La méthode d'*Oliver et Pharr* est utilisée dans le cas du « sinking-in » et celle développée par *Loubet* dans le cas du « piling-up ».

a. Méthode d'Oliver et Pharr

Dans l'hypothèse où le matériau se déforme de manière « sinking-in », le modèle élastique d'*Oliver et Pharr* [OLIVER 1992][OLIVER 2004] introduit un paramètre ϵ pour caractériser la déformation élastique h_s :

$$h_s = \epsilon \frac{F_N}{S} \quad (\text{Eq. 90})$$

ϵ dépend de la géométrie de l'indenteur ($\epsilon=0,75$ pour un l'indenteur Vickers)

La profondeur de contact pour un indenteur Vickers est alors égale à :

$$h_{c(OP)} = h_m - h_s \quad (\text{Eq. 91})$$

Donc :

$$h_{c(OP)} = h_m - 0,75 \frac{F_N}{S} \quad (\text{Eq. 92})$$

b. Méthode de Loubet

Dans le cas d'un piling-up, *Loubet* [BEC 1996][HOCHSTETTER 1999] introduit un paramètre correctif et il définit la profondeur de contact tel que :

$$h_{c(Lo)} = 1,2 \left(h_m - \frac{F_N}{S} \right) \quad (\text{Eq. 93})$$

c. Critère de sélection entre la méthode d'Oliver et Pharr et la méthode de Loubet

Plusieurs auteurs [CHENG 1998][GIANNAKOPOULOS 1999] [XU 2002] [FELDER 2006] ont étudié les phénomènes de « piling-up » et de « sinking-in » afin de définir un paramètre qui puisse traduire si un matériau présente plutôt un comportement ou plutôt l'autre.

Ces études montrent que le comportement du matériau sous l'indenteur (« sinking-in » ou « piling-up ») est directement lié au rapport H/E. Le comportement « sinking-in » est présent pour des valeurs élevées de H/E (céramiques ou verre) alors que lorsque H/E est faible (comme dans les métaux) le « piling-up » ou le « sinking-in » sont possibles.

Pour un indenteur Vickers (Berkovich ou conique), *Giannakopoulos et Suresh* [GIANNAKOPOULOS 1999] identifie le mode de déformation en fonction du rapport h_r/h_m (Figure 149). Le piling-up a lieu si $h_r/h_m > 0,875$ et le sinking-in si $h_r/h_m < 0,875$. Pour *Oliver et Pharr* [OLIVER 2004], cette transition d'un comportement à l'autre a lieu pour une valeur de h_r/h_m proche 0,7.

Plus récemment, *N'jock et al* [N'JOCK 2015] ont pris en compte la correction de pointe de l'indenteur ainsi que la correction de complaisance de l'appareil et ont défini une valeur $h_r/h_m = 0,83$ pour la limite « sinking-in »/ « piling-up ».

A.II.3.4 - Correction de complaisance

Durant l'essai d'indentation l'appareil se déforme élastiquement. La prise en compte de la rigidité de l'appareil s'exprime dans la relation suivante :

$$\frac{1}{S_{mes}} = C_f + \frac{1}{S_{éch}} \quad (\text{Eq. 94})$$

Où $C_f = \frac{1}{S_{appareil}}$ est appelé complaisance de l'appareil (« Compliance Frame » en anglais).

Une méthode pour déterminer C_f consiste à mesurer C_f à partir d'essais sur un échantillon de référence, généralement de la silice fondue. Comme le rapportent *Chicot et al.* [D. CHICOT 2010] , cette méthode n'est pas suffisamment précise car C_f semble dépendre de la nature du matériau, du montage et de ses dimensions. La solution est alors de déterminer directement C_f sur l'échantillon à tester en traçant $(1/S_{mes})$ en fonction de $(1/\sqrt{A_c})$ ou encore $(1/hc)$ comme le suggère le travail de *Fischer Cripps* [FISCHER-CRIPPS 2006].

$$\frac{1}{S_{mes}} = C_f + \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda_{ind} \beta} \frac{1}{E_r} \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{A_c}} \quad (\text{Eq. 95})$$

L'ordonnée à l'origine de la droite correspond à C_f et la pente permet de déterminer le module réduit E_r .

Il est alors possible, comme le propose *Fischer-Cripps*, de corriger les profondeurs d'indentations mesurées en tenant compte de l'enfoncement correspondant à la déformation de l'appareil :

$$h_{corr(Cf)} = h - C_f \cdot F_N \quad (\text{Eq. 96})$$

La combinaison des équations (Eq. 96) et (Eq. 89), permet d'écrire une relation qui corrige simultanément les défauts de complaisance et d'effet de pointe :

$$h_{corr(Cf,b)} = h - C_f \cdot F_N + h_b \quad (\text{Eq. 97})$$

A.II.4. Etude et prise en compte de l'Indentation Size Effect, ISE

A.II.4.1- Définition

Un matériau homogène devrait ne présenter qu'une seule valeur de dureté quelle que soit la charge imposée sur l'indenteur. Pourtant les résultats expérimentaux montrent qu'on peut observer une diminution et/ou une augmentation de dureté. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet de taille d'empreinte ou « Indentation Size Effect » (ISE) (Figure 155).

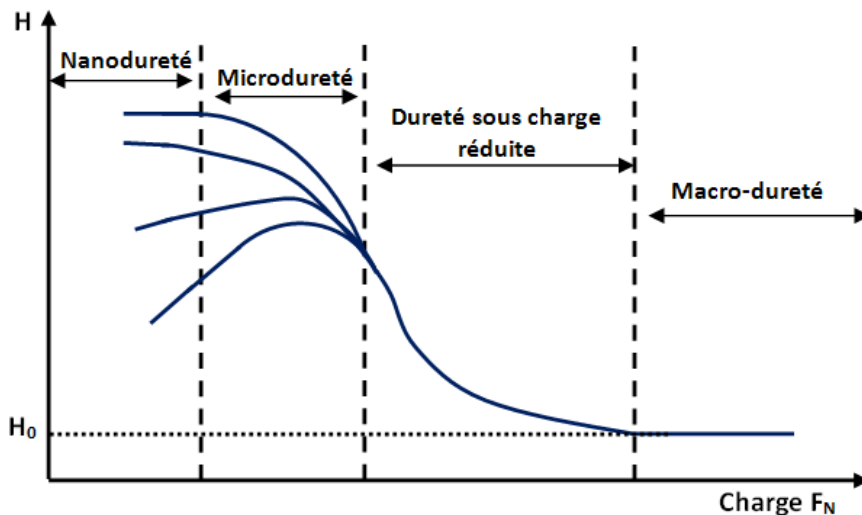


Figure 155 : Représentation schématique du phénomène d'ISE

La Figure 155 montre deux domaines de dureté:

Le premier correspondant à la macrodureté pour laquelle la dureté est constante. Cette valeur correspond à la dureté absolue H_0 .

Un deuxième domaine sous plus faibles charges où le phénomène d'ISE est présent.

L'ISE peut être due à :

- Une variation réelle de dureté en surface du matériau (couche d'oxyde en surface, contamination, écrouissage...).
- Des problèmes liés au contact indenteur/matériau (présence de forces de frottement entre l'indenteur et la matière, rugosité, les défauts de pointe de l'indenteur...).
- Des conditions opératoires (résolution optique lors d'une indentation classique, vibrations de l'appareillage...).

A.II.4.2 - Modélisation de l'ISE

On peut trouver une multitude de modèles dans la littérature, certains comme le modèle de *Nix et Gao* [NIX 1998] qui est basé sur la théorie de la « Strain Gradient Plasticity » (théorie valable pour les matériaux métalliques car basée sur la théorie des dislocations). D'autres modèles correspondent à des lois polynomiales qui relient la charge appliquée à la dimension ou la profondeur de l'empreinte résiduelle.

a- Modèle de Meyer

En 1908, *Meyer* propose d'exprimer la variation de la taille d'empreinte en fonction de la charge appliquée par la relation :

$$F_N = B_0 d^n \quad (\text{Eq. 98})$$

Où B_0 et n sont des constantes et d la taille de l'empreinte. n ici est appelé indice de *Meyer*.

Pour un indenteur Vickers la diagonale d de l'empreinte est liée à la profondeur h par la relation suivante :

$$d = 2 \sqrt{2} \tan\left(\frac{136}{2}\right) * h \approx 7 \cdot h \quad (\text{Eq. 99})$$

Les équations ((Eq. 77), (Eq. 98), (Eq. 99)) permettent d'écrire une relation générale de la dureté :

$$H = B_1 d^{n-2} = B_2 h \quad (\text{Eq. 100})$$

Les constantes B_1 et B_2 dépendent de la surface d'empreinte pris en compte donc du type de dureté calculé (HM, HV, HV_{IT}, H_{IT}...).

Suivant les valeurs prises par l'indice de Meyer, on distingue plusieurs cas :

- $n = 2$: la valeur de dureté reste constante quel que soit la charge ou la profondeur, c'est le cas où il n'y a pas d'ISE
- $n < 2$: la valeur de dureté diminue lorsque la charge augmente (cas le plus fréquent)
- $n > 2$: la valeur de dureté augmente lorsque la charge augmente

b. Modèle PSR

Li et Bradt [LI 1993] ont proposé un modèle appelé PSR (« Proportional Specimen Resistance »). Ce modèle correspond à un polynôme de degré 2 sans terme constant :

$$F_N = A_1 d + A_2 d^2 \quad (\text{Eq. 101})$$

Où A_1 et A_2 sont des constantes qui dépendent du matériau.

On voit dans cette relation que le coefficient A_1 traduit le phénomène d'ISE, car si A_1 est nul, la relation (Eq. 101) correspond à la relation de *Meyer* sans ISE.

A partir des relations (Eq. 77), (Eq. 99) et (Eq. 101), on peut exprimer la dureté par la relation suivante :

$$H_V = \frac{A_1 d + A_2 d^2}{A d^2} = H_0 + \frac{A_1}{K_1 h} \quad (\text{Eq. 102})$$

K_1 est une constante qui dépend de la surface d'empreinte pris en compte donc du type de dureté calculé (HM, HV, HV_{IT}, H_{IT}...). H_0 est une constante qui correspond à la dureté absolue c'est-à-dire la dureté obtenue sous forte charge.

Cette expression de l'ISE est également utilisée par *Thomas* [THOMAS 1987].

Ce modèle est valide pour les charges en-dessous desquelles la fissuration n'a pas lieu. Pour des matériaux fragiles, la représentation du modèle PSR montre deux droites (avant et après fissuration). *Gong et Guan* [GONG 1999] ont pu observer une non linéarité du modèle PSR. Ils ajoutent alors une constante A_0 dans le polynôme et proposent une forme modifiée du modèle PSR (MPSR : « Modified PSR ») :

$$F_N = A_0 + A_1 d + A_2 d^2 \quad (\text{Eq. 103})$$

d'où l'expression de la dureté :

$$H = \frac{A_0 + A_1 d + A_2 d^2}{A d^2} = \frac{A_0}{\alpha (7h)^2} + \frac{A_1}{\alpha 7h} + H_0 \quad (\text{Eq. 104})$$

Le sens physique de A_0 n'est pas clair, mais il pourrait correspondre à la charge minimale où la déformation plastique apparaît.

Annexe III - Densification par chauffage micro-ondes

A.III. Principe

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde s'étend de 1 mm à 1 m (soit 300 GHz à 300 MHz en fréquence). Ces ondes sont très utilisées dans le domaine de la communication (radar, GPS, Wi-Fi, téléphonie, ...) mais aussi du chauffage dont l'exemple le plus connu est celui de la cuisson des aliments. C'est cette propriété de chauffage lors de l'interaction rayonnement/matière qui permet le séchage, la densification ou encore le frittage des matériaux non métalliques comme les céramiques, les verres, les polymères et plus récemment des métaux. Les fréquences de l'ordre de 915 MHz à 2,45GHz sont classiquement utilisées dans la technologie de chauffage par micro-onde. L'efficacité de la conversion énergétique à ces fréquences est respectivement de 85% et 50%. [HAQUE 1999]

Le frittage micro-onde est en opposition avec le frittage classique de telle sorte qu'il ne s'agit plus de transfert thermique (convection, conduction et rayonnement) mais de transfert énergétique [HAQUE 1999]. En effet, le matériau reçoit un rayonnement électromagnétique qui, lorsqu'il est absorbé au moins en partie par ce dernier, se converti en énergie thermique. Lors d'un chauffage conventionnel (four classique), les flux de chaleur et de rayonnement infrarouge dégagés par les résistances du four chauffent l'atmosphère et la surface de l'échantillon qui ensuite chauffe le reste de la pièce par conduction thermique. Il en résulte alors un gradient thermique au sein de la pièce traitée pouvant induire des gradients de propriétés ou des hétérogénéités. Souvent le chauffage conventionnel impose des vitesses de chauffage lentes et des temps de palier relativement longs afin de maîtriser les gradients de propriétés ou de composition. A contrario, le chauffage micro-ondes génère une élévation de température à une certaine profondeur dans le matériau avant de se propager dans tout le volume de matière [YADOJI 2003].

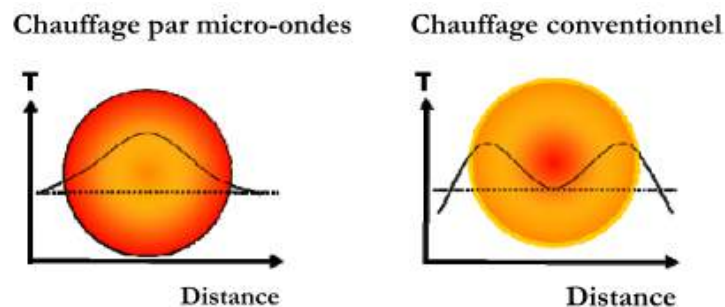


Figure 156 : Représentation schématique des profils de températures lors d'un chauffage micro-ondes et conventionnel [SAVARY 2011]

Les avantages sont multiples : une consommation énergétique fortement réduite (on ne chauffe que la pièce), des temps de traitement thermique réduits (vitesse de chauffe rapide, temps de palier réduit), l'accélération des mécanismes diffusionnels, l'augmentation des propriétés mécaniques (par exemple en conservant une microstructure fine des nanomatériaux) et physique. Le frittage micro-onde a fait ses preuves dans l'obtention de céramiques denses à plus basse température et en appliquant des cycles de traitement court tout en limitant le grossissement granulaire [XIE 1999][OGHBAEI 2010].

Le chauffage micro-ondes est basé sur la capacité du matériau à absorber l'onde incidente de haute fréquence. Les deux paramètres caractéristiques de l'interaction micro-ondes/matière sont : la puissance absorbée \mathcal{P} et la profondeur de pénétration des micro-ondes D_p .

La plupart des interactions entre les micro-ondes et la matière a lieu avec la composante électrique du champ électromagnétique. Les pertes diélectriques conduisent au chauffage volumique par effet joule.

Le champ magnétique peut aussi induire des pertes mais ceci est plus particulier aux matériaux magnétiques dont les moments sont alignés (matériaux ferro-, antiferro- ou ferrimagnétique). La plupart des oxydes céramiques (autre les ferrites) ont des pertes magnétiques quasiment nulles dans le domaine des micro-ondes. C'est pourquoi le traitement micro-ondes des revêtements CSG étant composé principalement d'oxyde sera traité par chauffage micro-ondes en mode TE (transverse électrique). Ce mode signifie que dans le guide d'onde le champ électrique incident est polarisé orthogonalement au plan d'incidence.

Lors du traitement micro-ondes par champ électrique, la puissance moyenne dissipée \mathcal{P} (W.m^{-3}) par le matériau et par unité de volume s'exprime par la loi de joule [CLARK 2000][MARINEL 2006][XIE 1999][SAVARY 2011]:

$$\mathcal{P} = (2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r' \tan(\delta) + \sigma) |\vec{E}|^2 \quad (\text{Eq. 105})$$

Où f est la fréquence des micro-ondes, σ la conductivité électrique, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r' la constante diélectrique relative (permittivité réelle) et $\tan(\delta)$ l'angle de perte qui traduit la capacité du matériau à être polarisé et chauffé.

Ce terme $\tan(\delta)$ peut s'exprimer par le rapport entre le facteur de perte et la permittivité du matériau [MARINEL 2006][SAVARY 2011].

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{Eq. 106})$$

Le premier terme de cette expression correspond à la puissance dissipée par polarisation (pertes diélectriques) et le second à la puissance dissipée par conduction (pertes par effet Joule) dans le chauffage micro-onde. On remarque également que pour obtenir un rendement maximal le matériau doit être positionné au maximum du champ électrique \vec{E} .

L'accroissement de température induit par la transformation de la puissance absorbée en chaleur peut s'exprimer en fonction de la puissance absorbée \mathcal{P} , de la densité du matériau ρ et de sa chaleur spécifique C_p [CLARK 2000]:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{\mathcal{P}}{\rho C_p} \quad (\text{Eq. 107})$$

La profondeur de pénétration D_p qui correspond à la distance à laquelle la puissance incidente est réduite de moitié traduit l'uniformité de l'élévation de température dans le matériau. Cette profondeur s'exprime par [CLARK 2000][MARINEL 2006][SAVARY 2011]:

$$D_p = \frac{\lambda_0}{\pi \sqrt{2 \epsilon_r'}} (\sqrt{1 + \tan^2(\delta)} - 1)^{1/2} \quad (\text{Eq. 108})$$

Où λ_0 est la longueur d'onde incidente.

La profondeur de pénétration des champs électriques (et magnétiques) est inversement proportionnelle à la conductivité électrique.

La puissance dissipée est proportionnelle à la fréquence micro-onde et aux facteurs de pertes diélectriques et donc à l'absorption d'énergie électromagnétique. Le chauffage du matériau sera alors d'autant plus important que ces pertes et la fréquence soient élevées.

On distingue ainsi trois catégories de matériaux en micro-ondes (Figure 157): les matériaux transparents, les matériaux opaques et les matériaux absorbants.

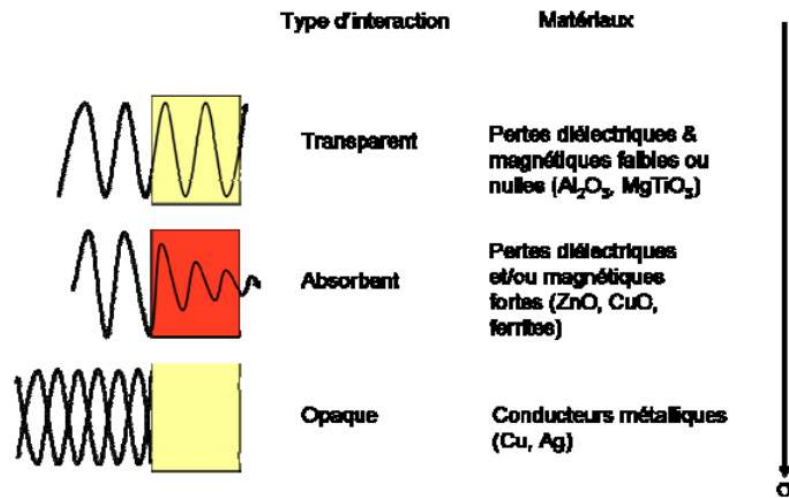


Figure 157 : Les différents types d'interaction possibles avec les micro-ondes en fonction de la conductivité électrique. [SAVARY 2011]

Aux vues des équations, les matériaux conducteurs (généralement les métaux) vont réfléchir presque totalement l'onde incidente. Les matériaux sont alors dit opaques aux micro-ondes. Cependant leur chauffage en micro-onde est possible si l'échantillon est pulvérulent, finement divisé et si la taille des grains est de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration. Cette propriété rend possible le frittage des pièces métalliques en micro-ondes.

De nombreux matériaux tels que la plupart des oxydes isolants (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 ...) présentent un facteur de perte diélectrique très faible. Cependant, à partir d'une certaine température critique, ce facteur de pertes augmente brutalement conduisant à une forte absorption des micro-ondes. La conséquence est une élévation très rapide de la température entraînant une seconde augmentation du facteur de pertes qui induit une nouvelle augmentation de température, et ainsi de suite : c'est l'emballement thermique. Un phénomène opposé est le « cut-off » qui se traduit par un arrêt brutal du chauffage par augmentation de la conductivité électrique et donc la diminution de la profondeur de pénétration des champs lors de l'augmentation de la température de la pièce traitée. Une solution à la faible absorption des micro-ondes ou à l'échauffement catastrophique est de placer le matériau près d'un matériau fortement absorbant à basse température (SiC , Y_2O_3) appelé susceptible. Ce susceptible, en absorbant le rayonnement micro-ondes, réémet un rayonnement infrarouge (IR) en s'échauffant. L'émission radiative IR conduit à l'échauffement en surface de la pièce à proximité comme dans un four conventionnel proche des résistances. La pièce en chauffant est alors susceptible d'absorber les micro-ondes en température. Deux conséquences sont alors possibles (Figure 158): soit le matériau demeure transparent aux micro-ondes, on parle alors de chauffage indirect par infrarouge, soit le matériau devient absorbant avec la température, le chauffage est alors dit «hybride» infrarouge/micro-ondes.

Dans le cas hybride, les deux profils de température sont conjugués (radiative IR et micro-ondes), le profil de chauffe est alors uniforme dans le volume échantillon.

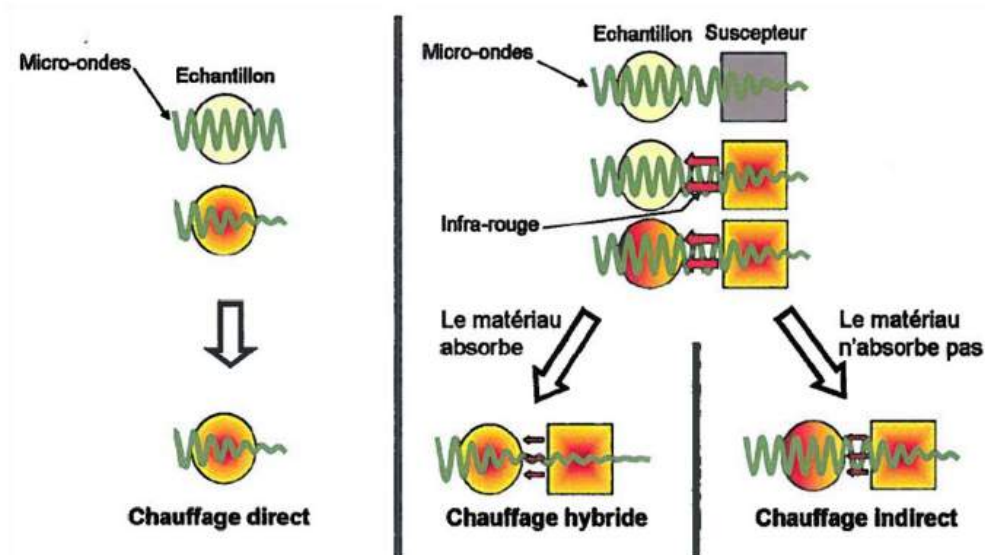


Figure 158 : Schéma représentant les différents modes de chauffage [SAVARY 2011]

La bibliographie concernant des pièces métalliques sous champ micro-ondes est mince car très récente et elle est quasi inexistante quant au traitement micro-ondes de revêtements sur métaux. Parmi les auteurs ayant tenté l'expérience, nous pouvons citer *Chang* [CHANG 2008] qui traite sous micro-ondes (fréquence 2,45 GHz) des revêtements sol-gel PZT de 10 μm d'épaisseur sur un acier AISI 304. *Das* [DAS 2008] traite en cavité multi-mode 2,45 GHz un revêtement vitrocéramique sur un super alliage de nickel jusque 1020°C.

La présence de suscepteurs permet également de limiter les perturbations électromagnétiques générés par des substrats métalliques lors du traitement de revêtements sur acier par exemple [CHANG 2008]. Il est alors envisageable de traiter nos acier revêtus sous micro-onde par chauffage hybride par la présence d'un susceptible. Il reste à déterminer si l'alumine se densifie aisément à la plus basse température possible sous micro-ondes et ce rapidement afin de limiter la dégradation du substrat.

A.III. 2. Bibliographie : frittage de l'alumine sous micro-ondes

L'application du frittage micro-onde des céramiques à faibles pertes diélectriques et en particulier de l'alumine a été étudiée par de nombreux auteurs. Le Tableau 31 recense, de manière non exhaustive, quelques travaux réalisés sur de l'alumine.

Annexe III - Densification par chauffage micro-ondes

Matériau	Dopage	Mise en forme	Conditions micro-ondes MO	Suscepteur	Cycles thermiques						Taux de densification			Référence
					Micro-ondes (M.O.)			Conventionnel (Cv.)			Cru	M.O.	Cv.	
					T max (°C)	chauffe (°C.min ⁻¹)	Tps de palier	T max (°C)	Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)	Tps de palier				
Al ₂ O ₃ 0,4 µm	500 ppm MgO	Uniaxial 100MPa + iso 250MPa	Multi-mode 2,45GHz 0,5-5kW	SiC rods	1300	20	30min	1300	3	120 min	57%	97,5%	89%	[XIE 1998]
					1400			1400				98,5%	97,5%	
					1500			1500				99,7%	99,7%	
						0					99%	98,5%		
Al ₂ O ₃ 0,15 µm	500 ppm MgO	uniaxial + iso 280MPa	monomode TE103 sous atmosphère H ₂	non	1750	100	15 min	-	-	-	52-54%	100%	-	[CHENG 2002]
35% m γ- Al ₂ O ₃ + 65% m α- Al ₂ O ₃	350ppm Y ₂ O ₃ + 500 ppm MgO	Alumine en tube	Multi-mode 2,45Ghz 6kW	SiC poudre	1350	45-60 (>900°C)	0	1350	10	0	40,85%	95%	47%	[BROSNAN 2003]
					1400			1400				98%	52%	
					-			1600				-	92%	
Al ₂ O ₃ amorphe avec un peu de phase alpha 114 m ² /g	impureté 0,01% Ca et Mg	Uniaxial 350MPa	Multi-mode 2,45GHz 900W	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	1500	100	10min	1500	100	10min	33%	46%	50%	[FANG 2004]
Al ₂ O ₃ sol-gel methode Yoldas	-	gélification et séchage à l'air	Multi-mode 2,45GHz	non	1160	?	60 min	1160	?	60 min	50% théorique	74% (600W) 78% (1000W)	71%	[WANG 2008]
					1200			1200				89% (600W) 91% (1000W)	86%	
Al ₂ O ₃ 200nm	MgO 100ppm	Uniaxial 25Mpa + iso 200MPa	Multi-mode 2,45GHz 1,8kW	SiC	1400	?	25-35min	1400	5	120min	60%	97,7%	96,5%	[MENEZES 2010]
					1450			1450				98,7% (gros échantillon) 99,2% (petit échantillon)	97%	
					1500			1500				99,3 %	98%	
					1500			1500				99%	98,7%	
									240min		99%	98,7%		
Al ₂ O ₃ mélange 0,6-0,9 µm + 40-80 nm	5%mas. (pyrophyllite, SiO ₂ , CaCO ₃) permet phase liquide	Uniaxial + iso 200MPa	?	?	1350	?	30 min	1350	?	120min	?	82%	72%	[LIU 2012]
					1400			1400				90%	82,5%	
					1450			1450				95%	93%	
					1500			1500				98,5%	95%	
					1550			1550				96%	95%	

Annexe III - Densification par chauffage micro-ondes

Al ₂ O ₃ 0,4 μm	non	Coilage (CIP 150MPa)	Multi-mode 300GHz et 28 GHz	?	1500	45	20min	1500	2	20min	55-58%	88% (300GHz) 98% (28GHz)	84%	[SUDIANA 2013]		
10% α - Al ₂ O ₃ + 90% α - Al ₂ O ₃ (250nm)	500ppm MgO	Uniaxial 380-400MPa	Multi-mode 2,45GHz 2kW	SiC anneau	995	25	0	995	?	0	51,2% (Cv.) 51,4% (M.O.)	98,4%	97,6%	[ZUO 2013]		
10% α - Al ₂ O ₃ + 90% α - Al ₂ O ₃ (250nm)	4000ppm MgO				1005			1005			50,9% (Cv.) 51,1% (M.O.)				98,2%	97,7%
10% α - Al ₂ O ₃ + 90% α - Al ₂ O ₃ (1000nm)	non				1060			1060			55,6% (Cv.) 55,7% (M.O.)				88,5%	85,7%
10% α - Al ₂ O ₃ + 90% α - Al ₂ O ₃ (250nm)	500ppm MgO				1100			1100			54,9% (Cv.) 53,7% (M.O.)				94,7%	94,4%
Al ₂ O ₃ 150 nm	non	Uniaxial 100MPa+ iso 300MPa	Monomode TE103 2,45GHz 2kW	Y-ZrO ₂ ou SiC	-	-	-	1325 1400 1450 1500	300-1000°C en 2min30 (SiC) 300-1000°C en 11min (Y-ZrO ₂)	55%	-	85% (Y-ZrO ₂) 92% (SiC) 95-96% 96-98% (Y-ZrO ₂) 95-97% (SiC) 99-100% (Y-ZrO ₂) 96-98% (SiC)	[HEUGUET 2013]			
Al ₂ O ₃ pure densité cru 52,3%	non	Uniaxial 390-400MPa	Multimode 2,45GHz 3kW	SiC anneau	<p style="text-align: center;">densité frittage micro onde</p>					<p style="text-align: center;">densité frittage conventionnel</p>					[ZUO 2014]	
Al ₂ O ₃ 100-150 nm	-	Uniaxial 200MPa	mono-mode TE10p 2,45GHz 2kW sous air	non	1450	200°C /min jusque 950°C puis 25°/min jusque 1450°C	5min	1450	25	5min	52%	94%	96%	[DELOBELLE 2015]		

Tableau 31 : Quelques références bibliographiques sur l'application du frittage micro-ondes d'alumine. MO =Micro-ondes, Cv = Conventionnel

D'une manière générale, le frittage hybride micro-onde/IR est réalisé en présence de suscepteurs en SiC qui permettent de chauffer l'échantillon aux basses températures car l'alumine présente de faibles pertes diélectriques. Dans le cas particulier du frittage micro-onde sur acier, la présence de suscepteurs permet entre autres de limiter les perturbations du champ électromagnétique (réflexion des ondes par le métal, arcs électriques...).

Pour le frittage de matériau massifs d'alumine, le traitement micro-onde permet d'obtenir des densités, et donc des propriétés mécaniques, au moins équivalentes aux massifs traités par chauffage conventionnel et ceux pour des cycles de traitement (vitesse de chauffe et temps de palier) sensiblement réduits.

Pour des revêtements, il est envisagé un constat équivalent sous réserve de maîtriser la finesse des réglages et plus généralement les conditions de frittage pour garantir la cohésion de la couche, la non délamination du revêtement du substrat et surtout éviter la dégradation du substrat en température. En effet, la bibliographie semble montrer que l'alumine atteint des taux de densification satisfaisant seulement pour des traitements thermiques élevés (supérieurs à 1300°C) pour lesquels le substrat en acier 304 se dégrade en chauffage conventionnel. Or la vitesse de chauffe très rapide de la technique micro-onde hybride et un certain « effet micro-onde » permettent d'augmenter les cinétiques de frittage ce qui ouvre la possibilité d'un traitement thermique à plus haute température en un temps réduit sans dégrader le métal.

Quelques essais sur les revêtements CSG ont alors été réalisés en cavité monomode en collaboration avec le CRISMAT de Caen.

A.III. 3 Conditions de frittage micro-ondes

Le dispositif micro-ondes monomode (Figure 159) est, tout d'abord, constitué d'un générateur délivrant une puissance micro-ondes ajustable jusqu'à 2 kW, cadencé à la fréquence de 2,45 GHz. Le rayonnement se propage, ensuite, dans un guide d'ondes rectangulaire standard fonctionnant en mode TE₁₀.

Afin de protéger le générateur, un circulateur à ferrite, monté en série, impose un sens giratoire en déviant les ondes réfléchies vers une charge à eau qui les absorbent. Un adaptateur d'impédance constitué de trois vis disposées parallèlement au champ électrique est utilisé afin de minimiser la puissance réfléchi. Le dernier élément du banc comprend la cavité résonante dans laquelle est placé l'échantillon et deux pièces métalliques mobiles sont placées de chaque côté de la cavité, appelées iris de couplage et piston court-circuit. La distance séparant ces deux éléments mobiles permet de travailler en mode TE₁₀₅ (transverse électrique dont le signal résonne sur 5 demi-période) c'est-à-dire que l'échantillon au centre de la cavité se trouve sur ventre de champ électrique. La cavité est également reliée à un système de pompage/admission de gaz pour permettre de travailler sous atmosphère contrôlée.

Les températures atteintes par l'échantillon lors du chauffage sont mesurées à l'aide d'un pyromètre infrarouge.

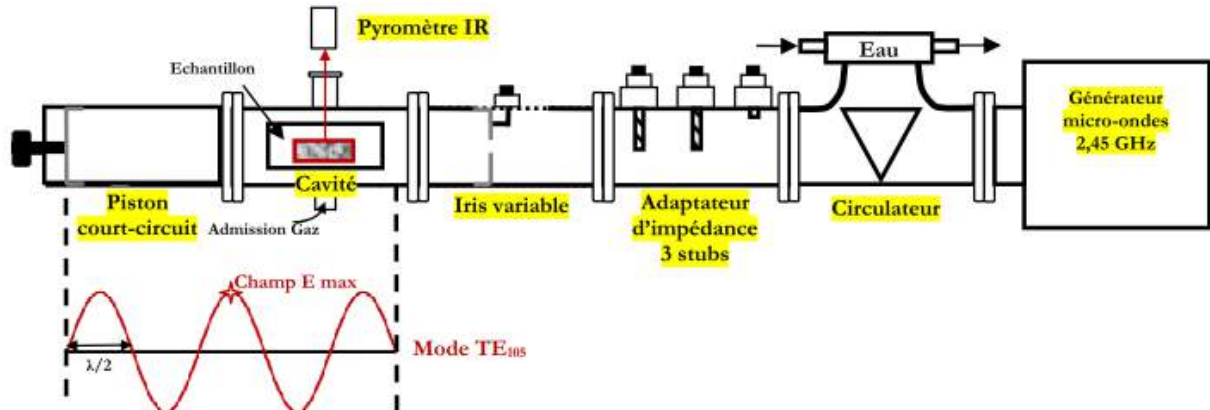
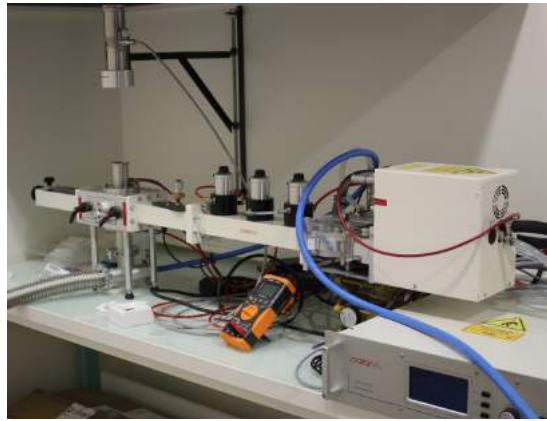


Figure 159 : Photographie et schémas d'un dispositif micro-ondes monomode (2,45GHz, 100W-2KW) pour un fonctionnement maximale en champ électrique (mode TE₁₀₅).

Un suscepteur en SiC est placé autour de l'échantillon revêtu pour initier le chauffage (Figure 160), le mode de chauffage est alors hybride. L'ensemble suscepteur/échantillon est placé dans une boîte en alumine-silice transparente aux micro-ondes qui assure une bonne isolation thermique de l'échantillon chauffé.

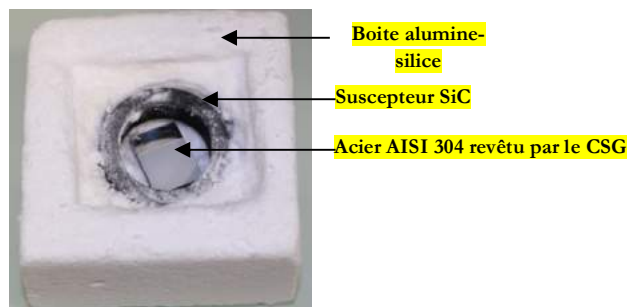


Figure 160 : Photographie de l'échantillon entouré par le suscepteur dans la boîte transparente aux micro-ondes

Les échantillons traités par micro-ondes sous champ électrique en mode TE₁₀₅ sont des revêtements CSG chargés d'alumine. Deux atmosphères ont été testées sous micro-ondes : air et Ar/H₂ (90% et 10% respectivement). La présence du substrat en acier au sein de la cavité a posé l'obligation d'écranter partiellement les champs pour éviter la formation d'arcs électriques grâce au SiC. Le chauffage est alors hybride. La puissance utilisée lors du chauffage se situe entre 250W et 350W en fonction de la température atteinte (plus la puissance est élevée plus la température l'est). La montée s'effectue en 10minutes jusqu'à la température cible où un palier de 5 ou 10minutes est maintenu. Lors du refroidissement, la puissance est coupée brutalement imposant un refroidissement de l'échantillon jusqu'à la température de 350°C en 4minutes.

A.III. 4. Résultats

A.III. 4.1 - 1^{ère} gamme d'essais sous air

La Figure 161 présente l'aspect des échantillons traités par micro-onde sous air à 1350°C et 1450°C

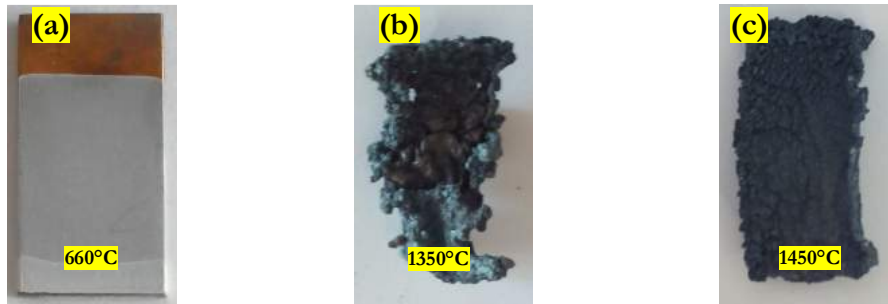


Figure 161 : Aspect des échantillons en acier 304 revêtus d'une couche CSG après traitement micro-onde à 660°C (a), 1350°C (b), et 1450°C (c) sous air.

L'échantillon traité à 660°C ne montre pas d'aspect différent d'un chauffage conventionnel. Les échantillons traités par micro-ondes sous air à haute température sont fondus et totalement oxydés. Cependant, il est intéressant de noter que la température mesurée en surface a pu atteindre 1450°C en quelques minutes. La présence d'oxygène cause la dégradation du substrat dont la température s'est probablement emballée par la présence des oxydes formés lors du traitement thermique. En effet, les oxydes sont très probablement des oxydes issus de la composition de l'acier 304 lui-même tels que des oxydes de fer, oxydes de chromes et de nickel. Ces oxydes deviennent absorbants en température augmentant les pertes diélectriques et causant l'emballage du système. De plus, le traitement sous air a tendance à former facilement des plasmas dès lors que les températures dépassent les 1000°C. Il est alors nécessaire de réduire leur formation et garder le plus longtemps possible le métal sous-jacent qui lui est réfléchissant aux ondes électromagnétiques afin que pratiquement seule la couche CSG soit traitée. Pour ce faire, une seconde gamme d'essai est effectuée sous atmosphère Ar/H₂ en gardant l'impératif d'obtenir des températures importantes (supérieures à 1300°C).

A.III. 4.2 - 2nd gamme d'essai sous Ar/H₂

Les échantillons revêtus sont traités sous Ar/H₂. L'argon sert évidemment à éviter l'oxydation des métaux et la présence d'une faible quantité d'hydrogène sert quant à elle à réduire la formation de plasma (absorbeur de micro-ondes). Des températures de 1300°C, 1350°C et 1400°C pendant 10 minutes ont pu être atteintes sur la surface des aciers revêtus.

La Figure 162 présente les aspects des revêtements obtenus après traitements micro-ondes sous atmosphère Ar/H₂.

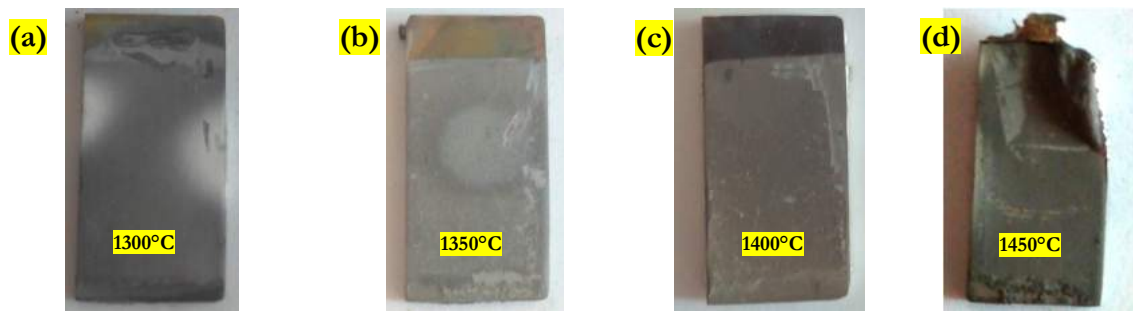


Figure 162 : aspect des revêtements CSG après traitement micro-ondes sous Ar/H₂ à des températures de 1300°C(a), 1350°C (b), 1400°C(c), 1450°C(d) pendant 10minutes.

L'avantage de l'atmosphère Ar/H₂ montre que l'acier reste intact contrairement au traitement sous air. La partie non revêtue de l'acier ne semble pas tellement oxydée, seule une légère coloration est visible et ce même pour la température de traitement thermique la plus élevée (1400°C). Les revêtements traités au-dessus de 1300°C conservent une certaine homogénéité et intégrité vis à vis de leur cohésion et de l'adhésion au substrat. En chauffage conventionnel, les essais ont montré une dégradation significative des revêtements au-dessus de 1050°C même sous argon. Néanmoins, la présence de « tâches claires » sur la surface des revêtements qui sont probablement la conséquence de l'apparition de points chauds sur la surface des échantillons traités à 1300°C et 1350°C soulignent la difficulté de la maîtrise des paramètres de traitement thermiques et de mesure de température. L'échantillon ayant subi la température de 1400°C est plus homogène d'aspect.

A 1450°C, l'échantillon a partiellement fondu mais la couche est encore présente et le substrat ne semble quasiment pas oxydé. Il est remarquable que même partiellement fondu le substrat semble peu dégradé contrairement au chauffage conventionnel sous Argon dont des diffusions de chromes en surface et au joint de grain sont présent dès 750°C. Il a été également montré des arrachements complets de la couche CSG sous chauffage conventionnel au-dessus de 1000°C. Ces températures correspondent à la limite possible sous micro-ondes dans cette configuration monomode TE105 2,45GHz. La température monte très vite jusqu'aux alentours de 1000°C avant de ralentir fortement et atteindre une asymptote vers 1450°C. L'application de puissance plus élevée afin d'augmenter la température n'assure pas la stabilité des champs électromagnétiques qui ont tendance à produire des plasmas se nourrissant des micro-ondes et ainsi stoppant le chauffage de la pièce.

Cependant, la microstructure observée sous MEB des revêtements révèle une délamination des couches après traitement micro-ondes pour les températures supérieures à 1300°C. (Figure 163)

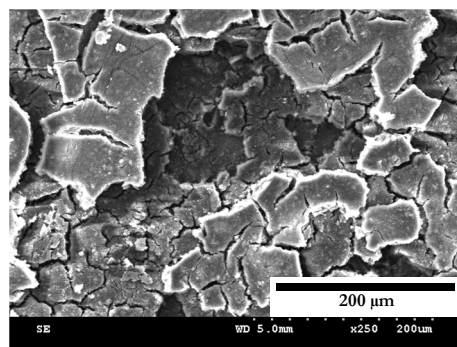


Figure 163 : Délamination des tricouches CSG après traitement micro-onde.

La Figure 164 (a,b,c) présente les microstructures des revêtements obtenues après traitement thermique sous micro-ondes pour des températures atteintes de 1300°C, 1400°C et 1450°C pendant 10 minutes sous atmosphère Ar/H₂.

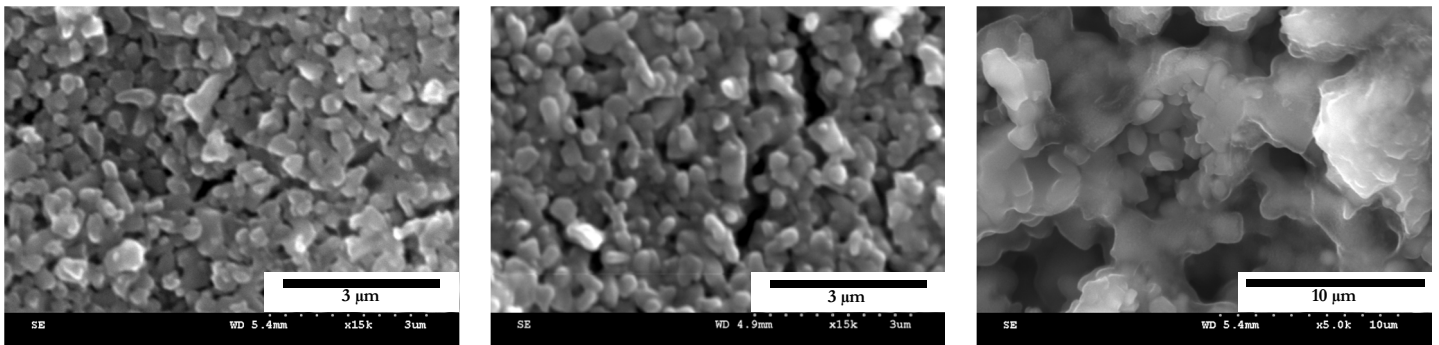


Figure 164 : Microstructure de revêtement CSG après traitement sous micro-ondes à 1300°C (a), 1400°C (b) et 1450°C (c)

Il est difficile de statuer sur l'état de densification du matériau pour les températures de 1300°C et 1400°C. Les revêtements sont très poreux mais il semble qu'il y ait un réel début de cohésion granulaire à partir de 1400°C. Néanmoins, les grains restent fins et la structure poreuse. Par contre à 1450°C, même si l'acier a partiellement fondu, la surface revêtue montre des liaisons importantes entre les grains d'alumine noyés dans la matrice sol-gel d'alumine formant une structure fortement poreuse. Il y a donc une compétition entre la limite de résistance de l'acier 304 à 1450°C et le début de frittage de la couche à partir de cette température.

A.III. 5. Conclusion

Les quelques essais de densifications micro-ondes des couches CSG d'alumine ont montré que :

- il est possible de mettre et faire chauffer une pièce métallique dans un four micro-onde à condition d'écranter les champs par un suscepteur (chauffage hybride) et contrôler l'atmosphère.
- il est possible de traiter des revêtements céramiques sur métal par micro-ondes.
- les revêtements d'alumine nécessitent des températures élevées pour friter. Ceci pose le problème de la dégradation du substrat en température (fusion, diffusion de chrome) mais la rapidité du traitement micro-ondes permet de limiter l'impact et ainsi atteindre de plus hautes températures qu'en chauffage conventionnel sans détérioration du métal sous-jacent.
- la technologie des micro-ondes appliquée aux revêtements sol-gel chargés semble une voie prometteuse et simple pour friter des couches céramiques à condition que le substrat résiste en température. En cas de limitation de température par le substrat, il est également intéressant de chercher des compositions de couche permettant une densification/frittage en dessous de 1450°C (par exemple en augmentant la densité à cru, par l'ajout de dopant, d'aide au frittage, ou encore un frittage phase liquide).

Annexe IV - Fiches PDF « Powder Diffraction File »**Name and formula**

Reference code: 00-027-1402

Mineral name: Silicon, syn

PDF index name: Silicon

Empirical formula: Si

Chemical formula: Si

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Fd-3m

Space group number: 227

a (Å): 5.4309

b (Å): 5.4309

c (Å): 5.4309

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

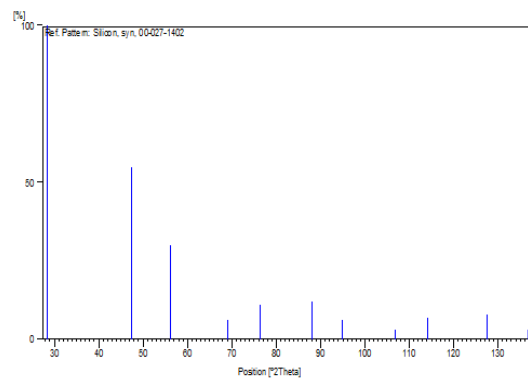
Calculated density (g/cm³): 2.33Volume of cell (10⁶ pm³): 160.18

Z: 8.00

RIR: 4.70

ReferencesPrimary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, 35, (1976)***Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3.13550	28.443	100.0
2	2	2	0	1.92010	47.304	55.0
3	3	1	1	1.63750	56.122	30.0
4	4	0	0	1.35770	69.132	6.0
5	3	3	1	1.24590	76.380	11.0
6	4	2	2	1.10860	88.029	12.0
7	5	1	1	1.04520	94.951	6.0
8	4	4	0	0.96000	106.719	3.0
9	5	3	1	0.91800	114.092	7.0
10	6	2	0	0.85870	127.547	8.0
11	5	3	3	0.82820	136.898	3.0



Name and formula

Reference code: 01-073-2095

ICSD name: Boron Nitride

Empirical formula: BN

Chemical formula: BN

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P-6m2

Space group number: 187

a (Å): 2.5040

b (Å): 2.5040

c (Å): 6.6612

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 120.0000

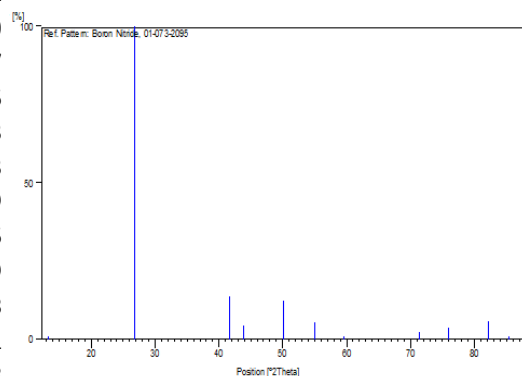
Calculated density (g/cm³): 2.28Measured density (g/cm³): 2.20Volume of cell (10⁶ pm³): 36.17

Z: 2.00

RIR: 2.16

ReferencesPrimary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*Structure: Pease, R.S., *Acta Crystallogr.*, **5**, 356, (1952)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	6.66120	13.281	0.1
2	0	0	2	3.33060	26.745	100.0
3	1	0	0	2.16852	41.614	13.7
4	1	0	1	2.06200	43.872	4.5
5	1	0	2	1.81728	50.159	12.3
6	0	0	4	1.66530	55.105	5.3
7	1	0	3	1.55139	59.540	0.9
8	1	0	4	1.32078	71.354	2.5
9	1	1	0	1.25199	75.942	3.9
10	1	1	2	1.17193	82.187	5.8
11	1	0	5	1.13513	85.469	0.1
12	0	0	6	1.11020	87.870	0.8



Name and formula

Reference code: 01-077-0396

ICSD name: Aluminum Oxide

Empirical formula: $\text{Al}_{2.666}\text{O}_{3.999}$

Chemical formula: $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Fd-3m

Space group number: 227

a (Å): 7.9060

b (Å): 7.9060

c (Å): 7.9060

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 3.66

Volume of cell (10⁶ pm³): 494.16

Z: 8.00

RIR: 0.64

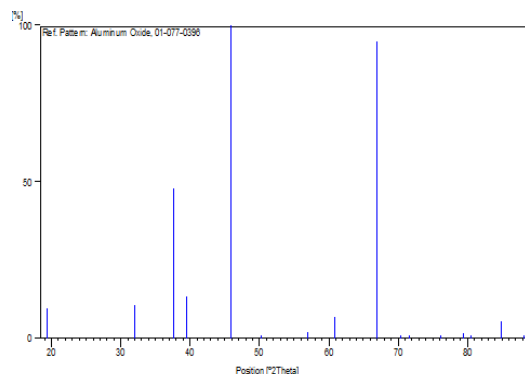
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*

Structure: Shirasuka, K., Yanagida, H., Yamaguchi, G., *Yogyo Kyokaishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.)*, **84**, 610, (1976)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4.56453	19.431	9.6
2	2	2	0	2.79519	31.993	10.7
3	3	1	1	2.38375	37.707	47.8
4	2	2	2	2.28227	39.451	13.2
5	4	0	0	1.97650	45.875	100.0
6	3	3	1	1.81376	50.263	0.4
7	4	2	2	1.61381	57.021	2.1
8	3	3	3	1.52151	60.832	7.0
9	4	4	0	1.39760	66.893	94.7
10	5	3	1	1.33636	70.398	0.3
11	4	4	2	1.31767	71.548	0.1
12	6	2	0	1.25005	76.081	0.5
13	5	3	3	1.20565	79.421	1.9
14	6	2	2	1.19187	80.526	0.1
15	4	4	4	1.14113	84.913	5.3
16	5	5	1	1.10706	88.183	0.3



Name and formula

Reference code:	00-042-1468
Mineral name:	Corundum, syn
Common name:	alumina
PDF index name:	Aluminum Oxide
Empirical formula:	Al ₂ O ₃
Chemical formula:	Al ₂ O ₃

Crystallographic parameters

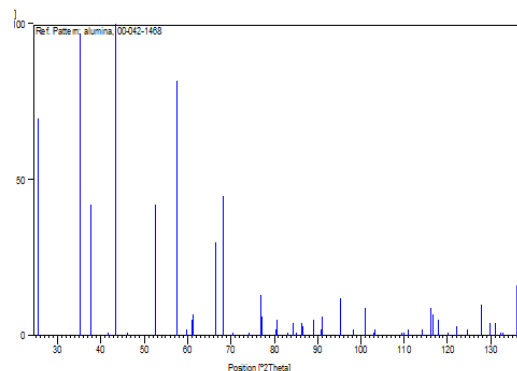
Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	4.7588
b (Å):	4.7588
c (Å):	12.9920
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.98
Measured density (g/cm ³):	4.05
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	254.80
Z:	6.00
RIR:	1.00

References

Primary reference:	Welton-Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1989)
Structure:	Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I., Marumo, F., Iwai, S., <i>Acta Crystallogr., Sec. B</i> , 26 , 228, (1980)
Optical data:	Winchell, A., Winchell, H., <i>Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub.</i> , 60, (1964)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.48000	25.577	70.0
2	1	0	4	2.55100	35.151	97.0
3	1	1	0	2.37900	37.785	42.0
4	0	0	6	2.16500	41.685	1.0
5	1	1	3	2.08500	43.363	100.0
6	2	0	2	1.96400	46.184	1.0
7	0	2	4	1.73980	52.559	42.0
8	1	1	6	1.60140	57.504	82.0
9	2	1	1	1.54610	59.765	2.0
10	1	2	2	1.51470	61.135	5.0
11	0	1	8	1.51090	61.305	7.0
12	2	1	4	1.40450	66.522	30.0
13	3	0	0	1.37380	68.209	45.0
14	1	2	5	1.33580	70.432	1.0
15	2	0	8	1.27540	74.309	1.0
16	1	0	10	1.23900	76.882	13.0
17	1	1	9	1.23410	77.244	6.0
18	2	1	7	1.19290	80.442	2.0
19	2	2	0	1.18980	80.695	5.0
20	3	0	6	1.15980	83.237	1.0
21	2	2	3	1.14710	84.369	4.0
22	1	3	1	1.13870	85.137	1.0
23	3	1	2	1.12570	86.359	4.0
24	1	2	8	1.12420	86.502	3.0
25	0	2	10	1.09900	89.000	5.0
26	0	0	12	1.08240	90.740	2.0
27	1	3	4	1.07820	91.193	6.0
28	2	2	6	1.04270	95.251	12.0
29	0	4	2	1.01750	98.410	2.0
30	2	1	10	0.99780	101.067	9.0
31	1	1	12	0.98530	102.850	1.0
32	4	0	4	0.98200	103.334	2.0
33	3	2	1	0.94320	109.509	1.0
34	1	2	11	0.94120	109.855	1.0
35	2	3	2	0.93570	110.820	2.0
36	3	1	8	0.93470	110.998	2.0
37	2	2	9	0.91800	114.092	2.0
38	3	2	4	0.90780	116.105	9.0
39	0	1	14	0.90540	116.594	7.0
40	4	1	0	0.89940	117.843	5.0
41	2	3	5	0.88850	120.216	1.0
42	4	1	3	0.88050	122.053	3.0
43	0	4	8	0.87000	124.602	2.0
44	1	3	10	0.85820	127.683	10.0
45	3	0	12	0.85030	129.894	4.0
46	2	0	14	0.84610	131.125	4.0
47	3	2	7	0.84240	132.244	1.0
48	2	1	13	0.84100	132.677	1.0
49	4	1	6	0.83050	136.101	16.0



Références Bibliographiques

- Adachi K. Kato K. Chen N. (1997)** *Wear map of ceramics*. Wear, 11th International Conference on Wear of Materials, **203–204**, 291-301.
- Adachi K.K.K. (2000)** *Modern Tribology Handbook, Chapitre 7 Wear mechanism*. CRC Press.
- Alexander L. Klug H.P. (1948)** *Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures*. Anal. Chem., **20** (10), 886-889.
- Ali Erdemir (2001)** *Modern tribology handbook, chapter 22: Solid Lubricants and Self-Lubricating Films*, Mechanics and materials science series. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Alves A.K. Berutti F.A. Bergmann C.P. (2005)** *The Effects of pH on the Preparation of Alumina by Sol-Gel Process*. Part. Sci. Technol., **23** (4), 351-360.
- Anandakumar V.M. Khadar M.A. (2008)** *Microhardness studies of nanocrystalline calcium tungstate*. Cryst. Res. Technol., **43** (2), 193-199.
- Archard J.F. (1953)** *Contact and Rubbing of Flat Surfaces*. J. Appl. Phys., **24** (8), 981-988.
- Archard J.F. (1957)** *Elastic Deformation and the Laws of Friction*. Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci., **243** (1233), 190-205.
- Archard J.F. Hirst W. (1956)** *The Wear of Metals under Unlubricated Conditions*. Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci., **236** (1206), 397-410.
- Arslan O. Arpac E. Sayilkan H. (2010)** *Siliconcarbide Embedded Hybrid Nanocomposites as Abrasion Resistant Coating*. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., **20** (2), 284-292.
- Artaki I. Zerda T.W. Jonas J. (1986)** *Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process*. J. Non-Cryst. Solids, **81** (3), 381-395.
- Ashby M.F. Abulawi J. Kong H.S. (1991)** *Temperature Maps for Frictional Heating in Dry Sliding*. Tribol. Trans., **34** (4), 577-587.
- Atanacio A.J. Latella B.A. Barbé C.J. Swain M.V. (2005)** *Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol-gel thin films*. Surf. Coat. Technol., **192** (2-3), 354-364.
- Avci N. Smet P.F. Lauwaert J. Vrielinck H. Poelman D. (2011)** *Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique*. J. Sol-Gel Sci. Technol., **59** (2), 327-333.
- Badkar P.A. Bailey J.E. (1976)** *The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina*. J. Mater. Sci., **11** (10), 1794-1806.
- Bagwell R.B. Messing G.L. (1999)** *Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃*. J. Am. Ceram. Soc., **82** (4), 825-832.
- Bahlawane N. Watanabe T. (2000)** *New Sol-Gel Route for the Preparation of Pure α -Alumina at 950°C*. J. Am. Ceram. Soc., **83** (9), 2324-2326.
- Ballarre J. Jimenez-Pique E. Anglada M. Pellice S.A. Cavalieri A.L. (2009)** *Mechanical characterization of nano-reinforced silica based sol-gel hybrid coatings on AISI 316L stainless steel using nanoindentation techniques*. Surf. Coat. Technol., **203** (20-21), 3325-3331.
- Ballarre J. López D.A. Cavalieri A.L. (2008)** *Nano-indentation of hybrid silica coatings on surgical grade stainless steel*. Thin Solid Films, **516** (6), 1082-1087.
- Bandyopadhyay P.P. Chicot D. Kumar C.S. Decoopman X. Lesage J. (2013)** *Influence of sinking-in and piling-up on the mechanical properties determination by indentation: A case study on rolled and DMLS stainless steel*. Mater. Sci. Eng. A, **576**, 126-133.
- Bardaine, A. ; Boy, P. ; Belleville, P. ; Acher, O. ; Levassort, F. (2008)** *Influence of powder preparation process on piezoelectric properties of PZT sol-gel composite thick films*. In: Journal of Sol-Gel Science and Technology Bd. 48 (2008), Nr. 1-2, S. 135-142

- Barbour J.C. Knapp J.A. Follstaedt D.M. Mayer T.M. Minor K.G. Linam D.L. (2000)** *The mechanical properties of alumina films formed by plasma deposition and by ion irradiation of sapphire.* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., **166–167**, 140–147.
- Barrow D.A. Petroff T.E. Sayer M. (1995)** *Thick ceramic coatings using a sol gel based ceramic-ceramic 0–3 composite.* Surf. Coat. Technol., **76–77, Part 1**, 113–118.
- Bartz W.J. Jinfen X. (1991)** *Wear behaviour and failure mechanism of bonded solid lubricants.* Wear, **150** (1), 231–246.
- Bec S. Tonck A. Georges J.-M. Georges E. Loubet J.-L. (1996)** *Improvements in the indentation method with a surface force apparatus.* Philos. Mag. A, **74** (5), 1061–1072.
- Bell N.S. Cho S.-B. Adair J.H. (1998)** *Size Control of α -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by α -Alumina and α -Hematite Seeding.* J. Am. Ceram. Soc., **81** (6), 1411–1420.
- Bertaut E.F. (1983)** *An alternative approach to the quantitative determination of grain-size distribution in X-ray diffraction? A comment.* Acta Crystallogr. A, **39** (5), 818–819.
- Bothe J.V. Brown P.W. (1993a)** *Low-Temperature Formation of Aluminum Orthophosphate.* J. Am. Ceram. Soc., **76** (2), 362–368.
- Bothe J.V. Brown P.W. (1993b)** *Reactivity of Alumina toward Phosphoric Acid.* J. Am. Ceram. Soc., **76** (9), 2353–2358.
- Bousquet C. Elissalde C. Aymonier C. Maglione M. Cansell F. Heintz J.M. (2008)** *Tuning Al_2O_3 crystallinity under supercritical fluid conditions: Effect on sintering.* J. Eur. Ceram. Soc., **28** (1), 223–228.
- Bowden F.P. Moore A.J.W. Tabor D. (1943)** *The Ploughing and Adhesion of Sliding Metals.* J. Appl. Phys., **14**, 80–91.
- Bowden F.P. Tabor D. (1966)** *Friction, lubrication and wear: a survey of work during the last decade.* Br. J. Appl. Phys., **17** (12), 1521.
- Bowden F.P. Tabor D. (2001)** *The Friction and Lubrication of Solids.* Clarendon Press.
- Bowen P. Carry C. (2002)** *From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides.* Powder Technol., 3rd French Colloquium on Powder Science & Technology, **128** (2–3), 248–255.
- Brinker C.J. Scherer G.W. (1990a)** *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* Academic Press.
- Broniszewski K. Woźniak J. Czechowski K. Orłowski P. Olszyna A. (2012)** *Properties of Al_2O_3/h -BN Composites.* World Acad. Sci. Eng. Technol., **6**.
- Brosnan K.H. Messing G.L. Agrawal D.K. (2003)** *Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz.* J. Am. Ceram. Soc., **86** (8), 1307–1312.
- Brudnyi A.I. Karmadonov A.F. (1975)** *Structure of molybdenum disulphide lubricant film.* Wear, **33** (2), 243–249.
- Bryant P.J. Gutshall P.L. Taylor L.H. (1964)** *A study of mechanisms of graphite friction and wear.* Wear, **7** (1), 118–126.
- Buchheit A.A. Hilmas G.E. Fahrenholtz W.G. Deason D.M. Wang H. (2008)** *Mechanical and thermal properties of AlN – BN – SiC ceramics.* Mater. Sci. Eng. A, **494** (1–2), 239–246.
- Bye G.C. Robinson J.G. (1964)** *Crystallization processes in aluminium hydroxide gels.* Kolloid-Z. Z. Für Polym., **198** (1–2), 53–60.
- Bye G.C. Simpkin G.T. (1974)** *Influence of Cr and Fe on Formation of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 .* J. Am. Ceram. Soc., **57** (8), 367–371.
- Cairns D.R. Kessman A.J. Richter P.J. Bottari F.J. Randall N.X. (2008)** *Mechanical and tribological investigations of sol–gel derived SiO_2 optical coatings.* Wear, **265** (3–4), 411–416.

- Cambon J.-B. Esteban J. Ansart F. Bonino J.-P. Turq V. Santagneli S.H. Santilli C.V. Pulcinelli S.H. (2012)** *Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol-gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior.* Mater. Res. Bull., **47** (11), 3170-3176.
- Carrapichano J.M. Gomes J.R. Silva R.F. (2002)** *Tribological behaviour of Si₃N₄-BN ceramic materials for dry sliding applications.* Wear, **253** (9-10), 1070-1076.
- Cartier M. Kapsa P. (2001)** *Usure des contacts mécaniques. Problématique et définitions.* Tech. Ing. Génie Mécanique, (BM5065), BM5065-1.
- Chang H.-Y. Cheng S.-Y. Sheu C.-I. (2008)** *Microwave sintering of ferroelectric PZT thick films.* Mater. Lett., **62** (21-22), 3620-3622.
- Chengbin J. Xiujian Z. Xina W. Haizheng T. Aiyun L. (2005)** *Marvelous prolongation of lifetime of alumina sol from aluminum sec-butoxide with the presence of ethylacetoacetate in aqueous medium.* Mater. Lett., **59** (28), 3742-3745.
- Cheng J. Agrawal D. Zhang Y. Roy R. (2002)** *Microwave sintering of transparent alumina.* Mater. Lett., **56** (4), 587-592.
- Cheng Y.-T. Cheng C.-M. (1998)** *Effects of « sinking in » and « piling up » on estimating the contact area under load in indentation.* Philos. Mag. Lett., **78** (2), 115-120.
- Chen Y.-C. Ai X. Huang C.-Z. Wang B.-Y. (2000)** *Preparation of α -alumina coated carbide tools by the sol-gel process.* Mater. Sci. Eng. A, **288** (1), 19-25.
- Chen Y. Liu W. (2002)** *Characterization and investigation of the tribological properties of sol-gel zirconia thin films.* J. Am. Ceram. Soc., **85** (9), 2367-2369.
- Chen Y. Zhou J. Liu W. (2001)** *Preparation and tribological properties of Sol-Gel TiO₂-ZrO₂ composite thin films.* Sci. CHINA Ser. Math. Phys. Astron., **44** (SUPP), 381-386.
- Chen Z. Wang X. Giuliani F. Atkinson A. (2015)** *Fracture Toughness of Porous Material of LSCF in Bulk and Film Forms.* J. Am. Ceram. Soc., **98** (7), 2183-2190.
- Chicot D. de Baets P. Staia M.H. Puchi-Cabrera E.S. Louis G. Perez Delgado Y. Vleugels J. (2013)** *Influence of tip defect and indenter shape on the mechanical properties determination by indentation of a TiB₂-60%B₄C ceramic composite.* Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **38**, 102-110.
- Chicot D. Roudet F. Zaoui A. Louis G. Lepingle V. (2010)** *Influence of visco-elasto-plastic properties of magnetite on the elastic modulus: Multicyclic indentation and theoretical studies.* Mater. Chem. Phys., **119** (1-2), 75-81.
- Chicot D. Tricoteaux A. (2010)** *Mechanical Properties of Ceramic by Indentation: Principle and Applications.* INTECH Open Access Publisher.
- Ching W.Y. Xu Y.-N. (1994)** *First-Principles Calculation of Electronic, Optical, and Structural Properties of α -Al₂O₃.* J. Am. Ceram. Soc., **77** (2), 404-411.
- Cho W.-S. Cho M.-W. Lee J.-H. Munir Z.A. (2006)** *Effects of h-BN additive on the microstructure and mechanical properties of AlN-based machinable ceramics.* Mater. Sci. Eng. A, **418** (1-2), 61-67.
- Chung D.D.L. (2003)** *Acid aluminum phosphate for the binding and coating of materials.* J. Mater. Sci., **38** (13), 2785-2791.
- Chung F.H. (1974)** *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures.* J. Appl. Crystallogr., **7** (6), 526-531.
- Clark D.E. Folz D.C. West J.K. (2000)** *Processing materials with microwave energy.* Mater. Sci. Eng. A, **287** (2), 153-158.
- Çomaklı O. Yetim T. Çelik A. (2014)** *The effect of calcination temperatures on wear properties of TiO₂ coated CP-Ti.* Surf. Coat. Technol., **246**, 34-39.
- Cordier A. Peigney A. De Grave E. Flahaut E. Laurent C. (2006)** *Synthesis of the metastable α -Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ solid solution from precursors prepared by combustion.* J. Eur. Ceram. Soc., **26** (15), 3099-3111.

- Cushing B.L. Kolesnichenko V.L. O'Connor C.J. (2004)** *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*. Chem. Rev., **104** (9), 3893-3946.
- Cyr M. (1999)** *Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires*. INSA de Toulouse.
- Das S. Mukhopadhyay A.K. Datta S. Das G.C. Basu D. (2008)** *Hard glass-ceramic coating by microwave processing*. J. Eur. Ceram. Soc., **28** (4), 729-738.
- de Keijser T.H. Langford J.I. Mittemeijer E.J. Vogels A.B.P. (1982)** *Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening*. J. Appl. Crystallogr., **15** (3), 308-314.
- Delobelle V. Croquesel J. Bouvard D. Chaix J.M. Carry C.P. (2015)** *Microwave sinter forging of alumina powder*. Ceram. Int., **41** (6), 7910-7915.
- Derjaguin B. Landau L. (1941)** *Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes*. Acta Phys Chim URSS, **14**, 633-662.
- Díaz-Parralejo A. Ortiz A.L. Rodríguez-Rojas F. Guiberteau F. (2010)** *Effect of N₂ sintering atmosphere on the hardness of sol-gel films of 3 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂*. Thin Solid Films, **518** (10), 2779-2782.
- Doerner M. f. Nix W. d. (1986)** *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*. J. Mater. Res., **1** (04), 601-609.
- Douy A. (2001)** *Polyacrylamide Gel: An Efficient Tool for Easy Synthesis of Multicomponent Oxide Precursors of Ceramics and Glasses*. Int. J. Inorg. Mater., **3** (7), 699-707.
- Dynys F. w. Halloran J.W. (1982)** *Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina*. J. Am. Ceram. Soc., **65** (9), 442-448.
- Ebelmen (1846)** *Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether*. Justus Liebigs Ann. Chem., **57** (3), 319-355.
- Eichler J. Lesniak C. (2008)** *Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications*. J. Eur. Ceram. Soc., Engineering Ceramics '07: From Engineering To Functionality The Advanced Research Workshop Engineering Ceramics 2007, **28** (5), 1105-1109.
- Fang Y. Cheng J. Agrawal D.K. (2004)** *Effect of powder reactivity on microwave sintering of alumina*. Mater. Lett., **58** (3-4), 498-501.
- Felder E. Ramond-Angélélis C. (2006)** *Mechanical analysis of indentation experiments with a conical indenter*. Philos. Mag., **86** (33-35), 5219-5230.
- Fietzke F. Goedicke K. Hempel W. (1996)** *The deposition of hard crystalline Al₂O₃ layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering*. Surf. Coat. Technol., **86-87, Part 2**, 657-663.
- Fischer-Cripps A.C. (2006)** *Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data*. Surf. Coat. Technol., **200** (14-15), 4153-4165.
- Fischer-Cripps A.C. Lawn B.R. (1996)** *Stress Analysis of Contact Deformation in Quasi-Plastic Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., **79** (10), 2609-2618.
- Fu Q. Cao C.-B. Zhu H.-S. (1999)** *Preparation of alumina films from a new sol-gel route*. Thin Solid Films, **348** (1), 99-102.
- Gavrilov K.L. Bennison S.J. Mikeska K.R. Chabala J.M. Levi-Setti R. (1999)** *Silica and Magnesia Dopant Distributions in Alumina by High-Resolution Scanning Secondary Ion Mass Spectrometry*. J. Am. Ceram. Soc., **82** (4), 1001-1008.
- Geffcken D.W. Berger D.E. (1943)** *Verfahren zur Aenderung des Reflexionsvermoegens optischer Glaeser*. Brevet NDE736411 (C).
- Giannakopoulos A.E. Suresh S. (1999)** *Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation*. Scr. Mater., **40** (10), 1191-1198.
- Gong J. Miao H. Zhao Z. Guan Z. (2001)** *Load-dependence of the measured hardness of Ti(C,N)-based cermets*. Mater. Sci. Eng. A, **303** (1-2), 179-186.

- Gong J. Wu J. Guan Z. (1999)** *Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics.* J. Eur. Ceram. Soc., **19** (15), 2625–2631.
- Gras R. (2008)** *Tribologie, Principes et solutions industrielles*, Dunod, ed, L'Usine nouvelle.
- Gravereau P. (2011)** *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres.*
- Guglielmi M. (1997)** *Sol-gel coatings on metals.* J. Sol-Gel Sci. Technol., **8** (1-3), 443–449.
- Gutiérrez-Alejandre A. González-Cruz M. Trombetta M. Busca G. Ramírez J. (1998)** *Characterization of alumina–titania mixed oxide supports: Part II: Al₂O₃-based supports.* Microporous Mesoporous Mater., **23** (5–6), 265–275.
- Gutiérrez G. Taga A. Johansson B. (2001)** *Theoretical structure determination of γ -Al₂O₃.* Phys. Rev. B, **65** (1), 012101.
- Halder N.C. Wagner C.N.J. (1966)** *Analysis of the Broadening of Powder Pattern Peaks Using Variance, Integral Breadth, and Fourier Coefficients of the Line Profile*, in: Mallett, G.R., Fay, M.J., Mueller, W.M. (Éd.), *Advances in X-Ray Analysis*. Springer US, p. 91–102.
- Haltner A.J. Oliver C.S. (1961)** *Frictional Properties of Some Solid Lubricant Films under High Load.* J. Chem. Eng. Data, **6** (1), 128–130.
- Hamd W. (2009)** *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO*, université de Limoges
- Hamilton G.M. (1983)** *Explicit Equations for the Stresses beneath a Sliding Spherical Contact.* Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci., **197** (1), 53–59.
- Haque K.E. (1999)** *Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review.* Int. J. Miner. Process., **57** (1), 1–24.
- Haridas M.M. Bellare J.R. (1999)** *Gellability zone for aluminium alkoxides.* Ceram. Int., **25** (7), 613–616.
- Haubner R. Herrmann M. Lux B. Petzow G. Weissenbacher R. Wilhelm M. Jansen M. (2003)** *Boron nitrides : properties, synthesis and applications.* Springer.
- Hawthorne H.M. Neville A. Troczynski T. Hu X. Thammachart M. Xie Y. Fu J. Yang Q. (2004)** *Characterization of chemically bonded composite sol–gel based alumina coatings on steel substrates.* Surf. Coat. Technol., **176** (2), 243–252.
- Hay J.C. Bolshakov A. Pharr G.M. (1999)** *A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data.* J. Mater. Res., **14** (06), 2296–2305.
- He L. Chen D. Shang S. (2004)** *Fabrication and wear properties of Al₂O₃-SiC ceramic coatings using aluminum phosphate as binder.* J. Mater. Sci., **39** (15), 4887–4892.
- He L.H. Swain M.V. (2007)** *Nanoindentation derived stress–strain properties of dental materials.* Dent. Mater., **23** (7), 814–821.
- Hench L.L. West J.K. (1990)** *The sol-gel process.* Chem. Rev., **90** (1), 33–72.
- Hernandez T. Bautista M.C. (2005)** *The role of the synthesis route to obtain densified TiO₂-doped alumina ceramics.* J. Eur. Ceram. Soc., **25** (5), 663–672.
- Hertz H (1896)** *On the contact of rigid elastic solids and on hardness.* Macmillan and co.
- Heuguet R. Marinel S. Thuault A. Badev A. (2013)** *Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina.* J. Am. Ceram. Soc., **96** (12), 3728–3736.
- Hoang V.V. (2006)** *Thermal hysteresis of a simulated Al₂O₃ system.* Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst., **48** (4), 495–500.
- Hochstetter G. Jimenez A. Loubet J.L. (1999)** *Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements.* J. Macromol. Sci. Part B, **38** (5-6), 681–692.
- Holinski R. Gänsheimer J. (1972)** *A study of the lubricating mechanism of molybdenum disulfide.* Wear, **19** (3), 329–342.
- Holleck H. (1986)** *Material selection for hard coatings.* J. Vac. Sci. Technol. A, **4** (6), 2661–2669.
- Holleck H. (1991)** *Designing advanced coatings for wear protection.* Surf. Eng., **7** (2), 137–144.

- Holleck H. Schier V. (1995) *Multilayer PVD coatings for wear protection*. Surf. Coat. Technol., **76–77**, Part 1, 328-336.
- Holleck H.W. (1990) *Advanced concepts of PVD hard coatings*. Vacuum, **41** (7–9), 2220-2222.
- Holmberg K. Matthews A. (2009) *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier.
- H. SCHROEDER (1962) *Properties and Applications of Oxide Layers Deposited on Glass from Organic Solutions*. Opt. Acta Int. J. Opt., **9** (3), 249-254.
- Hsu S.M. Shen M. (2004) *Wear prediction of ceramics*. Wear, Special issue on Wear Modelling, **256** (9–10), 867-878.
- Hübert T. Hattermann H. Griepentrog M. (2009) *Sol-gel-derived nanocomposite coatings filled with inorganic fullerene-like WS₂*. J. Sol-Gel Sci. Technol., **51** (3), 295-300.
- Hübert T. Schwarz J. Oertel B. (2006a) *Sol-gel alumina coatings on stainless steel for wear protection*. J. Sol-Gel Sci. Technol., **38** (2), 179-184.
- Hübert T. Svoboda S. Oertel B. (2006b) *Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process*. Surf. Coat. Technol., **201** (1-2), 487-491.
- Hung P.K. Vinh L.T. (2006) *Local microstructure of liquid and amorphous Al₂O₃*. J. Non-Cryst. Solids, **352** (52–54), 5531-5540.
- Jagota S. Raj R. (1992) *Model for the crystallization and sintering of unseeded and seeded boehmite gels*. J. Mater. Sci., **27** (8), 2251-2257.
- Jahanmir S. (2005) *Wear of Ceramics*, in: Stachowiak, G.W. (Éd.), *Wear – Materials, Mechanisms and Practice*. John Wiley & Sons Ltd, p. 167-189.
- Jean Ayel (1997) *Lubrifiants : Consitution*. techniques de l'ingénieurs, (BM5341).
- Jhonson K.L (1985) *Contact Mechanics*. Cambridge University Press.
- Jiang T. Jin Z. Yang J. Qiao G. (2009a) *Investigation on the preparation and machinability of the B₄C/BN nanocomposites by hot-pressing process*. J. Mater. Process. Technol., **209** (1), 561-571.
- Ji G. Shi Z. Zhang W. Zhao G. (2014) *Tribological properties of titania nanofilms coated on glass surface by the sol-gel method*. Ceram. Int., **40** (3), 4655-4662.
- Jing C. Zhao X. Zhang Y. (2007a) *Sol-gel fabrication of compact, crack-free alumina film*. Mater. Res. Bull., **42** (4), 600-608.
- Jin H. Wang W. Gao J. Qiao G. Jin Z. (2006) *Study of machinable AlN/BN ceramic composites*. Mater. Lett., **60** (2), 190-193.
- Jin X. Fu N. Ding H. Zhao N. Sang J. Li X. Abbas S. Xu X. Meng F. Li J. Fan Y. Tang C. (2015) *Effects of h-BN on the thermal and mechanical properties of PBT/PC/ABS blend based composites*. RSC Adv., **5** (72), 58171-58175.
- Kadolkar P.B. Watkins T.R. De Hosson J.T.M. Kooi B.J. Dahotre N.B. (2007) *State of residual stress in laser-deposited ceramic composite coatings on aluminum alloys*. Acta Mater., **55** (4), 1203-1214.
- Kákoš J. Bača L. Veis P. Pach L. (2001) *Photoluminescence Spectra and Crystallization of θ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ from AlOOH-Fe(NO₃)₃ Gels*. J. Sol-Gel Sci. Technol., **21** (3), 167-172.
- Kato K. (1990) *Tribology of ceramics*. Wear, **136** (1), 117-133.
- Kato K. (2002) *Classification of wear mechanisms/models*. Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol., **216** (6), 349-355.
- Kermel C. (2003) *Fabrication et caractérisation de micro- et nano-composites alumine-carbure de silicium pour des applications abrasives*. Valenciennes.
- Khaleel A. Nawaz M. Al-Hadrami S. Greish Y. Saeed T. (2013) *The effect of metal ion dopants (V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ce³⁺) and their concentration on the morphology and the texture of doped γ -alumina*. Microporous Mesoporous Mater., **168**, 7-14.
- Khanna A. Bhat D.G. (2006) *Nanocrystalline gamma alumina coatings by inverted cylindrical magnetron sputtering*. Surf. Coat. Technol., **201** (1–2), 168-173.

- Kingery W.D. (1950)** *Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories: I, Literature Review*. J. Am. Ceram. Soc., **33** (8), 239-241.
- Korsunsky A.M. McGurk M.R. Bull S.J. Page T.F. (1998)** *On the hardness of coated systems*. Surf. Coat. Technol., **99** (1-2), 171-183.
- Kovalčíková A. Balko J. Balázi C. Hvizdoš P. Dusza J. (2014)** *Influence of hBN content on mechanical and tribological properties of Si₃N₄/BN ceramic composites*. J. Eur. Ceram. Soc., Fractography of Advanced Ceramics IV, **34** (14), 3319-3328.
- Kumagai M. Messing G.L. (1985)** *Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding*. J. Am. Ceram. Soc., **68** (9), 500-505.
- Kumar P. Tiwari A.N. Bhargava P. (2013)** *Effect of Process Parameters and Binder Concentration on Mechanical Properties of Phosphate Bonded Alumina*. Trans. Indian Ceram. Soc., **72** (2), 130-135.
- Kurajica S. Mali G. Gazivoda T. Sipusic J. Mandic V. (2009)** *A spectroscopic study of calcium aluminate gels obtained from aluminium sec-butoxide chelated with ethyl acetoacetate in various ratios*. J. Sol-Gel Sci. Technol., **50** (1), 58-68.
- Kusunose T. Kim Y.-H. Sekino T. Matsumoto T. Tanaka N. Nakayama T. Niihara K. (2005)** *Fabrication of Al₂O₃/BN Nanocomposites by Chemical Processing and Their Mechanical Properties*. J. Mater. Res., **20** (01), 183-190.
- Kusunose T. Sekino T. Choa Y.H. Niihara K. (2002)** *Fabrication and Microstructure of Silicon Nitride/Boron Nitride Nanocomposites*. J. Am. Ceram. Soc., **85** (11), 2678-2688.
- Lartigue-Korinek S. Carry C. Priester L. (2002)** *Multiscale aspects of the influence of yttrium on microstructure, sintering and creep of alumina*. J. Eur. Ceram. Soc., **22** (9-10), 1525-1541.
- Lartigue-Korinek S. Legros C. Carry C. Herbst F. (2006)** *Titanium effect on phase transformation and sintering behavior of transition alumina*. J. Eur. Ceram. Soc., **26** (12), 2219-2230.
- Latella B.A. OConnor B.H. Pature N.P. Lawn B.R. (1997)** *Hertzian Contact Damage in Porous Alumina Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., **80** (4), 1027-1031.
- Lawn B.R. (1998)** *Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz*. J. Am. Ceram. Soc., **81** (8), 1977-1994.
- Lawn B.R. Swain M.V. (1975)** *Microfracture beneath point indentations in brittle solids*. J. Mater. Sci., **10** (1), 113-122.
- Lee S.K. Lee S.B. Park S.Y. Yi Y.S. Ahn C.W. (2009)** *Structure of Amorphous Aluminum Oxide*. Phys. Rev. Lett., **103** (9), 095501.
- Legros C. Carry C. Bowen P. Hofmann H. (1999)** *Sintering of a transition alumina: effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle*. J. Eur. Ceram. Soc., **19** (11), 1967-1978.
- Legros C. Carry C. Lartigue-Korinek S. Bowen P. (2005a)** *Phase Transformation and Densification of Nanostructured Alumina. Effect of Seeding and Doping*. Defect Diffus. Forum, **237-240**, 665-670.
- Legros C. Herbst F. Carry C. (2000)** *Influence of Magnesia on Sintering of Transition Alumina*, in: Müller, G. (Éd.), *Ceramics – Processing, Reliability, Tribology and Wear*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 23-28.
- Legros C. Herbst F. Carry C. Bowen P. (2002a)** *Sintering of nanostructured alumina: influence of various parameters*. Rev. Métallurgie - Cah. Dinformations Tech., **99**, 1425-1429.
- León O.A. Staia M.H. Hintermann H.E. (1998)** *Deposition of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings*. Surf. Coat. Technol., **108-109**, 461-465.
- León O.A. Staia M.H. Hintermann H.E. (1999)** *Influence of the heat treatment on the tribological behavior of a Ni-P-BN(h) autocatalytic composite coating*. Surf. Coat. Technol., **120-121**, 641-645.
- León O.A. Staia M.H. Hintermann H.E. (2005)** *Wear mechanism of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings*. Surf. Coat. Technol., ICMCTF 2005 Proceedings of the 32nd

- International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, **200** (5–6), 1825–1829.
- Lesage J. Staia M.H. Chicot D. Godoy C. De Miranda P.E.V. (2000)** *Effect of thermal treatments on adhesive properties of a NiCr thermal sprayed coating*. Thin Solid Films, **377-378**, 681–686.
- Levin I. Brandon D. (1998)** *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences*. J. Am. Ceram. Soc., **81** (8), 1995–2012.
- Leyland A. A. Matthews (2000)** *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*. Wear, **246**, 1–11.
- Liang F. Xue Z. Zhao L. Zhang H. Zhang S. (2015)** *Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of Alumina/Hexagonal Boron Nitride Composite Refractories*. Metall. Mater. Trans. A, **46** (9), 4335–4341.
- Li G.-X. Liu Y. Wang B. Song X.-M. Li E. Yan H. (2008)** *Preparation of transparent BN films with superhydrophobic surface*. Appl. Surf. Sci., **254** (17), 5299–5303.
- Li H. Bradt R.C. (1993)** *The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals*. J. Mater. Sci., **28** (4), 917–926.
- Li H. Bradt R.C. (1996)** *The effect of indentation-induced cracking on the apparent microhardness*. J. Mater. Sci., **31** (4), 1065–1070.
- Lin L.-Y. Kim D.-E. (2009)** *Effect of annealing temperature on the tribological behavior of ZnO films prepared by sol-gel method*. Thin Solid Films, **517** (5), 1690–1700.
- Lipp A. Schwetz K.A. Hunold K. (1989)** *Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications*. J. Eur. Ceram. Soc., **5** (1), 3–9.
- Liu C. Chen L. Zhou J. Zhou H. Chen J. (2014)** *Tribological properties of adaptive phosphate composite coatings with addition of silver and molybdenum disulfide*. Appl. Surf. Sci., **300**, 111–116.
- Liu W. Chen Y. Kou G.-T. Xu T. Sun D.. (2003)** *Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au–TiO₂ composite thin films prepared by a sol-gel process*. Wear, **254** (10), 994–1000.
- Liu Y. Min F. Zhu J. Zhang M. (2012)** *Effect of nanometer Al₂O₃ powder on microstructure and properties of alumina ceramics by microwave sintering*. Mater. Sci. Eng. A, **546**, 328–331.
- Livage J. (1998)** *Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions*. Catal. Today, **41** (1), 3–19.
- Livage J. Babonneau F. Sanchez C. (1994)** *Sol-Gel Chemistry for Optical Materials*, in: Klein, L.C. (Éd.), Sol-Gel Optics, The Springer International Series in Engineering and Computer Science. Springer US, p. 39–58.
- Livage J. Henry M. Sanchez C. (1988a)** *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*. Prog. Solid State Chem., **18** (4), 259–341.
- Livage J. Sanchez C. (1992)** *Sol-gel chemistry*. J. Non-Cryst. Solids, **145**, 11–19.
- Li Y. Yu H. Shi Z. Jin H. Qiao G. Jin Z. (2015)** *Synthesis of β -SiAlON/h-BN nanocomposite by a precursor infiltration and pyrolysis (PIP) route*. Mater. Lett., **139**, 303–306.
- Lizárraga R. Holmström E. Parker S.C. Arrouvel C. (2011)** *Structural characterization of amorphous alumina and its polymorphs from first-principles XPS and NMR calculations*. Phys. Rev. B, **83** (9), 094201.
- López A.J. Rico A. Rodríguez J. Rams J. (2010)** *Tough ceramic coatings: Carbon nanotube reinforced silica sol-gel*. Appl. Surf. Sci., **256** (21), 6375–6384.
- López A.J. Ureña A. Rams J. (2011)** *Wear resistant coatings: Silica sol-gel reinforced with carbon nanotubes*. Thin Solid Films, **519** (22), 7904–7910.
- Lu L.U. Xiao H.L. (2012)** *Effect of densification distribution on the Young's modulus of porous coatings after nano-indentation*. Acta Metall. Sin. Engl. Lett., **25** (5), 383–390.

- Mahathanabodee S. Palathai T. Raadnui S. Tongsri R. Sombatsompop N. (2013)** *Effects of hexagonal boron nitride and sintering temperature on mechanical and tribological properties of SS316L/h-BN composites*. Mater. Des., **46**, 588-597.
- Maleki M. Reysat M. Restagno F. Quéré D. Clanet C. (2011)** *Landau–Levich menisci*. J. Colloid Interface Sci., **354** (1), 359-363.
- Marinel S. (2006)** *Aspects fondamentaux et pratiques du frittage micro-ondes*. Congrès Matér.
- Marinescu I.D. Tönshoff H.K. Inasaki I. (2000)** *Handbook of ceramics grinding and polishing: properties, processes, technology, tools and typology*, Materials science and process technology series. Noyes Publications ; William Andrew Pub, Park Ridge, N.J. : Norwich, N.Y.
- Marsal A. Ansart F. Turq V. Bonino J.P. Sobrino J.M. Chen Y.M. Garcia J. (2013)** *Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol-gel route on stainless steel*. Surf. Coat. Technol., **237**, 234-240.
- McArdle J.L. Messing G.L. (1993a)** *Transformation, Microstructure Development, and Densification in α -Fe₂O₃-Seeded Boehmite-Derived Alumina*. J. Am. Ceram. Soc., **76** (1), 214-222.
- Mehner A. Datchary W. Bleil N. Zoch H.-W. Klopstein M.J. Lucca D.A. (2005)** *The influence of processing on crack formation, microstructure, density and hardness of sol-gel derived zirconia films*. J. Sol-Gel Sci. Technol., **36** (1), 25-32.
- Mehrotra R.C. (1988)** *Synthesis and reactions of metal alkoxides*. J. Non-Cryst. Solids, Glasses and Glass Ceramics from Gels, **100** (1-3), 1-15.
- Mendili Y.E. (2011)** *Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice* (phdthesis). Université du Maine.
- Menezes R.R. Souto P.M. Kiminami R.H.G.A. (2010)** *Microwave fast sintering of submicrometer alumina*. Mater. Res., **13** (3), 345-350.
- Meza J.M. (2007)** Using the ratio: maximum load over unload stiffness squared, P_m/S_u^2 , on the evaluation of machine stiffness and area function of blunt indenters on depth-sensing indentation equipment [WWW Document].
- Moorlag C. (2000)** *Chemically bonded composite SOL-Gel ceramics : a study of alumina-phosphate reaction products*.
- Moorlag C. Yang Q. Troczynski T. Bretherton J. Fyfe C. (2004a)** *Aluminum Phosphates Derived from Alumina and Alumina-Sol-Gel Systems*. J. Am. Ceram. Soc., **87** (11), 2064-2071.
- Mueller S. Llewellyn E.W. Mader H.M. (2010)** *The rheology of suspensions of solid particles*. Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci., **466** (2116), 1201-1228.
- Musil J. Blažek J. Zeman P. Prokšová Š. Šašek M. Čerstvý R. (2010)** *Thermal stability of alumina thin films containing γ -Al₂O₃ phase prepared by reactive magnetron sputtering*. Appl. Surf. Sci., **257** (3), 1058-1062.
- Nass R. Schmidt H. (1990)** *Synthesis of an alumina coating from chelated aluminium alkoxides*. J. Non-Cryst. Solids, Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, **121** (1-3), 329-333.
- Nemeth S. (2008)** *Modelling of the scratch resistance of particle filled sol-gel coatings on aluminium*. Thin Solid Films, Thin Films 2006, Singapore, **516** (16), 5355-5359.
- Ni W. Cheng Y.-T. Lukitsch M.J. Weiner A.M. Lev L.C. Grummon D.S. (2004)** *Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings*. Appl. Phys. Lett., **85** (18), 4028.
- Nix W.D. Gao H. (1998)** *Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity*. J. Mech. Phys. Solids, **46** (3), 411-425.
- N'jock M.Y. Chicot D. Ndjaka J.M. Lesage J. Decoopman X. Roudet F. Mejjas A. (2015)** *A criterion to identify sinking-in and piling-up in indentation of materials*. Int. J. Mech. Sci., **90**, 145-150.
- Nordahl C.S. Messing G.L. (1998)** *Thermal analysis of phase transformation kinetics in α -Al₂O₃ seeded boehmite and γ -Al₂O₃*. Thermochim. Acta, **318** (1-2), 187-199.

- Nordahl C.S. Messing G.L. (2002) *Sintering of α -Al₂O₃-seeded nanocrystalline γ -Al₂O₃ powders*. J. Eur. Ceram. Soc., **22** (4), 415-422.
- Oghbaei M. Mirzaee O. (2010) *Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications*. J. Alloys Compd., **494** (1–2), 175-189.
- Okada K. Hattori A. Taniguchi T. Nukui A. Das R.N. (2000) *Effect of Divalent Cation Additives on the γ -Al₂O₃-to- α -Al₂O₃ Phase Transition*. J. Am. Ceram. Soc., **83** (4), 928-932.
- Oliver W. c. Pharr G. m. (1992) *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J. Mater. Res., **7** (06), 1564–1583.
- Oliver W.C. Pharr G.M. (2004) *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. J. Mater. Res., **19** (01), 3–20.
- Özer N. Cronin J.P. Yao Y.-J. Tomsia A.P. (1999) *Optical properties of sol–gel deposited Al₂O₃ films*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **59** (4), 355–366.
- Pach L. Roy R. Komarneni S. (1990) *Nucleation of alpha alumina in boehmite gel*. J. Mater. Res., **5** (02), 278–285.
- Palacios E. Leret P. Mata M.J. de la Fernández J.F. Aza A.H.D. Rodríguez M.A. (2013) *Influence of the pH and ageing time on the acid aluminum phosphate synthesized by precipitation*. CrystEngComm, **15** (17), 3359-3365.
- Partlow D. (1981) *Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems*. J. Non Cryst. Solids, **46**, 153-161.
- Pauling L. Hendricks S.B. (1925) *The crystal structures of hematite and corundum*. J. Am. Chem. Soc., **47** (3), 781-790.
- Pawlak Z. Kaldonski T. Pai R. Bayraktar E. Oloyede A. (2009) *A comparative study on the tribological behaviour of hexagonal boron nitride (h-BN) as lubricating micro-particles—An additive in porous sliding bearings for a car clutch*. Wear, 17th International Conference on Wear of Materials, **267** (5–8), 1198-1202.
- Pechini Maggio P (s. d.) *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*.
- Phani A.R. Gammel F.J. Hack T. (2006) *RETRACTED: Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Al₂O₃–CeO₂ nanocomposites in silica matrix on Mg alloys by a sol–gel dip coating technique*. Surf. Coat. Technol., **201** (6), 3299-3306.
- Piwoński I. Soliwoda K. (2010) *The effect of ceramic nanoparticles on tribological properties of alumina sol–gel thin coatings*. Ceram. Int., **36** (1), 47-54.
- Podgornik B. Kosec T. Kocijan A. Donik Č. (2015) *Tribological behaviour and lubrication performance of hexagonal boron nitride (h-BN) as a replacement for graphite in aluminium forming*. Tribol. Int., **81**, 267-275.
- Polli A.D. Lange F.F. Levi C.G. Mayer J. (1996) *Crystallization Behavior and Microstructure Evolution of (Al,Fe)₂O₃ Synthesized from Liquid Precursors*. J. Am. Ceram. Soc., **79** (7), 1745-1755.
- Prouzet E. Fargeot D. Baumard J.F. (1990) *Sintering of boehmite-derived transition alumina seeded with corundum*. J. Mater. Sci. Lett., **9** (7), 779-781.
- Que W. Hu X. (2003) *Optical and mechanical properties of sol–gel silica–titania hard optical coatings derived from methyltrimethoxysilane and tetrapropylorthotitanate as precursors*. Opt. Mater., **22** (1), 31–37.
- Q. Yang (1999) *Composite sol-gel ceramics*. University of British Columbia.
- Ragan D.D. Mates T. Clarke D.R. (2003) *Effect of Yttrium and Erbium Ions on Epitaxial Phase Transformations in Alumina*. J. Am. Ceram. Soc., **86** (4), 541-45.
- Rahmani E. Ahmadpour A. Zebarjad M. (2012) *Tribological properties of multilayer nanostructure TiO₂ thin film doped by SiO₂*. J. Sol-Gel Sci. Technol., **63** (1), 65-71.
- Rahmoun K. Iost A. Keryvin V. Guillemot G. Sari N.E.C. (2009) *A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films*. Thin Solid Films, **518** (1), 213-221.

- Rahoui S. Turq V. Bonino J.-P. (2013) *Effect of thermal treatment on mechanical and tribological properties of hybrid coatings deposited by sol-gel route on stainless steel*. Surf. Coat. Technol., **235**, 15-23.
- Ralf Giskow Jorg Lind Erwin Schmidt (2004) *The Variety of Phosphates for Refractory and Technical Applications by the Example of Aluminium Phosphates*. CfiBer DKG 81.
- Rams J. Lopez A.J. Lopez M.D. Ureña A. (2007) *Wear resistance of multilayered sol-gel silica layers on aluminium matrix composites*. Surf. Coat. Technol., **202** (4-7), 1144-1148.
- Reichel F. Jeurgens L.P.H. Richter G. Mittemeijer E.J. (2008) *Amorphous versus crystalline state for ultrathin Al₂O₃ overgrowths on Al substrates*. J. Appl. Phys., **103** (9), 093515.
- R. Gras (2011) *Traitements et revêtements de surface à usage tribologique.pdf*. techniques de l'ingénieurs, (tri5100).
- Rhee Y.-W. Kim H.-W. Deng Y. Lawn B.R. (2001) *Brittle Fracture versus Quasi Plasticity in Ceramics: A Simple Predictive Index*. J. Am. Ceram. Soc., **84** (3), 561-565.
- R. L. Blake R. E. Hessevick, (1966) *Refinement of the hematite structure*. The Am. Mineral.
- Rossignol S. Kappenstein C. (2001) *Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina*. Int. J. Inorg. Mater., **3** (1), 51-58.
- Rowe G.W. (1960) *Some observations on the frictional behaviour of boron nitride and of graphite*. Wear, **3** (4), 274-285.
- Roy D.M. (1987) *New Strong Cement Materials: Chemically Bonded Ceramics*. Science, **235** (4789), 651-658.
- Ruhi G. Modi O.P. Singh I.B. Jha A.K. Yegneswaran A.H. (2006) *Wear and electrochemical characterization of sol-gel alumina coating on chemically pre-treated mild steel substrate*. Surf. Coat. Technol., **201** (3-4), 1866-1872.
- Rutkowski P. Piekarczyk W. Stobierski L. Górny G. (2014) *Anisotropy of elastic properties and thermal conductivity of Al₂O₃/h-BN composites*. J. Therm. Anal. Calorim., **115** (1), 461-466.
- Sallard S. (2004) *Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels*. École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan.
- Sanchez C. Livage J. Henry M. Babonneau F. (1988) *Chemical modification of alkoxide precursors*. J. Non-Cryst. Solids, **100** (1), 65-76.
- Santos P.S. Santos H.S. Toledo S.P. (2000) *Standard transition aluminas. Electron microscopy studies*. Mater. Res., **3** (4), 104-114.
- Sato T. (1972) *The thermal transformation of Gelatinous Aluminium Hydroxide*. Z. Für Anorg. Allg. Chem., **391** (2), 167-173.
- Savary E. (2011) *Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels*. Caen.
- Scharf T.W. Prasad S.V. (2012) *Solid lubricants: a review*. J. Mater. Sci., **48** (2), 511-531.
- Schwartz R.W. Assink R. a. Dimos D. Sinclair M. b. Boyle T. j. Buchheit C. d. (1994) *Effects of Acetylacetone Additions on PZT Thin Film Processing*, in: Symposium I2 – Ferroelectric Thin Films IV, MRS Online Proceedings Library Archive.
- Schwartz R.W. Voigt J.A. Boyle T.J. Christenson T.A. Buchheit C.D. (1995) *Control of Thin Film Processing Behavior Through Precursor Structural Modifications*, in: Jr, J.B.W. (Éd.), Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Inc., p. 1045-1056.
- Seiwert J. (2010) *Entraînements visqueux* (phdthesis). Ecole Polytechnique X.
- Sharma P.K. Varadan V.V. Varadan V.K. (2003) *A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size α -Al₂O₃ with high surface area*. J. Eur. Ceram. Soc., **23** (5), 659-666.
- Shek C.H. Lai J.K.L. Gu T.S. Lin G.M. (1997) *Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano-Al₂O₃ powders*. Nanostructured Mater., **8** (5), 605-610.

- Shi Z. Wang J. Qiao G. Jin Z. (2008)** *Effects of weak boundary phases (WBP) on the microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/h-BN machinable composites.* Mater. Sci. Eng. A, **492** (1–2), 29–34.
- Shuba R. Chen I.-W. (2006)** *Machinable α -SiAlON/BN Composites.* J. Am. Ceram. Soc., **89** (7), 2147–2153.
- Signes-Frehel M. Maes P. Haehnel C. (1996)** *Etude des phases d'un clinker par diffractométrie des rayons X : vers la quantification.* J. Phys. IV, **06** (C4), C4-135–C4-142.
- Simonton T.C. Roy R. Komarneni S. Breval E. (1986)** *Microstructure and mechanical properties of synthetic opal: A chemically bonded ceramic.* J. Mater. Res., **1** (05), 667–674.
- Skopp A. Woydt M. Habig K.-H. (1995)** *Tribological behavior of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22°C and 1000°C.* Wear, 10th International Conference on Wear of Materials, **181–183**, Part 2, 571–580.
- Sneddon I.N. (1965)** *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile.* Int. J. Eng. Sci., **3** (1), 47–57.
- Sohlberg K. Pantelides S.T. Pennycook S.J. (2001)** *Surface Reconstruction and the Difference in Surface Acidity between γ - and η -Alumina.* J. Am. Chem. Soc., **123** (1), 26–29.
- Soni K.K. Thompson A.M. Harmer M.P. Williams D.B. Chabala J.M. Levi-Setti R. (1995)** *Solute segregation to grain boundaries in MgO-doped alumina.* Appl. Phys. Lett., **66** (21), 2795
- Środoń J. Drits V.A. McCarty D.K. Hsieh J.C. Eberl D.D. (2001)** *Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations.* Clays Clay Miner., **49** (6), 514–528.
- Stachowiak G. Batchelor A.W. (2013)** *Engineering tribology (4th ed.).* Butterworth-Heinemann.
- Staub D. (2015)** *Etude du comportement mécanique à rupture des alumines de forte porosité : Application aux supports de catalyseurs d'hydrotraitement des résidus.* Lyon, INSA.
- Stokes A.R. Wilson A.J.C. (1944)** *A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines: generalization to non-cubic crystals.* Math. Proc. Camb. Philos. Soc., **40** (02), 197–198.
- Sudiana I.N. Ito R. Inagaki S. Kuwayama K. Sako K. Mitsudo S. (2013)** *Densification of Alumina Ceramics Sintered by Using Submillimeter Wave Gyrotron.* J. Infrared Millim. Terahertz Waves, **34** (10), 627–638.
- Suwa Y. Roy R. Komarneni S. (1986)** *Lowering the sintering temperature and enhancing densification by epitaxy in structurally diphasic Al₂O₃ and Al₂O₃,MgO xerogels.* Mater. Sci. Eng., **83** (1), 151–159.
- Swiatnicki W. Lartigue-Korinek S. Laval J.Y. (1995)** *Grain boundary structure and intergranular segregation in Al₂O₃.* Acta Metall. Mater., **43** (2), 795–805.
- Takadom Jamal (2007)** *Matériaux et surfaces en tribologie,* Lavoisier. ed, Hermes Sciences.
- Takadom J. Bennani H.H. Allouard M. (1997)** *Friction and wear characteristics of TiN, TiCN and diamond-like carbon films.* Surf. Coat. Technol., **88** (1–3), 232–238.
- Tartaj J. Messing G.L. (1997)** *Effect of the addition of α -Fe₂O₃ on the microstructural development of boehmite-derived alumina.* J. Mater. Sci. Lett., **16** (2), 168–170.
- T. Guéguen (2005)** *Phosphatation.* techniques de l'ingénieurs, (M1575).
- Thomas A. (1987)** *Microhardness measurement as a quality control technique for thin, hard coatings.* Surf. Eng., **3** (2), 117–122.
- Totemeier T.C. Wright J.K. (2006)** *Residual stress determination in thermally sprayed coatings—a comparison of curvature models and X-ray techniques.* Surf. Coat. Technol., **200** (12–13), 3955
- Touzin M. Béclin F. (2011)** *Fabrication and characterization of composite sol–gel coatings on porous ceramic substrate.* J. Eur. Ceram. Soc., **31** (9), 1661–1667.
- Troczynski T. Yang Q. (2005)** *Chemically Bonded Composite Sol–Gel Alumina Coatings.* J. Am. Ceram. Soc., **88** (9), 2420–2423.
- Troyon M. Huang L. (2006)** *Comparison of different analysis methods in nanoindentation and influence on the correction factor for contact area.* Surf. Coat. Technol., **201** (3–4), 1613–1619.

- Tsay C.-S. Lee C.-K. Chiang A.S.T. (1997)** *The fractal and percolation analysis of a polymeric Al₂O₃ gel*. Chem. Phys. Lett., **278** (1–3), 83–90.
- Tsuchida T. Ichikawa N. (1989)** *Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding*. React. Solids, **7** (3), 207–217.
- Tsui T.Y. Vlassak J. Nix W.D. (1999a)** *Indentation plastic displacement field: Part I. The case of soft films on hard substrates*. J. Mater. Res., **14** (06), 2196–2203.
- Tsukada T. Segawa H. Yasumori A. Okada K. (1999)** *Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina*. J. Mater. Chem., **9** (2), 549–553.
- Urretavizcaya G. Lopez J.P. (1992)** *Thermal transformation of sol-gel alumina into α -phase. Effect of α -Al₂O₃ seeding*. Mater. Res. Bull., **27** (3), 375–385.
- Valefi M. (2012)** *Wear and friction of self-lubricating CuO-TZP composites*. University of Twente [Host], Enschede.
- Vasconcelos D.C.L. Nunes E.H.M. Sabioni A.C.S. da Costa J.C.D. Vasconcelos W.L. (2012)** *Structural Characterization and Corrosion Behavior of Stainless Steel Coated With Sol-Gel Titania*. J. Mater. Eng. Perform., **21** (3), 411–417.
- Verwey W. Overbeek G. (1948)** *Theory of the stability of lyophobic colloids. The interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier.
- Viswanath D.S. (2007)** *Viscosity of liquids theory, estimation, experiment, and data*. Springer, Dordrecht.
- Wagh A.S. (2004)** *Chemically bonded phosphate ceramics twenty-first century materials with diverse applications*. Elsevier, Amsterdam; London.
- Wang D. Bierwagen G.P. (2009)** *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*. Prog. Org. Coat., **64** (4), 327–338.
- Wang J. Binner J. Pang Y. Vaidhyanathan B. (2008)** *Microwave-enhanced densification of sol-gel alumina films*. Thin Solid Films, **516** (18), 5996–6001.
- Wang Y. Hsu S.M. (1996)** *Wear and wear transition modeling of ceramics*. Wear, **195** (1–2), 35–46.
- WANG Z. ZENG R. (2010)** *Comparison in characterization of composite and sol-gel coating on AZ31 magnesium alloy*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **20**, Supplement 2, s665–s669.
- Warren B.E. Averbach B.L. (1950)** *The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns*. J. Appl. Phys., **21** (6), 595–599.
- Wei D. Meng Q. Jia D. (2006)** *Mechanical and tribological properties of hot-pressed h-BN/Si₃N₄ ceramic composites*. Ceram. Int., **32** (5), 549–554.
- Wenguang Z. Weimin L. Chengtao W. (2002)** *Tribological investigations of sol-gel ceramic films*. Sci. China Ser. B Chem., **45** (1), 84–90.
- Williamson G.K. Hall W.H. (1953)** *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*. Acta Metall., **1** (1), 22–31.
- Wilson S. Hawthorne H.M. Yang Q. Troczynski T. (2000)** *Sliding and abrasive wear of composite sol-gel alumina coated Al alloys*. Surf. Coat. Technol., **133–134**, 389–396.
- Wilson S. Hawthorne H.M. Yang Q. Troczynski T. (2001)** *Scale effects in abrasive wear of composite sol-gel alumina coated light alloys*. Wear, **251** (1), 1042–1050.
- Wolff C. Dupuis D. (1994)** *Mesure de la viscosité - Principes généraux*. Tech. Ing. Mes. Contrô, (R2350), R2350–1.
- Wolverton C. Hass K.C. (2000)** *Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas*. Phys. Rev. B, **63** (2), 024102.
- Xiao-feng Wei Ri-chu Wang Yan Feng Chao-qun Peng Xue-wei Zhu (2011)** *Effects of h-BN content on properties of Ni-Cr/h-BN composite*. J. Cent. South Univ. Technol., **18** (5)
- Xie Y. Hawthorne H.M. (2003)** *Measuring the adhesion of sol-gel derived coatings to a ductile substrate by an indentation-based method*. Surf. Coat. Technol., **172** (1), 42–50.
- Xie Z. Yang J. Huang X. Huang Y. (1999)** *Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss*. J. Eur. Ceram. Soc., **19** (3), 381–387.

- Xie Z. Yang J. Huang Y. (1998)** *Densification and grain growth of alumina by microwave processing.* Mater. Lett., **37** (4–5), 215–220.
- Xue L.A. Chen I. (1992)** *Influence of additives on the γ -to- α transformation of alumina.* J. Mater. Sci. Lett., **11** (8), 443–445.
- Xu Z.-H. Rowcliffe D. (2002)** *Method to determine the plastic properties of bulk materials by nanoindentation.* Philos. Mag. A, **82** (10), 1893–1901.
- Yadoji P. Peelamedu R. Agrawal D. Roy R. (2003)** *Microwave sintering of Ni–Zn ferrites: comparison with conventional sintering.* Mater. Sci. Eng. B, **98** (3), 269–278.
- Yang Q. Troczynski T. (1999)** *Dispersion of alumina and silicon carbide powders in alumina sol.* J. Am. Ceram. Soc., **82** (7), 1928–1930.
- Yang X. Pierre A.C. Uhlmann D.R. (1988)** *Glasses and Glass Ceramics from Gels TEM study of boehmite gels and their transformation to α -alumina.* J. Non-Cryst. Solids, **100** (1), 371–377.
- Yarbrough W.A. Roy R. (1987)** *Microstructural evolution in sintering of ALOOH gels.* J. Mater. Res., **2** (04), 494–515.
- Yi G. Yan F. (2006)** *Effect of hexagonal boron nitride and calcined petroleum coke on friction and wear behavior of phenolic resin-based friction composites.* Mater. Sci. Eng. A, **425** (1–2), 330–338.
- Yoldas B.E. (1973)** *Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion.* J. Appl. Chem. Biotechnol., **23** (11), 803–809.
- Yoldas B.E. (1982a)** *Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations.* J. Am. Ceram. Soc., **65** (8), 387–393.
- Yoldas B.E. (1986a)** *Zirconium oxides formed by hydrolytic condensation of alkoxides and parameters that affect their morphology.* J. Mater. Sci., **21** (3), 1080–1086.
- Yoldas B.E. (1986b)** *Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters.* J. Mater. Sci., **21** (3), 1087–1092.
- Yuan S. (2013)** *Elaboration de revêtements de nitrure (h -BN et Si_3N_4) par pyrolyse de polymère précéramique : caractérisations chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques.* Ecully, Ecole centrale de Lyon.
- Zhang W. Liu W. Wang C. (2002)** *Characterization and tribological investigation of sol-gel Al_2O_3 and doped Al_2O_3 films.* J. Eur. Ceram. Soc., **22** (16), 2869–2876.
- Zhang W. Liu W. Wang C. (2003)** *Effects of solvents on the tribological behaviour of sol-gel Al_2O_3 films.* Ceram. Int., **29** (4), 427–434.
- Zhang W. Wang C. Liu W. (2006)** *Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V.* Wear, **260** (4–5), 379–386.
- Zhang X. Chen J. Li X. Zhang J. Wan D. Zhou Y. (2015)** *Microstructure and mechanical properties of h -BN/ Y_2SiO_5 composites.* Ceram. Int., **41** (1, Part B), 1279–1283.
- Zhang Z. Shi Z. Fan R. Yao D. Zhang D. Li J. (2011)** *Preparation and Characterization of α -(Fe, Al) $_2O_3$ Solid Solutions by Sol-Gel Method.* J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., **22** (1), 86–89.
- Zhang Z. Teng L. Li W. (2007)** *Mechanical properties and microstructures of hot-pressed MgAlON–BN composites.* J. Eur. Ceram. Soc., **27** (1), 319–326.
- Zhi C. Bando Y. Tang C. Kuwahara H. Golberg D. (2009)** *Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties.* Adv. Mater., **21** (28), 2889–2893.
- Zishan C. Hejun L. Qiangang F. Xinfa Q. (2012)** *Tribological behaviors of SiC/ h -BN composite coating at elevated temperatures.* Tribol. Int., **56**, 58–65.
- Zuo F. Badev A. Saunier S. Goeriot D. Heuguet R. Marinel S. (2014)** *Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of α -alumina and zinc oxide.* J. Eur. Ceram. Soc., **34** (12), 3103–3110.
- Zuo F. Carry C. Saunier S. Marinel S. Goeriot D. (2013)** *Comparison of the Microwave and Conventional Sintering of Alumina: Effect of MgO Doping and Particle Size.* J. Am. Ceram. Soc., **96** (6), 1732–1737.

Zurlini P. Lorenzi A. Alfieri I. Gnappi G. Montenero A. Senin N. Groppetti R. Fabbri P.
(2009) *Titanium and zirconium hard coatings on glass substrates prepared by the sol-gel method.* Thin
Solid Films, **517** (20), 5881-5887.

Liste des abréviations, sigles et acronymes

ASB	Tri-sec-butoxyde d'aluminium
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
B.E.T.	Brunaver Emmett Teller
BN	Nitruure de Bore
CB-CSG	Chemically Bonded Composite Sol-Gel
CBC	Chemically Bonded Ceramics
CBPC	Chemically Bonded Phosphate Ceramic
CSG	Composites Sol-Gel
Cv	Conventionnel
CVD	Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
DLVO	Derjaguin-Landau, Vervy-Overbeek
DRX	Diffraction des Rayons X
DSI	Depth Sensing Indentation
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
GPTMS	GlycidoxyPropylTriMethoxySilane (=GLYMO ou GTMS)
H.R.	Humidité Relative
ICDD	International Center for Diffraction Data
ISE	Indentation Size Effect
IR	Rayonnement Infrarouge
LLD	Landau Levich Derjaguin
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MO	Micro-Ondes
MPSR	Modified PSR
MTES	MethylTriEthoxySilane
MTMS	MethylTriMethoxySilane
NTC	NanoTube de Carbone
OH-MWCNT	Multi Walled Carbon NanoTubes – OH functionalized
PDF	Powder Diffraction File
PEG	PolyEthylèneGlycol
PSR	Proportional Specimen Resistance
PVD	Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur)
PZT	Titano-Zirconate de Plomb
RIR	Ratios d'Intensité de Référence
RISE	Reverse Indentation Size Effect
SCL	Strong Complexing Ligands
Sol-Gel	Solution Gélification
TEOS	TetraEthylOrthoSilicate
THF	TetraHydroFuranne
TPOT	TetraisoPropylOrthoTitanate
VTMS	VinylTriMethoxySilane
WPPD	Whole Powder Pattern Decomposition

Symboles Latin

(A,B, C)	Constante	$h_{\text{corr}(C_f)}$	Profondeur d'indentation corrigée de « C_f »
(A ₀ , A ₁ , A ₂)	Constantes d'affinage	$h_{\text{corr}(C_f,b)}$	Profondeur d'indentation corrigée de « h_b » et « C_f »
(B ₀ , B ₁ , B ₂)	Constantes d'affinage	h_m	Profondeur maximale d'indentation
(LP) _(i,j,h,k,l)	Facteur de Lorentz(L)-Polarisation(P)	HM _{dyn moyen}	Dureté dynamique moyenne
\vec{E}	Champ électrique	HM _{dyn}	Dureté dynamique de Type Martens
\dot{V}_E	Vitesse d'évaporation	h_r	Profondeur d'indentation résiduelle
[X(M)]	Concentration molaire en précurseur	$I_{(i,j,h,k,l)}$	Intensité de la raie (hkl) du composé i dans le mélange
$ F_{(i,h,k,l)} $	Module du facteur de structure	$I_{0(i,j,h,k,l)}$	Intensité de la raie (hkl) du composé i pur
A	Rayon de l'aire de contact circulaire	J_{surface}	Flux de liquide jusqu'à la surface
A _c	Aire de contact définie à partir de h_c	K	Consistance du fluide
a _c	Taille du défaut	K _e	Constante liée aux conditions de travail
A _f	Aire de section transversale de matériau déplacée par déformation plastique	K _{i,j,h,k,l}	Coefficient qui dépend de la nature de la phase considérée
A _r	Aire réelle de contact	K _{IC}	Ténacité
Ca	Nombre capillaire	K _V	Coefficient d'Archard
C _f	Complaisance de l'appareillage	K _W	Taux d'usure
C _i	Fraction volumique de la phase i	l	Distance de frottement
C _p	Chaleur spécifique	\mathcal{L}	Fonction de Lorentz
D	Perméabilité du réseau	L	Taille apparente des cristallites pour la famille de plans hkl
d	Taille de l'empreinte Vickers	L _(T)	Longueur de l'échantillon à la température T
d _{hkl}	Distance inter-réticulaire en position Bragg	L ₀	Longueur initiale de l'échantillon
D _p	Profondeur de pénétration du champ	l _c	Longueur capillaire
e	Épaisseur déposée	L _f	Longueur finale de l'échantillon
E	Module d'Young	$m(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ matrice})$	Masse d'alumine matricielle théorique dans le sol-gel
E ₁	Module d'Young de la bille de l'indenteur	M(Al ₂ O ₃)	Masse molaire de l'alumine
E ₂	Module d'Young du matériau	$m_{(ihkl)}$	Facteur de multiplicité correspondant au nombre de familles de plans équivalentes
e _L	Épaisseur du réseau que le liquide doit traverser	m_i	Masse de la phase i dans l'échantillon
E _r	Module d'Young réduit	M _i	Masse molaire du réactif introduit
f	Fréquence des micro-ondes	m_{imm}	Masse de l'échantillon immergé
F _{adhésion}	Force d'adhésion	m_{isop}	Masse d'isopropanol
F _{déformation}	Force nécessaire au déplacement par déformation	m_m	Masse totale de l'échantillon
F _N	Force normale	mp_i	Masse de poudre « i » introduit dans le sol
F _{N(max)}	Force normale maximale	m_s	Masse de l'échantillon sec
F _T	Force tangentielle	n	Constante d'affinement
FWHM _{hkl}	Full Width at Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)	N	Ordre de diffraction
g	Accélération de la pesanteur	n_{AcAcH}	Nombre de moles d'acétylacétone
\mathcal{G}	Fonction de Gauss	n_{ASB}	Nombre de moles d'ASB
H	Dureté	$n_{c,\text{ech}}$	Nombre de moles d'Hélium dans la cellule échantillon
h	Profondeur d'indentation	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	Nombre de moles d'eau
H ₀	Dureté absolue	n_i	Nombre de moles du réactif introduit
h _b	Terme correctif du défaut de pointe		
h _c	Profondeur de contact réelle indenteur/matériau		
$h_{\text{corr}(b)}$	Profondeur d'indentation corrigée de « h_b »		

Glossaire : Symboles

p	Coefficient de partage Lorentzienne-Gaussienne	T	Température
\mathcal{P}	Puissance moyenne dissipée par le matériau	T_{amb}	Température ambiante
P_0	Pression maximale au centre du cercle de contact	T_f	Température de fusion
P_1	Pression injectée	$TS_{(i,hkl)}$	Facteur correctif de microabsorption de rugosité de surface
P_{atm}	Pression atmosphérique	U_0	Vitesse de retrait
P_c	Pression capillaire	V_t	Vitesse de glissement
P_m	Pression moyenne sur l'aire de contact	$V_{c,éch}$	Volume de la cellule échantillon
$Pr_{(i,hkl)}$	Terme correctif d'orientations préférentielles	$V_{échantillon}$	Volume de l'échantillon
P_V	Pression de vapeur	V_{exp}	Volume de la cellule d'expansion
q	Nombre de courbes d'indentation considérées	V_i	Volume du réactif introduit
R	Taux de complexant	V_{iM}	Volume partiel occupé par la phase i dans l'échantillon
R_0	Rayon de la bille	V_{isop}	Volume d'isopropanol
R_{asp}	Rayon de courbure de l'aspérité	V_p	Volume de poudre dans la suspension
R_c	Coefficient de corrélation	V_{sol}	Volume de sol dans la suspension
Re	Nombre de Reynolds	W	Taux d'hydrolyse
R_m	Constante des gaz parfait	X	Fraction volumique de poudre dans le matériau final
R_p	Rayon du pore	X_i	Fraction massique de la phase i dans l'échantillon
R_s	Rayon du sillon d'usure	Y	Contrainte d'écoulement du matériau
S	Rigidité de contact	$Z\%vol$	Taux de renfort en h-BN
$S_{c,m}$	Critère de sévérité de type mécanique	ΔT	Différence de température
$S_{c,t}$	Critère de sévérité de type thermique	ΔT_s	Ecart critique de température (=résistance aux chocs thermiques)
S_{moy}	Surface moyenne	ΔV	Volume usé

Symboles Grec

$\dot{\gamma}$	Gradient de vitesse de cisaillement	Q_m	Masse volumique du mélange de phase
$\tan(\delta)$	Angle de perte	Q_{pi}	Masse volumique de la poudre i introduite dans le sol
α	Coefficient de dilatation	σ	Conductivité électrique
β	Facteur correctif de la non symétrie parfaite de l'indenteur Vickers	σ_D	Contrainte critique de fracturation
β_G	Partie Gaussienne de la largeur intégrale	σ_{max}	Contrainte maximale
$\beta_{instrumentale}$	Largeur intégrale due à l'instrumentation	σ_{th}	Contrainte d'origine thermique
β_L	Partie lorentzienne de la largeur intégrale	σ_{XX}	Contrainte mécanique
$\beta_{observée}$	Largeur intégrale observée	τ	Contrainte de cisaillement
β_{vraie}	Largeur intégrale réelle de l'échantillon	τ_0	Contrainte de cisaillement seuil / Contrainte critique de cisaillement
γ_{LV}	Tension de surface liquide-vapeur	$\tau_{i,m}$	Facteur (correctif) de contraste de Brindley pour la phase i dans le mélange m
γ_{th}	Rapport de partition de chaleur	τ_{max}	Contrainte de cisaillement maximale
δ	Enfoncement de la bille	ϕ	Facteur de forme
ϵ	Taux de microdistorsion du réseau de la famille de plan (hkl)	ψ	Demi-angle équivalent
ϵ'	Puissance dissipée par conduction (pertes par effet Joule)		
ϵ''	Puissance dissipée par polarisation (pertes diélectriques)		
ϵ'_r	Constante diélectrique relative		
ϵ_0	Permittivité du vide		
ϵ_r	Constante diélectrique		
η	Viscosité dynamique		
$\eta(T)$	Viscosité dynamique à la température T		
θ	Angle de Bragg		
θ_{LS}	Angle de contact liquide/solide (mouillabilité)		
λ_0	Longueur d'onde du faisceau incident		
λ_{ind}	Facteur correctif de la géométrie de l'indenteur		
λ_{th}	Conductivité thermique		
μ	Coefficient de frottement		
μ_{im}^*	Coefficient d'absorption massique du composé i		
μ_m	Coefficient d'absorption linéaire du mélange		
μ_m^*	Coefficient d'absorption massique du mélange		
ν	Coefficient de Poisson		
ν_1	Coefficient de Poisson bille/ indenteur		
ν_2	Coefficient de Poisson du matériau		
$Q_{(Al_2O_3 \text{ matrice})}$	Masse volumique de la matrice sol-gel obtenue après traitement thermique		
$Q(T)$	Masse volumique de l'échantillon à la température T		
Q_f	Masse volumique du matériau fritté		
Q_i	Masse volumique de la phase i		
Q_i	Masse volumique du réactif introduit		
Q_{isop}	Masse volumique de l'isopropanol		

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements sol-gel composites « CSG » sur acier inoxydable austénitique AISI 304. L'objectif de la thèse était de mettre au point le procédé d'élaboration et d'étudier les propriétés mécaniques et le comportement tribologique des revêtements.

La première partie expérimentale présente l'optimisation des conditions de synthèse d'un sol d'alumine stable et l'influence du traitement thermique du gel sur les propriétés physico-chimiques et thermostructurales. Les paramètres étudiés sont :

La stabilité chimique du sol et les conditions de traitement thermique (température et temps). Différentes techniques de caractérisations ont été utilisées pour l'optimisation des paramètres d'élaboration (rhéométrie, ATD/ATG, dilatométrie, DRX, MET, pycnométrie hélium). Un dopage au nitrate de fer a permis d'améliorer les conditions de frittage de l'alumine sol-gel grâce à la formation d'une solution solide $(Al,Fe)_2O_3$. Cela reste cependant insuffisant pour une application du revêtement sur le substrat acier.

La seconde partie concerne l'élaboration et la caractérisation mécanique de revêtements sol-gel composites « CSG » chargés de particules d' α - Al_2O_3 et de h-BN. Ce procédé a permis d'obtenir par dip-coating des dépôts monocouches de 8,5 micromètres environ avec des taux de charge de 90% volumique. Cependant, un tel taux de charge provoque la création d'une porosité importante.

Les couches CSG traitées thermiquement à 750°C ont par la suite été caractérisées mécaniquement par indentation instrumentée. Les résultats obtenus ont montré une trop faible dureté des couches pour pouvoir améliorer la résistance à l'usure.

La dernière partie de la thèse concerne le renforcement des revêtements CSG après traitement à l'acide phosphorique et traitement thermique à 400°C. La formation de liaisons phosphates entre les grains d'alumine renforce l'architecture du composite qui est noté CB-CSG « Chemically Bonded Composite Sol-Gel ». Des essais d'indentation instrumentée montrent, pour des revêtements CB-CSG chargés d'alumine, une amélioration de la dureté par rapport au substrat en acier. Des essais de frottements secs en configuration bille sur plan montrent une augmentation de la résistance aux frottements secs d'un facteur 5 et une diminution du coefficient de frottement par rapport au substrat.

L'influence du nitrure de bore hexagonal dans les couches CB-CSG en plus de l'alumine a été étudiée en particulier en ce qui concerne les propriétés mécaniques et tribologiques.

Mots clés : revêtement, composite, sol-gel, alumine, lubrifiant solide, indentation, tribologie

Abstract

This thesis focuses on the elaboration and the characterization of composite sol-gel coatings "CSG" on austenitic stainless steel AISI 304. The aim of the thesis is to develop the process and to study the mechanical properties and tribological behavior of the coatings.

The first experimental part presents the optimization of the synthesis conditions of a stable alumina sol and the influence of the thermal treatment of the gel on the physico-chemical and thermostructural properties. The studied parameters are:

The chemical stability of the sol and the thermal treatment conditions (temperature and time). Various characterization techniques are used in order to optimize the elaboration parameters (rheometry, DTA / TGA, dilatometry, XRD, TEM, helium pycnometry). A Doping with iron nitrate has improved the sintering conditions of the sol-gel alumina through the formation of a solid solution $(Al,Fe)_2O_3$. However, this remains insufficient for an application of the coating on the steel substrate.

The second part concerns the elaboration and the mechanical characterization of composite sol-gel coatings "CSG" filled with particles of α - Al_2O_3 and h-BN. This process enables the deposition by dip coating of monolayer coatings of 8.5 micrometers thickness with fill rate of 90% by volume. However, such filler content produces a high porosity.

The CSG layers thermally treated at 750°C have been mechanically characterized by instrumented indentation. The results shown to low hardnesses in order to improve the wear resistance.

The last part of the work presents the strengthening of CSG coatings with a treatment with phosphoric acid followed by a thermal treatment at 400°C. The formation of phosphate bonds between the alumina grains enhances the architecture of the composite which is denoted CB-CSG "Chemically Bonded Composite Sol-Gel". Instrumented indentation tests show, for CB-CSG coatings filled with alumina, an improvement of hardness compared to the steel substrate. Dry friction tests, with ball on disc configuration, show an increase of resistance to dry friction by a factor of 5 and a decrease of the coefficient of friction relatively to the substrate.

The influence of the hexagonal boron nitride and of the alumina in the CB-CSG layers on the mechanical and the tribological properties are particularly studied.

Keywords: coating, composite, sol-gel, alumina, solid lubricant, indentation, tribology