



HAL
open science

Nouveaux revêtements nanocomposites chargés en espèces carbonées pour applications tribologiques

Karim Hentour

► **To cite this version:**

Karim Hentour. Nouveaux revêtements nanocomposites chargés en espèces carbonées pour applications tribologiques. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30229 . tel-03215834

HAL Id: tel-03215834

<https://theses.hal.science/tel-03215834>

Submitted on 3 May 2021

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Karim HENTOUR

Le jeudi 21 décembre 2017

Titre :

Nouveaux revêtements nanocomposites chargés en espèces carbonées
pour applications tribologiques

École doctorale:

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

CIRIMAT

Directeur de Thèse :

Christophe LAURENT, Professeur Université Toulouse III

Co-encadrantes :

Alicia WEIBEL et Viviane TURQ, Maîtres de conférences Université Toulouse III

Jury :

Maria-Isabel DE BARROS BOUCHET, Maître de conférences École Centrale de Lyon, LTDS (Rapporteur)

Manuel GAUDON, Maître de conférences Université de Bordeaux, ICMCB (Rapporteur)

David CORNU, Professeur École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, IEM (Examineur)

Marc MONTHIOUX, Directeur de Recherche CNRS Université de Toulouse, CEMES (Examineur)

Julien GARCIA, Docteur CETIM Senlis (Invité)

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du Centre technique des industries mécaniques (Cetim) à Senlis et du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse.

Je tiens tout d'abords à remercier mon directeur de thèse Christophe Laurent et mes co-encadrantes Alicia Weibel et Viviane Turq pour avoir mis à mon profit leurs connaissances scientifiques et techniques ainsi que leurs nombreuses qualités humaines qui m'ont permis de pouvoir mener à bien mon travail tout au long de ces trois années. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour leur écoute, leur disponibilité et leur complicité qui m'ont donné la possibilité de pouvoir travailler dans un cadre des plus agréables.

Je souhaite également remercier Florence Ansart pour l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux, son soutien et sa sympathie.

Je remercie très sincèrement mes responsables au Cetim Jean-Michel Sobrino, Julien Garcia, Pierre-François Cardey et Yan-Ming Chen, pour m'avoir confié cet ambitieux projet. Je vous remercie pour votre disponibilité, votre aide, votre écoute ainsi que pour les échanges que nous avons pu avoir.

Je remercie M. David Cornu, Professeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. J'exprime également ma reconnaissance à Mme. Maria-Isabel De Barros Bouchet, Maître de conférences à l'École Centrale de Lyon et Manuel Gaudon, Maître de conférences à l'Université de Bordeaux, pour leur implication en tant que rapporteurs de ce mémoire ainsi que pour les commentaires précieux qu'ils ont formulés. Mes remerciements vont aussi à M. Marc Monthieux, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Toulouse, pour avoir participé au jury de cette thèse.

Je remercie vivement toutes les personnes qui se sont impliquées d'un point de vue technique dans ce travail : Laurent Weingarten, Claudie Josse, Philippe De Parseval et Sophie Gouy du centre de microcaratérisation Raimond Castaing, Olivier Marsan, Marie-Claire

Barthelemy, Sandrine Duluard, Benjamin Duployer, Abdérahmane Brahmi, Raphaël Laloo et Vincent Baylac du CIRIMAT et Kevin Leclerc du Cetim.

Je veux remercier également l'ensemble du personnel permanent et non permanent que j'ai pu croiser pour leur accueil et leur sympathie. Un grand merci à Elodie, Alexis, Souphiane, Guillaume, Marie, Léo, Nabila, Maryse, Fabien, Quentin, Kévin, Inthuga, Julien, Juliano, Yingui, Laura, Anthony, Loïc, Fanny, Jean-François et Jessie.

Enfin, je vais adresser de vifs remerciements à l'ensemble de ma famille, en particulier à mes parents pour m'avoir fait l'énorme plaisir d'être présents le jour de ma soutenance et d'avoir toujours été à mes côtés. Pour conclure, je ne remercierai jamais assez ma femme Amira pour son soutien, sa patience et son aide au quotidien.

Merci à tous !

Sommaire

Sommaire	5
Introduction générale	9
Chapitre I Etude bibliographique	13
I.1 Introduction.....	15
I.2 Comportement tribologique	16
I.3 Revêtements à applications tribologiques	18
I.4 Le carbone en tribologie	23
I.4.1 Graphite et graphène	24
I.4.2 Les nanotubes de carbone.....	26
I.5 Comportement tribologique des composites carbone-céramique.....	29
I.5.1 Les composites massifs carbone-céramique	31
I.5.2 Les revêtements composites carbone-céramique.....	37
I.6 Conclusions du chapitre I.....	40
Chapitre II Matériaux, techniques d'élaboration et de caractérisation.....	43
II.1.1 Matériau de l'étude : l'acier inoxydable AISI 304L	45
II.1.1.1 Généralités	45
II.1.1.2 Préparation de surface.....	45
II.1.2 Charges carbonées.....	46
II.1.2.1 Graphite	46
II.1.2.2 Nanotubes de carbone (NTC)	47
II.1.2.2.1 Elaboration et caractéristiques des NTC	47
II.1.2.2.2 Fonctionnalisation covalente des NTC	48
II.1.3 Elaboration des sols et mise en œuvre des revêtements.....	49
II.1.3.1 Elaboration des sols.....	49
II.1.3.1.1 Sol de boehmite	49
II.1.3.1.2 Sol mixte boehmite-GPTMS	50
II.1.3.1.3 Sol chargé en carbone	51
II.1.3.2 Mise en œuvre des revêtements par trempage-retrait et traitement thermique	51
II.2 Techniques de caractérisation.....	52
II.2.1 Caractérisations physico-chimiques et structurales	52
II.2.1.1 Rhéométrie	52
II.2.1.2 Microanalyse élémentaire	53
II.2.1.3 Diffraction des rayons X	54
II.2.1.4 Spectroscopie Raman	54
II.2.2 Caractérisation microstructurale	55
II.2.2.1 Interférométrie	55
II.2.2.2 Microscopie optique	55
II.2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	55

II.2.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET)	57
II.2.3 Caractérisations mécaniques	58
II.2.3.1 Nanoindentation	58
II.2.3.2 Evaluation de l'adhérence	59
II.2.4 Caractérisations tribologiques	59
Chapitre III Revêtements composites graphite-alumine et NTC-alumine	63
III.1 Elaboration et caractérisation du revêtement alumine de référence	65
III.2 Elaboration et caractérisation des revêtements graphite-alumine et NTC-alumine	68
III.2.1 Elaboration	68
III.2.2 Teneur en carbone des revêtements	69
III.2.3 Microstructure des revêtements	70
III.2.4 Propriétés mécaniques	76
III.2.5 Comportement tribologique	80
III.2.5.1 Essai tribologique selon la norme ASTM G99	80
III.2.5.2 Essai tribologique selon la norme ASTM G133 (conditions d'essais plus sévères)	94
III.3 Conclusions du chapitre III	97
Chapitre IV Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite	99
IV.1 Elaboration et caractérisation des revêtements graphite-alumine	101
IV.1.1 Elaboration	101
IV.1.2 Microstructure des revêtements	102
IV.1.3 Comportement tribologique	106
IV.2.4 Discussion	110
IV.2 Conclusions du chapitre IV	114
Chapitre V Revêtements graphite-(alumine-silice)	117
V.1 Elaboration et caractérisation du revêtement alumine-silice	119
V.2 Elaboration et caractérisation des revêtements graphite-(alumine-silice)	122
V.2.1 Evaluation de l'adhérence des revêtements	126
V.2.2 Comportement tribologique	128
V.2.2.1 Essai tribologique selon la norme ASTM G99	128
V.2.2.2 Essai tribologiques selon la norme ASTM G133 (conditions d'essai plus sévères)	132
V.3 Conclusions du chapitre V	136
Conclusion générale	137
Références	145

Introduction générale

Introduction générale

Les phénomènes tribologiques tels que le frottement et l'usure constituent un des problèmes majeurs auxquels l'industrie doit faire face aujourd'hui. Ils conduisent à la défaillance des pièces ce qui engendre des pannes brutales, des pertes de performances et des pertes de rentabilité. Les industriels confrontés à cette problématique cherchent à prolonger la durée de vie des installations / équipements subissant ces phénomènes en développant de nouveaux matériaux permettant d'améliorer la résistance à l'usure et de réduire le frottement.

Le Centre technique des industries mécaniques (Cetim) et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) ont mis en place début 2012 un laboratoire commun dénommé CETIMAT. Cette entité mène des projets de recherche communs ayant pour thématique l'ingénierie des surfaces et le comportement en service des matériaux. Notre étude s'inscrit dans un programme sur le développement de revêtements céramiques issus de la voie sol-gel afin de lutter contre l'endommagement par usure adhésive (grippage) de pièces en acier inoxydable de type 316L ou 304L. Des travaux antérieurs ont montré que des revêtements Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ permettent de limiter le grippage mais sans toutefois diminuer significativement le coefficient de frottement par rapport au substrat non revêtu. Des essais préliminaires ont montré le potentiel que représente dans ce but l'incorporation d'une charge lubrifiante de type graphite dans les revêtements.

Notre travail, au sein des équipes Revêtements et Traitement de Surface (RTS) et Nanocomposites et Nanotubes de Carbone (NNC) du CIRIMAT et du pôle Matériaux Métalliques et Surfaces (MMS) du Cetim, consiste donc en une étude de l'influence de la nature de la charge carbonée (graphite, graphène et nanotube) dans les revêtements composites carbone- Al_2O_3 et carbone- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sur le comportement tribologique des revêtements composites.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres.

Le chapitre I est consacré à la synthèse bibliographique des connaissances de base, nécessaires à la compréhension et à l'appropriation du sujet dans son contexte et les travaux de recherche antérieurs proches du sujet, en particulier les revêtements carbone-céramique à applications tribologiques.

Introduction générale

Le chapitre II décrit les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux utilisés au cours de ces travaux.

Dans le chapitre III, nous élaborerons et caractériserons des revêtements graphite- Al_2O_3 et nanotube de carbone- Al_2O_3 puis discuterons de l'influence des charges carbonées sur les propriétés microstructurales et mécaniques et le comportement tribologique des revêtements.

Le chapitre IV portera sur l'étude de l'influence de la pré-exfoliation du graphite en graphène sur le comportement tribologique des revêtements carbone- Al_2O_3 .

Dans le chapitre V, nous étudierons l'influence de la nature de la matrice (Al_2O_3 et carbone- Al_2O_3 - SiO_2) sur le comportement tribologique et sur l'adhérence.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Introduction

Les aciers inoxydables austénitiques (type 304L ou 316L) sont fortement utilisés dans les secteurs de l'aéronautique, de l'énergie, du médical ou de l'agroalimentaire. Reconnus pour leur résistance à la corrosion, ils le sont également pour leur forte susceptibilité à l'usure adhésive (grippage). Ce mauvais comportement tribologique a pour conséquence une dégradation accélérée des matériaux et conduit à d'importantes pertes de rentabilité. Dans le cadre de sa mission d'aide technique auprès des industriels de la mécanique, le CETIM est régulièrement sollicité par des entreprises confrontées à cette problématique d'usure des matériaux en service. Une des demandes les plus fréquentes est de proposer des solutions permettant d'augmenter la durée de vie des installations / équipements concernés par ces phénomènes. Le CETIM a donc défini un cahier des charges pour le développement de revêtements protecteurs sur des aciers inoxydables de type AISI 304L afin d'en améliorer le comportement tribologique. Un travail en collaboration avec l'équipe Revêtements et Traitements de Surface (RTS) du CIRIMAT [1] a mis en évidence des propriétés anti-usure intéressantes des revêtements de type Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ élaborés par voie sol-gel et trempage-retrait sur acier inoxydable 304L. Cependant, ces revêtements céramiques ne présentaient pas d'amélioration significative pour la réduction de l'énergie dissipée par frottement. C'est l'incorporation d'une charge lubrifiante carbonée de type graphite dans ces matrices qui a permis une réduction du coefficient de frottement d'un facteur 4 par rapport à un substrat en acier 304L non revêtu, en plus de la réduction des volumes d'usures d'un facteur 110.

L'objectif de notre étude est d'élaborer des revêtements composites carbone-céramique contenant différents types de carbone (graphite, graphène et nanotubes de carbone) dans différentes matrices (Al_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) afin d'étudier l'influence de la morphologie du carbone, de la teneur en carbone et de la nature de la matrice sur les caractéristiques structurales et microstructurales et les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements composites. Nous présentons dans ce chapitre une synthèse bibliographique des travaux de recherche antérieurs proches du sujet.

I.2 Comportement tribologique

La tribologie est la science qui étudie l'ensemble des phénomènes pouvant se produire lorsque deux corps en contact sont mis en mouvement relatif. Elle recouvre trois phénomènes indépendants les uns des autres :

- le frottement, résistance à un déplacement imposé caractérisé par une perte d'énergie,
- l'usure qui se traduit par une perte de matière sous forme de débris,
- la lubrification qui consiste à interposer un matériau dit troisième corps entre les deux matériaux en contact afin de minimiser les forces de frottement.

L'observation des traces d'usure après les essais tribologiques permet d'identifier les différents mécanismes d'usure. On distingue alors quatre principaux types d'usure [2] : l'usure abrasive, l'usure adhésive, l'usure par fatigue et l'usure par réactions chimiques.

Le grippage, étudié dans le cadre de ces travaux, est un cas particulier de l'usure adhésive. Il se caractérise par un transfert de matière d'un des corps antagonistes vers l'autre. Les micro-aspérités présentes dans le contact peuvent conduire à la diminution de la surface de contact et ainsi générer aux jonctions des pressions locales très élevées, favorisant des réactions physico-chimiques (micro-soudage des aspérités en contact). Si la résistance mécanique des jonctions est supérieure à celle de l'un des matériaux, il y a alors arrachement et transfert de matière sur le corps antagoniste (**Figure I-1**).

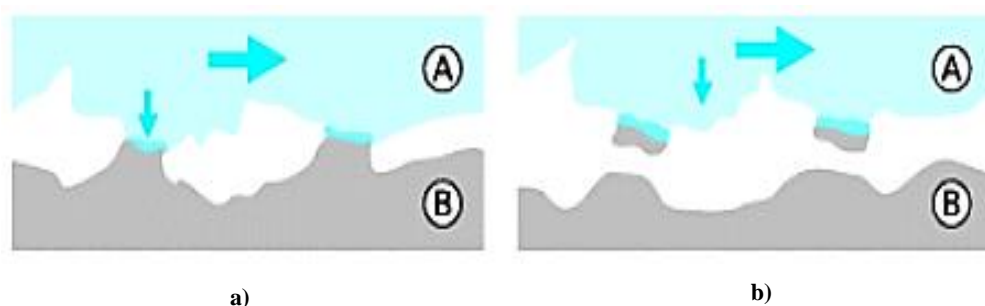


Figure I-1 : Représentation schématique d'une usure adhésive : (a) microsoudures et (b) transfert de matière [3].

Etude bibliographique

Les mécanismes d'usure par grippage sont courants pour les contacts métal/métal car ils mettent en jeu des liaisons généralement très résistantes. La rupture adhésive dans le cas du grippage dépend des propriétés des matériaux, de la géométrie du contact, de l'éventuel lubrifiant utilisé ainsi que des conditions de sollicitation. Markov [4] et Hivart [5] ont réalisé des études sur le grippage rencontré lors du blocage des roues de train au repos et dans les paliers de moteurs automobiles. Leurs résultats montrent que l'origine majeure de ce phénomène est la généralisation des interactions adhésives entre les surfaces frottantes. La conséquence est une forte élévation de la température et de la force de frottement conduisant à des endommagements plus ou moins importants des surfaces en contact.

Afin de minimiser les forces de frottement, il est donc nécessaire de rendre aussi facile que possible le glissement des surfaces l'une sur l'autre. Une des solutions consiste à intercaler un matériau lubrifiant liquide ou solide entre les deux premiers corps en mouvement.

La lubrification liquide est très largement employée, mais présente deux inconvénients majeurs : elle nécessite une maintenance régulière, ce qui la rend incompatible pour des applications sur des pièces difficilement accessibles et est inefficace pour des utilisations en température (évaporation des huiles, pollution...). C'est pourquoi pour les applications visées par ces travaux, **nous avons choisi des voies de lubrification solide**. Cette dernière fait appel à des matériaux solides présentant des frottements et des taux d'usure faibles, la principale limitation étant l'absence de renouvellement du lubrifiant. La lubrification solide est apportée essentiellement par le dépôt d'un revêtement protecteur sacrificiel en surface du matériau. Ce revêtement de surface, qui se substitue à la surface d'origine, doit avoir des propriétés mieux adaptées pour répondre aux besoins fonctionnels. Les principaux lubrifiants solides utilisés actuellement [3] sont: les métaux mous (Pb, Ag...), le talc, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le bisulfure de molybdène (MoS_2), le nitrure de bore hexagonal (h-BN), le fluorure de graphite (CF_x) et les composés carbonés (graphite, graphène, nanotubes de carbone, DLC). Dans le cadre de nos travaux, différents lubrifiants solides carbonés sont utilisés afin d'étudier l'influence de leur morphologie sur le comportement tribologique des revêtements composites carbone-céramique. Les différentes formes de carbone ainsi que leur pouvoir lubrifiant sont présentés dans la partie I.4.

I.3 Revêtements à applications tribologiques

Plusieurs procédés permettent d'élaborer des revêtements à applications tribologiques. On distingue trois grandes familles de techniques de dépôts (**Figure I-2**) : les procédés à l'état gazeux (PVD et CVD), à l'état solide fondu (projection thermique) ou à l'état liquide (dépôt électrochimique).

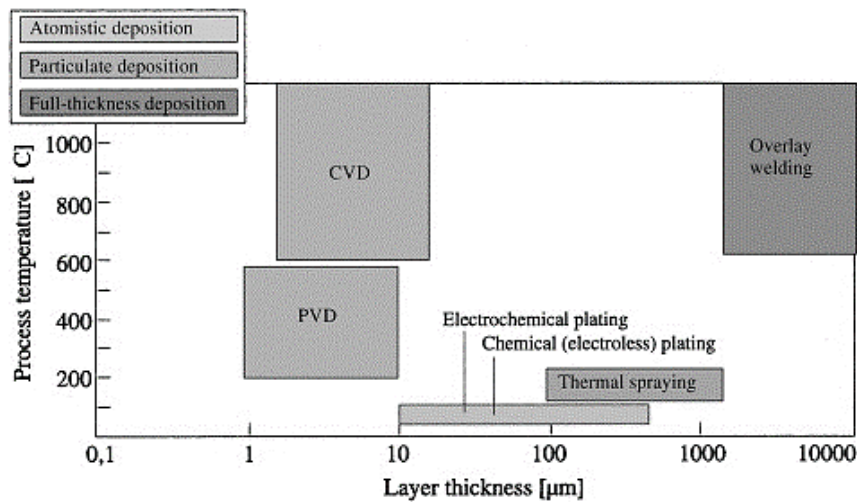


Figure I-2: Les principaux procédés de mise en œuvre de revêtements tribologiques classés par température du procédé et épaisseur du dépôt [6].

Ces différentes techniques sont relativement onéreuses du fait du coût des équipements utilisés (fortes pressions, températures élevées, techniques sous vide ou sous atmosphère réactive). De plus, certaines d'entre elles font intervenir des espèces chimiques néfastes pour l'environnement et la santé des humains, par exemple le chrome hexavalent dont la norme européenne REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) vise à interdire l'utilisation.

Contrairement à ces techniques, la voie sol-gel est une méthode simple à mettre en œuvre, ne nécessitant pas de gros investissements. Cette voie dite de « chimie douce » permet l'obtention de revêtements oxydes de haute pureté avec une épaisseur contrôlée et à des températures relativement basses, parfois même à température ambiante. L'intérêt majeur de ce procédé réside dans le fait que la synthèse a lieu en milieu liquide, offrant ainsi la possibilité de piloter la formulation des sols pour maîtriser l'homogénéité, la stœchiométrie, la structure cristalline ainsi que la taille des composés synthétisés. La voie sol-gel repose sur la

transformation d'une phase liquide (sol) en une phase solide (gel) par l'intermédiaire d'une succession de réactions chimiques (hydrolyse et condensation). La cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation peut être contrôlée dans le but de contrôler la nucléation, la croissance, la taille et la forme des amas polymériques qui conduisent à la formation de la structure finale du gel. Plusieurs paramètres ont une influence importante: nature et concentration des précurseurs, milieu de dispersion, pH, catalyseurs et température.

De plus, différentes techniques de dépôt (trempage-retrait, pulvérisation, électrophorèse...) peuvent être associées à ce procédé, offrant de nombreuses possibilités quant à l'élaboration de revêtements. Poursuivant les travaux de Marsal [1], **nous élaborons les revêtements par trempage-retrait**. Cette technique consiste à immerger le substrat à revêtir dans le milieu liquide (le sol) puis à le retirer à vitesse contrôlée afin d'obtenir un film d'épaisseur régulière (**Figure I-3**) et à laisser gélifier.

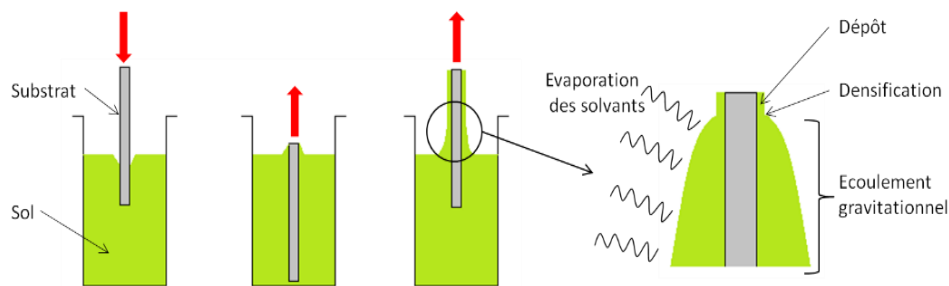


Figure I-3 : Schéma du principe de dépôt par trempage-retrait.

Les revêtements céramiques issus de la voie sol-gel sont très étudiés dans le but de réduire l'usure des substrats métalliques [1,7–14], ceci est principalement dû à leur dureté élevée par rapport aux substrats leur conférant une meilleure résistance à l'usure. Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement aux travaux impliquant des revêtements céramiques similaires à ceux visés par cette étude (matrice alumine, silice ou alumine-silice) et issus de la voie sol-gel.

La liste des travaux présentés ci-dessous n'est pas exhaustive.

Les travaux de Hübert *et al.* [8] portent sur la diminution de l'usure d'un substrat en acier 316Ti par l'élaboration d'un revêtement d'alumine α en partant d'un sol de boehmite. Le revêtement est élaboré par trempage-retrait suivi d'un traitement thermique à 1100° C. Un

Etude bibliographique

essai tribologique pion-disque à température ambiante sous 50% d'humidité est effectué sur les dépôts. Une bille en alumine de 10 mm de diamètre est mise en contact avec la surface du matériau sous une charge normale de 5 N pendant 60 min. La vitesse de rotation est de 5,5 m/min. Les différents volumes d'usure du substrat non revêtu et des revêtements après l'essai sont présentés sur la **Figure I-4**. Ces résultats montrent, par rapport au substrat non revêtu, une amélioration significative de la résistance à l'usure du revêtement qui est attribuée à la dureté très élevée (9 sur l'échelle de Mohs) de α - Al_2O_3 . Cependant, l'obtention de α - Al_2O_3 nécessite de réaliser un traitement thermique à une température relativement élevée (ici 1100 °C), ce qui restreint le choix des substrats et augmente le coût de l'élaboration du revêtement.

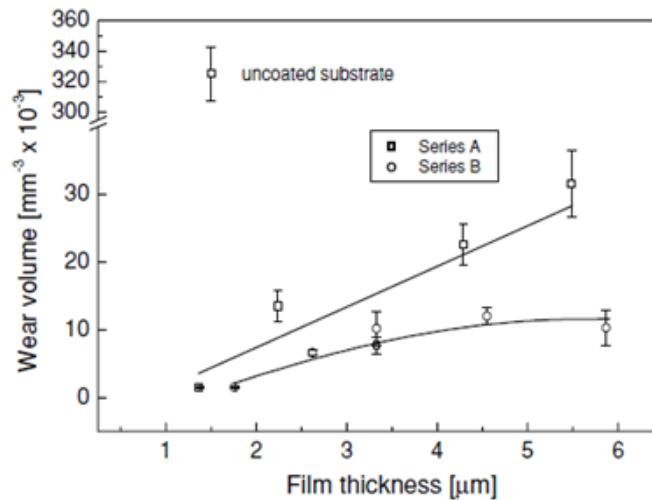


Figure I-4 : Volume d'usure du substrat et des revêtements d'alumine en fonction de leur épaisseur [8].

Zhang *et al.* [9] ont étudié l'influence de la nature des précurseurs ainsi que des solvants utilisés sur le comportement tribologique d'un revêtement de silice élaboré par sol-gel et déposé par trempage-retrait sur un substrat en verre suivi d'un traitement thermique à 500 °C. Deux types de précurseurs sont utilisés : un précurseur métallo-organique, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) en milieu alcoolique et un sel métallique ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en milieu aqueux. Les revêtements sont ensuite caractérisés par un essai bille-plan avec une bille en Si_3N_4 sous une charge normale de 3 N et avec une vitesse de 90 mm/min. La distance parcourue par cycle est de 7 mm. Le revêtement élaboré à partir du sel métallique présente (**Figure I-5.b**) un coefficient de frottement 8 fois inférieur à celui préparé à partir du précurseur métallo-organique (**Figure I-5.a**), avec une durée de vie 10 fois supérieure.

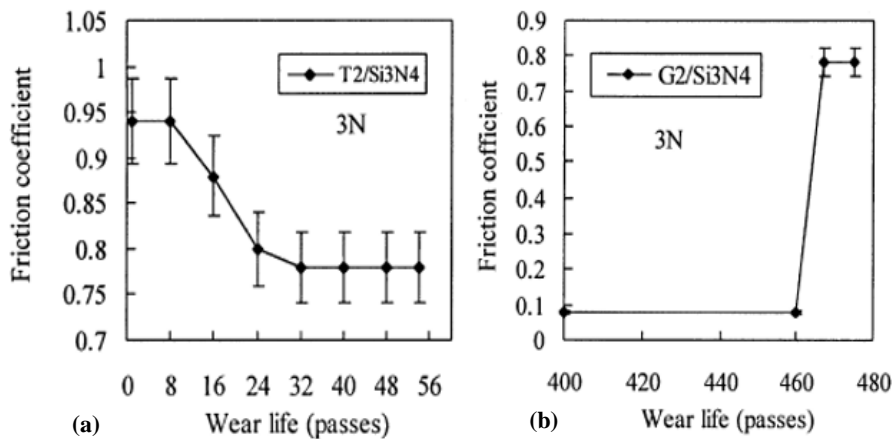


Figure I-5 : Coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les revêtements SiO₂ issus du (a) TEOS et (b) Na₂SiO₃. 9H₂O [9].

Les observations en microscopie électronique à balayage des traces d'usure ont permis de distinguer deux mécanismes d'usure : une délamination du revêtement issu du TEOS conduisant à une rupture brutale du revêtement dès les premiers cycles de l'essai et une rupture fragile moins sévère dans le cas du revêtement élaboré à partir du sel métallique. D'autres travaux ont été menés par la même équipe [11] pour étudier l'effet du solvant (eau ou éthanol) et le rôle que peut avoir l'ajout ou non d'un additif polymérique (polyéthylèneglycol, PEG) sur le comportement tribologique d'un revêtement d'alumine élaboré et caractérisé par le protocole décrit précédemment. Compte tenu des résultats obtenus avec la silice, seule une suspension colloïdale utilisant un sel métallique (AlCl₃.6H₂O) comme précurseur est utilisée. Les meilleurs résultats tribologiques (coefficient de frottement de 0,1 pendant 20 cycles) sont obtenus avec le revêtement issu du milieu aqueux en présence du PEG. Bien que ces résultats soient intéressants, les durées des essais ainsi que la distance glissée, ne dépassant pas quelques mètres, restent relativement faibles pour conclure sur la tenue en usure de ces revêtements.

Dans l'équipe RTS du CIRIMAT, Rahoui [7] a étudié l'élaboration d'un revêtement hybride organique-inorganique à partir de deux précurseurs métallo-organiques, le 3-Glycidoxypropyl methyl-diéthoxysilane (GPTMS) et l'aluminium tri-sec-butoxide (ASB), en vue d'applications tribologiques en température. Le substrat utilisé est l'acier inoxydable 15-5PH. En variant l'atmosphère (air ou azote) du traitement thermique réalisé à 250-300 °C, il a mis en évidence la formation *in situ* de carbone amorphe, jouant par la suite le rôle d'un

Etude bibliographique

lubrifiant solide. En effet, l'étude du comportement tribologique par un essai bille-plan linéaire sur 1000 cycles (6 mm/cycle) avec une bille en alumine (charge normale 1 N, vitesse 3,7 cm/s) montre une diminution du coefficient de frottement, de 0,9 (substrat non revêtu) à 0,3 (revêtement hybride). Ce coefficient de frottement bas est conservé même au-delà des 1000 cycles réalisés initialement (jusqu'à 10000).

En s'appuyant sur les travaux précédents, Marsal [1,15] a dans un premier temps élaboré des revêtements alumine et alumine-silice sur un substrat en acier inoxydable 304L par voie sol-gel, trempage-retrait et traitement thermique à 500 °C sous azote. Le choix d'une atmosphère inerte pour le traitement thermique a pour but la préservation des espèces carbonées incorporées ou formées *in situ* d'une éventuelle oxydation. Les précurseurs utilisés sont le chlorure d'aluminium hexahydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pour l'alumine et le GPTMS pour la silice. Le comportement tribologique du substrat et des différents revêtements est caractérisé par un tribomètre en configuration bille-plan (bille en acier 316L) en mode rotatif (charge normale 2 N, vitesse 10 cm/s, distance de glissement 250 m). Il a été obtenu une diminution du volume d'usure des revêtements alumine (facteur 4) et alumine-silice (facteur 13) par rapport au substrat non revêtu. La dureté élevée du revêtement alumine par rapport aux substrats lui confère une meilleure résistance à l'usure. Dans le cas du revêtement alumine-silice, il s'agit d'une combinaison des performances tribologiques de l'alumine et de la silice : en effet, d'autres études [9,11] ont montré que l'alumine avait pour rôle l'amélioration de la résistance à l'usure grâce à sa dureté élevée et la silice la réduction du coefficient de frottement à cause de sa faible résistance au cisaillement. Cependant, le coefficient de frottement des revêtements alumine et alumine-silice est relativement élevé (respectivement 0,9 et 0,7) et similaire à celui du substrat (0,8). Pour pallier cette problématique, une charge lubrifiante solide (graphite) a été incorporée dans les revêtements présentant déjà une bonne tenue à l'usure. Des revêtements composites graphite-alumine et graphite-alumine-silice sont élaborés et caractérisés par le protocole décrit précédemment. Les résultats (**Figure I-6**) montre une diminution significative du volume usé jusqu'à un facteur 110 pour les composites graphite- Al_2O_3 - SiO_2 contenant 30% mass. de carbone et une réduction du coefficient de frottement moyen d'un facteur 4 par rapport au substrat non revêtu. L'ajout du carbone permet la formation d'un tribofilm couvrant la zone de glissement, issu du cisaillement du graphite, ce qui a conduit à la diminution du coefficient de frottement.

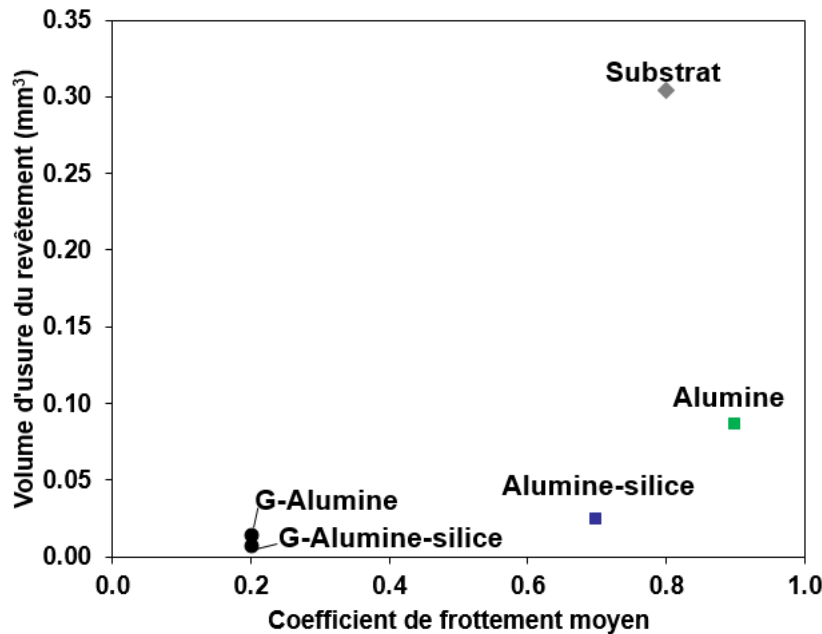


Figure I-6 : Volume d'usure du substrat et des revêtements en fonction du coefficient moyen stabilisé. Figure tracée d'après les résultats de Marsal [1].

Ainsi, afin de combiner un faible coefficient de frottement et une faible usure, il convient d'ajouter des charges lubrifiantes carbonées à la matrice oxyde résistante à l'usure. Des études [16–19] ont mis en évidence des mécanismes de lubrification différents selon la morphologie des espèces carbonées. C'est pourquoi dans le cadre de nos travaux il serait intéressant d'étudier l'effet de l'incorporation de différentes espèces carbonées (graphite, graphène et nanotubes de carbone) sur les performances tribologiques des revêtements composites carbone-céramique. Ces différentes espèces carbonées sont présentées dans les parties I.4 et I.5 de ce chapitre.

I.4 Le carbone en tribologie

Les matériaux carbonés, notamment les nanocarbones, sont l'objet d'intenses efforts de recherche à l'échelle internationale pour leur utilisation comme charge lubrifiante dans des revêtements ou des matériaux massifs pour des applications tribologiques [1,18–30]. Le nombre de publications annuelles sur le sujet a augmenté d'un facteur 6 ces 10 dernières années (**Figure I-7**) [21]. Dans les paragraphes suivants, nous présenterons brièvement les principaux matériaux carbonés utilisés en tribologie.

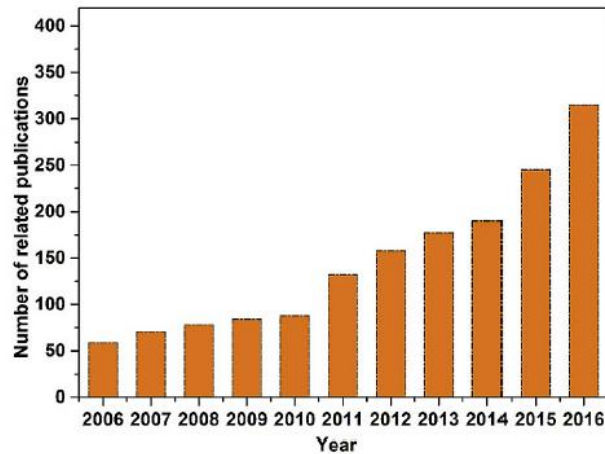


Figure I-7 : Nombre d'articles en rapport avec l'utilisation des matériaux carbonés en tribologie [21].

I.4.1 Graphite et graphène

Le graphite est la forme allotropique du carbone la plus stable à pression et à température ambiante. Il est composé d'une succession de plans atomiques de carbone, appelés plans graphène (**Figure I-8.a**) liés entre eux par des liaisons de van der Waals pour former une structure hexagonale (**Figure I-8.b**). Dans chaque plan, les atomes de carbone hybridés sp^2 sont fortement liés par des liaisons de type σ et par des liaisons de type π pour leur électron de valence non-hybridé (p_z). Les liaisons π sont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins, les électrons y sont très mobiles ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique du graphite. Cette structure particulière en feuillets, ou lamelles, se traduit par une forte anisotropie, notamment par un clivage aisé sous une contrainte de cisaillement, ce qui confère au graphite des propriétés intéressantes de lubrification.

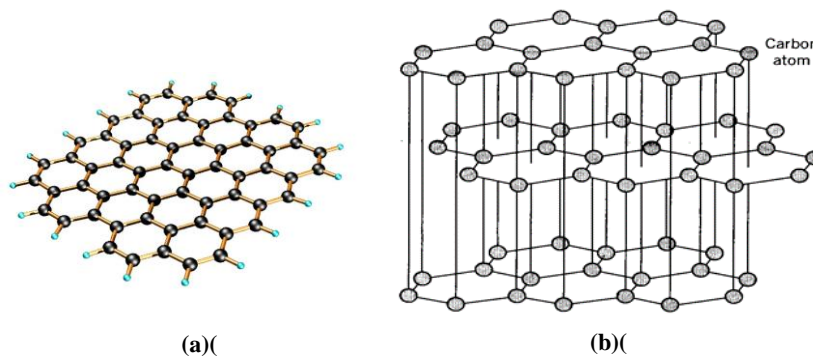


Figure I-8 : Structure cristalline (a) du graphène et (b) du graphite.

Etude bibliographique

Le graphite a été étudié pour ses propriétés tribologiques depuis 1948 [31,32]. Ces études ont montré que le graphite lubrifie mieux en atmosphère humide. Ceci a été expliqué par l'adsorption d'eau entre les feuillets de graphène réduisant les forces de liaisons inter-feuillets et facilitant ainsi le clivage. Le graphite est très sensible à l'environnement et perd ses propriétés lubrifiantes en atmosphère sèche ou à haute température.

Le graphène est l'entité de base qui constitue le graphite ainsi que les différentes nanostructures carbonées telles que les fullerènes ou les nanotubes de carbone. Il est constitué d'une monocouche plane d'atomes de carbone hybridés sp^2 et liés entre eux d'une manière covalente dans un réseau bidimensionnel de type « nid d'abeille » (**Figure I-8.a**). Le graphène peut être constitué d'une seule couche (graphène monocouche), de deux couches (graphène bicouche ou Bi Layered Graphene BLG) ou de plusieurs couches (entre 3 et 10) (Few Layered Graphene FLG).

La plupart des études réalisées sur le graphène pour des applications tribologiques concernent des essais ou des simulations à l'échelle micrométrique [33–35] ou nanométrique [36–39] et concernent du FLG ou du graphène contenant quelques dizaines de couches. Dans le but de comparer l'effet lubrifiant du graphite à celui du graphène, Berman [40] a déposé quelques gouttes d'une suspension d'éthanol contenant du graphite ou du graphène (5% mass.) sur un substrat en acier inoxydable 440C avant de réaliser des essais tribologiques en configuration bille-plan avec une bille en acier 440C (charge normale 1 N, vitesse 9 cm/s). Deux séries d'essais ont été réalisées sous air humide et sous azote. Les résultats (**Figure I-9**) montrent que le graphène a un coefficient de frottement semblable ($\approx 0,1$) quelle que soit l'atmosphère utilisée, contrairement au graphite qui présente un faible coefficient de frottement ($\approx 0,2$) uniquement sous air humide. Bien que les performances tribologiques soient très intéressantes, l'utilisation d'une charge lubrifiante sous la forme d'une suspension dans l'eau ou l'éthanol limite son application. Nous nous intéresserons donc dans la suite de cette étude bibliographique qu'aux espèces carbonées déposées sous forme de revêtement ou incorporées dans un matériau composite.

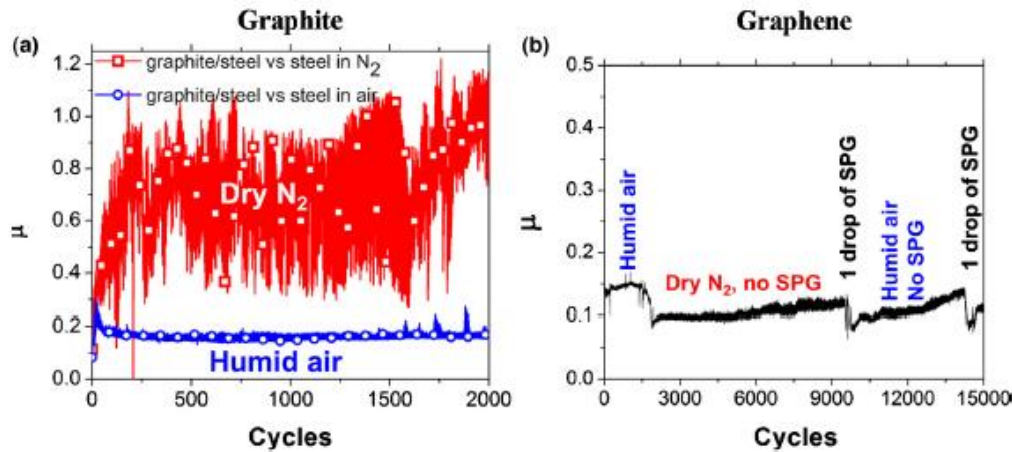


Figure I-9 : Coefficient de frottement en fonction de l'atmosphère d'essai et du nombre de cycles pour (a) la suspension de graphite et (b) la suspension de graphène [40].

I.4.2 Les nanotubes de carbone

Iijima [41] a observé la formation de filaments de carbone creux de diamètre nanométrique, auxquels il attribua le nom de nanotubes de carbone (NTC), constitués d'un ou de plusieurs feuillets de graphène enroulés et concentriques. Le diamètre des NTC varie, avec le nombre de parois concentriques, du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres et leur longueur varie de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres, leur conférant ainsi un facteur de forme (rapport longueur / diamètre) extrêmement élevé ($10^3 - 10^5$). Ils sont ainsi considérés comme des objets monodimensionnels. Un NTC peut être constitué d'une paroi unique (NTC mono-paroi, **Figure I-10.a**), de deux parois (NTC bi-parois ou double-parois, **Figure I-10.b**) ou de plusieurs parois concentriques (NTC multi-parois, **Figure I-10.c**). Les NTC biparois (éventuellement les 3 parois aussi) ont le même mécanisme de formation que les NTC mono-paroi, qui diffère de celui des NTC multi-parois [42]. **Dans le cadre de ces travaux, nous noterons xNTC un NTC à x parois ainsi qu'un échantillon de NTC dont le nombre moyen de parois des NTC est égal à x. Si x n'est pas connu ou évaluable, nous noterons MNTC les NTC multi-parois.**

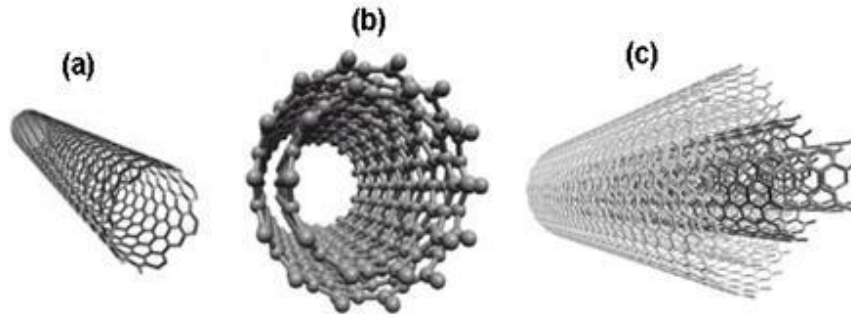


Figure I-10 : Représentation schématique de NTC (a) mono-paroi, (b) bi-parois et (c) multi-parois.

Les NTC ont une très grande surface spécifique qui dépend principalement du nombre de parois puis du diamètre externe (**Figure I-11.a**) [43]. Une règle empirique approximative a été établie, montrant qu'un NTC a Y parois ($Y \geq 5$) a un diamètre externe voisin de Y nm. (**Figure I-11. b**) [44].

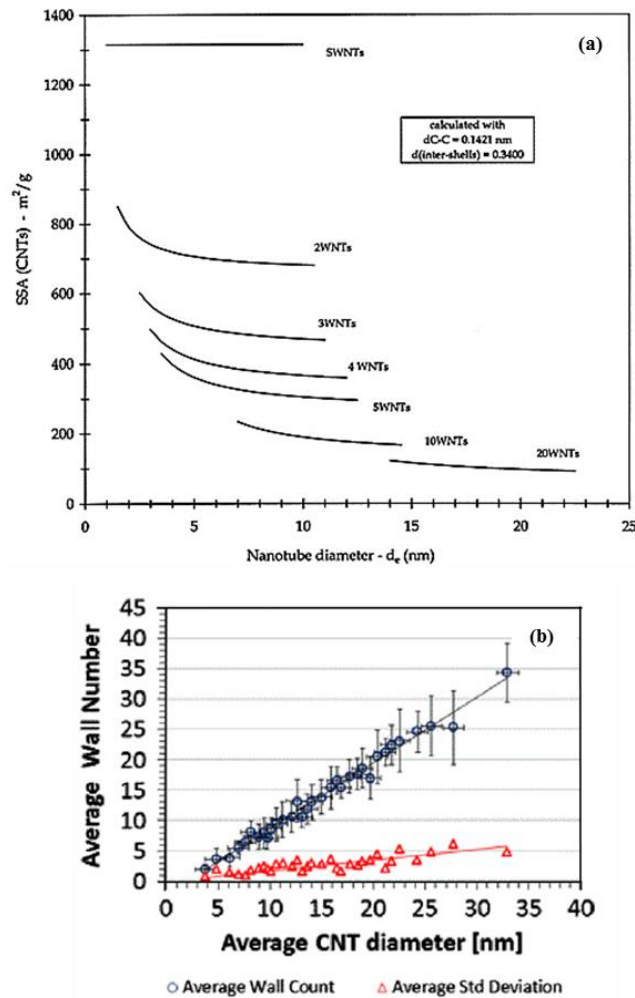


Figure I-11 : (a) Surface spécifique des NTC en fonction du diamètre externe et du nombre de parois [43]; (b) nombre de parois en fonction du diamètre moyen d'un NTC [44].

Etude bibliographique

Ces caractéristiques de base (nombre de parois et diamètre interne ou externe) ont une grande influence sur la masse d'un NTC, ainsi que le résume une abaque portant la masse de différents NTC (normalisée à celle d'un 1NTC de 1 nm de diamètre et de même longueur) en fonction du nombre de parois (**Figure I-12.a**) [45]. Par exemple, la masse d'un 10NTC ($d_{int} = 5$ nm) est 32 fois supérieure à celle d'un 2NTC ($d_{int} = 1$ nm). Pour une masse identique en carbone on aura donc 32 fois moins de 10NTC que de 2NTC dans un échantillon (**Figure I-12.a**). Ce fait est trop souvent négligé, notamment dans les travaux portant sur des matériaux composites, où le terme "teneur en NTC" est généralement utilisé au lieu de "teneur en carbone" [20]. Il est également important de prendre en considération lors des calculs la densité des NTC, qui varie en fonction du nombre de parois et du diamètre externe (**Figure I-12.b**).

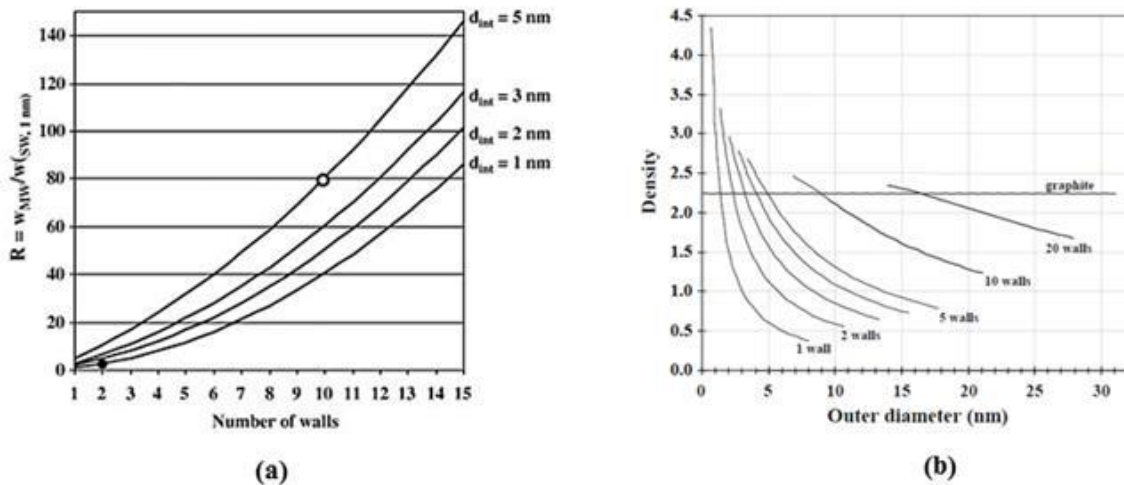


Figure I-12 : (a) Rapport de la masse d'un NTC de diamètre interne d_{int} et de longueur L à la masse d'un 1NTC de 1 nm de diamètre et de même longueur, en fonction du nombre de parois, pour différentes valeurs de d_{int} ; (b) densité des NTC en fonction du diamètre externe pour différents nombres de parois [45].

Il est important de noter que, d'une manière générale, le nombre de défauts structuraux augmente nettement avec le nombre de parois, et aussi que l'augmentation associée des diamètres diminue très fortement la tendance des NTC à se rassembler en fagots (ou faisceaux), tendance très forte avec les 1NTC et 2NTC. Ceci, couplé à une longueur souvent plus faible pour les NTC multi-parois les rend plus faciles à disperser en milieu liquide.

Les NTC sont de très bons candidats pour une utilisation comme charge de renfort mécanique dans les matériaux composites du fait de leurs propriétés mécaniques. La liaison forte entre les atomes de carbone dans une paroi les rend particulièrement stables face aux

déformations, en particulier dans le sens longitudinal. Il est important de noter que les valeurs rapportées pour telle ou telle caractéristique sont souvent dispersées, notamment pour les travaux les plus anciens [46,47]. Ceci est principalement dû à la diversité des NTC (hélicité, diamètre, nombre de parois, défauts, longueur). Il est maintenant admis que le module de Young mesuré d'un 1NTC est de l'ordre de 1000 GPa [48–51]. Le nombre de parois a peu d'influence sur cette valeur, s'il n'y a pas de défauts structuraux le long des parois. En revanche, le nombre de parois peut avoir une influence sur le comportement tribologique des NTC. En effet, les travaux réalisés par Guiderdoni [17] montrent que les 2NTC se déforment élastiquement après une sollicitation par cisaillement. Contrairement à cela, les 8NTC et les 20NTC présentent des pressions de déformation/effondrement ou d'exfoliation plus faibles permettant la formation d'un tribofilm.

Plusieurs études rapportées par Zhai *et al.* [21] s'intéressent au rôle des NTC dans la réduction de l'usure et du frottement des matériaux composites, en particulier les composites NTC-céramique. Ces travaux sont détaillés dans la partie I.5.

I.5 Comportement tribologique des composites carbone-céramique

De nombreuses études portent sur l'utilisation des matériaux composites, sous forme de matériaux massifs ou de revêtements, pour des applications tribologiques. Une attention particulière est portée sur l'influence de la nature des particules sur le comportement tribologique des composites. Par exemple, l'ajout de particules dures permettrait d'augmenter la résistance à l'usure et celui de particules lubrifiantes de réduire les frottements. Cependant, la nature des particules insérées n'est pas le seul paramètre modifiant les propriétés tribologiques du revêtement composite. L'orientation, la taille, le module d'élasticité, la dureté et la ténacité des particules ont aussi une influence sur la résistance à l'usure abrasive (**Figure I-13**) [52].

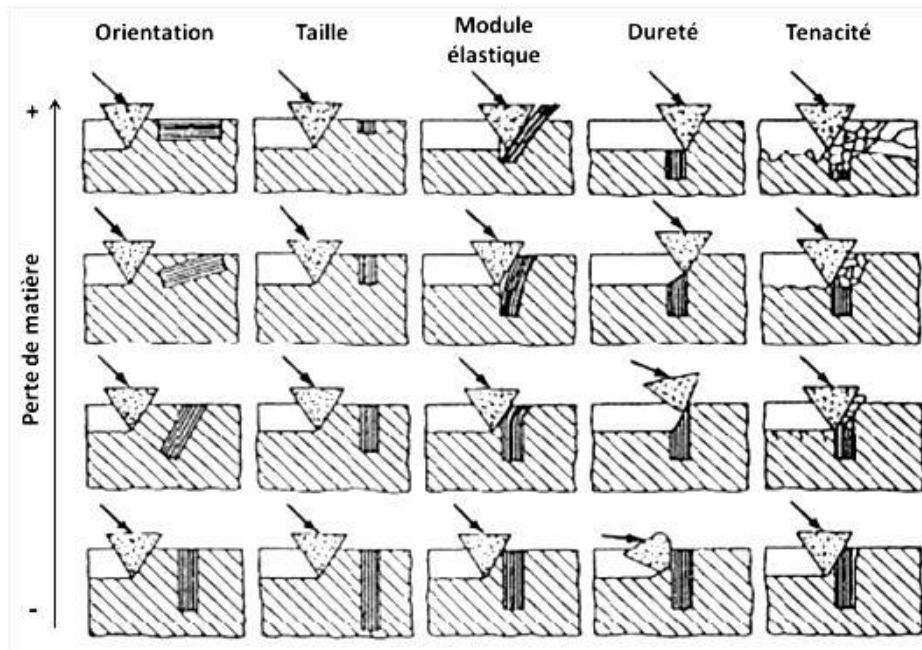


Figure I-13 : Schéma représentant l'influence de l'orientation, de la taille, du module élastique, de la dureté et de la ténacité des particules sur la résistance à l'usure abrasive des composites [52].

Ces travaux montrent notamment que l'ajout de particules dont la dureté et le module de Young sont supérieurs à ceux de la matrice améliore la résistance à l'abrasion du revêtement composite. Les particules orientées parallèlement au sens de glissement seront plus facilement éliminées que les particules orientées perpendiculairement à la surface. Ces résultats ont motivé le choix des particules lubrifiantes dans le cadre de ces travaux. En effet, les NTC ayant un module de Young élevé pourraient améliorer la résistance à l'abrasion et le graphite qui présente une faible résistance au cisaillement pourrait faciliter la formation de troisième corps et par conséquent le glissement.

Nous nous intéresserons dans la suite de cette synthèse bibliographique aux travaux réalisés sur des composites carbone-céramique et notamment aux composites qui font l'objet de notre étude : NTC-céramique, graphène-céramique et graphite-céramique, à matrice alumine, silice ou alumine-silice, sous forme de matériaux massifs ou de revêtements.

I.5.1 Les composites massifs carbone-céramique

Ahmad *et al.* [22] ont élaboré des composites massifs MNTC- Al_2O_3 par pressage à chaud (« hot-pressing »). Bien que le nombre de parois des MNTC ne soit pas cité, nous pouvons déduire qu'il s'agit de 40NTC car leur diamètre externe est de 40 nm. Les MNTC sont dispersés d'une manière homogène au sein de la matrice Al_2O_3 . Le comportement tribologique des composites à différents teneurs en carbone (0, 2, 5 et 10% mass.) est étudié par des essais de frottement bille-plan contre une bille en nitrure de silicium (Si_3N_4) sous différentes charges normales (14, 25 et 35 N). L'ajout de 10% mass. de carbone sous forme de 40NTC a permis d'augmenter de 63% la résistance à l'usure du composite par rapport à l'alumine pure pour une charge normale de 14 N (**Figure I-14**). Pour ces mêmes charge normale et teneur en carbone, 80% de réduction du coefficient de frottement dans le composite est relevée par rapport à l'alumine pure. Les auteurs attribuent ces améliorations au double rôle joué par les MNTC : indirectement, par leur influence sur la microstructure et les propriétés mécaniques du composite (pontage des grains et renforcement des joints de grains) et directement, en agissant comme un moyen de lubrification solide. D'après cette étude, la teneur en carbone optimale pour de meilleures performances tribologiques des NTC dans une matrice alumine serait aux alentours de 10 % mass. au moins pour les échantillons testés sous une charge normale de 14 ou 25 N (usure plus élevée sous 35 N).

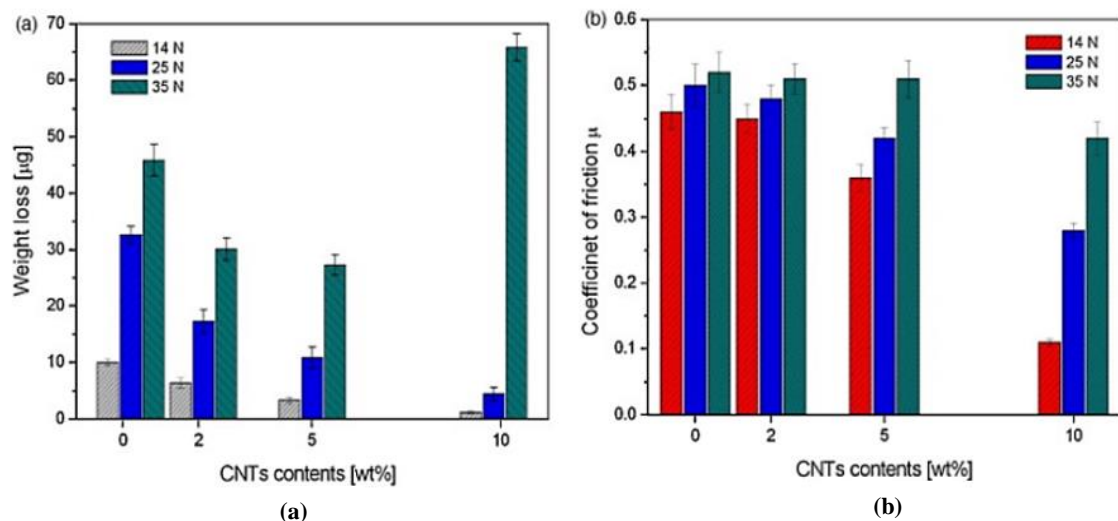


Figure I-14 : Effet de la teneur en carbone sur (a) la perte de matière (usure) et (b) le coefficient de frottement de Al_2O_3 et des composites MNTC- Al_2O_3 [22].

Yamamoto *et al.* [24] ont élaboré, par mélange de poudre et frittage flash (Spark Plasma Sintering SPS), des composites massifs MNTC- Al_2O_3 ($d_{\text{ext. MNTC}} = 20 - 40 \text{ nm}$). Les pastilles (0-10 % mass. en carbone) ont été testées sur un tribomètre bille-plan (bille en Si_3N_4 et charge normale de 2 N). Une diminution du coefficient de frottement (**Figure I-15.a**) a été notée pour les composites (0,33) par rapport à l'alumine pure monolithique (0,57). Les observations de la microstructure de la trace d'usure ont permis d'identifier un film carboné s'étalant sur toute la surface de glissement se composant principalement de MNTC détruits et/ou déformés. Ce film est également transféré sur la bille en Si_3N_4 . Cependant, il y a une diminution de la ténacité des composites par rapport à l'alumine pure (**Figure I-15.b**). Ceci a été expliqué par une mauvaise dispersion et une agglomération des MNTC qui a pour effet la réduction des interactions à l'interface entre les MNTC et la matrice Al_2O_3 .

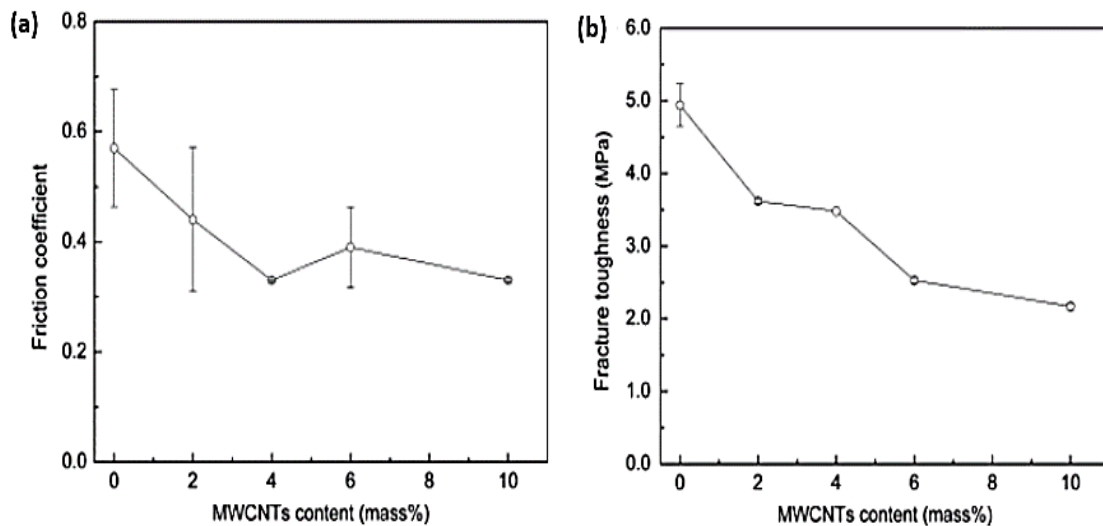


Figure I-15 : (a) Coefficient de frottement et (b) ténacité des composites MNTC- Al_2O_3 en fonction de la teneur en carbone [24].

Lim *et al.* [25] ont également réalisé une étude sur des composites massifs MNTC- Al_2O_3 . Ces composites contenant de 0 à 12% mass. de carbone sous forme de MNTC (12-15 parois) ont été élaborés par deux techniques différentes : pressage à chaud d'un mélange de poudres ou coulage en bande d'une barbotine suivi d'un laminage et d'un pressage à chaud. Les essais de frottement ont été réalisés avec une bille en nitrure de silicium (Si_3N_4) sous une charge normale de 25 N en configuration bille-plan. Une importante diminution du taux d'usure a été obtenue pour 12 % mass. de carbone dans le cas des composites élaborés à partir de la

barbotine par rapport à ceux élaborés à partir du mélange de poudre (**Figure I-16.a**). Le coefficient de frottement diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en carbone dans les composites élaborés à partir du mélange de poudres mais aucune amélioration n'a été relevée pour les composites élaborés à partir de la barbotine (**Figure I-16.b**). Les composites élaborés à partir de la barbotine présentent une faible usure, ceci limite la libération des MNTC dans le contact et par conséquent la formation du tribofilm. Ces résultats sont dus à la dispersion homogène des MNTC dans les composites issus de la barbotine, qui a pour conséquence le maintien d'une densité relative élevée des composites ($\approx 99\%$) même pour des teneurs en carbone dépassant les 4 % mass., ainsi qu'à l'augmentation de la dureté des composites avec la teneur en carbone.

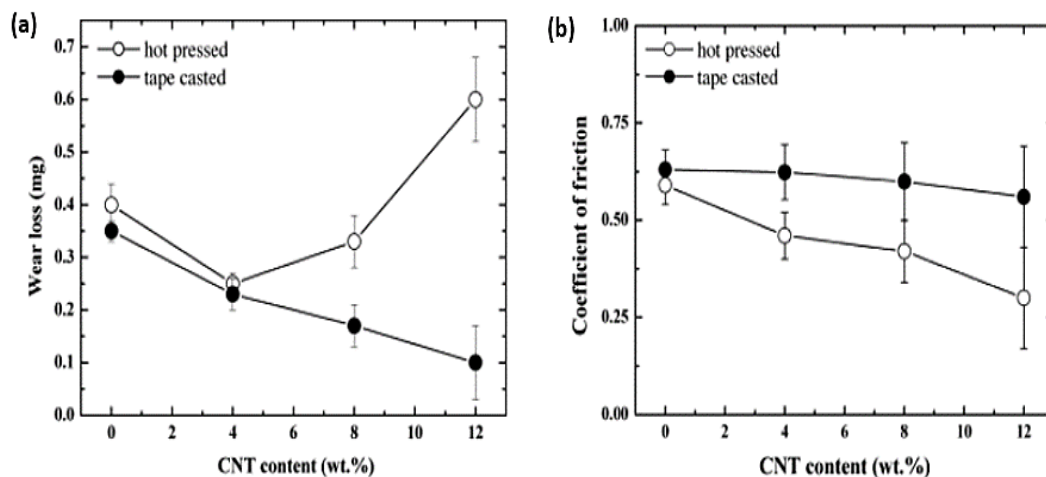


Figure I-16 : (a) Usure et (b) coefficient de frottement de Al₂O₃ et des composites MNTC-Al₂O₃ en fonction de la teneur en carbone [25].

La qualité de la dispersion des NTC au sein de la matrice est donc un paramètre important à prendre en considération pour l'élaboration de revêtements composites NTC-céramique. Dans le cadre de notre étude et en s'appuyant sur des travaux antérieurs de l'équipe NNC [53], nous avons choisi de réaliser une fonctionnalisation covalente des NTC par oxydation à l'acide nitrique. Ceci permettra de greffer des fonctions carboxyles à la surface des NTC dans le but de créer des forces répulsives entre eux et donc d'améliorer leur dispersion dans le sol. Le protocole de la fonctionnalisation est décrit dans la partie II.1.2.2.

Porwal *et al.* [26] ont élaboré des composites massifs graphène-SiO₂ par mélange en milieu liquide suivi d'un séchage et d'un frittage par SPS. Le FLG (≈ 3 feuillets, 1 μm x 0,5 μm de

dimensions latérales) a été synthétisé par exfoliation en phase liquide d'une poudre de graphite. Les composites ont été caractérisés avec un tribomètre en configuration bille-plan (bille en alumine, charge normale 5 N). Les résultats obtenus montrent une diminution du coefficient de frottement sur les 300 premiers mètres de glissement du composite contenant 5 % vol. de carbone par rapport à la silice pure (**Figure I-17.a**). Une augmentation significative de la résistance à l'usure a été relevée pour ces revêtements (**Figure I-17.b**).

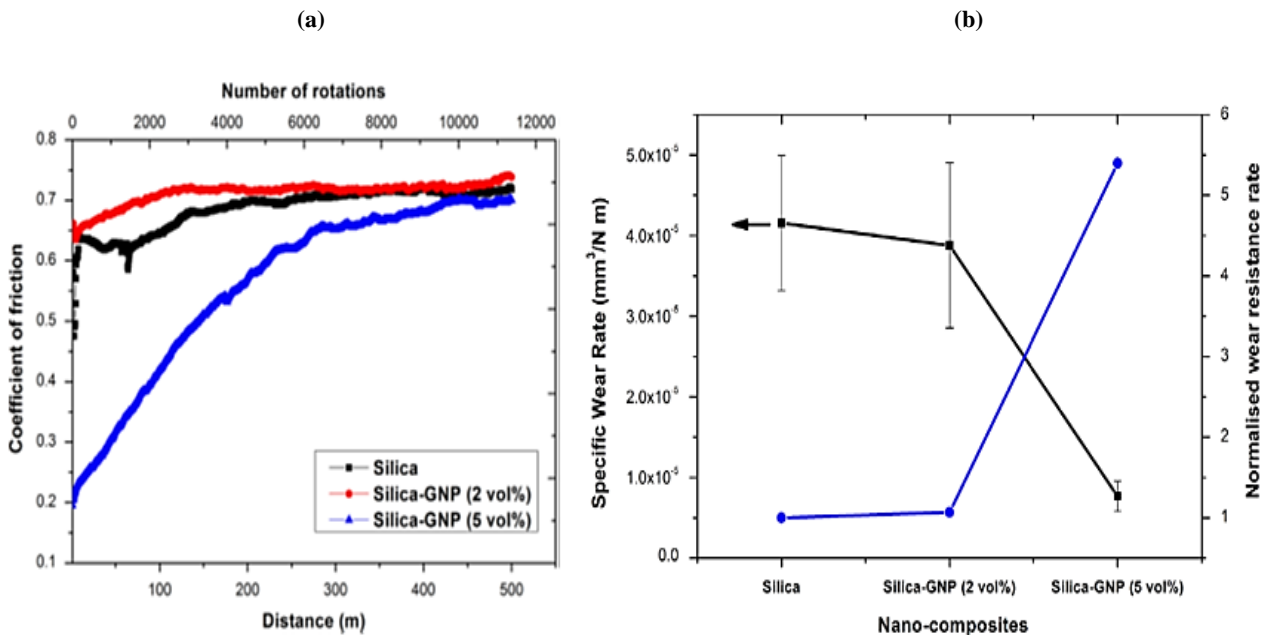


Figure I-17 : (a) Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement et du nombre de rotations et (b) taux d'usure spécifique et résistance à l'usure normalisée des différents composites [26].

Afin de comprendre le mécanisme d'usure et de lubrification mis en jeu, les auteurs ont réalisé une étude par spectroscopie Raman à l'intérieur et à l'extérieur de la trace d'usure (**Figure I-18**). Ils se sont principalement intéressés au rapport des intensités (I_D/I_G) des bandes D et G, caractéristiques respectivement du carbone sp^3 et du carbone sp^2 . L'augmentation du rapport I_D/I_G à l'intérieur (0,67) par rapport à l'extérieur (0,24) de la trace d'usure montre qu'il y a eu destruction du graphène. Les débris de carbone ont ainsi contribué à la formation d'un tribofilm qui permet la réduction du frottement et de l'usure. Notons également le décalage (-20 cm^{-1}) de la position de la bande 2D dans la trace d'usure qui traduirait l'apparition de contraintes résiduelles suite à la déformation du FLG lors du passage de la bille. Or, d'après Ferrari [54], ce décalage peut aussi être interprété par une réduction de l'épaisseur des feuillets de graphène par exfoliation, ce qui pourrait aussi expliquer les performances tribologiques.

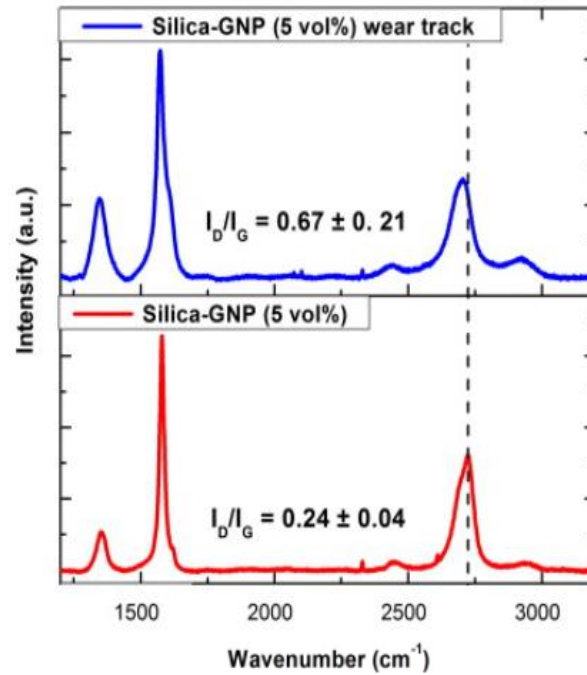


Figure I-18 : Comparaison des spectres Raman du composite 5% vol. graphène-silice à l'intérieur et à l'extérieur de la trace d'usure [26].

Zhang *et al.* [27] ont étudié le mécanisme de formation du tribofilms lors d'un frottement bille/plan sous une forte charge (40 N) entre une bille en Al_2O_3 et un composite massif FLG- Al_2O_3 élaboré par mélange de poudres suivi d'une densification par SPS. Dans le mécanisme proposé (schématisé sur la **Figure I-19**), les feuillets de FLG sont cisailés sous l'action de la forte force normale appliquée et de l'élévation locale de la température puis soudés entre eux pour former un tribofilms ultrafin de graphène. Ce mécanisme est proposé en s'appuyant uniquement sur les observations en MEB réalisées dans les traces d'usure, aucune analyse par spectroscopie Raman n'a été réalisée pour mettre en évidence ce mécanisme de cisaillement/soudage.

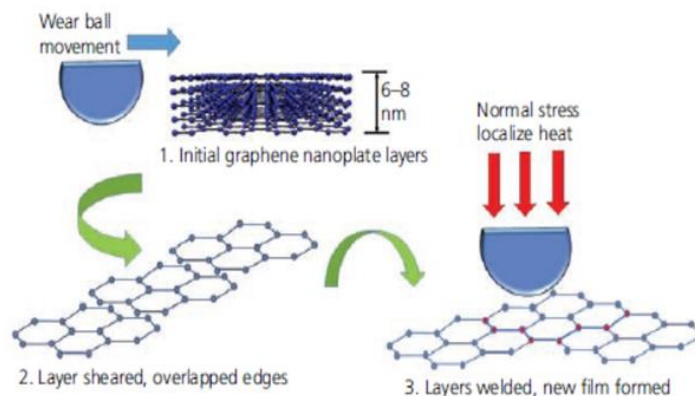


Figure I-19 : Mécanisme de formation d'un tribofilms ultra fin de graphène lors du frottement [27].

Xu *et al.* [19] ont comparé les mécanismes de lubrification de différentes espèces carbonées incorporées dans une matrice métallique NiAl. Il s'agit de graphite (taille moyenne 75 μm), de MNTC ($d_{\text{ext}} = 40\text{-}60\text{ nm}$, $L = 40\text{-}1000\text{ nm}$) et de graphène multicouches (MLG, épaisseur 40-60 nm, dimension latérale 50 nm)). Les trois composites ont été densifiés par SPS à partir d'un mélange de poudres et présentaient une teneur en carbone égale à 3% mass. Les essais de frottement (bille en Si_3N_4 , charge normale 10 N) ont montré une diminution du coefficient de frottement pour les composites carbonés par rapport à NiAl. Le composite avec le coefficient de frottement le plus bas ($\approx 0,25$) est celui qui contient du MLG. En s'appuyant sur les observations de la microstructure des différentes traces d'usure, les auteurs ont modélisé les différents mécanismes de lubrification qui sont représentés en **Figure I-20**. Dans le cas du graphite, la lubrification se fait par une délamination des feuillettes à cause de sa faible résistance au cisaillement, formant ainsi un tribofilm réduisant le frottement. Pour les MNTC, deux espèces peuvent être présentes dans la trace d'usure : soit des MNTC détruits qui forment un tribofilm compact riche en débris carbonés, soit des MNTC non modifiés qui peuvent jouer le rôle de support de glissement en réduisant l'usure grâce à leur nature rigide et leur grande résistance mécanique. Des travaux du CIRIMAT [16–18] ont mis en évidence des mécanismes de lubrification différents suivant le nombre de parois et le diamètre des NTC. Les 2NTC permettent, à teneur en carbone équivalente, de maximiser la surface et le nombre de NTC disponibles dans le contact. Ils répondent aux forces de cisaillement par des déformations élastiques. En revanche, les NTC multi-parois (MNTC) présentent des pressions de déformation/effondrement ou d'exfoliation plus faibles permettant plus facilement la formation du tribofilm lubrifiant.

Dans le cas des composites MLG-NiAl, le graphène présent dans la trace d'usure est soit non détruit et se présente sous la forme d'îlots soit exfolié pour former un tribofilm permettant de réduire considérablement le frottement et l'usure. Bien que ces travaux soient réalisés sur des composites carbone-métal, on peut faire l'analogie avec ce qui pourrait se produire lors de l'incorporation de ces espèces carbonées dans des composites à matrice céramique.

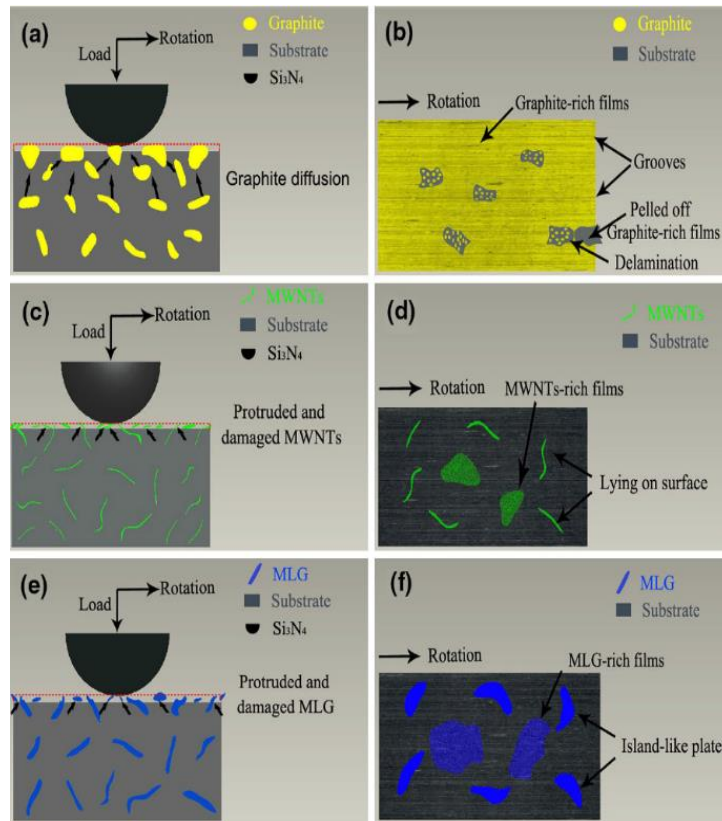


Figure I-20 : Représentation schématique des mécanismes de lubrification du : (a) et (b) graphite, (c) et (d) MNTC et (e) et (f) graphène. (a), (c) et (e) vue de côté et (b), (d) et (f) vue de dessus [19].

I.5.2 Les revêtements composites carbone-céramique

Dans cette partie nous nous intéresserons aux revêtements composites carbone-céramique utilisés pour des applications tribologiques. Une attention particulière est portée sur les travaux impliquant des matrices alumine ou silice. La liste des travaux présentés ci-dessous n'est pas exhaustive.

Balani *et al.* [28] ont étudié l'usure multi-échelle (macro-usure et nano-usure) de revêtements composites MNTC-Al₂O₃ déposés par projection thermique sur un substrat en acier AISI 1020. Leur macro-usure a été caractérisée par des essais tribologiques pion-plan avec un pion poli en zirconie sous une charge normale de 48 N. L'ajout du carbone sous forme de MNTC ($d_{ext} = 40-70$ nm) à hauteur de 8% mass. a permis d'augmenter d'un facteur 49 la résistance à l'usure du revêtement composite par rapport à l'alumine pure. La dispersion homogène des MNTC au sein de la matrice Al₂O₃ permet une bonne densification du

composite. De plus les MNTC permettent le pontage des fissures et par conséquent l'augmentation de la ténacité et de la résistance à l'usure des composites par rapport à l'alumine pure. Keshri et Agarwal [29] ont réalisé des travaux sur le même type de revêtement MNTC- Al_2O_3 mais à des températures et environnements différents (25°C, 600°C et eau de mer). Les essais tribologiques ont été réalisés avec une bille en Si_3N_4 sous une charge normale de 30 N en configuration bille-plan. Les augmentations relatives de la résistance à l'usure du revêtement composite contenant 8% mass. de carbone par rapport à l'alumine pure sont de 72% à 25°C, de 76% à 600°C et de 66% dans l'eau de mer. Ces résultats sont attribués à l'effet indirect des MNTC sur l'augmentation de la ténacité du revêtement composite par le pontage des grains d'alumine. Le coefficient de frottement du revêtement composite est légèrement plus bas (0,65) par rapport à celui du revêtement alumine (0,71) à 25°C. A 600 °C et dans l'eau de mer les coefficients de frottement sont similaires (respectivement 0,83 et 0,55). Les auteurs mettent en évidence la formation d'un film de SiO_2 issu de l'oxydation de la bille Si_3N_4 à 25°C et dans l'eau de mer. L'effet lubrifiant de l'eau de mer est mis en évidence.

Les travaux réalisés par Lopez *et al.* [30] portent sur la dispersion des MNTC au sein de revêtements composites MNTC- SiO_2 issus de la voie sol-gel et déposés par trempage-retrait sur un substrat en alliage de magnésium WE54. Le carbone (0,1% mass.), sous la forme de MNTC ($d_{\text{ext}} \approx 9.5$ nm) préalablement fonctionnalisés (OH-MNTC), a été dispersé dans un sol contenant un précurseur de silice, le tetraethylorthosilicate (TEOS), par l'utilisation de deux techniques différentes: l'agitation dite mécanique (par barreau aimanté) et la sonication (sonde à ultrasons). Après une étape de séchage à température ambiante et un traitement thermique sous air (400 °C, 2 h), les propriétés tribologiques ont été caractérisées avec un tribomètre bille-plan (bille en acier, charge normale 1 N). Les résultats (**Figure I-21**) montrent que la méthode de dispersion des MNTC influe directement sur la microstructure du revêtement et indirectement sur sa résistance à l'usure.

Etude bibliographique

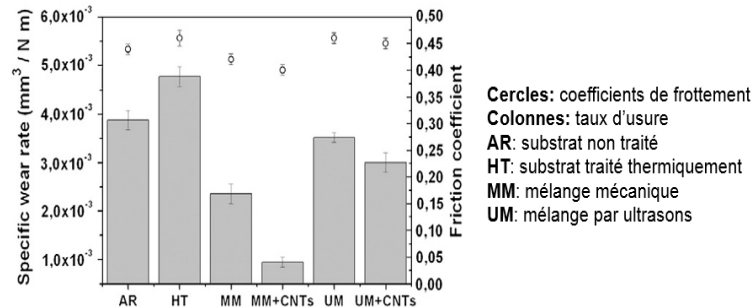


Figure I-21 : Evolution du taux d'usure et du coefficient de frottement du substrat et des revêtements composites MNTC-SiO₂ en fonction de la méthode de mélange utilisée [30].

Les revêtements les plus résistants à l'usure sont ceux issus d'un sol mélangé mécaniquement, ce qui pourrait traduire une meilleure dispersion des MNTC et confirmer d'autres résultats [25] suggérant que la qualité de la dispersion des NTC a une influence directe sur le comportement tribologique des composites. En effet, l'agitation mécanique a permis d'améliorer la dispersion des MNTC au sein de la silice et d'augmenter la densification du revêtement composite. De plus, l'observation de la microstructure du revêtement montre un pontage des fissures par les MNTC. Cependant, le coefficient de frottement ne diminue que légèrement avec l'addition des MNTC. Ceci peut être expliqué par la faible teneur en carbone utilisée (0,1% mass.), insuffisante pour améliorer le comportement en frottement des revêtements composites.

Li *et al.* [55] ont étudié le comportement tribologique des revêtements graphène-ZrO₂ déposés par projection thermique sur un substrat en alliage de titane (Ti-6Al-4V). Les essais tribologiques ont été réalisés en configuration bille-plan avec une bille en Al₂O₃ sous une charge normale de 100 N. L'ajout du carbone (1% mass.) sous la forme de nanofeuillets de graphène ($e \approx 5-20$ nm) a permis d'augmenter de 50% la résistance à l'usure et de diminuer de 14% le coefficient de frottement du revêtement composite (0,19) par rapport au revêtement ZrO₂ (0,27). Ces résultats sont attribués à la formation d'un tribofilm riche en graphène (13,7% mass.) à l'interface entre le revêtement et la bille.

Gómez *et al.* [56] ont élaboré, par projection thermique, des revêtements composites graphène-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (YAS) sur un substrat en SiC. La caractérisation tribologique des revêtements a été réalisée sur un tribomètre en configuration bille-plan (bille en acier inoxydable 440-C et charge normale de 10 N). Une diminution du volume d'usure (65%) et

du coefficient de frottement (35%) a été rapportée pour le revêtement composite contenant 2,3% vol. de carbone sous la forme de nanoplaquettes de graphène ($e \approx 50-100$ nm) par rapport au revêtement YAS. L'analyse par spectroscopie Raman et les observations par MEB de la trace d'usure ont permis de mettre en évidence la présence d'un tribofilm carboné composé de graphène endommagé. Un mécanisme de lubrification est proposé, impliquant une exfoliation progressive du graphène lors de l'essai tribologique.

Les travaux de Xie *et al.* [57] portent sur l'élaboration de revêtements composites graphène- CaSiO_3 par projection thermique sur un substrat en alliage de titane (Ti-6Al-4V) pour des applications biomédicales (prothèse de hanche). Le comportement tribologique des revêtements est caractérisé par des essais bille-plan (bille en acier inoxydable et charge normale de 10 N). L'ajout du carbone sous forme de nanoplaquettes de graphène ($e \approx 5-25$ nm) à hauteur de 1,5% mass. a permis d'augmenter d'un facteur 22 la résistance à l'usure du revêtement composite par rapport au revêtement de référence (CaSiO_3). Cette amélioration de la résistance à l'usure est attribuée à une dispersion homogène du graphène au sein de la matrice et à un effet de pontage entre les plaquettes de graphène et les grains de la matrice CaSiO_3 . En revanche, le coefficient de frottement des revêtements composites reste élevé (≈ 1) par rapport à celui du revêtement CaSiO_3 ($\approx 0,9$).

I.6 Conclusions du chapitre I

Cette étude bibliographique a permis de montrer que l'association de matériaux carbonés tels que le graphite, le graphène ou les nanotubes de carbone à des matrices céramiques dures de type alumine, silice ou alumine-silice permettrait de développer des matériaux composites présentant des comportements tribologiques intéressants. Bien que les méthodes d'élaboration des composites cités ci-dessus et les conditions d'essais tribologiques soient différentes d'un auteur à un autre, tous s'accordent pour rapporter une nette amélioration de la résistance à l'usure et une réduction du coefficient de frottement dans les matériaux composites carbone-céramique par rapport aux céramiques pures. La bibliographie a permis également d'identifier les mécanismes proposés permettant d'expliquer les performances tribologiques des différentes espèces carbonées dans un composite. Pour le graphite et le graphène, il s'agit

Etude bibliographique

principalement d'une exfoliation permettant la génération du tribofilm. Dans le cas des NTC, 2 types d'effets ont été relevés ; un effet indirect sur les propriétés mécaniques du composite par l'augmentation de la dureté et de la ténacité et un effet direct par la déformation élastique ou l'exfoliation lors des sollicitations en cisaillement.

Nous devons donc poursuivre le travail entrepris dans l'équipe Revêtements et Traitements de Surface du CIRIMAT sur les revêtements de type Al_2O_3 et $Al_2O_3-SiO_2$ chargés en carbone sur acier inoxydable 304L et il a été fait plusieurs choix stratégiques :

1/ Nous conservons les méthodes de base de l'élaboration des revêtements : la voie sol-gel trempage-retrait, traitement thermique sous atmosphère inerte. Pour la préparation du sol, nous utiliserons encore la boehmite comme précurseur d'alumine et le GPTMS comme précurseur de silice.

2/ Nous étudierons différentes charges carbonées en associant à ces travaux l'équipe Nanocomposites et Nanotubes de Carbone du CIRIMAT :

- du graphite commercial (le même que dans les travaux antérieurs),
- du graphène préparé à partir du graphite commercial,
- des NTC à 2, 8 et 20 parois, déjà étudiés depuis longtemps dans l'équipe, et ayant subi une fonctionnalisation covalente.

3/ Pour évaluer le comportement tribologique des revêtements, deux types d'essais seront utilisés : un essai réalisé au CIRIMAT selon la norme ASTM G99 en configuration bille / disque et un essai industriel réalisé au CETIM (Senlis) suivant la norme ASTM G133 en configuration pion / plan dans des conditions plus sévères.

4/ Des essais complémentaires d'adhérence, notamment pour tester l'écaillage éventuel seront réalisés au CETIM (Saint-Etienne).

Nous tenterons d'expliquer les différences éventuelles observées en frottement et usure pour les différentes charges carbonées et de discriminer ce qui relève intrinsèquement de leur présence ou d'une modification induite des caractéristiques de la matrice.

Etude bibliographique

Les travaux présentés ci-après s'articulent autour de quatre chapitres. Le chapitre II présente les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux utilisés au cours de cette étude. Le chapitre III porte sur les résultats concernant l'élaboration et la caractérisation de revêtements graphite-alumine et NTC-alumine. L'influence de la charge carbonée sur les caractéristiques microstructurales, les propriétés mécaniques et le comportement tribologique des revêtements composites sera discutée. Nous montrerons ensuite pourquoi le graphite est plus efficace pour la réduction du frottement et de l'usure dans le cadre de ces travaux. Dans le chapitre IV, une étude sur l'influence de la surface de carbone accessible sur le comportement tribologique du revêtement graphite-alumine est réalisée. Différentes techniques d'élaboration seront présentées. Le chapitre V porte sur l'incorporation du graphite dans un revêtement composite à matrice mixte alumine-silice. L'influence du choix de la matrice sur l'adhérence et le comportement tribologique du revêtement sera discutée.

Chapitre II

Matériaux, techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1 Matériaux et techniques d'élaboration

II.1.1 Matériau de l'étude : l'acier inoxydable AISI 304L

II.1.1.1 Généralités

Dans le cadre de ces travaux, l'acier inoxydable de nuance AISI 304L est choisi comme substrat d'étude. Cet acier dont la composition chimique est rappelée dans le **Tableau II-1** appartient à la famille des aciers inoxydables austénitiques. Ces derniers sont très utilisés dans l'industrie, en particulier dans les industries agroalimentaire, pétrolière et chimique en raison de leur grande résistance à la corrosion ainsi que de leur bonne aptitude à la déformation facilitant la mise en forme. La structure cristallographique cubique à faces centrées des aciers austénitiques leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles (150 - 250 MPa. M^{1/2}). Le nickel (élément gammagène) permet de stabiliser l'austénite à température ambiante mais aussi à plus basse température, et favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique [58]. Le chrome apporte une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud par la formation d'une couche de passivation à la surface [58]. La faible teneur en carbone garantit une bonne soudabilité. Les autres éléments d'addition contenus dans l'acier AISI 304L permettent d'améliorer ces propriétés. Par exemple, le molybdène améliore la résistance à la corrosion dans presque tous les milieux [58].

Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304L. Pourcentages massiques en éléments d'addition (balance du fer).

Désignation AISI	Désignation européenne	C	Cr	Ni	Mo	N	P	S	Mn	Si
304L	X2CrNi 19-11	0,02	17,5-19,0	9-12	-	0,06	0,045	0,03	0,5-2,0	0,2-1,0

II.1.1.2 Préparation de surface

Il est nécessaire d'effectuer une préparation de surface avant le dépôt des revêtements afin d'accroître la réactivité du substrat et de favoriser l'ancrage du sol lors du retrait. Le protocole de préparation de surface du substrat qui se présente sous la forme de disque (30 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur) est décrit ci-dessous.

- Pré-dégraissage à l'acétone
- Séchage à l'air
- Dégraissage alcalin (hydroxyde de sodium, phosphate trisodique, silicate de sodium et dodécylsulfate de sodium) pendant 5 min à 60 °C
- Rinçage à l'eau déionisée
- Décapage (acide chlorhydrique et sulfurique) pendant 7 min à 50 °C
- Rinçage à l'eau déionisée
- Passivation (acide nitrique) pendant 15 min à T_{amb}
- Rinçage à l'eau déionisée puis à l'éthanol puis séchage à l'air comprimé.

Après la préparation de surface, la rugosité de surface du substrat est évaluée par interférométrie optique en lumière blanche ($S_a = 0,4 \mu\text{m}$ et $S_z = 2,8 \mu\text{m}$).

II.1.2 Charges carbonées

II.1.2.1 Graphite

Une poudre de graphite commercialisée par abcr a été utilisée au cours de ces travaux (**Figure II-1**). Les plaquettes de graphite ($e \approx 15 \text{ nm}$) sont agglomérées sous forme de pseudo-cylindres de $1,5 \mu\text{m}$ de diamètre. La surface spécifique de la poudre est de $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

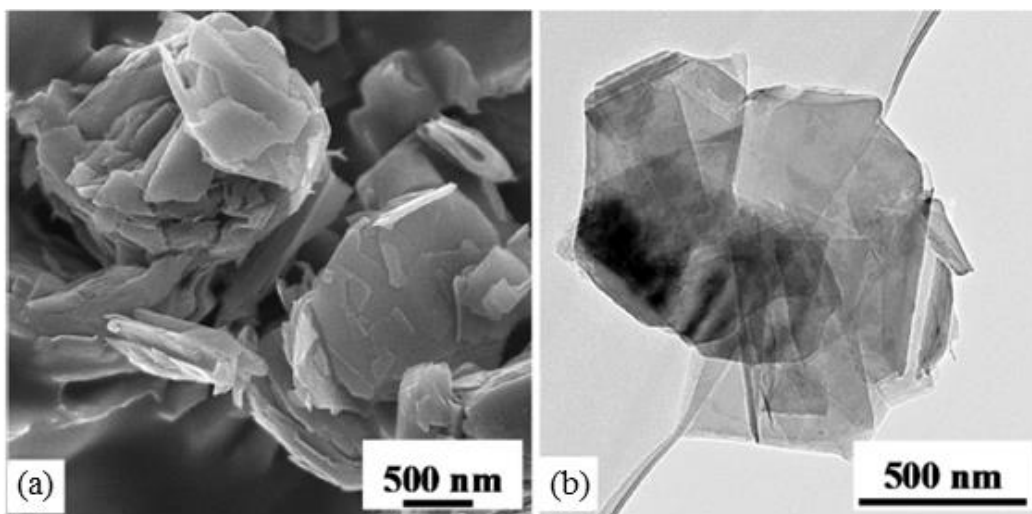


Figure II-1 : Images (a) de MEB et (b) de MET de la poudre de graphite.

II.1.2.2 Nanotubes de carbone (NTC)

II.1.2.2.1 Elaboration et caractéristiques des NTC

Des échantillons contenant majoritairement (80%) des NTC biparois (2NTC) sont synthétisés selon le protocole adapté d'études antérieures de l'équipe NNC du CIRIMAT [59,60]. Le matériau catalytique préparé par combustion est une poudre de composition notée $Mg_{0,98}(Fe_{0,9}Mo_{0,1})_{0,02}O$. Après un traitement CCVD (850 °C, Ar-H₂-C₂H₄ avec les pourcentages molaires respectifs 74:19:7), une poudre composite NTC-Fe/Mo-MgO est obtenue. Cette dernière est broyée pendant 2 h dans un broyeur à billes afin de couper les NTC [61]. Elle est ensuite mise en suspension dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 37% afin de dissoudre la magnésie (MgO) et la plupart des particules métalliques catalytiques sans toutefois endommager les 2NTC [62]. La suspension de 2NTC est ensuite lavée à l'eau déionisée jusqu'à neutralisation avant filtration et remise en suspension.

Deux poudres de NTC multi-parois commercialisées par les sociétés Nanocyl et Nanothinx ont été utilisées dans le cadre de cette étude. Ces NTC ont également été élaborés par CCVD. Une étude antérieure [17] a montré que le nombre moyen de parois des NTC de ces échantillons est égal à 8 (Nanocyl) et 20 (Nanothinx). Ils seront donc désignés, respectivement, 8NTC et 20NTC.

Des images de MET typiques des différents NTC sont présentées sur la **Figure II-2 (a, b et c)**. La distribution du nombre de parois **Figure II-2 (d, e et f)**, le nombre moyen de parois, le diamètre externe moyen (**Tableau II-2**) ont été déterminés à partir de la mesure d'une centaine de NTC [17]. La comparaison des trois échantillons montre que le nombre de défauts structuraux augmente nettement avec le nombre de parois.

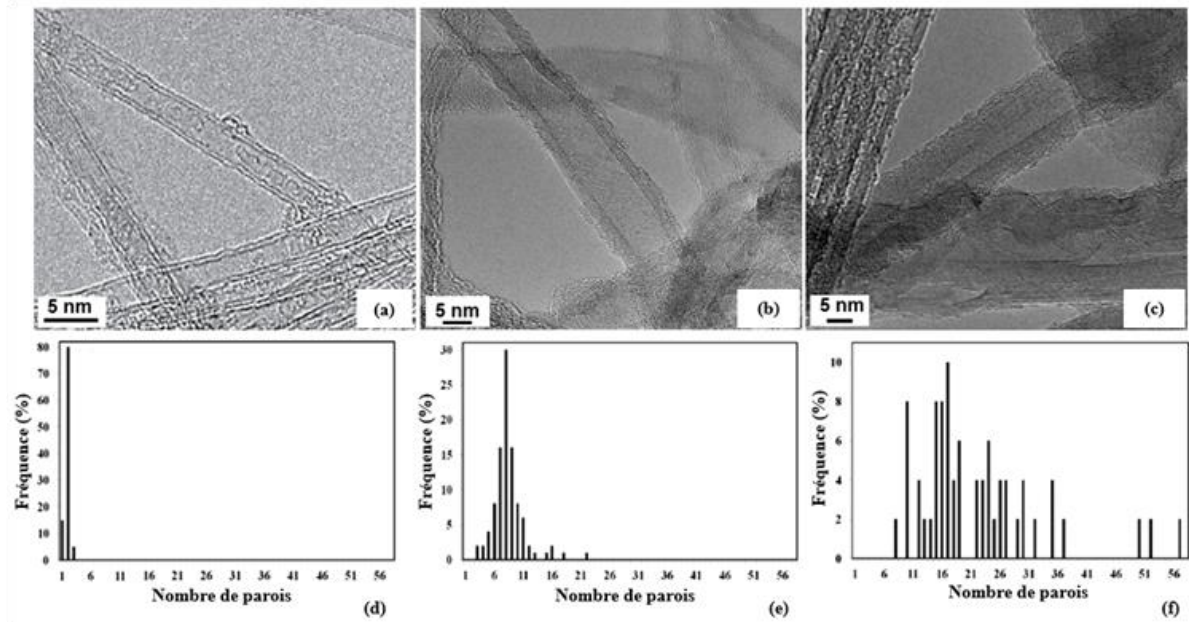


Figure II-2 : Images de MET typiques d'un échantillon de (a) 2NTC, (b) 8NTC et (c) 20NTC et distribution du nombre de parois des (d) 2NTC, (e) 8NTC et (f) 20NTC [17].

Tableau II-2 : Nombre moyen de parois (N), diamètre externe moyen (d_{ext}), longueur approximative (L) et densité théorique (ρ) des NTC, surface spécifique (S_{NTC}) des poudres NTC [17].

Echantillon	N	d_{ext} (nm)	L (μm)	ρ (g/cm^3)	S_{NTC} (m^2/g)
2NTC	1,9 \approx 2	2,0	< 0,4	1,8	1000
8NTC	8,5 \approx 8	10,2	< 1,5	1,8	242
20NTC	19,8 \approx 20	19,6	< 4,0	2,1	92

II.1.2.2.2 Fonctionnalisation covalente des NTC

Les NTC bruts sont hydrophobes, s'agglomèrent et sédimentent rapidement dans l'eau et dans la plupart des solvants. La fonctionnalisation covalente des NTC va permettre de modifier leurs propriétés de surface dans le but de faciliter leur dispersion dans les sols. Le protocole de fonctionnalisation décrit ci-dessous a été mis en œuvre pour tous les types de NTC utilisés lors de ces travaux. Il permet le greffage de fonctions carboxyliques sur les NTC et par conséquent la création de charges répulsives à leur surface.

Les NTC bruts sont chauffés à reflux dans une solution d'acide nitrique (HNO_3 3 mol/L) à 130 °C pendant 13 h sous agitation magnétique. Le rapport entre la masse de NTC (en mg) et

le volume de HNO₃ introduit (en mL) est de 1 [53]. Après ce traitement d'oxydation, les NTC sont filtrés et lavés à l'eau déionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. A la suite de cette étape, les NTC sont mis en suspension dans l'eau déionisée.

II.1.3 Elaboration des sols et mise en œuvre des revêtements

II.1.3.1 Elaboration des sols

II.1.3.1.1 Sol de boehmite

Une solution de chlorure d'aluminium (AlCl₃, 6H₂O) à 2 mol/L et une solution d'ammoniaque (NH₄OH) à 0,4 mol/L sont préparées. Après dissolution complète du chlorure d'aluminium, on introduit rapidement la solution saline dans la solution d'ammoniaque sous forte agitation (1000 tr/min). Une précipitation instantanée d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ est observée (**équation 1**).



L'hydroxyde d'aluminium est ensuite filtré, lavé à l'eau déionisée et séché à l'étuve à 90°C pendant 24 h afin d'obtenir la boehmite γ -AlOOH (**équation 2**).



La boehmite est ensuite dispersée dans l'eau déionisée en présence d'un agent peptisant (l'acide acétique) et d'un tensioactif, la polyvinylpyrrolidone (PVP) (**Figure II-3**). La suspension obtenue ([AlOOH] = 1,3 mol/L est laissée sous agitation magnétique (700 tr/min) pendant 24 h afin d'obtenir une dispersion colloïdale. Le pH du sol est fixé à 3,5. Ceci permet de stabiliser la boehmite sans oxyder les éventuelles espèces carbonées qui peuvent être ajoutées au sol.

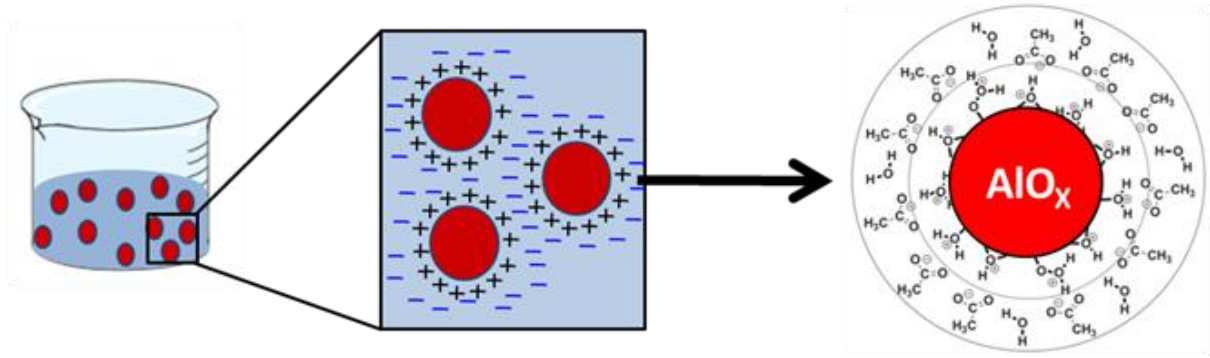


Figure II-3 : Représentation schématique d'un sol de boehmite stabilisé par répulsion électrostatique entre les particules.

Le **Tableau II-3** rassemble les composés utilisés ainsi que les quantités utilisées par ordre d'introduction dans un flacon de 50 mL.

Tableau II-3 : Composés utilisés pour l'élaboration du sol de boehmite par ordre d'introduction.

Composé	Formule chimique	Masse ou volume
Polyvinylpyrrolidone (PVP) 3500 g/mol	$(C_6H_9NO)_n$	0,0185 g
Eau déionisée	H_2O	33,92 mL
Boehmite	$AlOOH$	2,75 g
Acide acétique glacial (100%)	CH_3COOH	1,2 mL

II.1.3.1.2 Sol mixte boehmite-GPTMS

Dans le cas des sols mixtes, le 3-Glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) est ajouté à la dispersion colloïdale de boehmite sous forte agitation (1500 tr/min) après les 24 h de maturation. Les paramètres caractéristiques de la formulation sont les suivants : $[AlOOH] = 0,7 \text{ mol/L}$, $[GPTMS] = 2,1 \text{ mol/L}$, $n_{Si}/n_{(Si+Al)} = 75$ et $pH = 3,5$.

II.1.3.1.3 Sol chargé en carbone

Les conditions d'élaboration des sols chargés en carbone sont assez proches de celles mises en œuvre pour le sol sans carbone. Le carbone sous forme de poudre de graphite ou de NTC fonctionnalisés (NTC en suspension) est introduit directement dans le sol sous agitation. Le carbone est ensuite dispersé en utilisant l'un des moyens suivants :

- un bain à ultrasons (SinapTec NEXUS 198) ayant une puissance de 80 W pendant 30 min,
- une sonde à ultrasons (Vibra Cell 75042) ayant une puissance de 150 W pendant 1 heure en système pulsé : 5 s marche, 5 s arrêt,
- un ultra Turrax (VWR VDI 10) à 30000 tr/min pendant 30 min.

Les différents protocoles de dispersion seront décrits dans le paragraphe VI.1.1.

II.1.3.2 Mise en œuvre des revêtements par trempage-retrait et traitement thermique

Le procédé de trempage-retrait est schématisé sur la **Figure II-4**. Un bras motorisé (NIMA DC mono 160) piloté par ordinateur permet de tremper dans le sol le substrat dont la surface est préalablement préparée puis de le retirer à une vitesse contrôlée comprise entre 50 et 300 mm/min. Le dispositif de dépôt est placé dans une enceinte fermée afin d'éviter toute pollution du sol ou de son évaporation.

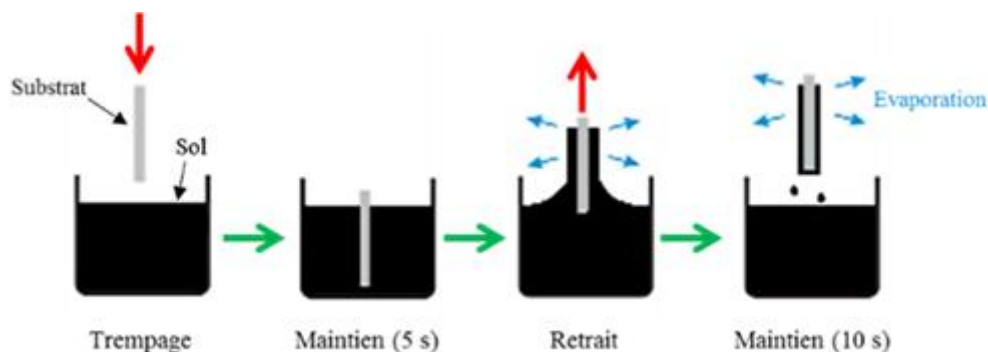


Figure II-4 : Mise en œuvre du revêtement par trempage-retrait.

Après le dépôt, les échantillons sont placés verticalement dans une étuve pour le séchage (80 °C, 3 h). Cette étape permet d'évaporer l'eau et par conséquent de gélifier le sol. Les substrats revêtus sont ensuite placés dans un four à moufle de marque NAGAT pour un traitement thermique sous azote (500 °C, 25 min) suivant le cycle défini dans les travaux de Marsal [1] (**Figure II-5**). Le débit d'azote est de 150 cm³/min.

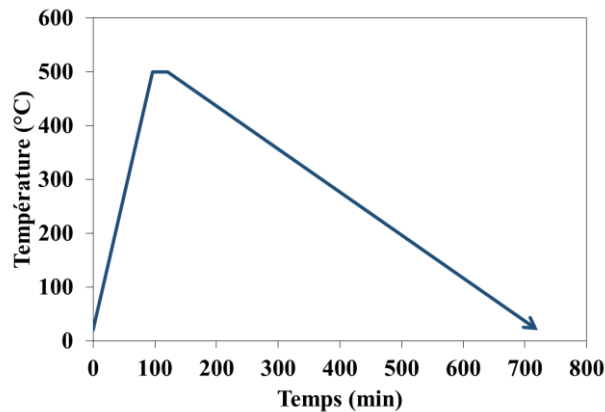


Figure II-5 : Cycle du traitement thermique sous azote des revêtements.

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Caractérisations physico-chimiques et structurales

II.2.1.1 Rhéométrie

La viscosité des différents sols est mesurée à l'aide d'un rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux (**Figure II-6**) LAMY RM100. Le sol est placé entre deux cylindres coaxiaux. Un cisaillement a lieu entre ces deux cylindres dont l'un est en rotation (intérieur) et l'autre est fixe (extérieur). La vitesse de cisaillement imposée par l'appareil (Ω) est comprise entre 966 à 2900 s⁻¹.

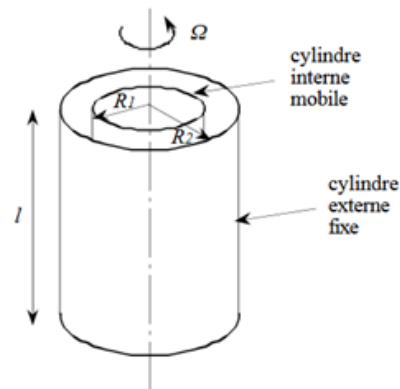


Figure II-6 : Schéma d'un rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux.

La mesure du couple (T) permet de remonter à la viscosité (η) suivant l'équation 3.

$$\eta = \frac{\Gamma(R_2^2 - R_1^2)}{4\pi\Omega R_1^2 R_2^2 l} \quad (\text{éq.3})$$

II.2.1.2 Microanalyse élémentaire

La microsonde CAMECA SX Five (microsonde de Castaing) a été utilisée pour quantifier les différents éléments chimiques présents dans le revêtement. Le principe de l'appareil est basé sur la spectrométrie des rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons (**Figure II-7**). Les électrons incidents ionisent les atomes du matériau analysé, le retour à l'état initial s'accompagne de l'émission de photons X d'énergie et de longueur d'onde caractéristique des atomes émetteurs. Les raies émises sont ensuite sélectionnées par diffraction sur des cristaux monochromateurs puis analysées par un détecteur à dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy). La quantification d'un élément s'effectue par comparaison de l'intensité de la raie par rapport à l'intensité de cette même raie dans un échantillon étalon. Les paramètres utilisés sont les suivants : tension d'accélération des électrons de 15 kV, intensité de courant de 20 nA. La microanalyse élémentaire a été réalisée au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing par Ph. De Parseval et S. Gouy.

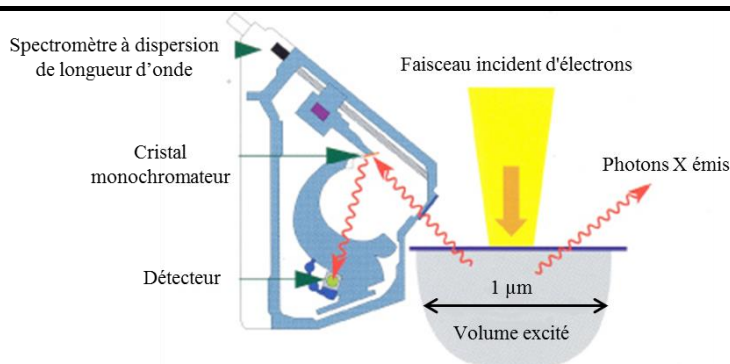


Figure II-7 : Schéma fonctionnel d'un détecteur par dispersion de longueur d'onde dans la microsonde électronique de Castaing.

II.2.1.3 Diffraction des rayons X

La détection et l'identification des phases cristallisées présentes dans le substrat et les revêtements sont réalisées en incidence rasante à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 en configuration θ - 2θ équipé de fentes variables. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 0,15418$ nm). Les enregistrements sont effectués à température ambiante dans un domaine angulaire de 10 à 100° avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps d'acquisition de $0,2$ s par pas. Le diffractomètre est commandé par le logiciel DIFFRAC^{plus}©. Le logiciel EVA permet le traitement des diagrammes de diffractions obtenus.

II.2.1.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman donne des informations structurales par le biais de la détection des modes de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Dans le cadre de cette étude, la spectroscopie Raman a été utilisée pour la caractérisation du graphite, du graphène et des NTC dans les revêtements avant et après les essais tribologiques. Trois bandes seront étudiées particulièrement : la bande D ≈ 1320 cm^{-1} correspondant aux vibrations transversales (perpendiculaires au plan graphène). Elle traduit la présence de carbone sp^3 et par conséquent la présence de désordre cristallin. La bande G ≈ 1580 cm^{-1} correspondant aux vibrations longitudinales des carbones en conformation sp^2 . Le rapport des intensités des bandes D et G, noté I_D/I_G , permet d'apporter une information supplémentaire sur la "qualité" du carbone. Il est admis que le rapport I_D/I_G augmente lorsque le nombre de

défauts structuraux augmente. La bande 2D ($2650\text{-}2680\text{ cm}^{-1}$) permet d'évaluer le nombre de feuillets de graphène [54].

L'acquisition des spectres Raman a été réalisée à l'aide d'un spectromètre LabRAM HR 800 (Jobin & Yvon), équipé d'un laser HeNe ($\lambda = 632\text{ nm}$) et couplé à un microscope confocal OLYMPUS. Trois spectres sont enregistrés à trois endroits différents afin d'avoir des données représentatives de l'échantillon. Le logiciel LabSpec 5 a été utilisé pour le traitement des spectres.

II.2.2 Caractérisation microstructurale

II.2.2.1 Interférométrie

Les mesures de rugosité de surface et de la profondeur des traces d'usure après les essais tribologiques ont été effectuées à l'aide d'un interféromètre optique en lumière blanche (SENSOFAR S neox) piloté par le logiciel SensoMap. Pour la rugosité, nous nous intéressons essentiellement aux paramètres surfaciques suivants selon la norme ISO 25178 [63]:

- S_a : rugosité moyenne arithmétique

- S_z (pic-vallée) : hauteur maximale entre le creux le plus bas et le pic le plus haut.

Les mesures de la profondeur d'usure ainsi que la détermination des volumes d'usure sont décrites dans la partie II.2.4.

II.2.2.2 Microscopie optique

Un microscope optique (Keyence VHX-1000^E) a été utilisé pour l'observation des différents revêtements et des faciès d'usures après les tests tribologiques.

II.2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées à l'aide d'un MEB-FEG (Field Emission Gun) (JEOL JSM 6700F ou JEOL JSM 7800F Prime) équipé d'un canon à émission de champ.

Ces microscopes permettent d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de 1 nm pour une tension d'accélération des électrons de 10 kV. Avant chaque observation, les échantillons sont métallisés au platine (épaisseur de quelques nanomètres) pour permettre l'écoulement des charges électriques et augmenter l'émission électronique du carbone. Les conditions d'observation courantes ont été : tension d'accélération de 5 kV et distance de travail de 6 mm. Les observations ont été réalisées au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing par A. Weibel.

Un microscope électronique à balayage MEB-FIB (Focused Ion Beam) (Helios 600i) combinant un canon à émission de champ (FEG) et une colonne ionique à ions gallium (**Figure II-8**) a été utilisé pour préparer des lames minces dans les revêtements pour des observations en microscopie électronique en transmission, pour la réalisation de coupes transversales et pour l'observation des épaisseurs des revêtements. Les paramètres d'observations ont été : tensions d'accélération de 5 kV, courant de 0,34 nA et distance de travail de 4 mm. Les préparations ainsi que les observations ont été réalisées au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing par C. Josse.

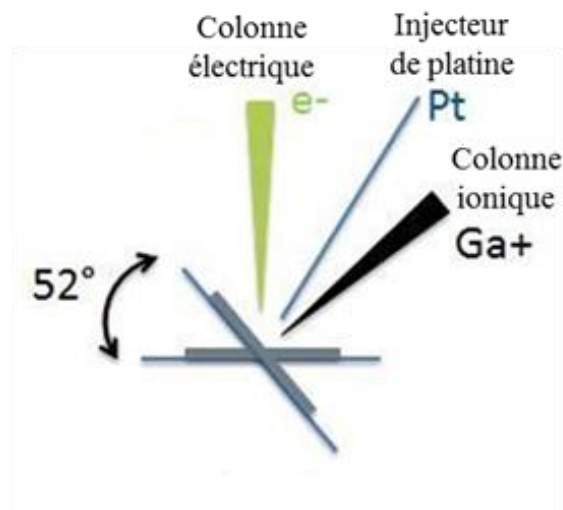


Figure II-8 : Schéma fonctionnel d'un MEB-FIB.

Les étapes de préparation d'une lame mince dans le sens transversal d'un revêtement sont présentées sur la **Figure II-9**:

- Dépôt d'une couche de platine (1 à 2 μm) pour la protection du revêtement lors de la découpe
- Découpe de la lame sous faisceau ionique (Ga^+)

- c) Transfert de la lame sur un porte échantillon en cuivre à l'aide d'un nanomanipulateur FEI EasyLift
- d) Amincissement de la lame sous faisceau ionique (Ga^+).

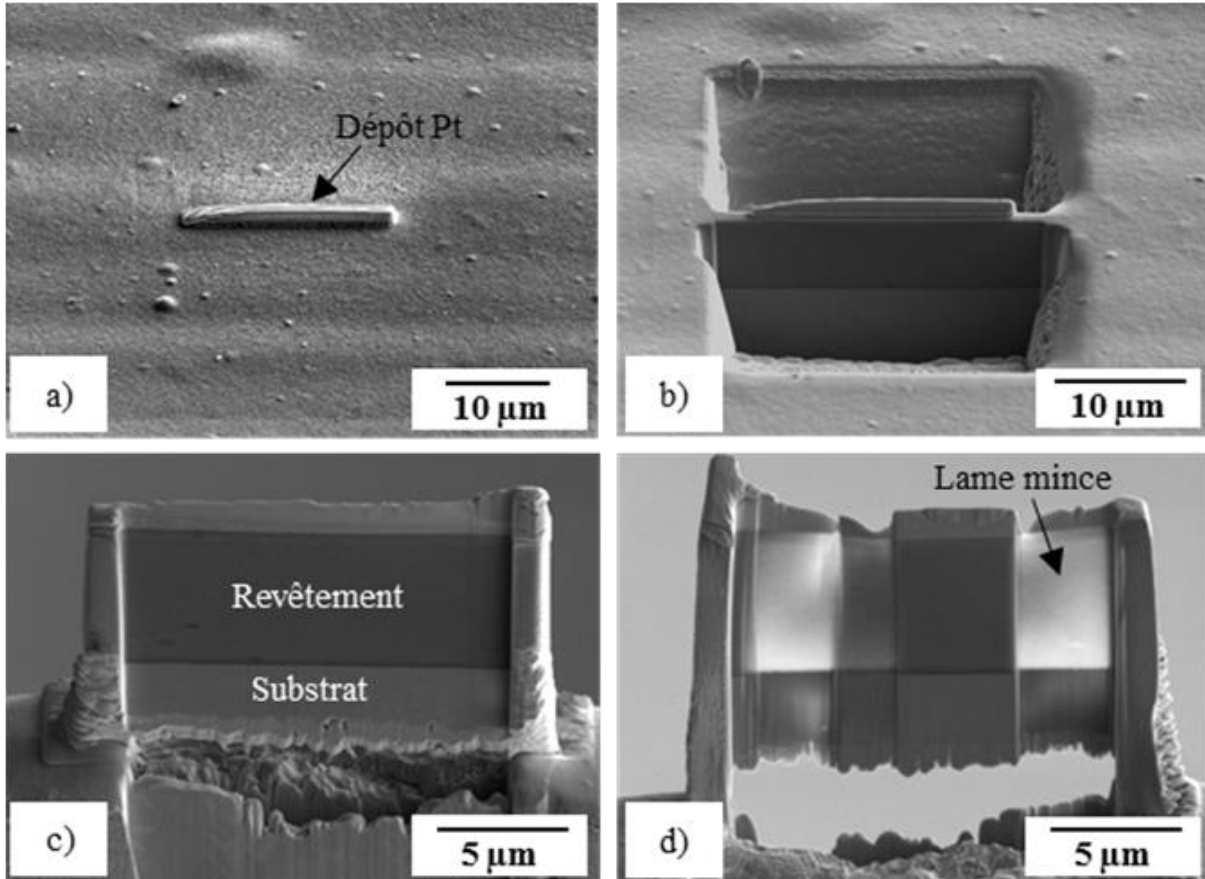


Figure II-9 : Les étapes de préparation d'une lame mince par MEB-FIB. a) dépôt de platine de protection, b) découpe, c) transfert et d) amincissement de la lame.

II.2.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations de microscopie électronique en transmission ont été réalisées soit à l'aide d'un microscope JEOL JEM 1400 avec une tension d'accélération de 120 kV, soit avec un microscope à canon à émission de champ (pour les hautes résolutions) JEOL JEM 2100 F avec une tension d'accélération de 200 kV. Avant l'observation, les poudres de carbone (graphite ou NTC) sont dispersées dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons. Une goutte est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone à trous puis séchée à l'air à température ambiante. Les lames minces préparées par MEB-FIB sont directement déposées sur un porte échantillon en cuivre et ne nécessitent pas de préparation avant

l'observation. Les observations ont été réalisées au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing par S. Duluard.

I.2.3 Caractérisations mécaniques

II.2.3.1 Nanoindentation

L'évaluation de la dureté et du module élastique des revêtements a été réalisée par nanoindentation à l'aide d'un UltraNanoHardness Tester (CSM Instruments). Cette technique consiste à enfoncer la pointe d'un indenteur de géométrie définie sur la surface de l'échantillon en appliquant une charge croissante normale à la surface de l'échantillon (étape de charge). Lorsque celle-ci atteint la valeur maximale fixée, celle-ci est alors réduite (étape de décharge) (**Figure II-10.a**). La décharge s'effectue jusqu'à l'obtention d'une relaxation partielle ou totale du matériau, en laissant ou non une empreinte rémanente à la surface. La profondeur de pénétration est mesurée directement par un capteur de déplacement et c'est l'évolution de la force normale en fonction de cette profondeur qui est analysée (**Figure II-10.b**).

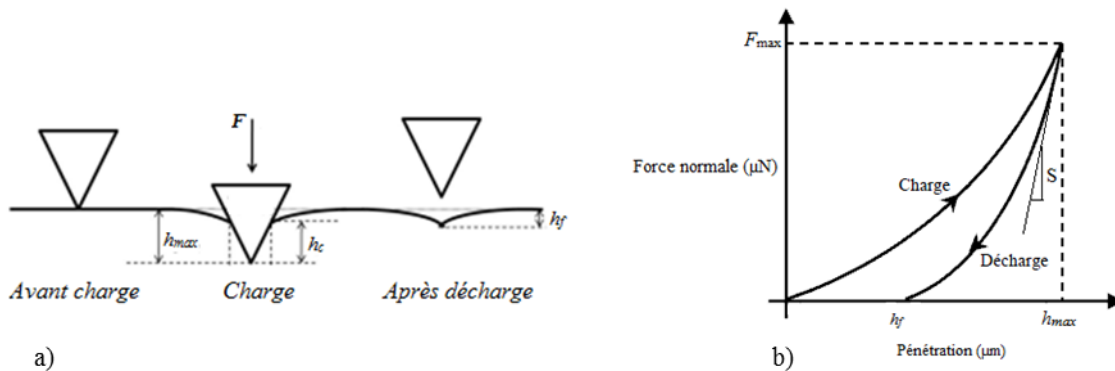


Figure II-10 : Schéma représentatif d'une mesure par nanoindentation. a) Schéma du principe d'indentation, b) courbe de nanoindentation [64].

Les courbes résultantes fournissent les données spécifiques et des modèles sont appliqués afin de déterminer des valeurs caractéristiques du matériau, telles que l'aire de contact, la dureté et le module élastique. Le modèle utilisé dans ces travaux est celui d'Oliver et Pharr [65] qui utilise la partie supérieure de la courbe de décharge et permet de calculer le module de rigidité S . Le modèle d'Oliver et Pharr sera détaillé dans le paragraphe III.2.4. L'indenteur utilisé est de type Berkovich modifié (pyramide à base triangle). Les revêtements sont testés à

une charge normale maximale de 600 μN avec des vitesses de charge et décharge égales à 800 $\mu\text{N}/\text{min}$. Cette charge normale maximale engendre des profondeurs de pénétration ne dépassant pas 10% du total de l'épaisseur des revêtements pour pouvoir négliger la contribution du substrat à la déformation globale. Entre la charge et la décharge, un plateau à force constante (600 μN) d'une durée de 60 secondes est effectué. Au minimum, quatre indentations espacées de 20 μm sont réalisées par échantillon.

II.2.3.2 Evaluation de l'adhérence

L'adhérence des revêtements a été évaluée par des essais « Mercedes » selon la norme VDI 3198 [66]. Cet essai, réalisé au CETIM Saint-Etienne par P. F. Cardey, consiste à enfoncer un indenteur de type Rockwell C (cône) sur la surface du revêtement en appliquant une charge maximale de 150 kg (1500 N). Une déformation plastique intervient alors à la surface du revêtement accompagnée de l'apparition de fissures et/ou de délamination. Les revêtements sont ensuite classés en deux catégories en fonction de leur déformation plastique (**Figure II-11**); revêtements avec une déformation acceptable s'il y a uniquement présence de microfissures ou de faible délamination aux alentours de l'indent et revêtements avec déformation inacceptable si la délamination est très prononcée.

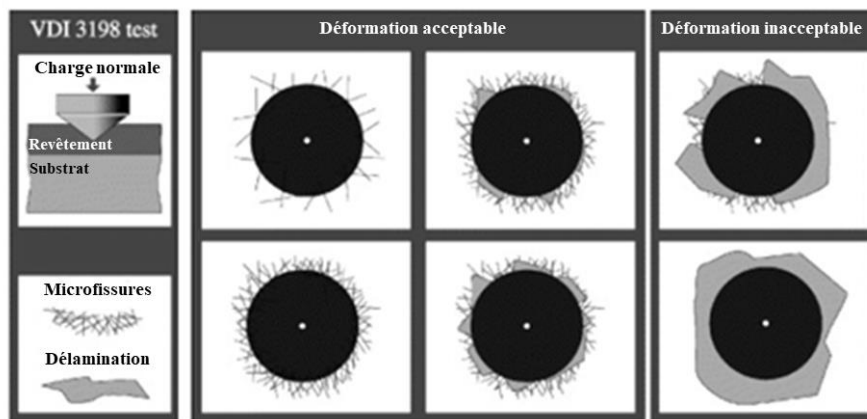


Figure II-11 : Schéma du principe de l'essai d'adhérence « Mercedes » selon la norme VDI 3198 [66].

II.2.4 Caractérisations tribologiques

Deux types d'essais tribologiques ont été effectués lors de ces travaux ; un premier essai issu de la norme ASTM G99 [67] réalisé au CIRIMAT et un deuxième essai issu de la norme ASTM G133 [68] réalisé au Cetim.

Les essais tribologiques issus de la norme ASTM G99 ont été effectués à l'aide d'un tribomètre de marque CSEM en configuration bille/plan, utilisé en mode rotatif avec une contreface sphérique en acier AISI 316L de 10 mm de diamètre (**Figure II-12**). Une force normale ($F_N = 2 \text{ N}$) est appliquée. Cette force correspond à une pression moyenne de Hertz de 386 MPa suivant les propriétés mécaniques du substrat (module élastique de 200 GPa et coefficient de Poisson de 0,33). Le modèle de Hertz sera décrit dans le paragraphe III.2.5.

L'échantillon est mis en rotation à une vitesse constante (10 cm/s) et la force tangentielle de frottement F_T est mesurée au cours de l'essai. Les essais sont effectués sur un diamètre de 20 mm avec une longueur de glissement totale de 250 m. Les conditions de température et d'hygrométrie ambiante sont relevées pour chaque essai. Au minimum, trois essais sont effectués sur chaque famille d'échantillon afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

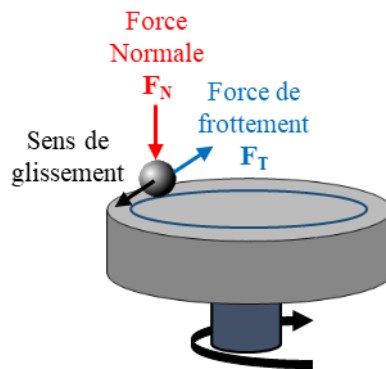


Figure II-12 : Représentation schématique d'un essai bille/plan.

Les faciès d'usure des plans et des billes après les essais sont observés par microscopie optique et par interféromètre optique en lumière blanche. Pour la quantification de l'usure sur des revêtements, quatre profils de mesure sont relevés le long de la trace (**Figure II-13**). La section S est mesurée sur chaque profil et moyennée pour obtenir une surface moyenne S_{moy} . Le volume usé est alors calculé sur la totalité de la trace de rayon R_t (**équation 4**).

$$V = 2 \pi R_t S_{\text{moy}} \quad (\text{éq. 4})$$

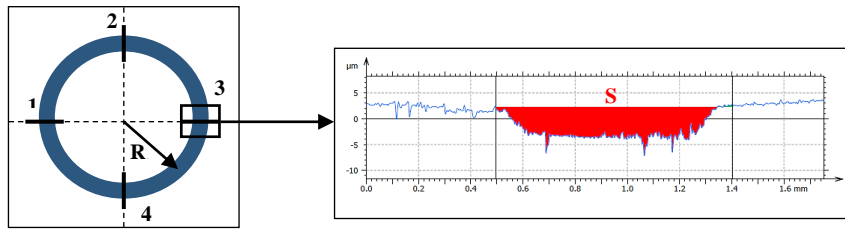


Figure II-13 : Principe de mesure de l'usure du revêtement après l'essai bille/plan rotatif.

Les essais tribologiques les plus sévères issus de la norme ASTM G133 sont réalisés à l'aide d'un tribomètre PLINT TE-77 en configuration pion/plan, utilisé en mode linéaire alternatif avec une contreface plane de forme cylindrique de rayon 4 mm (**Figure II-14.a**). Les essais sont réalisés sous une charge normale de 50 N équivalente à une pression moyenne de Hertz de 1 MPa suivant les propriétés mécaniques du substrat. Les essais sont effectués sur une longueur de trace de 15 mm avec une longueur de glissement total de 1000 m. La vitesse de glissement est constante et est égale à 15 cm/s. Les conditions de température et d'hygrométrie ambiante sont relevées pour chaque essai. Comme précédemment, trois essais sont effectués, au minimum, sur chaque famille d'échantillon afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les faciès d'usure des plans et des pions après les essais sont observés par microscopie optique. L'évaluation de l'usure des revêtements est réalisée directement par interféromètre optique en lumière blanche en mesurant le volume du creux (**Figure II-14.b**).

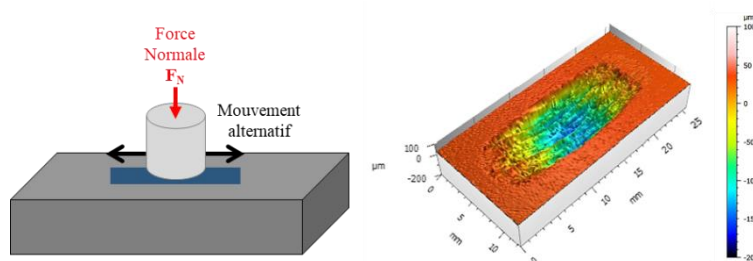


Figure II-14 : a) Représentation schématique d'un essai pion/plan et b) vue 3D d'une trace d'usure d'un revêtement après l'essai pion/plan.

Le **Tableau II-4** présente un comparatif des conditions opératoires utilisées lors des différents essais tribologiques.

Tableau II-4 : Comparatif des conditions opératoires des essais tribologiques.

Norme	ASTM G99	ASTM G133
Configuration de l'essai	Rotatif	Linéaire
Géométrie du contact	Bille-Plan	Plan-Plan
Force normale (N)	2	50
Distance (m)	250	1000
Vitesse linéaire (cm/s)	10	15
Pression de contact moyenne (MPa)	386	1
Durée de l'essai (min)	40	120

Chapitre III

Revêtements composites graphite-alumine et NTC-alumine

III.1 Elaboration et caractérisation du revêtement alumine de référence

La formulation du sol de boehmite et le protocole d'élaboration du revêtement alumine (**Figure III-1**) ont été repris des travaux de Marsal [1] (cf II.1.3.1). Après la préparation du sol de boehmite (viscosité = 10 mPa.s et pH = 3,5), celui-ci est laissé sous agitation pendant 24 h puis déposé par trempage-retrait sur le substrat en 304L préalablement préparé comme décrit dans le paragraphe II.1.1.2. Des étapes de séchage sous air à 80 °C pendant 3 h et de traitement thermique sous azote à 500 °C pendant 25 min sont ensuite réalisées.

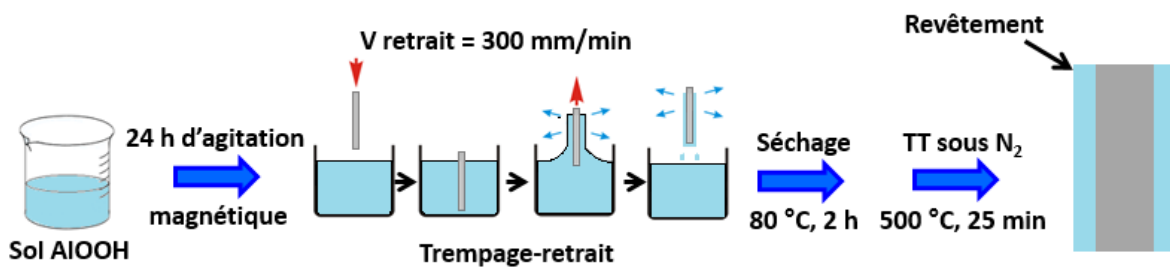


Figure III-1 : Représentation schématique du protocole d'élaboration du revêtement alumine.

L'observation par MET des particules de boehmite contenues dans le sol (**Figure III-2**) montre une morphologie en nanobâtonnets ($L \approx 50$ nm, $e \approx 5$ nm), qui facilite le drainage de la boehmite lors du retrait.

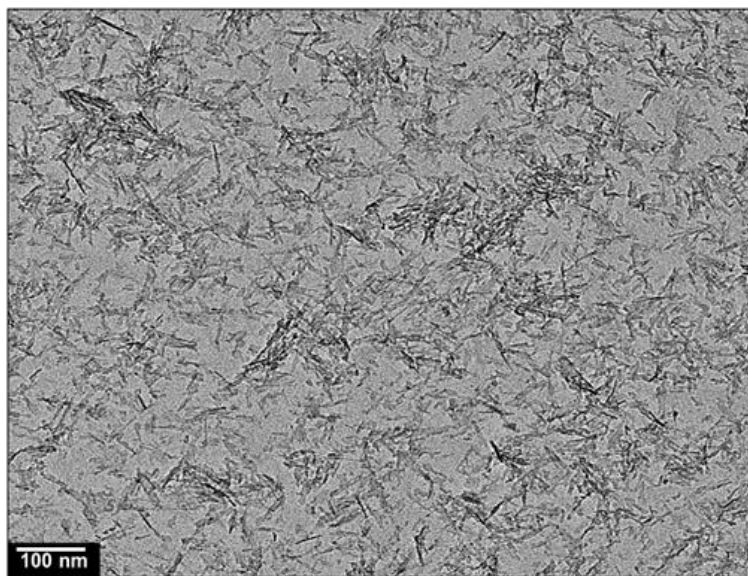


Figure III-2 : Image de MET des particules de boehmite du sol avant trempage-retrait.

La **Figure III-3** présente une image d'interférométrie optique en lumière blanche du revêtement alumine. Les stries parallèles observées sont dues à la rectification de surface du substrat. La rugosité de surface moyenne est équivalente à celle du substrat ($S_a = 0,4 \mu\text{m}$ et $S_z = 2,5 \mu\text{m}$).

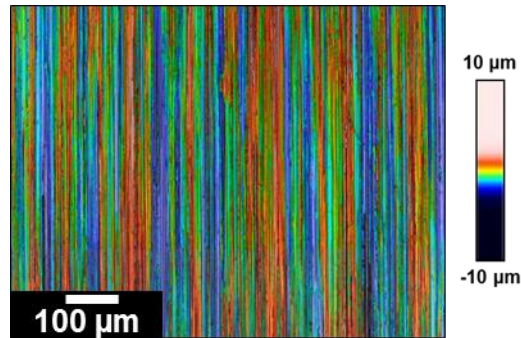


Figure III-3 : Image d'interférométrie optique du revêtement alumine.

L'analyse du diagramme de DRX (sous incidence rasante) du substrat (**Figure III-4.a**) indique la présence de deux phases : une phase majoritaire austénitique caractérisée par les pics $\gamma\text{-Fe}$ (111) et $\gamma\text{-Fe}$ (200) et une phase minoritaire martensitique $\alpha'\text{-Fe}$ (110). La présence de cette dernière est principalement due à la déformation plastique lors de la préparation du substrat par polissage mécanique [69]. Notons que le pic $\alpha'\text{-Fe}$ (110) est présent dans deux tiers des échantillons analysés. On retrouve les mêmes pics du substrat moins intenses, sur le diagramme de DRX du revêtement après traitement thermique (**Figure III-4.b**) mais on ne détecte ni la boehmite ni l'alumine, qui pourraient être amorphes ou sous forme de très petits cristallites.

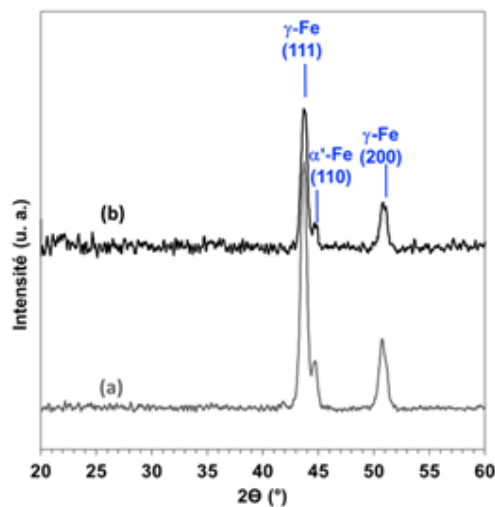


Figure III-4 : Diagrammes de DRX (a) du substrat et (b) du revêtement.

Nous avons préparé une lame mince de l'échantillon après traitement thermique (**Figure III-5.a**) par MEB-FIB (*cf* II.2.2.3). L'observation par MET de cette lame montre dans le revêtement des cristallites de taille nanométrique (2-3 nm) (**Figure III-5.b**), effectivement trop petits pour être détectés par DRX dans nos conditions expérimentales. Le cliché de diffraction électronique associé révèle 4 anneaux (**Figure III-5.c**) correspondant aux plans (222), (400), (440) et (444) de l'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Ceci permet de mettre en évidence la transformation de la boehmite (AlOOH) en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors du traitement thermique sous azote à 500 °C.

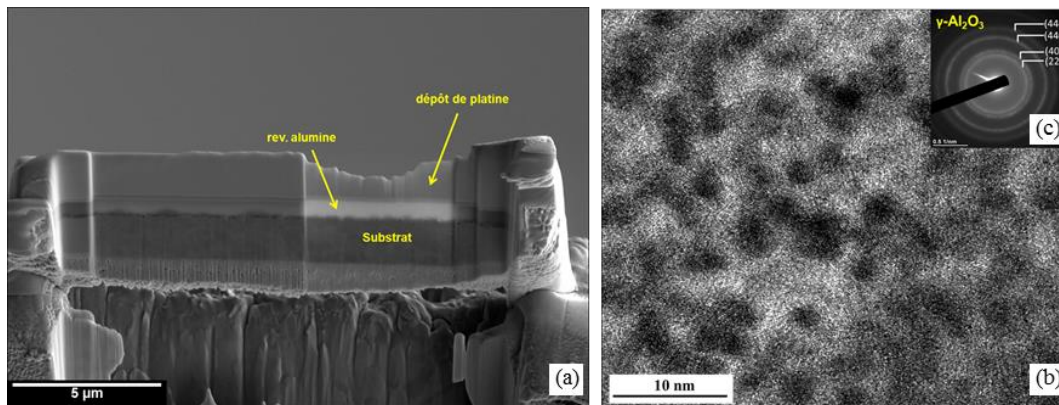


Figure III-5 : (a) Image de MEB de la préparation de la lame mince du revêtement au FIB ; image de MET de la lame mince du revêtement ; (b) cliché de diffraction électronique.

Le revêtement $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été observé en surface et en coupe par MEB-FEG (**Figure III-6**). A la surface du revêtement (**Figure III-6.a**), la microstructure en bâtonnets de l'alumine est similaire à celle de la boehmite (**Figure III-2**). La vue en coupe (**Figure III-6.b**) permet d'estimer l'épaisseur du revêtement à environ 0,7 µm. Elle est homogène sur la totalité de la surface observée.

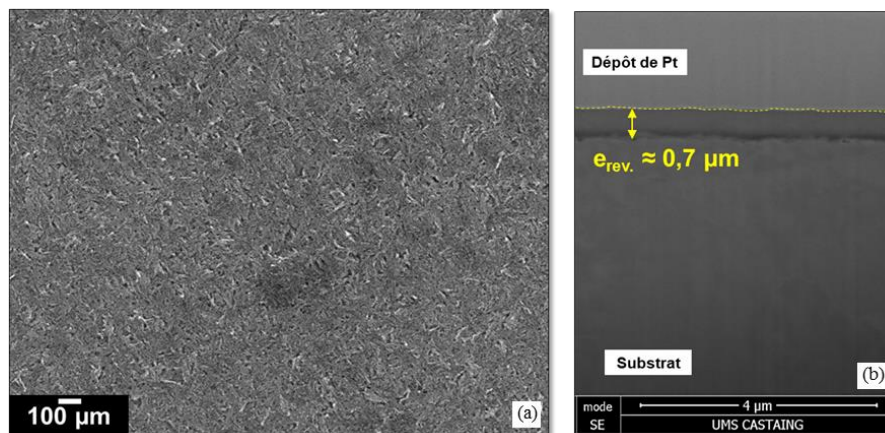


Figure III-6 : Images de MEB-FEG du revêtement alumine (a) en surface et (b) en coupe.

III.2 Elaboration et caractérisation des revêtements graphite-alumine et NTC-alumine

III.2.1 Elaboration

Dans cette partie, nous étudierons les revêtements composites carbone-alumine. Des sols avec différentes concentrations en carbone ont été élaborés suivant le protocole décrit précédemment (*cf* II.1.3.1) et présenté sur la **Figure III-7** afin d'étudier l'influence de la teneur en carbone sur les propriétés structurales, microstructurales, mécaniques et le comportement tribologique.

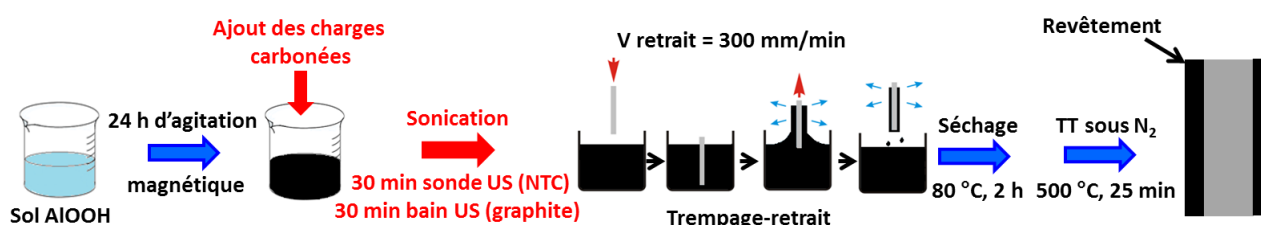


Figure III-7 : Représentation schématique du protocole d'élaboration des revêtements carbone-alumine

Le carbone est ajouté au sol de boehmite sous forme de poudre de graphite (G) ou de nanotubes de carbone fonctionnalisés (NTC) à 2, 8 ou 20 parois notés 2NTC, 8NTC ou 20NTC, respectivement (*cf* II.1.2). Ces différentes espèces carbonées se caractérisent par des morphologies et des surfaces spécifiques différentes. Le graphite se présente sous la forme de plaquettes agglomérées formant des pseudo-sphères (diamètre 1,5 μm) avec une faible surface spécifique (20 m^2/g). En revanche, les NTC sont de forme tubulaire et présentent des surfaces spécifiques plus élevées (1000, 242 et 92 m^2/g pour les 2NTC, 8NTC et 20NTC respectivement) (**Figure II-2**).

La dispersion du graphite ou des NTC dans le sol se fait respectivement par un bain à ultrasons ou une sonde à ultrasons comme décrit dans le paragraphe II.1.3.1.3. Le pH est maintenu constant (3,5) dans tous les sols préparés au cours de cette étude. Ceci permet de stabiliser la boehmite sans oxyder les espèces carbonées.

La viscosité moyenne des différents sols carbone-boehmite obtenus en faisant varier la concentration en carbone, est calculée après 7 mesures à différentes vitesses de cisaillement (966-2900 s^{-1}) puis comparée à celle du sol de boehmite (**Figure III-8**). La viscosité des

sols contenant du graphite, des 2NTC ou des 8NTC à faibles concentrations (< 10 g/L) est similaire à celle du sol de boehmite pure (10 mPa.s). Le sol avec les 20NTC présente une viscosité plus élevée (17 mPa.s) même pour une faible concentration en carbone (7 g/L). Pour des concentrations en carbone plus élevées (10-15 g/L), une augmentation significative de la viscosité des sols avec les NTC est relevée (jusqu'à 18, 28 et 34 mPa.s pour les 2NTC, 8NTC et 20NTC respectivement). En revanche, les sols avec le graphite présentent une viscosité pratiquement constante (≈ 13 mPa.s) pour toutes les concentrations étudiées (5-50 g/L). Le facteur de forme (ratio longueur/diamètre) élevé des NTC (150-200), alors que les particules de graphite sont isotropes, favoriserait leur enchevêtrement dans le sol ce qui peut avoir pour conséquence l'augmentation de la viscosité.

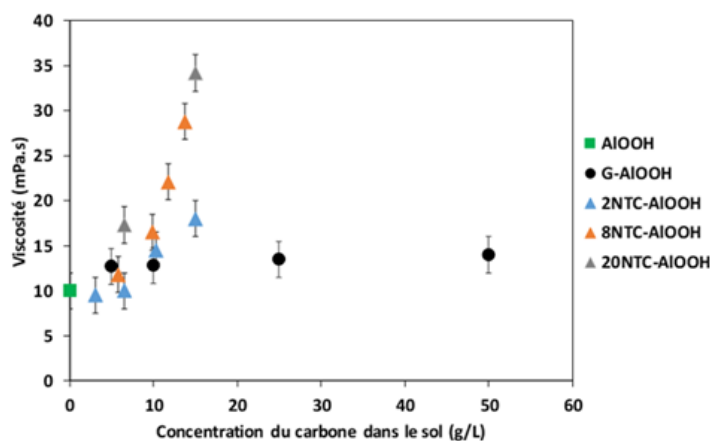


Figure III-8 : Viscosité des sols de carbone-boehmite en fonction de la concentration en carbone.

III.2.2 Teneur en carbone des revêtements

La Figure III-9 présente la teneur massique en carbone mesurée dans les revêtements par microsonde de Castaing, en fonction de la teneur massique en carbone attendue qui correspond à la concentration du carbone introduite dans le sol. La teneur en carbone mesurée dans les revêtements G-alumine (Figure III-9.a) correspond à 35-38% de la teneur attendue. Dans le cas des revêtements NTC-alumine (Figure III-9.b), la valeur mesurée est de 73 à 93% de celle attendue. Ceci indique que l'incorporation des NTC est plus importante que le graphite dans le revêtement. Ces différences sont principalement dues à une viscosité plus élevée des sols NTC-AIOOH comparée à celle des sols G-AIOOH. Par conséquent, le drainage des NTC est plus important.

Dans la suite de ce chapitre, les revêtements seront notés **x_y-alumine** avec x et y respectivement la teneur en carbone mesurée et le type d'espèce carbonée. Par exemple 20_G-alumine et 20_20NTC-alumine pour les revêtements contenant 20% mass. de carbone respectivement sous forme de graphite et de 20NTC.

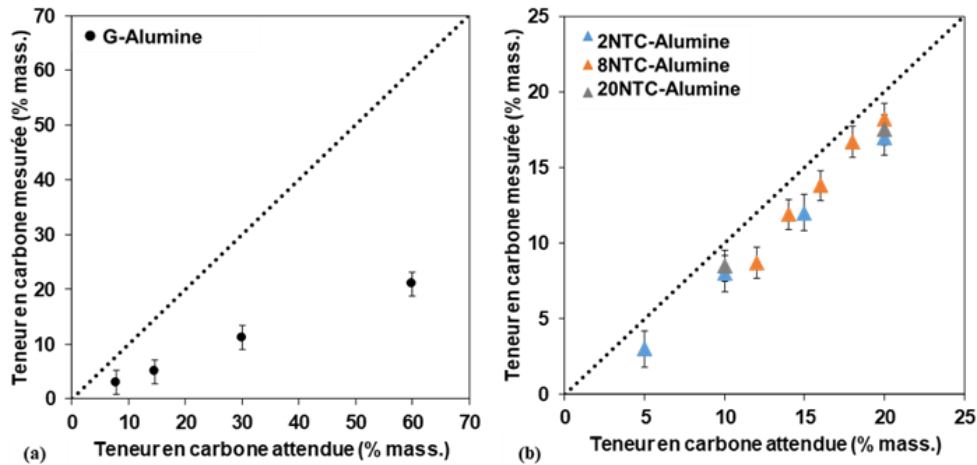


Figure III-9 : Teneur en carbone mesurée par microsonde Castaing en fonction de la teneur en carbone attendue dans les revêtements (a) G-alumine et (b) NTC-alumine.

III.2.3 Microstructure des revêtements

Afin de comparer les différents revêtements, nous présentons ici la microstructure des revêtements contenant des teneurs en carbone équivalentes ($\approx 20\%$ mass.).

Les mesures de rugosité de surface des revêtements réalisées à partir des images d'interférométrie optique (**Figure III-10**) sont présentées dans le **Tableau III-1**. Les revêtements 20_G-alumine (**Figure III-10.a**) et 20_20NTC-alumine (**Figure III-10.d**) présentent des rugosités de surface moyennes 2 fois plus élevées ($0,7$ et $0,8\ \mu\text{m}$ respectivement) que celle du substrat ou du revêtement alumine ($0,4\ \mu\text{m}$), avec des hauteurs maximales de 3 à $10\ \mu\text{m}$. Cette rugosité élevée pourrait être due à l'agglomération du graphite et des 20NTC. Pour les revêtements 20_2NTC-alumine (**Figure III-10.b**) et 20_8NTC-alumine (**Figure III-10.c**), la rugosité est inférieure ($0,2$ et $0,3\ \mu\text{m}$, respectivement) à celle du substrat non revêtu. Ces revêtements nivellent donc la topographie du substrat et les espèces carbonées (2NTC et 8NTC) seraient mieux dispersées que le graphite et les 20NTC. Les stries de rectification du substrat sont toujours visibles sur les échantillons.

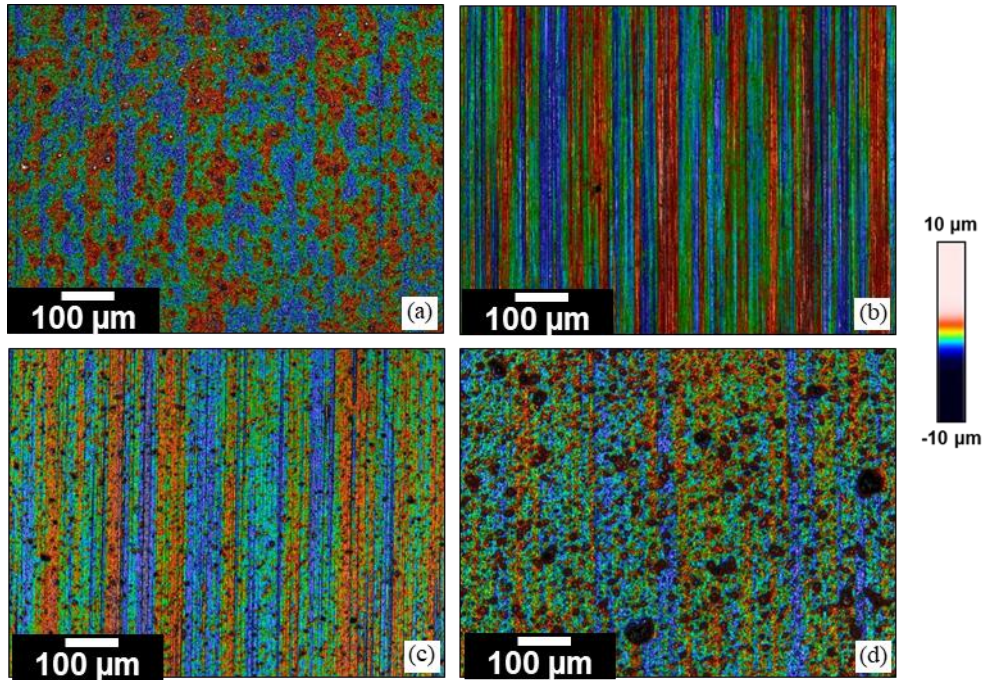


Figure III-10 : Images d'interférométrie optique des revêtements (a) 20_G-alumine, (b) 20_2NTC-alumine, (c) 20_8NTC-alumine et (d) 20_20NTC-alumine.

Tableau III-1 : Rugosité surfacique moyenne (S_a) et hauteur maximale (S_z) des revêtements.

Revêtement	S_a (μm)	S_z (μm)
alumine	0,4	2,5
20_G-alumine	0,7	3,0
20_2NTC-alumine	0,2	2,0
20_8NTC-alumine	0,3	2,5
20_20NTC-alumine	0,8	10

Les images de MEB-FEG des différents revêtements sont présentées sur la **Figure III-11**. L'observation du revêtement 20_G-alumine (**Figure III-11.a**) a été réalisée en mode électrons rétrodiffusés (contraste de composition chimique) afin de mieux visualiser les entités de graphite. Le graphite (en noir) est réparti d'une manière homogène au sein de la matrice alumine (en gris). Notons également la présence de quelques agglomérats de graphite (2-5 μm) à la surface du revêtement. L'image de MEB-FEG après indentation à forte charge (1 kg) (**Figure III-11.b**) permet d'observer la répartition du graphite dans la fissure. Les

plaquettes de graphite ($\approx 1,5 \mu\text{m}$) sont bien réparties dans l'épaisseur du revêtement mais ne permettent pas de ponter la fissure. Pour le revêtement 20_2NTC-alumine (**Figure III-11.c**), il est difficile de distinguer les 2NTC à la surface du revêtement à cette échelle d'observation à cause de leurs faibles dimensions ($\Phi_{\text{externe}} \approx 2,0 \text{ nm}$, $L \approx 400 \text{ nm}$). Ce revêtement ne présente pas d'agglomération. L'image après indentation (**Figure III-11.d**) montre que les 2NTC sont bien répartis dans toute l'épaisseur du revêtement et permettent de ponter la fissure par endroits. Les 8NTC émergent à la surface du revêtement 20_8NTC-alumine comme le montre la **Figure III-11.e**. Ils sont répartis d'une manière homogène dans la matrice alumine. Les 8NTC sont également bien répartis dans l'épaisseur du revêtement et pontent la fissure (**Figure III-11.f**). Ce pontage de fissure par les NTC permet d'obtenir des gains en ténacité dans les composites [53,70]. Dans le revêtement 20_20NTC-alumine (**Figure III-11.g**), les 20NTC sont répartis sur toute la surface mais on constate une forte agglomération (jusqu'à $15 \mu\text{m}$). L'image à fort grandissement (**Figure III-11.h**) permet de distinguer deux types d'entités; des 20NTC individualisés et des 20NTC agglomérés. Cette agglomération est due à la longueur élevée des 20NTC ($< 4 \mu\text{m}$) qui favorise leur enchevêtrement.

Ces observations en MEB-FEG ont permis de mettre en évidence une agglomération du graphite et des 20NTC (**Figure III-11.g et 11.h**) et une bonne dispersion des 2NTC (**Figure III-11.c**) et des 8NTC (**Figure III-11.e**) à la surface des revêtements. Ceci vient confirmer les mesures de rugosités discutées précédemment (**Tableau III-1**).

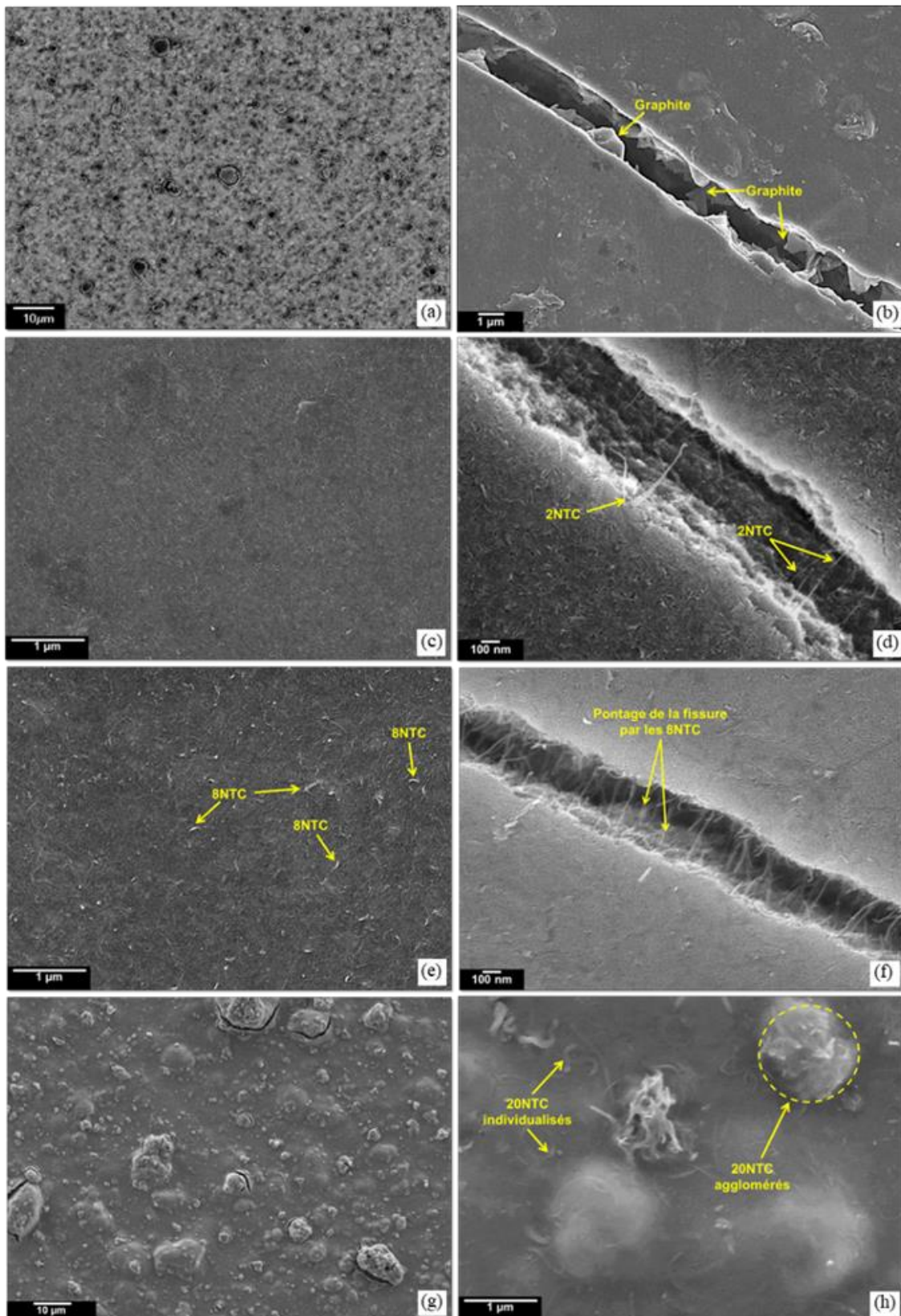


Figure III-11 : Images de MEB-FEG des revêtements (a) et (b) 20_G-alumine, (c) et (d) 20_2NTC-alumine (e) et (f) 20_8NTC-alumine et (g) et (h) 20_20NTC-alumine. (b), (d) et (f) Images de fissures volontaires des revêtements.

Les images de MEB des vues en coupe des différents revêtements après découpe FIB sont présentées sur la **Figure III-12**. Les plaquettes de graphite (**Figure III-12.a**), orientées majoritairement parallèlement au substrat, sont bien réparties sur la totalité de l'épaisseur du revêtement 20_G-alumine. Notons la présence d'agglomérats de graphite observés précédemment à la surface du revêtement (**Figure III-11.a**). Les NTC ne sont pas observables (**Figure III-12.b, c et d**) à cette échelle. Nous observons uniquement les agglomérats de 2NTC (**Figure III-12.b**) et de 20NTC (**Figure III-12.d**). Notons la présence de porosité à l'interface revêtement/substrat pour le revêtement 20_20NTC-alumine (**Figure III-12.d**) qui peut être due à la forte agglomération des 20NTC.

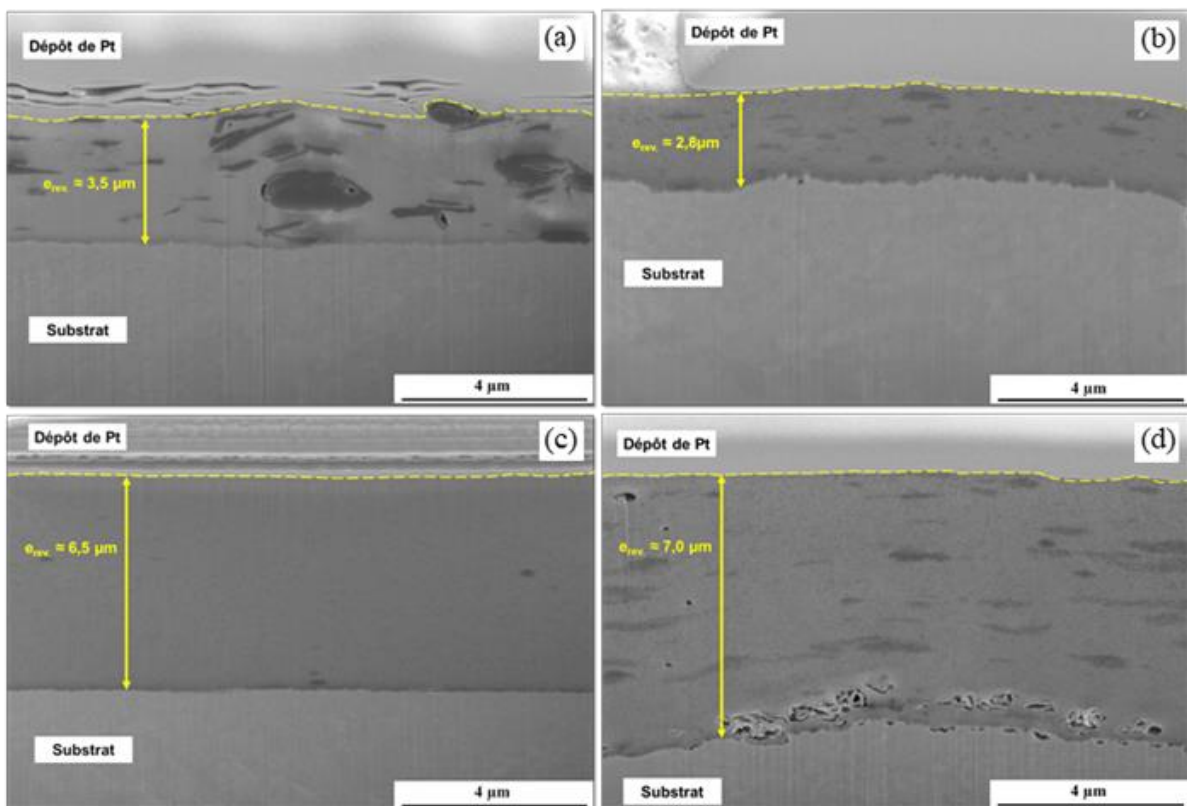


Figure III-12 : Images de MEB de vues en coupe des revêtements après découpe FIB (a) 20_G-alumine, (b) 20_2NTC-alumine, (c) 20_8NTC-alumine et (d) 20_20NTC-alumine.

Afin d'observer les 8NTC dans le revêtement 20_8NTC-alumine, nous avons réalisé une cryofracture du substrat et du revêtement. La **Figure III-13** présente une image de MEB-FEG de vue en coupe, à fort grossissement, du revêtement 20_8NTC-alumine après cryofracturation. Les 8NTC sont individualisés (absence d'agglomération). Ils sont répartis d'une façon homogène dans toute l'épaisseur.

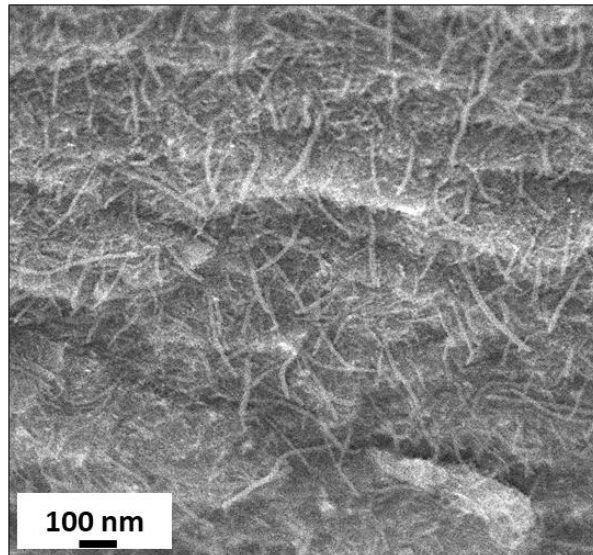


Figure III-13 : Image de MEB-FEG de vue en coupe du revêtement 20_8NTC-alumine après cryofracturation.

Les épaisseurs des revêtements sont homogènes sur la totalité des zones observées. La

Figure III-14 présente les épaisseurs déterminées à partir des images de MEB des vues en coupe en fonction de la teneur en carbone dans les revêtements. Les revêtements 2NTC-alumine présentent une épaisseur équivalente à celle du revêtement alumine ($\approx 0,7 \mu\text{m}$) pour des teneurs en carbone inférieures à 10% mass. L'épaisseur des revêtements 5_G-alumine et 5_8NTC-alumine est de $1,5 \mu\text{m}$. Entre 10 et 20% mass. en carbone, tous les revêtements présentent une augmentation progressive de l'épaisseur en fonction de l'augmentation de la teneur en carbone. Les revêtements 20_8NTC-alumine et 20_20NTC-alumine sont les plus épais ($6,5$ et $7 \mu\text{m}$ respectivement). Ces différences d'épaisseurs peuvent être expliquées par la différence de viscosité des différents sols. La viscosité des sols contenant du graphite est plus faible et quasi constante. L'augmentation de l'épaisseur dans les revêtements G-alumine est donc due à l'augmentation de la teneur en carbone. Dans le cas des 8NTC et des 20NTC, les facteurs de forme élevés favorisent l'enchevêtrement dans le sol et permettent d'obtenir des viscosités plus élevées et par conséquent des épaisseurs plus élevées. L'augmentation de la teneur en carbone dans le sol entraîne l'augmentation de la viscosité et donc l'épaisseur des revêtements. Pour les 2NTC, bien que la viscosité soit équivalente à celle des sols contenant des 8NTC ou des 20NTC l'épaisseur des revêtements est plus faible.

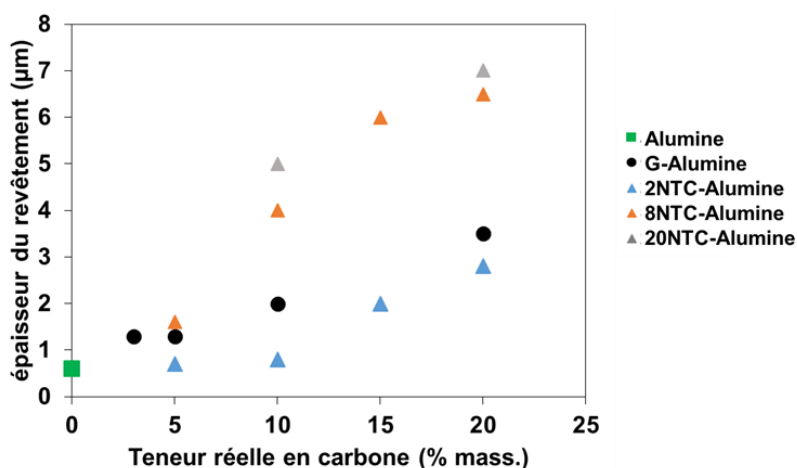


Figure III-14 : Epaisseur des revêtements en fonction de la teneur en carbone.

III.2.4 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des revêtements sont déterminées par nanoindentation avec un indenteur Berkovich (II.2.3.1). Les courbes typiques de la force normale en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur sont présentées sur la **Figure III-15**. La profondeur maximale de pénétration est maintenue inférieure à 10% de l'épaisseur totale du revêtement dans tous les échantillons testés pour pouvoir négliger l'influence du substrat sur les propriétés mécaniques calculées du revêtement. Les propriétés mécaniques (module élastique et dureté) sont calculées à partir des courbes précédentes par la méthode Oliver et Pharr [65]. Cette méthode est adaptée à l'étude des propriétés mécaniques des revêtements composites comme le montrent les travaux de Malzbender [71] qui a étudié le module élastique et la dureté de revêtements composites issus de la voie sol-gel (MTMS-TEOS) et chargés en nanoparticules d'alumine ou de silice.

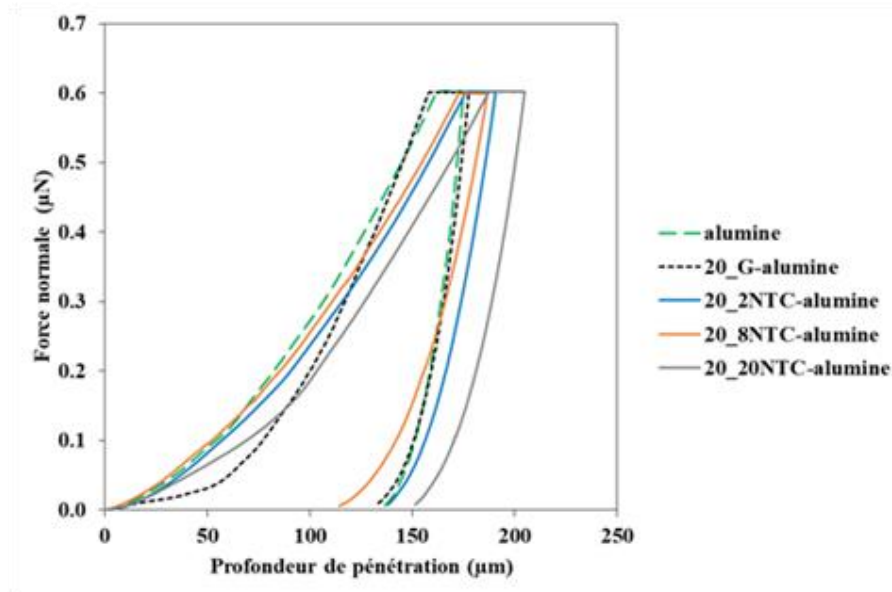


Figure III-15 : Force normale en fonction de la profondeur de pénétration mesurée avec un indenteur Berkovich.

Le modèle d'Oliver et Pharr [65] propose de relier la force à la profondeur de pénétration par une loi de puissance (**équation 1**) pour mieux représenter la courbe de décharge et déterminer le module de rigidité S .

$$F = F_{max} \left(\frac{h-h_f}{h_{max}-h_f} \right)^m \quad (\text{éq.1})$$

Où :

F_{max} est la force normale ;

h est la profondeur d'indentation ;

h_f est la profondeur résiduelle sous F_{max} ;

h_{max} est la profondeur maximale de l'indentation ;

et m un coefficient (entre 1,2 et 1,6) qui peut être déterminé par la méthode des moindres carrés

Le module de rigidité, pente de la courbe de décharge, s'exprime alors par l'**équation 2** :

$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{max} = m F_{max} (h_{max} - h_f)^{-1} \quad (\text{éq.2})$$

L'expression de S permet de calculer l'abscisse à l'origine (h_r) (éq.3) et d'en déduire la profondeur du contact réel de l'indenteur avec l'échantillon à $F_{max}(h_c)$ (éq.4) :

$$h_r = h_{max} - \frac{F_{max}}{S} \quad (\text{éq.3})$$

$$h_c = h_{max} - \varepsilon (h_{max} - h_r) \quad (\text{éq.4})$$

Où ε est un facteur correctif dépendant de la géométrie de l'indenteur et du coefficient m .

A partir des équations précédentes, Oliver et Pharr proposent trois expressions du module élastique E :

- E_r (éq.5) est le module réduit du couple indenteur-matériau :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \beta \sqrt{A_p(h_c)}} \quad (\text{éq.5})$$

Où A_p est l'aire de contact projetée et β est un facteur géométrique

- E^* (éq.6) est le module apparent:

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-v_i^2}{E_i}} \quad (\text{éq.6})$$

Où v_i et E_i sont respectivement le coefficient de Poisson (0,07) et le module élastique de l'indenteur (1141 GPa)

- E_{IT} (éq.7) est le module d'élasticité de l'échantillon sans la contribution des propriétés de l'indenteur :

$$E_{IT} = \frac{1-v_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-v_i^2}{E_i}} \quad (\text{éq.7})$$

Où v_s est le coefficient de Poisson de l'échantillon.

Revêtements composites graphite-alumine et NTC-alumine

La dureté des échantillons est obtenue par le rapport de la force normale maximale sur l'aire théorique de l'indent projetée à la surface (éq.8) :

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (\text{éq.8})$$

Le module élastique des revêtements (**Figure III-16.a**) diminue quand la teneur en carbone augmente, de 40 GPa pour le revêtement γ -alumine pure jusqu'à 10-20 GPa pour les revêtements contenant 20 % mass. de carbone, quelle que soit la nature de la charge carbonée. Ceci pourrait être dû à une faible cohésion à l'interface entre le carbone et la matrice alumine.

La dureté (**Figure III-16.b**) des revêtements contenant de 0 à 15% mass. de carbone est similaire à celle du revêtement alumine (≈ 900 MPa). Pour les revêtements les plus chargés (20% mass. en carbone), la dureté est plus faible (600 MPa pour les NTC et 200 MPa pour le graphite). Cette diminution de la dureté a été relevée par une autre étude [72] et peut également être expliquée par la faible cohésion à l'interface entre le carbone et la matrice alumine.

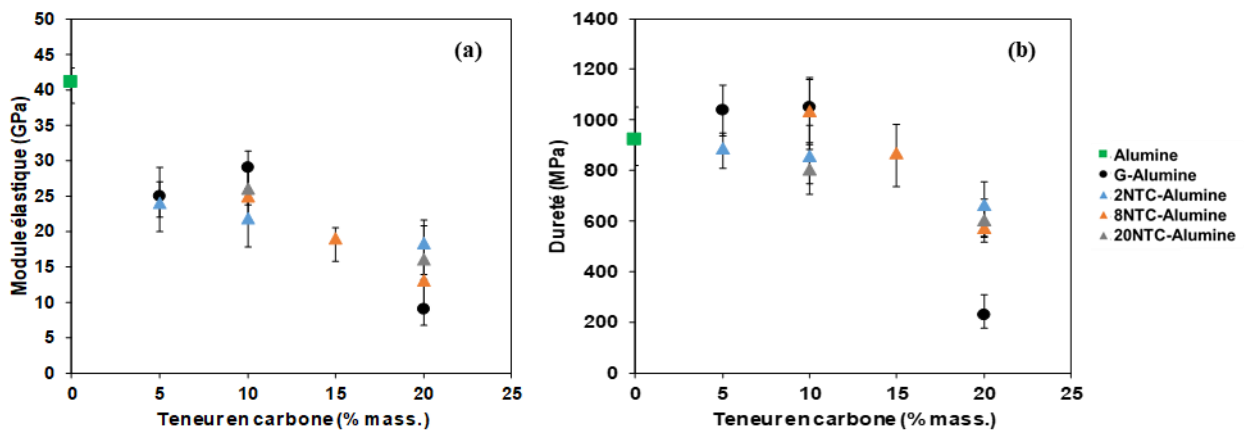


Figure III-16 : (a) Module élastique et (b) dureté des revêtements en fonction de la teneur en carbone.

III.2.5 Comportement tribologique

III.2.5.1 Essai tribologique selon la norme ASTM G99

Les conditions d'essais tribologiques utilisées sont les suivantes : contact bille/plan rotatif, bille en acier 316L (10 mm de diamètre), F_N de 2 N, vitesse de 10 cm/s et distance totale de glissement de 250 m.

La pression qui s'exerce entre le plan (l'échantillon à tester) et la bille est calculée en s'appuyant sur le modèle de Hertz [73]. Ce dernier fait appel à 4 principales hypothèses :

- Les dimensions de la surface de contact sont très faibles par rapport aux dimensions des deux corps (y compris le rayon de courbure) ;
- Dans les surfaces sous pression, ne se produisent que des contraintes de pression et pas de contraintes de cisaillement ; les surfaces sont donc non frottantes (et également sans adhésion) ;
- Les cylindres ou les sphères et les semi-infinis sont constitués par des matières homogènes, isotropes et les surfaces sont non-conformes ;
- La loi de Hooke entre les déformations et les contraintes est applicable : les surfaces sont considérées comme parfaitement élastiques (sans déformation plastique).

Le calcul de la pression de contact selon le modèle de Hertz (**Figure III-17**) fait intervenir les caractéristiques géométriques des solides en contact (les rayons de courbures) et leurs caractéristiques mécaniques (modules d'élasticité et coefficients de Poisson).

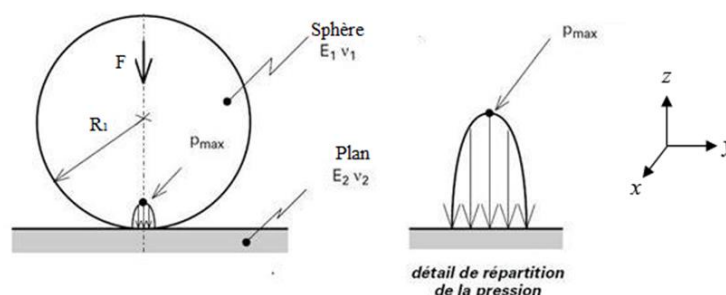


Figure III-17 : Contact de Hertz et répartition des pressions dans le cas d'un contact sphère/plan.

Le rayon de courbure de la sphère de départ (R^*), et le module de Young réduit (E^*) nécessaires au calcul de la pression de Hertz sont calculés respectivement selon les équations 9 et 10.

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_{1x}} + \frac{1}{R_{1y}} + \frac{1}{R_{2x}} + \frac{1}{R_{2y}} \quad (\text{éq. 9})$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-(\nu_1)^2}{E_1} + \frac{1-(\nu_2)^2}{E_2} \quad (\text{éq. 10})$$

Avec :

R_{1x} et R_{2x} : Rayon de courbure dans la direction x des solides 1 et 2, respectivement.

R_{1y} et R_{2y} : Rayon de courbure dans la direction y des solide 1 et 2, respectivement.

E_1 : Module de Young du solide 1.

E_2 : Module de Young du solide 2.

ν_1 : Coefficient de poisson du solide 1.

ν_2 : Coefficient de poisson du solide 2.

Ainsi, la pression maximale de Hertz s'exprime selon l'équation 11.

$$P_{max} = \left(\frac{3F \cdot E^{*2}}{2\pi^3 \cdot R^{*2}} \right)^{1/3} \quad (\text{éq. 11})$$

Avec:

P_{max} : Pression maximale de Hertz.

F : Force normale appliquée sur le contact.

Dans le cas d'un contact sphère/plan, les valeurs de R_{2x} et R_{2y} sont infinies et $R_{1x} = R_{2y} = R_1$

Le rayon réduit peut donc être s'exprimé par l'équation 12 :

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_{1x}} + \frac{1}{R_{1y}} = \frac{2}{R_1} \quad (\text{éq. 12})$$

Où R_1 est le rayon de la sphère.

La pression maximale de Hertz s'exprime alors par l'équation 13.

$$P_{max} = \left(\frac{6F \cdot E^{*2}}{\pi^3 \cdot R_1^2} \right)^{1/3} \quad (\text{éq. 13})$$

La pression moyenne de Hertz s'exprime par l'équation 14.

$$P_{moy} = \frac{2}{3} P_{max} \quad (\text{éq. 14})$$

Notons que dans le cadre de ces travaux la force normale appliquée sur la bille en acier 316L (10 mm de diamètre) est de 2 N. En prenant en compte les propriétés mécaniques de la bille et du substrat en acier ($E = 200$ GPa et $\nu = 0,33$), ceci correspond à des pressions de contact moyenne et maximale respectivement de 386 et de 580 MPa.

Les courbes typiques du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la distance de glissement sont présentées sur la **Figure III-18**. La courbe du coefficient de frottement de l'alumine présente une valeur élevée (0,9) avec beaucoup de bruitage caractéristique d'une usure sévère avec génération d'une grande quantité de débris. Pour les revêtements composites, le coefficient de frottement est plus bas (0,20 à 0,35) et relativement plus stable. Le revêtement 20_G-alumine présente le plus faible coefficient de frottement (0,20) comparé à ceux des revêtements 20_2NTC-alumine (0,35), 20_8NTC-alumine (0,26) et 20_20NTC-alumine (0,22).

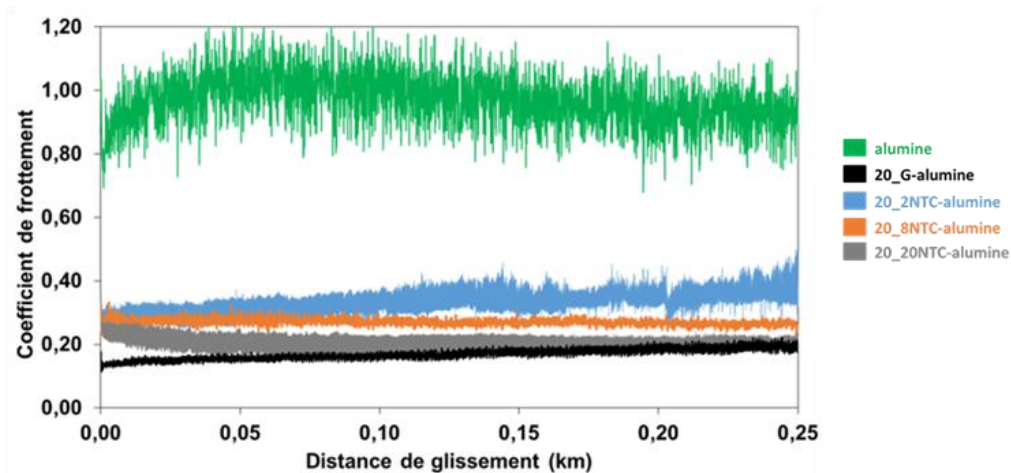


Figure III-18 : Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement.

La **Figure III-19** regroupe les coefficients de frottement moyen stabilisés (calculés sur les 50 derniers mètres de l'essai) des revêtements en fonction de la teneur en carbone. Les revêtements G-alumine présentent un faible coefficient de frottement (0,2 à 0,4) par rapport au revêtement alumine (0,9). L'ajout de 3% mass. de carbone sous forme de graphite permet

la réduction du coefficient de frottement de 0,9 à 0,4. A partir de 5% mass. de carbone, le coefficient de frottement des revêtements G-alumine reste stable à 0,2 quelle que soit la teneur en carbone. Dans les revêtements composites NTC-alumine, la diminution du coefficient de frottement est plus progressive et atteint les plus faibles valeurs (0,22 à 0,35) pour 20% mass. en carbone. Notons que pour des teneurs égales en carbone (10 ou 20 % mass.), les revêtements avec les 20NTC présentent toujours le plus faible coefficient de frottement par rapport à ceux avec les 2NTC ou les 8NTC. L'agglomération des 20NTC (**Figure III-11.g**) pourrait donc être bénéfique à la réduction du frottement.

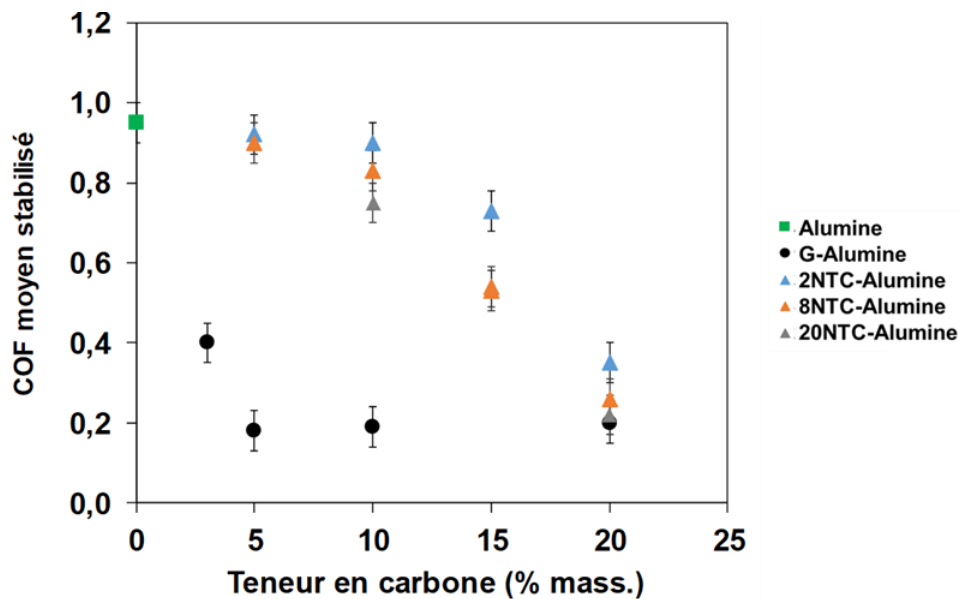


Figure III-19 : Coefficient de frottement moyen stabilisé en fonction de la teneur en carbone.

Une première évaluation de l'usure des revêtements ainsi que la bille utilisée lors de l'essai de frottement est effectuée par microscopie optique (**Figure III-20**). Les traces d'usure des revêtements composites (**Figure III-20.c, 20.e, 20.g, 20.i**) sont moins larges que celle du revêtement alumine (**Figure III-20.a**). L'usure sévère du revêtement alumine et de la bille correspondante (**Figure III-20.a et 20.b**, respectivement) expliquent la valeur élevée du coefficient de frottement ainsi que le bruitage de la courbe (**Figure III-18**). Les revêtements 20_G-alumine (**Figure III-20.c et 20.d**) et 20_20NTC-alumine (**Figure III-20.i et 20.j**) semblent moins usés que les revêtements 20_2NTC-alumine (**Figure III-20.e et 20.f**) et 20_8NTC-alumine (**Figure III-20.g et 20.h**).

Notons la présence d'un tribofilm noir, formé par la dégradation des charges carbonées au cours de l'essai, recouvrant partiellement les traces d'usure sur les billes correspondants aux

revêtements composites. Le faible coefficient de frottement obtenu avec les revêtements composites peut être expliqué par la présence de ce tribofilm lubrifiant.

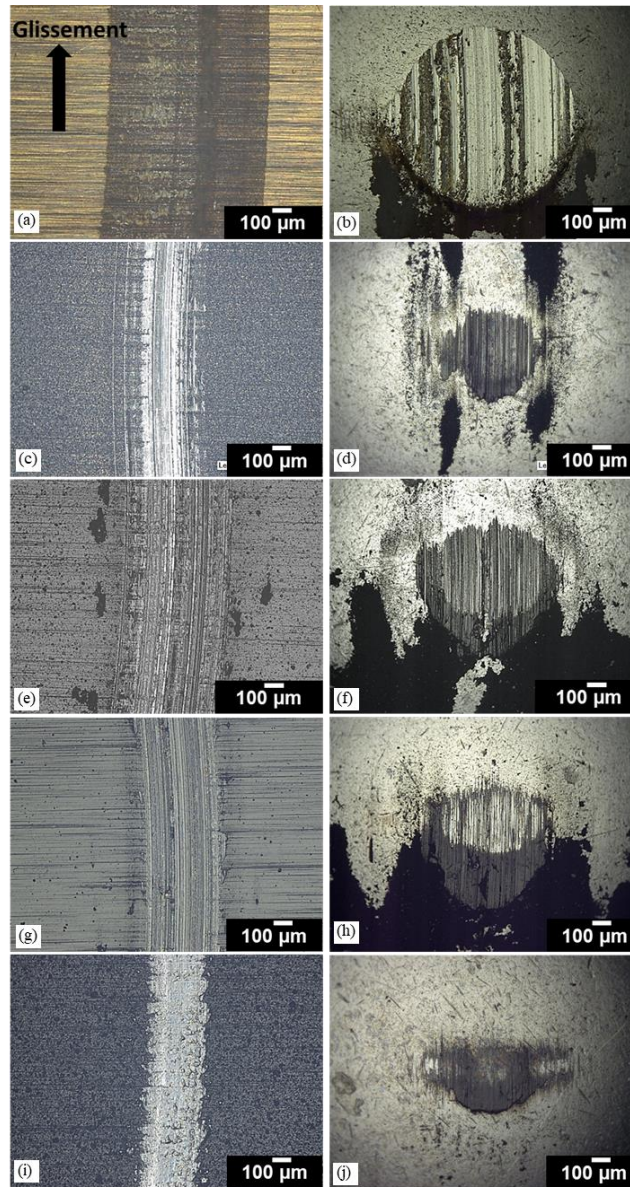


Figure III-20 : Images de microscopie optique des traces d'usure sur les revêtements (a) alumine, (c) 20_G-alumine, (e) 20_2NTC-alumine, (g) 20_8NTC-alumine et (i) 20_20NTC-alumine et (b), (d), (f), (h), (j) les billes correspondantes.

Le volume d'usure est calculé en s'appuyant sur les observations par interférométrie optique en lumière blanche des revêtements; un profil (**Figure III-21**) est extrait de l'image 3D permettant de mesurer la section S (en rouge) et de calculer le volume d'usure selon l'équation 15.

$$V = 2 \pi R_t S_{moy} \quad (\text{éq. 15})$$

Avec:

Revêtements composites graphite-alumine et NTC-alumine

S_{moy} : La section moyenne calculée en moyennant 4 mesures réalisées à des endroits différents de la trace d'usure (Cf paragraphe II.2.4).

R_t : Le rayon de la trace d'usure.

Les profils des traces d'usure des revêtements composites ayant une teneur en carbone équivalente (20% mass.) sont présentés sur la **Figure III-21**. Les revêtements 20_G-alumine et 20_20NTC-alumine présentent une faible usure par rapport aux revêtements 20_2NTC-alumine et 20_8NTC-alumine. Ceci est en accord avec les observations par microscopie optique des traces d'usure (**Figure III-20**).

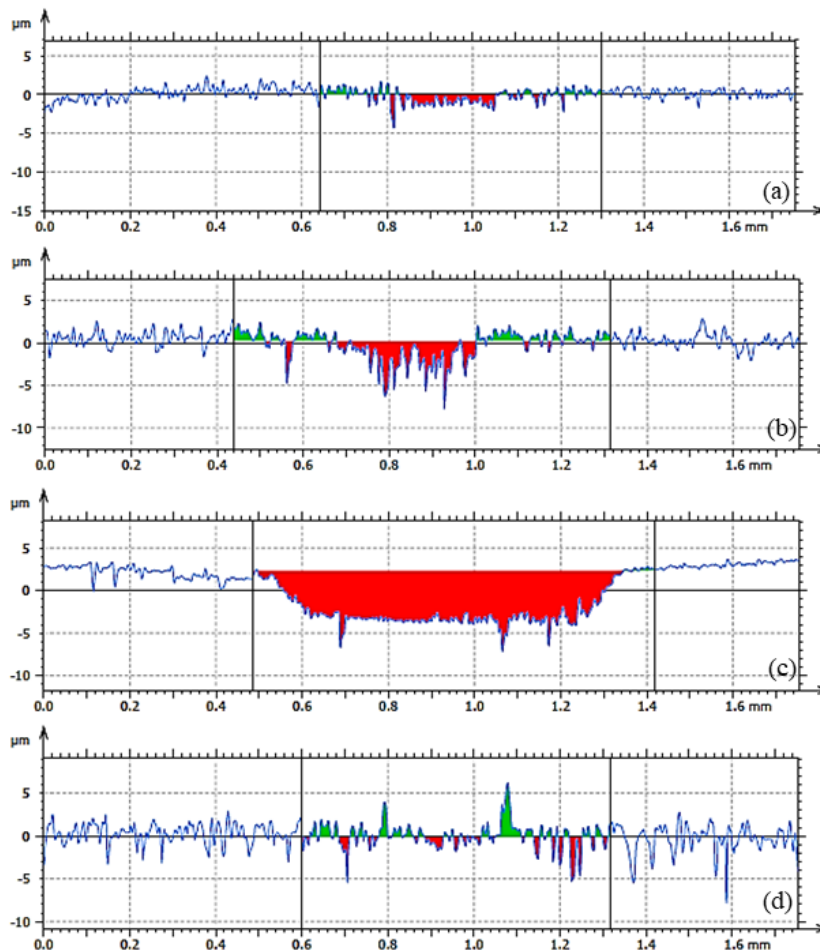


Figure III-21 : Profils des traces d'usure des revêtements (a) 20_G-alumine, (b) 20_2NTC-alumine, (c) 20_8NTC-alumine et (d) 20_20NTC-alumine.

La **Figure III-22** regroupe les volumes d'usure en fonction du coefficient de frottement moyen des revêtements. Le volume d'usure des billes ($< 0,0007 \text{ mm}^3$) est considéré négligeable par rapport à celui du revêtement. Tous les revêtements composites présentent une meilleure résistance à l'usure et de plus faibles coefficients de frottement par rapport au

Revêtements composites graphite-alumine et NTC-alumine

revêtement alumine pure ($V_{\text{usé}} = 0,086 \text{ mm}^3$ et $\text{COF} = 0,9$). Le plus faible volume d'usure ($\approx 0,015 \text{ mm}^3$) et le plus bas coefficient de frottement (0,2) sont obtenus avec les revêtements 20_G-alumine et 20_20NTC-alumine.

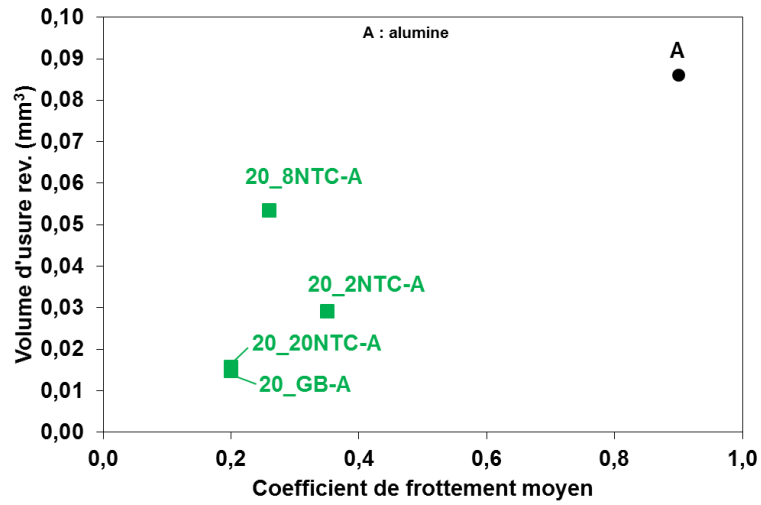
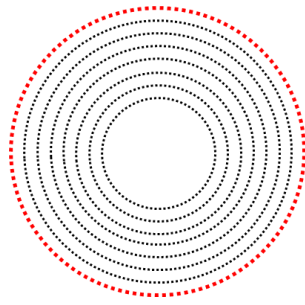


Figure III-22 : Volume d'usure des revêtements en fonction du coefficient de frottement.

Discussion

Afin d'expliquer la différence de comportement tribologique entre les différentes espèces carbonées, nous avons analysé les résultats précédents en se focalisant sur l'identification des contributeurs au frottement. Pour ce faire, deux paramètres sont étudiés : la surface développée par les entités de carbone avant et pendant l'essai de frottement ainsi que la teneur en carbone « utile » au frottement. En s'appuyant sur la **Figure III-19** présentant les coefficients de frottement moyen stabilisés des revêtements en fonction de la teneur en carbone, nous distinguons deux types de comportement tribologique ; dans les revêtements contenant du graphite, le coefficient de frottement est faible (0,4) dès l'ajout de quelques pourcents de carbone (3% mass.) dans la matrice alumine puis sature à 0,2 quelle que soit la teneur en carbone (jusqu'à 20% mass.). En revanche, dans le cas des revêtements avec des NTC, la diminution du coefficient de frottement par rapport à l'alumine est plus progressive pour atteindre des valeurs entre 0,2 et 0,4 pour 20% mass. en carbone. C'est pourquoi nous proposons les hypothèses suivantes pour la modélisation des contributeurs au frottement :

- les NTC ne sont pas détruits lors de l'essai de frottement et par conséquent seule leur paroi externe contribue au frottement (**Figure III-23**). La masse de la paroi externe (cylindre creux) peut être calculée avec l'**équation 16** [45], avec L et d la longueur et le diamètre du NTC, respectivement. Ce calcul se base sur plusieurs hypothèses : (i) la longueur des liaisons C=C dans un feuillet de graphène enroulé (NTC) est similaire à celle dans un feuillet de graphène plan (0,1421 nm), (ii) les MNTC sont composés de cylindres concentriques (distance inter-cylindre $d_{ic} = 0,3400$ nm), (iii) la contribution de la densité électronique au diamètre externe d'un NTC est négligeable et (iv) le facteur de forme des NTC est suffisamment élevé pour négliger la surface des extrémités d'un NTC par rapport à la surface cylindrique. La participation de la masse de la paroi externe par rapport à la masse totale d'un NTC est de 52,3, 16,5 et 7,4% pour les 2NTC, 8NTC et 20NTC, respectivement. Nous réaliserons donc une correction des teneurs massiques en considérant uniquement la contribution massique de la paroi externe, c'est la teneur en carbone « utile ».



$$m_{\text{paroi externe}} = \frac{1}{1315} \pi L d \quad (\text{éq.16})$$

Figure III-23 : Représentation schématique d'un 8NTC. La paroi externe est représentée en rouge.

Les courbes du coefficient de frottement moyen en fonction de la teneur en carbone utile sont présentées sur la Figure III-24. Notons qu'aucune modification n'a été apportée ici à la teneur en carbone dans les revêtements G-alumine.

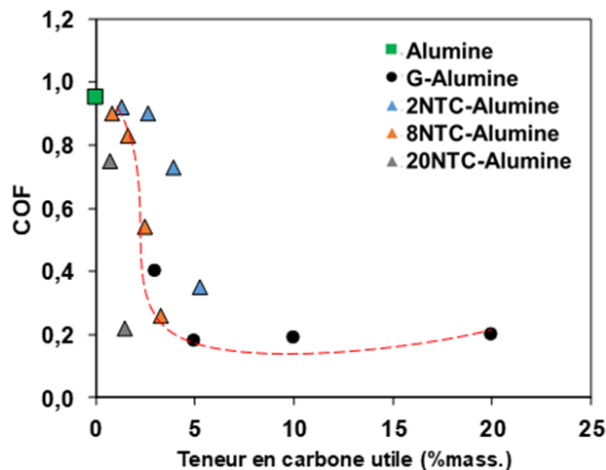


Figure III-24 : Coefficient de frottement moyen stabilisé en fonction de la teneur en carbone utile.

Dans le cas des revêtements 2NTC-alumine, les 2NTC ont tendance à se rassembler en faisceaux qu'en première approximation on peut considérer comme constitués d'un 2NTC entouré de 6 autres 2NTC [43]. Les 2NTC se trouvant à l'intérieur des faisceaux ne contribuent pas au frottement et ceux en périphérie contribuent partiellement. Environ 50% de la surface externe développée par les 2NTC ne participe pas au frottement car elle reste non accessible et donc la teneur en carbone utile est surestimée. Le comportement tribologique des revêtements 8NTC-alumine et graphite-alumine suit une « courbe maîtresse ». Dans le cas des revêtements 20NTC-alumine, il semblerait que considérer uniquement la masse de la paroi

externe des 20NTC sous estime la masse de carbone utile. En effet, le nombre de défauts structuraux élevé sur les 20NTC pourrait favoriser leur exfoliation lors de l'essai tribologique. Par conséquent, plusieurs parois contribueraient au frottement.

- les entités de graphite sont considérées comme des cylindres pleins ($1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$) qui subissent une exfoliation horizontale (**Figure III-25**) lors de l'essai de frottement. Il faut 12 exfoliations pour former du graphène monocouche ($e \approx 0,345 \text{ nm}$ [74]).

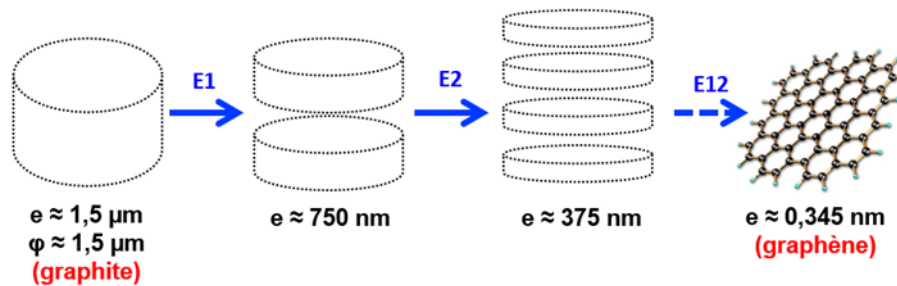


Figure III-25 : Représentation schématique de l'exfoliation du graphite en graphène (avec E : exfoliation et chiffre, nombre d'exfoliations).

La **Figure III-26** présente les courbes du coefficient de frottement moyen stabilisé en fonction de la surface de carbone développée dans les revêtements G-alumine et 8NTC-alumine. Les courbes des revêtements 2NTC-alumine et 20NTC-alumine, similaires à celle du revêtement 8NTC-alumine, ne sont pas présentées afin de simplifier la lecture. Rappelons que la surface de carbone développée par les NTC reste inchangée lors de l'essai de frottement car les NTC ne sont pas exfoliés.

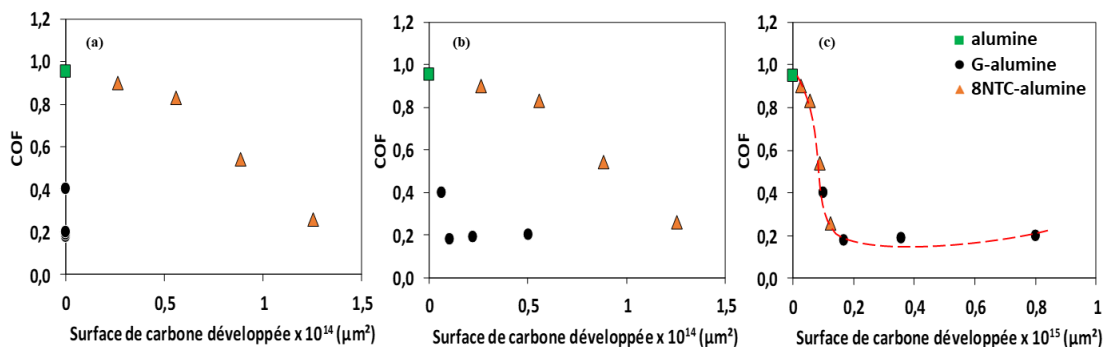


Figure III-26 : Coefficient de frottement moyen stabilisé en fonction de la surface de carbone développée (a) initiale, (b) après 5 exfoliations du graphite et (c) après 11 exfoliations du graphite.

Initialement (avant exfoliation), le graphite présente une surface de carbone beaucoup plus faible que celle des 8NTC (**Figure III-26.a**). Or, pendant l'essai de frottement, la surface de carbone développée le graphite augmente au fil des exfoliations. Après 11 exfoliations nous obtenons une courbe similaire à celle de la **Figure III-24**. Cela correspond à la formation de BLG dans la trace d'usure.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des comportements tribologiques des différentes espèces carbonées et dans le but de vérifier les hypothèses précédentes, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie Raman de la structure du carbone à l'intérieur et à l'extérieur des différentes traces d'usure des revêtements.

Les spectres Raman obtenus pour le revêtement 20_G-alumine sont présentés dans la **Figure III-27**. Dans le cas du revêtement 20_G-alumine, le rapport I_D/I_G augmente d'un facteur 3 entre l'extérieur (0,42) et l'intérieur (1,22) de la trace d'usure. Cette augmentation traduit une diminution de la dimension latérale (L_a) des domaines cohérents (cristallites) (C_{sp^2}) [75] et la présence plus importante de carbone sp^3 du fait de la formation de défauts structuraux dans les plans graphène et de la rupture (destruction) des plaquettes.

Sur la **Figure III-27.b**, nous observons un décalage de la position de la bande 2D (-31 cm^{-1}) à l'intérieur de la trace d'usure. Ce décalage a été identifié par Ferrari [54] qui a étudié l'évolution de la position du pic 2D en fonction du nombre de couches de graphène et l'a comparée à celle du graphite. En comparant les positions des pics 2D obtenues sur la **Figure III-27.b** à celles reportées par Ferrari, nous identifions deux espèces carbonées ; le graphite (bande 2D à 2685 cm^{-1}) présent à l'extérieur de la trace d'usure et le graphène bicouche (Bi-Layer Graphene BLG) (bande 2D à 2654 cm^{-1}) présent à l'intérieur de la trace d'usure. Ce dernier est généré lors de l'exfoliation du graphite durant l'essai de frottement. Cette exfoliation a pour conséquence la formation d'un tribofilm lubrifiant expliquant le faible coefficient de frottement (0,2) et le faible volume d'usure ($\approx 0,015 \text{ mm}^3$) du revêtement 20_G-alumine. La **Figure III-28** présente des images de MEB-FEG de la trace d'usure du revêtement. Les images réalisées en mode électrons secondaires (**Figure III-28.a et 28.c**) permettent d'observer la topographie de la trace d'usure et de mettre en évidence la formation du tribofilm. Les images en contraste de composition chimique (mode électrons rétrodiffusés) (**Figure III-28.b et 28.d**) permettent d'identifier le carbone (en noir). Dans la trace d'usure, le carbone se trouve majoritairement dans les stries du substrat. La concentration surfacique en carbone à l'intérieur de la trace d'usure est plus importante que dans le reste du

revêtement. Notons que cette échelle d'observation ne nous permet pas de mettre en évidence d'exfoliation du graphite en graphène.

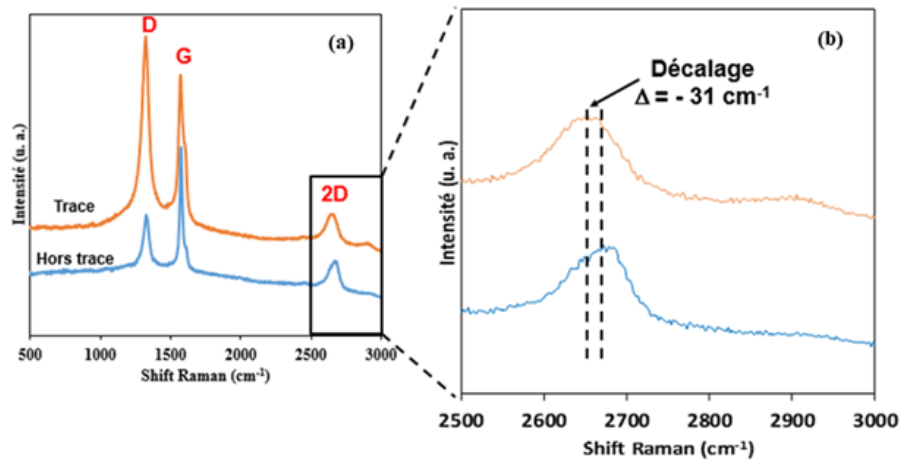


Figure III-27 : (a) Spectres Raman à l'intérieur et à l'extérieur de la trace d'usure du revêtement 20_G-alumine, (b) zoom sur la bande 2D.

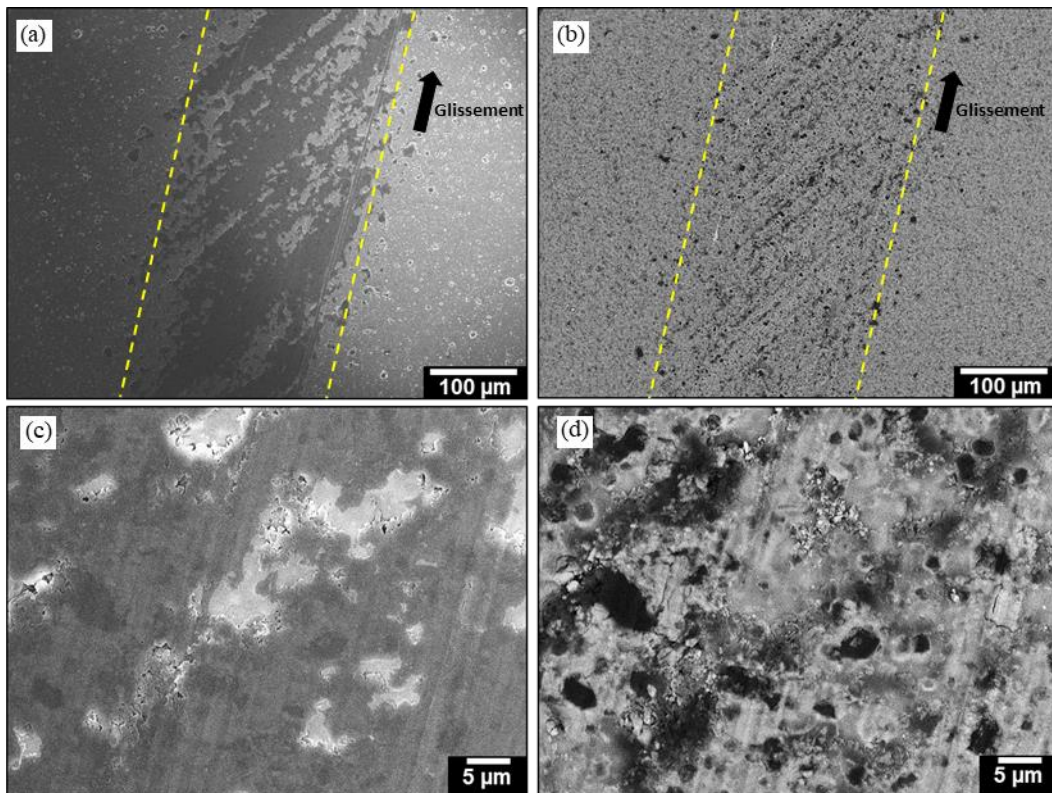


Figure III-28 : Images de MEB-FEG de la trace d'usure du revêtement 20_G-alumine ; (a) et (c) contraste topographique (électrons secondaires) et (b) et (d) contraste de composition chimique (électrons rétrodiffusés). Les traits pointillés montrent la limite de la trace d'usure. (c) et (d) Images à plus fort grandissement.

Revêtements composites graphite-alumine et NTC-alumine

Dans le cas des spectres Raman des revêtements NTC-alumine (**Figure III-29**), les rapports I_D/I_G (**Tableau III-2**) sont similaires entre l'intérieur et l'extérieur de la trace d'usure. Ceci signifie que les NTC, quel que soit leur nombre de parois, ne sont pas détruits lors du frottement dans ces conditions d'essais. En effet, les observations par MEB-FEG de la trace d'usure du revêtement 20_20NTC-alumine (**Figure III-30.a**) et par MET des débris d'usure du revêtement 20_8NTC-alumine montrent des NTC non détruits (**Figure III-30.b**).

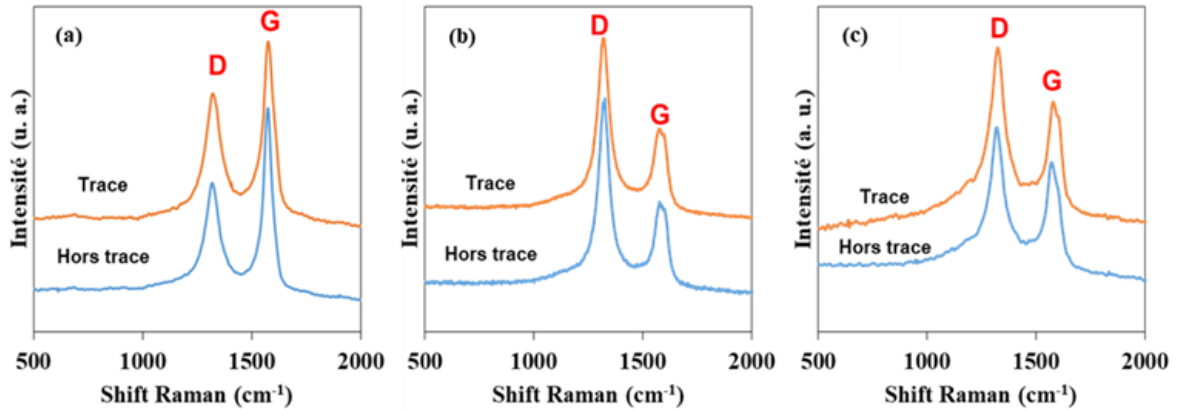


Figure III-29 : Spectres Raman à l'intérieur et à l'extérieur de la trace d'usure des revêtements (a) 20_20NTC-alumine, (b) 20_8NTC-alumine et (c) 20_20NTC-alumine.

Tableau III-2 : Rapport I_D/I_G hors trace et dans la trace d'usure des revêtements.

Revêtement	Rapport I_D/I_G	
	Hors trace	trace
20_20NTC-alumine	0,53	0,66
20_8NTC-alumine	1,83	1,90
20_20NTC-alumine	1,31	1,53

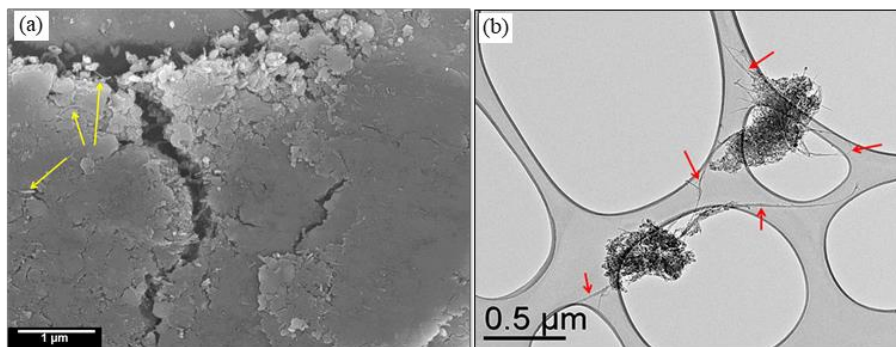


Figure III-30 : (a) Image de MEB-FEG de la trace d'usure du revêtement 20_20NTC-alumine (b) Image de MET des débris d'usure du revêtement 20_8NTC-alumine. Les flèches montrent les NTC.

Revêtements composites graphite-alumine et NTC-alumine

Les résultats de l'analyse Raman des traces d'usure confirment donc les hypothèses précédentes ; lors de l'essai de frottement, le graphite est détruit et exfolié pour générer *in situ* des entités de carbone de taille plus petites (BLG) développant ainsi une surface de carbone plus élevée (facteur ≈ 1000) que le graphite initial, en revanche, les NTC ne sont pas détruits ni exfoliés, ils répondent aux forces de cisaillement par une déformation élastique, leurs parois internes ne contribuent donc pas au frottement.

En s'appuyant sur ces résultats, nous proposons dans la **Figure III-31** une illustration de l'usure des revêtements G-alumine (**Figure III-31.a**) et NTC-alumine (**Figure III-31.b**).

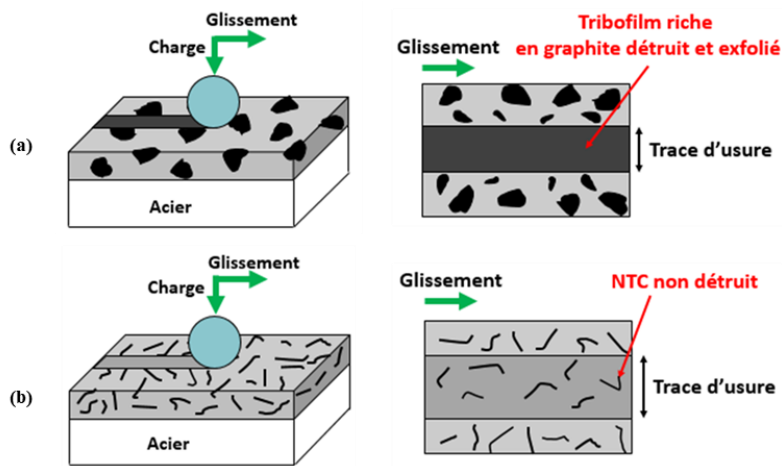


Figure III-31 : Illustration de l'usure des revêtements (a) G-alumine et (b) NTC-alumine.

III.2.5.2 Essai tribologique selon la norme ASTM G133 (conditions d'essais plus sévères)

Cet essai tribologique industriel, développé dans le cadre des travaux de Marsal [1], est conçu pour simuler le fonctionnement d'une pompe volumétrique. Il est donc plus représentatif des conditions opératoires de pièces industrielles. Les conditions d'essais utilisées sont les suivantes : contact pion/plan linéaire alternatif, pion en acier 316L (8 mm de diamètre), F_N de 50 N, vitesse linéaire de 15 cm/s et distance totale de glissement de 1000 m. La pression moyenne de contact, calculée à partir des propriétés mécaniques du substrat, est de 1 MPa. Le mouvement alternatif lors de cet essai facilite l'éjection du troisième corps (débris) hors de la trace d'usure, contrairement à l'essai précédent (selon la norme ASTM G99) qui, par son mouvement rotatif continu, favorise la conservation du troisième corps dans la trace d'usure. De plus, l'utilisation d'un pion permet d'avoir une longueur cinématique plus importante que dans l'essai ASTM G99 qui fait intervenir une bille. Dans le cas de l'essai ASTM G133, le pion est en contact avec 53% de la surface de glissement alors que dans l'essai ASTM G99 la bille est en contact avec seulement 1% de la surface de glissement.

La **Figure III-32** présente les courbes du coefficient de frottement en fonction de la distance glissée. Pour chacun des revêtements, il est présenté trois courbes afin d'évaluer la reproductibilité de l'essai. Le coefficient de frottement du revêtement alumine (**Figure III-32.a**) débute à 0,9 puis, après une courte période de rodage (50 mètres) se stabilise à 0,65 sur la totalité de la distance glissée. Ce coefficient de frottement reste similaire à celui du substrat non revêtu. Le revêtement 20_G-alumine (**Figure III-32.b**) présente un faible coefficient de frottement (0,25) sur les 150 premiers mètres de glissement puis augmente pour se stabiliser à 0,65. Le faible coefficient de frottement du revêtement 20_2NTC-alumine (**Figure III-32.c**) est conservé uniquement sur les 70 premiers mètres. Pour les revêtements 20_8NTC-alumine (**Figure III-32.d**) et 20_20NTC-alumine (**Figure III-32.e**), l'effet lubrifiant semble être prolongé (respectivement jusqu'à 1 km et 500 m) mais les essais ne sont pas reproductibles. D'une manière générale, nous remarquons que l'ajout de 20% mass. de carbone sous forme de graphite ou de NTC permet de réduire partiellement le coefficient de frottement même si cette réduction est variable d'une espèce carbonée à une autre (les 8NTC et 20NTC semblent être plus efficaces que le graphite et les 2NTC).

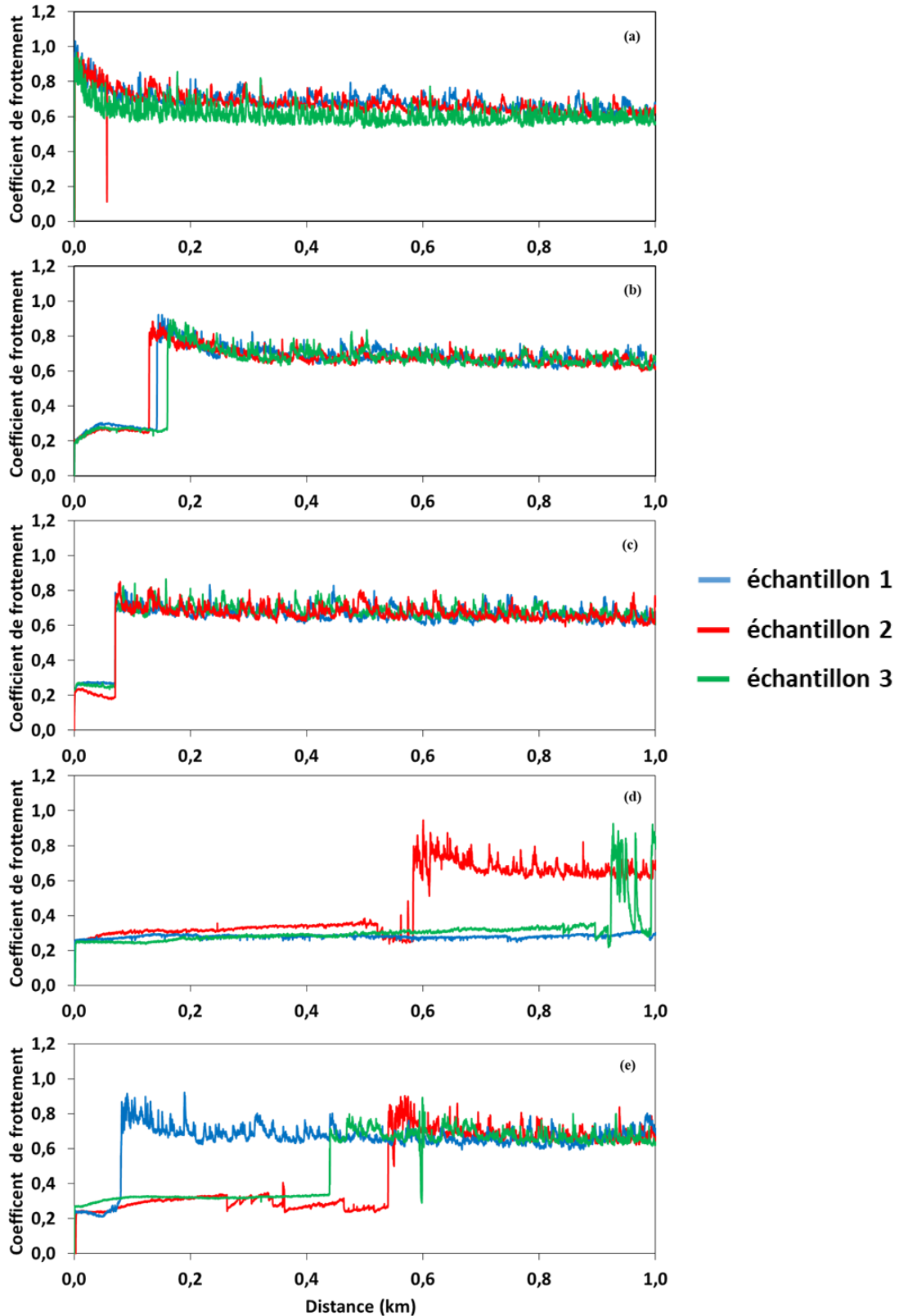


Figure III-32 : Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement des revêtements (a) alumine, (b) 20_G-alumine, (c) 20_2NTC-alumine, (d) 20_8NTC-alumine et (e) 20_20NTC-alumine. Trois échantillons par revêtement.

La **Figure III-33** présente des photographies des faciès d'usure de l'échantillon 1 et 2 du revêtement 20_8NTC-alumine ainsi que les pions correspondants après l'essai ASTM G133. L'échantillon 1 (**Figure III-33.a et 33.b**), ayant tenu la totalité de l'essai (coefficient de frottement de 0,25 sur 1 km de glissement), présente une faible usure ($V_{\text{usé}} = 1,03 \text{ mm}^3$) par rapport à l'échantillon 2 (**Figure III-33.c et 33.d**) ($V_{\text{usé}} = 11,50 \text{ mm}^3$) qui a tenu seulement 500 m. Notons que le volume d'usure est élevé (11 à 18 mm^3) dans tous les revêtements qui n'ont pas résisté à la totalité de l'essai. Il existe donc un lien entre l'usure du revêtement et son coefficient de frottement. En effet, dès lors qu'il y a rupture totale du revêtement, le coefficient de frottement augmente pour atteindre 0,65. Cette valeur correspond à un contact acier/acier. De plus, la configuration de l'essai ASTM G133 (linéaire alternatif) ne permet pas de conserver les débris carbonés lubrifiants à l'intérieur de la trace d'usure comme c'était le cas dans l'essai ASTM G99.

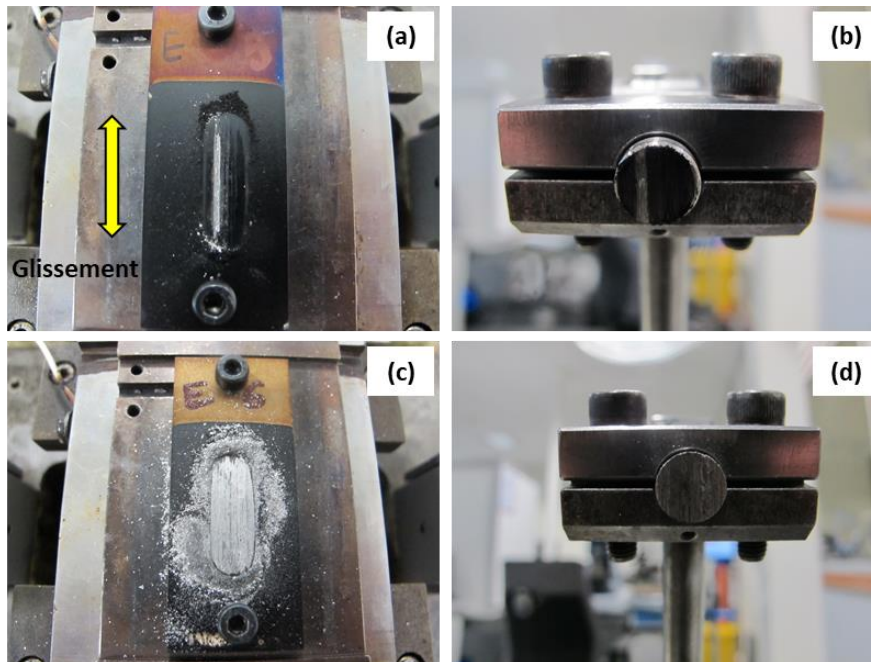


Figure III-33 : Photographies des faciès d'usure des revêtements et des pions à la fin de l'essai ASTM G133 (a) et (b) 20_8NTC-alumine (échantillon 1), (c) et (d) 20_8NTC-alumine (échantillon 2).

Les travaux de Marsal [1] ont montré que les revêtements G-alumine-silice présentaient un faible coefficient de frottement (0,2) et une faible usure ($V_{\text{usé}} < 1 \text{ mm}^3$) par rapport aux revêtements G-alumine sur l'essai ASTM G133. Ces résultats, en particulier l'influence de la nature de la matrice (alumine ou alumine-silice), seront discutés dans le chapitre V de ce manuscrit.

III.3 Conclusions du chapitre III

Nous avons élaboré par la voie sol-gel suivie de trempage-retrait sur acier 304L des revêtements composites carbone-alumine contenant différentes espèces carbonées (graphite, 2NTC, 8NTC et 20NTC) avec différentes teneurs en carbone. Les observations de MEB-FEG en surface et en coupe ont montré une répartition homogène des charges carbonées au sein de la matrice alumine. L'épaisseur des revêtements (1 à 7 μm) est pilotée par la teneur en carbone et la viscosité des sols. Nous avons relevé une incorporation plus importante des NTC lors du retrait par rapport au graphite. Ceci est dû à leur facteur de forme plus élevé favorisant leur drainage.

Les propriétés mécaniques ainsi que le comportement tribologique (coefficient de frottement et volume d'usure) des revêtements composites ont été comparés à ceux du revêtement de référence (alumine). Le module élastique et la dureté des revêtements composites sont plus faibles que ceux du revêtement alumine, de plus, ils diminuent avec l'augmentation de la teneur en carbone. Ceci est dû à une faible cohésion carbone/alumine. Lors de l'essai selon la norme ASTM G99, tous les revêtements composites présentent une réduction du coefficient de frottement et du volume d'usure par rapport au revêtement alumine mais nous distinguons deux types de comportement. L'ajout du graphite, dès les faibles teneurs en carbone (3-5 % mass.), permet de réduire directement le coefficient de frottement des revêtements G-alumine (0,4-0,2) par rapport au revêtement alumine (0,9) puis le coefficient de frottement est maintenu à 0,2 quelle que soit la teneur en carbone. Dans le cas des revêtements NTC-alumine, le coefficient de frottement diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en carbone pour atteindre 0,22 à 0,35 pour 20% mass. de carbone. Les revêtements avec les 20NTC présentent un meilleur comportement tribologique que ceux avec les 2NTC et 8NTC. Les revêtements 20_G-alumine et 20_20NTC-alumine présentent le plus faible volume d'usure ($\approx 0,015 \text{ mm}^3$).

Dans le cas de l'essai tribologique dans des conditions plus sévères (ASTM G133), les revêtements composites ont montré une diminution du coefficient de frottement (0,25) par rapport au revêtement alumine (0,65). Toutefois, les résultats ne sont pas reproductibles et la tenue à l'usure des revêtements lors des essais est très variable pour des échantillons de la même famille (par exemple de 500 m à 1 km pour le revêtement 20_8NTC-alumine).

Nous montrons que, lors de l'essai tribologique, le graphite est exfolié en graphène bicouches (BLG). Cette exfoliation a pour conséquence la génération *in situ* de surface de carbone supplémentaire. Les NTC ne subissent pas de détérioration dans ces conditions d'essai. Ils répondent aux forces de cisaillement par une déformation élastique. Les parois internes restent donc inaccessibles et par conséquent la surface développée par les NTC reste constante.

La surface de carbone accessible et la génération de surface *in situ* pendant l'essai sont donc les paramètres à prendre en considération pour le choix de l'espèce carbonée utilisée comme charge dans un revêtement composite à application tribologique. Ainsi, le graphite est plus avantageux pour la réduction du frottement et l'usure dans le cadre de cette étude. Les NTC sont des « réservoirs » de carbone qui restent cependant inaccessible dans ces conditions d'essai.

Dans le prochain chapitre, nous nous focaliserons sur les revêtements G-alumine. Nous tenterons d'adapter le protocole d'élaboration afin de pré-exfolier le graphite dans le sol et permettre ainsi d'augmenter la surface de carbone accessible directement dans le revêtement avant même les essais tribologiques.

Chapitre IV

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

IV.1 Elaboration et caractérisation des revêtements graphite-alumine

IV.1.1 Elaboration

Nous élaborerons trois revêtements G-alumine en utilisant trois protocoles de dispersion différents pour le graphite (**Figure IV-1**) : bain à ultrasons, sonde à ultrasons et ultra-TURRAX. Le but est d'étudier l'influence de la pré-exfoliation du graphite sur la microstructure et le comportement tribologique des revêtements. La poudre de graphite utilisée dans cette partie est la même que celle utilisée dans le chapitre précédent (plaquettes agglomérées formant des pseudo-cylindres de diamètre 1,5 μm et d'épaisseur 1,5 μm avec une surface spécifique de 20 m^2/g). Dans le but de comparer ces revêtements à ceux élaborés dans le chapitre III, la teneur en carbone est fixée à 20% mass.

Les sols sont élaborés comme décrit dans le paragraphe II.1.3.1. La poudre de graphite est ensuite introduite dans les sols sous agitation. La différence entre les protocoles de dispersion bain et sonde à ultrasons réside dans la puissance des appareils (respectivement 80 et 150 W). De plus, la sonde à ultrasons est immergée directement dans le flacon de préparation, elle est donc en contact direct avec le sol. Dans le cas de l'ultra-TURRAX, la dispersion se fait par cisaillement ($V = 30000 \text{ tr/min}$) des entités de graphite en mouvement entre l'unité mobile (rotor) et l'unité fixe (stator) de l'appareil immergé dans le sol [76].

Du fait de la forte agitation lors de l'étape de dispersion, les sols sont déstabilisés et présentent une faible viscosité (5 mPa.s) rendant les dépôts impossibles. C'est pourquoi une maturation supplémentaire de 48 h a été rajoutée pour tous les sols par rapport au protocole décrit dans le paragraphe III.2.1. Après l'étape de maturation, la viscosité des trois sols est de l'ordre de 22 mPa.s. Le pH est de 3,5.

Les revêtements issus des protocoles bain à ultrasons, sonde à ultrasons et ultra-Turrax seront notés respectivement 20_GB-alumine, 20_GS-alumine et 20_GT-alumine.

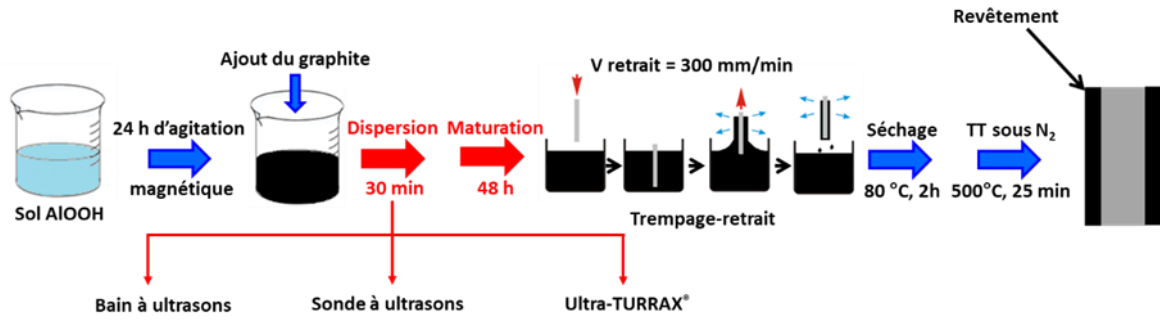


Figure IV-1 : Représentation schématique du protocole d'élaboration des revêtements 20_G-alumine.

IV.1.2 Microstructure des revêtements

La **Figure IV-2** présente les images d'interférométrie optique de la surface des revêtements 20_G-alumine issus des trois protocoles. Le revêtement 20_GB-alumine (**Figure IV-2.a**) présente des irrégularités à sa surface sous la forme d'îlots. Ceci est dû à une importante agglomération du graphite. Dans le cas des revêtements 20_GS-alumine (**Figure IV-2.b**) et 20_GT-alumine (**Figure IV-2.c**), la surface est plus uniforme, nous observons les stries issues de la rectification de surface du substrat.

La rugosité de surface moyenne du revêtement 20_GB-alumine est 2,3 fois plus élevée ($0,7 \mu\text{m}$) que celles des revêtements 20_GS-alumine et 20_GT-alumine ($0,3 \mu\text{m}$). Les protocoles utilisant une sonde à ultrasons ou un ultra-TURRAX ont donc permis une meilleure dispersion du graphite.

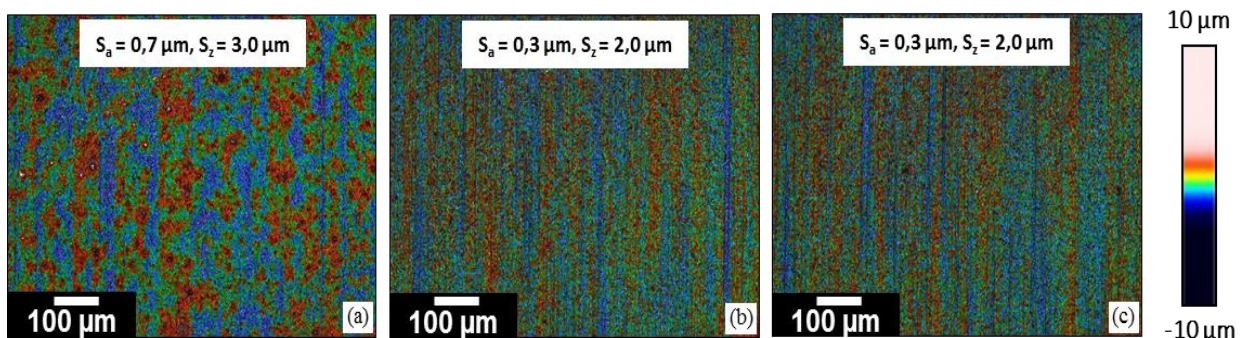


Figure IV-2: Images d'interférométrie optique et rugosités des revêtements (a) 20_GB-alumine, (b) 20_GS-alumine et (c) 20_GT-alumine.

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

Les images de MEB-FEG de la surface des revêtements sont présentées sur la **Figure IV-3**. Les observations ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés (contraste de composition chimique) pour mettre en évidence les entités de graphite (en noir). La distribution granulométrique du graphite (**Figure IV-3.b, 3.d et 3.f**) a été obtenue en mesurant la taille d'une centaine d'entités de graphite issues de plusieurs images de MEB-FEG à différents endroits de la surface des 3 revêtements. Ces mesures ont été réalisées avec le logiciel d'analyse d'image « ImageJ ».

Dans le cas du revêtement 20_GB-alumine (**Figure IV-3.a et 3.b**), les entités de graphite sont principalement sous forme d'agglomérats (2-10 μm). Seulement 10% du graphite est bien dispersé et présente une taille correspondant à celle de la poudre initiale (< 2 μm). La taille moyenne des entités de graphite dans cet échantillon est de 3,6 μm . Dans le revêtement 20_GS-alumine (**Figure IV-3.c et 3.d**), l'agglomération est réduite. Les agglomérats de graphite (> 3 μm) sont cassés afin de former de nouvelles entités plus petites (1 à 2 μm). Ces dernières sont les plus majoritaires (56%). Notons que 8% du graphite présente une taille inférieure à 1 μm . La taille moyenne des entités de graphite dans cet échantillon est de 1,8 μm . L'agglomération dans le revêtement 20_GT-alumine (**Figure IV-3.e et 3.f**) est quasi-inexistante, les entités de taille comprise entre 2 et 3 μm sont cassées pour former des entités de taille entre 1 et 2 μm (54%) ou inférieure à 1 μm (31%). Dans cet échantillon, nous obtenons la plus petite taille moyenne (1,4 μm). Les trois échantillons présentent un teneur en carbone égale (20% massique) mais la taille des entités de carbone est plus faible dans le cas du revêtement 20_GT-alumine. La densité volumique du carbone est donc plus importante dans cet échantillon.

Ces observations confirment les valeurs de rugosité. En effet, la meilleure dispersion du graphite dans les revêtements 20_GS-alumine et 20_GT-alumine par rapport au revêtement 20_GB-alumine permet de réduire la rugosité (facteur 2,3).

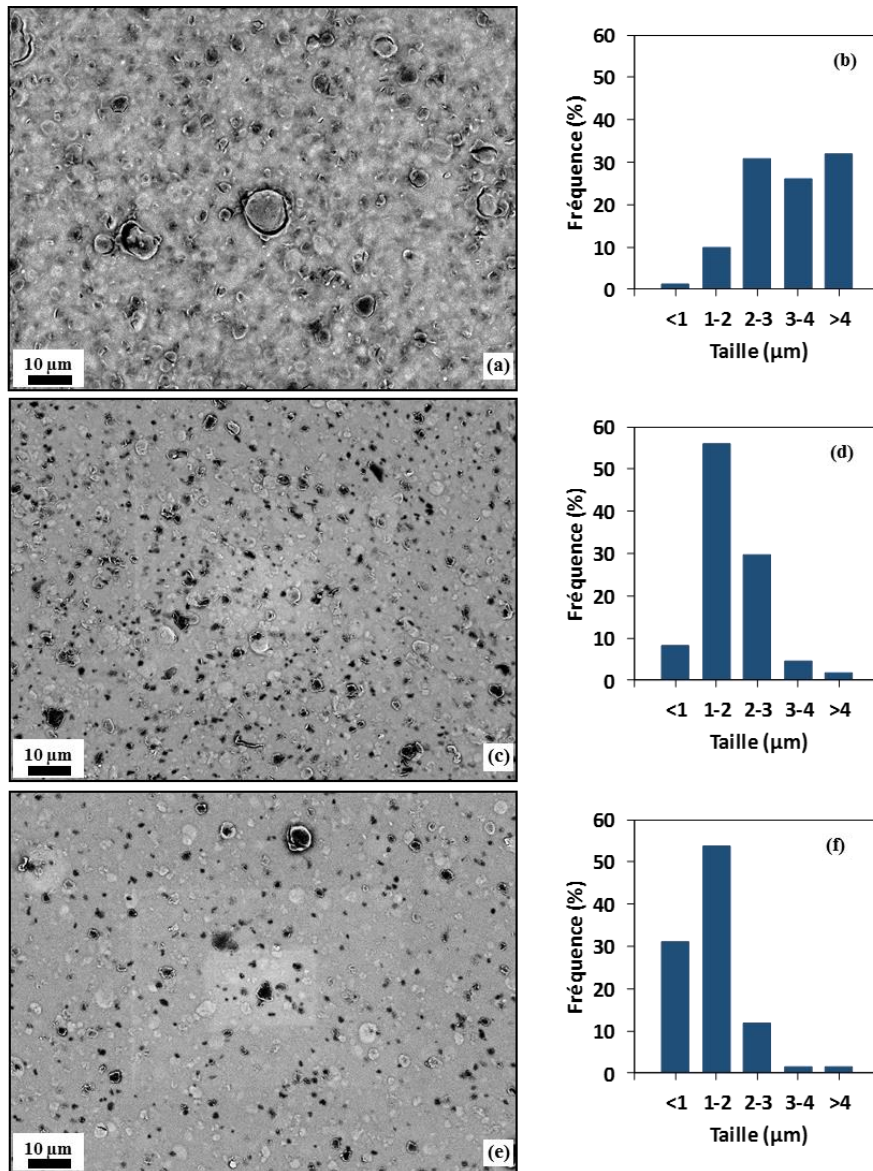


Figure IV-3 : Images de MEB-FEG de la surface des revêtements (a) 20_GB-alumine, (c) 20_GS-alumine et (e) 20_GT-alumine et distribution granulométrique des entités de graphite dans les revêtements (b) 20_GB-alumine, (d) 20_GS-alumine et (f) 20_GT-alumine.

Les images de MEB des coupes des revêtements sont présentées sur la **Figure IV-4**. Les épaisseurs des trois revêtements sont homogènes sur la totalité des zones observées et présentent des valeurs similaires (3,2 à 3,6 μm). Le graphite est réparti d'une façon homogène sur toute l'épaisseur.

Dans le revêtement 20_GB-alumine (**Figure IV-4.a**), on observe des agglomérats de taille supérieure à 2 μm. Une porosité (flèches) est visible aux alentours de ces agglomérats. Le graphite dans le revêtement 20_GS-alumine (**Figure IV-4.b**) semble plus petit (1 – 2 μm) et moins aggloméré. De la porosité (flèches) est également présente dans cet échantillon. Le

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

revêtement 20_GT-alumine (**Figure IV-4.c**) semble présenter moins d'agglomérats et plus d'entités de graphite de petite taille ($> 1 \mu\text{m}$). La porosité n'est pas visible sur cet échantillon à ce grandissement.

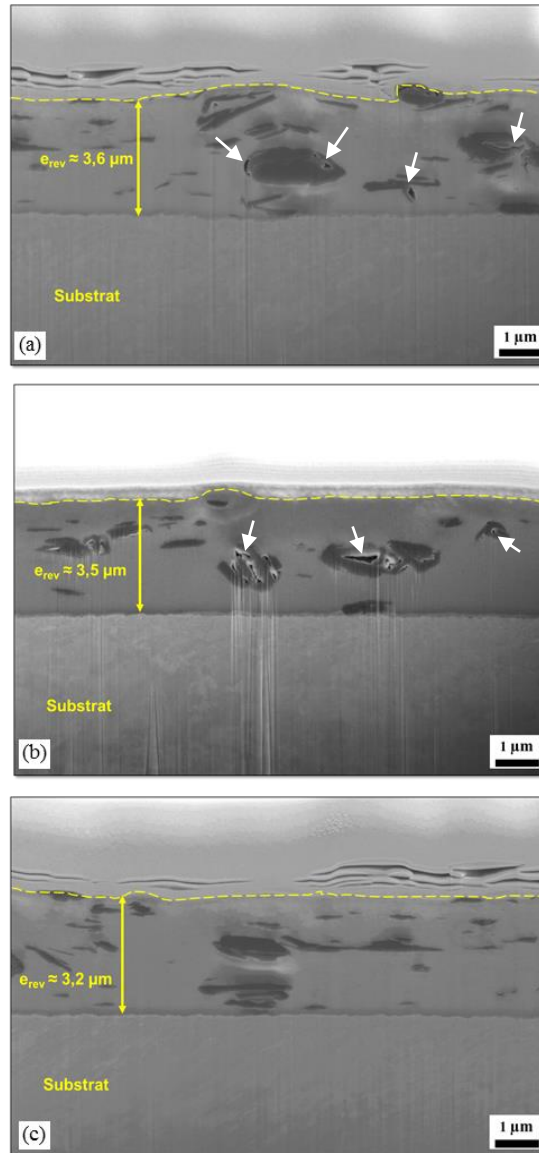


Figure IV-4 : Images de MEB de vue en coupe des revêtements (a) 20_GB-alumine, (b) 20_GS-alumine et (c) 20_GT-alumine après découpe FIB. Les flèches pointent la porosité.

IV.1.3 Comportement tribologique

Les essais tribologiques ont été réalisés suivant la norme ASTM G99 en utilisant les paramètres décrits dans le paragraphe II.2.4 : contact bille/plan rotatif, bille en acier 316L (10 mm de diamètre), F_N de 2 N, P_{max} de 580 MPa, vitesse de 10 cm/s et distance totale de glissement de 250 m.

La **Figure IV-5** présente les courbes typiques du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la distance de glissement. Les revêtements 20_G-alumine issus des trois protocoles de dispersion présentent un faible coefficient de frottement (0,14 - 0,20) par rapport au revêtement de référence (alumine) (0,9) (**Figure IV-5.a**). Les courbes sont également moins bruitées par rapport à celle de l'alumine.

Les revêtements 20_GS-alumine et 20_GT-alumine présentent un coefficient de frottement plus faible (respectivement 0,16 et 0,14) et plus stable par rapport au revêtement 20_GB-alumine qui augmente progressivement pour atteindre 0,20 sur les 50 derniers mètres de l'essai (**Figure IV-5.b**).

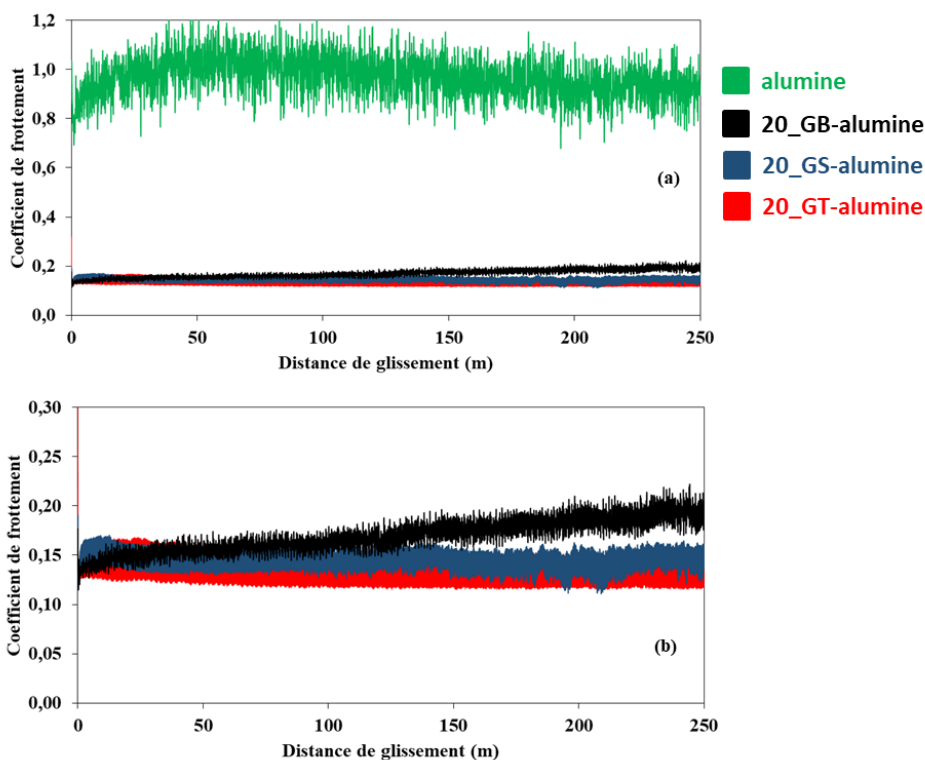


Figure IV-5 : Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement : (a) comparaison des revêtements 20_G-alumine issus des différents protocoles de dispersion avec le revêtement alumine, (b) zoom sur le coefficient de frottement des revêtements 20_G-alumine.

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

Les faciès d'usure des revêtements ainsi que ceux des billes utilisées lors de l'essai de frottement ont été observés par microscopie optique (**Figure IV-6**). Les traces d'usure du revêtement 20_GB-alumine (**Figure IV-6.a**) et de la bille correspondante (**Figure IV-6.b**) sont plus larges ($\approx 300 \mu\text{m}$) que celles des billes et des revêtements 20_GS-alumine ($\approx 210 \mu\text{m}$) (**Figure IV-6.c et Figure IV-6.d**) et 20_GT-alumine ($\approx 190 \mu\text{m}$) (**Figure IV-6.e et Figure IV-6.d**). De plus, le revêtement 20_GT-alumine (**Figure IV-6.e**) présente une usure plus douce (usure superficielle, les stries de rectification de surface du substrat, perpendiculaires à la trace d'usure, restent visibles).

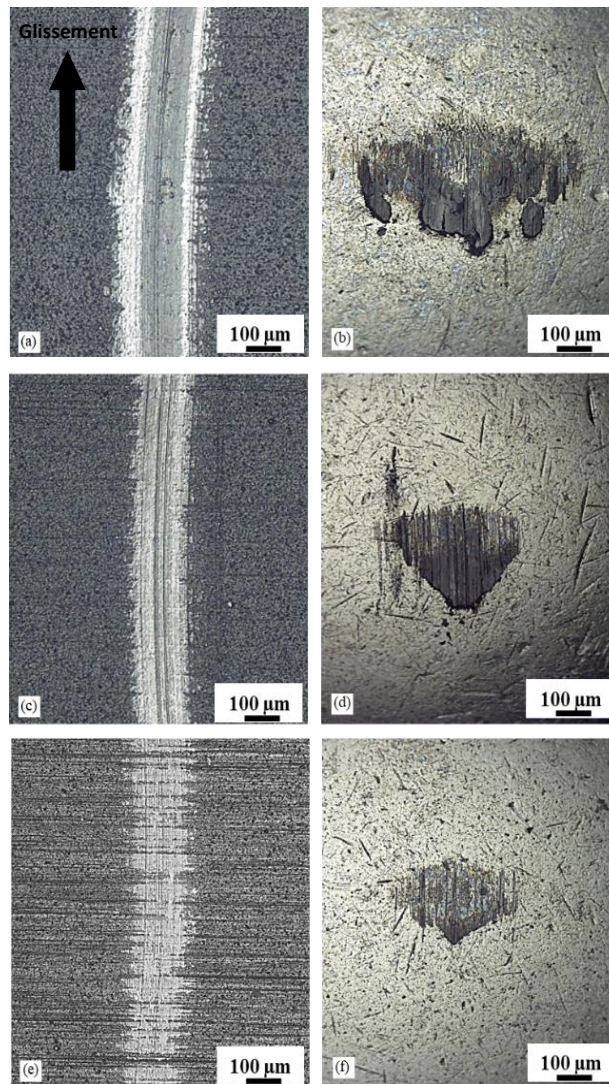


Figure IV-6 : Images de microscopie optique des traces d'usure sur les revêtements (a) 20_GB-alumine, (c) 20_GS-alumine et (e) 20_GT-alumine et (b), (d) et (f) les billes correspondantes.

Notons que l'usure de ces trois revêtements est plus faible que celle observée précédemment pour le revêtement alumine (**Figure III-20.a**).

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

Les profils des traces d'usure issus des observations par interféromètre optique en lumière blanche sont présentés **Figure IV-7**.

Le revêtement 20_GB-alumine (**Figure IV-7.a**) présente un volume d'usure plus élevé ($0,0147 \text{ mm}^3$) comparé aux revêtements 20_GS-alumine ($0,0055 \text{ mm}^3$) (**Figure IV-7.b**) et 20_GT-alumine ($0,0023 \text{ mm}^3$) (**Figure IV-7.c**).

Le volume d'usure pour le revêtement 20_GT-alumine est 37 fois plus faible que celui pour le revêtement d'alumine ($V_{\text{usure}} = 0,0861 \text{ mm}^2$).

Les spectres Raman hors traces et dans les traces d'usure seront présentés dans le paragraphe IV.2.4.

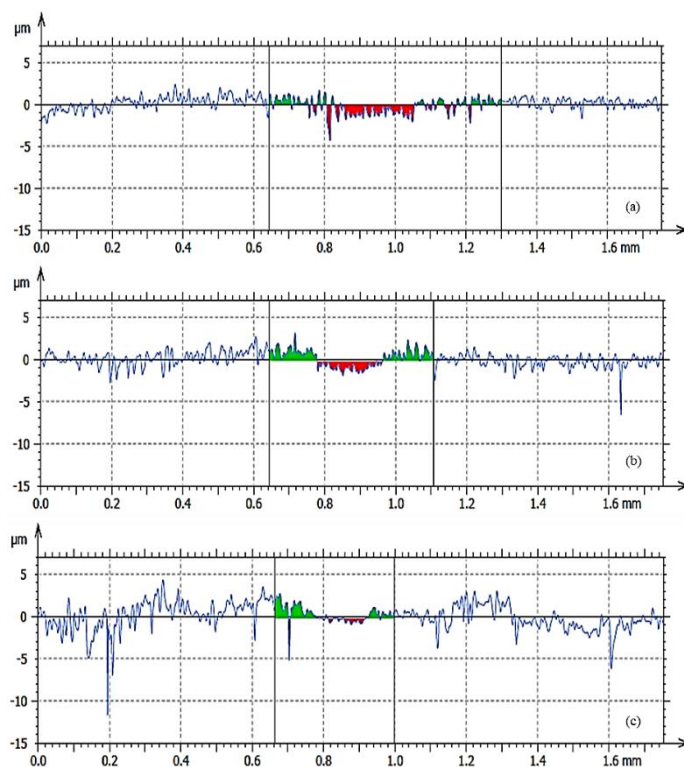


Figure IV-7 : Profils des traces d'usure des revêtements (a) 20_GB-alumine, (b) 20_GS-alumine et (c) 20_GT-alumine.

La **Figure IV-8** présente un comparatif des volumes d'usure et des coefficients de frottement des revêtements présentés dans les chapitres III et IV. Les revêtements composites carbone-alumine présentent tous une diminution du coefficient de frottement et du volume d'usure par rapport aux revêtements alumine.

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

Les revêtements contenant du graphite sont les plus performants, en particulier le revêtement 20_GT-alumine qui présente une importante réduction de l'usure (facteur 37) et du coefficient de frottement (facteur 6) par rapport au revêtement alumine.

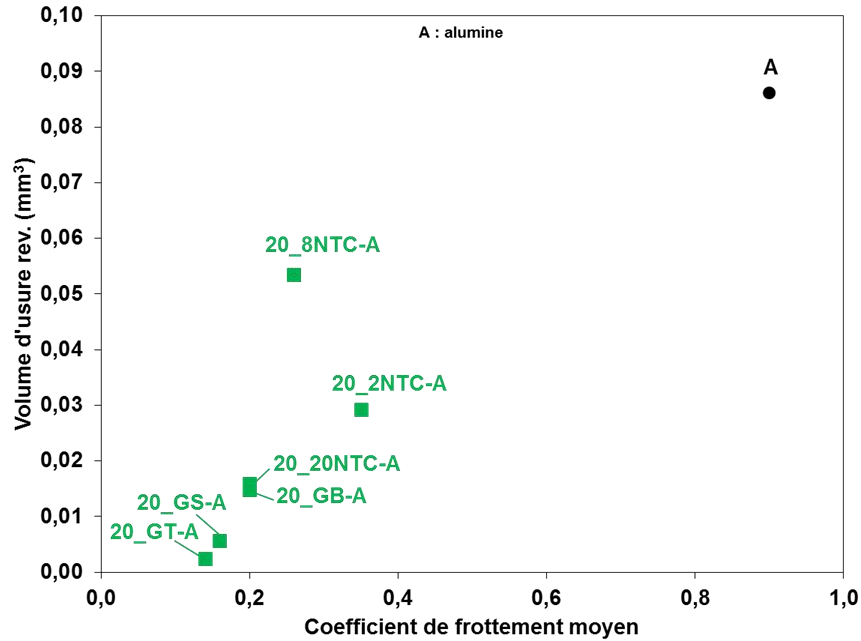


Figure IV-8 : Volume d'usure des revêtements en fonction du coefficient de frottement moyen (récapitulatif).

IV.2.4 Discussion

La trace d'usure du revêtement 20_GT-alumine a été observée par MEB-FEG (**Figure IV-9**). L'observation en contraste topographique (mode électrons secondaires) (**Figure IV-9.a**) permet de confirmer la faible usure du revêtement et de mettre en évidence la formation d'un très fin tribofilm dans la trace d'usure. Le carbone (graphite) est identifié en noir sur l'image MEB-FEG en contraste de composition chimique (mode électrons rétrodiffusés) (**Figure IV-9.b**). La concentration surfacique en carbone à l'intérieur de la trace d'usure semble être plus importante que dans le reste du revêtement. Le carbone se trouve majoritairement dans les stries du substrat (traits pleins).

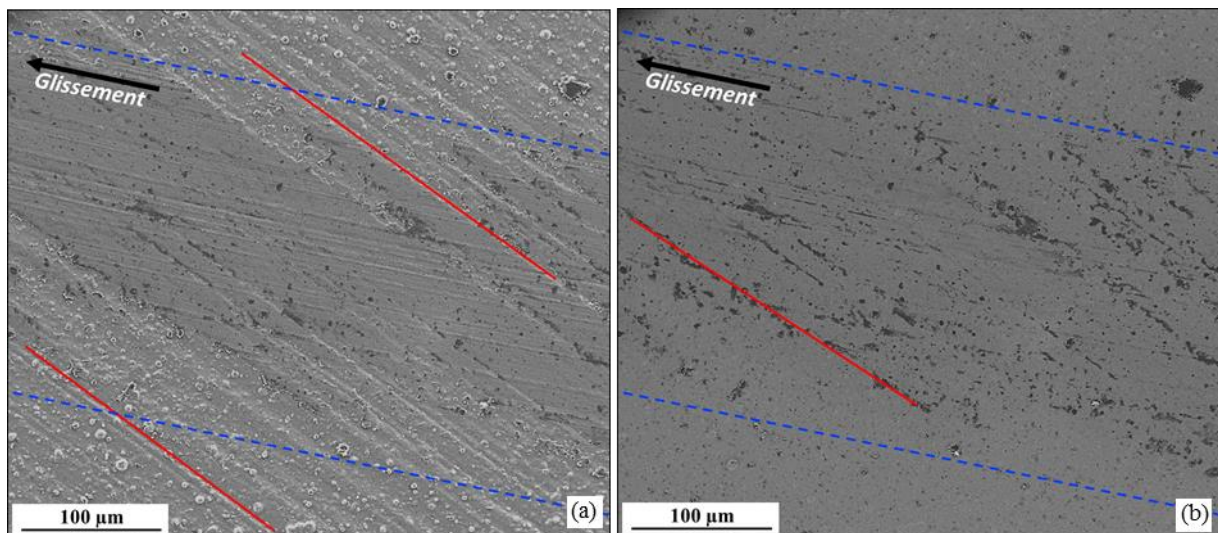


Figure IV-9 : Images de MEB-FEG de la trace d'usure du revêtement 20_GT-alumine ; (a) contraste topographique (électrons secondaires) et (b) contraste de composition chimique (électrons rétrodiffusés). Les traits pointillés et pleins montrent respectivement la limite de la trace d'usure et les stries du substrat.

Nous avons analysé l'intérieur et l'extérieur des traces d'usure des trois revêtements par spectroscopie Raman (**Figure IV-10**). Les rapports des intensités I_D/I_G ainsi que les positions du pic 2D sont présentés dans le **Tableau IV-1** .

Hors trace d'usure, le revêtement 20_GB-alumine (**Figure IV-10.a**) présente un rapport I_D/I_G deux fois plus élevé comparé aux revêtements 20_GS-alumine (**Figure IV-10.b**) et 20_GT-alumine (**Figure IV-10.c**). Cette différence pourrait être due à l'utilisation d'un lot de graphite différent.

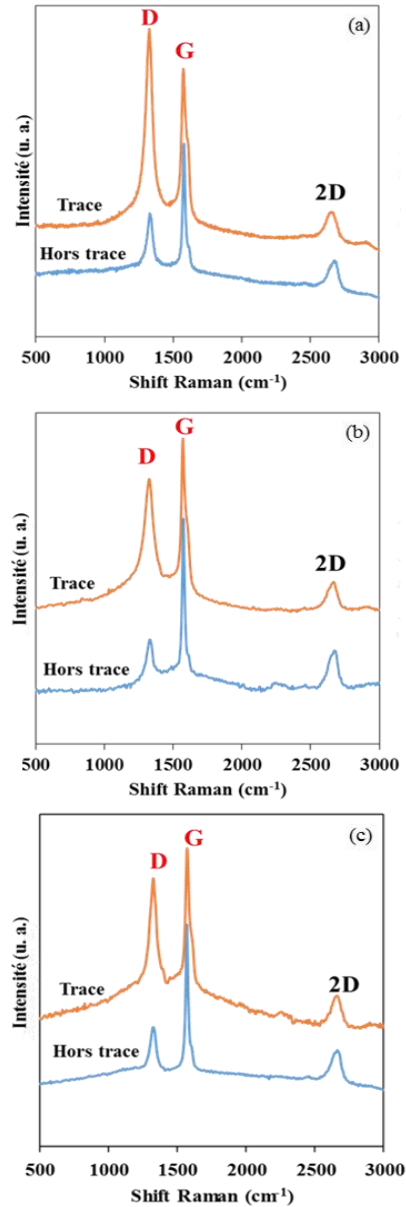


Figure IV-10: Spectres Raman hors trace et dans la trace d'usure des revêtements (a) 20_GB-alumine, (b) 20_GS-alumine et (c) 20_GT-alumine.

Tableau IV-1 : Rapport I_D/I_G et position du pic 2D hors trace et dans la trace d'usure des revêtements 20_G-

Revêtement	Rapport I_D/I_G		Position du pic 2D (cm^{-1})	
	Hors trace	Trace	Hors trace	Trace
20_GB-alumine	0,42	1,22	2685	2654
20_GS-alumine	0,23	0,70	2663	2655
20_GT-alumine	0,26	0,80	2654	2653

alumine.

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

Pour les trois revêtements 20_G-alumine, le rapport I_D/I_G augmente d'un facteur 3 entre l'extérieur et l'intérieur des traces d'usure. Comme précisé plus haut (Cf. paragraphe III.2.5.1), cela traduit une diminution de la dimension latérale des cristallites et la présence plus importante de carbone sp^3 du fait de la destruction des plaquettes et de la formation de défauts structuraux.

La position de la bande 2D hors trace d'usure est décalée vers des plus faibles valeurs en passant du protocole de dispersion de graphite par bain à ultrasons (bande 2D à 2685 cm^{-1}) aux protocoles de dispersion par sonde à ultrasons (bande 2D à 2663 cm^{-1} , $\Delta = -22\text{ cm}^{-1}$) ou par ultra-TURRAX (bande 2D à 2654 cm^{-1} , $\Delta = -31\text{ cm}^{-1}$).

Trois espèces carbonées sont identifiées (**Figure IV-11**) [54]; le graphite du revêtement 20_GB-alumine, le graphène (3 à 4 couches) dans le revêtement 20_GS-alumine et le graphène bicouches BLG dans le revêtement 20_GT-alumine.

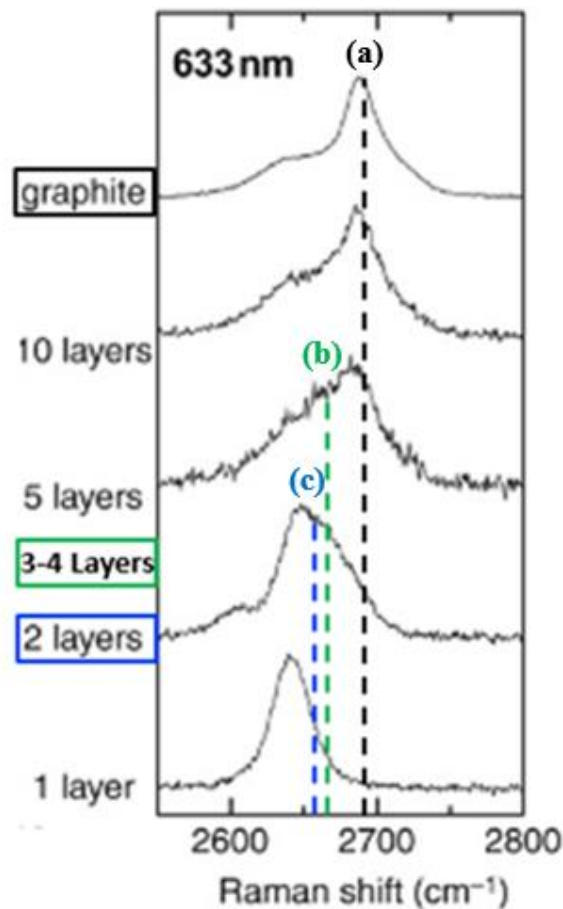


Figure IV-11 : Position du pic 2D des spectres Raman en fonction du nombre de feuillet du graphène au graphite [54] ; (a) 20_GB-alumine, (b) 20_GS-alumine et (c) 20_GT-alumine.

La position du pic 2D à l'intérieur de la trace d'usure est similaire dans les trois revêtements (2653 à 2655 cm^{-1}).

Ceci indique que, dans les traces d'usure des revêtements 20_GB-alumine et 20_GS-alumine, le graphite ou le graphène (3-4 couches) sont exfoliés en BLG pour former le tribofilm. Ces résultats sont proches de ceux rapportés par Zhang *et al.* [77], qui ont mis en évidence, en s'appuyant cependant uniquement sur des observations en MEB de la trace d'usure, le cisaillement de nano-plaquettes de Few Layered Graphene (FLG) en graphène lors des essais de frottement bille / plan sous forte charge (40 N) d'un composite massif FLG-alumine. De plus, ces auteurs proposent un mécanisme de formation d'un tribofilm « ultrafin » qui serait constitué de feuillets de graphène (issus du cisaillement du FLG) et soudés entre eux à cause de la forte force normale appliquée et de l'élévation locale de la température.

Dans le cas du revêtement 20_GT-alumine, la même espèce carbonée (BLG) est présente hors et dans la trace d'usure. La présence du BLG initialement dans le revêtement (avant le début des essais de frottement) semble être plus efficace en termes de réduction de l'usure et du frottement que l'exfoliation du graphite ou du graphène (3-4 couches) (**Figure IV-8**). En effet, le tribofilm est formé rapidement ce qui permet de faciliter le glissement dès les premiers cycles.

En s'appuyant sur les résultats de la spectroscopie Raman et de la distribution granulométrique issue des observations en MEB-FEG (**Figure IV-3**), nous avons calculé la surface développée par les entités de carbone avant l'essai de frottement dans chaque revêtement. Pour simplifier, toutes les entités sont considérées comme des cylindres pleins dont les dimensions sont données dans le **Tableau IV-2**. L'épaisseur initiale du graphite déterminée à partir des images de MEB-FEG de la poudre est de 1,5 μm . Pour le graphène (2 ou 4 couches), nous considérons que l'épaisseur d'une couche est de 0,334 nm [74]. Cette valeur est multipliée par le nombre de couches pour obtenir l'épaisseur d'une entité de graphène.

Le carbone présente une surface de $6,5\text{E}^{+11}$ μm^2 dans le revêtement 20_GB-alumine. Les entités de carbone des revêtements 20_GS-alumine et 20_GT-alumine développent une surface de carbone plus importante (respectivement 611 et 1241 fois plus élevée).

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

Tableau IV-2 : Dimensions et surface de carbone développée par les entités de carbone dans les différents revêtements 20_G-alumine.

Revêtement	Entités de carbone	Diamètre moyen (μm)	Epaisseur (μm)	Surface de carbone développée (μm^2)	Facteur d'augmentation de la surface
20_GB-alumine	Graphite multicouches (> 10)	3,6	1,5	6,5E ⁺¹¹	-
20_GS-alumine	Graphène 4 couches	1,8	0,00134	4,0E ⁺¹⁴	611
20_GT-alumine	Graphène 2 couches	1,4	0,00066	8,0E ⁺¹⁴	1241

L'ultra-TURRAX a permis à la fois de casser les agglomérats de graphite pour obtenir des entités de plus petites tailles et d'exfolier le graphite en BLG. Ceci a pour conséquence une importante augmentation de la surface du carbone dans le revêtement 20_GT-alumine par rapport aux autres échantillons. De plus, cette surface est directement disponible initialement dans le revêtement (avant le début de l'essai de frottement) ce qui explique les meilleurs performances du revêtement (faible coefficient de frottement 0,14 et faible volume d'usure 0,0023 mm³).

IV.2 Conclusions du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la pré-exfoliation du graphite sur la microstructure et le comportement tribologique des revêtements. Pour ce faire, nous avons élaboré trois revêtements graphite-alumine ayant une teneur massique en carbone égale (20%). Le graphite est dispersé en utilisant trois protocoles différents ; un bain à ultrasons, un sonde à ultrasons et un ultra-TURRAX.

Les observations de MEB-FEG en surface et en coupe ont montré que la taille des entités de graphite est différente selon le protocole de dispersion utilisé ; l'ultra-TURRAX permet de d'obtenir les plus petites entités de carbone (taille moyenne 1,4 μm) en cassant les agglomérats de graphite. L'épaisseur des trois revêtements est similaire ($\approx 3,5 \mu\text{m}$). Par conséquent, la densité volumique du carbone est plus importante dans le revêtement 20_GT-alumine. De plus la surface de carbone développée dans cet échantillon est 1241 fois plus élevée par rapport à celle du revêtement 20_GB-alumine.

Revêtements graphite-alumine : pré-exfoliation du graphite

Les revêtements composites 20_G-alumine présentent tous un faible coefficient de frottement et un faible volume d'usure par rapport au revêtement alumine. Le plus bas coefficient de frottement (0,14) et le plus faible volume d'usure (0,0023 mm³) sont obtenus avec le revêtement 20_GT-alumine. Ces résultats sont dus à la pré-exfoliation du graphite en graphène bicouches (BLG) par l'ultra-TURRAX. La présence de BLG directement dans le sol semble être plus efficace que l'exfoliation *in situ* du graphite pour la réduction de l'usure et du coefficient de frottement du revêtement.

Le chapitre V portera sur l'étude de l'influence de la nature de la matrice sur l'adhérence et le comportement tribologique des revêtements. Le protocole de dispersion par ultra-TURRAX, plus efficace pour la pré-exfoliation du graphite en BLG, sera retenu pour l'élaboration de revêtements GT-(alumine-silice).

Chapitre V

Revêtements graphite-(alumine-silice)

Les chapitres III et IV ont permis de mettre en évidence les propriétés des revêtements carbone-alumine et d'étudier l'influence de la morphologie des charges carbonées et de la teneur en carbone sur leur comportement tribologique. Cependant, Les revêtements 60_G-(alumine-silice) élaborés au cours des travaux de Marsal [1] présentaient, lors des essais industriels en conditions sévères (ASTM G133), une meilleure tenue à l'usure (résistance à 100% de l'essai soit 1 km) et un faible coefficient de frottement (0,2) par rapport à tous les revêtements à matrice alumine (rupture du revêtement avant la fin de l'essai et coefficient de frottement élevé de 0,6). De ce fait, dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'élaboration et la caractérisation de revêtements à matrice mixte (alumine-silice), pour diverses teneurs en carbone.

V.1 Elaboration et caractérisation du revêtement alumine-silice

La base du protocole d'élaboration du revêtement alumine-silice (**Figure IV-1**) est similaire à celle utilisée pour l'élaboration du revêtement alumine (*cf* II.1.3.1.2). Le GPTMS, précurseur alcoxyde de la silice, est ajouté au sol colloïdal de boehmite après 24 h d'agitation magnétique. Le ratio aluminium : silicium de 25:75 a été repris des travaux de Marsal [1]. Ce ratio optimal permet de combiner les performances des revêtements alumine et silice en termes de réduction du frottement et de l'usure. L'ajout du GPTMS a pour conséquence l'augmentation de la viscosité du sol (14 mPa.s) par rapport au sol de boehmite (10 mPa.s), c'est pourquoi la vitesse de retrait a été abaissée à 50 mm/min. Le pH du sol est inchangé (3,5). Les mêmes étapes de séchage sous air à 80 °C pendant 3 h et de traitement thermique sous azote à 500 °C pendant 25 min sont ensuite réalisées.

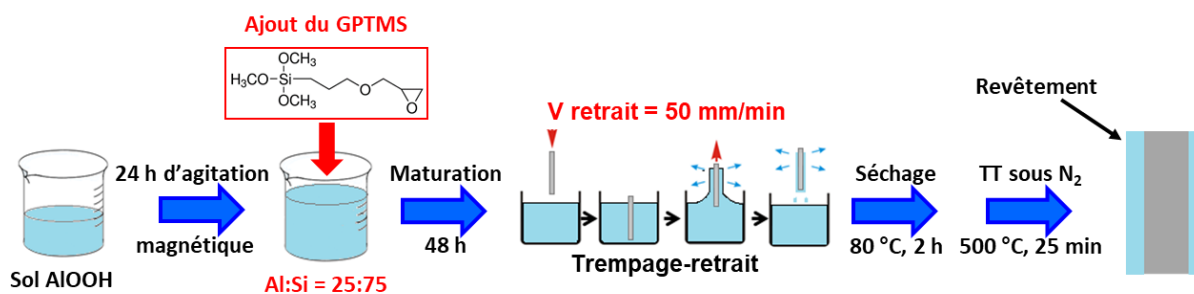


Figure V-1 : Représentation schématique du protocole d'élaboration du revêtement alumine-silice.

Une lame mince a été préparée par MEB-FIB (*cf* II.2.2.3). La **Figure V-2.a** présente une image de MET de cette lame mince ainsi que le diagramme de microdiffraction électronique associé (**Figure V-2.b**). Contrairement au revêtement alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) qui présente des cristallites de taille nanométrique (2-3 nm) (*cf* paragraphe III.1), le revêtement alumine-silice présente une microstructure continue (absence de cristallites). De plus, la diffraction électronique n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'un composé cristallisé.

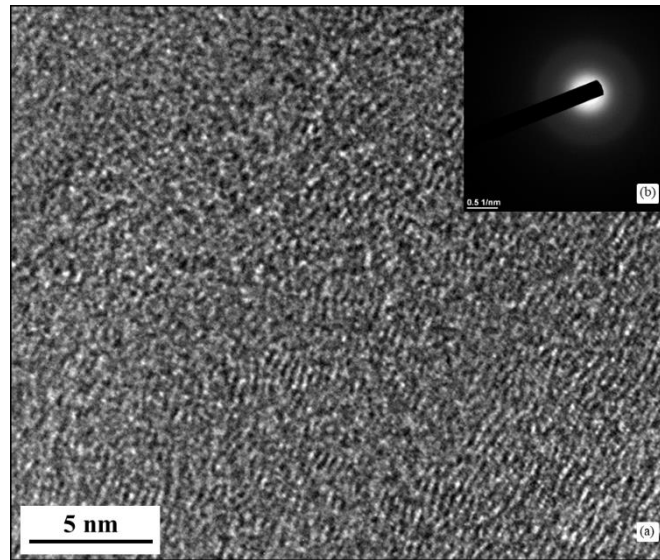


Figure V-2 : (a) Image de MET de la lame mince du revêtement alumine-silice ; (b) diagramme de microdiffraction électronique.

La **Figure V-3** présente une image d'interférométrie optique de la surface du revêtement alumine-silice. Nous observons une importante fissuration du revêtement, qui suit la topographie initiale du substrat. Les fissures sont orientées majoritairement parallèlement, et suivent les stries du substrat. La rugosité arithmétique moyenne de surface (S_a) du revêtement est de $0,2\ \mu\text{m}$. La hauteur maximale entre le creux le plus bas et le pic le plus haut (S_z) est de $1,2\ \mu\text{m}$. Ce revêtement nivelle partiellement la rugosité initiale du substrat ($S_a = 0,4\ \mu\text{m}$ et $S_z = 2,8\ \mu\text{m}$) contrairement au revêtement alumine qui duplique la rugosité que le substrat.

Revêtements graphite-(alumine-silice)

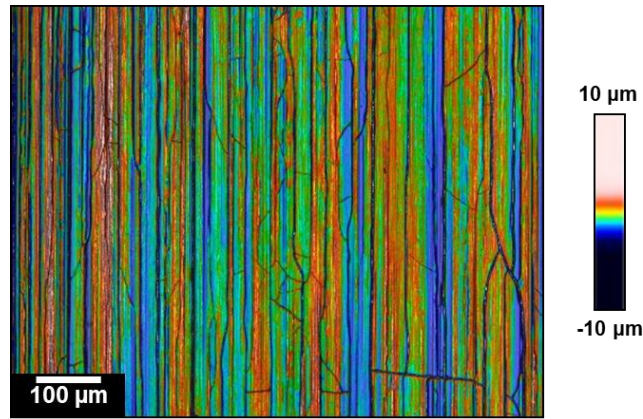


Figure V-3 : Image d'interférométrie optique du revêtement alumine-silice.

La surface et l'épaisseur du revêtement alumine-silice ont également été observées par MEB-FEG (Figure V-4). A la surface du revêtement (Figure V-4.a), nous confirmons les observations optiques de fissuration dans le sens des stries du substrat sous-jacent (visibles par transparence). Cette fissuration peut être due à une différence du coefficient d'expansion thermique entre le revêtement alumine-silice et le substrat comme rapporté par Ono *et al.* [78]. Rappelons que ces phénomènes de fissuration ne sont pas visibles lors de l'observation des revêtements alumine ou carbone-alumine. La vue en coupe (Figure V-4.b) permet d'estimer l'épaisseur moyenne du revêtement à environ 1,4 µm. Elle est homogène sur la totalité de la surface observée. Cette image, réalisée perpendiculairement à une fissure, montre que cette dernière traverse la totalité de l'épaisseur du revêtement alumine-silice pour atteindre le substrat.

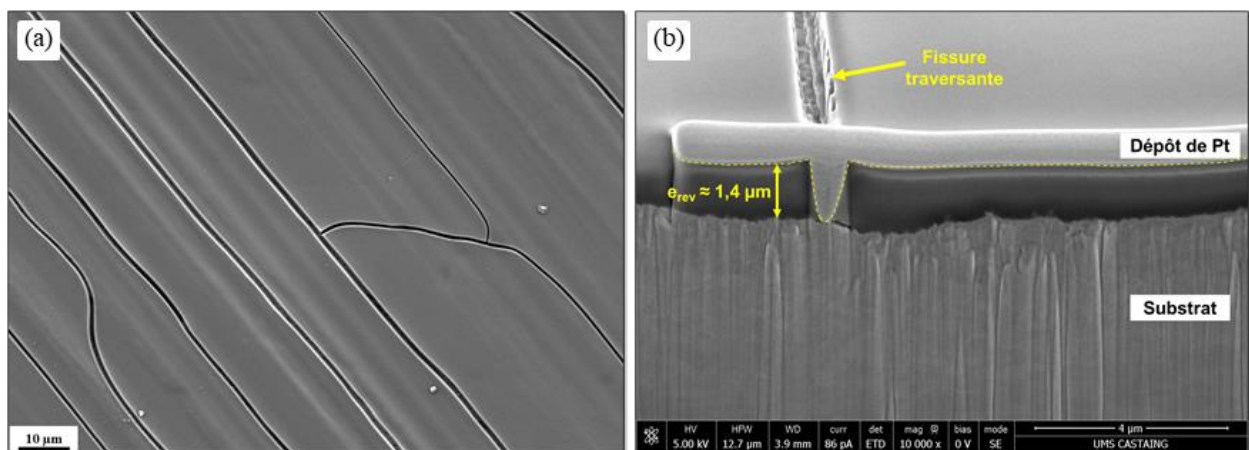


Figure V-4 : Images de MEB-FEG de (a) la surface et (b) l'épaisseur du revêtement alumine-silice.

V.2 Elaboration et caractérisation des revêtements graphite-(alumine-silice)

Nous élaborons des revêtements graphite-(alumine-silice) avec différentes teneurs en carbone (20, 30 et 60% massique). La poudre de graphite utilisée est la même que celle utilisée dans les chapitres III et IV. Le protocole d'élaboration (*cf* paragraphe II.1.3.1.3) est présenté dans la **Figure V-5**. La poudre de graphite est ajoutée au sol de boehmite puis sa dispersion est réalisée par ultra-TURRAX. Le GPTMS est ajouté après la dispersion du graphite. La viscosité des trois sols après la maturation de 48 h est similaire (entre 13 et 16 MPa.s). Le pH est de 3,5. Les revêtements obtenus seront notés **x_GT-alumine-silice** avec **x** la teneur en carbone mesurée dans le revêtement par microsonde de Castaing.

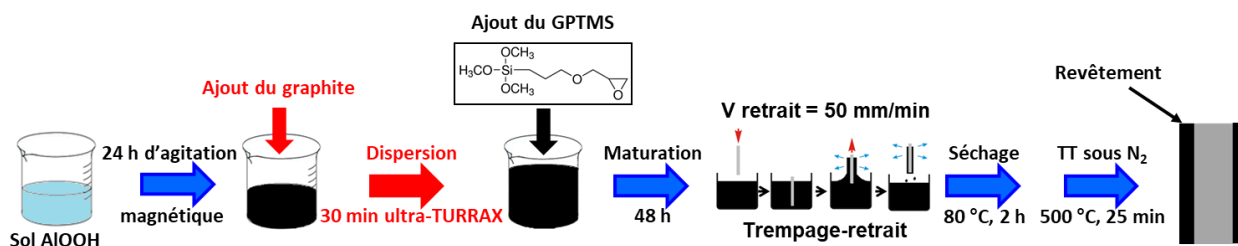


Figure V-5 : Représentation schématique du protocole d'élaboration des revêtements graphite-(alumine-silice).

La **Figure V-6** présente les images d'interférométrie optique en lumière blanche de la surface des trois revêtements. Les revêtements 20_GT-alumine-silice (**Figure V-6.a**) et 30_GT-alumine-silice (**Figure V-6.b**) présentent une importante fissuration. Contrairement aux fissures observées dans le revêtement alumine-silice (**Figure V-3**), ici les fissures ne présentent pas d'orientation préférentielle. Le revêtement 60_GT-alumine-silice (**Figure V-6.c**) semble moins fissuré. La rugosité surfacique est similaire pour les trois échantillons ($S_a \approx 0,3 \mu\text{m}$ et $S_z \approx 2,5 \mu\text{m}$) et est légèrement supérieure à celle du revêtement alumine-silice ($S_a \approx 0,2 \mu\text{m}$ et $S_z \approx 1,2 \mu\text{m}$).

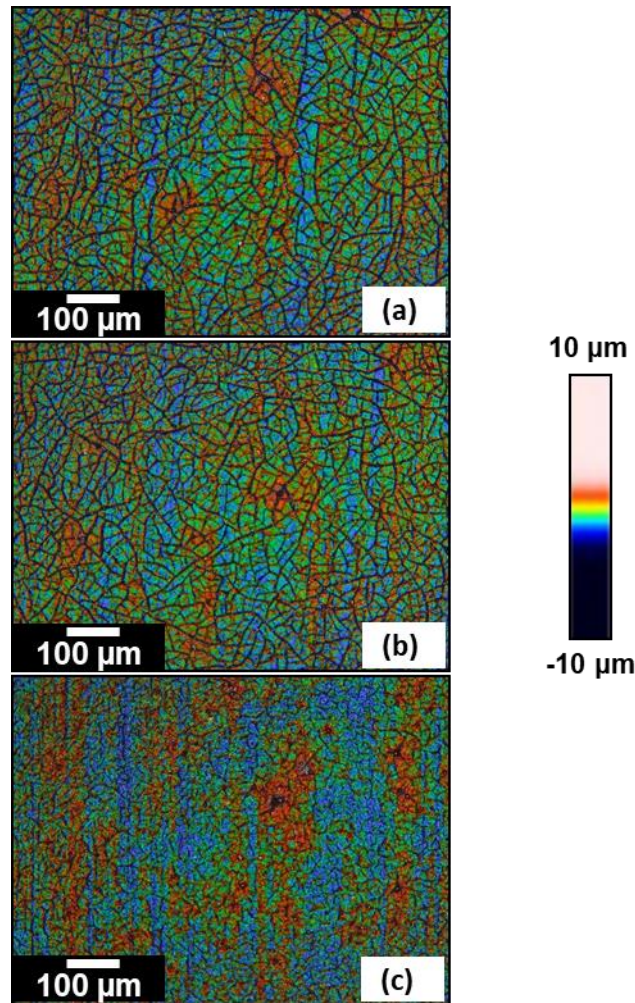


Figure V-6: Images d'interférométrie optique des revêtements (a) 20_GT-alumine-silice, (b) 30_GT-alumine-silice et (c) 60_GT-alumine-silice.

Les images de MEB-FEG de la surface des revêtements sont présentées sur la **Figure V-7**. Un traitement de binarisation est réalisé sur les images avec le logiciel ImageJ afin de mettre en évidence la fissuration des revêtements [79]. Les images sont segmentées par seuillage en deux zones : la zone noire représente les fissures tandis que la zone blanche représente le reste du revêtement. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau V-1**. Le revêtement 20_GT-alumine-silice (**Figure V-7.a et 7.b**) présente des fissures connectées et très ouvertes (1,5 µm de largeur moyenne) avec des angles de croisement proche de 90°. Le taux de fissuration (proportion surfacique du noir) est de 13,5%. Dans le revêtement 30_GT-alumine-silice (**Figure V-7.c et 7.d**), le taux de fissuration est légèrement plus faible (11,8%). Les fissures sont moins ouvertes (largeur moyenne de 1 µm) mais reste connectées et présentent des angles de croisement proches de 90°. Le taux de fissuration dans le revêtement 60_GT-alumine-silice est de 6,4% soit environ 2 fois inférieur

Revêtements graphite-(alumine-silice)

aux échantillons précédents. De plus, les fissures sont plus fermées (largeur moyenne de $0,4\ \mu\text{m}$) et ne sont pas totalement connectées. Leurs angles de croisement sont proches de 120° . L'angle de croisement des fissures donne une information quant à l'initiation des fissures [80]. En effet, il semblerait que les fissures ayant un angle de croisement proche de 90° soient plus profondes (traversantes) alors que celles avec un angle de croisement proche de 120° soient superficielles. Le taux de fissuration diminue donc avec l'augmentation de la teneur en carbone. Les fissures semblent être déviées à la rencontre des entités de graphite. Ainsi, leur propagation est limitée.

Contrairement aux revêtements GT-alumine, dans lesquels on pouvait facilement observer les entités de graphite émergeant à la surface du revêtement, le graphite est ici entièrement recouvert par la matrice alumine-silice. Néanmoins, nous pouvons le distinguer par transparence (flèches). Sa dispersion est homogène sur la totalité des surfaces observées. L'évaluation de la taille des entités de graphite sur ces images est impossible.

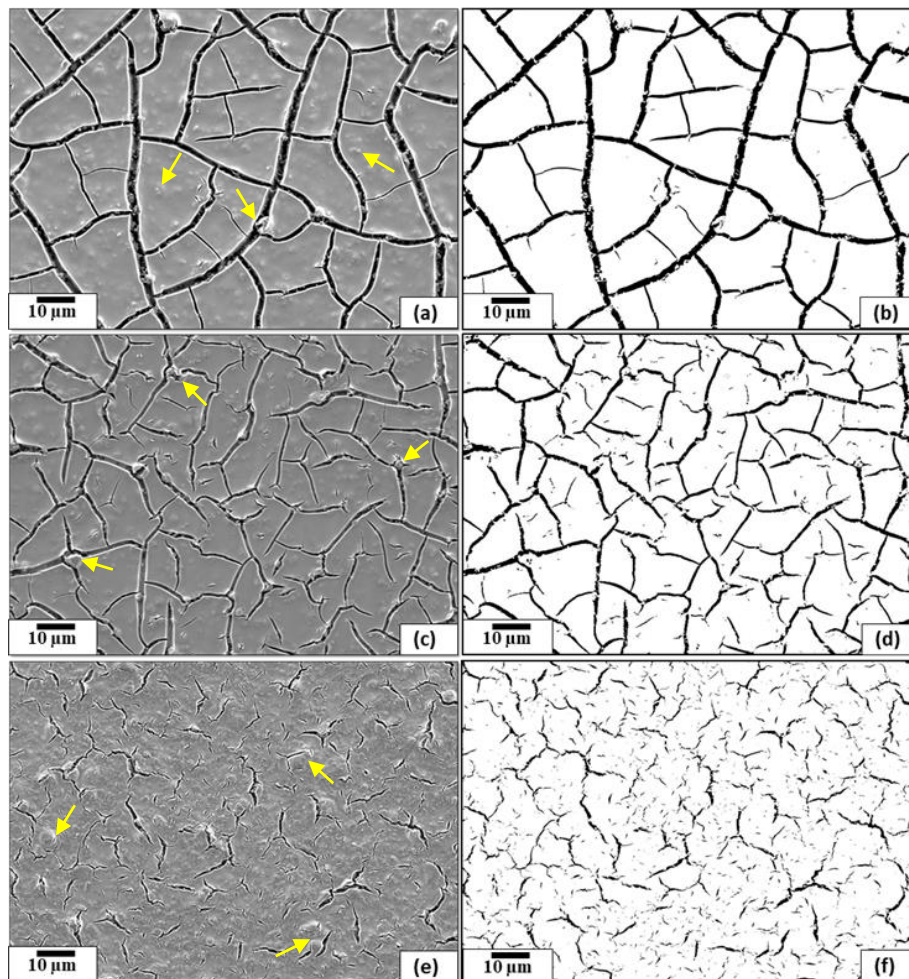


Figure V-7 : Images de MEB-FEG de la surface des revêtements : (a) et (b) 20_GT-alumine-silice, (c) et (d) 30_GT-alumine-silice et (e) et (f) 60_GT-alumine-silice. (b), (d) et (e) images binarisées (fissures en noir).

Revêtements graphite-(alumine-silice)

Tableau V-1 : Taux de fissuration (T), largeur moyenne (L) et angle de croisement (A) des fissures dans les revêtements GT-alumine-silice.

Echantillon	T (% surfacique)	L (μm)	A ($^\circ$)
20_GT-alumine-silice	13,5	1,5	90
30_GT-alumine-silice	11,8	1,0	90
60_GT-alumine-silice	6,4	0,4	120

Les images de MEB des coupes transverses des revêtements sont présentées sur la **Figure V-8**. Les coupes ont été réalisées perpendiculairement aux fissures afin d'évaluer la profondeur de ces dernières. Une porosité interne (flèches blanches) est observée, pour les trois revêtements, dans les zones contenant du graphite. Les revêtements 20_GT-alumine-silice (**Figure V-8.a**) et 30_GT-alumine-silice (**Figure V-8.b**) présentent des épaisseurs similaires (respectivement 1,5 et 1,4 μm). Le revêtement 60_GT-alumine-silice (**Figure V-8.c**) est un peu plus épais (2,0 μm). Ces épaisseurs sont homogènes sur la totalité des zones observées. Les fissures dans les revêtements 20_GT-alumine-silice (**Figure V-8.a**) et 30_GT-alumine-silice (**Figure V-8.b**) sont ouvertes et traversantes contrairement à celles du revêtement 60_GT-alumine (**Figure V-8.c**) qui restent superficielles. Ceci est en accord avec les observations par MEB-FEG de la surface des revêtements (**Figure V-7**) et confirme donc que le graphite dévie les fissures ce qui limite leur propagation.

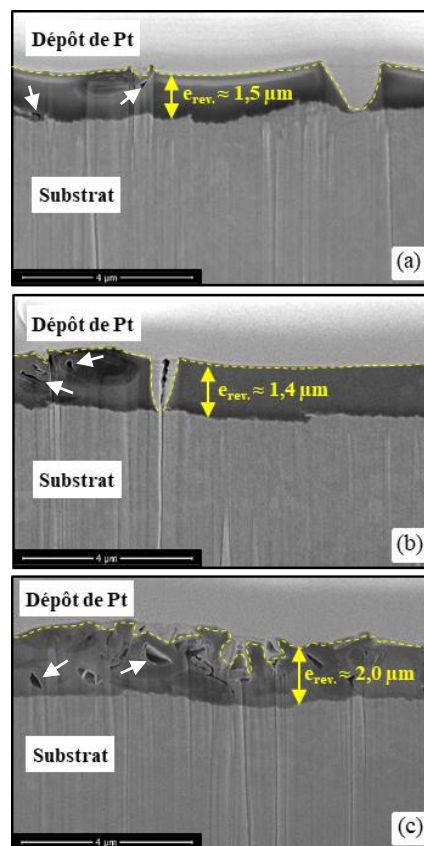


Figure V-8 : Images de MEB de vue en coupe transverse des revêtements (a) 20_GT-alumine, (b) 30_GT-alumine et (c) 60_GT-alumine. Les flèches blanches montrent la porosité.

V.2.1 Evaluation de l'adhérence des revêtements

L'adhérence des revêtements a été évaluée par des essais « Mercedes » réalisés au CETIM Saint-Etienne par P.-F. Cardey selon la norme VDI 3198 [66] (*cf* II.2.3.2). Une charge normale maximale de 150 kg force (1500 N) est appliquée sur les revêtements à l'aide d'un indenteur de forme conique. Les revêtements sont ensuite classés en deux catégories : ceux avec une déformation acceptable s'il y a uniquement présence de microfissures ou de faible délamination aux alentours de l'indent et ceux avec une déformation inacceptable si la délamination est très prononcée (*cf* Figure II.11).

Nous présentons sur la **Figure V-9** les images de microscopie optique des revêtements GT-alumine et GT-alumine-silice après l'essai « Mercedes ». Les teneurs massiques en carbone sont de 20, 30 et 60%. Le revêtement 20_GT-alumine (**Figure V-9.a**) présente une importante fissuration mais aucun écaillage. Dans le revêtement 20_GT-alumine-silice (**Figure V-9.b**), une légère fissuration est observée sur le contour de l'indent. Un important écaillage est observé dans le cas des revêtements 30_GT-alumine (**Figure V-9.c**) et 60_GT-alumine (**Figure V-9.e**). Dans le cas des revêtements 30_GT-alumine-silice (**Figure V-9.d**) et 60_GT-alumine-silice (**Figure V-9.f**), la fissuration et l'écaillage restent légers et très localisés sur le contour de l'indent. Au vu de ces observations, la déformation plastique des revêtements GT-alumine-silice suite à l'essai « Mercedes » est considérée inacceptable. En revanche, dans le cas des revêtements GT-alumine-silice, elle est acceptable.

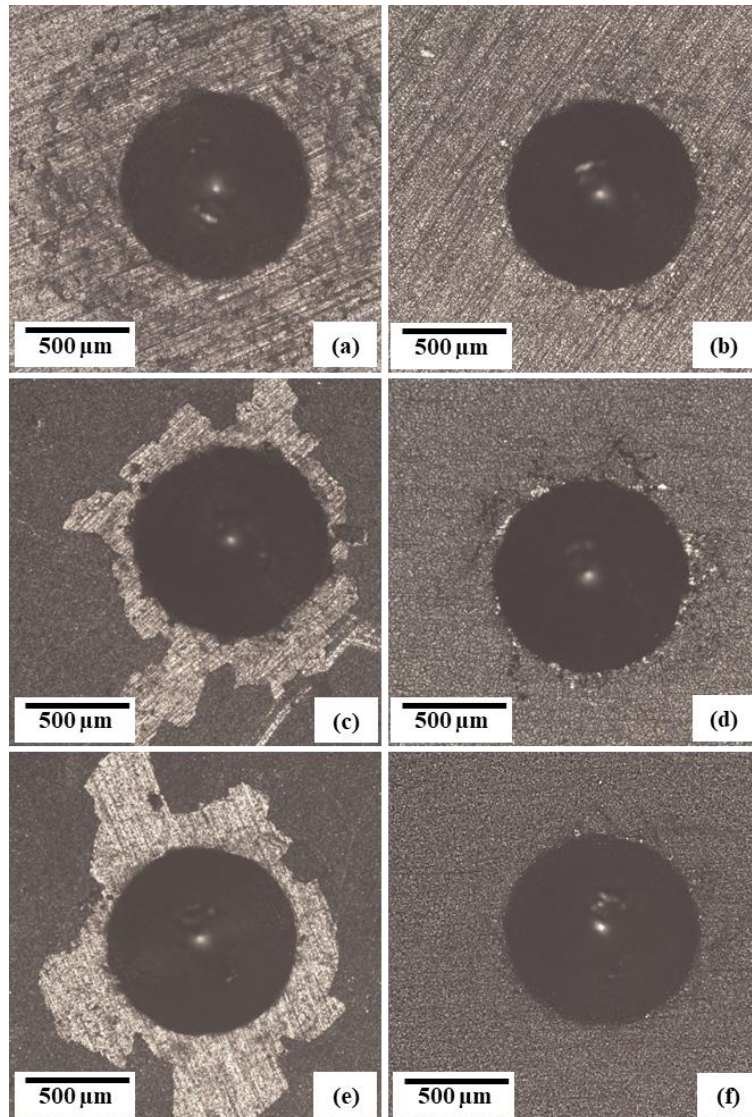


Figure V-9 : Images de microscopie optique des revêtements après l'essai d'adhérence « Mercedes » : (a) 20_GT-alumine, (b) 20_GT-alumine-silice, (c) 30_GT-alumine, (d) 30_GT-alumine-silice, (e) 60_GT-alumine et (f) 60_GT-alumine-silice.

Cette différence de comportement peut être due à la nature chimique des précurseurs utilisés ; les revêtements GT-alumine sont issus d'un sol colloïdal GT-boehmite tandis que les revêtements GT-alumine-silice sont issus d'un sol polymère GT-boehmite-GPTMS, constitué de 25% massique de boehmite et 75% massique de GPTMS. Lors du dépôt du sol colloïdal, la boehmite forme des liaisons faibles de type van der Waals avec le substrat métallique (acier 304L). Dans le cas du GPTMS, deux réactions chimiques (hydrolyse et condensation) induisent la transition sol-gel. Lors de la condensation, les groupements silanol (Si-O-H) forment des liaisons fortes de type Si-O-M avec le substrat métallique comme illustré sur la **Figure V-10** issue des travaux de Zhu *et al.* [81]. L'accroche chimique du sol GT-boehmite-

Revêtements graphite-(alumine-silice)

GPTMS sur le substrat métallique (acier 304L) serait donc plus importante que celle du sol GT-boehmite. Ceci pourrait expliquer la fissuration des revêtements à matrice alumine-silice lors du traitement thermique. En effet, le coefficient d'expansion thermique est différent entre le substrat et les revêtements mais la meilleure accroche au substrat des revêtements à matrice alumine-silice pourrait favoriser leur fissuration. La fissuration semble par contre être « bénéfique » pour la bonne adhérence des revêtements car elle permet une meilleure accommodation des contraintes.

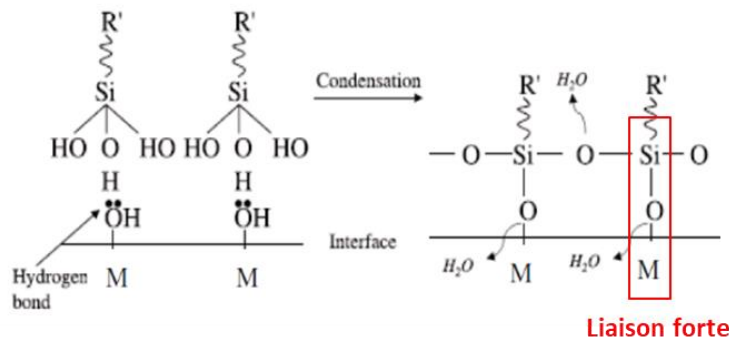


Figure V-10 : Représentation schématique des liaisons formées entre un silanol et un substrat métallique [81].

V.2.2 Comportement tribologique

V.2.2.1 Essai tribologique selon la norme ASTM G99

Un premier type d'essais tribologiques a été réalisé sur les revêtements alumine-silice et graphite-(alumine-silice) selon la norme ASTM G99 (*cf* II.2.4) : contact bille/plan rotatif, bille en acier 316L (10 mm de diamètre), F_N de 2 N, P_{max} de 580 MPa, vitesse de 10 cm/s et distance totale de glissement de 250 m.

La **Figure V-11** présente les courbes du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement. Le revêtement alumine-silice présente un coefficient de frottement qui augmente progressivement (de 0,4 à 0,9) lors de la période de rodage (40 premiers mètres de glissement), se stabilise à 0,8 puis augmente encore jusqu'à 0,9 en fin de l'essai. Après une courte période de rodage (les 10 premiers mètres de glissement), le coefficient de frottement des trois revêtements GT-alumine-silice se stabilise à des valeurs comprises entre 0,18 (20_GT-alumine-silice) et 0,22 (60_GT-alumine-silice). Les courbes présentant le coefficient

Revêtements graphite-(alumine-silice)

de frottement des revêtements alumine-silice et 60_GT-alumine-silice sont plus bruitées que les deux autres. Ceci pourrait traduire une usure plus élevée par rapport aux revêtements 20_GT-alumine-silice et 30_GT-alumine-silice.

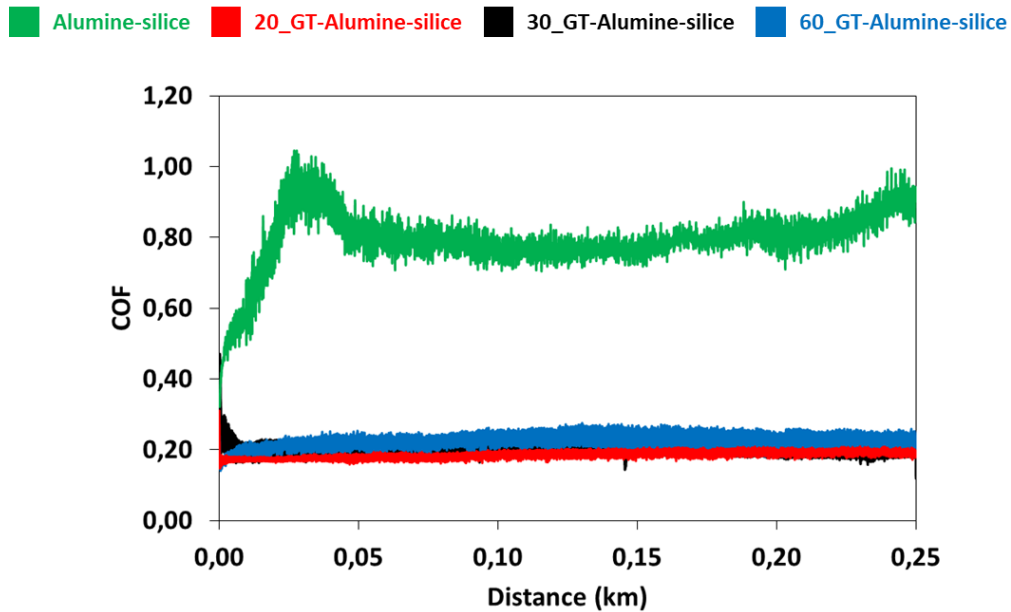


Figure V-11 : Coefficient de frottement des revêtements alumine-silice et GT-alumine-silice en fonction de la distance de glissement.

Les faciès d'usure des revêtements GT-alumine-silice ainsi que des billes utilisées lors de l'essai de frottement ont été observés par microscopie optique (**Figure V-12**). Le revêtement 20_GT-alumine-silice (**Figure V-12.a**) présente une faible largeur d'usure ($\approx 250 \mu\text{m}$). Les largeurs des traces d'usure sur les revêtements 30_GT-alumine-silice (**Figure V-12.c**) et 60_GT-alumine-silice (**Figure V-12.e**) ainsi que sur les billes correspondantes sont plus élevées (350 - 400 μm). Nous observons la présence d'un tribofilm sur toutes les billes. Ce tribofilm joue le rôle de lubrifiant lors de l'essai ce qui explique les faibles coefficients de frottement des revêtements.

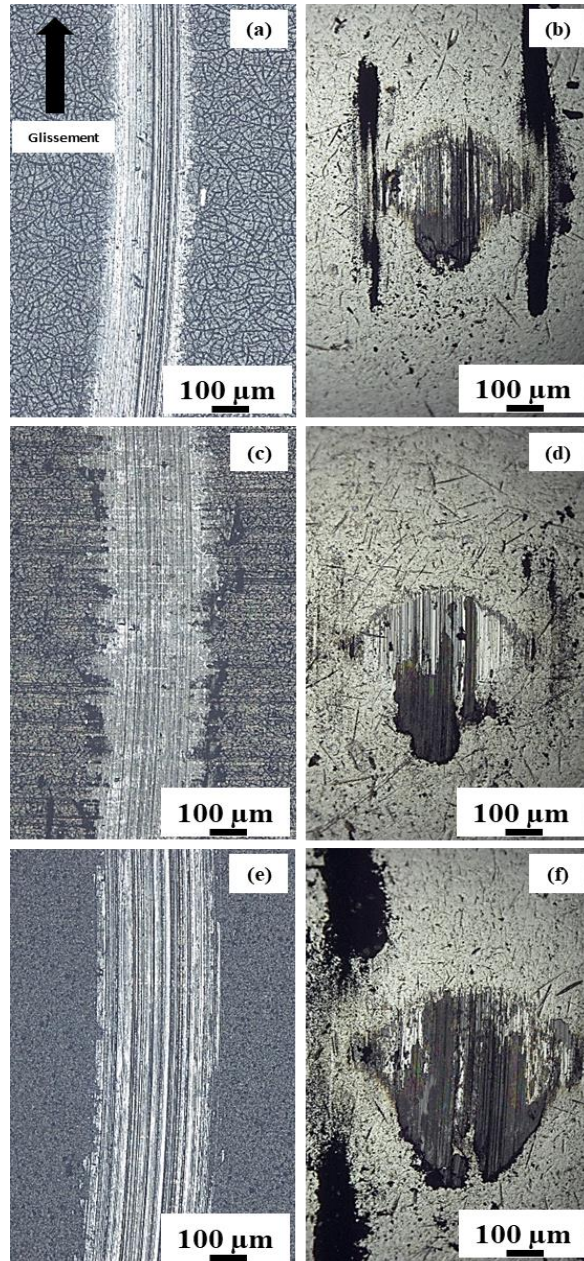


Figure V-12 : Images de microscopie optique des traces d'usure sur les revêtements (a) 20_GT-alumine-silice, (c) 30_GT-alumine-silice et (e) 60_GT-alumine-silice et (b), (d) et (f) les billes correspondantes.

Les profils des traces d'usure issus des observations par interféromètre optique en lumière blanche sont présentés sur la **Figure V-13**. Les revêtements 20_GT-alumine-silice (**Figure V-13.a**) et 30_GT-alumine-silice (**Figure V-13.b**) présentent un très faible volume d'usure ($0,003 \text{ mm}^3$) comparés au revêtement 60_GT-alumine-silice (**Figure V-13.c**) ($V_{\text{usure}} = 0,020 \text{ mm}^3$).

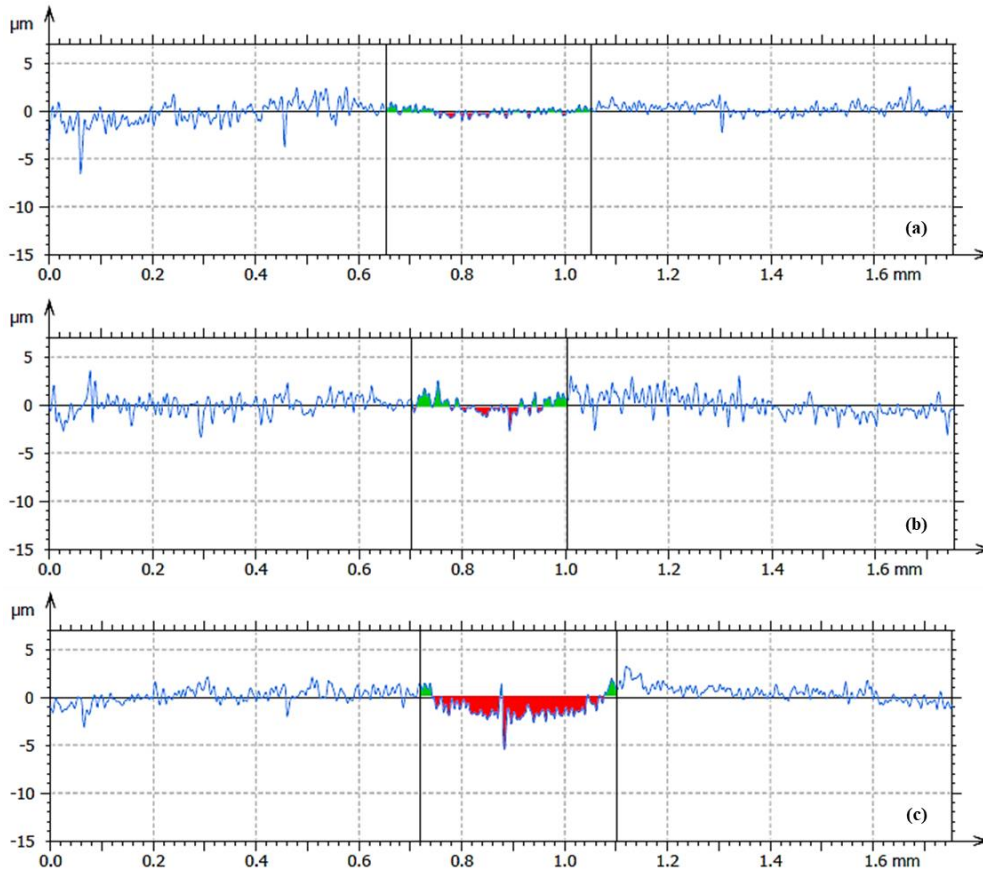


Figure V-13 : Profils des traces d'usure des revêtements (a) 20_GT-alumine-silice, (b) 30_GT-alumine-silice et (c) 60_GT-alumine-silice.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la teneur en carbone de 20 à 60% massique semble avoir un effet négatif sur le comportement tribologique des revêtements GT_alumine-silice lors des essais tribologiques suivant la norme ASTM G99. Les revêtements les plus fissurés (20_GT-alumine-silice et 30_GT-alumine-silice) présentent le plus faible volume d'usure et le plus bas coefficient de frottement. La présence de fissures dans le revêtement lors de l'essai pourrait faciliter la création du tribofilm.

La **Figure V-14** regroupe tous les résultats tribologiques (frottement et usure) obtenus lors des essais ASTM G99 au cours de ces travaux. Les revêtements composites carbone-alumine ou carbone-alumine-silice présentent tous une diminution du coefficient de frottement et du volume d'usure par rapport aux revêtements alumine et alumine-silice. Les revêtements contenant du graphite sont les plus performants, en particulier le revêtement 20_GT-alumine.

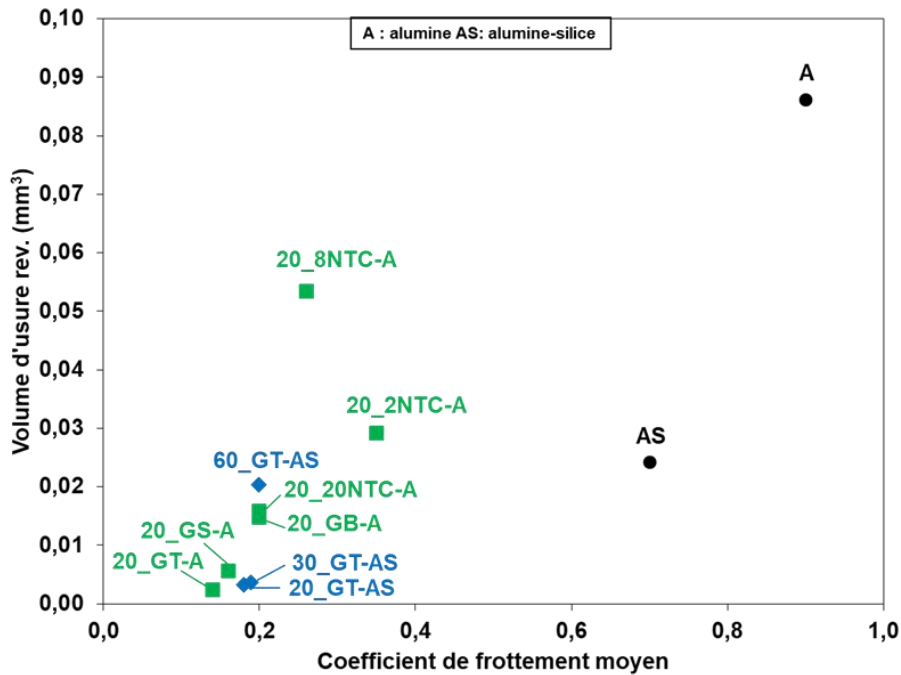


Figure V-14 : Volume d'usure des revêtements en fonction du coefficient de frottement moyen (récapitulatif).

V.2.2.2 Essai tribologiques selon la norme ASTM G133 (conditions d'essai plus sévères)

Les essais tribologiques industriels sont réalisés selon la norme ASTM G133 (cf II.2.4) : contact pion/plan linéaire alternatif, pion en acier 316L (8 mm de diamètre), F_N de 50 N ($P_{moy.}$ de 1 MPa), vitesse linéaire de 15 cm/s et distance totale de glissement de 1000 m.

La **Figure V-15** présente les courbes du coefficient de frottement en fonction de la distance glissée des revêtements GT-alumine (0, 20, 30 et 60 % mass.) et GT-alumine-silice (0, 20, 30 et 60 % mass.). Pour chacun des revêtements, trois échantillons ont été testés afin d'évaluer la reproductibilité de l'essai.

Les revêtements alumine (**Figure V-15.a**) et alumine-silice (**Figure V-15.b**) présentent tous une période de rodage (50 premiers mètres) puis leur coefficient de frottement se stabilise à 0,65 - 0,70. Le coefficient de frottement des échantillons 20_GT-alumine (**Figure V-15.c**) et 30_GT-alumine (**Figure V-15.e**) débute à 0,2 ensuite il augmente progressivement puis brusquement pour atteindre 0,65. Ceci correspond à un coefficient de frottement d'un contact acier/acier. Pour les mêmes teneurs en carbone, les échantillons 20_GT-alumine-silice (**Figure v-15.d**) et 30_GT-alumine-silice (**Figure v-15.f**) semblent

Revêtements graphite-(alumine-silice)

conserver le faible coefficient de frottement (0,2) plus longtemps (> 0,4 km de glissement). L'échantillon 1 du revêtement 60_GT-alumine (**Figure V-15.g**) conserve le faible coefficient de frottement sur la totalité de la distance glissée, soit 1 km. En revanche, les échantillons 2 et 3 présentent un faible coefficient de frottement (0,2), respectivement sur 0,2 et 0,9 km de glissement. Après cette période, le coefficient de frottement augmente brusquement pour se stabiliser à 0,65. Pour le revêtement 60_GT-alumine-silice, les résultats sont reproductibles, les trois échantillons testés présentent un faible coefficient de frottement (0,2) sur toute la distance glissée.

Revêtements graphite-(alumine-silice)

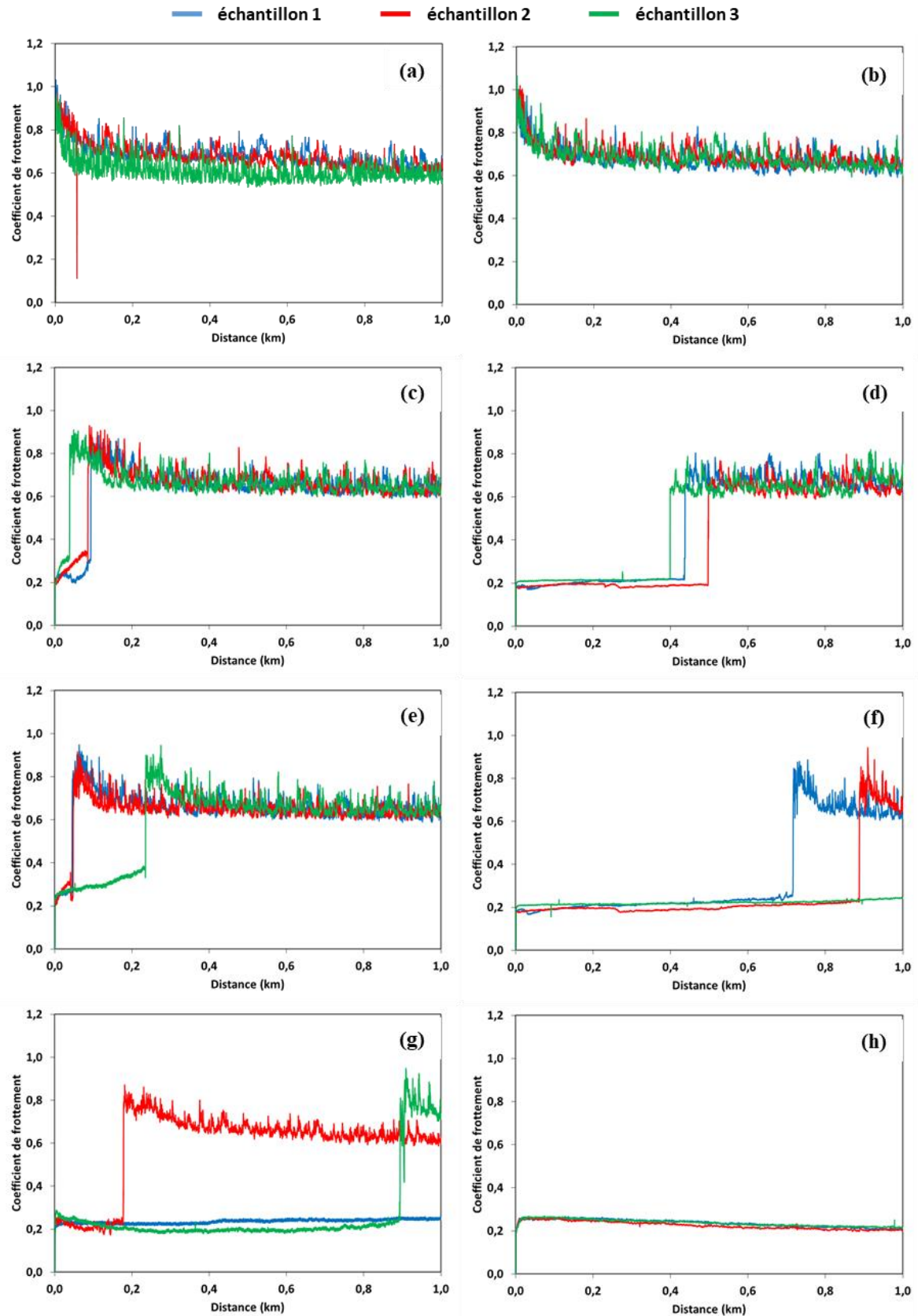


Figure V-15 : Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement des revêtements (a) alumine, (b) alumine-silice, (c) 20_GT-alumine, (d) 20_GT-alumine-silice, (e) 20_GT-alumine, (f) 30_GT-alumine-silice, (g) 60_GT-alumine et (h) 60_GT-alumine-silice. Trois échantillons testés par revêtement.

Revêtements graphite-(alumine-silice)

Les images 3D des traces d'usure des revêtements ainsi que les volumes d'usures correspondants sont présentés sur la **Figure V-16**. Pour simplifier, nous présentons ici uniquement 2 échantillons : l'échantillon 1 du revêtement 30_GT-alumine-silice (**Figure V-16.a**), ayant rompu avant la fin de l'essai (0,7 m de glissement), présente un important volume d'usure ($9,03 \text{ mm}^3$) et l'échantillon 1 du revêtement 60_GT-alumine-silice (**Figure V-16.b**), ayant résisté toute sur toute la distance glissée (1 km), présente un volume d'usure 129 fois plus faible ($0,07 \text{ mm}^3$). L'augmentation de la teneur en carbone (de 30 à 60% massique) a permis l'obtention d'un revêtement plus résistant à l'usure dans ces conditions d'essai. Notons que les résultats des échantillons non présentés sont similaires ; si le revêtement résiste à la totalité de l'essai, le volume d'usure est faible ($0,06 - 0,11 \text{ mm}^3$) sinon l'usure est importante (jusqu'à 19 mm^3).

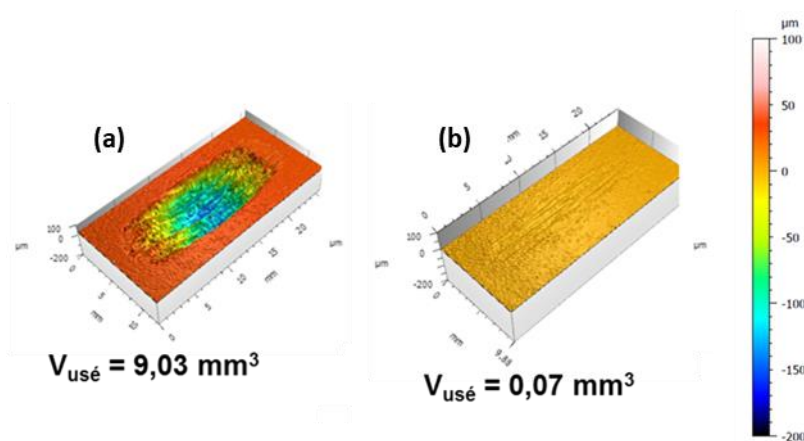


Figure V-16 : Images 3D d'interférométrie optique des traces d'usure sur les revêtements (a) 30_GT-alumine-silice (échantillon 1) et (b) 60_GT-alumine-silice (échantillon 1).

Les revêtements GT-alumine-silice présentent de meilleures performances (faible volume d'usure et maintien du faible coefficient de frottement plus longtemps) comparés aux revêtements GT-alumine lors des essais tribologiques sévères (ASTM G133). Ceci pourrait être dû à leur bonne adhérence sur le substrat.

Contrairement à l'essai tribologique ASTM G99, l'augmentation de la teneur en carbone (de 20 à 60% mass.) améliore le comportement tribologique des revêtements GT-alumine-silice.

V.3 Conclusions du chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des revêtements composites GT-alumine-silice contenant 20, 30 ou 60% massique en carbone. Le but est d'étudier l'influence de la nature de la matrice et de la teneur en carbone sur la microstructure, l'adhérence et le comportement tribologique des revêtements.

Nous avons montré que les revêtements GT-alumine-silice étaient fissurés. Cette fissuration, déjà présente dans le revêtement alumine-silice, pourrait être due à une différence du coefficient d'expansion thermique entre les revêtements et le substrat et à la présence des liaisons de type Si-O-M. L'augmentation de la teneur en carbone (de 20 à 60% mass.) a permis de réduire significativement le taux de fissuration. Le graphite semble limiter la propagation des fissures.

Les essais « Mercedes » ont permis de mettre en évidence une meilleure adhérence des revêtements GT-alumine-silice comparée aux revêtements GT-alumine qui présentent un important écaillage après l'essai. Cette différence est due à la nature chimique des sols de départ et à la présence de fissures qui permettent une meilleure accommodation des contraintes. Le sol polymère, forme avec le substrat, des liaisons plus fortes que le sol colloïdal ce qui améliore son accroche chimique. Par conséquent les revêtements GT-alumine-silice, issus des sols polymères sont plus adhérents.

Le passage à une matrice alumine-silice ne semble pas avoir d'influence majeure sur le comportement tribologique des revêtements lors de l'essai ASTM G99. Le coefficient de frottement et le volume d'usure des revêtements 20_GT-alumine-silice et 30_GT-alumine-silice restent faibles (respectivement 0,18 et 0,003 mm³). Notons que l'augmentation de la teneur en carbone (60% mass.) ne permet pas d'améliorer le comportement tribologique. A l'inverse le coefficient de frottement et le volume d'usure augmentent (respectivement 0,22 et 0,020 mm³).

En revanche, dans le cas des essais sévères ASTM G133, les revêtements GT-alumine-silice conservent le faible coefficient de frottement (0,2) plus longtemps par rapport aux revêtements GT-alumine. Le revêtement 60_GT-alumine-silice présente une meilleure tenue à l'usure et conserve un faible coefficient de frottement (0,2) sur la totalité de la distance glissée (1 km).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de sa mission d'accompagnement technique auprès des industriels de la mécanique, le CETIM est régulièrement sollicité par des entreprises confrontées à des problématiques d'usure des matériaux, en particulier celles liées à l'usure adhésive (grippage) des aciers inoxydables austénitiques (type 304L ou 316L).

Un programme de recherche a été établi, dans le cadre d'un laboratoire commun (CETIMAT) associant le CETIM et le CIRIMAT, pour le développement de revêtements céramiques permettant d'améliorer la résistance à l'usure et de réduire le frottement des pièces. Il a été notamment mis en évidence des propriétés anti-usure intéressantes des revêtements de type Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ élaborés par voie sol-gel et trempage-retrait sur acier inoxydable 304L. Néanmoins, ces revêtements ne permettaient pas de réduire significativement le coefficient de frottement par rapport au substrat non revêtu. Il a également été montré que l'incorporation d'une charge lubrifiante carbonée de type graphite dans ces matrices céramiques permettait la réduction du coefficient de frottement d'un facteur 4 et du volume d'usure d'un facteur 110 par rapport à un substrat en acier 304L non revêtu.

Notre travail de thèse, impliquant les équipes RTS et NNC du CIRIMAT et le pôle MMS du CETIM, a pour objectif l'élaboration de composites carbone- Al_2O_3 et carbone-($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) contenant différentes charges carbonées (graphite, graphène et nanotubes de carbone) afin d'étudier l'influence de la morphologie du carbone, de la teneur en carbone et de la nature de la matrice sur les propriétés structurales, microstructurales, mécaniques et le comportement tribologique des revêtements composites. Pour atteindre cet objectif, plusieurs choix stratégiques ont été faits :

- L'élaboration des revêtements par voie sol-gel, trempage-retrait puis traitement thermique sous atmosphère inerte. La boehmite et le GPTMS sont utilisés comme précurseurs de, respectivement, l'alumine et la silice.

- L'utilisation comme charges carbonées : de graphite (noté G) commercial de taille micrométrique, de graphène préparé à partir du graphite commercial et de NTC à 2, 8 et 20 parois ayant subi une fonctionnalisation covalente.

Conclusion générale

Dans la première partie, nous avons élaboré et caractérisé les revêtements Al_2O_3 , G- Al_2O_3 et NTC- Al_2O_3 . Nous mettons en évidence la transformation de la boehmite en γ - Al_2O_3 ayant des cristallites nanométriques (2-3 nm) lors du traitement thermique sous azote à 500 °C. Les charges carbonées sont dispersées d'une manière homogène au sein de la matrice. Ceci a nécessité une adaptation du protocole de dispersion (augmentation de la puissance des ultrasons). L'épaisseur des revêtements obtenus est comprise entre 1 et 7 μm . Nous montrons qu'elle est pilotée par la teneur en carbone et la viscosité des sols. Le taux d'incorporation des NTC dans le revêtement est deux fois plus important que celui du graphite. Le facteur de forme élevé des NTC (150-200) permet d'avoir une viscosité du sol plus élevée et par conséquent un bon drainage des NTC lors du retrait.

Le module élastique des revêtements composites diminue avec l'augmentation la teneur en carbone, de 40 GPa pour le revêtement Al_2O_3 jusqu'à 10-20 GPa pour les revêtements contenant 20 % mass. de carbone, quelle que soit la charge carbonée. La dureté des revêtements contenant de 0 à 15% mass. de carbone est similaire à celle du revêtement Al_2O_3 (≈ 900 MPa). Pour les revêtements les plus chargés (20% mass. en carbone), la dureté est plus faible (600 MPa avec les NTC et 200 MPa avec le graphite). Ces résultats traduisent une faible cohésion à l'interface carbone/ Al_2O_3 .

Les essais tribologiques selon la norme ASTM G99 ont permis de mettre en évidence un faible coefficient de frottement et un faible volume d'usure des revêtements composites par rapport au revêtement Al_2O_3 . Nous distinguons deux types de comportement :

- pour les revêtements G- Al_2O_3 , une réduction du coefficient frottement (0,4 - 0,2), dès les faibles teneurs en carbone (3 - 5 % mass.), par rapport au revêtement Al_2O_3 (0,9) puis une stabilisation à 0,2.
- pour les revêtements NTC- Al_2O_3 , la diminution du coefficient de frottement est plus progressive. Le coefficient de frottement le plus bas (0,22 - 0,35) est atteint pour 20% mass. de carbone. Les revêtements avec les 20NTC présentent un meilleur comportement tribologique que ceux avec les 2NTC et 8NTC. Les revêtements 20_G- Al_2O_3 et 20_20NTC- Al_2O_3 présentent le plus faible volume d'usure ($\approx 0,015$ mm³).

Conclusion générale

Nos résultats suggèrent que les NTC ne subissent pas de détérioration dans ces conditions d'essai et qu'ils répondent aux forces de cisaillement, générées pendant l'essai tribologique, par une déformation élastique. Pour les 8NTC, nous avons montré que seule leur paroi externe contribue au frottement. Les parois internes restent donc inaccessibles et par conséquent la surface développée par les NTC reste constante lors de l'essai. En revanche, une étude par spectroscopie Raman montre que les plaquettes de graphite sont brisées et exfoliées lors de l'essai, jusqu'en graphène bicouches (BLG), ce qui provoque la formation *in situ* de surface de carbone supplémentaire et permet la formation d'un tribofilm.

Nous proposons que la surface de carbone accessible et la possibilité de former de la surface accessible *in situ* soient les paramètres les plus pertinents à considérer lors du choix des espèces carbonées pour application tribologique.

Pour la suite, nous avons choisi de nous focaliser sur la pré-exfoliation du graphite dans les revêtements G-Al₂O₃. Pour une même teneur en carbone (20% mass.), plusieurs protocoles de dispersion du graphite ont été comparés, mettant en jeu des ultrasons avec différentes puissances (bain et sonde) et des grandes contraintes de cisaillement (ultra-TURRAX). Nous montrons que le protocole impliquant le cisaillement du graphite dans le sol par ultra-TURRAX permet à la fois de casser les agglomérats de graphite et d'exfolier le graphite en BLG, ce qui conduit à l'augmentation de la surface de carbone d'une manière bien plus efficace que les ultrasons (d'un facteur ≈ 1240). La pré-exfoliation du graphite en BLG directement dans le sol a permis d'obtenir un revêtement présentant le plus bas coefficient de frottement (0,14) et le plus faible volume d'usure (0,0023 mm³).

Bien que les revêtements G-Al₂O₃ présentent un bon comportement tribologique lors de l'essai ASTM G99, leur performance lors de l'essai dans des conditions plus sévères (ASTM G133) reste insuffisante. Ils présentent une diminution du coefficient de frottement (0,25) par rapport au revêtement Al₂O₃ (0,65) mais les résultats ne sont pas reproductibles et la tenue à l'usure des revêtements lors des essais est variable pour des échantillons de la même famille.

C'est pourquoi des revêtements Al₂O₃-SiO₂ et GT-Al₂O₃-SiO₂ contenant différentes teneurs en carbone ont été élaborés et caractérisés. Nous montrons que l'ajout de la silice permet d'améliorer l'adhérence des revêtements. En effet, les revêtements GT-Al₂O₃-SiO₂ issus d'un sol polymère (GT-boehmite-GPTMS) présentent une plus forte accroche chimique comparée à celle des revêtements GT-Al₂O₃ issus d'un sol colloïdal (GT-boehmite). En effet,

Conclusion générale

lors de la condensation, les groupements silanol (Si-O-H) forment des liaisons fortes de type Si-O-M avec le substrat métallique, alors que dans le cas de la boehmite, les liaisons avec le substrat (liaisons de van der Waals) sont faibles.

En revanche, les revêtements GT-Al₂O₃-SiO₂ fissurent lors du traitement thermique. Ceci est dû à leur coefficient d'expansion thermique différent de celui du substrat et à leur meilleure adhérence. L'augmentation de la teneur en carbone (de 20 à 60% mass.) permet de réduire la fissuration, principalement car les particules de graphite dévient les fissures.

Le comportement tribologique des revêtements lors de l'essai ASTM G99 ne semble pas être affecté par l'ajout de la silice. Dans le cas des revêtements 20_GT-Al₂O₃-SiO₂ et 30_GT-Al₂O₃-SiO₂, nous retrouvons un faible coefficient de frottement (0,18) et un faible volume d'usure (0,003 mm³). L'augmentation de la teneur en carbone (de 20 à 60% mass.) a pour conséquence la diminution de la fissuration et l'augmentation du coefficient de frottement (0,22) et du volume d'usure des revêtements (0,020 mm³). La présence de fissures dans le revêtement est donc bénéfique à la création du tribofilm.

A l'inverse, lors de l'essai dans des conditions sévères (ASTM G133), les revêtements les plus chargés (60% mass.) présentent une meilleure tenue à l'usure, le revêtement résiste sur la totalité de la distance glissée (1 km) et un faible coefficient de frottement (0,2) est conservé pendant toute la durée de l'essai. Nous montrons donc que les revêtements GT-Al₂O₃-SiO₂, qui adhèrent mieux au substrat, tiennent plus longtemps dans des conditions sévères que les revêtements GT-Al₂O₃.

A l'issue de ces travaux, plusieurs perspectives sont proposées:

Le pré-coupage des 2NTC et la pré-exfoliation des 8NTC et des 20NTC par le protocole ultra-TURRAX, pourraient être envisagés. Ceci permettrait d'améliorer la dispersion des 2NTC en réduisant leur longueur et d'endommager (exfolier) les 8NTC et 20NTC afin d'accéder à leurs parois internes pour former *in situ* des surfaces de carbone supplémentaires.

Une étude faisant varier les pressions de contacts lors de l'essai tribologique sur les revêtements NTC-Al₂O₃ permettrait de déterminer la pression de contact critique conduisant à

Conclusion générale

l'endommagement par exfoliation des NTC, qui pourraient alors être utilisés comme « réservoir » de carbone.

D'une manière générale, la caractérisation par MET des débris d'usure et des éventuels tribofilms permettrait d'affiner notre compréhension du rôle du carbone dans le comportement tribologique des revêtements.

L'évaluation du module élastique et de la dureté des revêtements graphite- Al_2O_3 - SiO_2 et celle de la porosité pourrait être intéressante pour affiner la compréhension des propriétés mécaniques.

D'autres essais tribologiques, d'ailleurs en cours de réalisation, permettraient d'étudier le comportement tribologique des revêtements développés au cours de cette étude dans des environnements plus proches des sollicitations des pièces en industrie, par exemple en milieu lubrifié ou en température. Ceci permettrait de comparer leur performance à celle des revêtements utilisés actuellement en industrie.

Références

- [1] A. Marsal, Thèse de doctorat, Univ. Toulouse III - Paul Sabatier. (2014).
- [2] M. Cartier, P. Kapsa, Tech Ing. (2001) BM5065-BM5069.
- [3] J. Ayel, Lubrifiants-Constitution-Lubrifiants solides, Tech Ing. (1997) BM5341.
- [4] D. Markov, Laboratory tests for seizure of rail and wheel steels, Wear. 208 (1997) 91–104.
- [5] P. Hivart, B. Hauw, J.P. Bricout, J. Oudin, Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to the process conditions, Tribol. Int. 30 (1997) 561–570.
- [6] S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Design and evaluation of tribological coatings, Wear. 246 (2000) 20–33.
- [7] S. Rahoui, Thèse de doctorat, Univ. Toulouse III - Paul Sabatier. (2013).
- [8] T. Hübert, J. Schwarz, B. Oertel, Sol-gel alumina coatings on stainless steel for wear protection, J. Sol-Gel Sci. Technol. 38 (2006) 179–184.
- [9] W. Zhang, W. Liu, C. Wang, Characterization and tribological investigation of SiO₂ and La₂O₃ sol-gel films, Appl. Surf. Sci. 185 (2001) 34–43.
- [10] Z. Wenguang, L. Weimin, W. Chengtao, Tribological investigations of sol-gel ceramic films, Sci. China Ser. B Chem. 45 (2002) 84–90.
- [11] W. Zhang, W. Liu, C. Wang, Effects of solvents on the tribological behaviour of sol-gel Al₂O₃ films, Ceram. Int. 29 (2003) 427–434.
- [12] W. Zhang, W. Liu, C. Wang, Characterization and tribological investigation of sol-gel Al₂O₃ and doped Al₂O₃ films, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 2869–2876.
- [13] I. Piwoński, K. Soliwoda, The effect of ceramic nanoparticles on tribological properties of alumina sol-gel thin coatings, Ceram. Int. 36 (2010) 47–54.
- [14] T. Hübert, S. Svoboda, B. Oertel, Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 487–491.
- [15] A. Marsal, F. Ansart, V. Turq, J.P. Bonino, J.M. Sobrino, Y.M. Chen, J. Garcia, Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol-gel route on stainless steel, Surf. Coat. Technol. 237 (2013) 234–240.
- [16] C. Guiderdoni, C. Estournès, A. Peigney, A. Weibel, V. Turq, C. Laurent, The preparation of double-walled carbon nanotube/Cu composites by spark plasma sintering, and their hardness and friction properties, Carbon. 49 (2011) 4535–4543.
- [17] C. Guiderdoni, E. Pavlenko, V. Turq, A. Weibel, P. Puech, C. Estournès, A. Peigney, W. Bacsa, C. Laurent, The preparation of carbon nanotube (CNT)/copper composites and the effect of the number of CNT walls on their hardness, friction and wear properties, Carbon. 58 (2013) 185–197.

- [18] A. Kasperski, A. Weibel, D. Alkattan, C. Estournès, V. Turq, C. Laurent, A. Peigney, Microhardness and friction coefficient of multi-walled carbon nanotube-yttria-stabilized ZrO₂ composites prepared by spark plasma sintering, *Scr. Mater.* 69 (2013) 338–341.
- [19] Z. Xu, Q. Zhang, X. Shi, W. Zhai, Q. Zhu, Comparison of Tribological Properties of NiAl Matrix Composites Containing Graphite, Carbon Nanotubes, or Graphene, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2015) 1926–1936.
- [20] C. Guiderdoni, Thèse de doctorat, Univ. Toulouse III - Paul Sabatier. (2011).
- [21] W. Zhai, N. Srikanth, L.B. Kong, K. Zhou, Carbon nanomaterials in tribology, *Carbon*. 119 (2017) 150–171.
- [22] I. Ahmad, A. Kennedy, Y.Q. Zhu, Wear resistant properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites, *Wear*. 269 (2010) 71–78.
- [23] B. Yazdani, F. Xu, I. Ahmad, X. Hou, Y. Xia, Y. Zhu, Tribological performance of Graphene/Carbon nanotube hybrid reinforced Al₂O₃ composites, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11579.
- [24] G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida, K. Adachi, Structural characterization and frictional properties of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method, *Mater. Sci. Eng. B*. 148 (2008) 265–269.
- [25] D.-S. Lim, D.-H. You, H.-J. Choi, S.-H. Lim, H. Jang, Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina–CNT composites, *Wear*. 259 (2005) 539–544.
- [26] H. Porwal, P. Tatarko, R. Saggar, S. Grasso, M. Kumar Mani, I. Dlouhý, J. Dusza, M.J. Reece, Tribological properties of silica–graphene nano-platelet composites, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12067–12074.
- [27] C. Zhang, A. Nieto, A. Agarwal, Ultrathin graphene tribofilm formation during wear of Al₂O₃–graphene composites, *Nanomater. Energy*. 5 (2016) 1–9.
- [28] K. Balani, S.P. Harimkar, A. Keshri, Y. Chen, N.B. Dahotre, A. Agarwal, Multiscale wear of plasma-sprayed carbon-nanotube-reinforced aluminum oxide nanocomposite coating, *Acta Mater.* 56 (2008) 5984–5994.
- [29] A.K. Keshri, A. Agarwal, Wear Behavior of Plasma-Sprayed Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Oxide Coating in Marine and High-Temperature Environments, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 1217–1230.
- [30] A.J. López, A. Ureña, J. Rams, Wear resistant coatings: Silica sol–gel reinforced with carbon nanotubes, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 7904–7910.
- [31] R.H. Savage, Graphite Lubrication, *J. Appl. Phys.* 19 (1948) 1–10.
- [32] J. Spreadborough, The frictional behaviour of graphite, *Wear*. 5 (1962) 18–30.
- [33] K.-S. Kim, H.-J. Lee, C. Lee, S.-K. Lee, H. Jang, J.-H. Ahn, J.-H. Kim, H.-J. Lee, Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene: The Thinnest Solid Lubricant, *ACS Nano*. 5 (2011) 5107–5114.

- [34] J. Ou, J. Wang, S. Liu, B. Mu, J. Ren, H. Wang, S. Yang, Tribology Study of Reduced Graphene Oxide Sheets on Silicon Substrate Synthesized via Covalent Assembly, *Langmuir*. 26 (2010) 15830–15836.
- [35] L.-F. Wang, T.-B. Ma, Y.-Z. Hu, H. Wang, Atomic-scale friction in graphene oxide: An interfacial interaction perspective from first-principles calculations, *Phys. Rev. B*. 86 (2012) 125436.
- [36] D. Berman, A. Erdemir, A.V. Zinovev, A.V. Sumant, Nanoscale friction properties of graphene and graphene oxide, *Diam. Relat. Mater.* 54 (2015) 91–96.
- [37] A. Smolyanitsky, J.P. Killgore, V.K. Tewary, Effect of elastic deformation on frictional properties of few-layer graphene, *Phys. Rev. B*. 85 (2012) 035412.
- [38] F. Bonelli, N. Manini, E. Cadelano, L. Colombo, Atomistic simulations of the sliding friction of graphene flakes, *Eur. Phys. J. B*. 70 (2009) 449–459.
- [39] Y. Guo, W. Guo, C. Chen, Modifying atomic-scale friction between two graphene sheets: A molecular-force-field study, *Phys. Rev. B*. 76 (2007) 155429.
- [40] D. Berman, A. Erdemir, A.V. Sumant, Graphene: a new emerging lubricant, *Mater. Today*. 17 (2014) 31–42.
- [41] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58.
- [42] A. Kasperski, A. Weibel, L. Datas, E. De Grave, A. Peigney, C. Laurent, Large-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes Formed Alongside Small-Diameter Double-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 1524–1535.
- [43] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*. 39 (2001) 507–514.
- [44] N. Chiodarelli, O. Richard, H. Bender, M. Heyns, S. De Gendt, G. Groeseneken, P.M. Vereecken, Correlation between number of walls and diameter in multiwall carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition, *Carbon*. 50 (2012) 1748–1752.
- [45] C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter, *Carbon*. 48 (2010) 2994–2996.
- [46] M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*. 381 (1996) 678.
- [47] M. Monthieux, E. Flahaut, C. Laurent, W. Escoffier, B. Raquet, W. Bacsa, P. Puech, B. Machado, P. Serp, Properties of Carbon Nanotubes, in: B. Bhushan, D. Luo, S.R. Schrickler, W. Sigmund, S. Zauscher (Eds.), *Handb. Nanomater. Prop.*, Springer Berlin Heidelberg, (2014) 1–49.
- [48] J.-P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.-M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stöckli, N.A. Burnham, L. Forró, Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 944–947.

- [49] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, Young's modulus of single-walled nanotubes, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 14013–14019.
- [50] M.-F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science.* 287 (2000) 637–640.
- [51] T.W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang, S.-Y. Wu, Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation, *Nature.* 405 (2000) 769–772.
- [52] K.-H.Z. Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*, Elsevier, 1987.
- [53] A. Kasperski, A. Weibel, C. Estournès, C. Laurent, A. Peigney, Multi-walled carbon nanotube–Al₂O₃ composites: Covalent or non-covalent functionalization for mechanical reinforcement, *Scr. Mater.* 75 (2014) 46–49.
- [54] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
- [55] H. Li, Y. Xie, K. Li, L. Huang, S. Huang, B. Zhao, X. Zheng, Microstructure and wear behavior of graphene nanosheets-reinforced zirconia coating, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12821–12829.
- [56] A. Gómez-Gómez, A. Nistal, E. García, M.I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo, The decisive role played by graphene nanoplatelets on improving the tribological performance of Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass coatings, *Mater. Des.* 112 (2016) 449–455.
- [57] Y. Xie, H. Li, C. Zhang, X. Gu, X. Zheng, L. Huang, Graphene-reinforced calcium silicate coatings for load-bearing implants, *Biomed. Mater.* 9 (2014) 025009.
- [58] P.-J. Cunat, *Aciers inoxydables-Critères de choix et structure*, *Tech Ing.* (2000) M4540.
- [59] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, C. Laurent, Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 0 (2003) 1442–1443.
- [60] E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation, *Carbon.* 43 (2005) 375–383.
- [61] N. Pierard, A. Fonseca, J.-F. Colomer, C. Bossuot, J.-M. Benoit, G. Van Tendeloo, J.-P. Pirard, J.B. Nagy, Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes, *Carbon.* 42 (2004) 1691–1697.
- [62] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, Synthesis of single-walled carbon nanotube–Co–MgO composite powders and extraction of the nanotubes, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 249–252.
- [63] ISO 25178-1:2016 - Spécification géométrique des produits (GPS) -- État de surface: Surfaique -- Partie 1: Indication des états de surface, (n.d.).
- [64] G. Ben Ghorbal, *Thèse de doctorat*, Univ. Tunis. (2012).
- [65] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.

- [66] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *J. Mater. Process. Technol.* 143–144 (2003) 481–485.
- [67] ASTM G99-95a : standard test method for wear testing with a pin on disk apparatus, (1995).
- [68] ASTM G133-05: Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-flat Sliding Wear., (2005).
- [69] G.T. Burstein, I.M. Hutchings, K. Sasaki, Electrochemically induced annealing of stainless-steel surfaces, *Nature.* 407 (2000) 885.
- [70] A. Peigney, F.L. Garcia, C. Estournès, A. Weibel, C. Laurent, Toughening and hardening in double-walled carbon nanotube/nanostructured magnesia composites, *Carbon.* 48 (2010) 1952–1960.
- [71] J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende, G. de With, Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol–gel coatings on glass, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 36 (2002) 47–103.
- [72] J.-W. An, D.-H. You, D.-S. Lim, Tribological properties of hot-pressed alumina–CNT composites, *Wear.* 255 (2003) 677–681.
- [73] H. Hertz, On the contact of elastic solids, *J. reine angew. Math.* 92 (1881) 110.
- [74] Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy, *Nano Lett.* 7 (2007) 2758–2763.
- [75] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.
- [76] L. Liu, Z. Shen, M. Yi, X. Zhang, S. Ma, A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces, *RSC Adv.* 4 (2014) 36464–36470.
- [77] C. Zhang, A. Nieto, A. Agarwal, Ultrathin Graphene Tribofilm Formation During Wear of Al₂O₃-Graphene Nanoplatelet Composites, *ResearchGate.* 5 (2016). doi:10.1680/jnaen.15.00027.
- [78] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S. Hirano, Improvement of Corrosion Resistance of Metals by an Environmentally Friendly Silica Coating Method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 147–153.
- [79] L. Coelho, Revêtements hybrides déposés par voie sol-gel sur l'acier inoxydable 15-5PH en vue d'applications pour l'aéronautique : caractérisations tribologiques et en corrosion, *Stage Master* 2. (2013).
- [80] V. Lazarus, L. Pauchard, From craquelures to spiral crack patterns: influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation, *Soft Matter.* 7 (2011) 2552–2559.
- [81] D. Zhu, W.J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2177–2197.