



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'**Université Paul Sabatier – Toulouse III**
Discipline ou spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Présentée et soutenue par **Julien ESCOBAR**
Le **28 Février 2013**

Titre :

**Elaboration et caractérisations
de films anodiques composites lubrifiants à base de PTFE
sur substrat d'aluminium**

JURY

VERECKEN Jean	Professeur Emérite – Vrije Universiteit Brussel	Rapporteur
CELIS Jean-Pierre	Professeur – Katholieke Universiteit Leuven	Rapporteur
HIHN Jean-Yves	Professeur – Université de Franche-Comté	Président du jury
PARIS Jean-Yves	Maître de Conférences – ENI de Tarbes	Examineur
SUMERA Rodrigue	Ingénieur – NEXANS, Lens	Invité
TABERNA Pierre-Louis	Chargé de recherche – CIRIMAT, Université de Toulouse	Invité
TURQ Viviane	Maître de Conférences – CIRIMAT, Université de Toulouse	Directrice de thèse
ARURAUULT Laurent	Professeur – CIRIMAT, Université de Toulouse	Directeur de thèse

Ecole doctorale : **Sciences de la Matière**
Unité de recherche : **CIRIMAT – Institut Carnot - UMR 5085**
Directeurs de Thèse : **Laurent ARURAUULT** et **Viviane TURQ**

Remerciements

Ce travail n'aurait pu être mené à son terme sans la collaboration et l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Laurent Arurault, mon directeur de thèse, avec qui j'ai partagé le bureau durant ces trois ans et qui m'a fait profiter de ses nombreuses qualités autant scientifiques qu'humaines. Sans lui, ce travail n'aurait peut être pas vu le jour. Même si les derniers mois n'ont pas été simples, il a su toujours m'aider, me conseiller, m'encourager et pour cela je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également Viviane Turq, ma co-directrice de thèse, pour m'avoir transmis une partie de ses connaissances dans le domaine de la tribologie et qui m'a soutenu tout au long de ses trois années ; et je n'oublie pas Pierre Louis Taberna, qui m'a apporté son expérience et ses conseils, notamment pour la partie électrophorèse. Il a toujours été disponible pour entendre mes plaintes quand rien ne voulait marcher.

J'exprime toute ma gratitude à Jean Pierre Célis, Professeur à L'Université catholique de Leuven, et Jean Vereecken, Professeur émérite à l'Université libre de Bruxelles, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie Jean Yves Hihn, Professeur à l'Université de Franche Comté, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance mais aussi Jean Yves Paris, Maître de conférences à l'ENI de Tarbes, et Rodrigue Sumera, Ingénieur chez Nexans Lens, pour leur participation active à ce jury.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui se sont impliquées sur le plan technique dans ce travail : Marie Claire Barthélémy (la Maman des doctorants) sans qui on ne pourrait pas travailler dans de bonnes conditions, Barbara Daffos et Pascal Lenormand pour les clichés MEB-FEG, Vincent Baylac pour les mesures par Interférométrie.

Je remercie très chaleureusement Olivier Jaubert, et par la même occasion Andrea, avec qui j'ai vécu de nombreuses péripéties depuis le master à Paris. Ils ont toujours été là pour moi et je leur souhaite beaucoup de bonheur pour l'avenir. Et merci également pour les analyses Raman confocal.

Ma reconnaissance va également aux collègues de la Communauté de l'Anode qui m'ont toujours soutenu : ceux qui ont partagé mon bureau : Sandra Fontorbes, avec qui j'ai passé des moments inoubliables autant au labo qu'en dehors, devant quelques matchs de rugby, et Christophe Casademont avec qui j'ai partagé de bons moments autant musicaux que culturels (Plaît-il ?) mais aussi Benoît « le ponté » Fori, Benjamin Mouls et Eric Vermesse (dit « le Vermouls ») couple infernal qui a toujours le mot pour rire et enfin Kevin Giffard, Florent Caubert et Marion Gualino à qui je souhaite plein de bonnes choses pour leurs thèses respectives. J'espère qu'ils ne m'en voudront pas d'avoir « monopolisé » Laurent ces derniers mois.

Plus généralement, je voudrais remercier le CIRIMAT ainsi que le personnel permanent et non permanent du laboratoire pour son accueil et sa sympathie. Il y a trop de monde pour tous les citer mais je vais quand même remercier particulièrement JB (Respect et Robustesse), Hélène, Fred, Jean, Jérémy, Dexter, Etsurosenseï, Cyrille, Lucie F., Lucie Ng., Aude, Totof, Corsico, Floriane et Anne. Je souhaite plein de courage aux prochains docteurs pour leurs soutenances.

Je crois que cette dernière année n'aurait pas été pareille sans eux. Je voudrais remercier mes potes du Mulli avec qui j'ai partagé des moments fantastiques : Ninoue, Camille et Py (de véritables mamans poules), Gaby, Quentin, Jack McCoy (Best Herostoryste Ever), Fanch, Fabien (shake your coconuts), Agathe, Laurence, Marina, Marine,...

Vient le temps des amis de longue date, ceux qui sont là depuis le lycée et qui m'ont encouragé que ce soit à Tours, Paris ou Toulouse. Merci aux Dunois : Kuss (Ours brun), Toinon, Gratiche, Brunch, Bridel, Lola, Brochett, Pierrot, Perrine, Roux Cyrille, Roux Flo, Mimille, Cbi, Chyps, Jo, Antoine, Cyril, Marion, Lola, Wanda, Alexia, Méli, Cha, Laura et Lara.

Et enfin, pour conclure, je remercie très sincèrement toute ma famille, en particulier mes parents et ma sœur pour TOUT ce qu'ils ont fait pour moi depuis toujours.

« Là où se trouve une volonté, il existe un chemin » W. Churchill

"When we start to rock.....We never want to stop again" Hit the lights (Metallica)

"Pas de poisson, Pas de rémission, que de la bière" La Communauté du Marteau

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I : CONTEXTE, PROBLEMATIQUES ET ENJEUX.....	11
I-1. ANODISATION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM AERONAUTIQUES	13
I-2. LES LUBRIFIANTS SOLIDES	14
I-2.1. Définition	14
I-2.2. Les lubrifiants solides.....	14
I-2.3. Caractérisations tribologiques.....	15
I-3. LE POLYTETRAFLUOROETHYLENE.....	16
I-3.1. Propriétés	16
I-3.2. Méthodes de dépôts sur films anodiques	18
I-3.2.1. Sur film anodique compact	18
I-3.2.2. Sur film anodique poreux	19
I-4. CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	20
I-5. REFERENCES DU CHAPITRE I.....	22
CHAPITRE II : ELABORATION ET CARACTERISATIONS DU FILM ANODIQUE POREUX MODELE	25
II-1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	27
II-1.1. Les alliages d'aluminium	27
II-1.2. Les prétraitements.....	28
II-1.3. Anodisation	30
II-1.3.1. Principe.....	30
II-1.3.2. Microstructures des films anodiques	31
II-1.3.3. Influence des différents électrolytes.....	32
II-1.3.4. Ouverture des pores.....	33
II-2. ELABORATION DU FILM ANODIQUE MODELE	34
II-2.1. Les prétraitements.....	35
II-2.2. Anodisation et post-traitement d'ouverture	37
II-3. CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	45
II-4. REFERENCES DU CHAPITRE II	46
CHAPITRE III : DEPOTS DE PTFE PAR SEDIMENTATION	51
III-1. LES SOLUTIONS COLLOÏDALES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	53
III-1.1. Définition	53
III-1.2. Stabilité des dispersions	54
III-1.2.1. Charge de surface.....	54
III-1.2.2. Modèle de la double couche	55
III-1.2.3. Le potentiel zêta.....	56
III-1.2.4. Théorie DLVO	57
III-2. ANALYSE DES DISPERSIONS	60

III-2.1. Granulométrie et potentiel zêta	60
III-2.2. Analyse structurale	63
III-3. SEDIMENTATION NATURELLE	65
III-4. IMPREGNATION ULTRASONIQUE	68
III-5. SEDIMENTATION AMELIOREE PAR EVAPORATION DU SOLVANT	70
III-6. ANALYSE DES COMPOSITES (FILM ANODIQUE/PTFE)	72
III-7. CONCLUSION DU CHAPITRE III.....	78
III-8. RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III	80
CHAPITRE IV : DEPOTS DE PTFE PAR ELECTROPHORESE	83
IV-1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : ELECTROPHORESE	85
IV-1.1. Définition.....	85
IV-1.2. Paramètres de dépôt électrophorétique	87
IV-1.2.1. Paramètres spécifiques de la technique	87
IV-1.2.2. Caractéristiques spécifiques à la suspension	90
IV-1.3. Electrophorèse en milieu aqueux	93
IV-2. ANALYSE ET MODIFICATIONS DES DISPERSIONS AQUEUSES DE PTFE.....	97
IV-2.1. Modifications du potentiel zêta	97
IV-2.2. Influence du CTAB sur la conductivité	98
IV-2.3. Influence du pH	100
IV-2.4. Viscosité dynamique de la suspension	102
IV-2.5. Stabilité électrochimique du CTAB	103
IV-2.6. Influence du CTAB sur l'électrolyse de la dispersion.....	104
IV-3. ELECTROPHORESE CATHODIQUE A TENSION CONSTANTE.....	107
IV-4. ELECTROPHORESE CATHODIQUE EN MODE PULSE SUR ALUMINIUM NON ANODISE	109
IV-5. ELECTROPHORESE CATHODIQUE EN MODE PULSE SUR ALUMINIUM ANODISE.....	112
IV-5.2.1. Influence du rapport cyclique	112
IV-5.2.2. Influence de la tension.....	115
IV-5.2.3. Influence de la durée d'électrophorèse	117
IV-6. CARACTERISATIONS DU FILM COMPOSITE	119
IV-7. CONCLUSION DU CHAPITRE IV	122
IV-8. REFERENCES DU CHAPITRE IV	124
CHAPITRE V : PROPRIETES TRIBOLOGIQUES ET MECANIQUES DES FILMS ANODIQUES FONCTIONNALISES ..	129
V-1. INTRODUCTION A LA TRIBOLOGIE ET BIBLIOGRAPHIE	131
V-1.1. Tribologie	131
V-1.1.1. Principe	131
V-1.1.2. Frottement et surfaces.....	132
V-1.1.4. Concept de troisième corps	134
V-1.1.5. Usure.....	135

V-1.1.3. Introduction à la mécanique du contact	137
V-1.2. <i>Etude bibliographique</i>	139
V-1.2.1. Comportement tribologique de revêtements composites.....	139
V-1.2.2. Comportement tribologique de films anodiques, PTFE et composite PTFE/film anodique	142
V-1.3. <i>Méthodes expérimentales</i>	144
V-2. DETERMINATION DES PROPRIETES MECANIQUES ET BIBLIOGRAPHIE	145
V-2.1 <i>Propriétés mécaniques par nanoindentation</i>	145
V-2.1.1. Principe	145
V-2.1.2. Modèle d'Oliver et Pharr.....	146
V-2.2. <i>Etude bibliographique</i>	148
V-2.2.1. Module de Young et dureté de matériaux composites.....	148
V-2.2.2. Nano indentation sur films anodiques, PTFE et films anodiques fonctionnalisés avec du PTFE	149
V-2.3. <i>Méthodes expérimentales</i>	151
V-3. CARACTERISATIONS SUR ALUMINIUM, FILM ANODIQUE ET MASSIF DE PTFE	151
V-3.1. <i>Tribologie</i>	151
V-3.2. <i>Nanoindentation</i>	153
V-3.3 <i>Conclusions partielles</i>	155
V-4. CARACTERISATIONS SUR LE FILM FONCTIONNALISE PAR SEDIMENTATION AMELIOREE.....	156
V-4.1. <i>Tribologie</i>	156
V-4.1.1. Film anodique avec du PTFE seulement en surface	158
V-4.1.2. Film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores.....	162
V-4.1.3. Comparaison des résultats tribologiques entre les films anodiques fonctionnalisés par sédimentation .	165
V-4.2. <i>Nanoindentation</i>	166
V-4.3. <i>Conclusions partielles</i>	169
V-5. CARACTERISATIONS SUR FILM ANODIQUE FONCTIONNALISE PAR EPD.....	170
V-5.1. <i>Tribologie</i>	170
V-5.1.1. Comparaison des résultats tribologiques avec le film anodique fonctionnalisé par sédimentation.....	175
V-5.2. <i>Nanoindentation</i>	176
V-5.3 <i>Conclusions partielles</i>	178
V-6. MODELISATION DE L'APPORT DES PARTICULES DE PTFE	179
V-6.1 <i>Coefficient de frottement composite</i>	179
V-6.2. <i>Module de Young et dureté composites</i>	180
V-7. CONCLUSION DU CHAPITRE V	180
V-8. REFERENCES DU CHAPITRE V.....	182
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	186
ANNEXES.....	194
ANNEXE 1 : TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS	196
I – <i>Générateurs électriques pour l'élaboration</i>	196
II - <i>Microscopies</i>	196

<i>III - Spectroscopies Raman et Raman Confocal</i>	198
<i>IV - Potentiel zêta et taille des particules.</i>	199
<i>V – Rugosité</i>	199
<i>VI – Viscosité</i>	200
<i>VII – Voltampérométrie cyclique</i>	201
<i>VIII – Conductimètre et pH</i>	201
<i>IX – Tribomètre</i>	201
<i>X – Nanoindentation</i>	201
ANNEXE 2 : FICHE MATIERE PTFE 3893.....	203
ANNEXE 3 : FICHE MATIERE DU PTFE 5070.....	204
ANNEXE 4 : PROPRIETES HYDROPHOBES DES REVETEMENTS DE PTFE	205
ANNEXE 5 : CALCUL DE LA DISTANCE INTERPARTICULAIRE EN SOLUTION.....	208
ANNEXE 6 : REDISPERSION DES PARTICULES DE PTFE DANS UN MILIEU ORGANIQUE	210
ANNEXE 7 : ELECTROPHORESE ANODIQUE A TENSION CONSTANTE.....	212

Introduction Générale

Le frottement et l'usure sont, de manière directe ou indirecte, liés à de nombreux préjudices dans le fonctionnement de machines ou autres sous-ensembles mécaniques. Dans le domaine industriel, les pertes économiques provoquées par le frottement et l'usure sont très conséquentes. Dans les années 90, le CETIM a ainsi estimé le coût de l'usure en France à 25 milliards d'euros (3% du Produit Intérieur Brut) [1].

Ces phénomènes impactent notamment les industries des secteurs de l'aéronautique et du spatial, qui cherchent donc à améliorer la résistance aux frottements et à l'usure des pièces métalliques (aluminium, titane,...) afin d'en augmenter la longévité et la fiabilité. En plus de ces contraintes, les pièces doivent le plus souvent résister à diverses autres sollicitations mécaniques, de corrosion ou même en température.

Nombre de traitements de surface ont alors été développés, afin de pallier à ces problèmes, en conférant des améliorations ou de nouvelles propriétés à la surface des matériaux. La mise en place de ces revêtements est, d'un point de vue économique, plus avantageux qu'un changement de matériau et, d'un point de vue technique, plus aisé à mettre en œuvre.

C'est dans ce contexte que les revêtements comportant des lubrifiants solides sont de plus en plus utilisés dans de nombreux secteurs d'applications : automobile, ustensiles de cuisine, aéronautique... L'un des plus emblématiques revêtements de ce type associe le Polytétrafluoroéthylène (PTFE) aux films anodiques élaborés sur substrat d'aluminium.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit développera de façon détaillée les problématiques et les enjeux scientifiques, économiques et environnementaux actuels de ce type de composite (film anodique/PTFE) notamment pour les domaines aéronautique et spatial. Dans cette optique, les points fondamentaux concernant l'anodisation, les lubrifiants solides et le PTFE, seront tout d'abord exposés. Puis, une revue bibliographique détaillée des différentes voies d'élaboration de dépôts de PTFE sur films anodiques, compacts ou poreux, sera effectuée. Il sera montré en particulier que les travaux antérieurs (académiques et industriels) ont mené essentiellement à des dépôts de PTFE surfaciques. De plus, il sera mis en évidence que l'incorporation de ce lubrifiant dans les films anodiques est rarement avérée expérimentalement (hormis par observations MEB-FEG) et que le taux d'imprégnation est le plus souvent limité [2,3]. Enfin, il sera constaté que le bénéfice réel résultant d'une telle

incorporation n'a pas été non plus démontré expérimentalement du point de vue de leur résistance à l'usure et de leur durée de vie.

En conséquence, les trois objectifs principaux du présent travail seront alors les suivants :

- 1) Elaborer un film anodique modèle permettant l'incorporation de particules de PTFE (Chapitre II)
- 2) Fonctionnaliser le film anodique modèle soit par dépôt à sa surface soit par incorporation de PTFE à l'intérieur des pores (Chapitre III et IV)
- 3) Evaluer l'influence des particules de PTFE, sur et dans le film anodique modèle, vis-à-vis de la durée de vie et des propriétés mécaniques des films composites (Chapitre V)

Le **chapitre II** expliquera les choix, sur la base d'une recherche bibliographique spécifique, du substrat d'aluminium et des différentes étapes de traitements de surface, c'est-à-dire des prétraitements (dégraissage, décapage, neutralisation), de l'anodisation et du post-traitement d'ouverture des pores. L'étude et l'ajustement des paramètres opératoires (intensité, durée, température) de ces deux dernières étapes seront réalisés dans le but d'obtenir un film anodique modèle, dont les caractéristiques permettront l'incorporation des particules de PTFE. En particulier, l'enjeu sera de contrôler la porosité et d'obtenir notamment un diamètre moyen de pores le plus grand possible, sans toutefois provoquer leur interconnexion.

La fonctionnalisation des pores par le PTFE sera présentée dans les deux chapitres suivants (**Chapitres III et IV**) afin d'obtenir un dépôt de PTFE uniquement en surface du film anodique ou bien un composite constitué du film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores. Dans le **troisième chapitre**, des techniques de sédimentation naturelle, par ultrasons puis de sédimentation améliorée (par évaporation du solvant) seront mises en œuvre. Quant au **chapitre IV**, il consistera en l'étude de l'imprégnation du PTFE par électrophorèse afin de pallier aux limitations des trois techniques précédentes. Dans ce chapitre IV, les choix du solvant aqueux, de la modification du signe des charges superficielles des particules à l'aide d'un surfactant (CTAB), ainsi que le choix de la polarisation cathodique durant l'électrophorèse seront expliqués sur la base d'une bibliographie spécifique. Puis nous étudierons et discuterons les caractéristiques physico-chimiques tant des dispersions que

des composites élaborés, en vue d'expliquer les mécanismes de dépôt de PTFE en surface et de son incorporation dans les pores du film anodique modèle. Un taux d'incorporation sera également évalué, en prenant soin de préciser les limites des caractérisations mises en œuvre et donc des résultats obtenus.

Enfin, le **cinquième et dernier chapitre** exposera de façon détaillée les conditions expérimentales et les résultats des tests tribologiques et mécaniques effectués sur différents échantillons de référence (substrat Al, film anodique supporté, PTFE massif) et sur deux types de films anodiques fonctionnalisés. Les caractérisations menées sur les billes et les traces d'usure apporteront des informations complémentaires sur les mécanismes mis en jeu. Nous verrons notamment comment la durée de vie du film anodique est augmentée suivant la proportion de PTFE incorporé.

Finalement, une **conclusion générale** et des **perspectives** des travaux seront présentées tandis que les techniques expérimentales et conditions opératoires seront exposées en **Annexes**.

[1] M. Cartier, P. Kapsa – *Usure des contacts mécaniques : Problématique et définition* – Techniques de l'ingénieur –BM 5 065

[2] H. Wang, H. Yi, Ha. Wang - *Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution* - Appl. Surf. Sci. - 252 (2005) 1662-1667.

[3] H. Wang, H. Wang - *Fabrication of self-lubricating coating on aluminum and its frictional behaviour* - Appl. Surf. Sci. - 253 (2007) 4386-4389.

Chapitre I : Contexte, problématiques et enjeux

Il est tout d'abord important de présenter dans quel contexte ce travail s'inscrit et quelles en sont les problématiques et les enjeux scientifiques, économiques et environnementaux. Dans cette optique, une brève présentation des alliages d'aluminium et du procédé d'anodisation utilisés dans le domaine de l'aéronautique et du spatial est exposée. Ensuite, une description des lubrifiants solides sera faite en détaillant le PTFE. Enfin, les études consacrées aux revêtements de PTFE sur films anodiques compact ou poreux seront développés.

I-1. Anodisation des alliages d'aluminium aéronautiques

Les matériaux les plus utilisés dans un avion ou un satellite sont les alliages d'aluminium en raison de leurs propriétés intrinsèques, en particulier leur légèreté. L'A380 d'Airbus est par exemple composé de 180 tonnes d'aluminium, soit 60% de la masse totale [1].

Les alliages d'aluminium les plus utilisés sont les alliages des séries 2XXX (alliage d'aluminium et de cuivre) et 7XXX (alliage d'aluminium et de zinc) qui présentent des propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, les avantages entraînés par l'ajout de ces éléments se font au détriment d'autres propriétés, en particulier la résistance à la corrosion en raison notamment de la présence de cuivre allié. Pour limiter ces effets, des traitements de surfaces ont alors été développés, tel que récemment les revêtements par voie sol-gel ou antérieurement l'anodisation (ou oxydation anodique).

L'anodisation permet de créer une couche d'oxyde épaisse à la surface du métal. Suivant les paramètres utilisés, le film d'oxyde ainsi créé peut être soit compact soit poreux.

Le film anodique dispose d'une bonne tenue à la corrosion, améliore la dureté et la résistance à l'abrasion. Ce film est également un isolant électrique et thermique. Lorsque le film est poreux, il est toutefois nécessaire de le fonctionnaliser afin de lui conférer ses propriétés finales d'usage.

Dans le domaine de l'aéronautique et du spatial, certaines pièces métalliques sont ainsi soumises à de fortes contraintes de frottement et d'usure associées simultanément à de fortes variations de température. Les vannes d'admission d'air sur les avions ou même les bras articulés des satellites en sont de bons exemples (Fig I.1).

Ainsi, pour limiter les phénomènes de frottements et d'usure, sont développés des revêtements intégrant des lubrifiants.

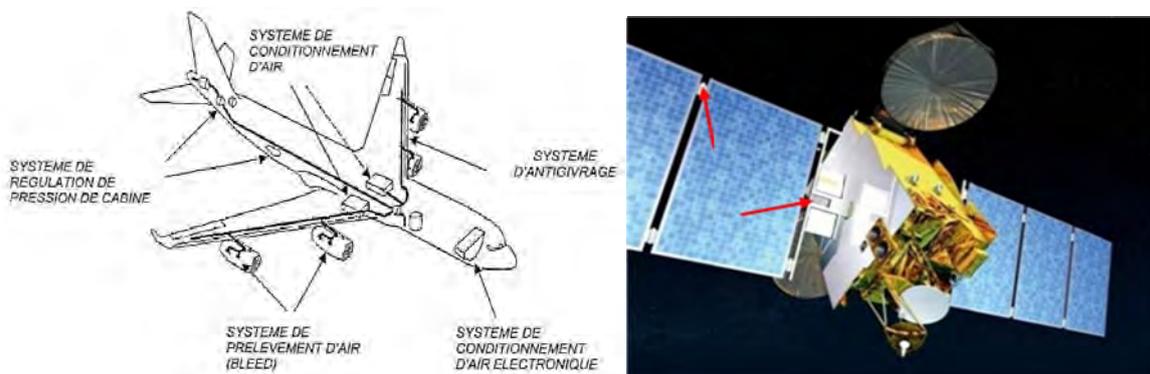


Fig I.1 Pièces mécaniques soumises aux fortes contraintes sur avions et satellites

I-2. Les lubrifiants solides

I-2.1. Définition

Par définition, un lubrifiant sert à diminuer les frottements dans les zones de contacts qui peuvent entraîner l'usure des matériaux. L'application de ceux-ci sur les machines peut également protéger les pièces de la corrosion ou même nettoyer les moteurs lorsque certains additifs particuliers sont rajoutés. En général, leur utilisation améliore le rendement des machines en permettant d'économiser l'énergie et allonge leur durée de vie [2].

La grande diversité des lubrifiants fait d'eux un élément important de l'industrie mondiale. Un lubrifiant actuel doit répondre à trois critères :

- Une couche lubrifiante peut être formée à la surface des pièces,
- Cette couche doit être maintenue au contact des surfaces,
- Cette couche doit se déformer facilement, sans se rompre, par cisaillement.

Les lubrifiants peuvent être classés soit en fonction de leur origine (animale, végétale, minérale ou synthétique) soit en fonction de leur aspect (liquide, pâteux ou solide).

I-2.2. Les lubrifiants solides

Les lubrifiants solides sont des composés, d'origine naturelle ou synthétique, de faible résistance au cisaillement. En plus, ces produits peuvent posséder d'autres qualités telles

qu'un point de fusion élevé, des qualités en anticorrosion et une inertie chimique pour ne pas attaquer les surfaces en contact.

Ils sont disponibles sous forme de poudre mais sont le plus souvent utilisés en tant que dispersions (aqueuses ou organiques) qui permettent une multitude de techniques de dépôts.

Leur capacité de lubrification vient de leur structure lamellaire (MoS₂, graphite,..) ou de leur structure polymérique (PTFE,...). Il est également possible d'utiliser des plaques de métaux à faible dureté (Pb, Sn, Ag,...).

Dans le cas d'une structure polymérique, les polymères possèdent des longues chaînes droites orientées. Le plus connu de ces polymères est le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), mais il y a également les polyamides ou polyacétals [3].

I-2.3. Caractérisations tribologiques

La tribologie est la science qui étudie les frottements, l'usure et la lubrification. Afin de caractériser les propriétés lubrifiantes d'un matériau, des tests de glissement sont effectués.

Une contreface glisse sur la surface du matériau à caractériser, les forces de frottement sont mesurées et un coefficient de frottement est déterminé. Plus celui-ci est bas, plus le matériau sera considéré comme lubrifiant. Toutefois, le coefficient de frottement n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau mais dépend des paramètres du test tribologique mené. Quelques ordres de grandeur de ce paramètre sont donnés dans le Tableau I.1.

Nature du contact	Coefficients de frottement
Contact « sec »	0,1 - 1
Contact lubrifié	0,001 – 0,2
Ski sur neige	0,05 – 0,15
Lubrifiant solide	0,01 – 0,3
Supra-frottement	0,001 – 0,01 (en contact sec)

Tableau I.1 Coefficients de frottement suivant la nature du contact

I-3. Le Polytétrafluoroéthylène

Le PTFE est un solide blanc introduit commercialement en 1949 par la société DuPont de Nemours. Il est très utilisé sous forme soit de poudre soit de dispersions aqueuses.

I-3.1. Propriétés

Il fait partie de la famille des fluoropolymères et possède des propriétés remarquables qui le distinguent des autres polymères thermoplastiques :

- Résistance à pratiquement tous les produits chimiques (même à l'acide fluoro-antimonique)
- Températures d'utilisations élevées (jusqu'à 250°C)
- Faible coefficient de frottement (0,02-0,2)
- Excellentes propriétés diélectriques ($\epsilon_R = 2,1$)

Toutes ces propriétés sont tout d'abord dues à sa composition [4]. Le PTFE est composé de fortes liaisons C-F ($D_{C-F} = 484 \text{ kJ.mol}^{-1}$ comparés aux $D_{C-H} = 412 \text{ kJ.mol}^{-1}$ de la liaison C-H). Cette liaison est tellement forte qu'il est pratiquement impossible qu'un composé puisse casser la liaison pour réagir avec. C'est pourquoi le PTFE est considéré inerte chimiquement.

De plus, la chaîne de PTFE a une conformation hélicoïdale (Fig I.2), les atomes de Fluor forment alors une « gangue de protection » à sa périphérie. Lorsqu'il fait parti d'une molécule, l'atome de fluor a en effet cette particularité de repousser les autres molécules surtout si elles ne sont pas du même type (Fig I.3). Le polymère repousse donc toutes les autres molécules [5].

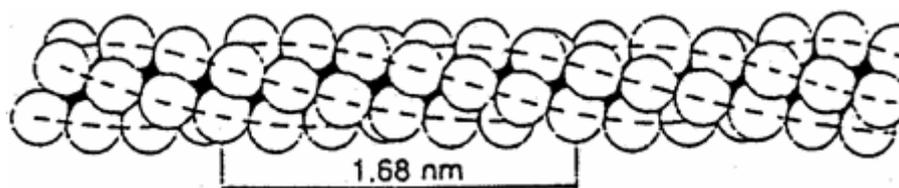


Fig I.2 Structure polymérique du PTFE

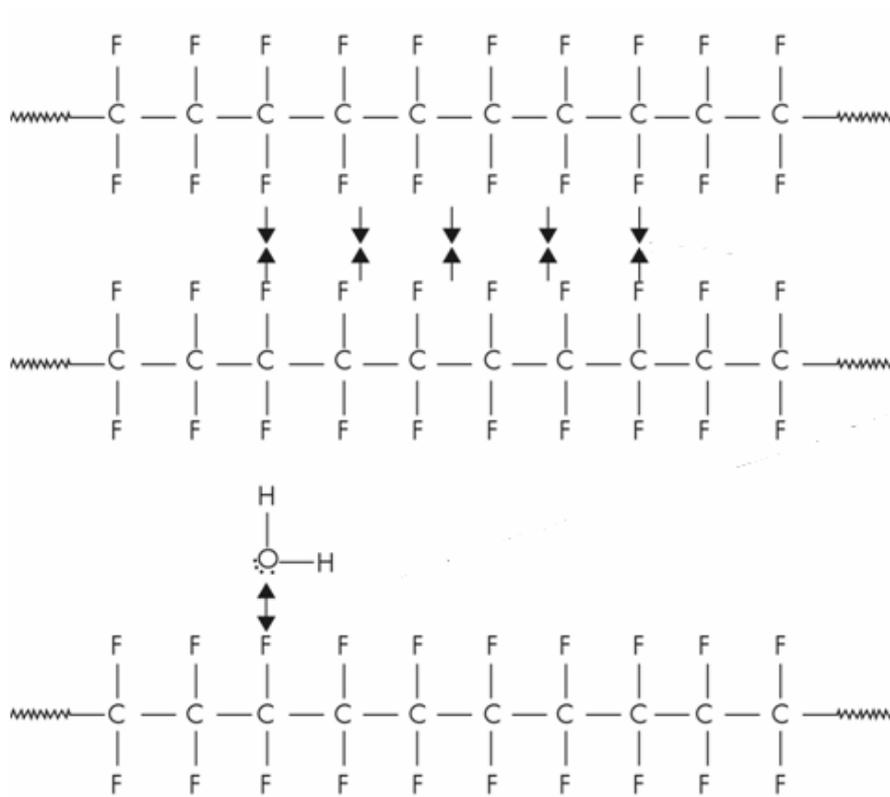


Fig I.3 Schéma représentatif de la protection par le Fluor [5]

Les atomes de fluor ont un diamètre de Van der Waals de 0,270 nm. Cette structure entraîne une rigidification considérable de la chaîne, aussi bien à l'état cristallin qu'à l'état liquide. La chaîne de PTFE ressemble à une barre cylindrique et rigide avec une surface lisse [6].

D'autres propriétés physico-chimiques de ce polymère sont présentées Tableau I.2.

Propriétés Chimiques	
Formule brute	C_2F_4
Masse molaire	$100,015 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Propriétés Physiques	
T° fusion	327 °C
Solubilité	insoluble
Masse volumique	$2,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Conductivité thermique	$0,25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 25 °C
Température de décomposition	450°C

Tableau I.2 Propriétés physico-chimiques du PTFE

Ces propriétés remarquables du PTFE expliquent son utilisation actuelle (joints résistants au kérosène, câbles et fils,...) et ses applications potentielles dans le domaine de l'aéronautique et du spatial.

I-3.2. Méthodes de dépôts sur films anodiques

De nombreuses techniques de dépôts sont alors possibles sur film anodique aussi bien compact que poreux.

I-3.2.1. Sur film anodique compact

- Dépôt par spray coating

En 1959, TEFAL SA [7] intégra le PTFE dans ses projets de recherche pour la création de poêles anti-adhésives. Comme rien n'adhère au PTFE, une rugosité préalable était créée sur la surface soit par attaque chimique soit à l'aide d'une sableuse. Cette rugosité permettrait au PTFE d'être ancré mécaniquement après traitement thermique. Les premiers travaux menés consistaient à revêtir le film anodique compact par spray-coating à l'aide d'une dispersion contenant des particules de PTFE.

- Dépôt par accrochage chimique

En 1967, afin de diminuer le prix de revient de production, TEFAL SA [8] a également élaboré des films à base de PTFE par accrochage chimique, un produit oxydant l'aluminium (ex : perchlorate de fer,...) étant incorporé en même temps que le PTFE. L'accrochage chimique diffère de l'ancrage mécanique qui prépare d'abord la surface de l'aluminium puis crée la couche de PTFE.

Un autre exemple est de déposer plusieurs couches de PTFE. En 1997, SEB SA [9] prépare ainsi des échantillons d'aluminium recouvert de plusieurs couches de PTFE.

- Dépôt sous vide

En 2010, Z. Wang *et al.* [10] réalisaient des dépôts de PTFE sous vide. Après avoir réalisé une oxydation micro-arc de l'aluminium, l'échantillon est immergé dans un bécher, contenant la dispersion de PTFE. L'ensemble est ensuite disposé dans un four sous vide (sans précision de

la température). Après une demi-heure, la surface était revêtue d'un dépôt qui subissait un traitement thermique à 200°C pendant 24h.

I-3.2.2. Sur film anodique poreux

- Dépôt par imprégnation ultrasonique

En 2005 puis 2007, H. Wang et H. Wang [11,12] proposèrent une nouvelle méthode de dépôts de PTFE sur le film anodique poreux afin d'améliorer ces propriétés lubrifiantes : l'imprégnation ultrasonique. La technique consiste à tout d'abord élaborer, à 13-15°C, un film anodique de 20 µm d'épaisseur dans une solution d'acide phosphorique (4%massique), d'acide citrique (0,5-1% massique) et de sel de cérium (0,05-0,1%massique) avec une densité de courant de 2 A/dm² pendant 100 min. Le film est ensuite immergé dans un bécher contenant la dispersion de PTFE et l'ensemble est soumis aux ultrasons (Fréquence : 50Hz) pendant 2 à 10 minutes, pour faciliter l'insertion des particules. Un traitement thermique final sous air à 400°C pendant 20 minutes permettait de liquéfier le PTFE à l'intérieur des pores et ainsi d'en homogénéiser la répartition. En 2008, Zhang *et al.* [13] utilisèrent la même technique mais ne démontrèrent pas, non plus, le remplissage des pores.

- Dépôt par co-intégration dans la structure

En 2010, Chen *et al.* [14] proposèrent d'intégrer directement le PTFE au sein de la structure poreuse lors de sa formation. Une dispersion de PTFE (taille des particules : < 500 nm ; 60%massique ; 0,15-0,20 mL/L) et de la poudre d'alumine (taille des particules : < 500nm) sont dans ce cas incorporées dans l'électrolyte acide d'anodisation (acide sulfurique : 200 g/L ; acide oxalique : 20 g/L) afin de faire croître le film anodique d'une cinquantaine de microns avec une taille de pores d'environ 40 nm et d'y insérer simultanément les particules de PTFE et d'alumine. L'anodisation se déroulait sous courant constant (3 A/dm²) ou pulsé (-1 A/dm² < j < 3 A/dm²) (Fig I.4).

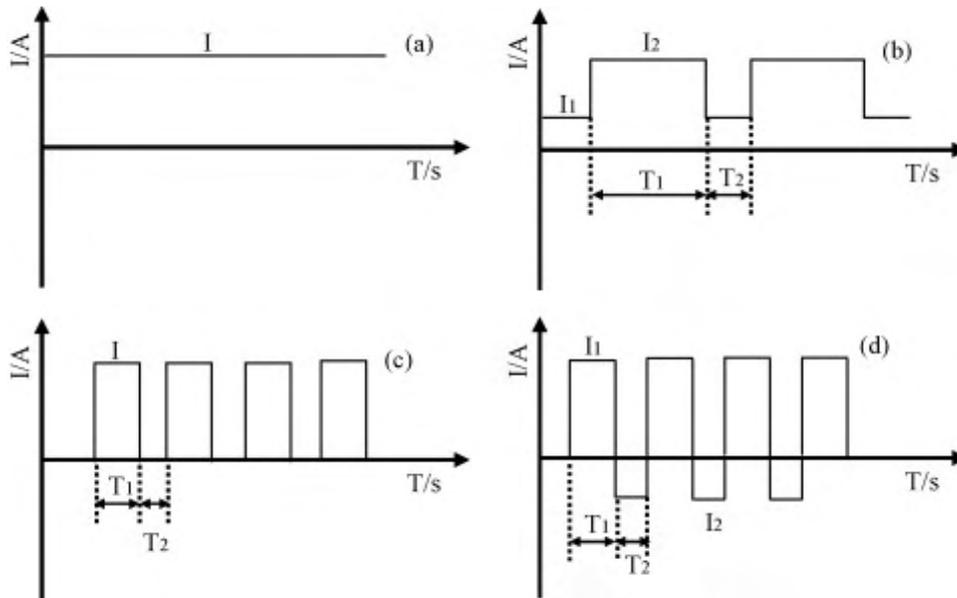


Fig 1.4 Types de courant imposé durant le dépôt par co-intégration dans la structure [14]

Tous les auteurs proclament, sans toutefois le démontrer ou le caractériser clairement, avoir réussi à incorporer les particules dans le film anodique lui-même ou dans les pores.

- Dépôt par électrophorèse

En 1993, l'entreprise Mitsubishi [15] a exploité les qualités lubrifiantes du PTFE. Les particules de PTFE (Diamètre de 0,1 à 0,5 μm) sont déposées en surface d'un film anodique dur (acide sulfurique : 150-300g/L) de 20 μm d'épaisseur par électrophorèse en milieu aqueux (Température : 40-80°C). Le film anodique était utilisé en tant que cathode et la tension continue appliquée était comprise entre 2 et 10V. Cependant, les auteurs de ce brevet ne font pas allusion aux problèmes pouvant perturber le dépôt (électrolyse de l'eau,...).

I-4. Conclusion du Chapitre I

Ce premier chapitre bibliographique a permis de mettre en évidence les enjeux scientifiques, techniques et économiques de la maîtrise du frottement et de l'usure, notamment dans les domaines de l'aéronautique et du spatial. Ce chapitre s'est ensuite intéressé au lubrifiants solides, en particulier le PTFE, pour lequel de nombreuses méthodes de dépôts ont été expérimentées, afin d'améliorer notamment les propriétés tribologiques des films anodiques. Cependant, les études antérieures n'ont pas démontré clairement une

incorporation avérée des particules à l'intérieur des pores. De plus, il n'a pas été mis expérimentalement en évidence le bénéfice de l'incorporation à l'intérieur des pores sur la durée de vie des films anodiques en comparaison du seul dépôt en surface.

Cette thèse s'inscrit dans cette problématique. L'objectif est d'incorporer des particules de PTFE à l'intérieur des pores de films anodiques et d'en démontrer l'effet sur les propriétés tribologiques et mécaniques.

Pour ce faire, il faudra élaborer un film anodique modèle dont les pores sont assez grands pour permettre l'incorporation des particules. Ensuite, il sera nécessaire de choisir et mettre en œuvre une technique d'élaboration permettant d'obtenir soit un dépôt uniquement en surface du film anodique soit un dépôt en surface et en plus une incorporation de PTFE à l'intérieur des pores.

Enfin, des tests tribologiques permettront d'évaluer l'effet spécifique de l'incorporation du PTFE vis-à-vis de la tenue à l'usure et des propriétés mécaniques (dureté et module de Young) du film composite en comparant les deux types de revêtements élaborés.

I-5. Références du Chapitre I

- [1] H. Meddah - *L'aluminium dans les avions, Alcan y croit dur comme fer* - <http://www.usinenouvelle.com/article/l-aluminium-dans-les-avions-alcan-y-croit-dur-comme-fer.N135794>.
- [2] CSNIL - *Une industrie technique autonome* - <http://www.csnil.com/industrie-technique-autonome.php>.
- [3] J. Ayel - *Lubrifiants - Constitution* - Techniques de l'Ingénieur - BM5341 (1997).
- [4] J.P. Mercier, E. Maréchal - *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations* - PPUR presses polytechniques - Paris - 1993.
- [5] ABC Plastiques - *Polymères fluorés: élaboration et propriétés* - Techniques de l'Ingénieur - 3325.
- [6] J.P. Mercier, W. Kurz, G. Zambelli - *Introduction à la science des matériaux* - PPUR presses polytechniques - Paris (1999).
- [7] M. Gregoire, P. Hartmann (TEFAL) - *Perfectionnement aux traitements de surfaces des métaux* - Brevet FR 1 236 019 (1959).
- [8] M. Gregoire (TEFAL) - *Procédé chimique pour fixation, sur métal, d'un revêtement de polytétrafluoroéthylène* - Brevet FR 1 527 104 (1967).
- [9] C. Gardaz, J.P. Buffard (SEB SA) - *Revêtement de couche antiadhérent à dureté améliorée pour support en aluminium* - Brevet FR 2 768 158(1997).
- [10] Z. Wang, L. Wu, Y. Qi, W. Cai, Z. Jiang - *Self-lubricating Al₂O₃/PTFE composite coating formation on surface of aluminium alloy* - Surf. Coat. Tech. - 204 (2010) 3315-3318.
- [11] H. Wang, H. Yi, Ha. Wang - *Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution* - Appl. Surf. Sci. - 252 (2005) 1662-1667.
- [12] H. Wang, H. Wang - *Fabrication of self-lubricating coating on aluminum and its frictional behaviour* - Appl. Surf. Sci. - 253 (2007) 4386-4389.

[13] W. Zhang, D. Zhang, Y. Le, L. Li, B. Ou - *Fabrication of surface self-lubricating composites of aluminum alloy* - Appl. Surf. Sci. - 255 (2008) 2671-2674.

[14] S. Chen, C. Kang, J. Wang, C. Liu, K. Sun - *Synthesis of anodizing composite films containing superfine Al₂O₃ and PTFE particles on Al alloys* - Appl. Surf. Sci. - 256 (2010) 6518-6525.

[15] T. Hattori, K. Inoguti, Y. Ohyama, Y. Nakagishi, M. Sakaguchi. (MITSUBISHI) - *Method for making a composite aluminum article* – Brevet EP 0 537 867 (1993).

Chapitre II : Elaboration et
caractérisations du film anodique poreux
modèle

Dans un premier temps, il va être nécessaire d'élaborer le film anodique modèle. Une présentation de l'alliage d'aluminium utilisé sera faite, puis viendra une description précise du procédé d'anodisation. Celui-ci se décompose en deux étapes : tout d'abord les prétraitements afin de nettoyer la surface et ensuite l'anodisation qui permettra de faire croître le film anodique.

Des études microstructurales des films anodiques obtenus seront également présentées en fonction des différents paramètres régissant l'anodisation. L'objectif est de sélectionner et contrôler les paramètres d'anodisation permettant d'élaborer un film anodique poreux modèle possédant une taille des pores adaptée à l'incorporation ultérieure des particules de PTFE. Le film anodique devra avoir en outre une épaisseur de l'ordre de 10µm, valeur usuelle dans le domaine de l'aéronautique.

II-1. Etude bibliographique

II-1.1. Les alliages d'aluminium

Il existe de nombreux types d'alliage d'aluminium (Tableau II.1) classés en fonction de l'élément d'alliage prédominant [1].

1xxx aluminium 99,00% ou plus	4xxx allié au silicium (Si)	7xxx allié au zinc (Zn)
2xxx allié au cuivre (Cu)	5xxx allié au magnésium (Mg)	8xxx autres alliages
3xxx allié au manganèse (Mn)	6xxx allié au magnésium(Mg) et au silicium (Mg, Si)	

Tableau II.1 Normes des alliages d'aluminium

Cette étude va s'intéresser à l'alliage 1050A, utilisé sous forme plaqué (ALCLAD) dans l'aéronautique, et qui constitue par ailleurs un alliage modèle car contenant peu d'éléments alliés. Cette étude servira de prélude aux futures applications sur les alliages de la série 2xxx et 7xxx, plus largement employés mais plus complexes à traiter, en raison d'une plus large quantité d'éléments alliés.

II-1.2. Les prétraitements

Avant toute anodisation, des prétraitements de l'alliage sont nécessaires afin d'éliminer les contaminations superficielles organiques (provenant des usinages et stockages) et de dissoudre soit la couche de passivation naturelle soit une épaisse couche d'oxyde, résultant de traitements antérieurs thermiques ou thermo-mécaniques. Le dégraissage a pour but d'éliminer les contaminations superficielles, c'est-à-dire les huiles ou graisses incluant des poussières ou autres débris d'usinage. Il peut être notamment réalisé à l'aide de solvants organiques (chlorés, etc.) puis en milieux aqueux plus ou moins basiques [2]. Les études académiques sur alliage 1050A utilisent de l'acétone ou de l'éthanol (Tableau II.2) ou bien des dégraissages alcalins de type industriel.

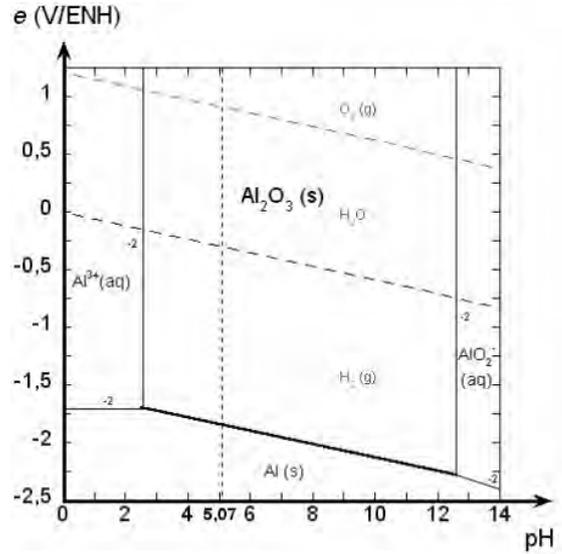


Fig II.1 Diagramme de Pourbaix de l'aluminium [3]

Ensuite, le décapage de la couche d'oxyde peut être réalisé mécaniquement, par l'utilisation d'un jet abrasif (sablage), ou chimiquement.

En milieux aqueux, l'oxyde d'aluminium est amphotère (Fig II.1). Il est donc aussi bien dissout par les solutions acides que par les bases [3]. A 25 °C, son domaine de stabilité est compris entre un pH de 2,5 à 12,5 [4].

En milieu acide, un mélange sulfochromique est le plus couramment utilisé, mais il est également possible d'employer l'acide phosphorique ou un mélange triacide (nitrique, sulfurique et fluorhydrique) [5]. La réaction de dissolution acide résultante est alors :



Les milieux basiques, souvent à base d'hydroxydes de sodium, de carbonates et/ou de phosphates de sodium, ont un pouvoir corrosif beaucoup plus élevé que les acides. La réaction de dissolution basique est alors dans ce cas là :



Sur 1050A, les solutions de décapages sont habituellement des milieux alcalins, notamment de la soude à 40°C (Tableau II.2).

Une étape supplémentaire de neutralisation en bain acide peut être nécessaire après un décapage basique afin d'éliminer des hydroxydes, résultant d'une précipitation à partir des éléments d'alliages (Fe et Si pour le 1050A). L'acide nitrique est généralement employé (Tableau II.2) même si l'acide sulfurique peut également être utilisé.

	Dégraissage	Décapage	Neutralisation
Fernandez [6] Al 1050	Industriel : METEX T5 (alcalin) ; 55°C	5% NaOH + 3% gluconate de sodium	HNO ₃ (30%)
Yu [7] / Al 1050	Acétone ; 5 min suivi de 10 min dans l'eau pure	/	/
Fori [8] / Al 1050	Ethanol	NaOH ; 40°C	HNO ₃ ; T amb. ; 3 min
Aerts [9] / Al 1050	/	NaOH (60g/L) ; 40°C ; 60s	HNO ₃ (50%) ; 60s ; T amb.
Zamora [10] Al 1050	NaOH (5g.L ⁻¹) ; Na ₂ CO ₃ (5g.L ⁻¹) ; Na ₃ PO ₄ (10g.L ⁻¹) ; Na ₂ SiO ₃ (1g.L ⁻¹) ; NaC ₆ H ₁₁ O ₇ (10g.L ⁻¹) ; 1 min ; T amb	NaOH (25g.L ⁻¹) ; 1min ; T amb	HNO ₃ (20%) ; 2 min ; T amb
Chen [11]/ Al 2024	H ₂ SO ₄ ; 5-25 min ; 60- 80°C ; 1-2 min	NaOH (5%) ; 25- 30°C ; 10-30s	/
Goueffon [3] Al 7175	Ethanol	Na ₃ PO ₄ /Na ₂ CO ₃ ; 5 min ; 93°C	HNO ₃ ; 3 min ; T amb.

Tableau II.2 Récapitulatif des études sur le dégraissage, le décapage et sur la neutralisation des alliages d'aluminium

Après ces étapes de prétraitements, l'alliage d'aluminium désormais propre (exempt de graisse et d'oxyde à sa surface) est prêt à être anodisé.

II-1.3. Anodisation

II-1.3.1. Principe

L'anodisation est une technique électrochimique qui consiste à créer un film d'oxyde à la surface d'une pièce métallique. Pour ce faire, cette dernière est placée dans un bain électrolytique en tant qu'anode, tandis que la cathode est généralement en plomb ou en aluminium (Fig II.2).

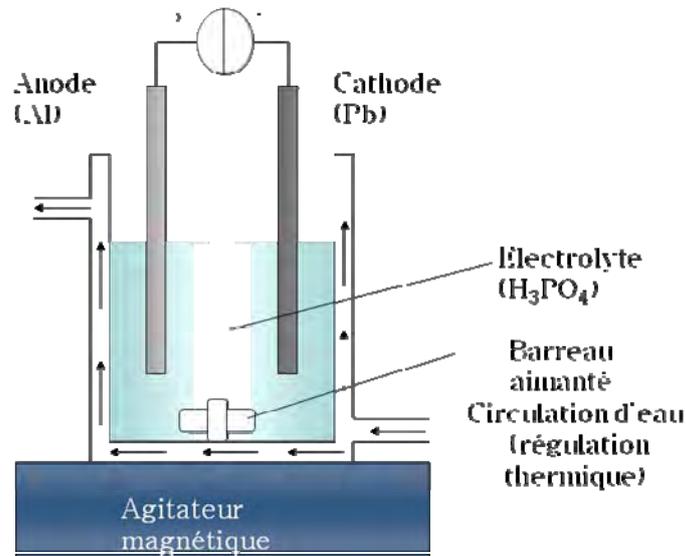


Fig II.2 Montage d'anodisation

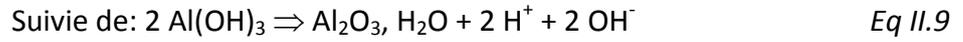
Sous l'effet du courant électrique, il y a un dégagement gazeux d'hydrogène à la cathode tandis qu'à l'anode deux réactions sont envisageables : un dégagement d'oxygène



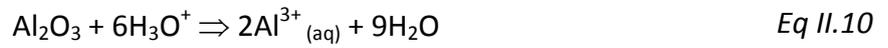
et la formation d'un oxyde d'aluminium, qui va constituer le film anodique.

La formation du film anodique peut se décomposer en deux réactions : la première correspondant à l'oxydation de l'aluminium sous l'effet du courant (Eq II.4) suivie par la précipitation de l'oxyde d'aluminium suivant différents mécanismes possibles (Eq II.5-9) [12,40].





Si l'électrolyte possède un pouvoir de dissolution sur le film anodique, deux mécanismes antagonistes se produisent alors : la croissance du film anodique d'une part et sa dissolution d'autre part (Eq II.10). Ce procédé est alors appelé anodisation poreuse (Fig II.3), permettant d'obtenir de la sorte un film anodique poreux.



Le film anodique est constitué de nombreuses formes oxydées et hydratées de l'aluminium, de formule générale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tel que $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou AlOOH [13,14,15,16].

De plus, il y a inclusion à l'intérieur du film anodique d'anions provenant du bain d'anodisation. Par exemple, il y a incorporation de sulfate (12-20%massique) lorsque l'acide sulfurique est utilisé ou de phosphate (1-8%massique) si l'acide phosphorique est utilisé [15].

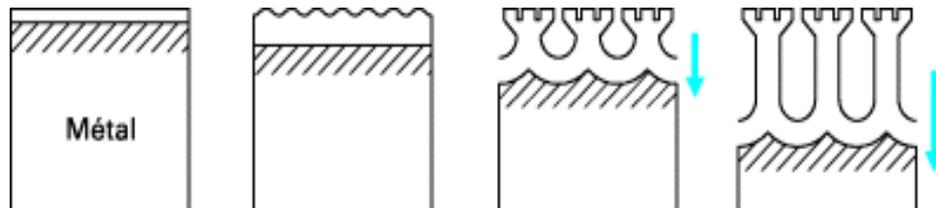


Fig II.3 Représentation schématique de l'anodisation poreuse [17]

Outre la composition, la microstructure finale du film anodique va également dépendre de divers paramètres opératoires.

II-1.3.2. Microstructures des films anodiques

En 1953, Keller *et al.* [18] ont proposé une microstructure idéale d'un film anodique poreux (Fig II.4) comprenant une couche barrière (ou compacte) et une couche poreuse. Cependant l'organisation des pores n'est que rarement parfaite. Elle dépend en fait expérimentalement de différents paramètres : l'alliage, le bain d'anodisation et les paramètres électriques.

En effet, la microstructure finale du film dépend notamment de l'alliage d'aluminium utilisé, comme il a été montré par Iglesias *et al.* [19].

Un substrat d'aluminium relativement pur (à l'exemple de ceux de la série 1xxx) mène à une structure proche de celle de Keller. On peut alors définir les caractéristiques du film anodique : l'épaisseur du film, le diamètre de pores, la densité de pores, la distance centre à centre et l'épaisseur de la paroi. En pratique, ces caractéristiques sont déterminées à partir des vues microscopiques MEB en vue surfacique et en coupe transversale et à l'aide d'une analyse d'images sur ImageJ [Annexe 1.II].

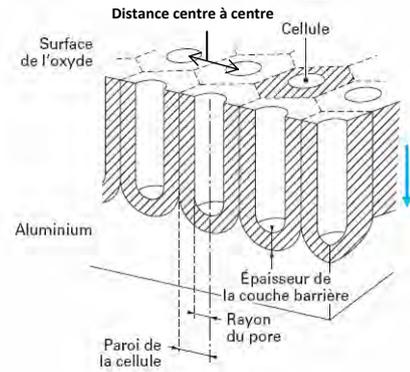


Fig II.4 Microstructure idéale de la couche [17]

II-1.3.3. Influence des différents électrolytes

Les caractéristiques microstructurales du film anodique dépendent de la nature de l'électrolyte utilisé pour l'anodisation, qui peut être soit acide soit alcalin. Dans le domaine de l'aéronautique et du spatial, ce sont les acides sulfurique, chromique et phosphorique qui sont les plus employés.

L'anodisation chromique permet d'obtenir des films de quelques micromètres (entre 2 et 7 μm) avec une densité de pores de $2,20 \cdot 10^{11}$ pores. cm^{-2} [17]. C'est le procédé le plus utilisé dans le domaine de l'aéronautique car les films anodiques résultants possèdent une très bonne tenue à la corrosion. Cette propriété est due à la présence de Cr(VI) qui s'avère être un très bon inhibiteur de corrosion. Cependant, les réglementations environnementales récentes telles que REACH (*Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals*) ou RoHS (*Restriction of the use of certain hazardous Substances*) proscrivent l'utilisation du chrome hexavalent [20], classé CMR et néfaste pour l'environnement. De nombreux procédés (mélange d'acides sulfurique et borique [21],...) ont été mis au point afin de remplacer l'anodisation chromique dont les performances restent cependant inégalées à ce jour en termes de résistance à la corrosion.

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est également beaucoup employé. Il permet d'obtenir des films de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur avec une densité de pores de l'ordre de $5,20.10^{11}$ pores. cm^{-2} [17].

Quant à l'acide phosphorique, il est utilisé uniquement comme sous couche d'accroche, notamment pour l'application de peintures en raison des grands diamètres de pores ainsi obtenus (de 30 à 400 nm) pour une densité de pores de l'ordre de $1,90.10^{11}$ pores. cm^{-2} [10,22,23].

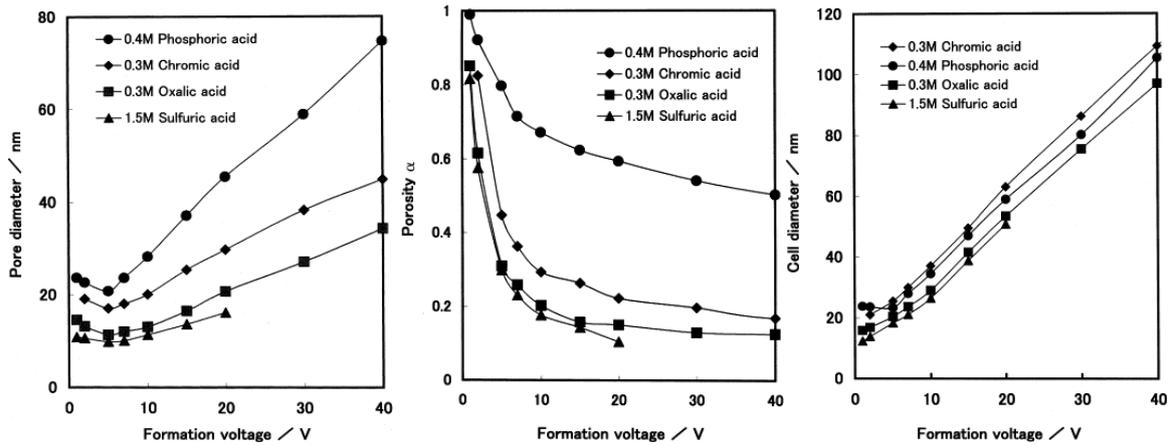


Fig II.5 Diamètre des pores, porosité et diamètre de cellule en fonction de l'électrolyte acide utilisé pour l'anodisation [24]

Ainsi que l'illustrent les graphiques montrant l'évolution du diamètre de pore, de la porosité et du diamètre des cellules (Fig II.5), l'anodisation en milieu phosphorique permet d'obtenir les plus grandes caractéristiques, en particulier en terme de diamètre de pores.

Dans notre étude, l'objectif étant d'incorporer des particules de PTFE (de l'ordre de 90 nm) à l'intérieur des pores, il convient donc d'élaborer un film anodique avec un diamètre de pores suffisamment grand afin de permettre l'incorporation des particules en dépit de l'interaction entre les charges des particules et les parois des pores. L'anodisation en milieu phosphorique est donc choisie, avec une éventuelle ouverture des pores supplémentaire.

II-1.3.4. Ouverture des pores

Après anodisation, le diamètre des pores peut être agrandi de façon précise, à l'exemple des travaux menés notamment pour l'élaboration de membranes. En 1990, Masuda [25] proposa d'augmenter le diamètre des pores en immergeant l'échantillon dans une solution

d'acide phosphorique à 5% massique thermostatée à 30°C. Par la suite, cette méthode a été reprise, le plus souvent en conservant les mêmes paramètres. Le Coz [26] utilisa lui une concentration en acide phosphorique de 16% massique. Cui *et al.* [27] a récemment montré l'évolution du diamètre de pores en fonction de la durée d'ouverture (Fig II.6) passant de 40 nm après 18 minutes à 100 nm après 30 minutes.

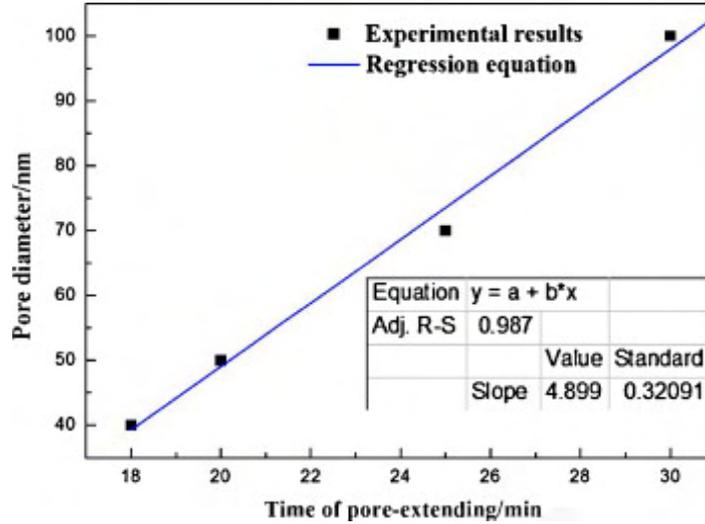


Fig II.6 Diamètre des pores en fonction de la durée d'ouverture
(H_3PO_4 5%mas. 18-30 min) [27]

Cependant, il est également possible d'ajuster le diamètre en milieu sulfurique. Mozalev *et al.* [28] employèrent ainsi une solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} portée à 50°C.

II-2. Elaboration du film anodique modèle

Dans cette étude, l'alliage d'aluminium 1050A, composé à 99,50% d'aluminium, est employé afin d'obtenir une porosité peu tortueuse. Sa composition exacte apparaît dans le Tableau II.3. Les échantillons sont des plaques de dimension (45mm * 37mm * 0,5mm) protégées en face arrière et sur les côtés par un masque polymère SOKOMASK.

Eléments	Al	Fe	Si	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti
Quantité (% masse)	Reste	0,42	0,11	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01

Tableau II.3 Composition de l'alliage d'aluminium 1050A

L'élaboration du film anodique a eu lieu suivant le schéma repris dans la Fig II.7. Ensuite, l'influence des paramètres d'anodisation a été étudiée afin d'élaborer le film anodique modèle.

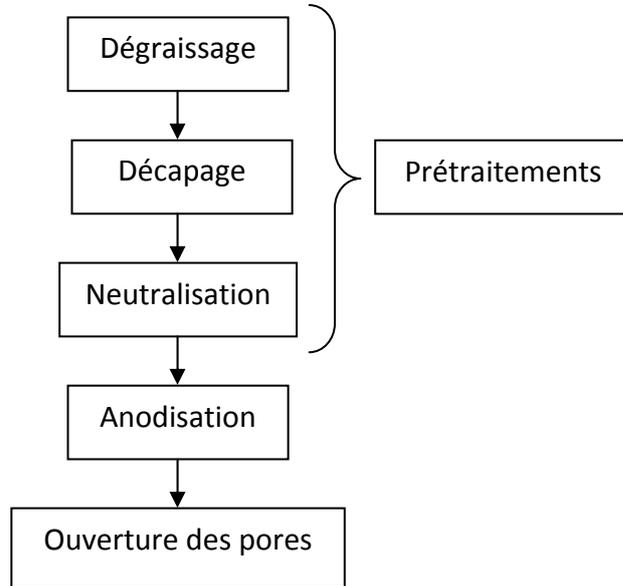


Fig II.7 Schéma des étapes de l'élaboration du film anodique

II-2.1. Les prétraitements

Le prétraitement a été fait dans les conditions opératoires définies par la spécification de l'European Spatial Agency (ESA) ECSS-Q-70-03A [29]. Les échantillons d'aluminium sont d'abord dégraissés à l'éthanol puis décapés dans un mélange de carbonate de sodium (Na_2CO_3 à 6,2 g/L), de phosphate de sodium (Na_3PO_4 à 12,5 g/L) et d'eau distillée, à 93°C durant 5 min. Ce bain de décapage est alcalin, son pH étant de 11. Une neutralisation est effectuée pendant 3 minutes à température ambiante dans un bain aqueux d'acide nitrique (HNO_3) concentré à 50% volumique. Un rinçage à l'eau distillée est effectué entre chaque étape. La microstructure et la rugosité de la surface ont été analysées au fur et à mesure du prétraitement.

La Fig II.8 montre les vues MEB (*Annexe 1-II*) de la surface du substrat d'aluminium après trois étapes de prétraitement.

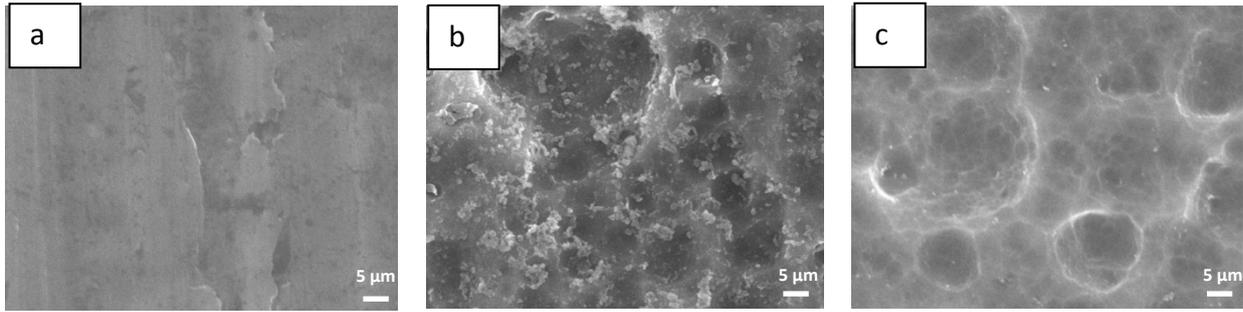


Fig II.8 Vues MEB de la surface du substrat d'aluminium après (a) le dégraissage, (b) le décapage et (c) la neutralisation

Après dégraissage (Fig II.8a), la surface est lisse. Après le décapage alcalin, la surface des échantillons apparaît visuellement légèrement noircie. Au niveau microscopique, des micro-précipités apparaissent sur l'ensemble du substrat (Fig II.8b). La surface est endommagée, exhibant des aspérités profondes de quelques microns. L'étape de neutralisation permet de dissoudre les hydroxydes mais la surface reste toujours aussi dégradée (Fig II.8c). Les mêmes observations ont déjà été rapportées par Minzari [30].

La rugosité moyenne (R_a) et la hauteur de profil (Peak-to-Valley (PV)) des surfaces après chaque étape du prétraitement ont été mesurées par interférométrie à lumière blanche (*Annexes 1-V*). Les deux paramètres augmentent au fur et à mesure des prétraitements (Tableau II.4), la rugosité moyenne étant de $0,6 \mu\text{m}$ à la fin du prétraitement. Après la neutralisation, la hauteur de profil est assez importante (de l'ordre de $10 \mu\text{m}$) due à l'agressivité des étapes de prétraitements. Des polissages mécanique et/ou électrochimique pourraient être ensuite réalisés sur le substrat d'aluminium afin de diminuer cette rugosité, à l'instar de l'élaboration de films anodiques hautement ordonnés [7] où la rugosité doit être la plus faible possible. La finalité de cette étude étant l'application de ces travaux sur des alliages d'aluminium avec une rugosité plus importante après prétraitement ($R_a = 1,5$ pour du AA 7175) [3], le substrat d'aluminium 1050 ne subit pas d'étape de polissage. De plus, la rugosité pourrait permettre un meilleur accrochage mécanique des particules de PTFE situées en surface du film anodique [31], en particulier après un éventuel traitement thermique.

	Avant décapage	Après décapage	Après neutralisation
R _a	0,3 µm	0,6 µm	0,6 µm
PV	3 µm	8 µm	10 µm

Tableau II.4 Rugosité moyenne et hauteur de profil de la surface à chaque étape du prétraitement.

II-2.2. Anodisation et post-traitement d'ouverture

Les plaques ayant été prétraitées sont ensuite anodisées dans un bain d'acide phosphorique (0,4 M), une plaque de plomb faisant office de cathode. Il existe deux régimes électriques possibles pour mener l'anodisation, soit en imposant la tension (mode potentiostatique), soit en imposant le courant (mode galvanostatique). Ce dernier, préconisé dans la spécification ECSS-Q-70-03A [29], permet un meilleur contrôle de l'épaisseur induisant ainsi une meilleure reproductibilité des échantillons lorsque la surface des échantillons est connue. La densité de courant imposée est comprise entre 1,0 et 1,5 A/dm² pour une durée donnée (entre 30 et 45 min). Afin d'assurer la répétabilité des échantillons, la température du bain a été maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté entre 15 et 35°C. Un barreau aimanté agite le bain afin d'homogénéiser la température. Les plaques sont finalement rincées à l'eau distillée dès la fin du traitement.

Le diamètre des pores a été ensuite agrandi par immersion des plaques d'aluminium anodisé dans un bain d'acide phosphorique à 5%v durant un temps variant jusqu'à 50 min. La température du bain est maintenue à 30°C sans agitation. Les échantillons sont ensuite rincés abondamment.

La répétabilité du procédé et des films anodiques obtenus a été évaluée, en particulier au travers du suivi des paramètres électriques.

Durant l'anodisation en mode galvanostatique, la tension est mesurée au cours du temps pour cinq anodisations (Fig II.9). Les courbes de transitoires se superposent pour tous les échantillons montrant ainsi la répétabilité du procédé d'anodisation.

Les courbes présentent trois parties distinctes [26] :

- La pente initiale du transitoire en tension
- La tension en régime stationnaire
- Les coordonnées du maximum

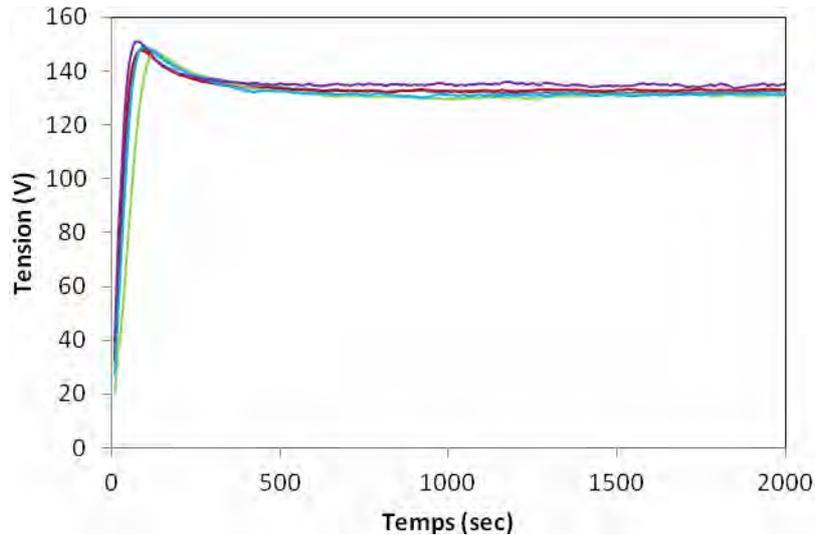


Fig II.9 Transitoire typique obtenu en mode galvanostatique
($J = 1,4A/dm^2$; $T = 20^{\circ}C$; $t = 34$ min)

Le Coz *et al.* [26] ont montré, à l'aide de clichés MEB-FEG, la microstructure du film durant les différentes parties du transitoire. Pendant la pente initiale du transitoire, une couche d'oxyde se forme sans porosité. Celle-ci commence à émerger à partir du temps correspondant au maximum de tension. La tension décroît ensuite et se stabilise lorsque les deux phénomènes s'équilibrent, menant à un régime stationnaire de croissance de la couche poreuse. Il est à noter que la tension en régime stationnaire (en fin d'anodisation) est égale à 133V. Considérant que la concentration de l'électrolyte d'anodisation est importante (H_3PO_4 0,4M), la résistance de l'électrolyte paraît négligeable en comparaison avec la résistance du film anodique poreux. Cette dernière peut être assimilée dans ce cas à la résistance de la couche compacte, dont la valeur est alors de 570 Ω .

La microstructure des films anodiques est contrôlée par les paramètres exerçant une influence soit sur la croissance du film soit sur sa dissolution. Dans un premier temps, l'étude

montrera quels paramètres contrôlent la croissance du film (densité de courant, durée) et dans un second temps ceux qui agissent sur la dissolution de l'oxyde (température d'anodisation, ouverture des pores).

▪ Croissance électrochimique du film

En 1834, Michael Faraday a établi la relation (Eq II.11) entre la quantité d'espèces chimiques réduites ou oxydées à l'électrode et la quantité de charge électrique (ou d'électrons) passée durant une électrolyse.

$$m = \frac{Mit}{nF} \quad \text{Eq II.11}$$

où m = masse de produit oxydé à l'électrode (g)

M = masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

n = nombre d'électrons par mole de produit formé

F = Constante de Faraday = 96 485 C/mol

Cette relation est usuellement utilisée pour estimer l'épaisseur du film anodique. Cependant, ce calcul sous entend plusieurs hypothèses :

- Le rendement de l'oxydation de l'aluminium métal (Eq II.4) est égal à 100%, c'est-à-dire la formation de dioxygène est négligeable dans ces conditions opératoires
- La formation du film anodique à partir des ions Al^{3+} est totale, c'est-à-dire le rendement de formation du film anodique (Eq II 5-9) est de 100%,
- Il n'y a pas de dissolution chimique du film,
- Le film anodique comporte un oxyde d'aluminium non hydraté et sans anions provenant du bain.

La Fig II.10 montre l'évolution de l'épaisseur du film anodique en fonction de la densité de courant dans une gamme comprise entre 1,2 et 1,5 A/dm² (pour t=45 min et T=20°C). L'épaisseur du film varie linéairement en fonction de la densité du courant ce qui est en accord avec la loi de Faraday. Néanmoins, la courbe ne passe pas par l'origine car la loi de Faraday (Eq II.11) ne prend pas en compte la dissolution du film, prépondérante pour les densités de courant les plus faibles.

L'épaisseur théorique calculée à l'aide de la loi de Faraday est aussi reportée afin de déterminer le rendement faradique. Nous obtenons alors un rendement faradique de 75%, en accord avec les résultats obtenus par Garcia-Vergara [32].

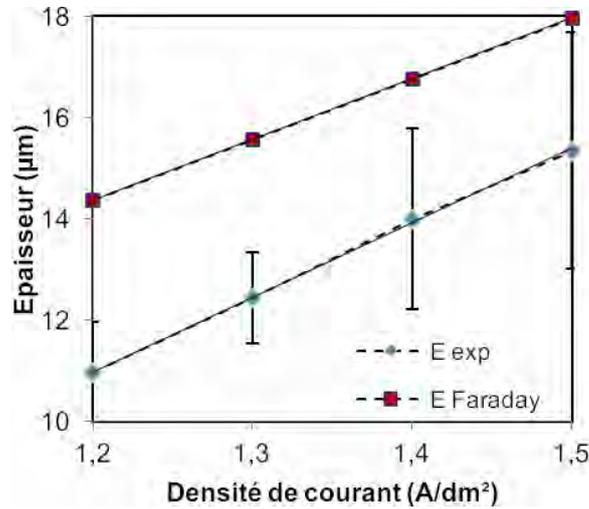


Fig II.10 Epaisseur du film anodique en fonction de la densité de courant
($t= 45\text{min}$; $T= 20^\circ\text{C}$)

La Fig II.11 montre à présent l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation dans une gamme comprise entre 30 et 45 min.

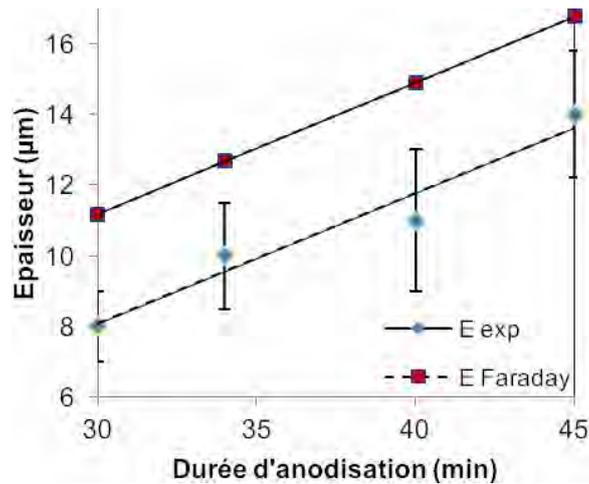
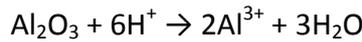


Fig II.11 Epaisseur du film anodique en fonction de la durée d'anodisation
($T= 20^\circ\text{C}$, $J=1,4\text{ A/dm}^2$)

L'épaisseur varie également de façon linéaire toujours conformément à la loi de Faraday. Encore une fois, il est possible de remarquer que le rendement de l'anodisation est d'environ 70% et que la courbe ne passe pas par l'origine car, pour de faibles densités de courant, la dissolution du film est prépondérante.

▪ Dissolution chimique du film

L'électrolyte acide contribue à la création de la porosité des films anodiques. Cette dissolution de l'oxyde est notamment influencée par l'agitation et la température du bain. L'effet de la température du bain sur le diamètre des pores dans une gamme de température allant de 15 à 35°C est présenté dans la Fig II.12. Celui-ci augmente linéairement en fonction de la température en accord avec la cinétique de la réaction de dissolution du film (Eq II.12) [33].



Eq II.12

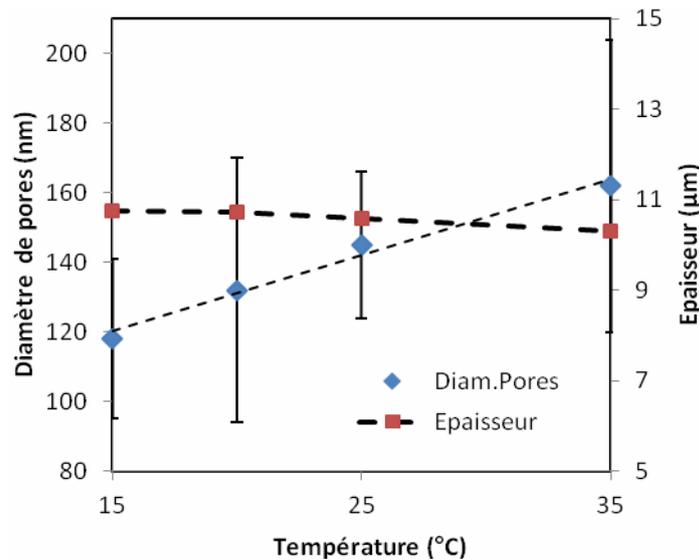


Fig II.12 Diamètre des pores et épaisseur du film en fonction de la température du bain (t= 45min; J=1,4 A/dm²)

Récemment, Goueffon *et al.* [34] ont montré que la porosité dépend également de la concentration de l'électrolyte et ont remarqué une diminution de l'épaisseur du film lorsque la température de l'électrolyte est supérieure à 25°C à cause de l'interconnexion des pores. Dans notre étude, concernant uniquement l'influence de la température du bain, ce phénomène n'a pas été observé dans cette gamme de température, probablement à cause

de la différence de la distance centre à centre qui est plus grande en milieu phosphorique (jusqu'à 500 nm au lieu de 60 nm en milieu sulfurique [35]) et de l'épaisseur de paroi qui est de 30 nm, plus importante qu'en sulfurique.

▪ Ouverture des pores

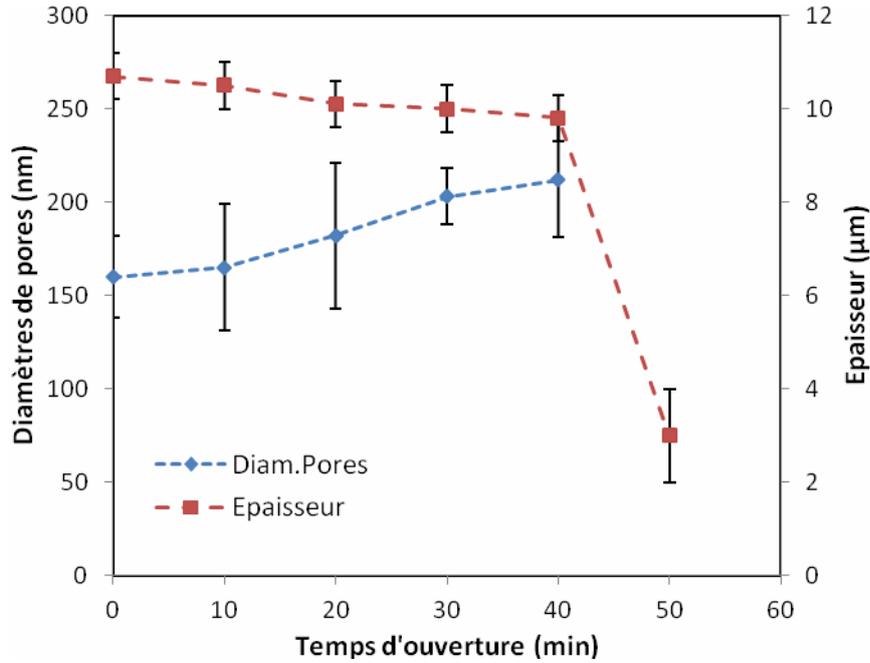


Fig II.13 Diamètre des pores et épaisseur du film ($J = 1,4 \text{ A/dm}^2$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 34 \text{ min}$,) en fonction du temps d'immersion ($T=30^\circ\text{C}$; $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5\%\text{vol}$)

La Fig II.13 montre l'évolution de l'épaisseur du film et le diamètre moyen des pores durant l'immersion du film anodique dans la solution d'ouverture, composée d'acide phosphorique (5%vol).

L'épaisseur diminue légèrement pendant 40 min puis s'effondre subitement au bout de 50 min. Le diamètre des pores augmente progressivement en passant d'environ 160 nm (après anodisation) à 200 nm après 30 minutes. Cela correspond à une vitesse d'élargissement des pores de 80 nm/heure comparé aux 110 nm/h dans les travaux de Choi *et al.* [36] avec de l'acide phosphorique (10%massique ; 30°C). Au delà de 40 minutes, il est impossible de mesurer la taille des pores à cause de l'interconnexion de ceux-ci, ce qui explique également l'effondrement de l'épaisseur.

▪ Le film anodique modèle

Suite à cette étude, nous avons finalement retenu les paramètres opératoires suivants : $J = 1,4 \text{ A/dm}^2$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 34 \text{ min}$ puis un post-traitement d'ouverture de 30 min dans une solution d'acide phosphorique (5%vol ; 30°C). Le film anodique modèle qui en résulte possède une épaisseur de $10,0 \pm 0,5 \text{ }\mu\text{m}$. Le film est régulier en épaisseur mais suit globalement le profil de l'aluminium (Fig II.14b).

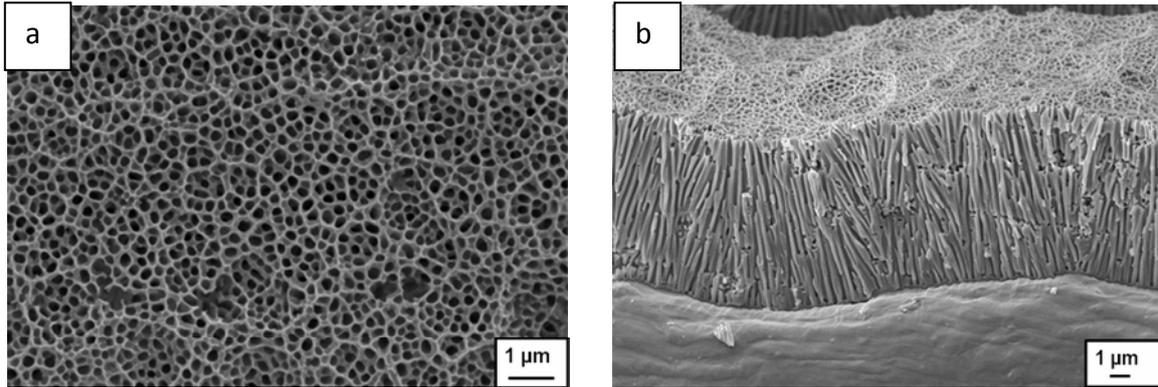


Fig II.14 Vues MEB FEG de (a) la surface et (b) transversale du film anodique

($J = 1,4 \text{ A/dm}^2$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 34 \text{ min}$, Ouverture : 30 min)

De plus, les pores possèdent un diamètre moyen de $200 \pm 15 \text{ nm}$. La densité de pores est quant à elle de $5,4 \pm 1,5 \text{ pores.}\mu\text{m}^{-2}$, comparable aux résultats obtenus par Le Coz (entre 1,2 et $7,5 \text{ pores.}\mu\text{m}^{-2}$ [26]). De plus, la porosité du film déduite expérimentalement (à partir des valeurs empiriques de la densité et du diamètre moyen des pores) est de $17,0 \pm 2,5\%$, valeur équivalente à la porosité mesurée par le logiciel ImageJ (16,8%) (Annexe 1-II).

▪ Composition chimique et cristallinité du film anodique

La composition du film anodique après ouverture des pores a été analysée par EDX (Annexe 1-II). Les pics de l'aluminium ($K_{Al}=1,5\text{keV}$) et de l'oxygène ($K_{O}=0,5\text{keV}$) sont prépondérants confirmant la formation d'oxydes et oxy-hydroxydes d'aluminium (Fig II.15). Le pic du phosphore ($K_{P}=2,1\text{keV}$) n'est pas visible sur le spectre à cause du pic de l'or ($M(V)_{Au} = 2,2\text{keV}$) qui le recouvre, l'or provenant de la métallisation de l'échantillon. La présence de carbone peut résulter de son incorporation à partir du bain d'anodisation mais est plus probablement due à la préparation de l'échantillon.

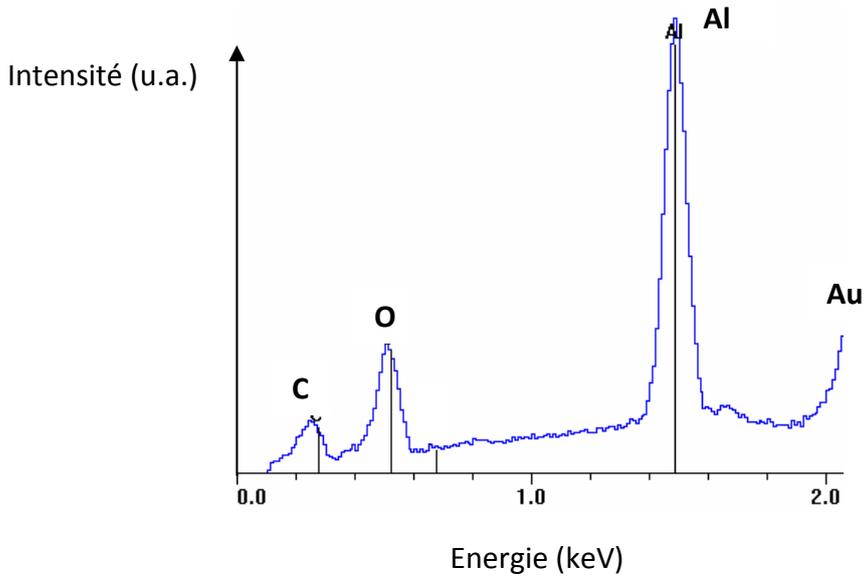


Fig II.15 Spectre EDX effectué sur le film anodique
(5 keV, Z = 10 mm)

La cristallinité du film anodique a également été analysée. Le spectre Raman (Fig II.16) ne montre aucun pic ce qui démontre que le film anodique est amorphe. Ce résultat est confirmé par les nombreuses études menées sur les films anodiques par diffraction des rayons X (DRX) [37,38,39]. Cette courbe servira de référence pour les tests sur films anodiques fonctionnalisés avec du PTFE et mettra en évidence le PTFE qui est un polymère semi-cristallin (Voir *Chapitre I*).

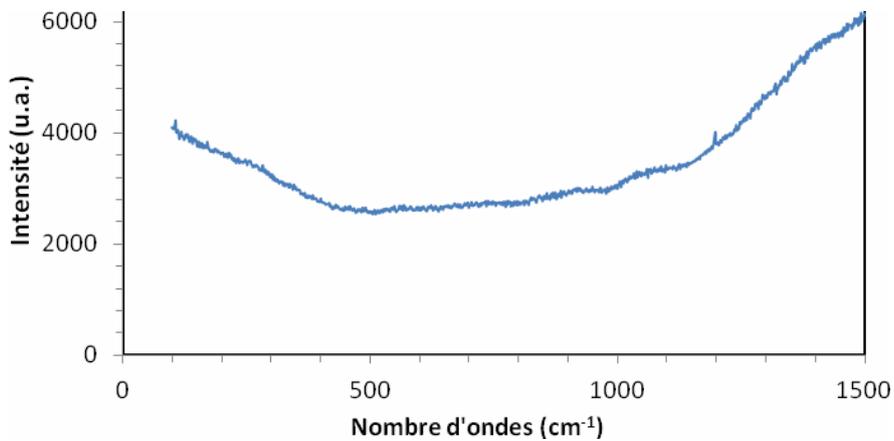


Fig II.16 Spectre Raman effectué sur le film anodique
(Laser vert: 532 nm)

II-3. Conclusion du Chapitre II

Le but de ce deuxième chapitre était d'élaborer un film anodique poreux modèle d'une épaisseur de 10 μm , valeur usuelle dans le domaine de l'aéronautique et du spatial, avec un diamètre de pores assez grand pour y incorporer des particules.

Le substrat d'aluminium retenu est l'alliage 1050 tandis que les prétraitements (dégraissage, décapage et neutralisation) correspondent à la spécification de l'*European Space Agency*. A l'issue des prétraitements, malgré une rugosité moyenne de 0,6 μm , il a été choisi de ne pas réaliser de polissages de la surface avant anodisation.

A partir de l'analyse bibliographique, une anodisation en milieu d'acide suivi d'un post traitement d'ouverture des pores ont été mis en œuvre afin d'obtenir des diamètres de pores les plus grands possibles en évitant leurs interconnexions. Au final, les différentes caractérisations ont montré qu'un film anodique modèle de $10,0 \pm 0,5$ microns d'épaisseur avec un diamètre moyen de pores de 200 ± 15 nm a été élaboré de façon répétable. Notre étude a montré en outre que, dans ce cas, la couche compacte présente une épaisseur de 160 nm, ce qui correspond à une résistance d'environ 570 Ω .

Des caractérisations supplémentaires, notamment par spectroscopie Raman, ont confirmé que le film anodique est amorphe et serviront par la suite de référence afin :

- de mettre en évidence l'incorporation du PTFE après fonctionnalisation.
- de caractériser finement les échantillons à l'issue des tests tribologiques.

II-4. Références du chapitre II

- [1] Norme NF EN 573-3 - *Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - Partie 3: composition chimique et forme des produit* (Juillet 2009).
- [2] S. Wernick, R. Pinner, P. G Sheasby - *Surface treatment and finishing of aluminum and its alloys* - Volumes 1 and 2, ASM International/Finishing Publications, Ltd., Metals Park, OH; USA - Teddington, England (1987)
- [3] Y. Goueffon - *Étude et simulation des mécanismes de dégradation de revêtements anodiques noirs sur alliage d'aluminium pour applications en environnement spatial* – Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III - 2009.
- [4] M. Pourbaix - *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* - National Association of Corrosion Engineers - Texas, USA, 1974.
- [5] M. Wéry - *Décapage chimique des surfaces métalliques* - Techniques de l'Ingénieur - M1456 (2001).
- [6] L. Fernández-Romero, J.M. Montero-Moreno, E. Pellicer, F. Peiro, A. Cornet, J.R. Morante, M. Sarret, C. Müller – *Assessment of the thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures* – Meter. Chem. Physics. – 111 (2008) 542-547
- [7] C.U. Yu, C.C. Hu, A. Bai, Y.F Yang – *Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design* – Surf. Coat. Technol. – 201 (2007) 7259-7265
- [8] B. Fori, P-L. Taberna, L. Arurault, J-P. Bonino, C. Gazeau, P. Bares - *Electrophoretic impregnation of porous anodic aluminum oxide film by silica nanoparticles* – Colloids and Surf. A – 415 (2012) 187-194.
- [9] T. Aerts, Th. Dimogerontakis, I. de Graeve, J. Fransaer, H. Terryn – *Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film* – Surf. Coat. Technol. – 201 (2007) 7310-7317.

- [10] G. Zamora, L. Arurault, P. Winterton, R. Bes – *Impact of the type of anodic film formed and deposition time on the characteristics of porous anodic aluminum oxide films containing Ni metal* – Chem. Pap. – 65 (2011) 460-468
- [11] S. Chen, C. Kang, J. Wang, C. Liu, K. Sun - *Synthesis of anodizing composite films containing superfine Al₂O₃ and PTFE particles on Al alloys* - Appl. Surf. Sci. - 256 (2010) 6518-6525.
- [12] P. Thomas – *Elaboration électrochimique, caractérisation et domaines d’application de films d’oxyde d’aluminium nano-poreux organisés* – Thèse de doctorat de l’Ecole National Supérieur des Mines (Saint Etienne) - 2008
- [13] A.K. Sharma, H. Bhojaraj - *Thermoanalytical studies of anodic oxide coatings on aluminum* - Plat. Surf. Finish. 76 (1989) 59-61
- [14] G.E. Thompson - *Porous anodic alumina : fabrication, characterization and applications* – Thin Solid Films – 297 (1997) 192-201
- [15] C.A. Melendres, S. Van Gils, H. Terry - *Toward a quantitative description of the anodic oxide films on aluminum* - Electrochem. Commun. - 3 (2001) 737-741.
- [16] P. Bocchetta, C. Sunseri, G. Chiavarotti, F. Di Quarto - *Microporous alumina membranes electrochemically grown* - Electrochimica Acta - 48 (2003) 3175–3183.
- [17] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson - *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum* - J. Electrochem. Soc - 100 (1953) 411.
- [18] J.S. Safrany - *Anodisation de l’aluminium et de ses alliages* - Techniques de l'Ingénieur M1630 - 2001.
- [19] L. Iglesias-Rubianes, S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Ferguson, M. Beneke - *Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu alloys* - Electrochimica Acta - 52 (2007) 7148-7157.
- [20] E. Harscoet, D. Froelich - *Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA)* - J.Clean.Prod. - 16 (2008) 1294-1305.

- [21] J.P. Dasquet, D. Caillard, E. Conforto, J.P. Bonino, R. Bes - *Investigation of the anodic oxide layer on 1050 and 2024T3 aluminum alloys by electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy* - Thin Solid Films - 371 (2000) 183 - 190.
- [22] J.P. O'Sullivan, G.C. Wood - *The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminum* - Proc. Roy. Soc. Lond. - 317 (1970) 511.
- [23] G.D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs, J.P. Celis - *Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid* - J. Electrochem. Soc. - 149 (2002) 97-103.
- [24] S. Ono, N. Masuko - Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum – Surf. Coat. Technol. – 169-170 (2003) 139-142
- [25] H. Masuda, H. Tanaka, et N. Baba - *Preparation of porous material by replacing microstructure of anodic alumina film with metal* - Chem. Lett.- 4 (1990) 621-622.
- [26] F. Le Coz - *Elaboration et caractérisations de films anodiques hautement ordonnés, obtenus à partir de substrats d'aluminium* - Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III - 2007.
- [27] J. Cui, Y. Wu, Y. Wang, H. Zheng, G. Xu, X. Zhang – *A facile and efficient approach for pore opening detection of anodic aluminum oxide membranes* – Appl. Surf. Sci. – 258 (2012) 5304-5311.
- [28] A. Mozalev, S. Magaino, H. Imai - *The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batterie* - Electrochimica Acta - 46 (2001) 2825-2834.
- [29] ECSS-Q-70-03A – Norme ESA - *Black-anodizing of metals with inorganic dyes* - 2006 <http://www.ecss.nl/>
- [30] D. Minzari, P. Møller, P. Kingshott, L. Højslet Christensen, R. Ambat - *Surface oxide formation during corona discharge treatment of AA 1050 aluminium surfaces* - Corros. Sci. - 50 (2008) 1321-1330.

- [31] M. Gregoire, P. Hartmann (TEFAL) - *Perfectionnement aux traitements de surfaces des métaux* – Brevet FR 1 236 019(1959)
- [32] S.J. Garcia-Vergara, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson - *Tracer studies relating to alloying element behaviour in porous anodic alumina formed in phosphoric acid* - *Electrochimica Acta* - 55 (2010) 3175-3184.
- [33] M. D Franke, W. R Ernst, A. S Myerson - *Kinetics of dissolution of alumina in acidic solution* - *AIChE Journal* 33 (1987) 267-273.
- [34] Y. Goueffon, L Arurault, S Fontorbes, C Mabru, C. Tonon, P. Guigue - *Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminum alloy for space applications* - *Mater. Chem. Phys.* - 120 (2010) 636-642.
- [35] M. Macé - *Membranes d'alumine nano-poreuses pour l'élaboration de nanostructures* - Thèse de doctorat de l'Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II - 2010.
- [36] J. Choi, Y. Luo, R.B. Wehrspohn, R. Hillebrand, J.Schilling, U. Gösele - *Perfect two-dimensional porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers* – *J. Appl. Phys.* – 94 (2003) 4757-4762.
- [37] N.M. Yakovleva, L. Anicai, A.N. Yakovlev, L. Dima, E.Ya. Khanina, M. Buda, E.A. Chupakhina - *Structural study of anodic films formed on aluminum in nitric acid electrolyte* - *Thin Solid Films* - 416 (2002) 16-23.
- [38] N.M. Yakovleva, A.N. Yakovlev, E.A. Chupakhina - *Structural analysis of alumina films produced by two-step electrochemical oxidation* - *Thin Solid Films* - 366 (2000) 37–42.
- [39] A. Kirchner, K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, T. Kemmitt, M.E. Bowden - *Structural characterisation of heat-treated anodic alumina membranes prepared using a simplified fabrication process* - *J. Membr. Sci.* - 287 (2007) 264–270.
- [40] G. Patermarakis, K. Moussoutzanis – *Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminum* – *Electrochem. Acta* – 40 (1995) 699-708

Chapitre III : Dépôts de PTFE par
sédimentation

Après avoir préparé le film anodique modèle, le but est à présent de le fonctionnaliser en déposant des nanoparticules de PTFE. Pour cela, deux solutions colloïdales commerciales constituées de nanoparticules de PTFE dispersées dans l'eau seront utilisées, afin d'élaborer deux types de composite en vue d'application anti-usure. Le premier composite sera un film anodique avec du PTFE uniquement en surface élaborés à partir d'une solution contenant les particules les plus grandes. Le second sera un film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores élaborés à partir d'une solution contenant les particules plus petites. La contribution réelle du PTFE incorporé pourra ainsi être évaluée lors des futurs tests tribologiques (Chapitre V).

Dans un premier temps, une étude bibliographique sur la formation de solutions colloïdales sera établie puis les deux solutions colloïdales de PTFE seront étudiées expérimentalement. Les premières approches pour la fonctionnalisation seront orientées sur le dépôt de particules par sédimentation, naturelle ou améliorée (par évaporation du solvant). L'incorporation des particules sera finalement caractérisée et quantifiée.

III-1. Les solutions colloïdales : étude bibliographique

III-1.1. Définition

De façon générale, un colloïde est un système constitué de deux phases minimum, une phase continue (gaz, liquide ou solide) et d'une phase dispersée, ou discontinue, (gaz, liquide ou solide) les deux phases étant non miscibles entre elles.

En particulier, une solution colloïdale, appelée aussi suspension colloïdale ou sol, est constituée de particules solides (phase discontinue) dispersée dans un solvant liquide (phase continue). Dans un tel système stable, l'agitation thermique prédomine sur la gravitation.

Les particules solides constituant la phase discontinue sont des entités de très petite taille (de quelques nanomètres à quelques micromètres) dont la dispersion doit rester stable dans le temps. Un exemple de ce phénomène est la solution de nanoparticules d'or préparée par Faraday en 1857 [1].



Fig III.1 Solution colloïdale de Faraday

Dans la bibliographie, les dispersions de PTFE utilisées sont essentiellement des dispersions commerciales aqueuses avec des tailles moyennes de particules allant de 220 à 500 nm [2, 3].

III-1.2. Stabilité des dispersions

III-1.2.1. Charge de surface

Lorsqu'une particule est plongée dans un milieu liquide, celle-ci peut développer une charge électrique de surface, à l'interface entre la particule et la solution. C'est cette charge électrique qui entraîne la répulsion ou l'attraction des particules entre elles dans une solution colloïdale.

La charge de surface peut résulter de différents phénomènes :

La dissolution d'ions en surface des structures cristallines [4] : certains cristaux peuvent se dissoudre, les composants du cristal se retrouvant donc ensuite en solution. Si tous les éléments du cristal se dissolvent à la même vitesse, aucun changement de charge de surface n'intervient. Cependant, dans certains cas, la dissolution est sélective et crée une différence de charge sur la surface, à l'exemple d'AgI, pour lequel l'ion Ag^+ se retrouve plus facilement en solution que l'ion I^- .

L'adsorption spécifique d'ions [5] : la création ou le changement de charge de surface peut également se faire par adsorption de tensioactifs anioniques ou cationiques. De cette façon, la surface peut donc être chargée positivement ou négativement.

L'ionisation de groupe de surface [6] : les groupements acido-basique en surface (-COOH ou -OH) peuvent se dissocier et donner lieu à une charge de surface positive ou négative suivant le pH de la solution. Il est alors possible d'ajuster la charge de surface en modifiant ce paramètre.

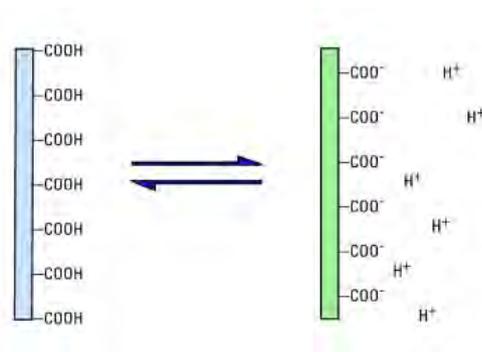


Fig III.2 Schéma d'ionisation de groupe acide [6]

Dans le cas particulier du PTFE, Dixit *et al.* [7] ont montré que les groupements carboxyliques en terminaison des chaînes polymériques permettent une ionisation de ce groupement obtenant ainsi une charge de surface négative à des pH basiques. Les dispersions de DuPont à notre disposition contiennent ainsi en particulier de l'ammoniac qui contribue à leur stabilité.

III-1.2.2. Modèle de la double couche

La présence de charges en surface de particules immergées dans une solution influence alors la distribution des ions dans son proche entourage. Les espèces chargées de signe opposé vont être attirées vers la surface et celles de même signe seront repoussées dans l'électrolyte. Cette zone d'interactions entre la surface de la particule et l'électrolyte peut être décrite sous forme d'un modèle de « double couche ».

Plusieurs modèles théoriques ont été développés tout d'abord par Helmholtz [8] puis par Gouy et Chapman [9,10] pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Le modèle le plus utilisé de nos jours est le modèle de Stern [11].

Ce modèle est en fait une combinaison des deux précédents. En effet, l'interface se décompose en deux parties : la couche dense (appelée couche de Stern), dans laquelle le potentiel décroît linéairement, et la couche diffuse contenant les contre-ions de la solution qui vont achever de compenser le surplus de charges électriques (Fig III.3). La sphère d'influence du colloïde peut être séparée en deux portions, mais cette fois selon des considérations hydrodynamiques. En effet, quand une particule chargée (colloïde) est en mouvement, seule une partie du liquide contenant les contre-ions s'accroche à elle, l'autre

partie est plus mobile. Le plan qui sépare ces deux types de comportements du liquide vis-à-vis de la particule est le plan de cisaillement (ou plan de glissement).

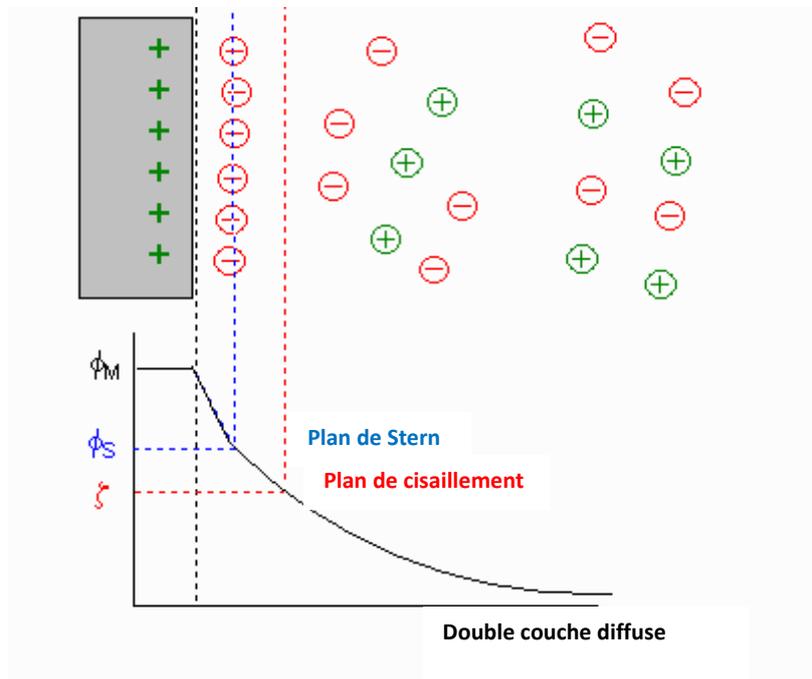


Fig III.3 Evolution du potentiel d'interaction suivant le modèle de Stern

III-1.2.3. Le potentiel zêta

Le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique (ζ ou Φ_z) est défini comme étant le potentiel au plan de cisaillement, séparant le cortège ionique et la partie mobile.

Le potentiel zêta est en général un bon indicateur de la stabilité des dispersions, puisqu'il correspond à la barrière de potentiel à franchir pour que deux particules s'agrègent.

En effet, plus la valeur du potentiel zêta est importante (en valeur absolue), plus les forces répulsives entre particules sont importantes conduisant ainsi à une bonne stabilité des dispersions. La solution est considérée stable dès lors que le potentiel zêta est supérieur à 30 mV en valeur absolue. A l'encontre, une valeur comprise entre -30 et 30 mV caractérise une solution instable [12].

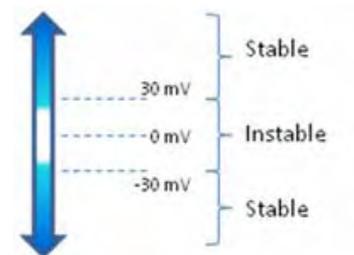


Fig III.4 Stabilité suivant le potentiel zêta

Cependant, la force gravitationnelle qui s'exerce sur les particules peut entraîner malgré tout une sédimentation [13]. En effet, lorsque la concentration en volume des particules en

suspension est inférieure à 0,5%, on considère que les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que chacune sédimente comme si elle était isolée dans le liquide [14]. Un solide en mouvement libre est soumis à trois forces :

- le poids : dépend de la masse volumique et du volume de la particule,
- la poussée d'Archimède : dépend de la masse volumique du fluide et du volume de la particule),
- les forces de frottements : dépend de la vitesse de sédimentation, de la surface de la projection et de la viscosité du fluide.

La vitesse de sédimentation d'une particule peut être calculée à l'aide de la loi de Stokes [12] :

$$V = \frac{2(\rho_s - \rho_f)gr^2}{9\eta} \quad \text{Eq III.1}$$

Avec ρ_s et ρ_f : Masses volumique du solide et du fluide respectivement (kg/m^3)

g : Constante de gravité (m.s^{-1})

r : Rayon de la particule (m)

η : Viscosité du fluide (Pa.s)

Cette formule ne prend pas en compte l'influence du mouvement brownien et des interactions électrostatiques sur les particules.

Il est possible de remarquer que, plus les particules sont grosses, plus la gravité s'exerce sur elle. Elles sédimenteront donc plus rapidement que les plus petites particules. Alors, si le potentiel zêta est important, ces particules ne coaguleront pas et pourront être redispersées par simple mélange. Dans le cas contraire, elles coaguleront si le potentiel zêta est faible.

A notre connaissance, aucune étude ne fait état de cette possible sédimentation des particules de PTFE en milieux aqueux.

Dans les années 40, Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek [15,16] proposèrent une théorie (théorie DLVO) décrivant la stabilité des solutions colloïdales. Cette théorie s'appuie sur un bilan des forces, attractives d'un côté et répulsives de l'autre, s'exerçant sur les particules.

▪ Les forces attractives

Les forces attractives principalement concernées sont les forces de Van der Waals, qui représentent les interactions entre particules. Les forces de Van Der Waals sont issues de trois types d'interactions :

- Interaction dipôle-dipôle (Keesom)
- Interaction dipôle-dipôle induit (Debye)
- Interaction dipôle instantané (London)

Les distances d'action des forces de Van Der Waals sont généralement comprises entre 0,2 et 10nm. Dans le cas de particules sphériques de même taille, Derjaguin et Bergström [17, 18] ont montré que ce potentiel attractif V_{VDW} peut être calculé à partir de l'équation de Hamaker [19].

▪ Les forces répulsives

Afin de contrer les forces de Van Der Waals et ainsi permettre de stabiliser une solution colloïdale, deux types de forces répulsives sont à l'œuvre : les forces électrostatiques et l'encombrement stérique (Fig III.5).

Les *forces électrostatiques* sont dues à l'existence des charges à la surface des particules. Si les particules se rapprochent, leurs couches diffuses rentrent en contact et une augmentation locale de la concentration en contre-ions est alors observée entraînant une répulsion électrostatique [20].

L'*encombrement stérique* ensuite est provoqué par les molécules adsorbées ou liées à la surface des particules. Les molécules organiques peuvent être soit neutres (stabilisation stérique) soit chargées (stabilisation électrostérique).

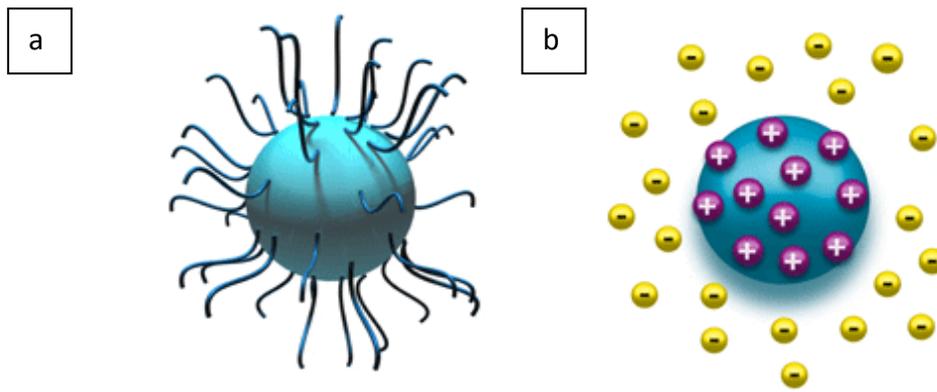


Fig III.5 Modèle de forces répulsives par (a) encombrement stérique et (b) les forces électrostatiques [21]

Dans le cas des dispersions colloïdales commerciales utilisées dans cette étude, les particules de PTFE sont dispersées à l'aide d'un surfactant non ionique (Type alkylpolyglycoether (*Annexes 2 et 3*)) permettant une stabilisation stérique. Cette stabilisation est renforcée par les charges de surfaces négatives qui augmentent avec l'augmentation du pH par ajout d'ammoniac.

- Potentiel d'interaction

En connaissant les valeurs des forces attractives et répulsives, il est possible de faire un bilan des forces qui s'exercent entre les deux particules. Le résultat est appelé potentiel d'interaction. Sur la Fig III.6, est reportée l'évolution du potentiel d'interaction suivant la distance entre deux particules.

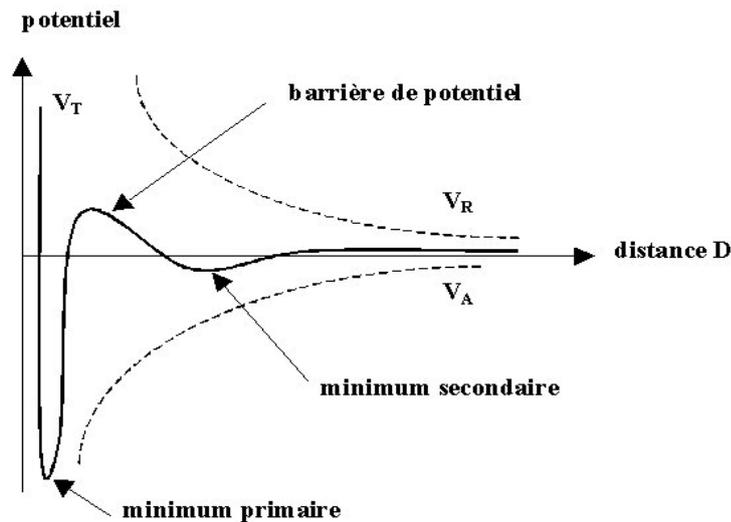


Fig III.6 Evolution du potentiel d'interaction suivant la distance interparticulaire

Dans un premier temps, il faut préciser que la partie positive (des ordonnées) correspond à la répulsion et la partie négative correspond à l'attraction. Les courbes en pointillés représentent les interactions électrostatiques et de Van der Waals. La courbe en continu représente le profil DLVO issu de l'addition de ces deux interactions.

Au niveau du minimum secondaire, ce sont les forces de Van der Waals qui sont dominantes. Il y a alors floculation, c'est-à-dire une coagulation réversible des particules.

Si la distance entre les particules diminue, un recouvrement de leurs couches diffuses se produit. Ainsi, il y a localement une très forte concentration de contre-ions, ce qui crée alors une répulsion électrostatique jusqu'à atteindre un maximum appelé barrière de potentiel [20]. Si cette barrière est importante, les particules ne s'agrègeront pas. Dans le cas contraire, l'énergie due au mouvement brownien va provoquer l'agrégation irréversible des particules (minimum primaire).

Dans le cas des deux solutions de PTFE utilisées, la distance interparticulaire est d'environ 17 nm pour les particules de 220 nm et 10 nm pour les particules de 90 nm (Annexe 5).

III-2. Analyse des dispersions

III-2.1. Granulométrie et potentiel zêta

Dans notre étude, la fonctionnalisation du film anodique modèle s'effectue à partir de deux types de dispersions aqueuses de PTFE, toutes deux fournies par DuPont de Nemours : PTFE

5070© et PTFE 3893©. Avant toute fonctionnalisation, une analyse de ces dispersions est réalisée, notamment concernant la distribution en taille et la cristallinité des particules.

La solution de PTFE 5070 a une concentration massique de 60% en PTFE et la taille des particules annoncée par le fournisseur est 90 nm. Celle de PTFE 3893 a également une concentration massique de 60% en PTFE, par contre la taille des particules indiquée par le fournisseur est de 220 nm (*Annexes 2 et 3 : Fiches matières*).

La taille des particules ainsi que le potentiel zêta des solutions ont été mesurés à l'aide d'un ZetaSizer (*Annexe 1-IV*). Les solutions étant trop troubles pour l'analyse, les dispersions ont été diluées 250 fois avec de l'eau distillée (soit une concentration massique de 0,24% en PTFE). La taille des particules et le potentiel zêta ont été mesurés 15 fois pour chaque solution.

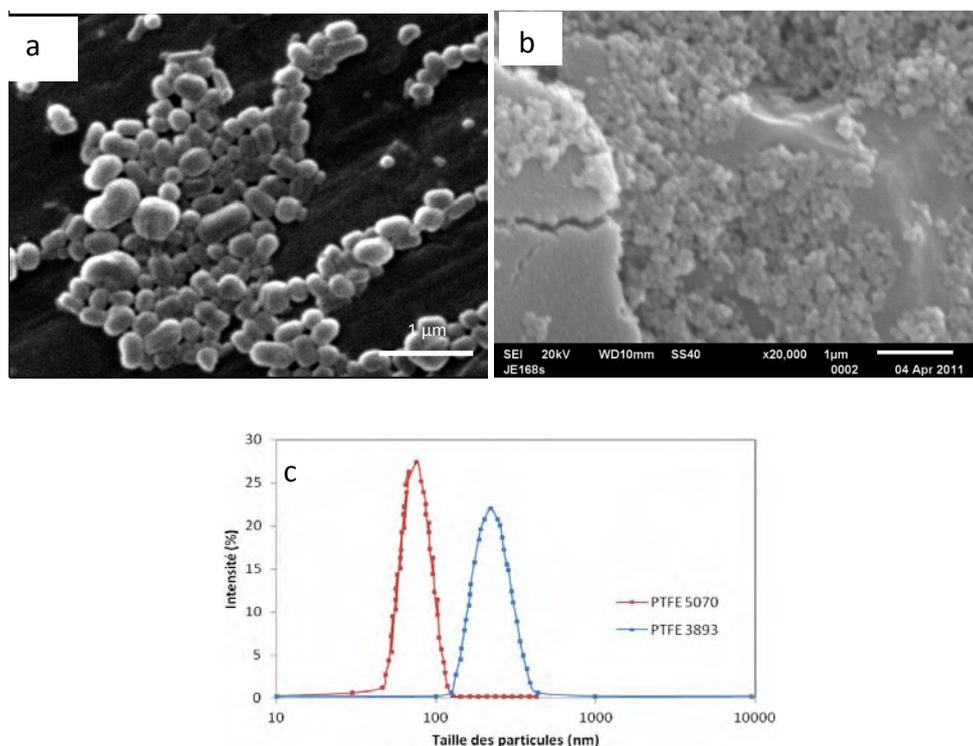


Fig III.7 Vues MEB des particules de PTFE après séchage complet de la dispersion de (a) PTFE 3893 (220 nm) et (b) PTFE 5070 (90nm) ; (c) Distribution en taille (mesurée par ZetaSizer) des particules dans les solutions PTFE 3893 (en bleu) et 5070 (en rouge)

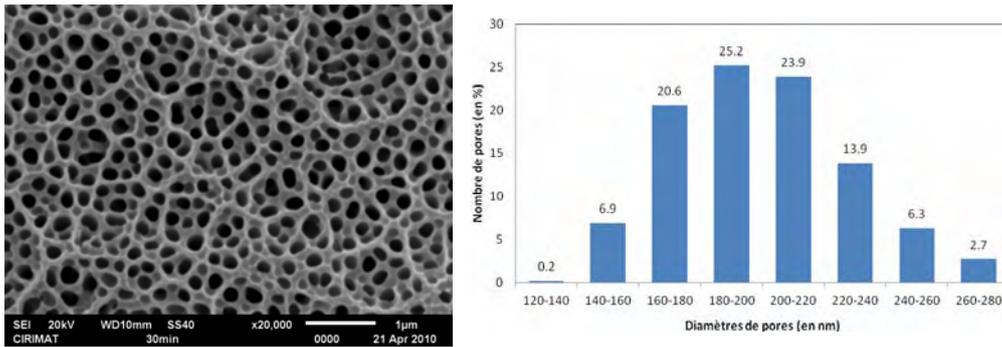


Fig III.8 Vue MEB surfacique du film anodique modèle (a) et distribution du diamètre de pores (b)

La taille moyenne des particules mesurée par ZetaSizer de la solution diluée (0,24%massique) de PTFE 3893 est de 220 ± 50 nm (écart type : 23%), conformément à la valeur indiquée par le fournisseur (Fig III.7). La vue MEB effectuée sur les particules après séchage de la dispersion de PTFE 3893 montre une distribution en taille similaire à celle mesurée par le ZetaSizer. Il est possible de remarquer que les particules ne sont pas toutes de forme sphériques, ce qui explique qu'à l'issue de la mesure par ZetaSizer il y ait une distribution de type gaussienne et non de type Dirac. Les particules ont donc une taille supérieure au diamètre moyen des pores du film anodique modèle qui est de 200 ± 15 nm (Fig III.8).

Pour la solution diluée de PTFE 5070, la taille moyenne des particules est également conforme à celle donnée par le fournisseur puisqu'étant de 90 ± 40 nm (écart type : 44%) et confirmé par la vue MEB effectuée sur les particules après séchage de la dispersion de PTFE 5070 (Fig III.7). Les particules de cette solution sont donc nettement plus petites que le diamètre moyen de pores du film anodique modèle. En conclusion, seules les particules de taille inférieure aux diamètres des pores vont pouvoir être incorporées à l'intérieur du film anodique, au contraire de celles de taille supérieures. Néanmoins, des dépôts surfaciques à l'aide de ces grandes particules seront élaborés afin de comparer l'influence du PTFE en surface et ainsi démontrer l'effet réel de l'incorporation des particules.

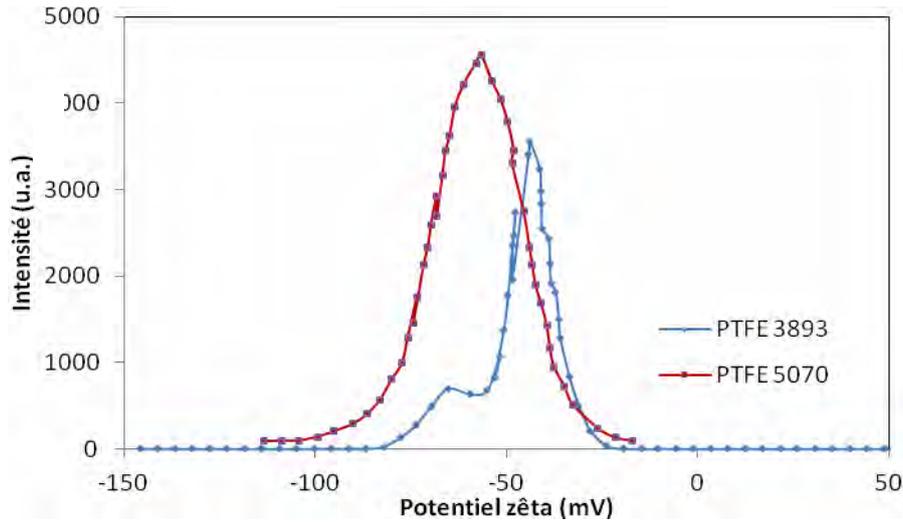


Fig III.9 Distribution en potentiel zêta des particules dans les solutions de PTFE 3893 (en bleue) et 5070 (en rouge)

Pour les deux dispersions de PTFE (0,24%*m*), le potentiel zêta à une valeur négative : -55mV pour les particules de 200 nm et -45 mV pour les particules de 90 nm (Fig III.9). Ce résultat peut être expliqué par la présence de groupe carboxylique résiduel en surface du PTFE lors de sa préparation [7].

De plus, les valeurs de potentiel zêta sont, en valeur absolue, assez importantes (supérieures à 30mV), ce qui constitue un bon indicateur de stabilité des dispersions [12]. Cependant, il est à noter qu'une décantation des particules de 220 nm de la solution PTFE3893 peut être observée après 5 jours dans une dispersion maintenue au repos. Cette observation a motivé le choix d'une première élaboration de dépôt par sédimentation naturelle des particules qui sera développée et expliquée par la suite (§ III-3).

III-2.2. Analyse structurale

Dans le chapitre I, on a vu que le PTFE est un polymère semi cristallin, c'est-à-dire qu'il possède des zones cristallines et des zones amorphes. Une analyse de la composition moléculaire et des vibrations des liaisons est donc effectuée sur les solutions de PTFE par spectroscopie Raman (*Annexe 1-III*) avec laser vert (Longueur d'onde : 532nm). Comme précédemment, pour l'analyse au ZetaSizer, les solutions sont diluées 250 fois avec de l'eau distillée.

Sur les spectres Raman effectués sur les deux dispersions de PTFE (Fig III.10), huit pics communs apparaissent ce qui indique que les particules de PTFE dans les deux solutions sont donc de même composition et même structure cristalline [23].

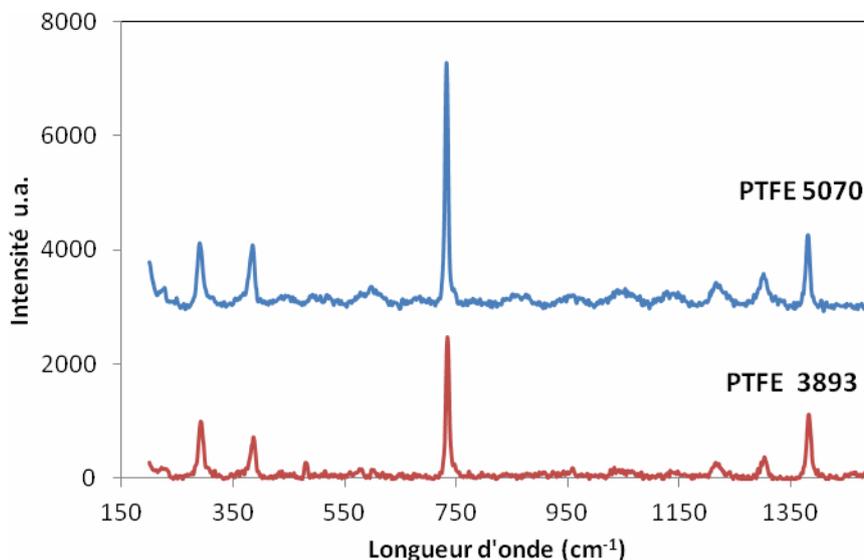


Fig III.10 Spectres Raman du PTFE dans la solution de PTFE 3893 et 5070.

Pic Raman	Attributions
290 <i>s</i>	CF ₂ agitation
387 <i>s</i>	CF ₂ torsion
598 <i>w</i>	CF ₃ déformation symétrique
578 <i>w</i>	CF ₃ déformation symétrique
733 <i>vvs</i>	CF ₂ élongation symétrique
1215 <i>w</i>	CC élongation
1301 <i>m,w</i>	CF ₂ élongation asymétrique
1382 <i>m</i>	CF élongation

Tableau III.1 Attributions de pics Raman du PTFE [25].

Le pic le plus important se situe à 733 cm⁻¹ (noté *vvs*, pour « very very strong ») et correspond à des élongations symétriques du groupe CF₂ [22,23]. Les autres principaux pics

se situent à 290, 387 et 1301 cm^{-1} et représentent d'autres modes de vibrations (déformation, agitation et torsion) de ce même groupe (Tableau III.1).

En 2000, les pics plus faibles (notés *w*, pour « weak ») à 598 et 578 cm^{-1} ont été attribués à des défauts dans la structure du polymère [24]. Mais en 2006, Mihaly *et al.* [25] les ont attribués à des déformations de groupe CF_3 .

Grâce à sa structure cristalline et à l'identification préalable des pics, le PTFE va pouvoir être identifié dans le composite après incorporation, le film anodique étant pour sa part amorphe (Voir Chapitre II).

Pour fonctionnaliser le film anodique à partir de ces deux dispersions, la sédimentation naturelle est tout d'abord utilisée au vu de la densité des particules ($2,16 \text{ g.cm}^{-3}$) et de la décantation observée après 5 jours.

III-3. Sédimentation naturelle

La sédimentation est réalisée juste après l'anodisation de l'échantillon ($J = 1,4 \text{ A/dm}^2$; $T = 20^\circ\text{C}$; $t = 34 \text{ min}$) et après ouverture des pores (30 min). Après ouverture, le film anodique est abondamment rincée à l'eau distillée afin de stopper la dissolution et de prévenir le relargage d'acide dans la solution d'imprégnation. La plaque est immergée, à plat au fond du bécher avec la partie anodisée vers le haut, durant 5 jours dans la dispersion de PTFE 3893 contenue dans un bécher de 250 mL. Après 5 jours, une décantation des particules est effectivement observée.

Une vitesse de sédimentation peut être calculée grâce à la loi de Stokes (Eq III.1). Pour les particules de 220 nm, la vitesse calculée est de 30 nm/sec soit une sédimentation de 13 mm après 5 jours. Pour les particules de 90 nm, la vitesse est estimée à 5 nm/sec, soit une sédimentation de 2 mm après 5 jours. Les petites particules devrait donc avoir suffisamment de temps pour sédimenter tout au fond des pores du film anodique (épaisseur : 10 μm).

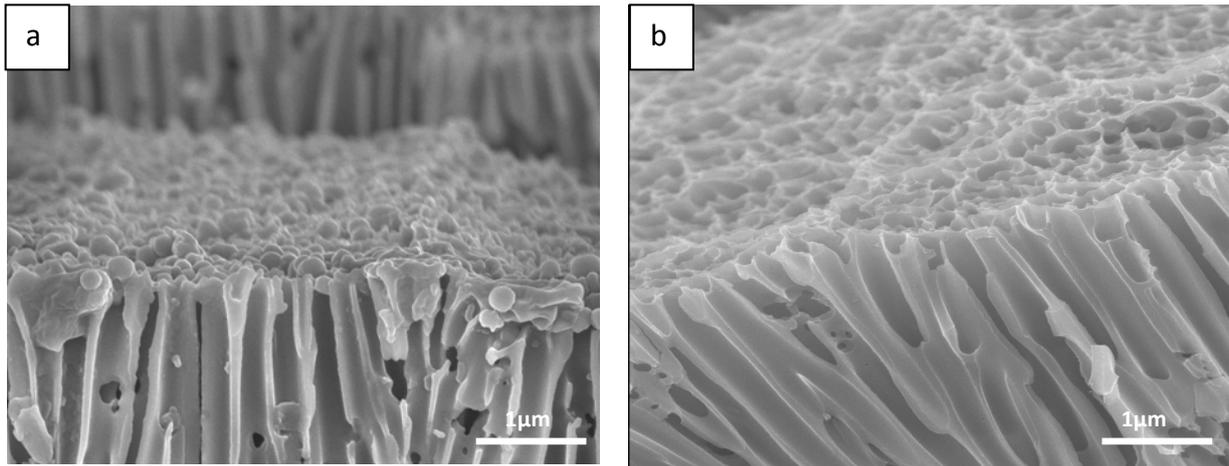


Fig III.11 Microscopies FEG de la surface du film anodique après sédimentation naturelle avec (a) la solution de PTFE 3893 et (b) celle de PTFE 5070

Après 5 jours de sédimentation naturelle de la dispersion 3893, les observations MEB-FEG sur la coupe transversale effectuée par clivage (*Annexe 1-II*) révèlent que seulement quelques particules se retrouvent sur la surface de l'échantillon. Aucune particule n'est visible à l'intérieur, la taille des particules (220 ± 50 nm) étant plus grande que la taille des pores (200 ± 50 nm) (Fig III.11a). Ces échantillons pourront être utilisés lors de tests ultérieurs afin de comparer avec un film anodique contenant des particules à l'intérieur.

La même procédure est utilisée avec la dispersion de PTFE 5070, c'est à dire contenant les particules de 90 nm.

Avec les particules de 90 nm (dispersion 5070), aucune particule n'est présente ni en surface ni à l'intérieur (Fig III.11b).

Dans les deux cas, lorsque les particules sédimentent, la distance interparticulaire diminue pour arriver jusqu'à la distance du minimum secondaire (17 nm pour les particules de 220 nm et 10 nm pour les particules de 90 nm (Calcul en *Annexe 5*) (Fig III.6). Le minimum secondaire est la distance pour laquelle la floculation de deux particules devient possible mais l'énergie mis en jeu est suffisamment faible pour permettre un phénomène réversible laissant la possibilité d'une éventuelle redispersion. Dans notre expérience, il est ainsi possible qu'une remise en suspensions se produise sous l'effet d'une énergie cinétique lors du retrait des échantillons des béchers.

Cependant, d'autres explications peuvent être proposées pour expliquer le faible dépôt des particules sur le film anodique.

Tout d'abord, si l'on fait l'hypothèse d'un film anodique non chargé à sa surface, une particule de 90 nm mettrait environ 33 minutes à sédimenter de l'entrée du pore jusqu'au fond. L'incorporation de cette particule provoque simultanément l'expulsion d'un même volume d'eau pouvant entraîner un éloignement des autres particules de la surface du film anodique (Fig III.12a), d'où une absence significative d'incorporation.

Si l'on fait maintenant l'hypothèse d'un film anodique chargé à sa surface, deux cas se présentent (Fig III.12b). En effet, dans le cas où les charges de surface du film anodique sont positives [26], la particule (de charge de surface négative) va être attirée à l'intérieur des pores mais restera peut être dans la partie supérieure du pore. Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour une charge de surface du film négative, la particule est peut être définitivement repoussée vers le bulk de la solution empêchant toute incorporation.

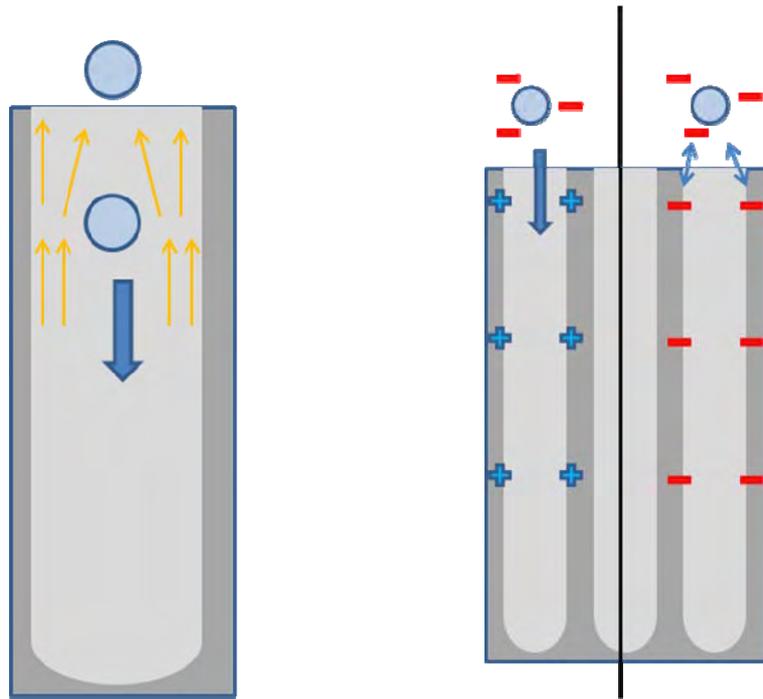


Fig III.12 Schéma (a) du mouvement de l'eau à l'intérieur d'un pore lors de l'entrée d'une particule et (b) de l'interaction entre les particules et le film anodique dans le cas d'une charge de surface positive et négative

Au-delà de ces trois explications possibles liées aux mécanismes empêchant l'incorporation des particules, il y a également une explication relative à la préparation de l'échantillon par clivage. En effet, le clivage du film anodique peut éjecter les particules de PTFE effectivement incorporées mais non observées expérimentalement.

Il convient à présent de tester des techniques alternatives afin d'incorporer des particules de PTFE. Deux techniques sont retenues sur base de l'étude bibliographique (Voir *Chapitre I*), notamment l'imprégnation ultrasonique et la sédimentation par évaporation du solvant.

III-4. Imprégnation ultrasonique

La technique d'imprégnation ultrasonique, utilisée par Wang *et al.* [2], consistait à immerger le film anodique, avec un diamètre moyen de pore de 190 nm, dans un bécher contenant une dispersion de particules de PTFE de diamètre inconnu. Le bécher était soumis aux ultrasons (50 Hz) pendant 2 à 10 min à température ambiante dans le but de perturber la dispersion et d'améliorer l'incorporation des particules à l'intérieur des pores. Ce dépôt était suivi d'un traitement thermique à 400°C pendant 20 min.

La présence des particules à l'intérieur n'était pas démontrée clairement. Cependant, des vues surfaciques MEB en profondeur sur des échantillons polis après traitement thermique montraient que du PTFE était inséré dans 45% des pores (Fig III.13).

Zhang *et al.* [27] utilisaient l'imprégnation ultrasonique sur un film anodique sur alliage d'aluminium 5052. Le film était élaboré dans un mélange d'acides phosphorique, oxalique et organique. L'imprégnation ultrasonique était réalisée pendant une durée de 600 secondes suivie d'une imprégnation sans ultrasons pendant 1800 secondes. La taille des particules et le diamètre des pores du film n'étaient pas indiqués. Enfin, un traitement thermique était effectué à 360°C pendant 1800 secondes. Les vues surfaciques MEB étaient équivalentes aux résultats obtenus par Wang *et al.*

Dans ces deux études, un traitement thermique est effectué après imprégnation ultrasonique. Cependant, au vu de la grande viscosité du PTFE ($5,2 \cdot 10^9$ Pa.s à 380°C [28]), il est probable que l'incorporation des particules avait lieu durant l'imprégnation et non pendant le traitement thermique.

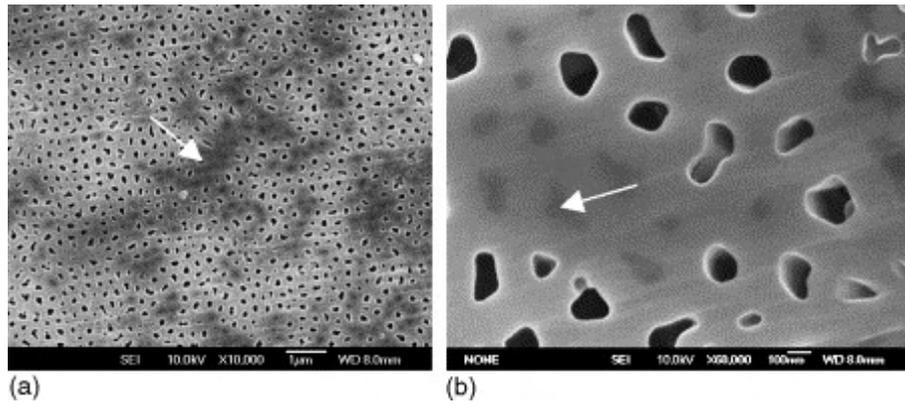


Fig III.13 Vues surfacique de films anodiques après dépôt de PTFE par imprégnation ultrasonique [2]

Dans notre étude, les plaques d'aluminium anodisé sont immergées (à plat film anodique vers le haut) dans 100 mL de solution diluée 250 fois (0,24% m de PTFE). Les béciers sont mis dans un bain à ultrasons ($f=50\text{Hz}$) pendant 2h. Les films anodiques sont ensuite observés au MEB-FEG en coupe transversale obtenue par clivage (*Annexe 1-II*).

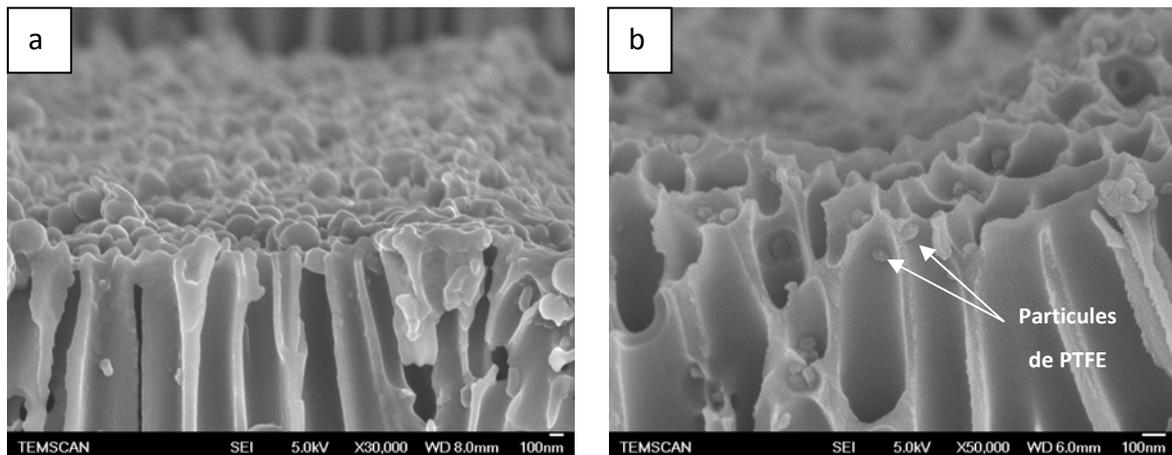


Fig III.14 Microscopies FEG de la surface du film anodique après imprégnation avec la solution de (a) PTFE 3893 et de (b) PTFE 5070

A l'instar des tests par sédimentation naturelle, les particules de 200 nm sont déposées en surface mais aucune à l'intérieur des pores (Fig III.14a). Pour la solution de PTFE 5070 (Fig III.14b), les particules se sont déposées en surface mais n'ont pas été incorporées dans le film anodique, en dépit de leur petit diamètre (90nm).

En plus du clivage et de la remise en suspension possible des particules, l'action des ultrasons n'est pas véritablement éclaircie et peut également peut être entraîner l'éloignement des particules vis-à-vis de la surface.

En conclusion, les ultrasons ont permis de d'obtenir des résultats sensiblement identiques (c'est-à-dire peu de particules déposées en surface ou à l'intérieur des pores) à ceux de la sédimentation naturelle mais en une durée moindre (2h au lieu de 5 jours). En particulier, les ultrasons n'ont pas permis l'incorporation effective des particules.

Afin d'améliorer l'incorporation des particules, il a été choisi de réduire complètement la solution, le but étant de faire totalement évaporer le solvant et d'insérer ainsi les particules dans les pores. Cette voie d'élaboration n'a jamais été décrite précédemment dans la bibliographie et constitue donc une approche innovante.

III-5. Sédimentation améliorée par évaporation du solvant

Le film anodique modèle est immergé (au fond du bécher, orientée vers le haut) dans l'une ou l'autre des dispersions de PTFE. Pour le test avec les particules de 220 nm, l'objectif est d'élaborer un revêtement uniquement surfacique. Nous avons donc utilisé 10 mL de solution diluée (0,24%massique de PTFE) soit $3 \cdot 10^{12}$ particules (Revêtement maximal : 19 μm).

Si l'on considère maintenant la dispersion avec les particules de 90nm, $7,3 \cdot 10^{12}$ particules sont nécessaires afin de remplir totalement les pores du film anodique (épaisseur : 10 μm ; Diamètre des pores : 200 nm ; densité de pores : 5,4 pores. μm^{-2}). Nous avons donc utilisé 30 mL de solution diluée (0,24%massique) contenant ainsi $1,2 \cdot 10^{14}$ particules, soit 16 fois plus que nécessaire.

Les béchers sont ensuite chauffés au bain-marie réglé une température de 60°C et maintenu jusqu'à la totale évaporation de l'eau (durée : 1h pour les 10mL de solution de PTFE 3893 et 2h30 pour les 30mL de solution de PTFE 5070). Nous avons choisi une température inférieure à 100°C afin de prévenir l'ébullition et ainsi limiter la thermo-convection pouvant conduire à l'agrégation des particules.

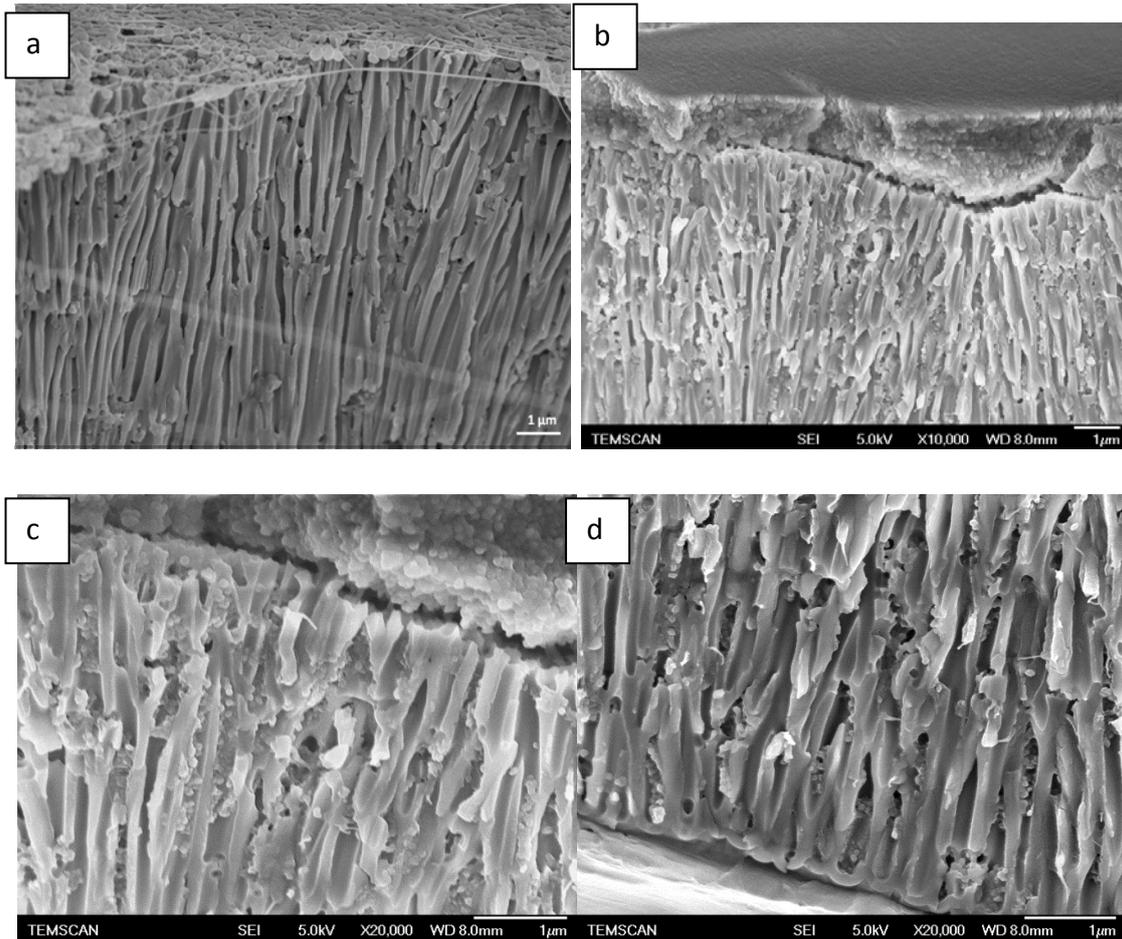


Fig III.15 Microscopies FEG de la surface du film anodique après sédimentation améliorée avec la solution de (a) PTFE 3893 et celle de PTFE 5070 (b), (c) sur la partie haute du film anodique et (d) sur le fond des pores

En ce qui concerne la solution de PTFE 3893 (Fig III.15a), les particules sont déposées de façon hétérogène uniquement en surface. L'épaisseur moyenne du dépôt est de $1,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$.

Quant aux particules de 90nm (Fig III.15b), les pores sont complètement remplis par les particules tout le long de l'épaisseur. Il y a également un revêtement surfacique d'une épaisseur de $2,0 \pm 1,5 \mu\text{m}$.

L'incorporation des particules est donc effective dans le second cas jusqu'au fond des pores et peut être expliquée en considérant l'application de deux forces. Dans les premiers instants, lorsque l'eau s'évapore, la tension superficielle entre l'eau et l'air agit comme une force (Fig III.16a) entraînant les particules vers le fond [29,30] et finalement dans les pores.

Dans les derniers instants de l'évaporation, deux phénomènes distincts s'opèreraient. Sous l'effet physique de forces capillaires dues au mouillage, les particules tendent à se rapprocher les unes des autres à l'intérieur des pores. Kralchevsky et Nagayama [31,32] ont, en effet, démontré que les forces d'immersion sont déterminées par l'angle du ménisque ψ . Si le résultat du produit $\sin\psi_1\sin\psi_2$ est inférieur à 0, les forces capillaires sont répulsives. Dans notre cas, les particules sont immergées, le produit $\sin\psi_1\sin\psi_2$ est donc supérieur à 0 (non mesuré), c'est-à-dire que les forces capillaires sont attractives (Fig.16b).

Le second phénomène résulterait de l'augmentation croissante de la concentration des particules, entraînant une agrégation de celles-ci par la disparition de la barrière de potentiel après évaporation de l'eau.

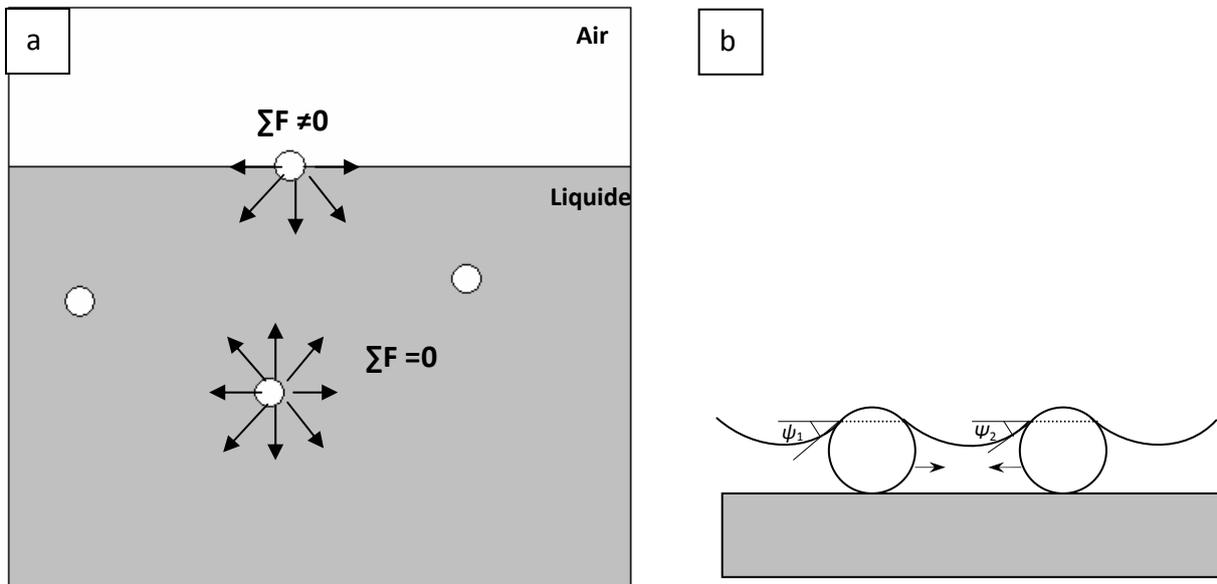


Fig III.16. Schémas (a) de la tension superficielle et (b) des forces capillaires agissant sur les particules

L'incorporation des particules par sédimentation améliorée ayant été réussie, il est maintenant nécessaire de caractériser et de quantifier le PTFE dans le film composite.

III-6. Analyse des composites (film anodique/PTFE)

La composition des films composite a été étudiée par EDX (*Annexe 1-II*) qui est une analyse semi-quantitative. La surface analysée est localisée au milieu de la tranche des films

anodiques, ce qui prouvera en premier lieu l'incorporation de PTFE et donnera en second lieu une évaluation du taux d'incorporation.

Le spectre EDX réalisé sur le film fonctionnalisé avec les particules de 220nm présente principalement 2 pics, celui de l'aluminium et de l'oxygène. Dans ce cas, aucun pic de fluor n'est détecté confirmant qu'aucune particule n'a été incorporée à l'intérieur des pores. Seul le film anodique est analysé, les résultats étant similaires à ceux obtenus précédemment (*Chapitre II*). Il est à noter que le pic du carbone est faible en intensité et résulterait de la préparation de l'échantillon.

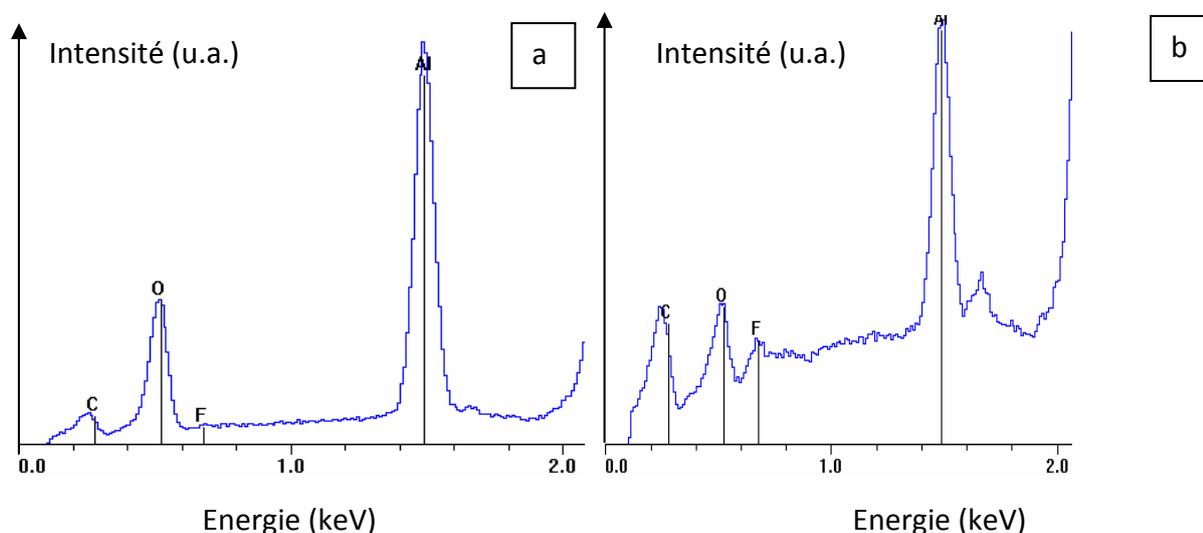


Fig III.17 Spectres EDX sur les tranches des films anodiques (Fig III.15) après sédimentation améliorée avec la solution de (a) PTFE 3893 et de (b) PTFE 5070

Au contraire, le spectre du film fonctionnalisé avec les particules de 90nm présente les pics de l'aluminium et de l'oxygène mais également celui du fluor à 0,7eV. Le pic du carbone est significativement amplifié, confirmant la présence du PTFE à l'intérieur des pores du film anodique.

Une première indication du taux d'incorporation peut être donnée par le rapport entre l'intensité du pic du fluor et celui de l'aluminium (Tableau III.2). Lorsque le PTFE est notablement incorporé dans le film anodique, le rapport est de 15,2%.

	Film avec les particules de 220nm	Film avec les particules de 90nm
Rapport d'intensité I_F/I_{Al}	0,1 %	15,2 %

Tableau III.2 Rapports d'intensité des pics du fluor et de l'aluminium

Il est clair que ce résultat n'est qu'une approximation, dans la mesure où l'analyse s'effectue d'une part sur un volume moyen dépendant de la tension d'énergie appliquée et d'autre part sur un matériau complexe à la fois poreux et composite. De plus, des particules de PTFE ont pu être déposées ou expulsées des pores à cause de la préparation de l'échantillon par clivage.

C'est pourquoi une analyse complémentaire est réalisée sur le film anodique fonctionnalisé. La technique de Raman confocal (*Annexe 1-III*) a été choisie de part ses multiples avantages. Premièrement, elle ne nécessite pas de clivage de l'échantillon, ainsi le dépôt ou l'expulsion de particules sont évités. Il est donc certain que les particules détectées ont été effectivement incorporées lors de la sédimentation améliorée. Deuxièmement, le film anodique étant amorphe, le PTFE, lui étant cristallisé, sera seul détecté et ce à plusieurs profondeurs possibles allant de $Z=0$ (surface) à $Z=20\mu\text{m}$ (substrats d'aluminium).

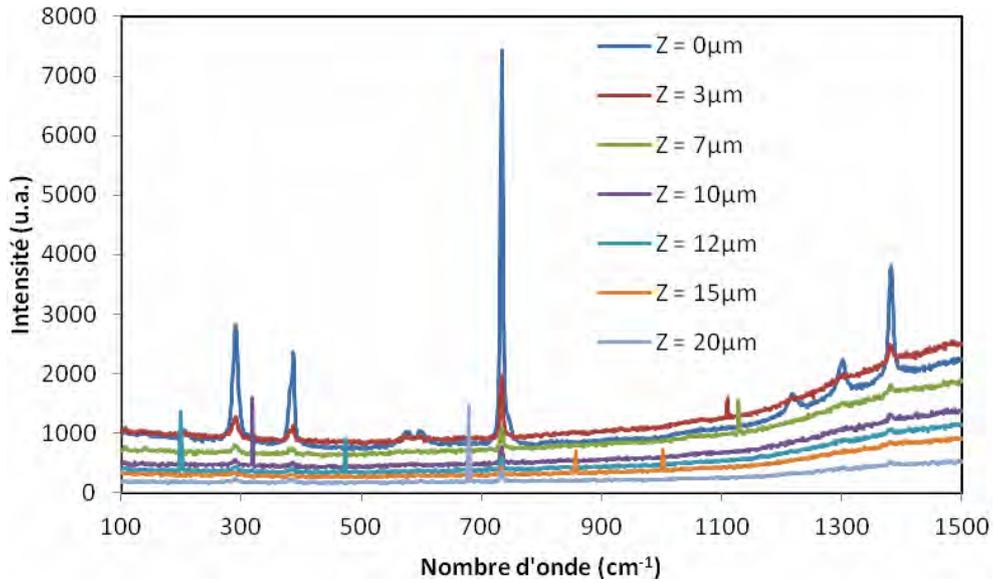


Fig III.18 Spectres Raman confocal sur le film anodique avec du PTFE (220nm) uniquement en surface, en fonction de la profondeur (Z=0 à 20 μm)

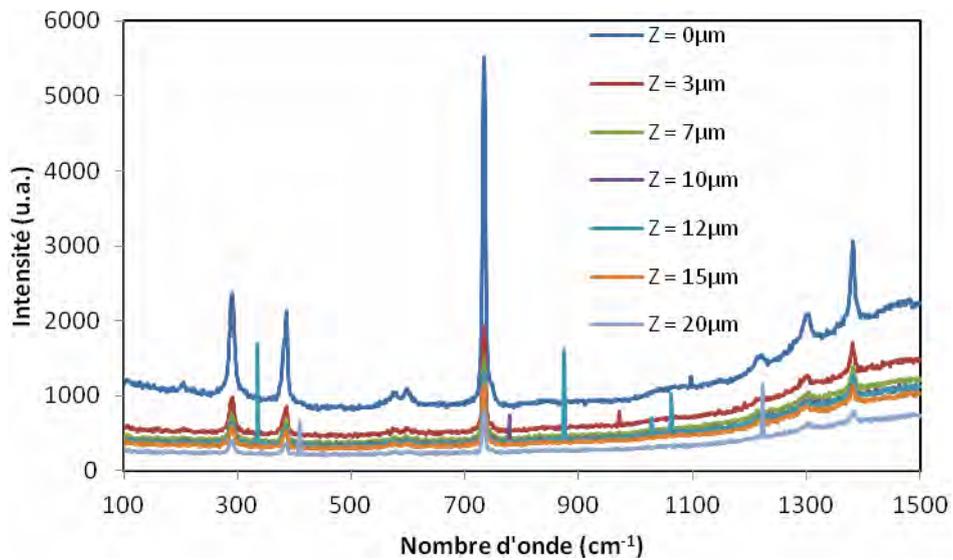


Fig III.19 Spectres Raman confocal sur le film anodique avec du PTFE (90nm) en surface et à l'intérieur des pores, en fonction de la profondeur (Z=0 à 20 μm)

Les pics Raman du PTFE correspondant aux particules seules (Fig III.10) sont toujours présents sur les spectroscopies Raman des films fonctionnalisés (Fig III.18 et Fig III.19). Cependant, les intensités des pics diffèrent selon la profondeur dans le film composite.

La Fig III.20 montre en particulier l'intensité du plus grand pic du PTFE (733 cm^{-1}), dans les deux cas, en fonction de la profondeur dans le film anodique avec du PTFE uniquement en surface (Fig.20 a) et dans le composite (Fig.20b). Pour les deux échantillons, l'intensité du pic diminue lorsque la zone analysée est plus profonde.

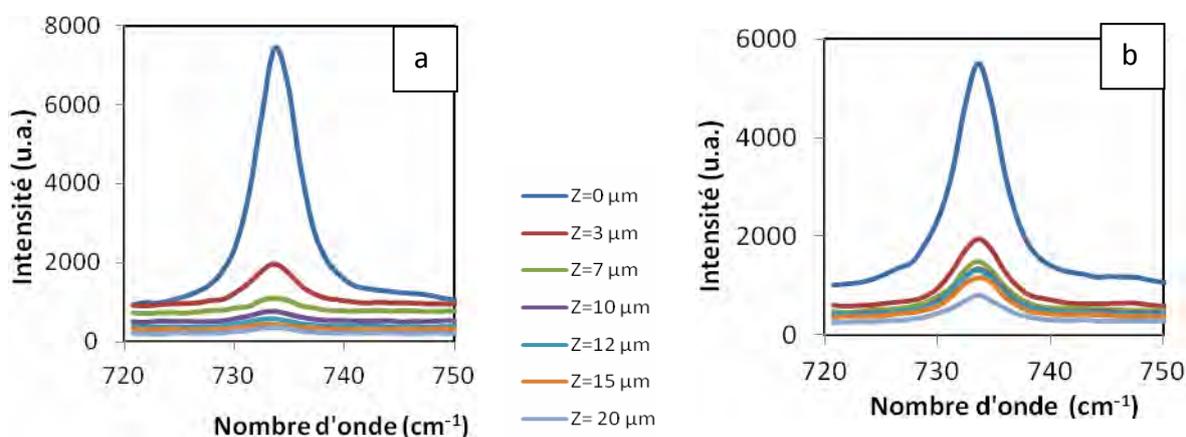


Fig III.20 Pics à 733cm^{-1} des tests sur films avec (a) du PTFE en surface et (b) du PTFE en surface et à l'intérieur des pores

A partir des spectres Raman effectués sur les films fonctionnalisés, l'aire sous le pic à 733 cm^{-1} est calculée (Fig III.21) pour chaque profondeur de chaque film.

Concernant le film anodique (épaisseur $10\mu\text{m}$) avec du PTFE uniquement en surface (épaisseur moyenne $1\mu\text{m}$), l'aire sous la courbe diminue rapidement à des valeurs inférieures à 5% pour des profondeurs entre 5 et $12\mu\text{m}$ (c'est-à-dire dans le film anodique). Enfin, pour des profondeurs supérieures à $12\mu\text{m}$, l'aire sous le pic est quasi-nulle, l'analyse étant effectuée au niveau du substrat d'aluminium. La détection de PTFE à des profondeurs supérieures à $1\mu\text{m}$ peut être expliquée notamment par l'incertitude dans la valeur de la profondeur liée à la résolution en Z du spectromètre Raman confocal ($\pm 1,5\mu\text{m}$).

Concernant le film anodique (épaisseur $10\mu\text{m}$) avec du PTFE à l'intérieur et en surface (épaisseur moyenne : $2\mu\text{m}$), l'aire sous la courbe diminue également. Cependant, pour des profondeurs comprises entre 3 et $12\mu\text{m}$, 20% du pic initial est toujours détecté, démontrant ainsi l'insertion effective des particules à l'intérieur du film anodique. Puis, au-delà des $12\mu\text{m}$ de profondeur (c'est-à-dire l'interface avec le substrat d'aluminium), l'aire du pic diminue lentement, les valeurs allant de 20 à 12%. Ce résultat paraît surprenant puisque

l'analyse au niveau du substrat ne devrait faire apparaître aucun pic relatif au PTFE. Toutefois, il peut être expliqué dans la mesure où le laser incident du Raman confocal traverse le composite au travers de la surface de l'échantillon et sa composante réfléchie entrant à nouveau en interaction avec le PTFE situé dans des profondeurs moins importantes. Il est donc normal d'obtenir une valeur supérieure à celle obtenue sur le film avec du PTFE en surface. Même si cette technique présente des limitations, aucune autre technique alternative permettant une analyse in situ plus précise n'a été proposée dans la bibliographie à notre connaissance.

Maintenant, en considérant ces limitations, il est possible de calculer la proportion de PTFE dans le composite en soustrayant l'influence du PTFE en surface. La valeur obtenue est de 15%, valeur comparable à celle obtenue par EDX (Fig III.17) et du même ordre de grandeur que la porosité de la couche ($17,0 \pm 2,5 \%$).

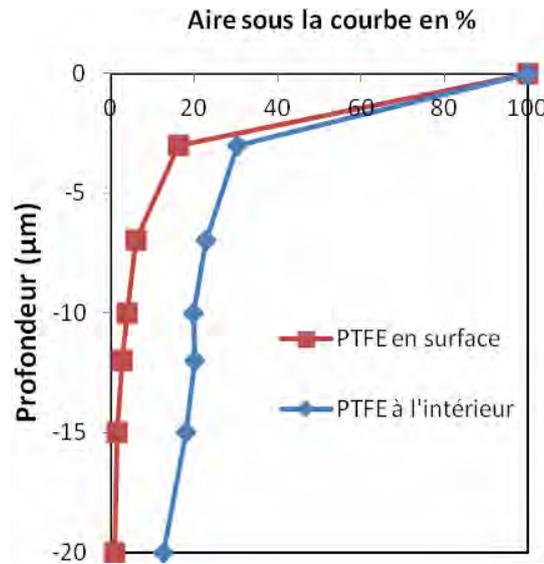


Fig III.21. Pourcentage d'aires sous la courbe en fonction de la profondeur pour les échantillons avec soit du PTFE en surface, soit du PTFE en surface et à l'intérieur des pores

Une estimation du nombre moyen de particules par pores peut être alors réalisée en considérant que 15% du composite est constitué de PTFE, c'est-à-dire $1,5\mu\text{m}^3$ de PTFE pour $10\mu\text{m}^3$ de composite. La taille moyenne de particules étant de 90nm (soit un volume de $3,81 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$), on a donc environ $4000 \text{ particules} \cdot \mu\text{m}^{-3}$.

En prenant en compte la densité de pores ($5,4 \pm 1,5$ pores. μm^2), le nombre moyen de particules incorporées dans chaque pore du film anodique (épaisseur 10 μm) est estimée à environ 700 nanoparticules.

III-7. Conclusion du Chapitre III

Dans ce troisième chapitre, deux dispersions de PTFE ont été utilisées afin de fonctionnaliser le film anodique modèle : une avec des tailles de particules supérieures (220 nm) aux diamètres de pores (200 nm) et l'autre avec des tailles de particules inférieures (90 nm).

Le premier objectif de ce chapitre était d'obtenir un revêtement de PTFE uniquement en surface du film anodique. Ceci a été possible grâce à une sédimentation, naturelle ou améliorée (par évaporation du solvant), des particules de 220 nm, obtenant ainsi un revêtement d'une épaisseur moyenne de 1 μm .

Le second objectif était d'incorporer des particules de PTFE à l'intérieur du film anodique. Cette incorporation n'a pas été permise par simple sédimentation ou par imprégnation ultrasonique. A l'aide d'une sédimentation par évaporation du solvant, les particules de 90 nm ont été incorporées jusqu'au fond des pores.

Plusieurs interprétations ont proposées afin d'expliquer l'incorporation des particules à l'intérieur des pores. Dans le cas d'une sédimentation naturelle, des phénomènes hydrodynamiques (dans le pore) et électrostatiques (entre la particule et la paroi) doivent être pris en compte. Il conviendrait pour poursuivre ce travail de modéliser la mécanique des fluides dans le milieu confiné constitué par le pore d'une part et de mesurer expérimentalement la charge superficielle de la paroi du pore d'autre part.

Dans le cas de la sédimentation améliorée (par évaporation du solvant), d'autres phénomènes s'ajoutent aux précédents : des phénomènes physiques de capillarité et des phénomènes d'agrégation à de fortes concentrations.

Finalement, deux techniques de caractérisations ont été mise en œuvre, chacune présentant des limitations spécifiques. Les résultats obtenus à l'aide de ces deux techniques confirment toutes deux la présence de particules de PTFE à l'intérieur des pores. En particulier, l'analyse Raman confocal effectuée sur le composite film anodique/PTFE a montré que la quasi-

totalité de la porosité (15% sur 17%) a été comblée par les particules. Il est à noter qu'il s'agit là de la première caractérisation in situ de PTFE au sein d'un composite (film anodique/PTFE).

Même si la technique de sédimentation a permis l'incorporation des particules, l'inhomogénéité et la durée des dépôts demeurent encore trop importants. De plus, le dernier inconvénient est que cette technique ne peut être utilisée que sur des surfaces planes.

C'est pourquoi une technique alternative, l'électrophorèse, sera expérimentée dans le chapitre IV afin de s'affranchir si possible de ces limitations.

III-8. Références du chapitre III

- [1] M Faraday - *Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light* - Philosophical Transactions of the Royal Society of London – 147 (1857) 145-181
- [2] H. Wang, H. Wang - *Fabrication of self-lubricating coating on aluminum and its frictional behaviour* - Appl. Surf. Sci. - 253 (2007) 4386-4389.
- [3] J.Su, G.Wu, Y.Liu, H.Zheng – *Study on PolyTetraFluoroEthylene aqueous dispersion irradiated by gamma ray* – J. Fluorine Chem. – 127 (2006) 91-96
- [4] Differential loss of ions from the crystal lattice - <http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs15.html>.
- [5] Adsorption of charged species (ions and ionic surfactants) - <http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs16.html>.
- [6] Ionization of Surface Groups - <http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs14.html>.
- [7] S.G. Dixit, A.K. Vanjara, J. Nagarkar, M. Nikoorazm, T. Desai - *Co-adsorption of quaternary ammonium compounds--nonionic surfactants on solid-liquid interface* - Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects - 205 (2002) 39-46.
- [8] H. Helmholtz - *Studien Über Electriche Grenzschichten* - Annalen Der Physik - 243 (1879) 337–382.
- [9] M. Gouy - *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte* - Journal de Physique Théorique et Appliquée - 9 (1910) 457-468.
- [10] D. L. Chapman - *LI. A contribution to the theory of electrocapillarity* - Philosophical Magazine Series 6 - 25 (1913) 475-481.
- [11] O. Stern - *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht* - Z. Elektrochem, 30 (1924) 508–516.
- [12] Malvern Instrument – *Zeta potential: An introduction in 30 minutes* – Technical note MRK654-01

- [13] Malvern Instrument – *Suspension stability: Why particle size, zeta potential and rheology are important* – Application note MRK1537-01
- [14] P. Blazy, E-A. Jdid, J-L. Bersillon – *Décantation-Aspects théoriques* – Techniques de l'ingénieur J3 450 - 1999
- [15] B.V. Derjaguin, L. Landau - *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes* - Acta Physicochim URSS 14 (1941) 633-662.
- [16] E. J. W. Verwey - *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* - The Journal of Physical and Colloid Chemistry 51 (1947) 631–636.
- [17] B.V Derjaguin, V.M Muller, Yu.P Toporov - *Effect of contact deformations on the adhesion of particles* - J. Colloid Interf. Sci. - 53 (1975) 314-326.
- [18] L. Bergström - *Hamaker constants of inorganic materials* - Adv. Colloid Interface Sci. - 70 (1997) 125-169.
- [19] H.C. Hamaker - *The London—van der Waals attraction between spherical particles* - Physica - 4 (1937) 1058-1072.
- [20] B. Cabane - *Formulation des dispersions* - Techniques de l'Ingénieur J2 185 - 2003.
- [21] Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (théorie de DLVO) - Malverninstruments.fr - http://www.malverninstruments.fr/LabFre/industry/colloids/dlvo_theory.htm.
- [22] G. Legeay, A. Coudreuse, J. M. Legeais, L. Werner, A. Bulou, J-Y. Buzaré, J. Emery, G. Silly - *AF fluoropolymer for optical use: spectroscopic and surface energy studies; comparison with other fluoropolymers* - Eur. Polym. J. - 34 (1998) 1457-1465.
- [23] D. O. Hummel, A. Baum, *Atlas of Polymer and Plastics Analysis* (Hanser Publishers, Munich, 1991).
- [24] M. Wu, M. Ray, K.H. Fung, M.W. Ruckman, D. Harder, A. J. Sedlacek - *Stand-off Detection of Chemicals by UV Raman Spectroscopy* - Appl. Spectrosc. 54 (2000) 800-806.

- [25] J. Mihály, S. Sterkel, H. M. Ortner, L. Kocsis, L. Hajba, É. Furdyga, J. Mink - *FTIR and FT-Raman spectroscopic study on polymer based high pressure digestion vessels* - Croat. Chem. Acta - 79 (2006) 497-501.
- [26] K. Kamada, H. Fukuda, K. Maehara, Y. Yoshida, M. Nakai, S. Hasuo, Y. Matsumoto – *Insertion of SiO₂ nanoparticles into pores of anodized aluminium by electrophoretic deposition in aqueous system* – Electrochem. Solid. St. – 7 (2004) 25-28
- [27] W. Zhang, D. Zhang, Y. Le, L. Li, B. Ou - *Fabrication of surface self-lubricating composites of aluminum alloy* - Appl. Surf. Sci. - 255 (2008) 2671-2674.
- [28] B. Chu, K. Linliu – *Viscosity characterization of Poly(tetrafluoroethylene) by centrifuge ball viscosimetry* – Macromolecules – 28 (1995) 2723-2727
- [29] K. SALEH, P. GUIGON - *Mise en œuvre des poudres - Granulation humide : bases et théorie* - Techniques de l'Ingénieur J2 253 - 2009.
- [30] G.Q. Lu, X.S. Zhao - *Nanoporous Materials - Science and Engineering* - World Scientific - 2004.
- [31] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama - *Capillary forces between colloidal particles* - Langmuir 10 (1994) 23-36.
- [32] K. Nagayama - *Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films* - Colloids Surf., A 109 (1996) 363-374.

Chapitre IV : Dépôts de PTFE par
électrophorèse

L'incorporation des particules de PTFE à l'intérieur des pores du film anodique modèle est apparue possible par sédimentation améliorée. Cependant, certains inconvénients limitent encore grandement l'utilisation de cette technique.

C'est pourquoi nous avons choisi de mettre en œuvre l'électrophorèse pour incorporer les particules de PTFE dans le film anodique, ce qui présentera plusieurs avantages potentiels notamment une durée d'élaboration moins longue. Il est à noter que cette démarche est totalement novatrice car aucune publication n'a reporté une telle étude hormis un brevet de Mitsubishi [1]. Cependant, ce dernier ne précise pas clairement la méthodologie opératoire et s'est restreint à l'élaboration d'un dépôt surfacique avec des particules de 0,1 à 0,5 μm sur film anodique dur, donc très peu poreux.

Dans un premier temps, nous présenterons le principe général du procédé d'électrophorèse, ainsi que les paramètres à prendre en compte, dans le cas de l'élaboration en milieu aqueux. La dispersion de PTFE utilisée sera ensuite étudiée expérimentalement et modifiée afin de permettre la réalisation des dépôts par électrophorèse cathodique, qui sera conduite en mode de tension soit constante soit pulsée. Finalement, l'incorporation des particules sera caractérisée et quantifiée.

IV-1. Etude bibliographique : Electrophorèse

IV-1.1. Définition

L'électrophorèse est une technique basée sur la migration d'espèces chargées (ions, particules, protéines, ADN...) soumises à un champ électrique, dans un gel ou un électrolyte, aqueux ou organique.

Cette technique a récemment gagné en popularité autant dans le milieu académique que dans le milieu industriel de part les nombreux avantages qu'elle offre. Elle est en effet facile à mettre en œuvre et de nombreux matériaux peuvent être déposés : métaux [2], polymères [3] et céramiques [4]. En effet, cette technique ne nécessite qu'un générateur de tension et une cellule de travail contenant la dispersion dans laquelle les électrodes sont immergées (Fig IV.1).

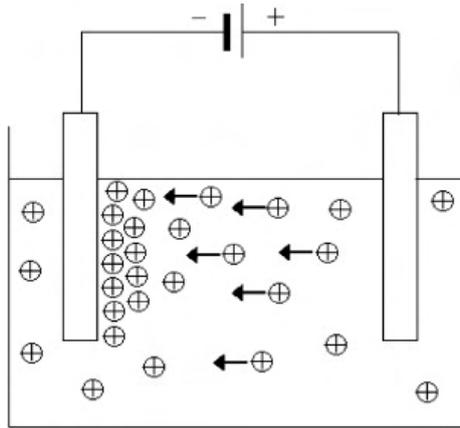


Fig IV.1 Schéma du procédé d'électrophorèse [5] cathodique dans ce cas

D'un point de vue économique, le rendement élevé, le faible coût et la possible automatisation représentent des avantages indéniables. De plus, cette technique est transposable sur des matériaux de formes complexes, et les dépôts sont généralement homogènes et denses. L'épaisseur peut être contrôlée en outre par la variation des paramètres opérationnels régissant l'électrophorèse.

Il est possible de retrouver l'utilisation de cette technique dans plusieurs domaines : dans le secteur de l'automobile, pour l'application de peintures [6] ou pour protéger les métaux contre la corrosion [7] ; dans le domaine de l'électronique (revêtements de filaments de tungstène par de l'alumine [8]) ou dans le médical (revêtements pour prothèses métalliques [9]). Elle est également très utilisée en biologie et biochimie afin de séparer les macromolécules biologiques en fonction de leur taille ou charge de surface.

Lors de l'électrophorèse, les particules chargées se déplacent vers l'électrode de polarité inverse à une vitesse, nommée vitesse de migration électrophorétique, dont la valeur est donnée par:

$$\vec{u}_p = \mu_p \vec{E} \quad \text{Eq IV.1}$$

Avec μ_p est la mobilité électrophorétique ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

E est le champ électrique ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)

La mobilité électrophorétique est la vitesse spécifique d'une particule pour un champ électrique dont la norme est de $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Elle est proportionnelle (Eq IV.2) au potentiel zêta de la particule et est inversement proportionnelle à la viscosité de l'électrolyte. De cette

façon, la mobilité électrophorétique, pour une particule de type sphérique, à un pH donné, est, selon l'approximation de Hückel :

$$\mu_p = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{6\pi\eta} \quad \text{Eq IV.2}$$

Où ϵ : Permittivité du solvant

ϵ_0 : Permittivité dans le vide ($\epsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

ζ : Potentiel zêta (mV)

η : Viscosité (Pa.s)

En 1940, la masse de particules déposée a été définie par Hamaker [10] au travers de l'équation suivante :

$$m = C_0 \cdot \mu_p \cdot S \cdot E \cdot t \quad \text{Eq IV.3}$$

Avec m : masse déposée (g)

C : concentration en solide de la suspension (g/cm^3)

μ_p : mobilité électrophorétique ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

S : surface des électrodes (cm^2)

E : champ électrique (V.cm^{-1})

t : temps d'électrophorèse (s)

IV-1.2. Paramètres de dépôt électrophorétique

Plusieurs paramètres vont avoir une influence directe sur la qualité des dépôts électrophorétiques. Ils peuvent être classés en deux grandes catégories : ceux concernant les paramètres du procédé et ceux concernant les caractéristiques de la suspension.

IV-1.2.1. Paramètres spécifiques de la technique

Basu *et al.* [11] ont découvert que la vitesse de dépôt diminuait lorsque la durée d'électrophorèse est augmentée. Ce résultat a également été observé dans de nombreuses études [12,13].

Aux premiers instants de l'électrophorèse, le taux de dépôt reste constant avec le temps. Puis le taux de dépôt diminue et la masse de particules déposées se stabilise. Cette diminution peut être expliquée par une augmentation de la résistivité générale sous l'effet de deux phénomènes. Premièrement, au fur et à mesure du dépôt, les particules en surface de l'échantillon forment une couche de plus en plus résistive, ce qui diminue le passage du courant. De plus, un gradient de concentration en particules s'établit dans la solution à l'interface de l'électrode, diminuant ainsi la quantité de particules déposées. Sarkar *et al.* [14] ont proposé une équation (Eq IV.4) à partir de la relation de Hamaker (Eq IV.3), permettant de calculer la masse déposée en considérant que, malgré une concentration en particules qui décroît tout au long du test, la résistivité reste constante.

$$m(t) = m_0 (1 - e^{-At}) \quad \text{Eq IV.4}$$

Avec $m(t)$: masse déposée (g)

m_0 : masse initiale (g)

t : temps d'électrophorèse (s)

A : un paramètre cinétique (s^{-1}) défini par l'équation Eq IV.5

$$A = \frac{S \cdot E \cdot \mu_p \cdot C_0}{m_0} \quad \text{Eq IV.5}$$

Avec S : surface d'électrodes (cm^2)

E : champ électrique ($V \cdot cm^{-1}$)

μ_p : mobilité électrophorétique ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)

C_0 : concentration initiale en particules ($g \cdot cm^{-3}$)

m_0 : masse initiale (g)

Ferrari *et al.* [15] proposent un modèle résistif, prenant compte une augmentation linéaire de résistivité de la dispersion en fonction du temps. Ils ont ainsi comparé la masse déposée suivant le modèle de concentration (Eq IV.4) et suivant un modèle résistif (Eq IV.6).

$$m(t) = m_0 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_0}{\rho_{eq}} \left(e^{\frac{t}{\tau}} - 1 \right)} \right) \quad \text{Eq IV.6}$$

Avec $m(t)$: masse déposée (g)

m_0 : masse initiale (g)

ρ_0 : résistivité de la solution ($\Omega \cdot \text{cm}$)

t : temps d'électrophorèse (s)

et τ_∞ : Echelle de temps caractéristique définie par l'Eq IV.7

$$\tau_\infty = \frac{m_0}{\mu \cdot I \cdot \rho_0 \cdot C_0} \quad \text{Eq IV.7}$$

Avec m_0 : masse initiale (g)

μ : mobilité électrophorétique ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

I : Courant électrique (A)

ρ : Résistivité de la dispersion ($\Omega \cdot \text{cm}$)

C_0 : concentration initiale en particules ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Dans leur étude, ils ont montré que le taux de dépôt diminue au cours du temps, et ce dans les deux modèles (Sarkar et Ferrari).

C'est la tension appliquée entre les deux électrodes qui va déterminer le sens de migration et la vitesse des particules. En effet, la vitesse de migration des particules est le produit de la mobilité électrophorétique par le champ électrique (Eq IV.1). Plus la tension est importante, plus la vitesse de dépôt augmentera. Toutefois, il ne faut pas utiliser des tensions trop importantes, car la qualité du dépôt peut être dégradée [16]. En effet, une tension trop importante peut entraîner la décomposition du solvant ou créer des turbulences dans la dispersion. Une vitesse de dépôt trop rapide empêche l'organisation convenable des particules en surface. Ferrari et Moreno [16] l'ont observé après avoir mesuré la densité d'un dépôt de particule d'alumine à différentes densités de courant. Celle-ci diminuait après une certaine valeur ($8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans leur cas) (Fig IV.2).

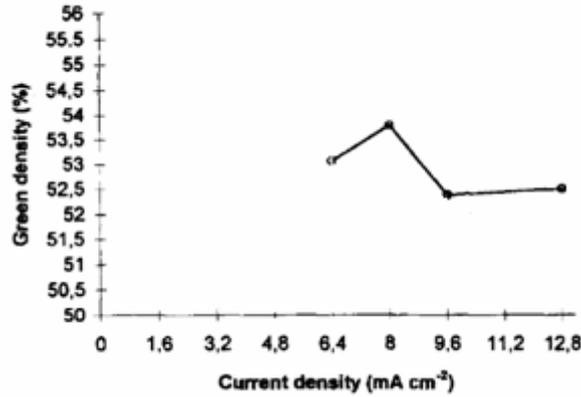


Fig IV.2 Densité du dépôt d'alumine à différentes densités de courant [16]

Il a été observé que l'utilisation d'un substrat de grande conductivité électrique permet une meilleure qualité des dépôts avec une vitesse de dépôt supérieure [11]. A l'encontre, l'électrophorèse sur substrats partiellement isolants peut faire apparaître une hétérogénéité des dépôts. Chen *et al.* [12] ont effectué des dépôts de zircone yttrée en solution d'acétone et d'éthanol sur un substrat $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ avec une tension comprise entre 5 et 40V pendant 3 à 30 minutes. Le dépôt fait apparaître une certaine hétérogénéité, en particulier une porosité.

IV-1.2.2. Caractéristiques spécifiques à la suspension

Il n'existe pas de taille de particules spécifique pour effectuer un dépôt par électrophorèse. Cependant, la majorité des études dans la bibliographie [17] sont effectuées avec une dispersion dont la taille moyenne des particules est comprise entre 1 et 20 nm, donc de très petites tailles. En effet, l'électrophorèse nécessite une dispersion très stable, or les grosses particules (supérieures à 1 μm) ont tendance à sédimenter sous l'action de leur poids (cf. *Chapitre III*). De plus, Sato *et al.* [18] ont remarqué que la morphologie des dépôts était améliorée avec des plus petites particules.

La viscosité de la suspension est inversement proportionnelle à la mobilité électrophorétique (Eq IV.2). Donc plus la viscosité diminue, plus la mobilité électrophorétique s'améliore. En électrophorèse, il est donc préférable d'utiliser un solvant de faible viscosité.

Nécessitant par ailleurs une suspension stable pour obtenir des dépôts optimisés, le potentiel zêta est aussi un des paramètres essentiels. Pour rappel (*Chapitre III*), le potentiel

zêta dépend de la nature et l'intensité des interactions entre les particules. Une valeur importante (supérieure à 30mV en valeur absolue) est un bon indicateur de stabilité de la suspension [19]. Cependant, on a pu également observer auparavant, lors des tests de sédimentation (*Chapitre III*), que la gravité influe également sur la stabilité de la dispersion.

De plus, le potentiel zêta donne une information sur le sens et la vitesse de migration des particules. En effet, s'il est négatif, les particules se déplaceront vers l'anode, et vers la cathode si le potentiel zêta est positif. De plus, la mobilité électrophorétique est proportionnelle au potentiel zêta.

Il est à noter que le potentiel zêta peut être ajusté au travers du contrôle du pH qui agit sur l'ionisation des groupes de surfaces (cf. *Chapitre III*). Dans le cas du PTFE, des groupements carboxyliques peuvent être ainsi ionisés ou non. Ainsi dans le cas de nos dispersions initiales de PTFE, de l'ammoniaque a été ajouté par DuPont de Nemours pour ioniser ces groupements ($-\text{COO}^-$) ce qui induit un potentiel zêta initialement négatif.

De plus, l'ajout d'un acide ou d'une base supplémentaire (par exemple de l'acide nitrique ou de l'ammoniaque) peut influencer les forces répulsives entre les particules. Plus particulièrement, l'ajout d'ions H^+ dans nos suspensions de potentiel zêta négatif va diminuer les forces répulsives et peut conduire à l'agrégation des particules. Le raisonnement inverse peut être effectué avec l'ajout d'ions OH^- [19].

En général, le potentiel zêta est positif pour des pH acides et négatif pour des pH basiques. Il y a donc un pH particulier pour lequel le potentiel zêta est nul, ce point singulier est appelé point isoélectrique (PIE). A ce moment, la charge des contre-ions de la double-couche est exactement contrebalancée par les charges présentes en surface des particules. La valeur du point isoélectrique n'est pas dépendant du composé chimique utilisé pour changer le potentiel zêta (Fig III.3) sauf s'il y a adsorption spécifique.

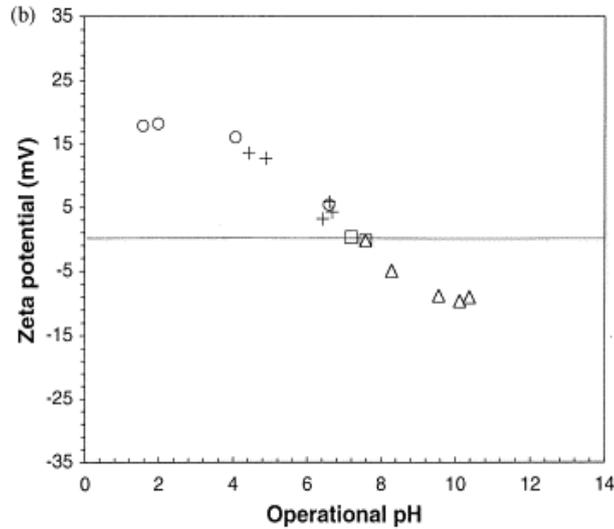


Fig III.3 Evolution du potentiel zêta d'une suspension de SiC dans de l'éthanol suivant le pH contrôlé du HCl (○), HAc (+), TEA (□); et du LiOH (Δ) [20]

La conductivité électrique est proportionnelle à la mobilité des particules chargées et des ions (et donc à la constante diélectrique) suivant un facteur dépendant de la charge et de la concentration (Eq IV.8). Une conductivité électrique faible implique donc une vitesse de migration faible [16].

$$\sigma = \sum |z_i| F C_i \mu_i \quad \text{Eq IV.8}$$

Avec z_i : Charge de l'ion i

F : Constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

C_i : Concentration de l'ion i ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

μ_i : mobilité des ions i ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

La constante diélectrique du solvant indique sa capacité à dissocier les charges électriques. Plus celle ci est importante, plus les espèces pourront être séparées facilement ; le solvant a alors un plus grand pouvoir dissociant. Avec une constante diélectrique insuffisante (inférieure à 15), la séparation d'ions n'est pas possible et il n'y a pas de forces électrostatiques entre les particules.

Solvant	Eau	Méthanol	Ethanol	Isopropanol	Toluène
Constante diélectrique	80	33	24	18	2,4

Tableau III.1 Constante diélectrique de quelques solvants [21]

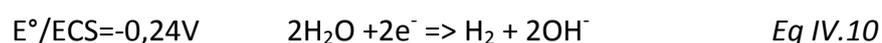
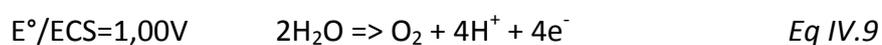
Powers *et al.* [22] ont testé plusieurs solvants avec des constantes diélectriques différentes pour effectuer des dépôts d'alumine. Les dépôts effectués avec des solvants ayant une constante diélectrique comprise entre 12 et 25 (les alcools, par exemple) présentent les meilleurs résultats.

IV-1.3. Electrophorèse en milieu aqueux

Dans la bibliographie, la majorité des solvants utilisés sont des solvants organiques et plus précisément alcooliques. Les solvants alcooliques permettent en effet d'obtenir des suspensions colloïdales ayant une bonne stabilité. Cependant, ces milieux ont également les désavantages d'être inflammables, assez coûteux et nocifs pour l'environnement, ce qui nous a conduit à nous intéresser à l'électrophorèse en milieux aqueux.

Contrairement aux milieux alcooliques, l'eau est non inflammable et non nocive pour l'environnement. Elle possède une constante diélectrique relative élevée ($\epsilon_r = 80$) et est également un solvant moins coûteux, donc plus facilement utilisable en milieu industriel.

Pourtant son utilisation pose un problème conséquent : l'eau se dissocie facilement sous l'effet du champ électrique. Il y a alors formation de bulles de dioxygène à l'anode (Eq IV.9) et de dihydrogène à la cathode (Eq IV.10) à des potentiels qui dépendent du pH (Fig IV.4).



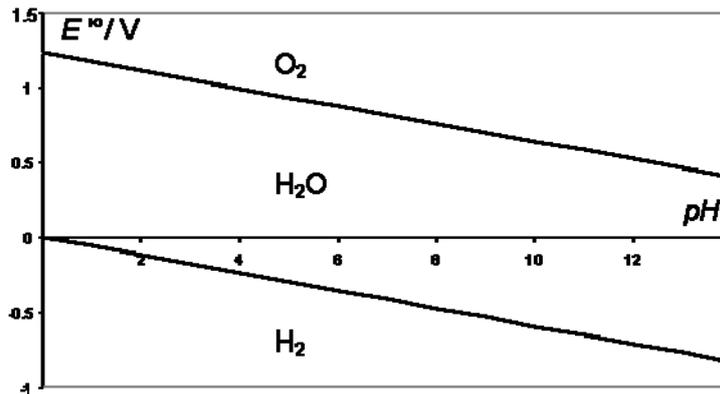


Fig IV.4 Diagramme E-pH de l'eau

Le dépôt des particules est fortement perturbé et les revêtements sont alors hétérogènes ou poreux. Dans les cas les plus défavorables, cela peut même empêcher totalement le dépôt des particules.

L'électrophorèse en milieux aqueux étant très prometteuse, de nombreuses études ont été menées afin de limiter l'électrolyse de l'eau, et donc la formation de bulles.

Le moyen le plus facile est de diminuer la tension en dessous de 1,23V (domaine de stabilité thermodynamique, Fig. IV.4) pour empêcher l'électrolyse de l'eau. Mais avec une tension aussi faible, le dépôt des particules est fortement ralenti (Eq IV.1). La technique perd alors son principal avantage. Kamada *et al.* [23] ont réalisé ainsi une étude de dépôt électrophorétique en milieu aqueux de particules (de SiO_2 , Diamètre de particule : 20 nm) sur films anodiques (phosphorique, Epaisseur : 5 μm , Diamètre de pores : 0,1 μm). Le dépôt électrophorétique s'effectue avec une tension de -0,5V pendant 1 heure afin d'éviter l'électrolyse de l'eau et mène à une incorporation limitée de silice, ainsi que le montrent les profils obtenus par microsonde de Castaing sur les coupes transversales des films anodiques (Fig. IV.5).

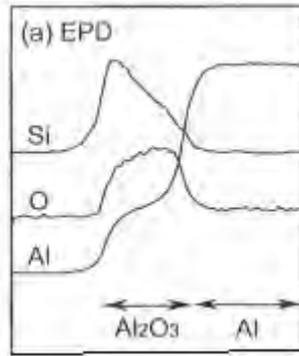


Fig IV.5 Spectre par microsonde de Castaing sur la coupe transversale du film anodique [23]

D'autres moyens ont été étudiés afin de limiter l'électrolyse de l'eau, tel que l'utilisation de matériaux d'électrodes spécifiques ou encore l'ajout d'un composé chimique menant à une réaction de substitution.

Les substrats de palladium utilisés en tant que cathode peuvent ainsi permettre une amélioration significative. En effet, Tang *et al.* [24,25,26] ont montré la capacité du palladium à absorber l'hydrogène et donc à limiter le dégagement gazeux.

Sakurada *et al.* [27] ont par ailleurs utilisé de l'hydroquinone lors de dépôt de zircon sur une anode en palladium. L'oxygène produit alors à l'anode par l'électrolyse va oxyder l'hydroquinone en quinone, limitant ainsi la formation des bulles de dioxygène.

Enfin, Lebrette *et al.* [28] ont ajouté pour leur part une faible proportion d'alcool dans leur suspension de TiO₂. Après avoir étudié l'influence de l'éthanol sur la suspension, ils ont ainsi réussi à minimiser la production de bulles de gaz [29].

Le dernier moyen pour prévenir les dégagements gazeux lors de l'électrophorèse en milieu aqueux consiste à modifier les paramètres opératoires électriques.

En 2009, Neirinck *et al.* [30] ont montré la possibilité de réduire la production de gaz par l'utilisation de tension inversée asymétrique (Fig IV.6). Ils ont pu ainsi obtenir des revêtements denses de particules d'alumine, initialement dispersées dans l'eau (Conductivité : 0,04 μS/cm) sur électrode de graphite en faisant varier notamment la fréquence (1-50Hz) et l'asymétrie t_1/t_2 de 1,5 à 4 (avec t_1 la durée d'application d'une tension positive et t_2 la durée d'application d'une tension négative) (Fig IV.6).

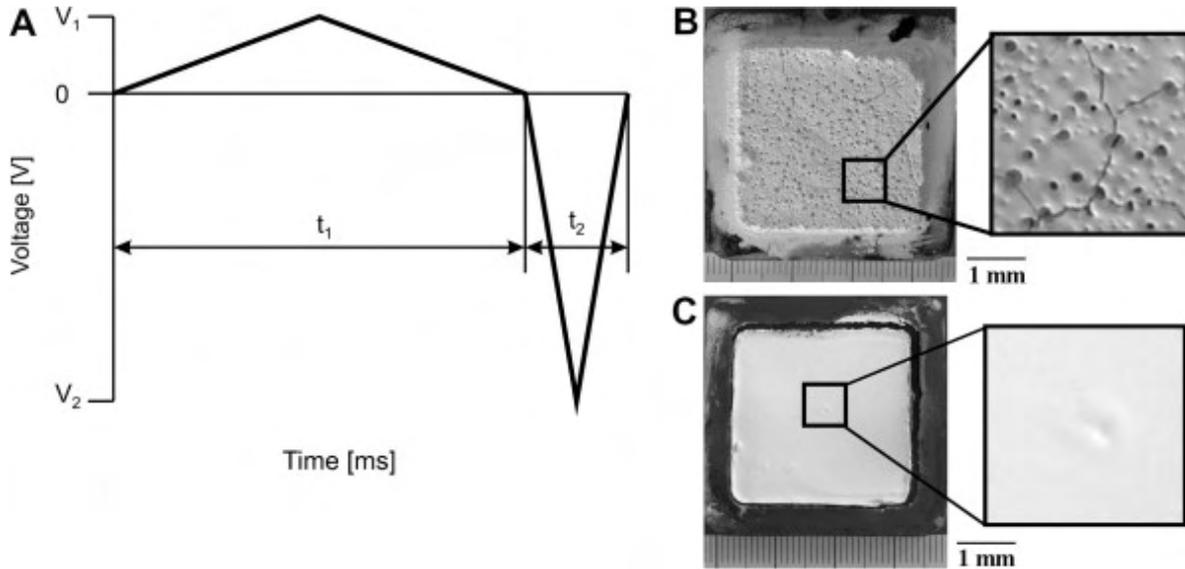


Fig IV.6 Profil de tension appliquée en tension inversé [30] et observations surfaciques du dépôt après électrophorèse en tension continu (100V ; 1200 s) et (c) en tension inversé asymétrique (500V ; 50Hz, Asymétrie : 4)

Besra *et al.* [31] ont quant à eux mené une étude basée sur l'utilisation d'un courant pulsé. Le courant pulsé est une succession de périodes de courant à valeur nominale, séparée par des périodes à courant nul. Comme pour la technique de courant alternatif, de nombreux paramètres vont influencer la qualité du dépôt, comme la durée d'impulsion. En limitant ainsi l'électrolyse de l'eau par la variation de la durée du pulse (Fig IV.7) et le rapport cyclique (RC), Besra a également obtenu des revêtements homogènes de particules d'alumine (Diamètre : 20 nm) sur un substrat en acier.

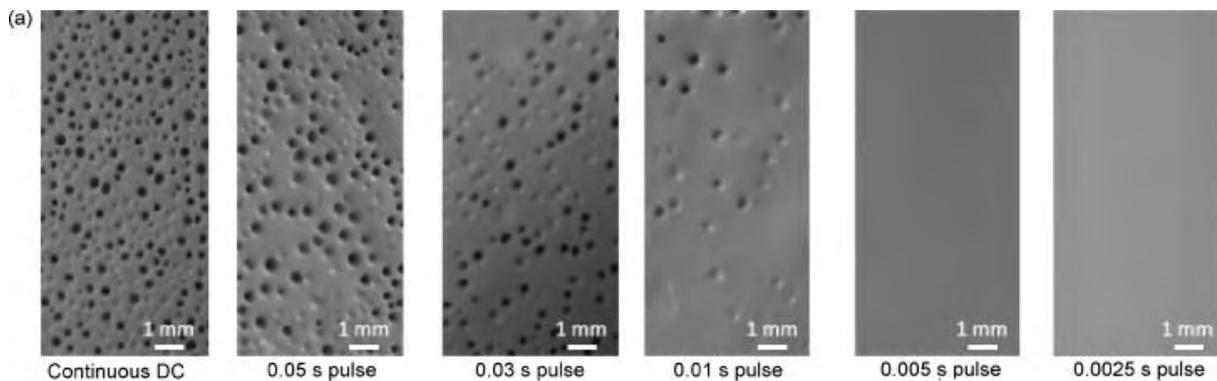


Fig IV.7 Photographies du revêtement de particules d'alumine en courant continu et en courant pulsé suivant la durée du pulse

($I = 4 \text{ mA}$; RC = 50% ; Durée : 6 min, Fréquence : 10 à 200Hz) [31]

Cette revue bibliographique a permis de répertorier les différents paramètres et conditions opératoires influant lors de dépôts électrolytiques en milieu aqueux. Il est maintenant important d'analyser et de modifier expérimentalement nos dispersions aqueuses de PTFE afin de permettre l'obtention d'un dépôt ultérieur.

IV-2. Analyse et modifications des dispersions aqueuses de PTFE

Nous avons retenu la dispersion aqueuse de PTFE dont les particules ont une taille moyenne de 90nm, pour fonctionnaliser le film anodique modèle (Diamètre de pores : 200 nm) par électrophorèse. Le potentiel zêta de la dispersion initiale (sans CTAB) étant négatif (-55mV) (cf. *Chapitre III* (§2.1)), une électrophorèse anodique est alors envisageable (*Annexe 7*). Toutefois, afin d'éviter une possible sur-anodisation du substrat d'aluminium, nous avons choisi de mettre en œuvre une électrophorèse cathodique. Ce choix impose alors de modifier le signe de la charge superficielle des particules de PTFE. Dans cette optique, la dispersion aqueuse sera étudiée notamment au regard de l'influence d'un surfactant (CTAB) ou du pH sur le potentiel zêta, la granulométrie et la stabilité électrochimique de la dispersion.

IV-2.1. Modifications du potentiel zêta

La solution diluée de PTFE (0,60%massique) incluant les particules de 90 nm a donc un potentiel zêta initialement négatif (-45mV) (cf. *Chapitre III*). Or, Desai et Dixit [32,33] ont étudié l'influence d'un surfactant cationique sur une dispersion aqueuse de PTFE (Taille de particules en poudre : 1,65 μm ; 25 mL de KCl (10^{-3} M), 1 g de PTFE). Ils ont montré que le potentiel zêta change d'une valeur négative (-6 mV) à une valeur positive (+8 mV) à l'aide d'un ammonium quaternaire, le Bromure de Cetyltriméthylammonium (CTAB) avec une concentration de 10^{-4} M.

Dans l'optique de la maîtrise de la charge de surface des particules de PTFE, une étude du potentiel zêta et de la granulométrie a été effectuée sur la suspension (0,60%massique PTFE) en fonction d'une concentration croissante en CTAB (entre 0 et 0,5g/L).

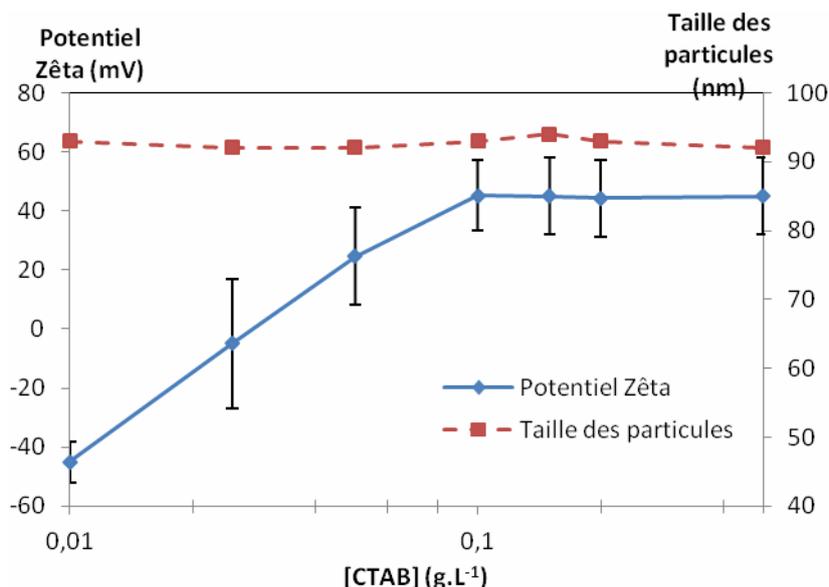


Fig IV.8 Potentiel zêta et taille des particules de la suspension de PTFE (0,60%massique) en fonction de la quantité de CTAB

D'une part, la taille moyenne des particules (90 nm) reste constante quelque soit l'ajout de CTAB (Fig IV.8). D'autre part, entre 0 et 0,1 g.L⁻¹, le potentiel zêta augmente de façon monotone (Fig IV.8), l'inversion de signe se faisant aux concentrations supérieures à 0,025 g.L⁻¹ de CTAB. A partir de 0,1 g.L⁻¹, le potentiel se stabilise aux alentours de +45mV, valeur significative d'une dispersion stable [19]. La mobilité électrophorétique moyenne évaluée expérimentalement par le ZetaSizer est de $3.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. Ce résultat est en accord avec la valeur calculée à partir de l'Eq IV.2, sachant que $\eta = 1\text{mPa}.s$; $\epsilon = 80$; $\zeta = 45\text{mV}$.

IV-2.2. Influence du CTAB sur la conductivité

Une étude de la conductivité a également été effectuée sur la suspension (0,60% massique PTFE, pH=6,5) et de l'eau distillée sans particules en fonction de la concentration en CTAB ajoutée (entre 0 et 0,5 g.L⁻¹), afin de mettre en évidence l'interaction particules-CTAB.

Sans particules, la conductivité initiale de l'eau distillée est faible (10 $\mu\text{S}/\text{cm}$), tandis qu'elle croît avec l'ajout de CTAB (Fig IV.9) ; la conductivité augmente progressivement jusqu'à atteindre 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour 0,5 g/L de surfactant.

Avec les particules, la conductivité reste stable entre 0 et 0,1 g.L⁻¹ de CTAB (360 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Au-delà de 0,1 g.L⁻¹, la conductivité augmente progressivement, avec une pente équivalente au

test sans particules, jusqu'à atteindre 860 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour 0,5g/L de surfactant. Ce résultat démontrerait qu'après 0,1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ les molécules de CTAB sont en excès.

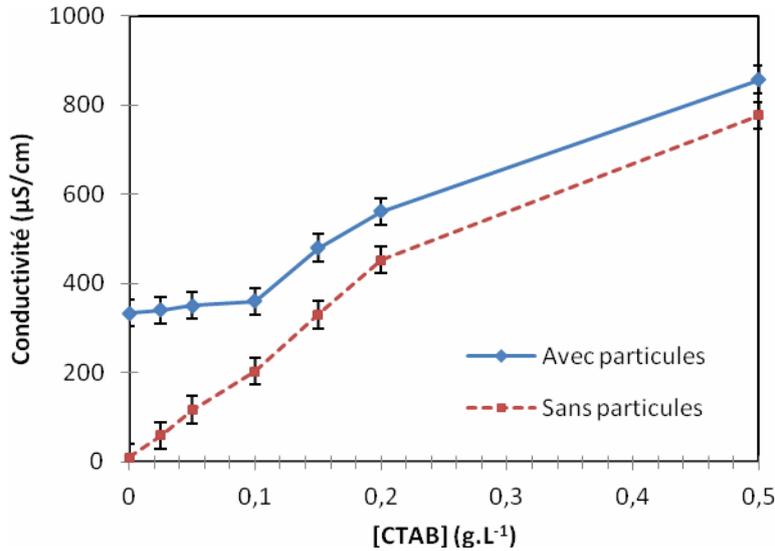


Fig IV.9 Conductivité de la suspension en fonction de la quantité de CTAB

Grâce à ces résultats obtenus, il est alors possible de faire une estimation du nombre de molécules de CTAB adsorbées sur chaque particule de PTFE.

Pour un litre de suspension, le nombre de molécules de CTAB (solution à 0,1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) a été calculé à l'aide de la masse molaire ($M_{\text{CTAB}} = 364,45 \text{ g/mol}$) et la constante d'Avogadro ($N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$). On a donc $1,65 \cdot 10^{20}$ molécules de CTAB dans un litre de suspension.

Le nombre de particules de PTFE a également été calculé à l'aide de la densité de PTFE ($\rho = 2,16 \text{ g/cm}^3$) et la masse du PTFE séché pour un litre ($900 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), indications fournies par DuPont de Nemours. On obtient $1,09 \cdot 10^{16}$ particules de PTFE ($r=45\text{nm}$) pour un litre de suspension.

Le rapport entre ces deux valeurs correspond à 15 000 molécules de CTAB pour chaque particule de PTFE, ce qui est cohérent avec la surface d'une particule de PTFE ($r= 45 \text{ nm}$) qui est de $25\,000 \text{ nm}^2$. Après ajout de CTAB, la surface des particules de PTFE est occupée majoritairement par les molécules de CTAB, leur conférant ainsi une charge de surface positive.

Les forces électrostatiques entre les particules étant en partie à l'origine de la stabilité de la solution, il est donc nécessaire d'évaluer à présent l'influence du pH sur le potentiel zêta, donc sur la stabilité des particules.

IV-2.3. Influence du pH

Une solution diluée (0,60%massique) de PTFE sans CTAB possède un potentiel zêta négatif à pH égale à 6,5. L'influence de l'abaissement ou de l'augmentation du pH a été étudiée au travers de l'analyse du potentiel zêta et de granulométrie. Les mesures sont effectuées 1h après ajout (d'acide nitrique ou d'ammoniaque respectivement), durée garantissant une bonne homogénéisation.

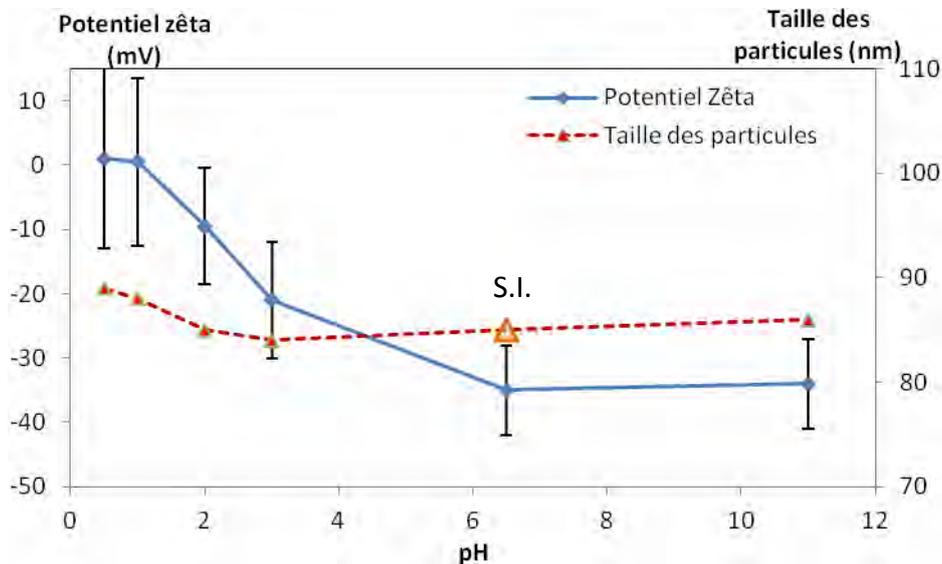


Fig IV.10 Potentiel zêta et granulométrie de la suspension (0,60%massique de PTFE) sans CTAB en fonction du pH

La Fig IV.10 montre que l'augmentation du pH n'a pas d'effet ni sur le potentiel zêta ni sur la taille des particules, alors qu'une diminution du pH entraîne une augmentation du potentiel zêta, qui devient positif pour des pH inférieurs à 1. Cette valeur est inférieure à celle obtenue par Desai et Dixit [32] qui avaient mesuré le point iso-électrique (potentiel zêta = 0 mV) à pH = 2. Cependant, leur dispersion présentait des caractéristiques différentes au niveau de la granulométrie et de la solution (taille de particules en poudre : 1,65 μm ; 25 mL de KCl (10^{-3} M), 1 g de PTFE). Dans notre étude, au point iso-électrique (pH = 1), la

suspension est alors déstabilisée, sans toutefois mener à une agglomération des particules après 1h, puisque la taille des particules n'a pas évoluée.

A l'inverse, une solution diluée de PTFE avec surfactant ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) possède un potentiel zêta positif (+45mV). L'abaissement et l'augmentation du pH sont réalisés dans les mêmes conditions et leur influence est encore évaluée au travers des mesures de potentiel zêta et de granulométrie.

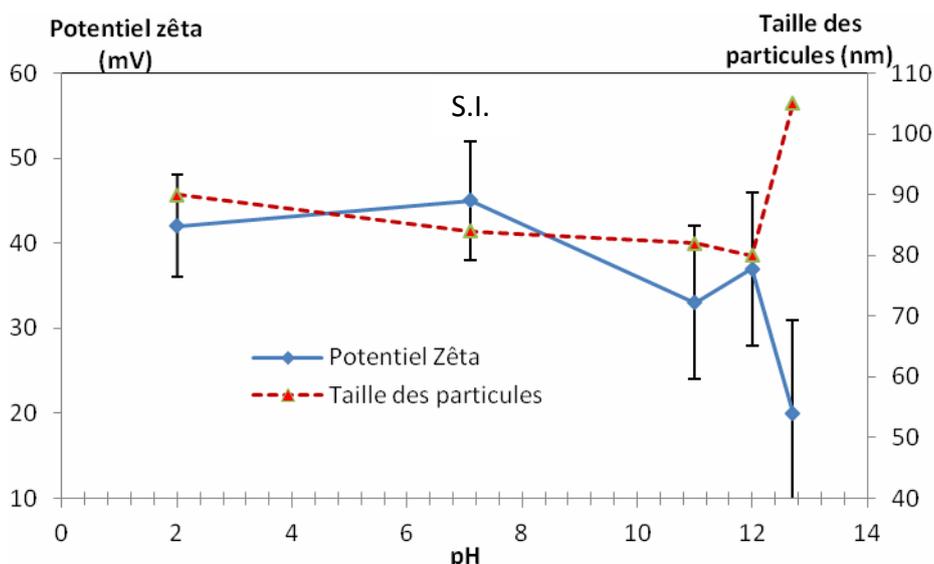


Fig IV.11 Potentiel zêta et granulométrie de la suspension avec CTAB en fonction du pH

La diminution du pH n'a aucun effet sur la suspension (Fig IV.11). Par contre une augmentation du pH entraîne une augmentation de la taille moyenne des particules, probablement due à leur agglomération, suite à la diminution du potentiel zêta passant de $55 \pm 8 \text{ mV}$ à pH 7,0 à $20 \pm 11 \text{ mV}$ à pH 12,7, ce qui peut entraîner potentiellement par la suite une sédimentation de la suspension de PTFE.

Cette étude a permis de montrer que le pH de la suspension peut mener à une déstabilisation significative des particules. Cependant ce phénomène se produit à des pH extrêmes, inférieur à 1 ou supérieur à 12. Pour des pH intermédiaires (pH 1 à 12), le CTAB permet de modifier aisément le potentiel zêta des particules de PTFE de notre dispersion.

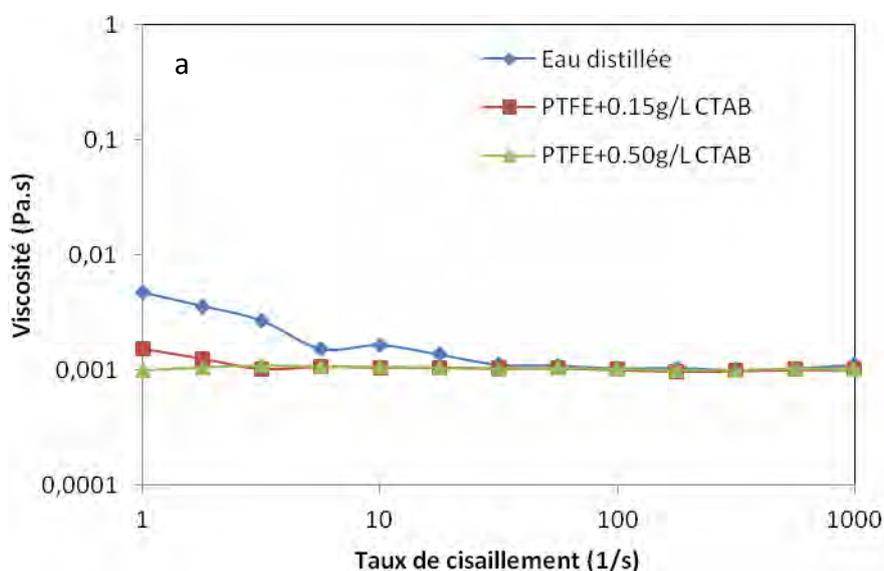
IV-2.4. Viscosité dynamique de la suspension

La viscosité dynamique de la suspension doit être faible pour augmenter la mobilité électrophorétique des particules. La viscosité dynamique a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre (*Annexe 1-VI*), à 20°C, pour des taux de cisaillement compris entre 1 et 1000 s⁻¹.

Deux suspensions de particules de PTFE (0,60%massique, pH = 7) contenant 0,15 et 0,50 g.L⁻¹ de CTAB sont testées et comparées à la viscosité de l'eau distillée.

Pour un taux de cisaillement de 1s⁻¹, l'eau distillée a une viscosité dynamique de 4 mPa.s puis celle-ci diminue et se stabilise à 1 mPa.s (Fig IV.12a).

Pour les deux concentrations en CTAB, la viscosité est stable et est égale à 1 mPa.s, quelle que soit le taux de cisaillement. De même, la contrainte de cisaillement (Fig IV.12b) augmente de façon linéaire avec le taux de cisaillement ; c'est donc un fluide newtonien. De plus, la concentration de CTAB n'a aucune influence sur la viscosité, dans la gamme de concentration étudiée (0,15-0,50g.L⁻¹). La viscosité étant très faible, la vitesse de migration des particules sera optimale.



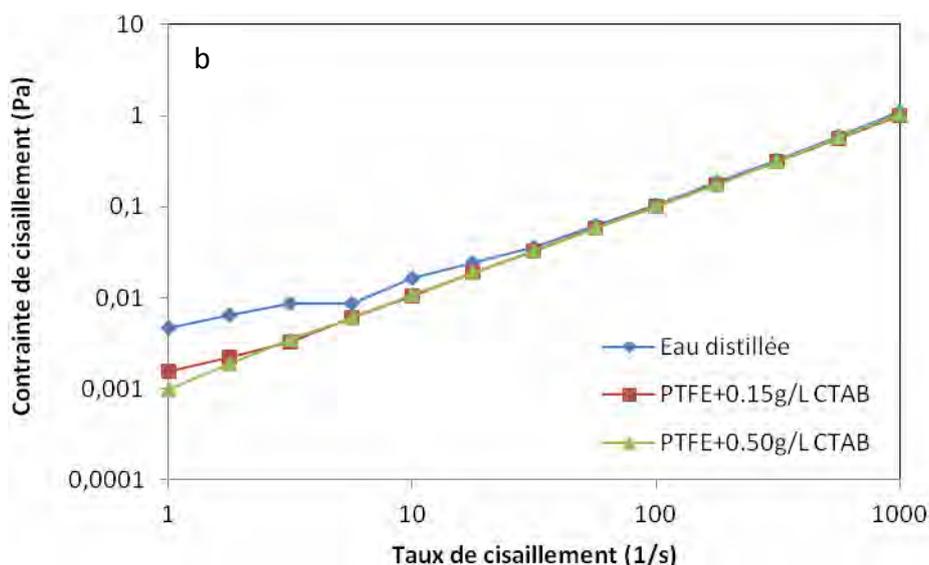


Fig IV.12 Viscosité (a) et contrainte de cisaillement (b) de la suspension avec CTAB en fonction du taux de cisaillement

La stabilité du CTAB et son influence sur le comportement électrochimique de la dispersion sous polarisation électrique, en particulier cathodique, vont maintenant être analysés.

IV-2.5. Stabilité électrochimique du CTAB

Quatre solutions conductrices de Na_2SO_4 ($0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (sel de fond n'exerçant pas d'action corrosive vis-à-vis du substrat) ont été préparées avec différentes concentrations en CTAB (0,0 ; 0,2 ; 0,5 et 1,0 g/L), correspondant à la gamme de concentration de CTAB précédente (*Annexe 1-VII*) (Fig IV.9). Ces solutions sans particules ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (vitesse de balayage 50 mV/sec) dans une plage de potentiel comprise entre -3 et 3V/ECS, gamme de potentiel induisant la réaction d'électrolyse de l'eau.

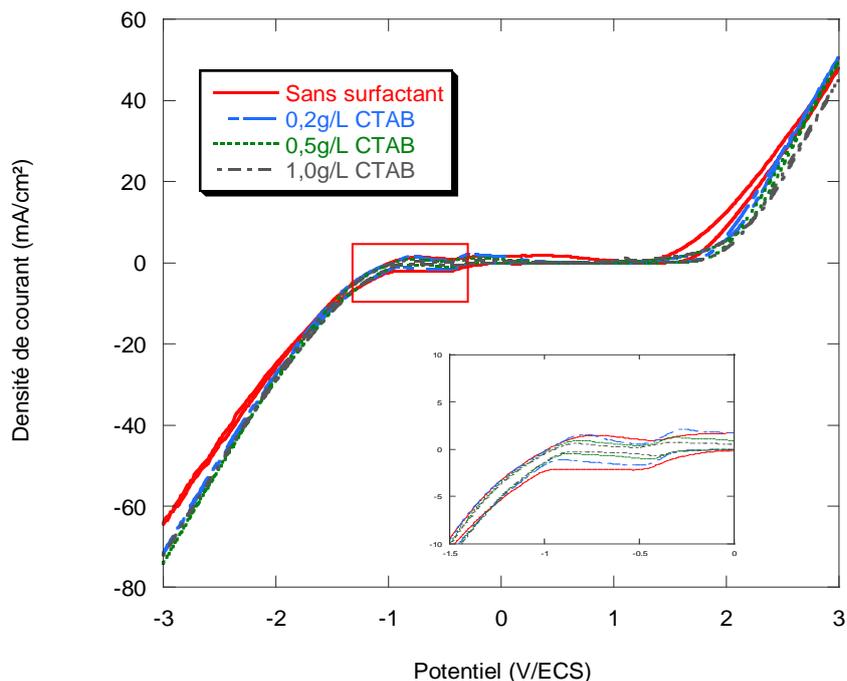


Fig IV.13 Voltammétries cyclique de solutions de Na_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) en fonction de la quantité de surfactant CTAB (Temp : 20°C ; Vitesse de balayage : 50 mV/sec)

Les quatre voltammétries présentées Fig IV.13 montrent qu'aucune différence ou autre pic n'ont été détectés, ce qui veut dire que le surfactant CTAB n'est pas électroactif pour ces valeurs de potentiels. Le CTAB est donc stable sous polarisation électrique et son influence sur le comportement électrochimique, en particulier cathodique, n'est pas significatif dans la solution conductrice de Na_2SO_4 .

IV-2.6. Influence du CTAB sur l'électrolyse de la dispersion

Afin d'observer le comportement électrochimique de la dispersion aqueuse de PTFE, nous avons effectué des voltammétries cycliques (*Annexe 1-VII*) dans les conditions similaires à celles précédemment utilisées pour la solution de Na_2SO_4 (Vitesse = 50 mV/s ; potentiel entre -3 et 3 V/ECS).

Les suspensions de PTFE ($0,60\%$ massique en PTFE) contiennent différentes concentrations de CTAB ($0,2$; $0,5$ et $1,0 \text{ g.L}^{-1}$), qui sont toutes supérieures à la concentration minimale ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$) nécessaire à la saturation de la surface des particules et donc à la modification du potentiel zêta (Fig IV.5).

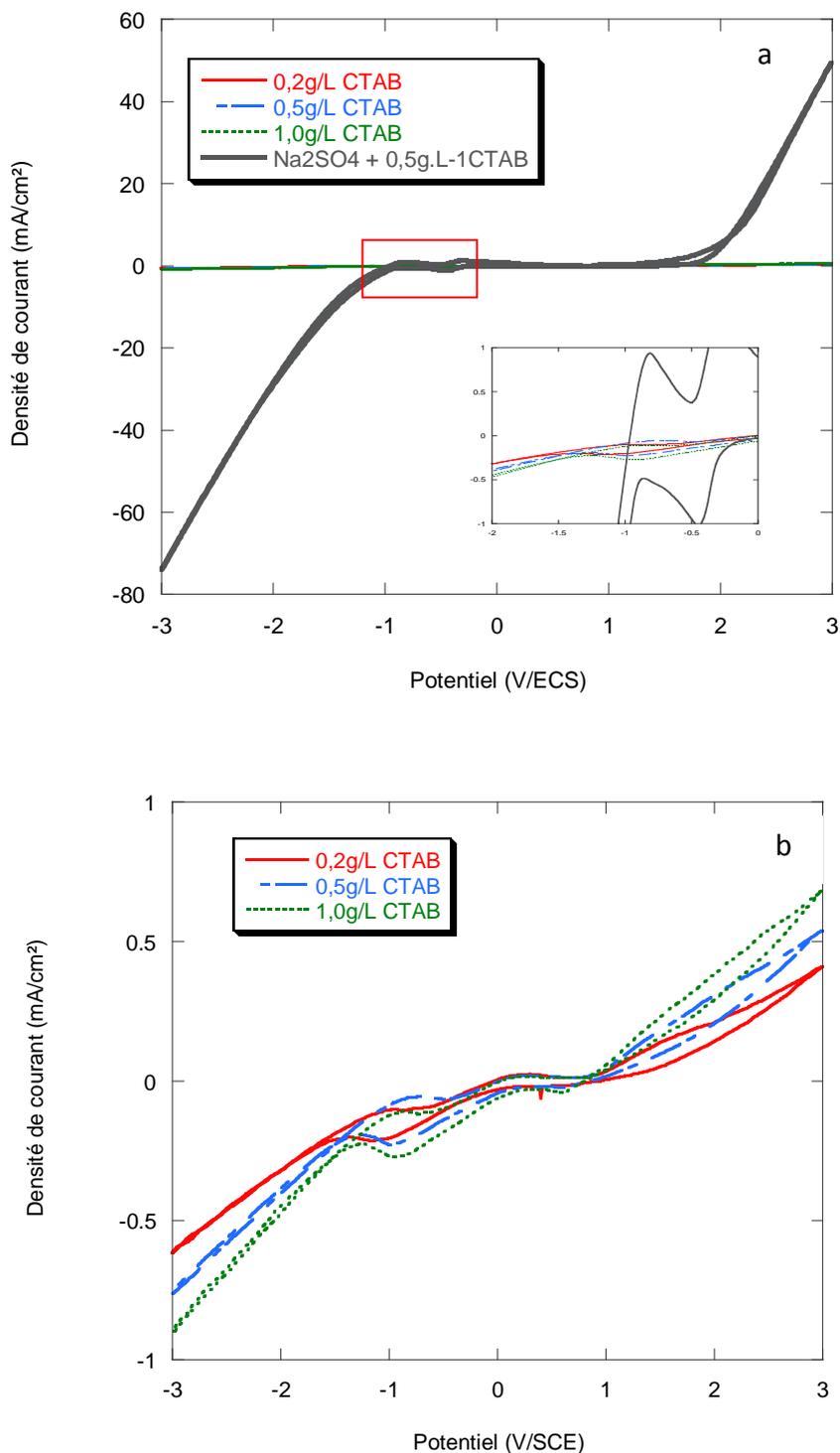


Fig IV.14 Voltammétries cycliques de la suspension de PTFE (0,60%massique) en fonction de la quantité de surfactant entre -3 et 3V ($v = 50 \text{ mV/s}$)

La Fig IV.14a montre tout d'abord que les dispersions sont très résistives en comparaison avec les solutions comprenant du Na₂SO₄ et du CTAB. Par ailleurs, les voltammétries cycliques (Fig IV.14b) montrent une augmentation du courant, aux potentiels les plus élevés

(inférieur à -1V ou supérieur à 1V). Cette augmentation du courant est due à l'oxydation de l'eau à l'anode, se manifestant par un dégagement d'oxygène (Eq IV.9). A la cathode, en deçà de -0,5V, Il y a également une augmentation du courant (en valeur absolue) due à la réduction de l'eau menant à un dégagement d'hydrogène (Eq IV.10). Les deux dégagements gazeux ont été attestés visuellement. De plus, l'augmentation de la concentration de CTAB accroît la densité de courant mesurée à un potentiel donné (Fig IV.14b). L'augmentation des densités de courant anodique et cathodique peut être reliée directement à la conductivité de la suspension, puisque celle-ci augmente avec la concentration en CTAB (Fig IV.9) tandis que les matériaux d'électrodes sont identiques (Platine (1 cm²), cf *Annexe 1-VII*).

En conclusion, les deux études voltampérométriques ont démontré d'une part la stabilité de la dispersion initiale et du surfactant (CTAB) et d'autre part l'augmentation de la conductivité de la dispersion par ajout de CTAB induisant un dégagement gazeux plus important à même potentiel. Il est donc nécessaire d'avoir une concentration suffisante de CTAB ($\geq 0,1 \text{ g.L}^{-1}$) afin d'entourer les particules de PTFE mais, une fois en excès, une concentration trop importante serait dommageable car elle induirait un dégagement gazeux important et limiterait sans doute le dépôt des particules. Dans la suite de notre étude, nous avons retenu une concentration en CTAB de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Maintenant que la dispersion a été analysée, les expérimentations par électrophorèse cathodique sont étudiées en mode tension constante puis en mode pulsée. Le dépôt sur la surface et l'incorporation à l'intérieur des pores des particules de PTFE seront tout d'abord évalués visuellement à partir des microscopies MEB-FEG transversales des composites, qui sont réalisées toujours dans les mêmes conditions de préparation. Cette évaluation visuelle est bien évidemment subjective puisque résultant de l'appréciation du manipulateur, mais permettra toutefois de départager les tendances de dépôt en surface et d'incorporation dans les pores en fonction des conditions d'électrophorèse. L'échantillon le plus prometteur sera caractérisé de façon plus rigoureuse par spectroscopies aux rayons X et Raman pour donner un réel taux d'incorporation.

IV-3. Electrophorèse cathodique à tension constante

La solution diluée (0,60% massique PTFE) contenant les particules de PTFE et 0,5 g.L⁻¹ de CTAB est placée dans une cellule thermostatée à 20,0±0,2 °C. Le film anodique fait office de cathode. Le potentiel zêta de la solution est positif (+45mV) (Fig IV.8). Une électrode de titane platiné fait office d'anode. Des tensions de -0,5V et de -2,0V sont appliquées aux bornes des électrodes, pendant cinq heures.

Tension continue d'électrophorèse	Modèle de Hamaker (Eq IV.3)	Modèle de Sarkar (Eq IV.4)	Modèle de Ferrari (Eq IV.6)
-0,5V	1,6. 10 ¹⁴	1,6.10 ¹⁴	1,9.10 ¹²
-2,0V	6,5.10 ¹⁴	5,7.10 ¹⁴	8,3.10 ¹²

Tableau IV.2 Nombre de particules déposées en fonction de la tension et des différents modèles pour une électrophorèse de durée : 5h

D'après les trois modèles, la quantité de particules déposées est soit du même ordre de grandeur soit supérieure à la quantité de particules nécessaire (7,3.10¹² particules) pour remplir totalement les pores du film anodique modèle. Dans le cas idéal (aucune résistivité dans le circuit), la vitesse de migration électrophorétique (Eq IV.1) d'une particule de PTFE est de 50 nm/s à -0,5V, sachant que la mobilité électrophorétique est de 3.10⁻⁴ cm².V⁻¹.s⁻¹ (cf. § IV.2.1). Une particule initialement en surface pourrait donc être incorporée au fond d'un pore du film anodique (épaisseur : 10 µm) en 200 secondes (3 min. 20 s.).

La vue transversale MEB-FEG du film anodique, après électrophorèse à -0,5 V, durant 5h, (Fig IV.15a) montre qu'aucune particule n'a été déposée, ni en surface ni à l'intérieur des pores. L'absence d'incorporation peut être expliquée en considérant les résistances mises en jeu dans le circuit. La résistance globale (R_g) comprend principalement la résistance de la dispersion (R_{disp}), la résistance du film anodique (R_{film}) assimilée à la résistance de la couche compacte (R_{comp}) et finalement la résistance du dépôt (R_{dépôt}) au fur et à mesure de l'électrophorèse. Connaissant les conductivités et les épaisseurs (/longueurs), il est possible de calculer les résistances R_{comp} et R_{disp} au travers de l'Eq IV.11.

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{e}{S}$$

Eq IV.11

Avec χ : Conductivité électrique ($S \cdot m^{-1}$)

e : Epaisseur ou longueur (m)

S : Surface (m^2)

Durant l'électrophorèse, la distance inter-électrodes est de 3 cm, la surface d'échantillon de $16,65 \text{ cm}^2$ alors que la conductivité de la dispersion à $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de CTAB est de $857 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Fig IV.9). La résistance de la dispersion est donc de 210Ω . Concernant la couche compacte, son épaisseur est de 160 nm (cf. *Chapitre II*), la conductivité électrique ($1,76 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) d'une telle couche ayant été déterminée antérieurement [34]. Pour une même surface d'échantillon, la résistance de la couche compacte est alors de 546Ω , valeur en adéquation avec la valeur expérimentale (570Ω) obtenue au Chapitre II.

Considérant les seules résistances de couche compacte et d'électrolyte (en l'absence de dépôt), le courant et la densité de courant traversant le circuit sont respectivement de $-0,9 \text{ mA}$ et de $-0,055 \text{ mA}/\text{cm}^2$, pour une tension de $-0,5 \text{ V}$. Ces valeurs très faibles en tension et courant expliquent l'absence d'incorporation ou de dépôt de PTFE.

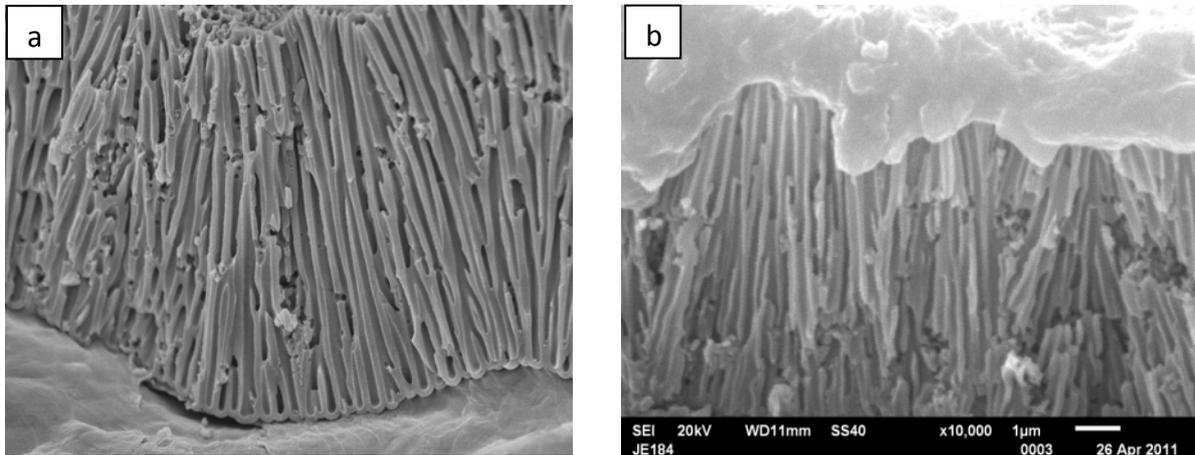


Fig IV.15 Vues transversales MEB-FEG après 5h d'électrophorèse à une tension de (a) $-0,5\text{V}$ et (b) $-2,0\text{V}$

Pour une tension de $-2,0\text{V}$ durant 5h (Fig IV.15b), les particules de PTFE se sont agrégées à la surface (sur une épaisseur moyenne de $1 \mu\text{m}$) mais aucune n'a été incorporée dans les pores.

Pour une tension de -2,0V, le courant circulant dans le circuit est de -2,64 mA, soit une densité de courant de -0,16 mA/cm². Ces valeurs sont valables en début d'électrophorèse puisque le calcul ne prend en compte que les seules résistances R_{comp} et R_{disp} ; $R_{dépôt}$ est inconnue, négligeable en début d'expérience mais augmente probablement au fur et à mesure de l'électrophorèse.

L'électrolyse de l'eau, avérée visuellement, entraîne la libération d'ions OH⁻ ce qui entrainerait l'agrégation des particules (Fig IV.11), par l'abaissement à l'interface du potentiel zêta aux valeurs les plus hautes de pH (pH>12) [35].

En conclusion, l'électrophorèse cathodique à tension constante ne permet pas d'incorporer les particules de PTFE de 90 nm à l'intérieur des pores du film anodique. En effet, à faible tension, la chute ohmique dans le film anodique, en particulier dans la couche compacte, est telle qu'il n'y a pas migration possible des particules. Si une tension supérieure est appliquée, la formation de bulles à l'intérieur des pores limite l'incorporation des particules de PTFE et peut mener à l'agrégation de celles-ci par variation locale du pH. Afin de s'affranchir de ces phénomènes, des électrophorèses en mode pulsé ont donc été réalisées. Ce mode permet, selon Besra *et al.* [31], d'augmenter la tension tout en limitant le dégagement gazeux et donc d'obtenir des dépôts homogènes en milieu aqueux.

IV-4. Electrophorèse cathodique en mode pulsé sur aluminium non anodisé

Les tests préliminaires d'électrophorèse pulsée ont été tout d'abord effectués sur de l'aluminium non anodisé afin de s'affranchir en particulier de la résistance de la couche compacte et de démontrer la faisabilité du dépôt. Le signal typique d'un courant pulsé est représenté Fig IV.16. Ce signal est défini par de nombreux paramètres comme la tension, la fréquence des pulses, la durée totale de l'électrophorèse et le rapport cyclique (RC). Ce dernier représente le rapport entre le temps où la tension est appliquée (T_{on}) et la période du signal ($T_{on} + T_{off}$). Il est calculé à l'aide de l'équation :

$$RC = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad \text{Eq IV.12}$$

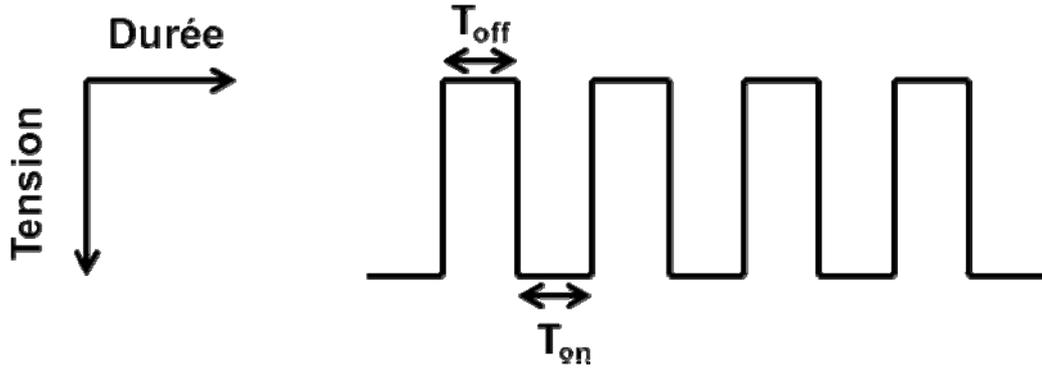


Fig IV.16 Signal caractéristique d'EPD pulsée à 50% de rapport cyclique

La suspension utilisée pour les tests électrophorétiques contient 0,60% massique de PTFE avec $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CTAB. L'aluminium est placé à la cathode, et une électrode en titane platinée est utilisée en tant qu'anode.

Sur la base des travaux présentés par Besra (RC : 50%, durée : 6 min, Fréquence : 5 mHz à 500Hz, Densité de courant : jusqu'à $1\text{ mA}/\text{cm}^2$, Tension : 0 à 30 V), nous avons donc choisi, pour nos tests préliminaires, une fréquence (0,5Hz), un rapport cyclique (50%) et une durée totale (30 min). Différentes tensions allant de 0 à 20V sont utilisées.

Les vues surfaciques MEB à l'issue des électrophorèses pulsées sur aluminium (Fig IV.18) montrent, que, pour chaque tension comprise entre 2 et 20V, un dépôt de particules a été obtenu. La masse du dépôt n'a pas été déterminée expérimentalement mais elle a été évaluée au travers des équations de Hamaker (Eq IV.3), de Sarkar (Eq IV.4) et de Ferrari (Eq IV.6), considérant les seules phases durant lesquelles la tension est appliquée ($f = 0,50\text{Hz}$, RC = 50%). En particulier, la Fig IV.17 montre que, après une électrophorèse de 30 min à 20V (soit 15 minutes de temps effectif), il y aurait 0,270 g de PTFE déposé avec le modèle de Hamaker. Pour les deux autres modèles, la masse de PTFE déposé est moindre : 0,254g selon le modèle de Sarkar et 0,003g selon le modèle de Ferrari.

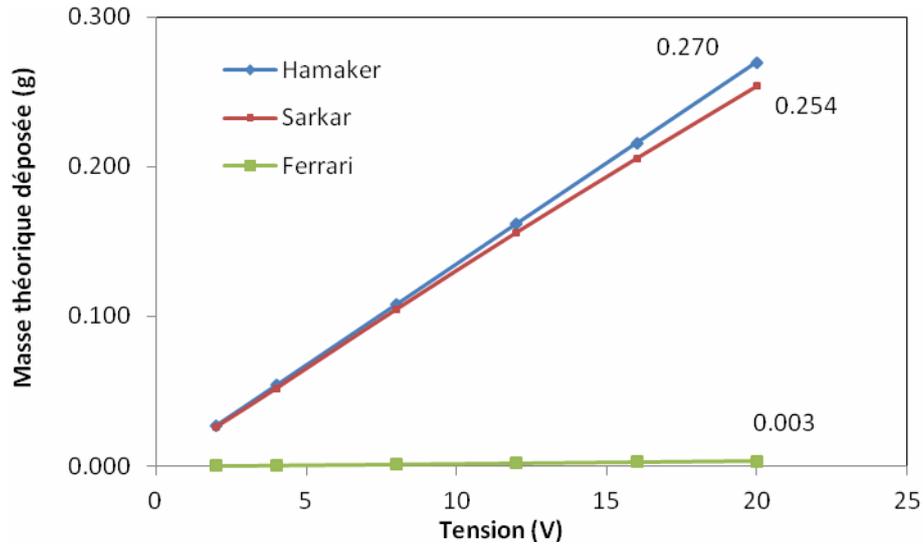


Fig IV.17 Masse calculée de particules déposées après 30 minutes d'électrophorèse avec un rapport cyclique de 50% (Fréquence : 0,5Hz) en fonction de la tension

Cependant, pour des tensions élevées de 16 à 20V, des microfissures apparaissent dans le dépôt (Fig IV.18). Deux explications peuvent être proposées : La première raison serait l'électrolyse de l'eau (bulles) durant l'électrophorèse comme il a été observé dans de nombreuses études [31] ; la seconde raison serait l'apparition des fissures sur les dépôts les plus épais par déshydratation naturelle lors du stockage.

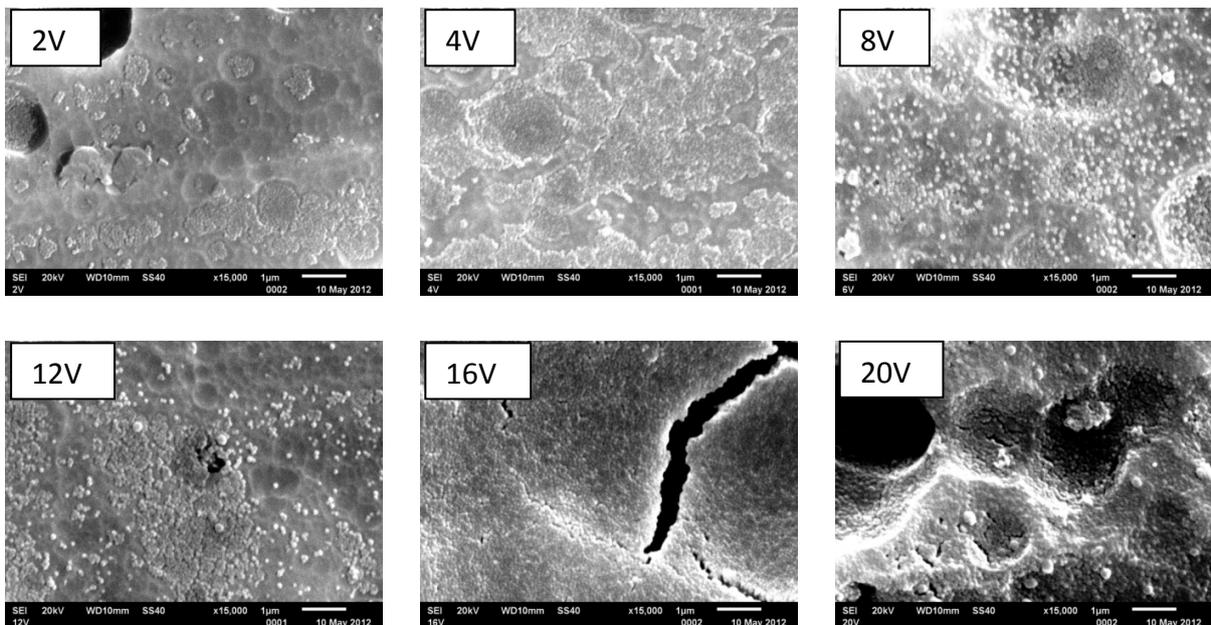


Fig IV.18 Vues surfaciques MEG après électrophorèse (0,60%massique de PTFE ; 0,5 g.L⁻¹ de CTAB) sur aluminium à différentes tensions (f= 0,5Hz ; RC = 50% ; t = 30 min)

IV-5. Electrophorèse cathodique en mode pulsé sur aluminium anodisé

Un film anodique est à présent placé en tant que cathode dans une cellule électrochimique tandis qu'une plaque de titane platinée est utilisée comme anode. La suspension contient 0,60% massique de PTFE avec $0,5\text{g.L}^{-1}$ de CTAB. Afin de mesurer tension et courant durant l'électrophorèse, un oscilloscope et une résistance ($R= 100\Omega$) sont placés dans le circuit.

Dans cette étude sur film anodique poreux, trois paramètres ont été étudiés : la tension appliquée, le rapport cyclique et la durée de l'électrophorèse.

IV-5.2.1. Influence du rapport cyclique

Tout d'abord, l'influence du rapport cyclique est étudiée pour des valeurs allant de 25 à 75% (fréquences de 0,25 à 0,5Hz), la tension et le temps étant constant par ailleurs (60V et 30 min respectivement).

La vue transversale MEB-FEG, résultant du test avec un rapport cyclique de 25% (Fig IV.19a), montre que quelques particules ont été déposées mais majoritairement en surface du film anodique. Avec un rapport cyclique de 50% (Fig IV.19b), les particules ont été incorporées à l'intérieur des pores, mais le remplissage n'est pas optimal. Enfin, lorsque le rapport cyclique est de 75% (Fig IV.19c et Fig IV.19d), des particules sont incorporées dans les pores, mais des agrégats sont également observés en surface. De plus, dans ce dernier cas, le film anodique est manifestement dégradé, puisqu'apparaissent des cavités (indiquées par des flèches sur la Fig. IV.19d) irrégulièrement disposées au sein du film anodique. Ce phénomène de dégradation a été étudié au travers de l'analyse de la densité moyenne de courant et du courant maximal.

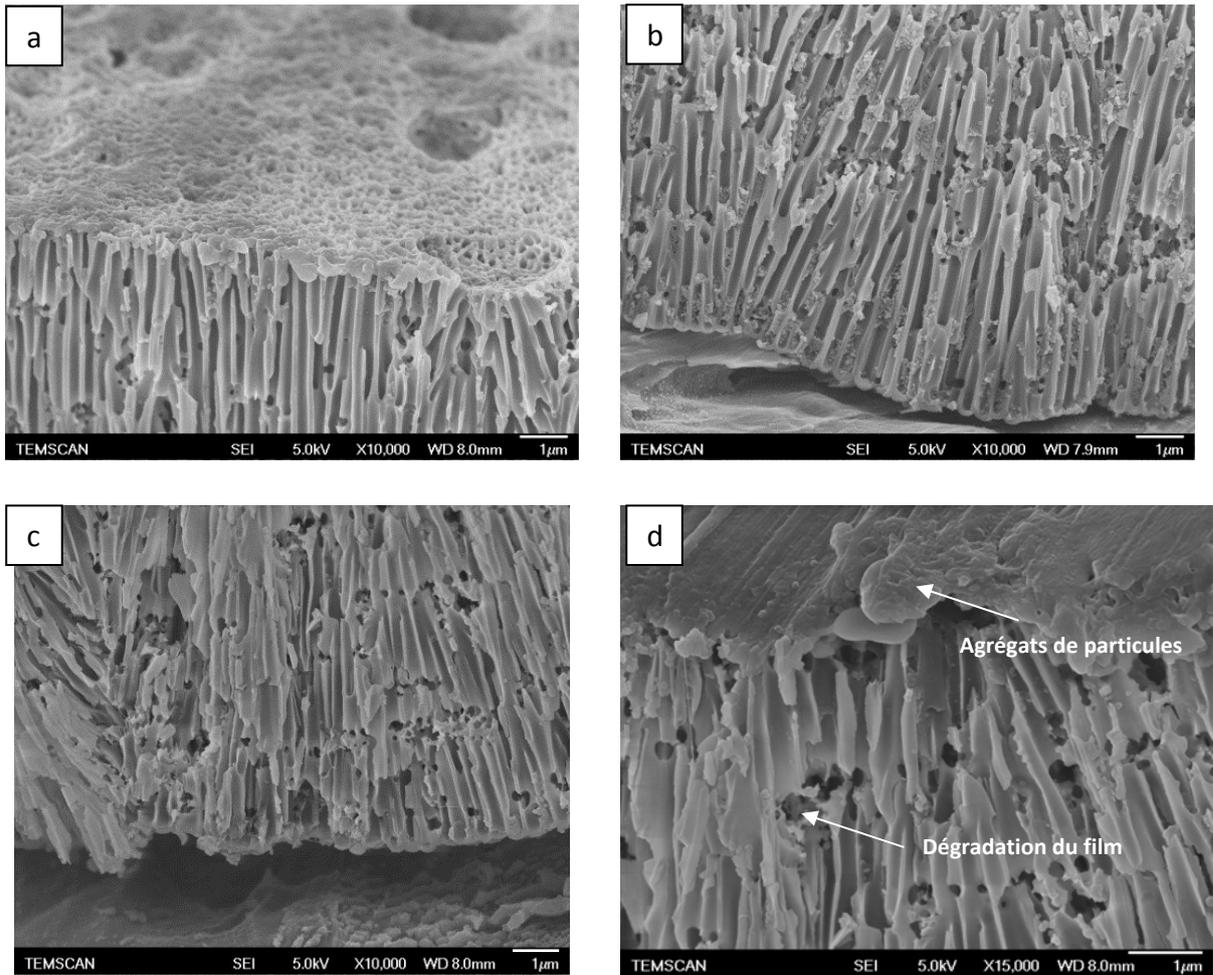


Fig IV.19 Vues transversales MEB-FEG après électrophorèse pulsée avec des rapports cycliques de (a) 25%, (b) 50% et 75% (c) au fond des pores, (d) en surface à partir d'une solution de PTFE (0,60%massique PTFE ; 0,5 g.L⁻¹ de CTAB)

A partir des mesures de courant effectuées avec l'oscilloscope (Fig IV.21), le courant moyen (Eq. IV.13) [36] puis la densité de courant moyen sont calculées pour chaque rapport cyclique.

$$I_{moy} = \frac{I_{on} \cdot t_{on} + I_{off} \cdot t_{off}}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{Eq. IV.13}$$

La densité moyenne de courant augmente entre 4,5 mA/cm² pour un rapport cyclique de 25% et 6,5 mA/cm² pour un rapport cyclique de 75% (Fig IV.20). Ces valeurs élevées de densité attestent que le dégagement de dihydrogène a lieu ; il s'amplifie avec le rapport cyclique, ce qui provoquerait alors l'inhomogénéité accrue du dépôt. De plus, aux valeurs les plus élevées, l'électrolyse de l'eau provoquerait une augmentation du pH local à la cathode

[35], entraînant alors à la fois la dissolution du film anodique (pour des $\text{pH} > 13$) et l'agrégation des particules en surface.

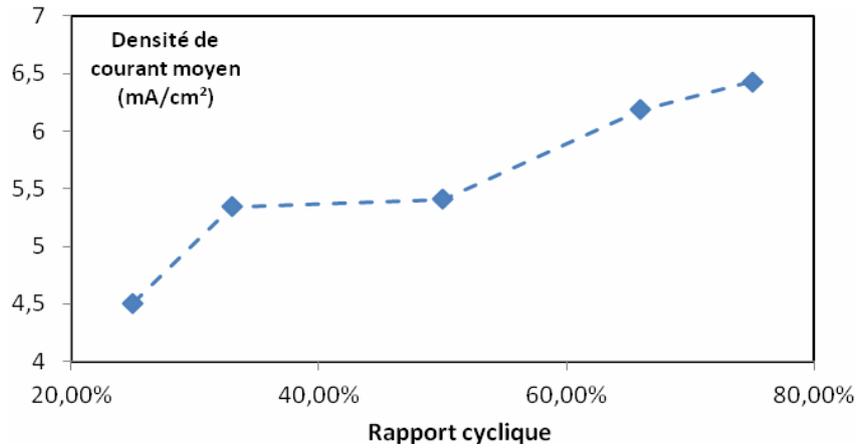


Fig IV.20 Densité de courant moyen (en valeur absolue) parcourant le circuit en fonction du rapport cyclique

L'analyse détaillée de l'évolution du courant maximum durant le T_{on} (Fig IV.21) montre que celui-ci augmente avec le rapport cyclique, passant de 75 mA pour 25% à 107 mA pour 75%. Ces valeurs ont été mesurées à la fin des dépôts électrophorétiques.

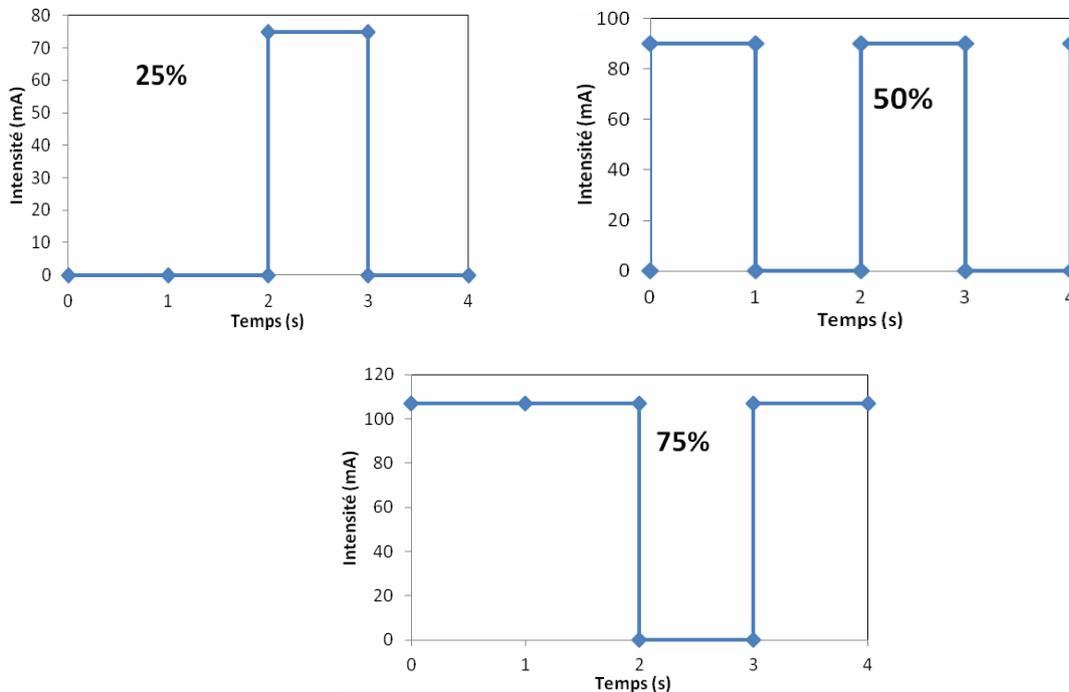


Fig IV.21 Evolution du courant (mA) (en valeur absolue) circulant dans le circuit lors des dépôts électrophorétiques (fréquence : 0,5Hz ; Tension : 60V ; Temps : 30 min) avec des rapports cycliques de (a) 25%, (b) 50% et (c) 75%

Considérons un pulse de tension à 60V, si l'on prend en compte la résistance de la couche compacte ($R_{\text{comp}} = 546 \Omega$) et celle de la dispersion ($R_{\text{disp}} = 210 \Omega$), l'intensité maximale serait alors de 80mA. Or, pour un rapport cyclique de 50 et 75%, les valeurs expérimentales sont respectivement de 90 et 107mA. Ces écarts montrent manifestement qu'en fin de dépôt électrophorétique, les valeurs de résistances R_{comp} et R_{disp} ne seraient plus égales à celles déterminées avant électrophorèse. Il y aurait en fait évolution de ces deux résistances ainsi que celle du dépôt $R_{\text{dépôt}}$ tout au long de l'électrophorèse.

En conclusion, quelque soit le rapport cyclique choisi, l'électrolyse de l'eau a lieu pour une tension de 60V. Ce phénomène s'amplifie avec l'augmentation du rapport cyclique jusqu'à provoquer la dégradation de la couche poreuse. Cette étude a également montré la contribution déterminante des différentes résistances qui évoluent probablement tout au long de l'électrophorèse.

Afin de compléter cette étude, il serait intéressant de réaliser des études d'impédances électrochimiques pour confirmer les valeurs et étudier les évolutions des différents composants électriques équivalents, constituant en particulier le film anodique imprégné ou non.

IV-5.2.2. Influence de la tension

L'influence de la tension sur l'électrophorèse a été ensuite étudiée pour des valeurs allant de 4 à 60V afin de limiter le dégagement gazeux. Les trois autres paramètres demeurent constants, notamment fréquence : 0,50Hz ; Rapport cyclique : 50% ; Temps : 30 min.

Les vues transversales MEB-FEG des tests effectués à 15, 20, 40 et 60V sont présentées en Fig IV.22.

La vue transversale MEB-FEG d'un revêtement obtenu par électrophorèse, avec une tension pulsée de 15V (Fig IV.22a), montre que des particules sont incorporées de façon homogène dans les pores, mais que le remplissage n'est toutefois pas optimal (incorporation inférieure par rapport à la sédimentation (Fig III.15b,c). Aux tensions de 20 et 40V (Fig IV.22b et Fig IV.22c), les dépôts deviennent hétérogènes au sein des pores, tandis que des agrégats sont formés en surface. Enfin, une tension pulsée de 60V (Fig IV.22d) mène à des dépôts inhomogènes, l'incorporation étant semble t-il plus importante.

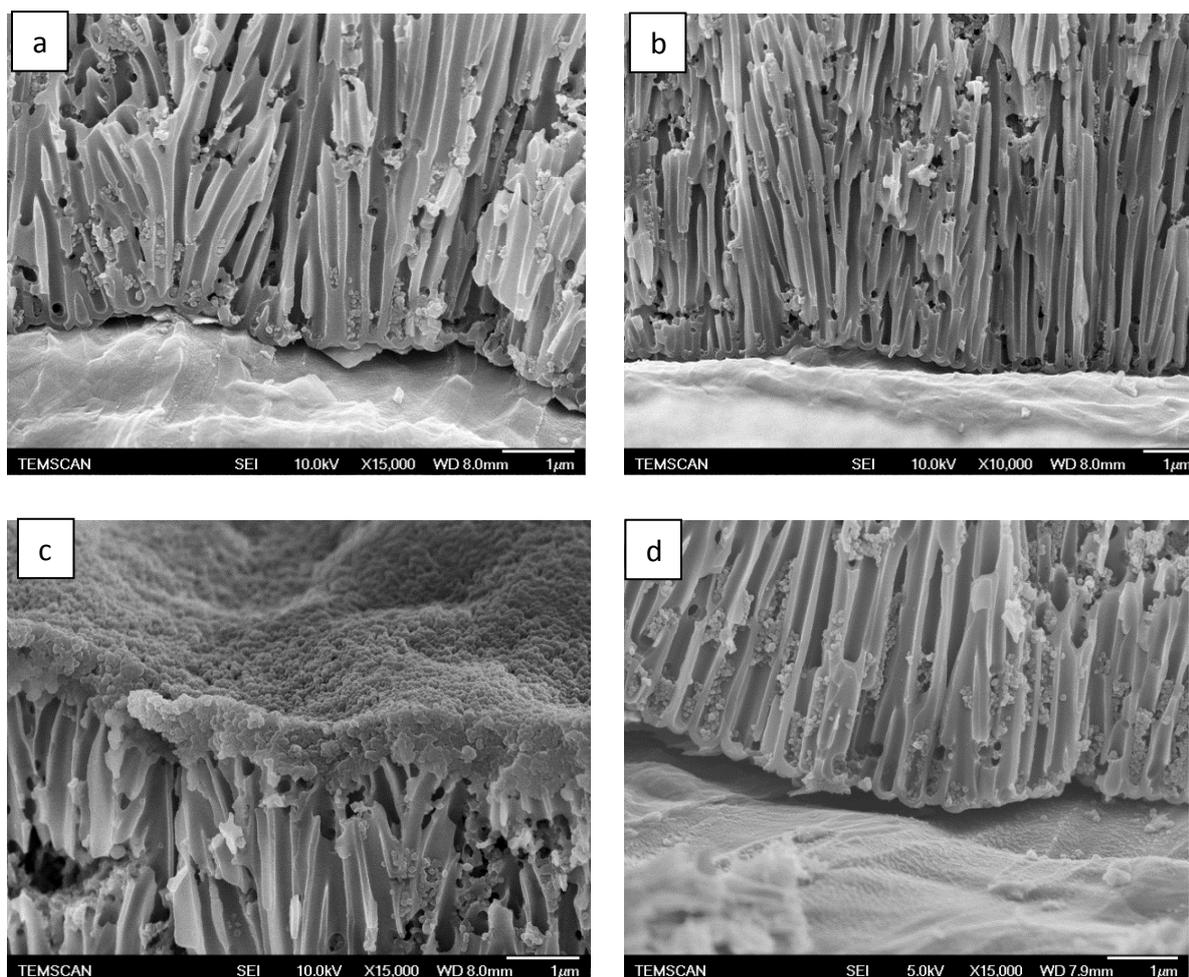


Fig IV.22 Vues transversales MEB FEG des films anodiques après électrophorèse à (a) 15V, (b) 20V, (c) 40V et (d) 60V à partir d'une solution de PTFE (0,60%massique de PTFE ; 0,5 g.L⁻¹ de CTAB)

La Fig IV.23 montre que la densité de courant moyen demeure faible, pour des tensions inférieures à 16V. Ensuite, un changement de pente est observé avec une augmentation progressive de la densité de courant moyen pour des tensions supérieures (de 16 à 60V), induisant l'électrolyse de l'eau.

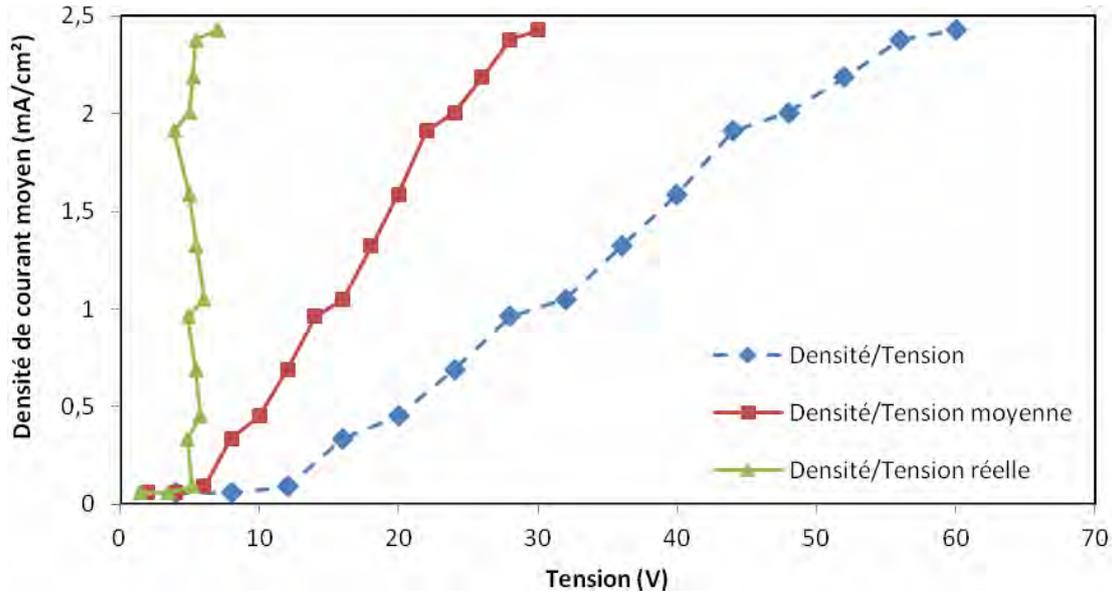


Fig IV.23 Densité de courant moyen (en valeur absolue) circulant le circuit en fonction de la tension, la tension moyenne et la tension réelle

La Fig IV.23 montre en outre que, si on considère le rapport cyclique de 50%, la tension moyenne varie en fait entre 0 et 30V. Si l'on considère en plus la chute ohmique dans la couche compacte ($R_{comp} = 546\Omega$), la tension réelle appliquée à la dispersion est en fait compris entre 0 et 7V, ce qui démontre l'importance et la criticité de la couche compacte lors des dépôts électrophorétiques sur film anodique supporté sur aluminium.

IV-5.2.3. Influence de la durée d'électrophorèse

Finalement, l'influence de la durée d'électrophorèse est étudiée dans une gamme allant de 30 à 120 minutes en vue d'augmenter le taux d'incorporation, les autres paramètres étant constants (fréquence : 0,5Hz ; Rapport cyclique : 50% ; Tension : 15V).

D'après les trois modèles (Tableau IV.3), la quantité de particules déposées dans cette gamme de durée est soit du même ordre de grandeur soit supérieure à la quantité de particules nécessaires ($7,3 \cdot 10^{12}$ particules) pour remplir les pores du film anodique.

Durée de l'électrophorèse	Modèle de Hamaker (Eq IV.3)	Modèle de Sarkar (Eq IV.4)	Modèle de Ferrari (Eq IV.6)
30 minutes	$2,4 \cdot 10^{14}$	$2,34 \cdot 10^{14}$	$2,9 \cdot 10^{12}$
120 minutes	$9,7 \cdot 10^{14}$	$8,22 \cdot 10^{14}$	$1,3 \cdot 10^{13}$

Tableau IV.3 Nombre de particules déposées en fonction de la durée d'électrophorèse pulsée à 15V (f=0,5Hz ; RC=50%)

La vue transversale MEB-FEG d'un revêtement obtenu par électrophorèse, pendant une durée de 30 minutes (Fig IV.24a), montre que les particules sont incorporées de façon homogène dans les pores, mais que le remplissage n'est toutefois pas complet. Avec une durée de 120 minutes (Fig IV.24b), le dépôt de particules est plus important et toujours homogène. Toutefois, la quantité de particules incorporées est en apparence moindre que la quantité incorporée par sédimentation améliorée (Fig III.15).

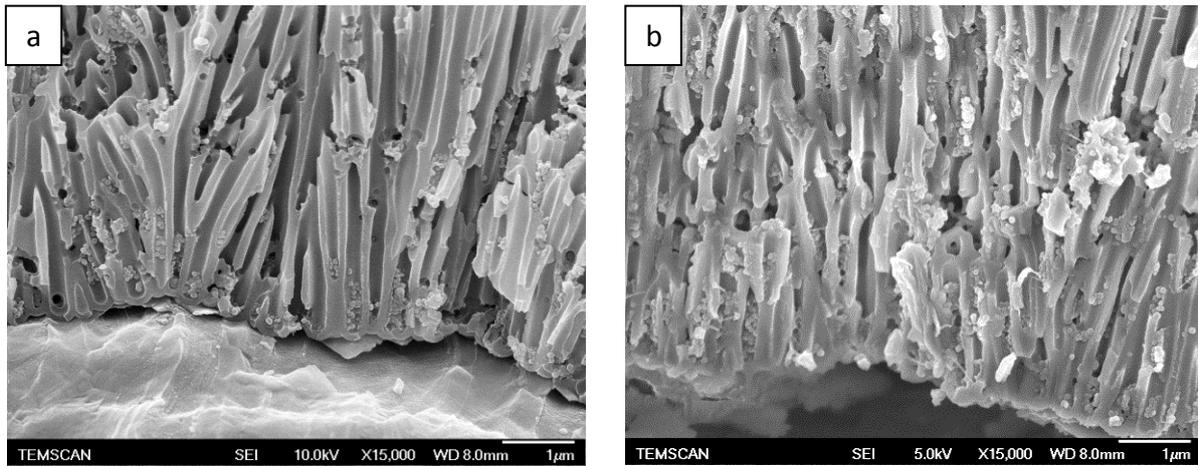


Fig IV.24 Microscopies FEG après électrophorèse de (a) 30 min et (b) 120 min

Avec un dépôt de 120min (Fréquence : 0,5Hz ; Rapport cyclique : 50% ; Tension : 15V), le film anodique est rempli (au fond des pores et dans la partie haute du film) de particules de PTFE et ce de façon homogène, ce qui en fait l'échantillon le plus prometteur. Afin d'évaluer le taux d'incorporation du PTFE dans les pores, ce type de composite issu de ce dernier test est caractérisé en tranche et en profondeur.

IV-6. Caractérisations du film composite

Afin de quantifier l'incorporation des particules dans les pores, des caractérisations identiques à celles du chapitre III (EDX et Raman confocal) seront réalisées. Les limitations et les avantages de chacune de ces deux techniques demeurent inchangés.

La composition du film anodique fonctionnalisé par électrophorèse en mode pulsé (fréquence : 0,5Hz ; RC : 50% ; Tension : 15V ; t = 120 min) avec une solution de PTFE (0,60%massique de PTFE ; 0,5 g.L⁻¹ de CTAB) a été analysée par EDX (*Annexe 1-II*). La surface analysée est localisée au milieu de la tranche (coupe transversale) du film composite.

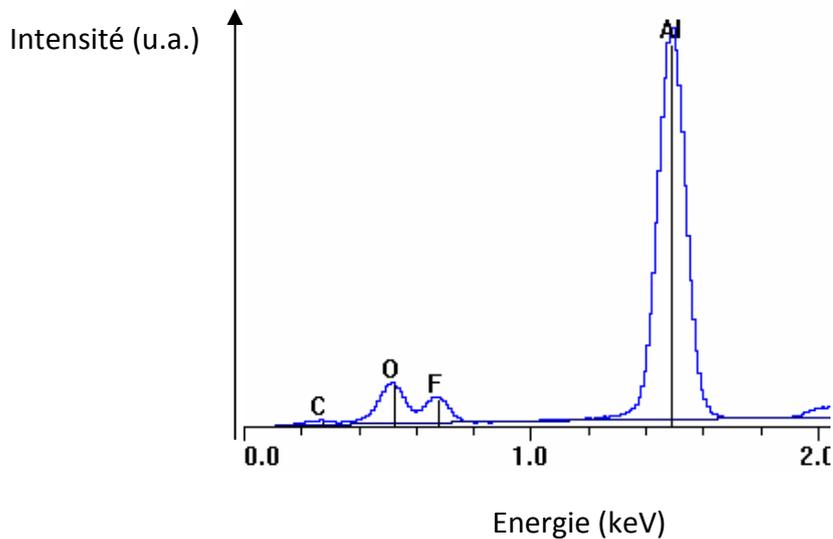


Fig IV.26 Spectre EDX effectué sur la tranche du film anodique fonctionnalisé par électrophorèse (fréquence : 0,5Hz ; RC : 50% ; Tension : 15V ; t = 120 min)

Ce spectre EDX du film anodique fonctionnalisé avec les particules de PTFE (Fig IV.26) présente principalement les pics de l'aluminium et de l'oxygène correspondant au film anodique. Le pic du fluor à 0,7eV est présent, confirmant la présence de PTFE (CF₂=CF₂). Le rapport entre l'intensité du pic du fluor et celui de l'aluminium indique que le PTFE incorporé représente 7,0 % du film composite Cette valeur confirme le fait que l'incorporation par électrophorèse est moins importante que celle résultant de la sédimentation améliorée puisque le rapport I_F/I_{Al} était alors de 15,2%.

La cristallinité du film anodique fonctionnalisé a également été analysée par Raman confocal (*Annexes 1-II*). La structure du film est étudiée à plusieurs profondeurs allant de $Z=0$ (surface) à $Z=20\mu\text{m}$ (substrats d'aluminium).

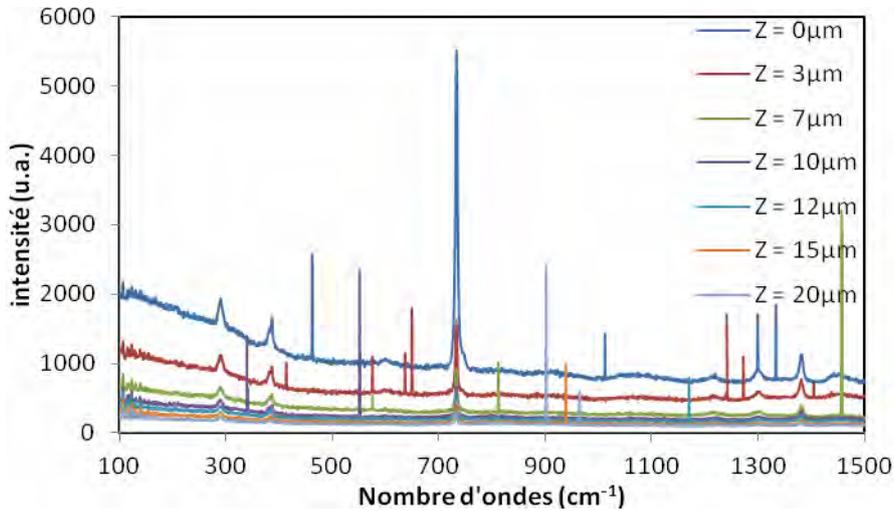


Fig IV.27 Spectres Raman confocal sur le film anodique fonctionnalisé par EPD (fréquence : 0,5Hz ; RC : 50% ; Tension : 15V ; $t = 120$ min) en fonction de la profondeur ($Z=0$ à $20\mu\text{m}$)

Les huit pics du PTFE précédemment mis en évidence [37] apparaissent à différentes profondeurs sur les spectres Raman confocal du film fonctionnalisé par EPD (Fig IV.27). La Fig IV.28 montre en particulier l'intensité du plus grand pic du PTFE (733 cm^{-1}) en fonction de la profondeur du film anodique fonctionnalisé par EPD. L'intensité de ce pic diminue lorsque la zone analysée est située plus en profondeur dans le composite.

La Fig IV.29 montre en outre l'aire du pic situé à 733 cm^{-1} en fonction de la profondeur d'analyse afin de déterminer la proportion de PTFE dans le composite, déduite de l'intégration sous la courbe (cf. *Chapitre III §6.1*). Les valeurs vont maintenant être comparées à celles obtenues sur le film fonctionnalisé seulement en surface (par sédimentation améliorée des particules de 220 nm) et sur le film fonctionnalisé avec les particules en surface et à l'intérieur des pores (par sédimentation améliorée des particules de 90 nm).

L'aire du pic diminue lorsque la zone d'analyse est plus profonde pour les trois tests. Pour les films fonctionnalisés par sédimentation, il a été montré dans le précédent chapitre que pour des profondeurs comprises entre 3 et 12 μm (c'est-à-dire dans le film anodique), l'aire du pic

était de 20% lorsque les particules de PTFE sont incorporées et inférieure à 5% lorsque le PTFE n'est pas présent. Ce dernier résultat plutôt surprenant avait été expliqué (*Chapitre III §6.1*) par la traversée du laser incident et sa composante réfléchi entrant à nouveau en interaction avec la couche de PTFE surfacique.

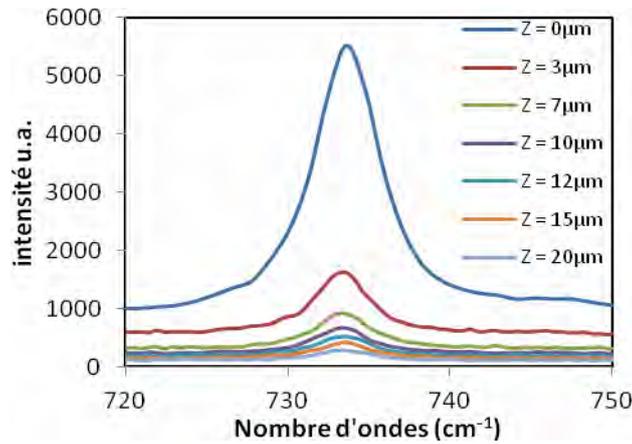


Fig IV.28 Variation de l'intensité du pic à 733cm^{-1} en fonction du nombre d'onde pour différentes profondeurs dans le film fonctionnalisé par EPD

Pour le film fonctionnalisé par électrophorèse, l'aire du pic restant pour des profondeurs entre 3 et 12 μm est en moyenne de 13%. En soustrayant l'influence des particules en surface, il est possible de dire que la proportion de PTFE dans le composite correspondant à environ 7%.

Grâce aux résultats obtenus par EDX et Raman, il est permis d'estimer que les particules de PTFE incorporées représentent 7% du volume de composite, c'est-à-dire $0,7 \mu\text{m}^3$ de PTFE pour $10 \mu\text{m}^3$ de composite. La taille moyenne de particules étant de 90 nm (soit un volume de $3,81 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$), on a donc environ $2000 \text{ particules} \cdot \mu\text{m}^{-3}$.

La densité de pores étant de $5,4 \pm 1,5 \text{ pores} \cdot \mu\text{m}^2$, il y a en moyenne 350 particules incorporées dans chaque pore du film anodique (épaisseur $10 \mu\text{m}$). Ce nombre est inférieur à la quantité de particules incorporée après sédimentation améliorée (700 particules), ce qui est en accord avec les observations par microscopies MEB-FEG.

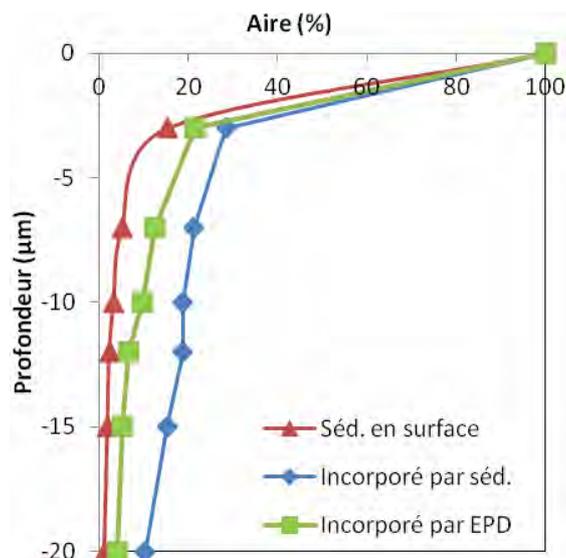


Fig IV.29 Aire du pic du PTFE à 733cm⁻¹ (Fig IV.28) en fonction de la profondeur d'analyse

IV-7. Conclusion du Chapitre IV

L'objectif de ce chapitre était de fonctionnaliser le film anodique par électrophorèse afin de s'affranchir des limitations constatées lors de l'utilisation de la sédimentation améliorée (par évaporation du solvant), tel que la durée excessive d'élaboration et l'inhomogénéité des dépôts.

Afin de réaliser les dépôts en milieu aqueux sous polarisation cathodique, la dispersion initiale de PTFE a été étudiée et modifiée. L'ajout d'un surfactant cationique, le CTAB, en quantité suffisante ($> 0,1 \text{ g.L}^{-1}$) a permis l'obtention d'un potentiel zêta positif sans agrégation des particules, excepté lors de l'utilisation de pH extrêmes ($\text{pH} > 12$). Des valeurs supérieures de la concentration de CTAB induisent une augmentation de la conductivité de la dispersion et un dégagement gazeux de plus en plus important. En conséquence, notre choix s'est porté sur une valeur intermédiaire de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CTAB.

En premier lieu, des expériences d'électrophorèse cathodique sous tension continue ont été réalisées. A forte tension, un dégagement de dihydrogène a lieu, limitant l'incorporation des particules dans les pores du film anodique et induisant leur agrégation. L'électrolyse de l'eau durant le dépôt peut être évitée sous faible tension ce qui diminue néanmoins la vitesse électrophorétique et donc l'incorporation des particules à l'intérieur des pores.

Il a par ailleurs été mis en évidence que la couche et la dispersion induisent des chutes ohmiques importantes, pouvant être préjudiciables aux dépôts électrophorétiques. Il y a donc eu nécessité d'imposer des tensions plus élevées tout en limitant l'électrolyse de l'eau, d'où la mise en place d'une électrophorèse pulsée.

En second lieu, l'électrophorèse en mode pulsée a donc été expérimentée afin d'utiliser des tensions plus importantes tout en s'affranchissant du dégagement gazeux. Trois paramètres ont été étudiés expérimentalement : le rapport cyclique, la tension et la durée d'électrophorèse. Un rapport cyclique trop important à tension élevée (60V) provoque la dégradation du film anodique sous l'effet de l'augmentation interfaciale du pH par l'électrolyse de l'eau. L'étude de l'influence de la tension et de la durée de l'électrophorèse ont permis d'obtenir (Tension : 15V ; Durée : 120 min ; $f = 0,50\text{Hz}$; RC = 50%) un échantillon présentant le taux d'incorporation et une homogénéité les plus prometteurs. Ce chapitre a montré, en outre, que l'électrophorèse a permis de diminuer la durée d'élaboration et d'accroître l'homogénéité par rapport à la sédimentation améliorée. Néanmoins, les caractérisations EDX et Raman confocal ont montré que le type de composite obtenu par électrophorèse contient 7% de PTFE, soit une incorporation moindre par rapport à celle obtenue par sédimentation améliorée (par évaporation du solvant).

Afin d'améliorer l'incorporation à l'intérieur des pores, la concentration initiale des dispersions en particules de PTFE pourrait être augmentée, ce qui diminuerait également la durée totale d'électrophorèse. Par ailleurs, une étude expérimentale de la charge de surface du film anodique, polarisé ou non, nous permettrait également de mieux comprendre l'influence de la polarisation au fond des pores ou dans le film anodique et, au final, les interactions avec les particules et donc leur incorporation. Enfin, une étude complémentaire par spectroscopie d'impédance électrochimique permettrait d'étudier et d'expliquer plus précisément les évolutions, lors des électrophorèses, des composantes électriques du composite, particulièrement les valeurs des différentes résistances (R_{comp} , R_{disp} et $R_{\text{dépôt}}$).

Les films anodiques fonctionnalisés par sédimentation améliorée et par électrophorèse vont être, à présent, testés tribologiquement afin d'évaluer l'influence spécifique de l'incorporation de PTFE au sein du film anodique.

IV-8. Références du Chapitre IV

- [1] T. Hattori, K. Inoguti, Y. Ohyama, Y. Nakagishi, M. Sakaguchi. (MITSUBISHI) - *Method for making a composite aluminum article* – Brevet EP 0 537 867 (1993).
- [2] Y. Honnorat, R. Morbioli - *L'électrophorèse, une technique prometteuse pour traiter les surfaces* - Traitement thermique- 257 (1992) 39-44.
- [3] J. Ma, C. Wang, C.H. Liang - *Colloidal and electrophoretic behavior of polymer particulates in suspension* - Mater. Sci. Eng., C - 27 (2007) 886-889.
- [4] A. Börner, R. Herbig - *ESA measurement for electrophoretic deposition of ceramic materials* – Colloids and Surf. A – 159 (1999) 439 -447.
- [5] I. Corni, M. P. Ryan, A. R. Boccaccini - *Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology* - J. Eur. Ceram. Soc. - 28 (2008) 1353-1367.
- [6] N. de Calmes - *Comportement de l'oxyde de titane dans la cataphorèse* - Thèse de doctorat de l'Université de Lille (1995).
- [7] B. Cabot - *Etudes pour l'élaboration par électrophorèse de films anticorrosion a base de silice* - Thèse de doctorat de l'Université de Besançon (1997).
- [8] J. Mizuguchi - *A Highly Stable Nonaqueous Suspension for the Electrophoretic Deposition of Powdered Substances* - J. Electrochem. Soc. - 130 (1983) 1819.
- [9] I. Zhitomirsky - *Electrophoretic and electrolytic deposition of ceramic coatings on carbon fibers* - J. Eur. Ceram. Soc. - 18 (1998): 849-856.
- [10] H. C. Hamaker - *Formation of a deposit by electrophoresis* - Transactions of the Faraday Society - 35 (1940) 279.
- [11] R. N. Basu, C. A. Randall, M. J. Mayo - *Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition* - J. Am. Ceram. Soc. - 84 (2001) 33–40.

- [12] F. Chen, M. Liu - *Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process* - J. Eur. Ceram. Soc. - 21 (2001) 127-134.
- [13] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon - *Kinetics of Electrophoretic Deposition for Nanocrystalline Zinc Oxide Coatings* - J. Am. Ceram. Soc. - 87 (2004) 84–88.
- [14] P. Sarkar, P. S. Nicholson - *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics* - J. Am. Ceram. Soc. - 79 (1996) 1987–2002.
- [15] B. Ferrari, R. Moreno, J. A. Cuesta - *A Resistivity Model for Electrophoretic Deposition* - Key Engineering Materials - 314 (2006) 175-180.
- [16] B. Ferrari, R. Moreno - *Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips* - J. Eur. Ceram. Soc. - 17 (1997) 549-556.
- [17] L. Besra, M. Liu - *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)* - Prog. Mater Sci. - 52 (2007) 1-61.
- [18] N. Sato, M. Kawachi, K. Noto, N. Yoshimoto, M. Yoshizawa - *Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films* - Physica C: Superconductivity - 357–360 (2001) 1019-1022.
- [19] Malvern Instrument – *Zeta potential: An introduction in 30 minutes* – Technical note MRK654-01.
- [20] Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (théorie de DLVO) - Malverninstruments.fr - http://www.malverninstruments.fr/LabFre/industry/colloids/dlvo_theory.htm.
- [21] C. Ferroud, A. Guy – *Solvants moléculaires organiques – Données en solution et valeurs de risque* – Techniques de l'ingénieur K 311 – 2007.
- [22] R. W. Powers - *The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic* - J. Electrochem. Soc. - 122 (1975) 490.

- [23] K. Kamada, H. Fukuda, K. Maehara, Y. Yoshida, M. Nakai, S. Hasuo, Y. Matsumoto - *Insertion of SiO₂ Nanoparticles into Pores of Anodized Aluminum by Electrophoretic Deposition in Aqueous System* – Electrochem. Solid-State Lett. – 7 (2004) 25 -28.
- [24] F. Tang, T. Uchikoshi, Y. Sakka - *Electrophoretic Deposition Behavior of Aqueous Nanosized Zinc Oxide Suspensions* - J. Am. Ceram. Soc. - 85 (2002) 2161–2165.
- [25] F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka - *Electrophoretic deposition of aqueous nano- γ -Al₂O₃ suspensions* - Mater. Res. Bull. - 37 (2002) 653-660.
- [26] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B.D. Hatton, Y. Sakka - *Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition* - J. Mater. Res. - 16 (2001) 321-324.
- [27] O. Sakurada, K. Suzuki, T. Miura, M. Hashiba - *Bubble-free electrophoretic deposition of aqueous zirconia suspensions with hydroquinone* - J. Mater. Sci. - 39 (2004) 1845-1847.
- [28] S. Lebrette, C. Pagnoux, P. Abélard - *Stability of aqueous TiO₂ suspensions: influence of ethanol* - J. Colloid Interf. Sci. - 280 (2004) 400-408.
- [29] S. Lebrette, C. Pagnoux, P. Abélard - *Fabrication of titania dense layers by electrophoretic deposition in aqueous media* - J. Eur. Ceram. Soc. - 26 (2006) 2727-2734.
- [30] B. Neirinck, J. Fransaer, O.V. Biest, J. Vleugels - *Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD)* - Electrochem. Commun. 11 (2009) 57-60.
- [31] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka - *Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD)* - J. Eur. Ceram. Soc. - 29 (2009) 1837-1845.
- [32] T.R. Desai, S.G. Dixit - *Coadsorption of Cationic-Nonionic Surfactant Mixtures on Polytetra Fluoroethylene (PTFE) Surface* - J. Colloid Interface Sci. - 179 (1996) 544-551.
- [33] S.G. Dixit, A.K. Vanjara, J. Nagarkar, M. Nikoorazm, T. Desai - *Co-adsorption of quaternary ammonium compounds--nonionic surfactants on solid-liquid interface* - Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects 205 (2002) 39-46.

[34] C.A. Brebbia, J.T.M de Hosson, S-I. Nishida – *Surface treatment IV, Computer Methods and Experimental Measurements for Surface Treatment Effects* – WIT Press – Southampton, UK - 2003

[35] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka - *Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD)* - J. Eur. Ceram. Soc. - 30 (2010) 1187-1193.

[36] L. Massot, P. Taxil – *Chap.6 : Dépôts électrolytiques de métaux - Sels fondus à haute température* – Presses Polytechniques et Universitaires Romandes – Lausanne, Suisse (2009).

[37] J. Mihály, S. Sterkel, H. M. Ortner, L. Kocsis, L. Hajba, É. Furdyga, J. Mink - *FTIR and FT-Raman spectroscopic study on polymer based high pressure digestion vessels* - Croat. Chem. Acta 79 (2006) 497-501.

Chapitre V : Propriétés tribologiques et
mécaniques des films anodiques
fonctionnalisés

L'objectif principal de ce travail est l'amélioration de la durée de vie des films anodiques par insertion de particules lubrifiantes. Dans les chapitres précédents (Chapitres III et IV), deux types de films anodiques fonctionnalisés ont été élaborés : le premier comporte un dépôt de PTFE uniquement en surface, tandis qu'un second présente un dépôt en surface et une incorporation de PTFE à l'intérieur des pores. Il convient donc d'estimer l'efficacité de la fonctionnalisation, en particulier l'incorporation du PTFE au sein des pores, en évaluant le comportement tribologique et les propriétés mécaniques de ces deux types de revêtements obtenus, objets de ce chapitre.

Ainsi, après avoir été fonctionnalisés, les films anodiques ont été testés en frottement afin d'évaluer leur comportement tribologique et leur durée de vie. Puis la technique de nanoindentation a été utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des films anodiques et composites.

V-1. Introduction à la tribologie et bibliographie

V-1.1. Tribologie

V-1.1.1. Principe

Venant du grec « τριβειν » (frotter) et « λογος » (sujet d'étude), la tribologie est la science qui a pour objet les différents phénomènes présents lorsque deux surfaces sont en mouvement relatif. Ces phénomènes sont décrits sous trois principales formes : le frottement, l'usure et la lubrification.

Le frottement est le phénomène qui s'oppose au mouvement relatif de deux surfaces alors que l'usure décrit la perte de matière. La lubrification consiste à séparer les deux corps en contact par un troisième corps qui peut être liquide ou solide.

Il est important de noter que frottement et usure ne sont pas nécessairement conjoints. En effet, il est possible d'avoir un système à frottements élevés mais usure faible. Un des exemples les plus courants est constitué par les systèmes de freinage. A l'inverse, il est également possible de créer des systèmes à frottements faibles mais usure élevée, notamment dans l'usinage (polissage, outils d'écriture,...).

La tribologie est une science pluridisciplinaire requérant de bonnes connaissances générales des propriétés physico-chimiques, de la mécanique et des sciences des matériaux en général. Elle apparaît dans de nombreux domaines industriels car elle intervient dans la conservation de l'énergie, la fiabilité des systèmes ou même la productivité [1].

V-1.1.2. Frottement et surfaces

- Le coefficient de frottement

Les frottements résultent de la combinaison de trois types de mouvement entre deux surfaces : le glissement, le roulement et le pivotement. Dans ce travail, l'étude se portera essentiellement sur les frottements en glissement.

Le déplacement d'un objet, soumis à une force normale F_N , par glissement sur une surface nécessite l'application d'une force de déplacement assez importante pour vaincre la force de frottement F_F (dite tangentielle). Il existe ainsi une force tangentielle seuil F_s nécessaire à la mise en glissement du solide et une force tangentielle $F_{D_{dyn}}$ nécessaire pour maintenir le glissement.

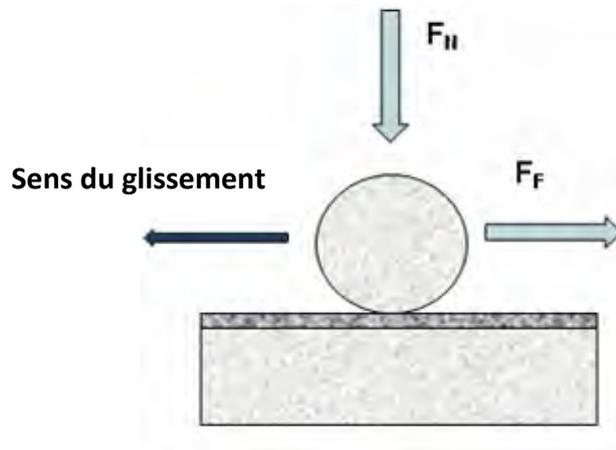


Fig V.1 Représentation schématique d'un test tribologique bille/surface plane

Deux coefficients de frottement peuvent ainsi être définis :

$$\mu_s = \frac{F_s}{F_N} \text{ et } \mu_{D_{dyn}} = \frac{F_{D_{dyn}}}{F_N} \quad \text{Eq V.1}$$

Le rapport μ_s est appelé coefficient de frottement statique et le rapport $\mu_{D_{dyn}}$ coefficient de frottement dynamique [1]. Ce travail de thèse s'est orienté vers la mesure de ce dernier par

tests tribologiques bille/plan (Fig V.1). Le coefficient de frottement est en général indépendant de la charge et également, d'après le modèle d'Amontons-Coulomb [2], de l'aire apparente de contact entre les deux solides (Fig V.2).



Fig V.2 Esquisse de Léonard de Vinci représentant les diverses aires apparentes de contact [3]

- Surface de contact tribologique

Le frottement entre les deux surfaces dépend de nombreux paramètres, intrinsèques ou extrinsèques, évoqués ci-dessous.

- *Paramètres intrinsèques*

D'une part, il y a les propriétés (mécaniques, physico-chimiques et topographiques) des matériaux en contact qui vont influencer le frottement.

Les propriétés mécaniques regroupent la dureté, les modules de Young et de cisaillement, la limite d'élasticité, la résistance limite à la rupture, les contraintes résiduelles et la ténacité.

Les propriétés physico-chimiques de surface sont relatives à la réactivité des surfaces (réactions chimiques, adsorptions de molécules,...) qui modifierait la nature des matériaux. Par exemple, une oxydation de la surface au contact de l'air libre peut entraîner une augmentation des frottements.

La topographie est également un paramètre important comme cela a été montré par Cartier et Kapsa [4]. La rugosité de la surface a un effet immédiat sur l'aire de contact réelle dont dépend le coefficient de frottement. Des phénomènes d'imbrications et de déformations plastiques peuvent être également observés entraînant des résistances au déplacement ou de l'écaillage. Dans le cas où les duretés des deux matériaux sont différentes, il est

possible de diminuer la rugosité des surfaces par polissage mécanique ou électrochimique du corps le plus dur pour diminuer la composante abrasive du frottement [5].

Toutes ces propriétés sont bien sûr reliées entre elles.

- *Paramètres extrinsèques*

D'autre part, le coefficient de frottement entre deux matériaux peut également dépendre des paramètres extérieurs liés aux conditions expérimentales (fonctionnement et environnement) du test tribologique [6,7].

L'environnement dans lequel le glissement est effectué (température et taux d'humidité relative) est un des premiers paramètres affectant le frottement. En effet, l'augmentation du taux d'humidité relative entraîne la présence d'une fine pellicule d'eau qui lubrifie le contact ou peut réagir avec les matériaux. La température peut également provoquer des changements d'état (solide à liquide notamment) ou changements structuraux (changement de phase cristalline).

Il y a également les conditions de sollicitation telle que la vitesse de glissement ou la pression de contact. En effet, le mouvement relatif de deux solides en contact est associé à une dissipation d'énergie qui peut se faire sous forme de création de chaleur. Plus la vitesse de frottement est importante, plus l'énergie calorifique dissipée augmente, ce qui peut avoir notamment une influence sur les propriétés mécaniques des matériaux en contact et donc sur leur frottement. De plus, une vitesse de glissement rapide empêche l'éventuelle reformation d'un film protecteur.

Dans le cas de tests tribologiques, la géométrie des deux corps en contact (contreface et échantillon) change également la réponse tribologique, en modifiant la répartition des contraintes.

V-1.1.4. Concept de troisième corps

Godet et Berthier [8,9] ont proposé que le contact tribologique puisse être décomposé en trois éléments principaux. Les deux surfaces mises en contact correspondent aux deux premiers corps, tandis que le troisième corps définit le film interfacial de frottement entre les deux premiers corps.

Deux types de troisième corps peuvent être considérés selon leur origine : les troisièmes corps naturels et artificiels.

Le troisième corps naturel est constitué de particules générées par l'usure (abrasion, fatigue,...) des deux premiers corps.

Le troisième corps est dit artificiel lorsqu'il est généré par une source extérieure au niveau du contact tribologique à l'inverse du troisième corps naturel qui se forme après une période de formation de débris des premiers corps. Il peut s'agir d'un troisième corps lubrifiant pour limiter frottement et usure ou au contraire d'un troisième corps abrasif.

Dans le cas de la lubrification, des huiles ou des graisses sont utilisées mais également des revêtements solides. Le troisième corps lubrifiant accommode toutes ou une partie des contraintes générées par le frottement réduisant considérablement l'usure des deux premiers corps.

Des particules abrasives peuvent être employées comme par exemple lors des polissages, où l'on recherche une abrasion mécanique. Des suspensions de particules dures sont alors utilisées (diamants,...).

V-1.1.5. Usure

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes difficiles à interpréter, amenant une émission de débris avec perte de masse, de cote, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces [4].

Il existe plusieurs classifications de l'usure :

- Classifications empiriques : basées sur la durée de vie des systèmes frottant,
- Classifications morphologiques : basées sur le faciès des pièces usées,
- Classifications mécanistes : fondées sur l'analyse des mécanismes fondamentaux à l'origine de l'usure,
- Classifications fonctionnelles : focalisée sur le rôle de l'usure dans la formation du troisième corps.

Nous suivrons ici les différents mécanismes d'usure dans la classification mécaniste.

L'usure par abrasion est la forme de dégradation la plus courante et la plus combattue. Cependant, elle peut être recherchée dans certains domaines comme l'usinage de pièces ou même simplement de l'écriture avec une craie sur un tableau.

Cette usure est provoquée par la rugosité des surfaces ou par l'incrustation de particules dures, présentes dans le contact, dans le matériau le plus tendre. Elle se manifeste par une perte de poids ou de cote due à des polissages, des rayures et des sillons.

Le durcissement des surfaces soit par traitement thermique soit par écrouissage peut limiter la présence de ce type d'usure.

L'usure par adhésion a lieu par un transfert de matières d'un corps à l'autre. La résistance mécanique de la jonction adhésive formée est alors amplifiée par une réaction physico-chimique pouvant aller jusqu'à la soudure. Si cette résistance est assez importante, on peut avoir ce qu'on appelle communément un phénomène de grippage.

Dans le milieu métallurgique, il est possible de choisir des couples de métaux compatibles sans aucune possibilité d'adhésion pour contrer ce type d'usure.

L'usure par fatigue des surfaces est provoquée par des sollicitations de chocs ou de glissements sous l'action de contraintes générées par des charges cycliques répétées. Contrairement aux deux précédents types d'usure, l'usure apparaît après un long vieillissement des pièces et se manifeste par des fissurations et des écaillages dans la structure.

Dans ce cas d'usure, l'important est de limiter les contraintes en prenant des matériaux possédant peu de défauts et/ou ayant subi des traitements permettant d'augmenter la dureté.

L'usure par réactions tribochimiques est liée à la réactivité chimique à l'interface du contact : soit celle avec le milieu extérieur soit avec les débris du troisième corps. La dégradation des surfaces peut être l'effet d'agents corrosifs qui oxydent la surface et rongent les pièces ; elle est amplifiée par les contraintes mécaniques exercées pendant le mouvement. Il y a alors formation de débris d'oxydes à l'interface qui jouent un rôle abrasif et contribuent à l'usure.

Cependant dans certains cas, des oxydes adhérents à la surface des premiers corps peuvent résister au cisaillement et jouer un rôle protecteur contre la corrosion.

- Evaluation de l'usure

Divers auteurs ont proposé des modèles pour décrire et évaluer l'usure dont le premier fut Archard en 1953 [10]. Par la suite, d'autres modèles s'en inspirèrent en se basant uniquement sur des paramètres qui ont été identifiés comme affectant l'usure et seulement dans la mesure où un rapport fonctionnel et quantifiable entre ces paramètres peut être établi.

C'est pourquoi il est possible d'observer quelques écarts entre le volume d'usure théorique et le volume d'usure expérimental notamment à cause de la difficulté à évaluer quantitativement l'effet du troisième corps.

Dans notre étude, l'usure est mesurée en calculant le volume d'usure de la trace après tests tribologiques.

V-1.1.3. Introduction à la mécanique du contact

L'étude des conditions mécaniques du contact concerne principalement la modélisation de l'aire de contact et des contraintes développées dans chacun des deux solides.

L'application d'une force normale sur un contact entre deux solides engendre une pression de contact à l'interface entre les deux surfaces et génère des contraintes dans les matériaux. Cette pression peut être modélisée par différentes théories mais la plus utilisée est la théorie élastique de Hertz [11]. Cette théorie datant de 1882 établit les équations théoriques de ces pressions de contact dans le cas des solides sphéroïdaux, et donc dans le cas particulier de tests tribologiques bille-plan (Fig V.3) comme ceux menés dans cette étude.

Ce modèle nous permet, en plus de calculer la pression maximale, d'estimer les déformations et la répartition des contraintes à l'intérieur des matériaux. Pour se faire, les caractéristiques élastiques des deux matériaux sont nécessaires, comme le module d'élasticité et le coefficient de Poisson des deux matériaux.

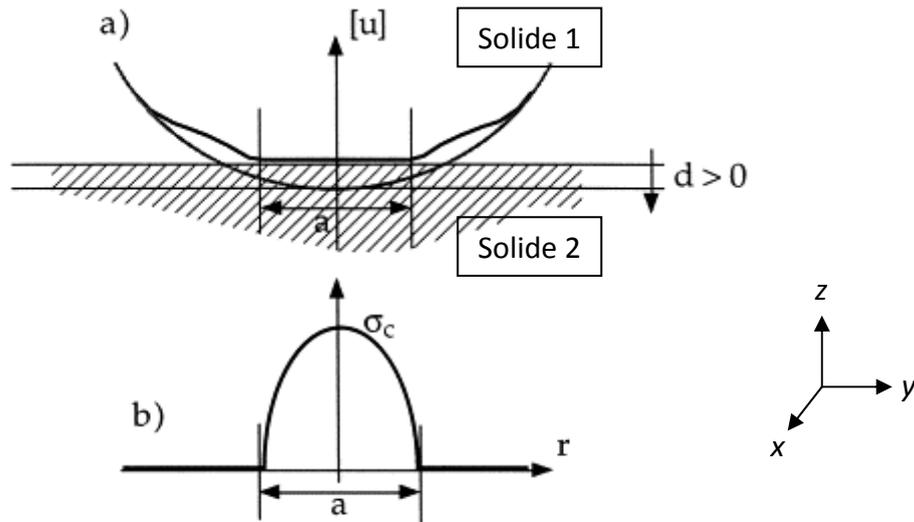


Fig V.3. Répartition de la pression de Hertz au niveau du contact [12]

Le rayon de courbure R^* et le module de Young réduit E^* nécessaire au calcul de la répartition des pressions suivant le modèle de Hertz sont exprimés comme suit, à partir des caractéristiques géométriques et élastiques des deux matériaux en contact :

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_{1x}} + \frac{1}{R_{1y}} + \frac{1}{R_{2x}} + \frac{1}{R_{2y}} \quad \text{Eq V.2}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - (\nu_1)^2}{E_1} + \frac{1 - (\nu_2)^2}{E_2} \quad \text{Eq V.3}$$

Avec E_1 et E_2 : Module de Young des solides 1 et 2

R_{ix} et R_{iy} : Rayons de courbure dans les directions x et y du solide i

ν_1 et ν_2 : Coefficients de Poisson des solides 1 et 2

La pression maximale de Hertz s'écrit alors :

$$P_{\max} = \left(\frac{3F \cdot E^*}{2\pi^2 \cdot R^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq V.4}$$

Avec P_{\max} : Pression maximale de Hertz

F : Force normale sur le contact

Dans le cas d'un système bille (1) – plan (2), R_{2x} et R_{2y} sont de dimensions infinies. La pression maximale de Hertz peut alors être simplifiée :

$$R_{max} = \left(\frac{6F \cdot E^{-2}}{\pi^2 \cdot R_1^{-2}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq V.5}$$

Avec R_1 : Rayon de la bille

V-1.2. Etude bibliographique

V-1.2.1. Comportement tribologique de revêtements composites

Les études tribologiques de revêtements composites sont de plus en plus nombreuses, notamment car ces revêtements particuliers permettent d'accéder à des propriétés nouvelles, qui n'étaient pas accessibles avec les familles habituelles de matériaux. Il est ainsi possible, par exemple, d'allier les propriétés de bonne résistance à l'usure et à la déformation des matériaux de dureté élevée, comme de nombreux métaux et céramiques, aux propriétés de faible résistance au cisaillement qui permettent de limiter le frottement, comme celles des polymères ou des matériaux de structure lamellaire. Dans les études consacrées aux revêtements tribologiques, il est question plus précisément de revêtements avec particules dures ou lubrifiantes afin de limiter l'usure ou de réduire les frottements. L'influence des particules est alors étudiée en comparant les matériaux avec et sans revêtement.

La présence de particules dans un revêtement composite influe donc sur la réponse tribologique. En effet, les caractéristiques physico-chimiques et les transformations de la matrice dues à leur incorporation modifient les propriétés intrinsèques du système [13].

Ainsi il a été montré les différentes réponses tribologiques suivant quelques paramètres du matériau composite (Fig V.4) : l'orientation, la taille, le module d'élasticité, la dureté et la ténacité des particules en renfort.

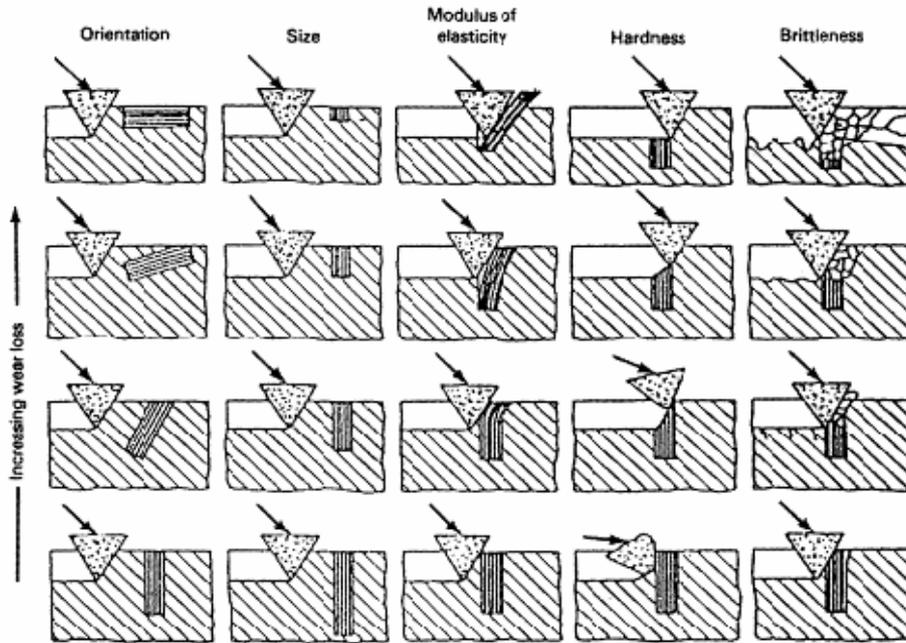


Fig V.4 Effet de l'orientation, de la taille, du module élastique, de la dureté et de la ténacité de particules de renfort sur la résistance à l'abrasion de matériaux composites [13]

Tout d'abord, l'orientation et la taille des particules influent sur la résistance à l'abrasion du système (Fig V.4). En effet, une fibre parallèle au sens du glissement augmente l'usure par rapport à une fibre perpendiculaire au sens du glissement. Généralement, l'augmentation de la taille des particules de renfort permet d'augmenter la résistance à l'usure. La résistance à l'abrasion est également accrue si les particules sont plus dures ou possèdent un plus grand module de Young que la matrice.

Pour résumer, les propriétés microstructurales et physico-chimiques sont des caractéristiques essentielles dans la réponse tribologique (frottement et usure). C'est pour cette raison, qu'il est souvent difficile de comparer des résultats tribologiques avec la bibliographie car les conditions et les paramètres sont différents.

Déoulant des travaux de Bowden et Tabor [14] ou Axén [15], plusieurs auteurs ont utilisé des modèles inspirés des lois de mélange pour prédire le coefficient de frottement des matériaux composites.

En 1983, Tsukizoe et Ohmae [16] ont proposé un modèle permettant d'évaluer le coefficient de frottement μ_c d'un revêtement composite (fibres de carbone dans matrice de résine époxy ou de PTFE) basé sur la fraction volumique et le coefficient de frottement de chaque élément du composite (Eq V.6).

$$\frac{1}{\mu_c} = V_1 \frac{1}{\mu_1} + V_2 \frac{1}{\mu_2} \quad \text{Eq V.6}$$

Avec μ_1 et μ_2 : Coefficients de frottement du premier et du deuxième élément

V_1 et V_2 : Fractions volumiques de chaque élément

Un autre modèle a également été utilisé dans une étude récente par Smerdova [17] sur des composites fibreux (fibres de carbone avec matrice époxy). Ce modèle est basé sur la proportion d'aires de fibres et de matrice par rapport à l'aire totale de contact.

$$\mu = \frac{\sum_{i=1,2} \tau_i A_i}{\sum_{i=1,2} H_i A_i} \quad \text{Eq V.7}$$

Avec A_i : Aire de contact de chaque couple de matériaux (fibre/contreface, matrice/contreface)

τ_i : Contraintes de cisaillement

H_i : Dureté de chaque élément

Ce qui conduit à deux cas possibles :

- Une loi proportionnelle lorsque la dureté des matériaux en contact est la dureté effective :

$$\mu = \sum_i \alpha_i \mu_i \quad \text{Eq V.8}$$

Avec α_i : fraction surfacique de chaque couple de matériaux en contact

μ_i : coefficient de frottement de chaque couple de matériaux en contact

- Une loi inversement proportionnelle lorsque chaque contrainte de cisaillement de tous les couples de matériaux est égale à la contrainte de cisaillement totale :

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \alpha_i \frac{1}{\mu_i} \quad \text{Eq V.9}$$

Avec α_i : fraction surfacique de chaque couple de matériaux en contact

μ_i : coefficient de frottement de chaque couple de matériaux en contact

V-1.2.2. Comportement tribologique de films anodiques, PTFE et composite PTFE/film anodique

- Film anodique seul

Les films anodiques poreux présentent de nombreux avantages en matière de propriétés mécaniques et surtout servent de matrice pour réaliser des revêtements composites.

Les films anodiques sont déjà testés sans aucune incorporation de particules. Les valeurs du coefficient de frottement varient suivant les différentes études. En effet, de nombreux paramètres influent sur le coefficient de frottement comme la nature de l'aluminium, les paramètres d'élaboration de l'anodisation, la morphologie du film mais également les conditions opératoires du test.

Choi *et al.* [18] ont montré que l'acide utilisé pour l'anodisation poreuse a une influence sur la réponse tribologique, car celui-ci influence également la porosité. Dans cette étude, le film anodique oxalique a un coefficient de frottement ($\mu=0,50$) inférieur à celui élaboré avec l'acide phosphorique ($\mu=1,20$). Kim *et al.* [19] ont également montré l'influence de la force normale appliquée sur la contreface. Le tribo-film formé en surface devient de plus en plus épais avec l'augmentation de la force normale.

En règle générale, les films anodiques possèdent un coefficient de frottement compris entre 0,25 [20] et 1,20 [18].

- PTFE

Les études effectuées sur des pièces massives de PTFE montrent généralement de faible coefficient de frottement inférieur à 0,20 [21,22]. Yuan *et al.* ont montré également que le coefficient de frottement sur le PTFE dépend de la vitesse de glissement. Dans cette étude, le coefficient de frottement augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale pour une vitesse de $1,25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ puis diminue pour des vitesses de glissement supérieures.

Sawyer *et al.* [21] a quant à lui ajouté de l'alumine dans du PTFE dans différentes proportions. L'incorporation progressive d'alumine provoque une augmentation du coefficient de frottement.

▪ Composites PTFE/film anodique

Les études menées sur des revêtements composites film anodique/PTFE ont montré que l'incorporation de PTFE a permis une diminution du coefficient de frottement [21,23,24]. Les travaux de Wang et Wang montre même jusqu'à une diminution par deux du coefficient de frottement (de 0,5 à 0,25) et une diminution de la masse usée de 0,6 mg à 0,1 mg au bout de 3000 cycles.

En conclusion, suivant la proportion de PTFE dans le composite, il y a diminution du coefficient de frottement et de l'usure.

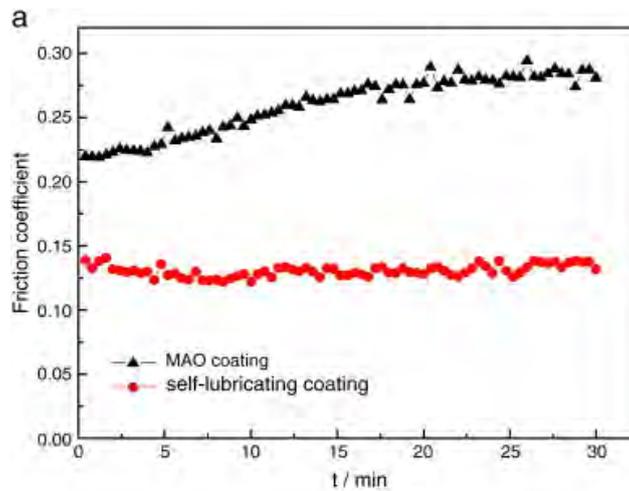


Fig V.5 Coefficient de frottement d'un film anodique seul et fonctionnalisé avec du PTFE par Wang [20]

Un récapitulatif des coefficients de frottements rapportés dans la littérature est listé dans le Tableau V.1

Matériaux et contreface	Conditions de test	Coefficient de frottements	Taux d'usure
SiO ₂ /Film anodique phosphorique Al 99,99% [18]	AFM, bille/plan, linéaire, RH 45%, Fn entre 0 et 140N, P _{hertz} = 270-890 MPa	Entre 0,6 et 1,4	/
Acier/Film anodique phosphorique [19]	Bille/plan, linéaire, v=0,05 mm/s, Fn entre 1mN et 1N, P _{hertz} = 103-1030 MPa	1,1-1,2 suivant la taille de pores ; 0,8 à 1,4 suivant Fn	/
Acier/Anodisation micro arc + PTFE [20]	Bille/plan, linéaire ; RH50% ; T = 25°C ; Fn = 2N ; P _{hertz} = 972 MPa	0,30 film anodique ; 0,13 avec PTFE	0,6 mg après 5000 cycles
PTFE + particules Al ₂ O ₃ (0 à 50%)/Acier [21]	Pion/plan, linéaire, Fn = 260N ; v = 50mm/s ; P _{hertz} = 6,4 MPa	De 0,15 à 0,25	De 10 ⁻³ à 10 ⁻⁶ mm ³ /Nm
Acier/PTFE [22]	Bille/plan, rotatif ; sous vide (10 ⁻⁴ Pa) ; Fn de 4 à 12N ; v = 0,2 à 2,4 m/s P _{hertz} = 37-53 MPa	De 0,13 à 0,19 suivant la vitesse et la force normale	Entre 2 et 18 mg suivant Fn après 1000 mètres
Film anodique sulfurique Al 2024 + PTFE/ Acier haut carbone [23]	Pion/plan, rotatif, T ambiante ; Fn = 20N ; (v=250 tpm) P _{hertz} = 2000 MPa	De 0,20 sans PTFE à 0,14 avec PTFE	Diminution de 35 à 15 mg après 20min
Acier /Film anodique phosphorique Al 99,99% + PTFE [24]	Fn = 5N ; Rotatif; v = 500 tpm P _{hertz} = 1500 MPa	De 0,55 sans PTFE à 0,25 avec PTFE surfacique	/

Tableau V.1 Récapitulatif des coefficients de frottements et des volumes d'usure sur les différents tests sur films anodiques, PTFE et films anodiques fonctionnalisés

V-1.3. Méthodes expérimentales

Les tests tribologiques ont été effectués en mode rotatif avec une bille en alumine d'un diamètre de 6 mm en tant que contreface. La force normale appliquée sur la contreface est de 1N, ce qui correspond à une pression maximale de Hertz de 400 MPa. Le diamètre de la trace est fixé à 10mm et le test est effectué avec une vitesse de 5,04cm/s. Afin de vérifier la reproductibilité, tous les tests sont effectués trois fois.

De plus après les tests sur l'aluminium anodisé, la trace et la bille sont observées au microscope optique numérique. La profondeur et la largeur de la trace sont mesurées après les tests.

Le volume usé est déterminé en calculant le volume de la trace d'usure sur le plan après les tests, le volume d'usure de la bille étant considéré comme négligeable. En considérant la trace comme une demi-ellipse sur un cercle de rayon r , le volume usé est ainsi calculé par l'équation :

$$Vol.usé = \frac{\text{Surface d'une ellipse} \cdot \text{Périmètre de la trace}}{2} = \frac{P \cdot \left(\frac{L}{2}\right) \cdot 2\pi r}{2} \quad \text{Eq V.10}$$

Avec P : Profondeur de la trace (μm)

L : Largeur de la trace (μm)

Et finalement, la trace est analysée par EDX afin d'obtenir la composition élémentaire au centre du contact.

V-2. Détermination des propriétés mécaniques et bibliographie

V-2.1 Propriétés mécaniques par nanoindentation

V-2.1.1. Principe

L'indentation est une technique consistant à enfoncer une pointe dure (dite indenteur) dans un matériau afin de mesurer ses propriétés mécaniques. Contrairement à l'indentation classique, le principe de mesure de l'indentation dite instrumentée ne se fait pas par mesure directe de l'empreinte laissée par l'indenteur, mais sur l'enregistrement en continu des charges normales et de l'enfoncement de l'indenteur, grâce à un capteur solidaire de celui-ci. Dans la nanoindentation instrumentée, l'enfoncement mesuré est de l'ordre du nanomètre au micromètre et la valeur des charges normales est de l'ordre du μN au dN .

L'accroissement de l'utilisation des couches minces dans de nombreux domaines tels que l'optique, la microélectronique ou les outils de coupe, a conduit, au cours des années 1980, au développement de cet essai de nanoindentation.

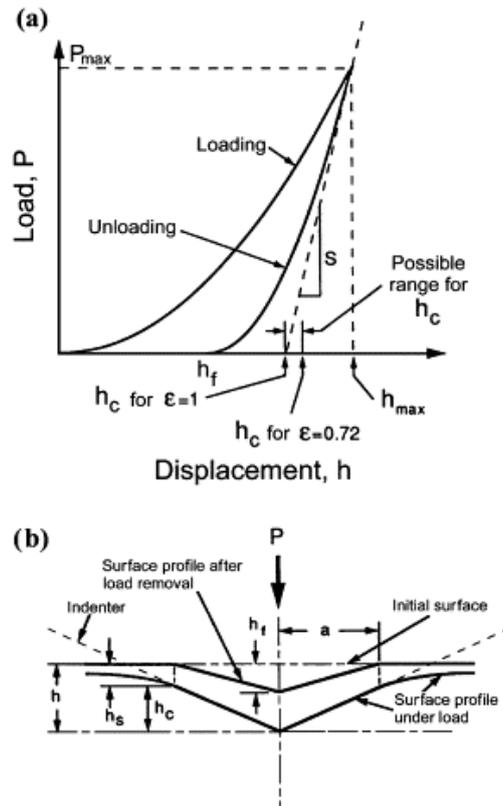


Fig V.6 Courbe charge-décharge et pénétration de l'indent dans la surface [25]

Les enregistrements de l'enfoncement permettent de tracer les courbes de charge-décharge durant les tests (Fig V.6). Sur ces courbes, il est possible d'identifier la réponse plastique ou élastique lors de la décharge.

Le module de rigidité S du système est déterminé grâce à la pente de la courbe de décharge à l'enfoncement maximal de l'indenteur. Ce module dépend notamment de la rigidité de l'appareil et de celle du couple échantillon pointe.

Oliver et Pharr [26] ont montré que cette détermination directe de la rigidité et de la profondeur résiduelle est imprécise. Ils ont alors proposé un autre modèle d'interprétation qui aujourd'hui est le plus utilisé.

V-2.1.2. Modèle d'Oliver et Pharr

- Approche

Ce modèle reprend les travaux précédents sur la nanoindentation instrumentée et propose une analyse plus rigoureuse des courbes force-pénétration et une prise en compte précise des caractéristiques géométriques du contact entre l'indenteur et le matériau.

Dans notre étude, le modèle d'Oliver et Pharr établit une expression de la courbe de décharge :

$$F = F_{\max}^m \left(\frac{h - h_p}{h_{\max} - h_p} \right) \quad \text{Eq V.11}$$

Avec F_{\max} : force maximale normale (N)

h : profondeur d'indentation (μm)

h_p : est la profondeur résiduelle de l'indent sous F_{\max} (μm)

h_{\max} : est la profondeur maximale d'indentation (μm)

m : coefficient déterminé par la méthode des moindres carrés

Grâce à ce modèle, l'abscisse à l'origine h_r et donc h_c représentant la profondeur du contact réel de l'indenteur à F_{\max} sont mesurés.

$$h_r = h_{\max} - \frac{F_{\max}}{S} \quad \text{Eq V.12}$$

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot (h_{\max} - h_r) \quad \text{Eq V.13}$$

Avec ε facteur correctif dont la valeur dépend de la géométrie de l'indenteur et de m .

A l'aide de l'expression du point de contact réel h_c , Oliver et Pharr [26] proposent différentes expressions de E , dont le module réduit du couple indenteur-matériau.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S_t}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p \cdot (h_c)}} \quad \text{Eq V.14}$$

Avec S_t : Rigidité du couple indenteur matériau

B : Facteur géométrique

A_p : Aire de contact projetée

- Module de Young et Dureté

Grâce à cette approche, Oliver et Pharr présentent une équation (Eq V.15) permettant de calculer le module de Young E en soustrayant la contribution des propriétés de l'indenteur :

$$E = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}$$

Avec ν_s et ν_i : Coefficients de Poisson de l'échantillon s et de l'indenteur i (0,07)

E_r et E_i : Module d'élasticité réduit du couple indenteur matériau et module d'élasticité de l'indenteur (1141 GPa)

La dureté est obtenue par le rapport de la force normale maximale sur l'aire théorique de l'indent projetée à la surface.

$$HV = \frac{F_{max}}{9,81 \cdot A_p \cdot h_p} \quad \text{Eq V.16}$$

La CSM offre de nombreux avantages dont le principal est de rendre possible le calcul de l'aire de contact et donc de la dureté et du module tout au long de la phase de pénétration. La détection de la surface et la calibration de la fonction d'aire de l'indenteur s'en trouvent également largement facilitées.

V-2.2. Etude bibliographique

V-2.2.1. Module de Young et dureté de matériaux composites

Comme pour les tests tribologiques sur composites, les valeurs d'élasticité vont dépendre de nombreux paramètres, tel que la géométrie, l'organisation et les proportions de chaque éléments.

Les recherches sont nombreuses notamment sur des modèles de renforcement de matrice par des fibres [27,28,29]. Kurugöl *et al.* [30] a fait un récapitulatif des équations suivant l'organisation des composites fibres/matrice (Fig V.7).

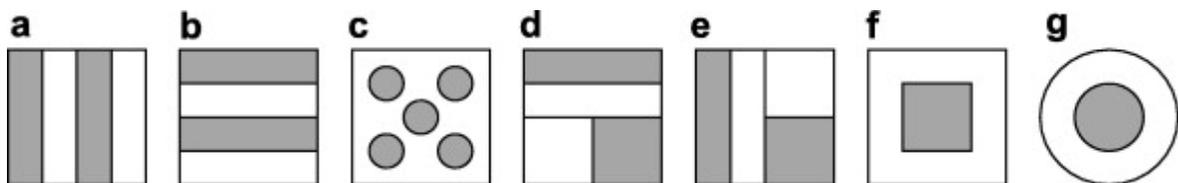


Fig V.7 Différents modèles de composite fibres/matrice (vue en coupe, dans la direction de sollicitation mécanique)

Dans notre cas (modèle a), la valeur du module de Young du composite E_c peut être prédit par l'équation :

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad \text{Eq V.17}$$

Avec E_m et E_f : Module de Young respectivement de la matrice et de la fibre

V_m et V_f : Fraction volumique de la matrice et de la fibre

En ce qui concerne la dureté, les recherches de valeur composite sont faites indépendamment des valeurs de Modules de Young. La prédiction de la dureté n'est pas très bien établie. Kim *et al.* [31] ont même proposé deux équations permettant de donner une limite haute et basse de la dureté. Néanmoins, l'équation la plus employée se rapproche de celle du Module de Young :

$$H_c = V_f H_f + V_m H_m \quad \text{Eq V.18}$$

Avec H_m et H_f : Duretés respectivement de la matrice et de la fibre

V_m et V_f : Fractions volumiques de la matrice et de la fibre

V-2.2.2. Nano indentation sur films anodiques, PTFE et films anodiques fonctionnalisés avec du PTFE

- Film anodique seul

Les recherches sur les films anodiques ont montré que les valeurs du module d'élasticité et de la dureté dépendaient de nombreux paramètres comme la nature de l'aluminium, l'acide utilisé, l'épaisseur, la porosité et les conditions opératoires.

En 2003, Alcalá *et al.* [32] mesuraient les propriétés mécaniques sur des films anodiques barrières sur de l'aluminium pur. Le module de Young était de 140 GPa avec une dureté de 9 GPa.

En 2006, Ko *et al.* [33] ont montré que la taille des pores avait une influence sur les propriétés mécaniques. En effet, le module de Young et la dureté diminuaient avec l'augmentation de la taille des pores. Pour des tailles de pores de 30 à 80 nm, le module de

Young passait de 140 à 60 GPa et la dureté de 14 à 4 GPa. Cette diminution était expliquée par une diminution des contraintes résiduelles au sein du film anodique. L'influence de la porosité a également été montrée par Goueffon *et al.* [34] sur un alliage d'aluminium 7075.

Il a été également montré en 2012 [35] que l'organisation des pores influait sur le module de Young et la dureté. Plus le film était désordonné, plus les propriétés mécaniques étaient diminuées.

En conclusion, suivant les conditions d'anodisation comme la nature de l'acide [36], la morphologie du film et les conditions opératoires, les propriétés mécaniques sont différentes. Les valeurs de module de Young pour des films anodiques oscillent entre 140 et 30 GPa et la dureté oscille entre 4,5 GPa [16] à 260 MPa.

- PTFE

Les valeurs du module de Young du PTFE pur se situent entre 60 MPa [37] et 1,5 GPa [38]. La valeur dépend de l'épaisseur de la couche de PTFE [39] et des conditions utilisées. Dans ces travaux, les valeurs de dureté sont également faibles, entre 25 MPa [25] et 60 MPa.

- Composite film anodique/PTFE

Des études ont été réalisées sur des composites films anodiques/PTFE plus récemment [23]. Ils ont montré que l'incorporation de PTFE dans la structure diminuait la dureté des films anodiques à cause de la faible dureté du PTFE. De plus, suivant la concentration de PTFE dans le film, la valeur était différente [40]. Plus la concentration augmente, plus la dureté diminue. Zhang [41] a fait remarquer que la technique d'incorporation a également un effet sur la dureté de la couche. Par exemple, la technique d'imprégnation par ultrasons ne peut être utilisée trop longtemps, car l'énergie des ultrasons peut élargir les pores et conduire à un endommagement de la microstructure entraînant une diminution de la dureté.

Les tests de nanoindentation sur Al 1050 sont rares dans la bibliographie, c'est pourquoi sont répertoriés les études sur Al 99,99%, alliage proche de l'aluminium 1050 (99,5% Al).

Références	Aluminium	Elaboration/Microstructure	Module de Young	Dureté
Alcala [32]	99.99%	ammonium pentaborate Epaisseur 480-600 nm, pas de porosité	140 - 60 GPa	9 - 1 GPa

Ko [33]	99.99%	Double anodisation Taille des pores de 30 à 80nm	140 - 60 GPa	14 - 4 GPa
Ng [35]	99.99%	Double anodisation Taille des pores 59 à 75 nm	25 - 15 GPa	470 - 350 MPa
Vojkuvka [36]	99.99%	Double anodisation Tailles des pores 124 à 242 nm, épaisseur 25 µm	90 - 40 GPa	6 - 4 GPa
Kim [19]	99.99%	Anodisation dure Taille des pores de 28 à 200nm	113 - 104 GPa	6 - 4 GPa

Tableau V.2 Récapitulatif des résultats des caractérisations mécaniques sur film anodique issus des travaux de la littérature

Références	PTFE	Module de Young	Dureté
Hernandez [37]	Plaque	60 MPa	/
Rae [38]	Plaque	1,5 GPa	/
Wang [39]	Couches minces de 48 à 1140 nm	De 12 à 2 GPa	De 130 à 60 MPa
Li [25]	Plaque	1 GPa	25 MPa

Tableau V.3 Récapitulatif des résultats des caractérisations mécaniques sur PTFE issus des travaux de la littérature

V-2.3. Méthodes expérimentales

Quatre indents sont effectués sur chaque échantillon avec une charge maximale de 10 mN. La vitesse de charge et décharge de 5 000µN/min. Lors de la charge et de la décharge, la force normale décrit une fonction sinus de 12 Hz de fréquence et de 100µN d'amplitude. Entre la charge et la décharge, une pause de 60 secondes est effectuée et les indents sont espacés de 20µm.

V-3. Caractérisations sur aluminium, film anodique et massif de PTFE

Afin de comprendre l'influence de l'incorporation du PTFE, les premiers tests tribologiques sont effectués sur l'aluminium, film anodique et sur massif de PTFE.

V-3.1. Tribologie

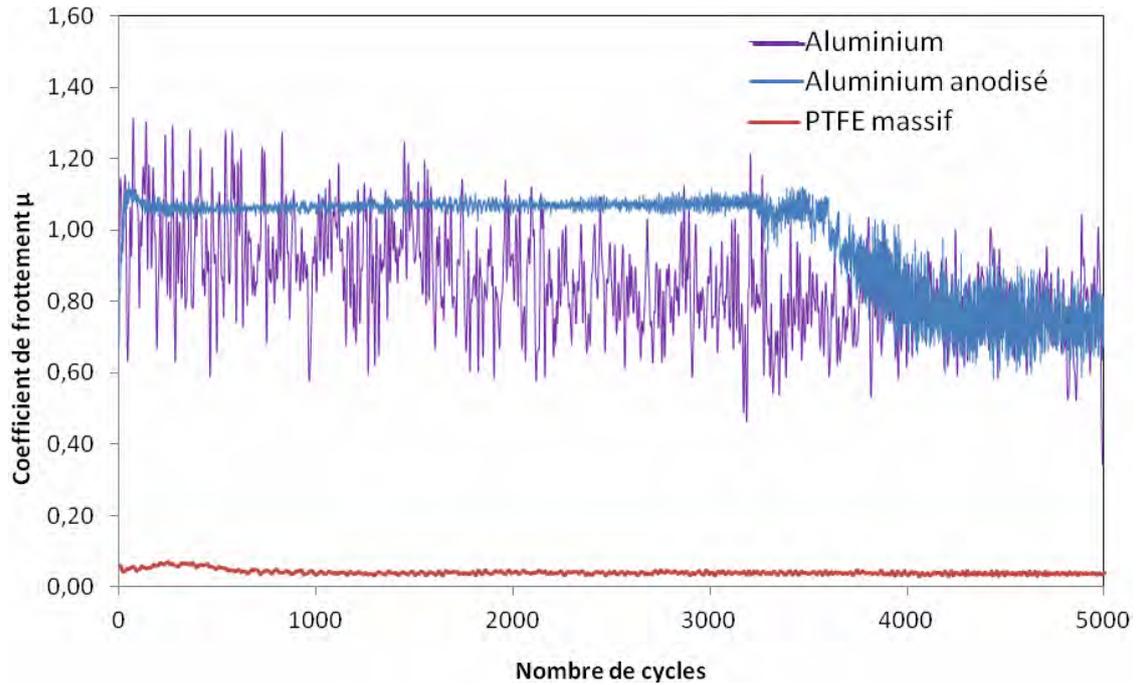


Fig V.8 Tests tribologiques sur aluminium, film anodique et PTFE massif pendant 5 000 cycles

Dans un premier temps, le coefficient de frottement de l'aluminium (Fig V.8) fluctue aux environs de 0,8, alors que celui du massif de PTFE est bas tout au long du test ($\mu=0,07$). Les microscopies optiques des billes après tests montre que du PTFE (Fig V.9-1b) et de l'aluminium (Fig V.9-2b) sont adsorbés sur la bille.

Le film anodique présente un coefficient de frottement de 1,1 pendant une durée de 3000 cycles. Après 3000 cycles, le coefficient de frottement diminue et atteint la même valeur que celle de l'aluminium ($\mu= 0,7-0,8$). Wang [24] obtenait une valeur de 0,5-0,6 pendant 1500 cycles alors que Kim et Choi [16,19] obtenaient une valeur comparable à la notre ($\mu= 1,2$).

En conclusion, la bille en alumine glisse sur le film anodique pendant 3000 cycles avec un coefficient de frottement de 1,1 et ensuite glisse sur le substrat d'aluminium mis à nu.

Ceci est confirmé par les microscopies optiques de la bille et de la trace à la fin du test (Fig V.9). Après 5000 cycles, le film anodique est totalement usé, la trace laissant apparaître le substrat et des débris métalliques sur la contreface.

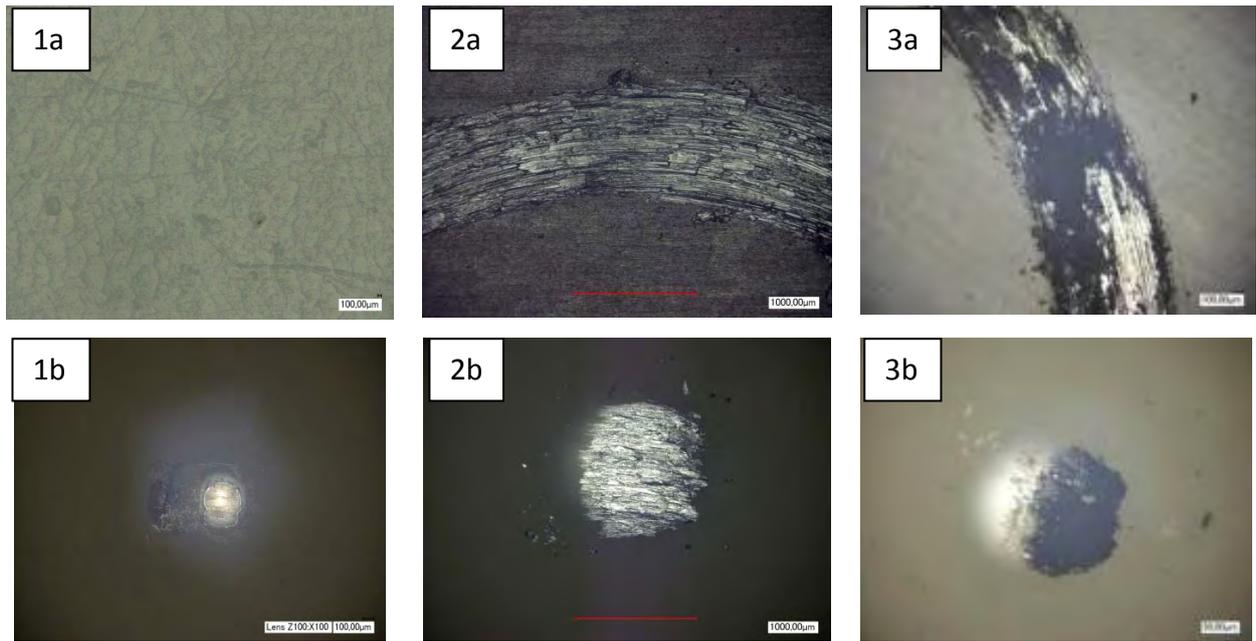


Fig V.9 Microscopies optiques de (a) la trace et (b) la bille après 5000 cycles sur (1) PTFE, (2) aluminium et (3) film anodique seul

V-3.2. Nanoindentation

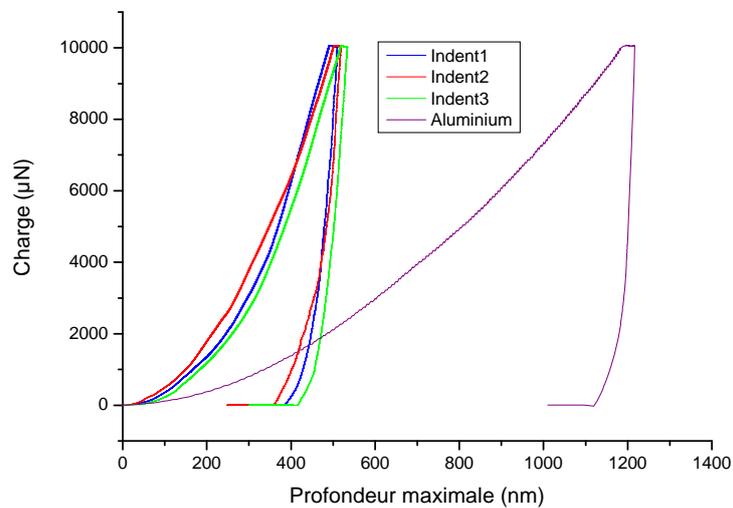


Fig V.10 Courbes de charge-décharge appliquées lors des tests d'indentation sur film anodique et sur substrat aluminium

Sur les quatre tests effectués, trois sont répétables. L'enfoncement maximal observé sur les tests (Fig V.10) est de 500 nm pour une épaisseur du film anodique de 10 µm, soit un rapport

de 5% ce qui devrait permettre de s'affranchir de l'influence du substrat. Sur le substrat, la profondeur maximale est plus importante avec 1200 nm.

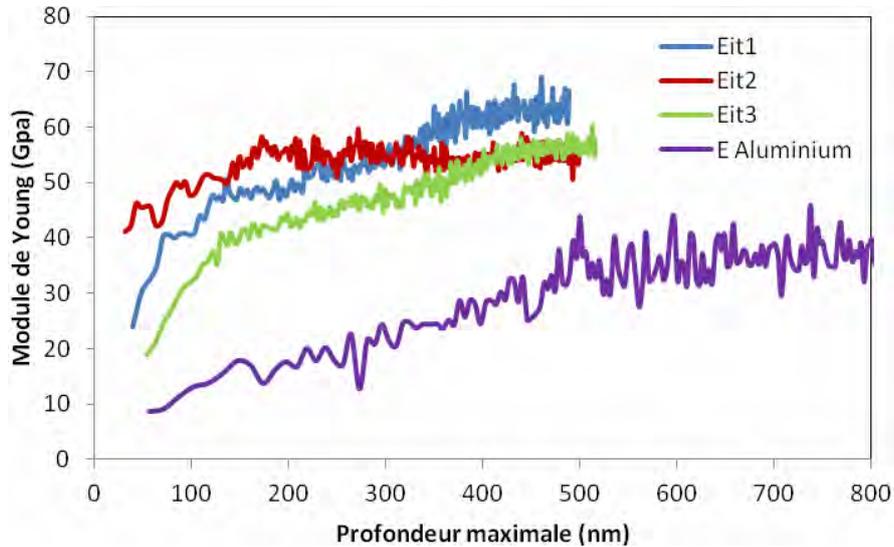


Fig V.11 Evolution du module de Young en fonction de la pénétration pour les trois tests sur films anodiques seuls et sur substrat d'aluminium

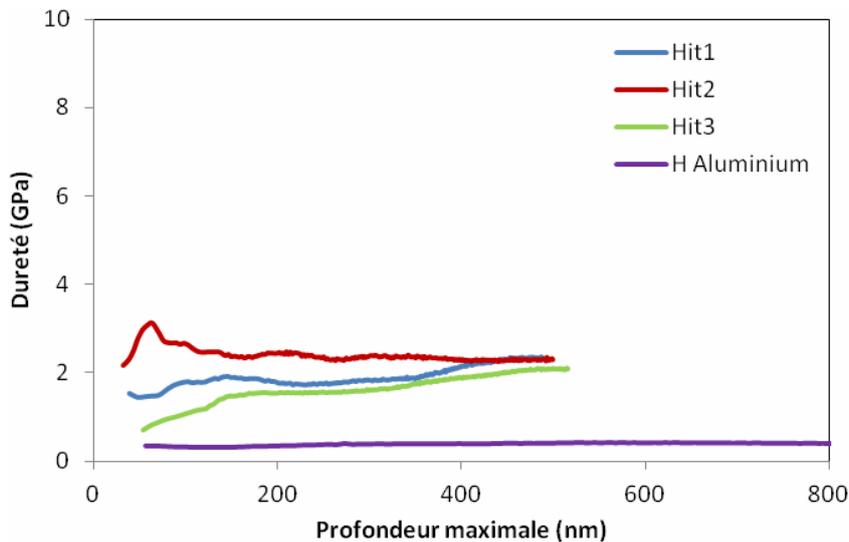


Fig V.12 Evolution de la dureté en fonction de la pénétration pour les trois tests sur films anodiques seuls et sur substrat d'aluminium

Pour les trois tests, l'évolution du module d'élasticité (Fig V.11) est reproductible. Il y a d'abord une augmentation du module jusqu'à 350 nm de profondeur, ensuite il se stabilise jusqu'à la fin du test.

De façon générale, le module d'élasticité pour le film anodique est de 58 ± 5 GPa, ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues dans de nombreux travaux [36]. Cette faible valeur peut être expliquée par la grande taille de pores et leur désorganisation (Voir § V-2.2.2 [33,34,35]). Le test sur aluminium montre que le module d'élasticité se stabilise à partir de 500 nm de profondeur avec une valeur de 40 GPa.

Comme pour le module de Young, les valeurs de dureté des trois tests (Fig V.12) sont à peu près homogènes. La dureté moyenne du film est de $2,17 \pm 0,15$ GPa. Cette valeur est également cohérente avec les précédentes études effectuées. La dureté de l'aluminium est stable tout au long du test avec une valeur de 0,40 GPa.

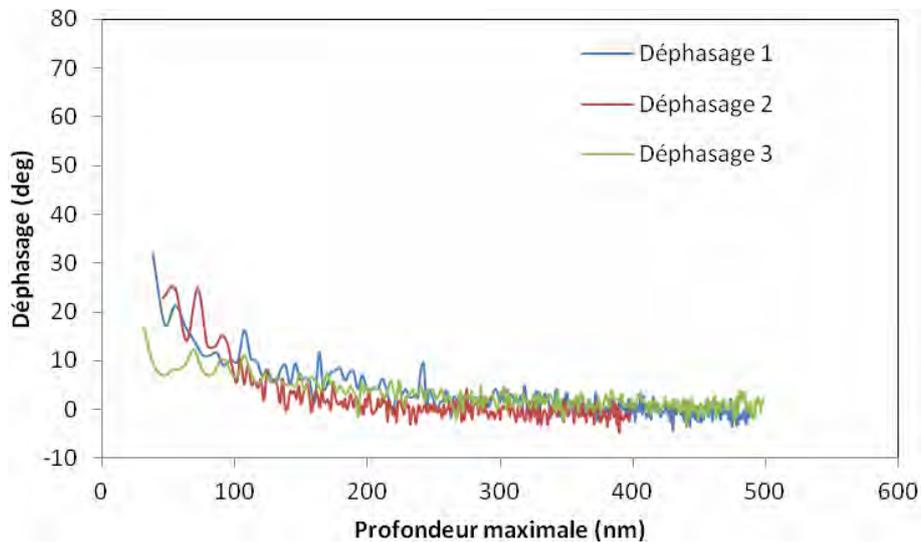


Fig V.13 Angle de phase durant les tests d'indentation sur films anodiques seuls

Le déphasage montré (Fig V.13) est relativement important (jusqu'à 30 degrés) dans les premiers nanomètres de profondeur. Le film anodique ne présente plus de caractère visqueux (inférieur à 5 degrés) à partir de 200 nm.

V-3.3 Conclusions partielles

Après avoir évalué le coefficient de frottement de l'aluminium ($\mu=0,80$) et du massif de PTFE (0,07), il a été possible de déterminer le coefficient de frottement et la durée de vie du film

anodique seul (Tableau V.4). De plus, les tests de nanoindentation ont permis de déterminer les valeurs de module de Young et de dureté de l'aluminium et du film anodique seul qui pourront être comparés avec les valeurs obtenues sur les films anodiques fonctionnalisés.

	Coefficient de frottement	Durée de vie (cycles)	Module de Young (GPa)	Dureté (GPa)
Massif PTFE	0,07	/	0,06	0,06
Aluminium	0,80	/	40	0,4
Film anodique	1,10	3 000	58 ± 5	2,2 ± 0,2

Tableau V.4 Récapitulatif des coefficients de frottement (pris dans les périodes stabilisées), durée de vie, module de Young et dureté des différents matériaux

V-4. Caractérisations sur le film fonctionnalisé par sédimentation améliorée

Les tests sont ensuite effectués sur le film anodique fonctionnalisé avec du PTFE par sédimentation améliorée (par évaporation du solvant). Afin de voir l'influence de l'incorporation du PTFE à l'intérieur des pores, le film anodique avec du PTFE seulement en surface et le film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores sont testés.

V-4.1. Tribologie

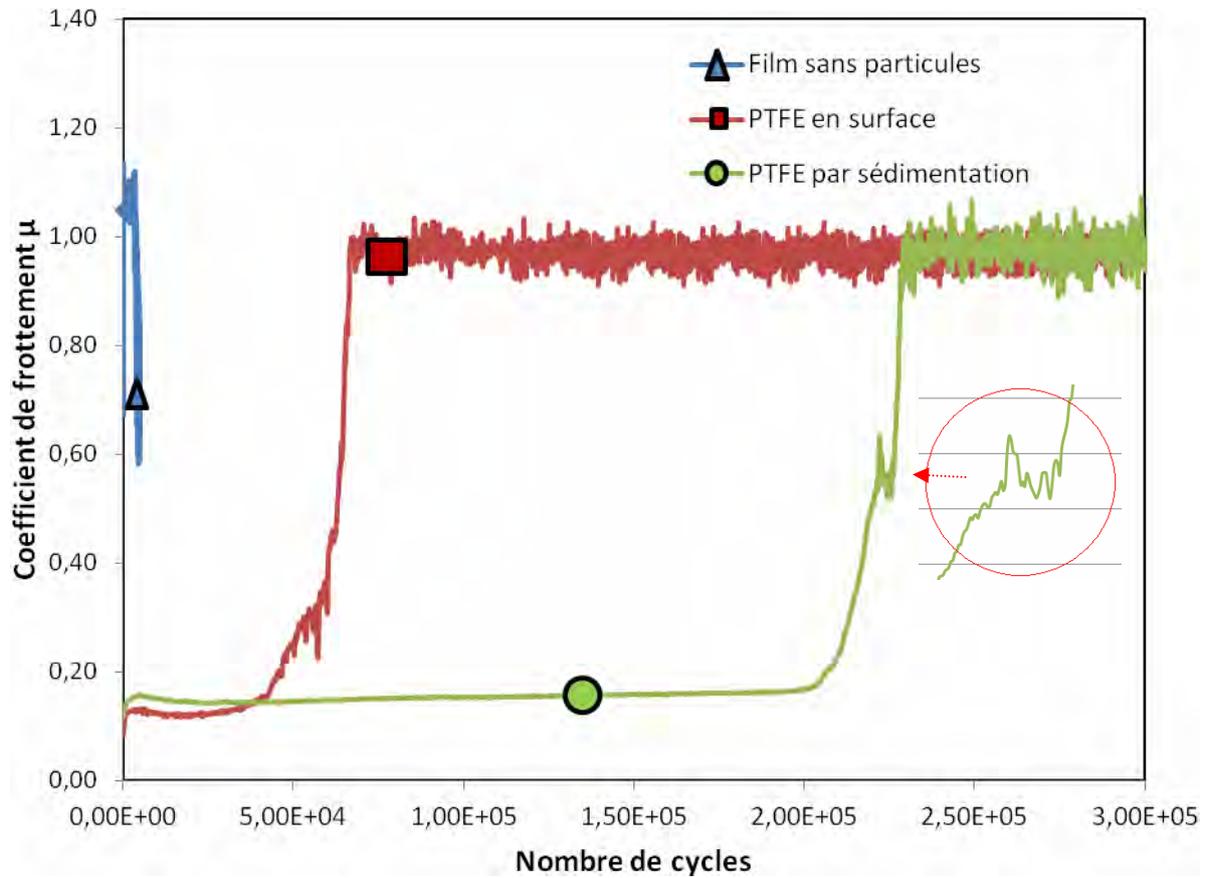


Fig V.14 Evolution du coefficient de frottement du film anodique seul (bleu), du film anodique avec du PTFE sédimenté uniquement en surface (rouge), et film anodique avec du PTFE sédimenté en surface et à l'intérieur (vert).

Les courbes de coefficient de frottement des deux tests (Fig V.14) peuvent être divisées en trois périodes différentes (Fig V.15) :

- Période I : Faible coefficient de frottement stable
- Période II : Augmentation du coefficient de frottement
- Période III : Haut coefficient de frottement stable

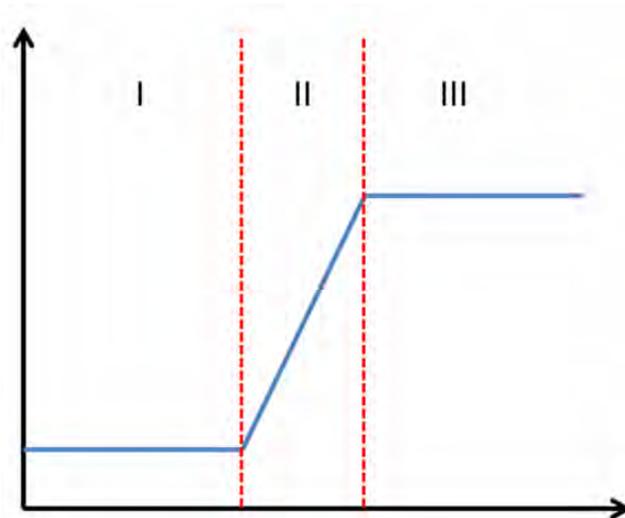


Fig V.15 Schéma simplifié des courbes de coefficient de frottement observées sur film anodique composite

V-4.1.1. Film anodique avec du PTFE seulement en surface

Durant la première période du test tribologique (47 000 cycles), le coefficient de frottement est faible ($\mu=0,13$) lorsque la contreface frotte sur le PTFE seul sur la surface. Ensuite le coefficient de frottement augmente pendant 20 000 cycles et atteint une valeur de 0,90. A la fin du test pendant la troisième période, le coefficient reste stable à 0,90-1,00, valeur entre le coefficient de frottement de l'aluminium ($\mu = 0,80$) et celui du film anodique ($\mu = 1,1$).

▪ Microscopies optiques

Les images T_1 et C_1 (Fig V.16) correspondent à la première période du test (après 15 000 cycles) avec un coefficient de 0,13. Le faciès de la trace ne montre ni oxyde ni débris métalliques et présente une faible usure. Du PTFE est visible sur la surface de la contreface.

Durant la seconde période, lorsque le coefficient de frottement augmente, la trace et la bille montrent des débris noirs identifiés comme de l'oxyde d'aluminium par EDX.

Finalement, durant la dernière période ($\mu = 0,9-1,00$) le substrat d'aluminium est visible. Des débris noirs sont toujours présents sur la trace et sur la contreface.

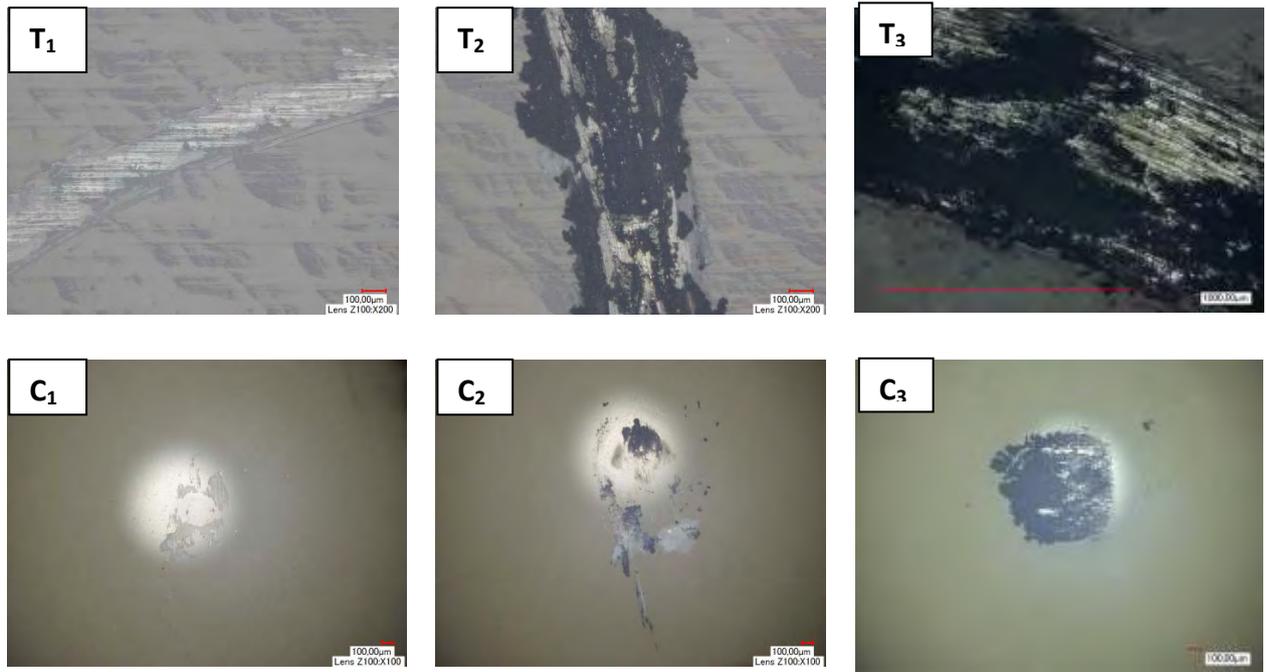


Fig V.16 Facies de la trace (T) et de la contreface (C) après 15 000 (1), 65 000 (2) et 100 000 cycles (3) lors du test sur film anodique avec du PTFE sédimenté uniquement en surface

- Evaluation de l'usure

Les caractéristiques de la trace (Fig V.17 et Fig V.18) sont mesurées et le volume de l'usure est calculé (Fig V.19) à chaque période du test tribologique. L'usure de l'échantillon reste faible jusqu'à la seconde période puis, durant la troisième période lorsqu'il n'y a plus de PTFE, l'usure est accélérée.

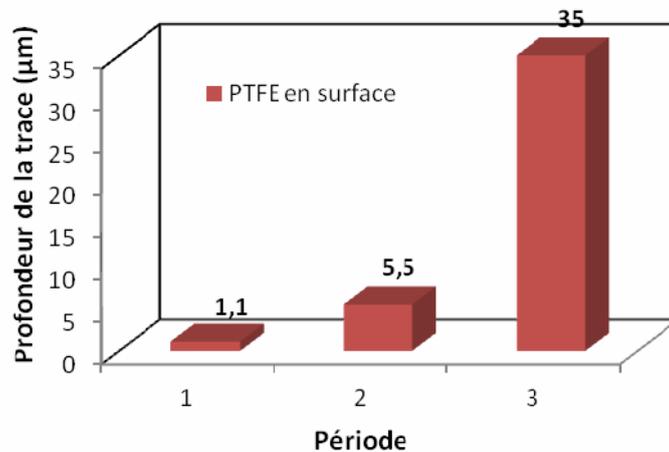


Fig V.17 Profondeur de la trace en fonction de la période du test sur film anodique avec du PTFE sédimenté seulement en surface

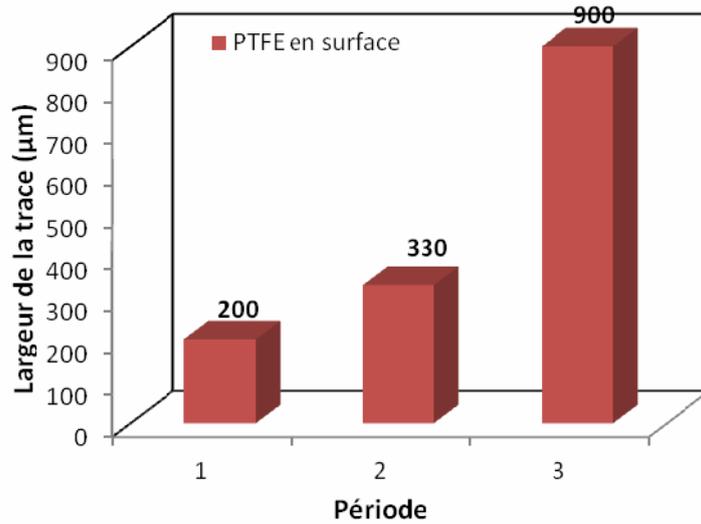


Fig V.18 Largeur de la trace en fonction de la période du test sur film anodique avec du PTFE sédimenté seulement en surface

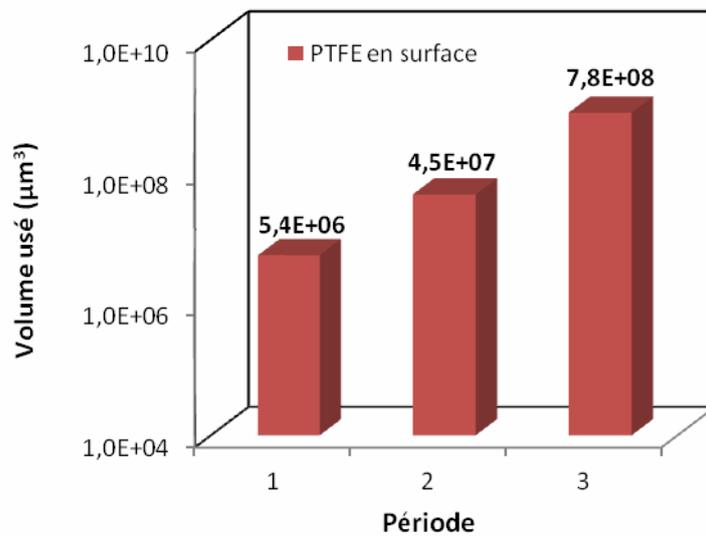


Fig. 19: Volume utilisé en fonction de la période du test sur film anodique avec du PTFE seulement en surface

▪ Analyse élémentaire

L'analyse EDX a été réalisée sur le centre de la trace à chaque période afin d'analyser la surface frottée. Les spectres EDX sont montrés Fig V.20 et le rapport d'intensité I_F/I_{Al} entre le fluor et l'aluminium est calculé (Tableau V.5).

Le spectre de la trace durant la première période (Fig V.20a) montre que les pics du carbone et du fluor sont forts alors que ceux de l'aluminium et de l'oxygène sont faibles. Donc la contreface frotte sur le PTFE.

Puis, durant la seconde période, ce sont les pics de l'aluminium et de l'oxygène qui sont forts et les pics du carbone et du fluor sont faibles. Le rapport d'intensité entre le fluor et l'aluminium est de 7,2%.

Finalement, quand le coefficient de frottement est de 0,90-1,00 (troisième période), le spectre montre un pic d'aluminium très fort et un pic d'oxygène plus faible. Le pic du fluor a disparu, le rapport d'intensité étant de 0,1%. La contreface frotte sur l'aluminium car le PTFE et le film anodique ont été usés.

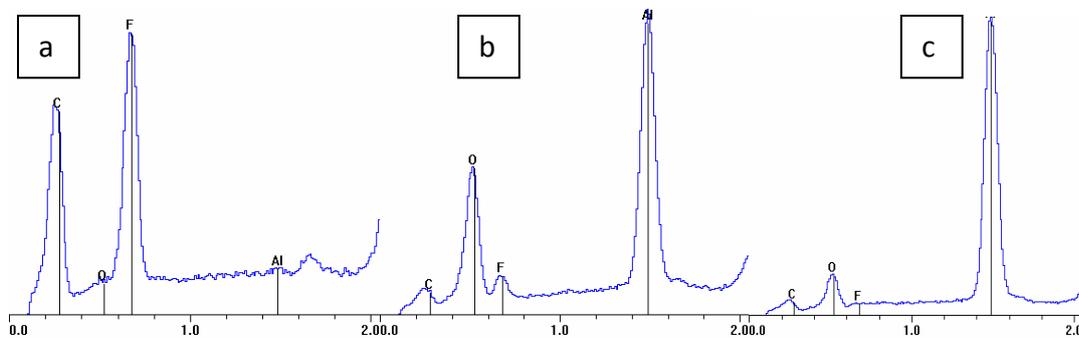


Fig V.20 Spectre EDX sur le centre de la trace de frottement durant (a) la première, (b) la seconde et (c) la troisième période lors du test sur film anodique avec du PTFE seulement en surface

	Première période	Seconde période	Troisième période
Rapport d'intensité I_F/I_{Al}	> 100%	7,2 %	0,1 %

Tableau V.5 Rapport d'intensité aux différentes périodes du test sur le film anodique avec du PTFE seulement en surface

En conclusion, à partir des résultats obtenus, une première explication de la courbe de coefficient de frottement peut être donnée.

Durant la première période, la contreface frotte contre le PTFE en surface, la profondeur de la trace n'est seulement que de 1,1µm et le PTFE ne se trouve que sur la bille. Puis, durant la seconde période, l'apparition de débris d'oxyde d'aluminium est due aux frottements de la

bille sur le film anodique. Ceci est confirmé par la profondeur de la trace (5,5 μm pour 10 μm de film anodique) et explique également l'augmentation du coefficient de frottement. Et enfin quand le film anodique est totalement usé (profondeur de trace 35 μm), le coefficient de frottement se stabilise jusqu'à la fin du test.

V-4.1.2. Film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores

Durant la première période, le coefficient de frottement est bas ($\mu= 0,17$) et dure 200 000 cycles, dû au PTFE en surface (Fig V.14). Ensuite, le coefficient de frottement augmente et atteint un plateau avec une valeur de 0,50-0,60 pendant 8 000 cycles. Suit une nouvelle augmentation jusqu'à une valeur de 0,90-1,00. Dans la troisième période, le coefficient de frottement se stabilise à 0,90-1,00, valeur entre celle de l'aluminium et celle du film anodique, jusqu'à la fin du test.

▪ Microscopies optiques

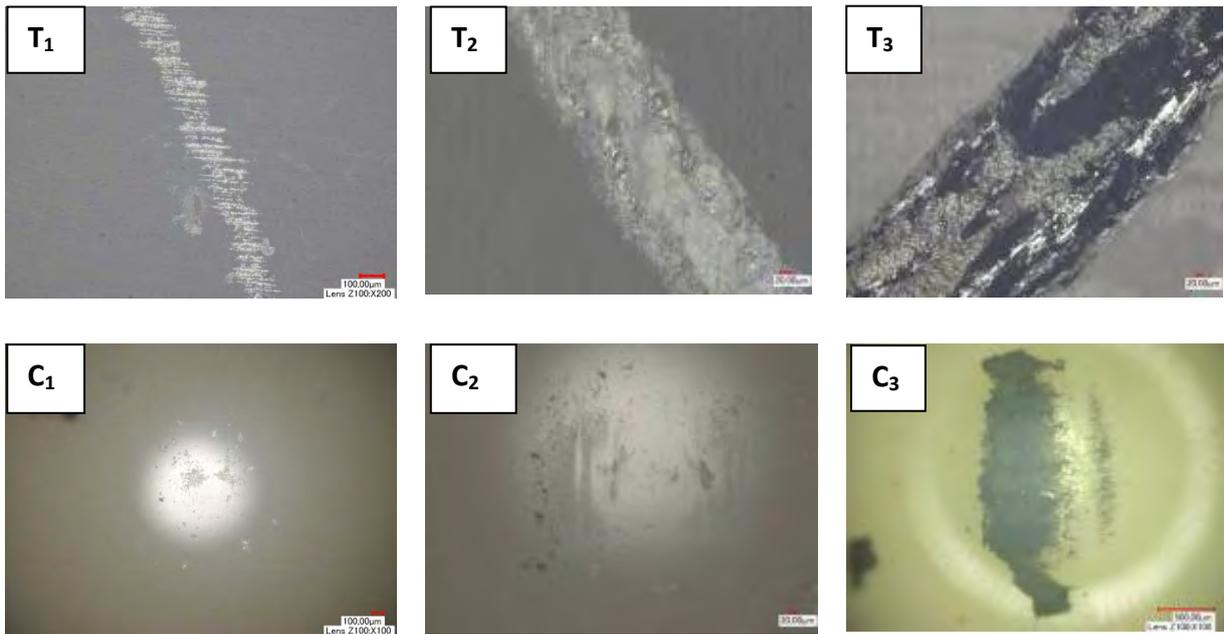


Fig V.21 Facies de la trace (T) et de la contreface (C) après 15 000 cycles (1), 65 000 cycles (2) et 100 000 cycles (3) lors du test sur film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores

Les images T₁ et C₁ (Fig V.21) correspondent à la première période du test (après 15 000 cycles) avec un coefficient de 0,17. Le faciès de la trace ne montre ni oxyde ni débris métalliques et présente une faible usure. Du PTFE est visible sur la surface de la contreface.

Durant la seconde période, lorsque le coefficient de frottement se stabilise à $\mu = 0,60$, la trace et la bille montrent très peu de débris noirs d'oxyde d'aluminium.

Finalement, durant la dernière période ($\mu = 0,90-1,00$) le substrat d'aluminium est visible. Des débris noirs sont présents sur la trace et sur la contreface.

▪ Evaluation de l'usure

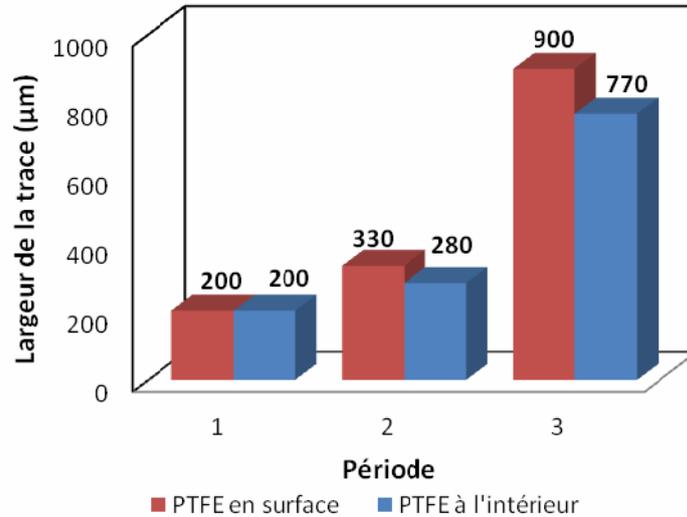


Fig V.22 Profondeur de la trace en fonction de la période du test sur film anodique avec du PTFE seulement en surface et PTFE à l'intérieur

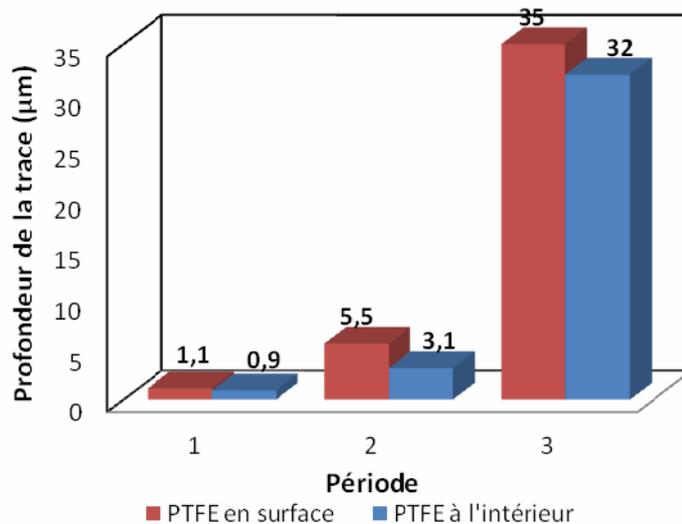


Fig V.23 Largeur de la trace en fonction de la période du test sur film anodique avec du PTFE seulement en surface et PTFE à l'intérieur

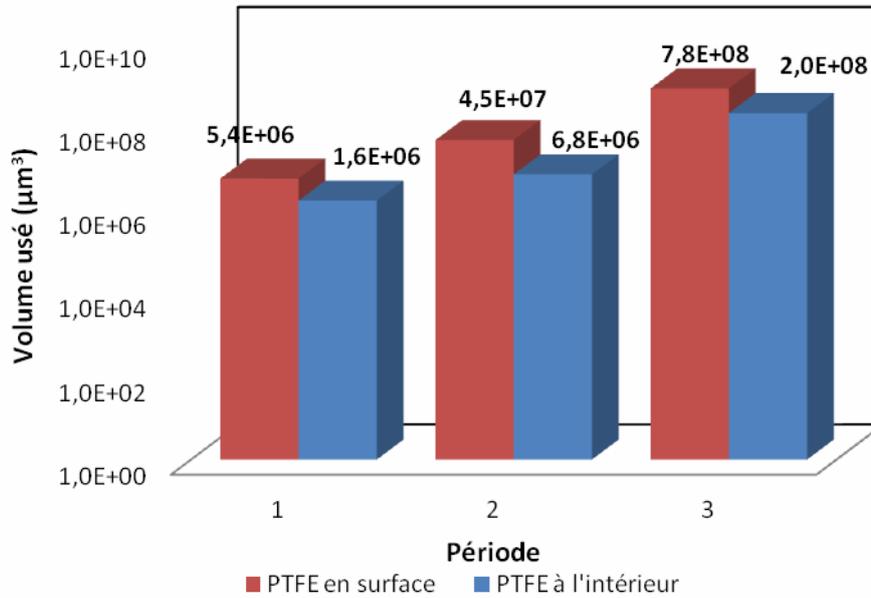


Fig V.24 Volume utilisé en fonction de la période du test sur film anodique avec du PTFE seulement en surface, et sur film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores. Comparées aux caractéristiques de la trace du test tribologique sur le film anodique avec du PTFE seulement en surface, les largeurs et les profondeurs de la trace sont plus faibles pour toutes les périodes (Fig V.22 et Fig V.23). Donc le volume d'usure est également inférieur (Fig V.24). Dans la seconde période, le volume utilisé est d'environ $7.10^6 \mu\text{m}^3$, soit 5 fois moins que sans PTFE à l'intérieur des pores.

- Analyse élémentaire

L'analyse EDX a été réalisée sur le centre de la trace à chaque période afin d'analyser la surface frottée. Les spectres EDX sont montrés Fig V.25 et le rapport d'intensité I_F/I_{Al} entre le fluor et l'aluminium est calculé (Tableau V.6).

Le spectre de la trace durant la première période (Fig V.25a) montre que les pics du carbone et du fluor sont forts alors que ceux de l'aluminium et de l'oxygène sont faibles. Donc la contreface frotte sur le PTFE.

Puis, durant la seconde période, les pics de l'aluminium et de l'oxygène sont forts mais les pics du carbone et du fluor également, ce qui montre que la contreface frotte sur le

composite film anodique/PTFE. Le rapport d'intensité entre le fluor et l'aluminium est de 40,1%.

Finalement, quand le coefficient de frottement est de 0,90-1,00 (troisième période), le spectre montre un pic d'aluminium très fort et un pic d'oxygène plus faible. Le pic du fluor a disparu, le rapport d'intensité étant de 0,1%. La contreface frotte sur l'aluminium car le PTFE et le film anodique ont été usés.

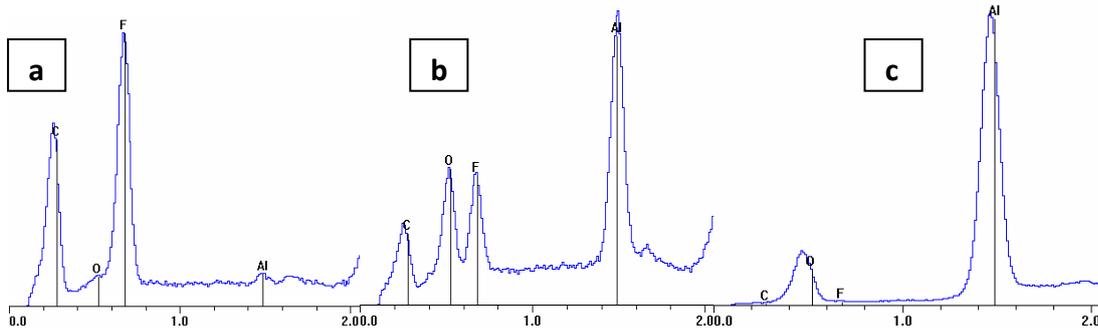


Fig V.25 Spectres EDX sur le centre de la trace pendant (a) la première, (b) la seconde et (c) la troisième période lors du test sur film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores

	Première période	Seconde période	Troisième période
Rapport d'intensité I_F/I_{Al}	> 100%	40,1 %	0,1 %

Tableau V.6 Rapport d'intensité à chaque période du test sur le film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores

V-4.1.3. Comparaison des résultats tribologiques entre les films anodiques fonctionnalisés par sédimentation

Durant la première période, pour les deux tests, le coefficient de frottement est bas à cause des particules de PTFE en surface. La bille frotte sur le PTFE et la durée de cette période dépend de l'épaisseur de la couche de PTFE.

A l'opposé, durant la troisième période, le film anodique est totalement usé et la contreface frotte sur le substrat d'aluminium. Le coefficient de frottement est cependant plus élevé que sur aluminium pur à cause des débris d'oxyde d'aluminium toujours présents en tant que troisième corps.

La principale différence se situe dans la seconde période lorsque la bille glisse sur le film anodique sans ou avec PTFE. Pour le film composite il y a l'apparition d'un plateau avec un coefficient de 0,50 – 0,60. De plus, il y a une augmentation de la durée de la seconde période de 10 000 cycles (Fig V.26) et une diminution de l'usure par un facteur cinq. Les analyses EDX ont montré que durant cette deuxième période (Tableau V.5 et V.6), le PTFE est beaucoup plus présent dans le contact lorsque le polymère a été incorporé à l'intérieur des pores (40%) que lorsqu'il ne l'est pas (7%).

Il est ainsi possible de dire que l'incorporation des particules de PTFE est responsable de l'augmentation de la durée de vie du film anodique.

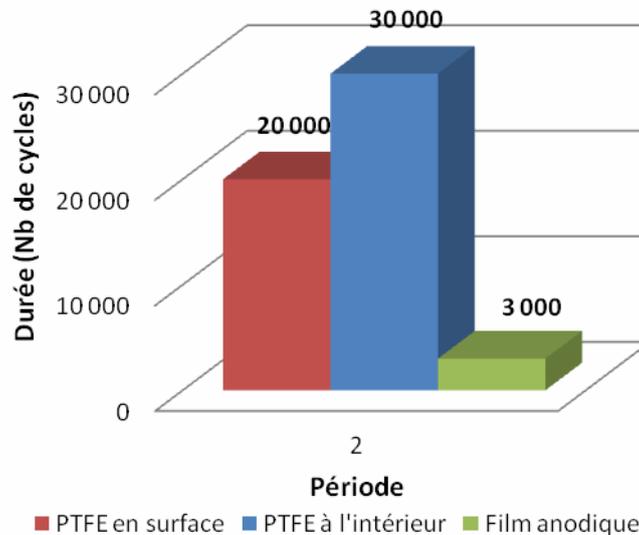


Fig V.26 Durée de la seconde période pour les tests sur film anodique avec ou sans PTFE à l'intérieur

V-4.2. Nanoindentation

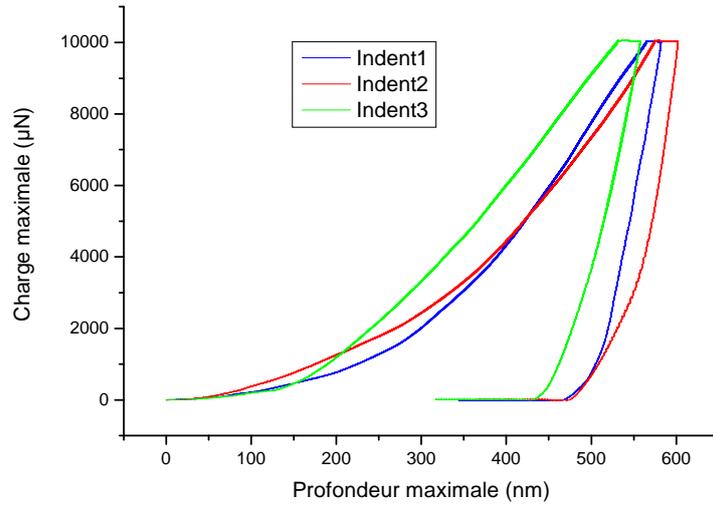


Fig V.27 Courbes de charge-décharge des tests sur film anodique avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores pour les trois tests

La Fig V.27 montre les courbes de charge-décharge lors du test d'indentation sur le film anodique fonctionnalisé par sédimentation. Les profondeurs maximales sont de 600 nm supérieures à celles mesurées sur le film anodique sans PTFE (500 nm).

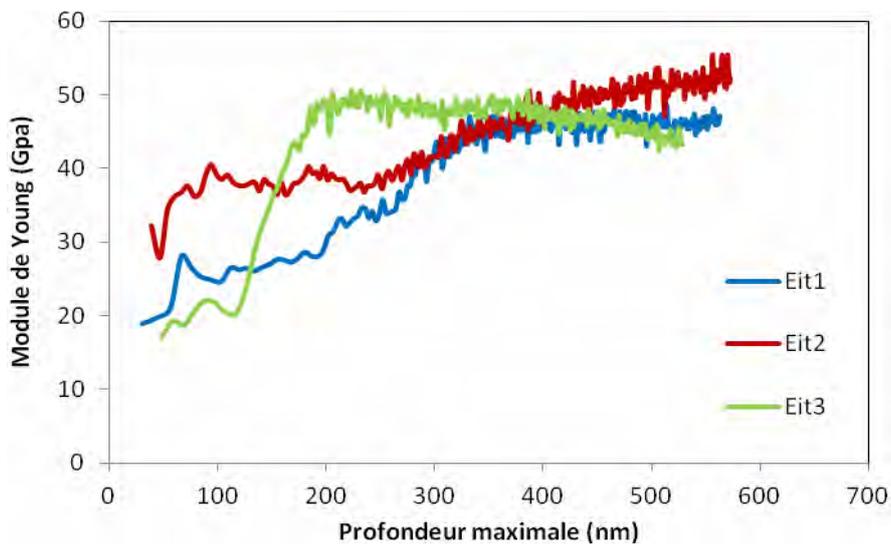


Fig V.28 Evolution du module de Young sur le film anodique avec du PTFE sédimenté en surface et à l'intérieur pour les trois tests

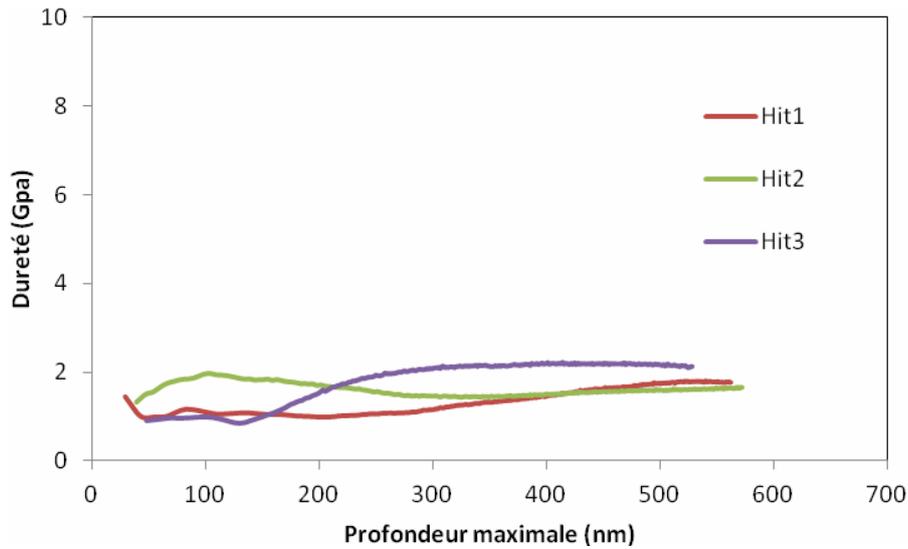


Fig V.29 Evolution de la dureté sur le film anodique avec du PTFE sédimenté en surface et à l'intérieur pour les trois tests

Pour trois des quatre tests, l'évolution du module de Young (Fig V.28) est reproductible. Il y a une augmentation progressive du module de Young jusqu'à une certaine profondeur pour chaque test (Tableau V.7), avant de stabiliser jusqu'à la fin du test.

	Composite	
	Profondeur (nm)	Module de Young (GPa)
Test 2	A partir de 310	46
Test 3	A partir de 450	50
Test 4	A partir de 200	48
Valeur moyenne	A partir de 320	48 ± 2

Tableau V.7 Caractéristiques des courbes de module de Young sur le film anodique avec du PTFE sédimenté en surface et à l'intérieur des pores

Avant la stabilisation du Module de Young, la pointe s'enfonce sur les particules de PTFE. L'épaisseur de particules n'est pas homogène ce qui explique les différentes profondeurs de stabilisation des tests d'indentation.

La valeur du module de Young du composite est de 48 ± 2 GPa, inférieure à celle du film anodique seul ($E = 58$ GPa).

Comme pour le module de Young, les valeurs de dureté sont assez similaires une fois stabilisées (Fig V.29). La dureté moyenne du composite est de $1,7 \pm 0,3$ (Tableau V.8), légèrement inférieure au film anodique seul (dureté d'environ 2,17 GPa).

	Composite	
	Profondeur (nm)	Dureté (GPa)
Test 2	A partir de 500	1,78
Test 3	A partir de 350	1,45
Test 4	A partir de 280	2,0
Valeur moyenne	A partir de 320	$1,7 \pm 0,3$

Tableau V.8 Caractéristiques des courbes de dureté sur le film anodique avec du PTFE sédimenté en surface et à l'intérieur des pores

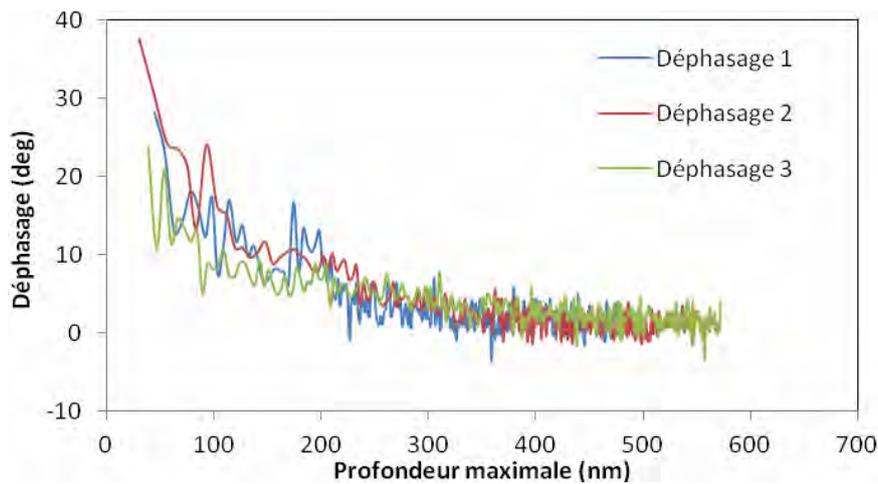


Fig V.30 Angle de phase durant les tests d'indentation sur film anodique fonctionnalisé par sédimentation

Le déphasage relatif caractéristique du caractère visqueux [42] est représenté Fig V.30. Celui-ci devient inférieur à 5 degrés partir de 250 nm. Ce décalage avec la valeur du film anodique seul (200 nm) serait dû à la présence du PTFE en surface du film et à son insertion dans le film.

V-4.3. Conclusions partielles

Les tests tribologiques ont montré que le dépôt de PTFE en surface a permis l'augmentation de la durée de vie du film anodique d'un facteur 20 minimum par rapport au film anodique

seul. Cette augmentation est accrue de 10 000 cycles avec un coefficient de frottement diminué lorsque le PTFE est incorporé à l'intérieur des pores.

En ce qui concerne les valeurs de module de Young et de dureté (Tableau V.9), il n'est pas possible d'avoir les caractéristiques du PTFE pur en surface car les premières profondeurs de pénétrations sont trop importantes et l'influence du film anodique est rapidement détectée. Puis avec l'augmentation de la profondeur de pénétration, une valeur des propriétés mécaniques du composite est mesurée car que ce soit pour le module de Young ou pour la dureté, les valeurs sont inférieures à celles du film anodique seul à cause des faibles propriétés mécaniques du PTFE.

	Coefficient de frottement	Durée de vie (cycles)	Module de Young (GPa)	Dureté (GPa)
Massif PTFE	0,07	/	0,06	0,06
Aluminium	0,70-0,80	/	40	0,4
Film anodique	1,10	3 000	58 ± 5	2,2 ± 0,2
Composite (sédimentation) Film anodique + 15% PTFE	0,50-0,60	30 000	48 ± 2	1,7 ± 0,3

Tableau V.9 Récapitulatif des coefficients de frottement (pris dans les périodes stabilisées), durée de vie, module de Young et dureté des différents matériaux

V-5. Caractérisations sur film anodique fonctionnalisé par EPD

Le film anodique fonctionnalisé par électrophorèse a été testé tribologiquement. Il est important de rappeler que l'incorporation des particules de PTFE est d'environ 7%, soit presque deux fois moins que par sédimentation.

V-5.1. Tribologie

Comme pour les tests réalisés sur film anodique composite issue de la sédimentation, la courbe peut être divisée en trois périodes (Fig V.31).

Durant la première période, le coefficient de frottement est bas ($\mu = 0,17$) et stable pendant 65 000 cycles, et est dû au PTFE en surface. Ensuite, le coefficient de frottement augmente jusqu'à un plateau (visible dans la partie zoomée) avec une valeur de 0,70-0,80 pendant 4 000 cycles. Suit une nouvelle augmentation jusqu'à une valeur de 0,90-1,00. Dans la troisième période, le coefficient de frottement se stabilise à 1,00-1,05, valeur entre celle de l'aluminium et celle du film anodique, jusqu'à la fin du test.

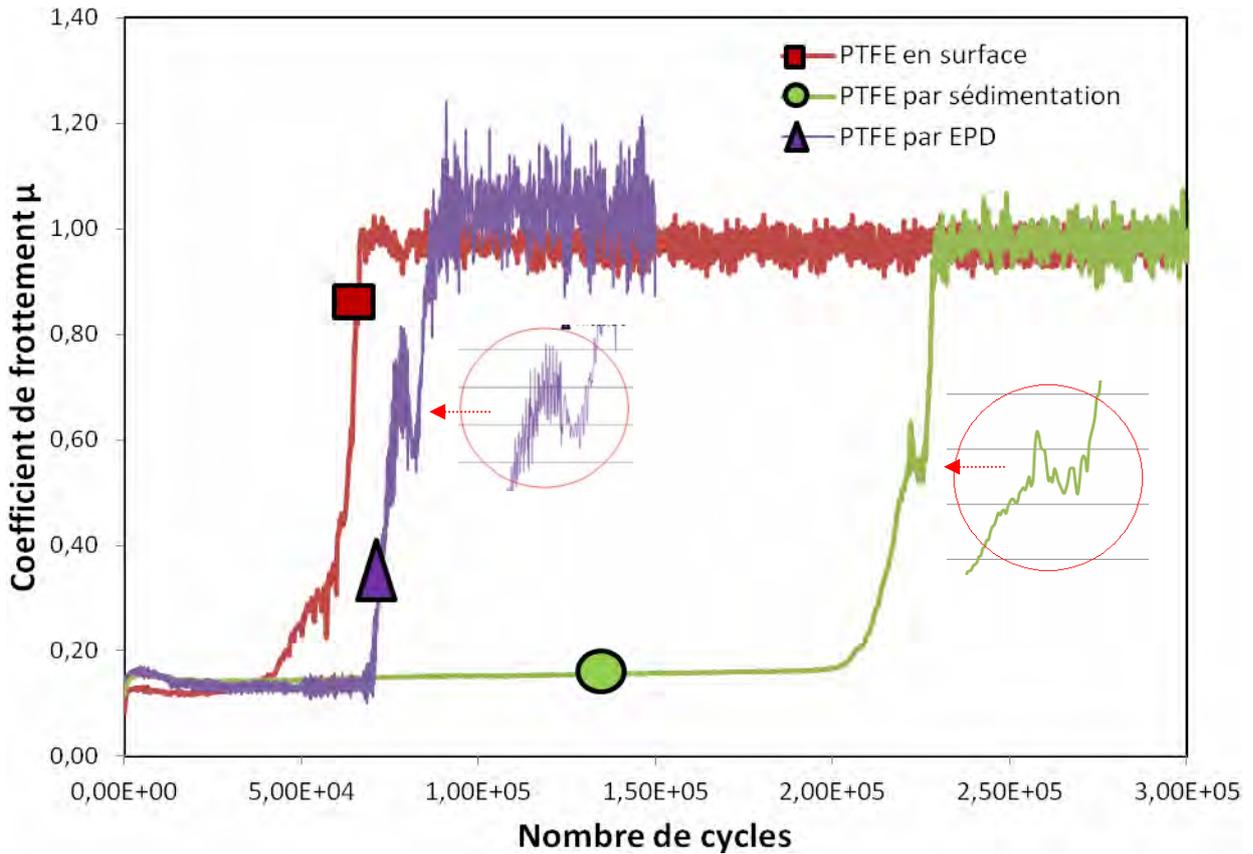


Fig V.31 Evolution du coefficient de frottement du film anodique fonctionnalisé par EPD comparé aux films anodiques avec du PTFE seulement en surface ; en surface et à l'intérieur des pores.

- Microscopies optiques

Les images T_1 et C_1 (Fig V.32) correspondent à la première période du test (après 15 000 cycles) avec un coefficient de 0,17. Le faciès de la trace ne montre ni oxyde ni débris métalliques et présente une faible usure. Du PTFE est visible sur la surface de la contreface.

Durant la seconde période, lorsque le coefficient de frottement se stabilise à $\mu = 0,75$, la trace et la bille montrent très peu de débris noirs d'oxyde d'aluminium.

Finalement, durant la dernière période ($\mu = 1,00-1,05$) le substrat d'aluminium est visible. Des débris noirs sont présents sur la trace et sur la contreface.

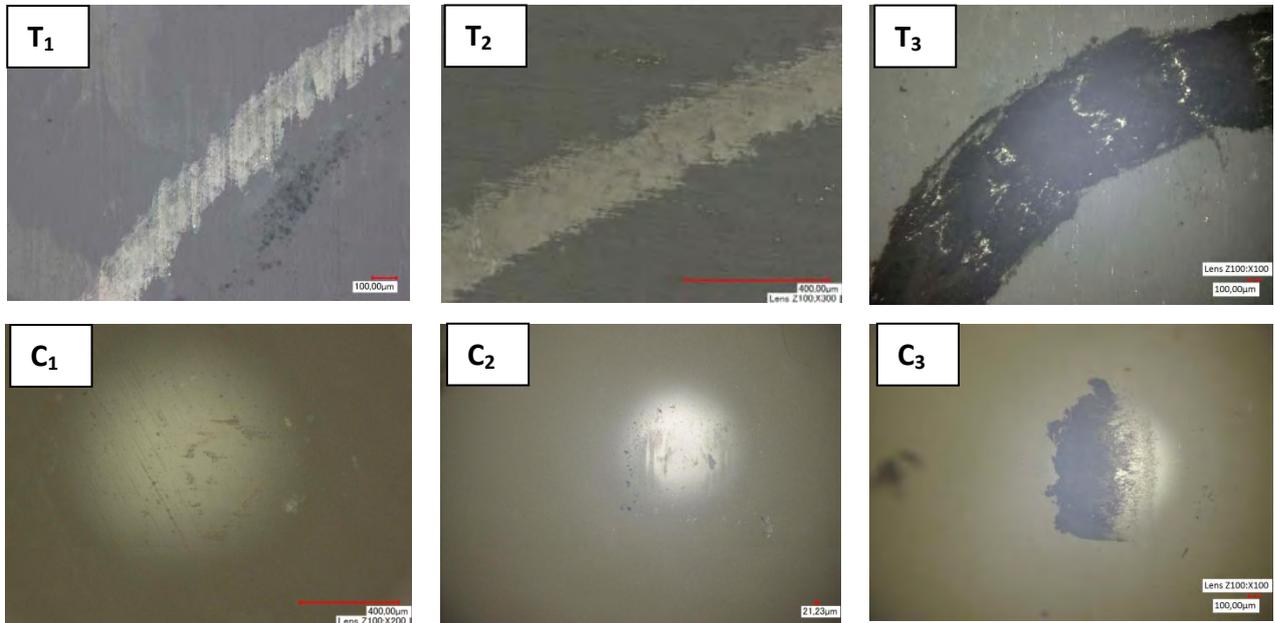


Fig V.32 Faciès de la trace (T) et de la contreface (C) durant la première (1), seconde (2) et troisième période (3) du test sur le film anodique fonctionnalisé par EPD

▪ Evaluation de l'usure

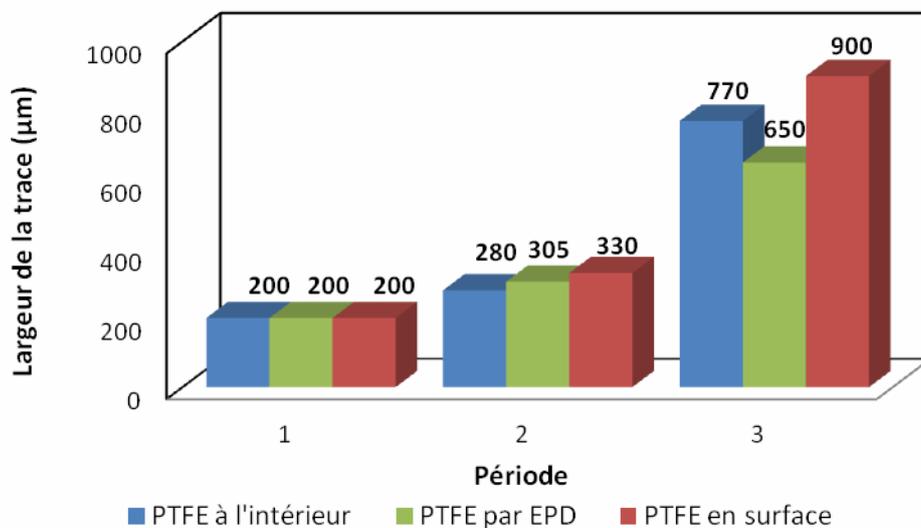


Fig V.33 Largeur de la trace en fonction de la période du test sur film anodique fonctionnalisé par sédimentation et par EPD

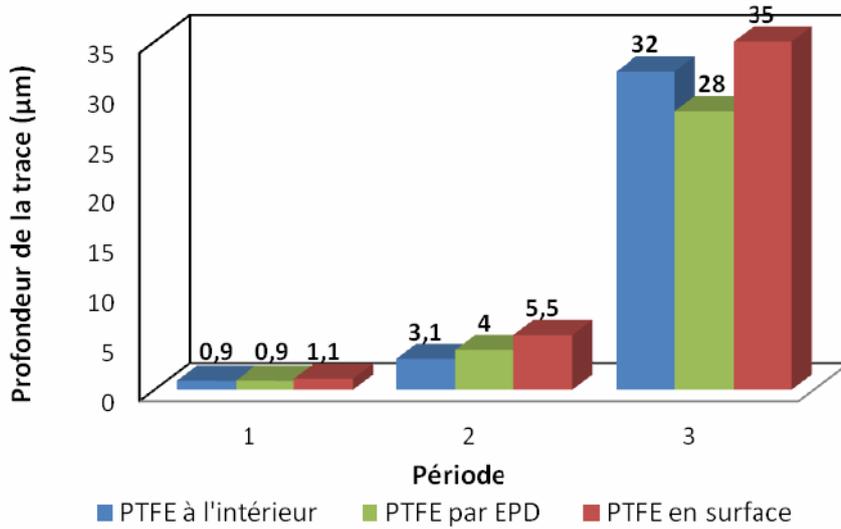


Fig V.34 Profondeur de la trace en fonction de la période du test sur film anodique fonctionnalisé par sédimentation et par EPD

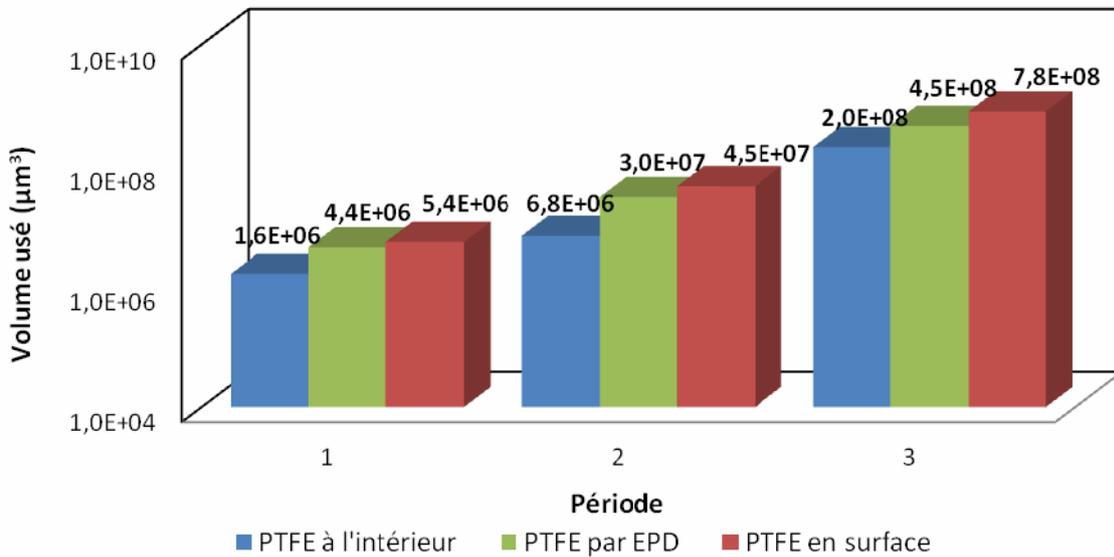


Fig V.35 Volume utilisé en fonction de la période du test sur film anodique fonctionnalisé par sédimentation et par EPD

Les valeurs du volume utilisé pour le film anodique fonctionnalisé par électrophorèse sont inférieures par rapport au volume utilisé uniquement lorsque le PTFE est seulement en surface.

Néanmoins, par rapport celles-ci ne sont pas meilleures que le film anodique fonctionnalisé par sédimentation, en raison d'une moins bonne incorporation des particules.

▪ Analyse élémentaire

Le spectre EDX de la trace durant la première période (Fig V.36a) montre que les pics du carbone et du fluor sont forts alors que ceux de l'aluminium et de l'oxygène sont faibles. Donc la contreface frotte sur le PTFE.

Puis, durant la seconde période, les pics de l'aluminium et de l'oxygène sont forts et les pics du carbone et du fluor sont toujours présents, ce qui montre que la contreface frotte sur le composite film anodique/PTFE. Le rapport d'intensité entre le fluor et l'aluminium (Tableau V.10) est de 15,2%, toujours inférieur que par sédimentation ($I_F/I_{Al} = 40,1\%$)

Finalement, quand le coefficient de frottement est de 1,00-1,05 (troisième période), le spectre montre un pic d'aluminium très fort et un pic d'oxygène plus faible. Le pic du fluor a disparu, le rapport d'intensité étant de 0,1%. La contreface frotte sur l'aluminium car le PTFE et le film anodique ont été usés.

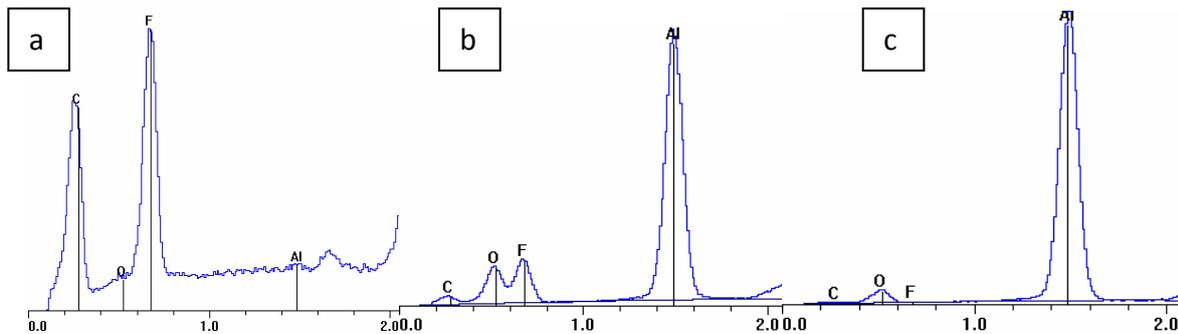


Fig V.36 Spectre EDX sur le centre de la trace de frottement durant chaque période du test sur film anodique fonctionnalisé par EPD

	Première période	Seconde période	Troisième période
Rapport d'intensité I_F/I_{Al}	>100%	15,2%	0,1%

Tableau V.10 Rapport d'intensité I_F/I_{Al} à chaque période du test tribologique sur le film anodique fonctionnalisé par EPD

V-5.1.1. Comparaison des résultats tribologiques avec le film anodique fonctionnalisé par sédimentation

Comparé au test par sédimentation, la courbe de coefficient de frottement est également composée de trois périodes.

Mais, l'incorporation de particules de PTFE par électrophorèse est moins importante que par sédimentation. C'est pourquoi la valeur de coefficient de frottement du composite est plus haute ($\mu=0,70-0,80$ au lieu de $\mu=0,50-0,60$) et que la durée de la seconde période est plus faible (Fig V.37).

Néanmoins, par rapport aux films anodiques avec seulement du PTFE en surface, il y a une amélioration de la durée de vie de 4 000 cycles et une diminution de l'usure.

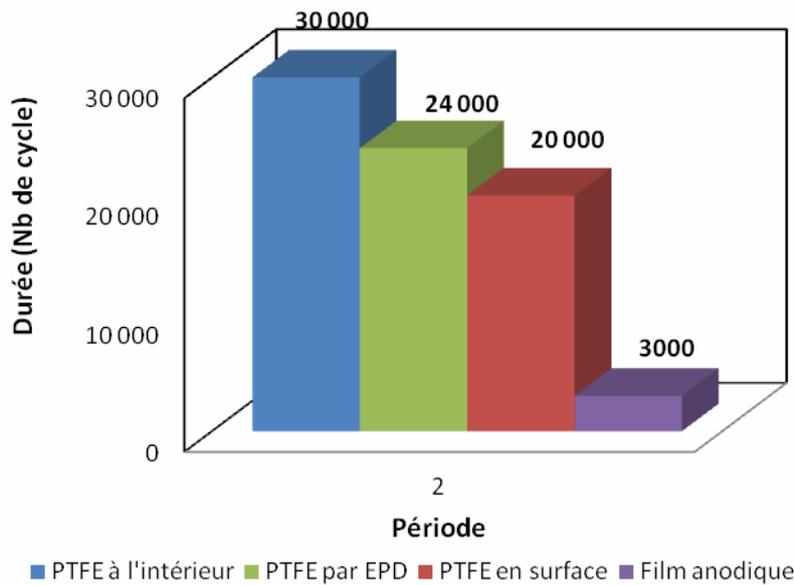


Fig V.37 Durée de la seconde période pour les tests sur aluminium anodisé fonctionnalisés

V-5.2. Nanoindentation

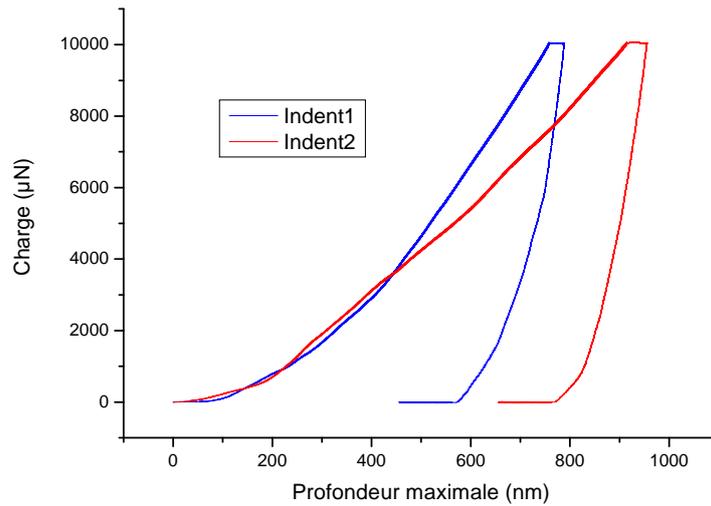


Fig V.38 Courbes de charge-décharge lors des tests d'indentation sur film anodique fonctionnalisé par électrophorèse

Les courbes de charge-décharge Fig V.38 montrent que les profondeurs maximales sont pour les deux tests supérieures à 600 nm, c'est-à-dire plus profond que sur film anodique non fonctionnalisé, à cause du dépôt de particules de PTFE en surface.

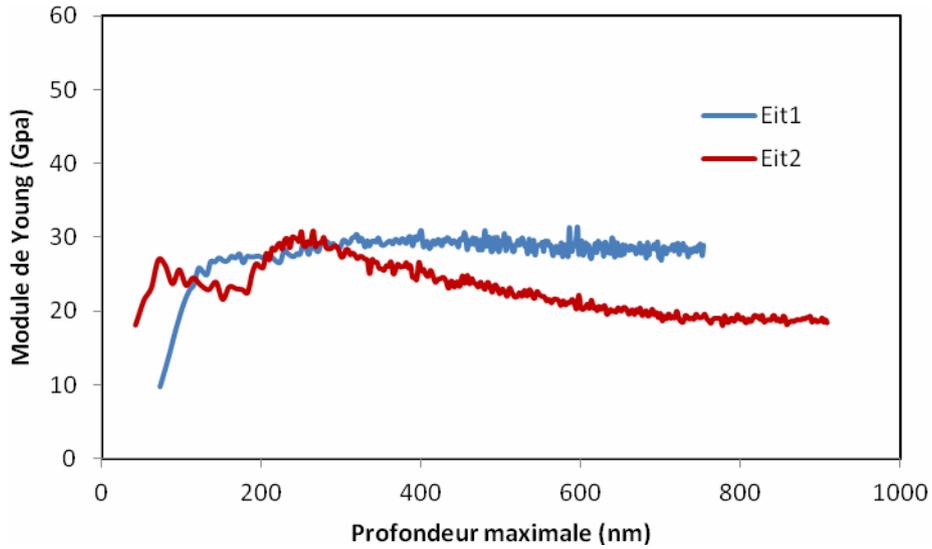


Fig V.39 Evolution du module de Young sur le film anodique fonctionnalisé par électrophorèse

Pour les deux tests, le module de Young après stabilisation est bas (Fig V.39), en moyenne $E = 24,0$ GPa. Cette valeur est très inférieure aux tests sur film anodique seul et film anodique fonctionnalisé par sédimentation. Ceci suggère que la pointe s'enfonce dans le PTFE en surface tout au long des tests.

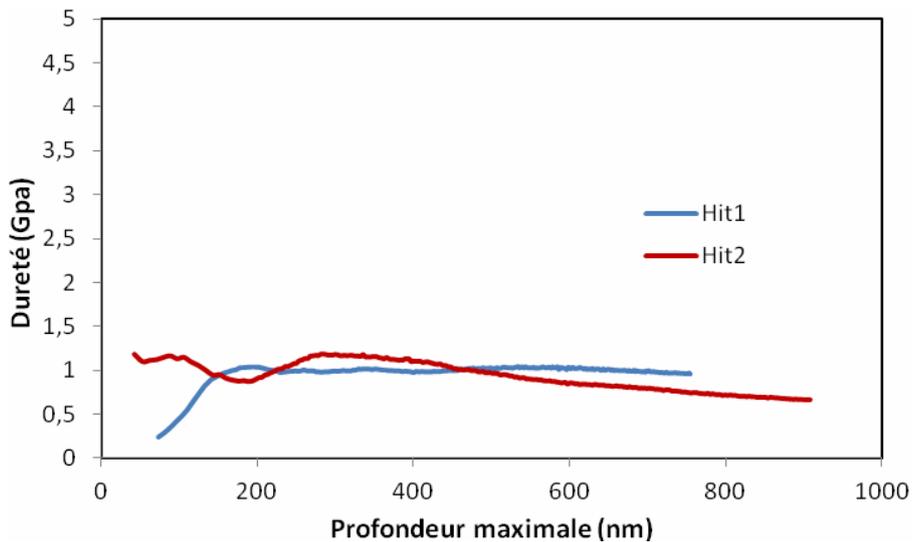


Fig V.40 Evolution de la dureté sur le film anodique fonctionnalisé par électrophorèse

Comme pour le module de Young, la dureté est de 0,8 GPa est inférieure au test sur le film anodique et sur le composite (Fig V.40).

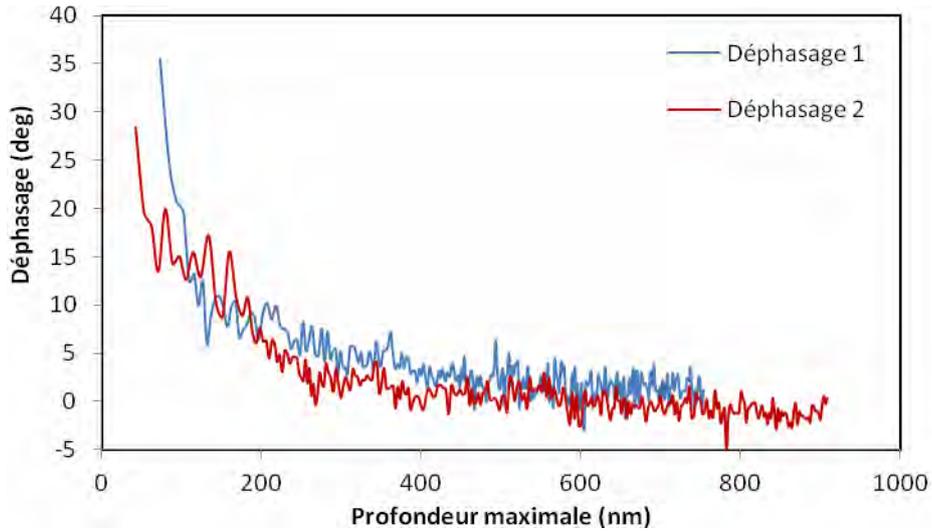


Fig V.41 Angle de phase durant le test sur film anodique fonctionnalisé par électrophorèse

Le déphasage devient inférieure à 5 degrés aux environs de 300 nm (Fig V.41), soit une profondeur supérieure aux précédents tests (200 et 250nm pour respectivement le film anodique et le composite). Le polymère a des propriétés visqueuses supérieures au film anodique, ce qui confirme l'épaisseur de PTFE en surface.

V-5.3 Conclusions partielles

Comme pour les films anodiques composites avec du PTFE sédimenté en surface et à l'intérieur des pores, il y a une augmentation accrue de la durée de vie du film anodique. Cependant, l'incorporation de PTFE par électrophorèse est moindre (7%) par rapport à la sédimentation (15%). De ce fait, la durée de vie n'est augmentée que de 4 000 cycles au lieu de 10 000 cycles.

Les valeurs de module de Young et de dureté du film composite n'ont pu être mesurées du fait de l'épaisseur de PTFE en surface.

	Coefficient de frottement	Durée de vie (cycles)	Module de Young (GPa)	Dureté (GPa)
Massif PTFE	0,07	/	0.06	0,06
Aluminium	0,80	/	40	0,4
Film anodique	1,10	3 000	58 ± 5	2,2 ± 0,2
Composite	0,50-0,60	30 000	48 ± 2	1,7 ± 0,3

(sédimentation) Aluminium anodisé + 15% PTFE				
Composite (EPD) Aluminium anodisé + 7% PTFE	0,70-0,80	24 000	/	/

Tableau V.11 Récapitulatif des coefficients de frottement (pris dans les périodes stabilisées), durée de vie, module de Young et dureté des différents matériaux

V-6. Modélisation de l'apport des particules de PTFE

Suivant la quantité de PTFE incorporé dans le film anodique, les valeurs de coefficient de frottement, de module d'élasticité et de dureté sont différentes. Plusieurs modèles ont été proposés afin d'estimer ces valeurs (Voir §V.1.2.1 et V-2.2.1).

V-6.1 Coefficient de frottement composite

Dans cette étude, le modèle de Tsukizoe est utilisé car les fractions volumiques de matrice et de fibre sont connues grâce aux études des chapitres précédents (EDX et Raman confocal notamment). Le modèle de Smerdova, basé sur les fractions surfaciques des matériaux en contact, est moins adapté.

Dans le cas de la sédimentation, en prenant les caractéristiques du film anodique ($\mu=1,10$ et $V=0,83$) et du PTFE ($\mu=0,17$ et $V=0,15$), le coefficient de frottement composite calculé par la relation de Tsukizoe (Eq V.6) est de 0,52, ce qui est en accord avec notre coefficient de frottement ($\mu=0,50 - 0,60$).

Dans les cas de l'électrophorèse, en prenant pour les caractéristiques du film anodique ($\mu=1,1$ et $V=0,83$) et du PTFE ($\mu=0,17$ et $V=0,07$), le coefficient de frottement calculé est supérieure 0,80, toujours en accord avec notre coefficient de frottement ($\mu=0,70 - 0,80$).

V-6.2. Module de Young et dureté composites

Les valeurs théoriques ne pourront être comparées qu'avec celles obtenues expérimentalement sur le film anodique avec du PTFE sédimenté en surface et à l'intérieur.

Les caractéristiques mécaniques du PTFE ($E = 60 \text{ MPa}$; $H = 60 \text{ MPa}$; $V = 0,15$) et du film anodique ($E = 58 \text{ GPa}$; $H = 2,17 \text{ GPa}$; $V = 0,15$) vont nous permettre de calculer ces valeurs théoriques.

Le modèle [30] prédisant la valeur du module de Young d'un composite fibres/matrice nous permet de la comparer avec la valeur expérimentale (48 GPa) à l'aide de l'équation (Eq V.17):

$$E_c = 0,83 * 58 + 0,15 * 0,06 = 49 \text{ GPa}$$

La valeur expérimentale est en accord avec celle prédite par le modèle de composite.

En ce qui concerne la dureté du composite expérimentale ($H_{\text{exp}}=1,7$), il est également possible de la comparer avec une valeur théorique obtenu avec l'Eq V.18.

$$H_c = (0,83 * 2,17 + 0,15 * 0,8) / 0,98 = 1,9 \text{ GPa}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale.

En conclusion, les résultats obtenus lors de cette étude sont en accord avec les différents modèles proposés à partir des lois de mélange.

V-7. Conclusion du Chapitre V

Des tests tribologiques et mécaniques sur les films anodiques fonctionnalisés par sédimentation et par électrophorèse ont été réalisés dans le but d'évaluer l'influence de l'incorporation des particules de PTFE.

Dans un premier temps, le substrat d'aluminium, le film anodique non fonctionnalisé et un massif de PTFE ont été analysés comme référence. Les tests tribologiques ont montré que le film anodique présentait un coefficient de frottement de 1,10 ; valeur supérieure à celle de l'aluminium ($\mu = 0,70-0,80$), pendant une durée de vie de 3000 cycles. De plus, le film

anodique possède un module de Young (58GPa) faible par rapport à la bibliographie ($E = 140$ à 60GPa) à cause de la grande taille des pores.

Les tests tribologiques sur films anodiques fonctionnalisés ont montré que la durée de vie du film est améliorée comparée à la durée de vie du film anodique non fonctionnalisé. De plus, lorsque les particules de PTFE sont incorporées dans le film, les tests tribologiques montrent un coefficient de frottement du revêtement composite de 0,50-0,60 (soit entre le coefficient de frottement du PTFE et celui du film anodique) et une augmentation de la durée de vie de 10 000 cycles comparée aux tests quand le PTFE est seulement en surface.

L'influence du PTFE est également détectée avec les tests par électrophorèse. Il y a également une augmentation de la durée de vie et une usure diminuée. Mais les proportions de PTFE étant inférieures que pour la sédimentation, le coefficient de frottement composite est plus élevé (0,70-0,80).

Il a également été observé que l'incorporation et la quantité des particules ont une influence sur le module de Young et la dureté du composite. Plus l'incorporation de particules est effective, plus les caractéristiques du composite diminuent notamment à cause des faibles valeurs de module d'élasticité et de dureté du PTFE. Cette diminution du module d'élasticité et de la dureté contribue également à une meilleure lubrification durant le glissement car cela facilite le cisaillement.

V-8. Références du chapitre V

- [1] J.M. Georges - *Frottement, usure et lubrification: la tribologie ou science des surfaces* - Editions Eyrolles -Paris - 2000.
- [2] C.A. Coulomb - *Théorie des machines simples* - Editions Bachelier - Paris - 1821.
- [3] Tribology-abc - *History of science friction* - www.tribology-abc.com/abc/history.htm.
- [4] M. Cartier, P. Kapsa - *Usure des Contacts Mécaniques Manifestations de l'usure* - Techniques de l'ingénieur - 2001.
- [5] S. Vaillant - *Revêtements composites NiP/SiC électrodéposés* - Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III - n° 30004 - 2002.
- [6] O. Barrau - *Etude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud* - Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III - 2004.
- [7] G. Zambelli, L. Vincent - *Matériaux et contacts - Une approche tribologique* - Editions Eyrolles - Paris (1998).
- [8] M. Godet - *The third-body approach: a mechanical view of wear* - *Wear* - 100 (1984) 437-452.
- [9] Y. Berthier - *Mécanisme et tribologie* - Thèse de l'INSA de Lyon - n° 0050- 1988.
- [10] J. F. Archard - *Contact and Rubbing of Flat Surfaces* - *J. Appl. Phys.* - 24 (1953) 981-988.
- [11] H. Hertz - *Ueber die Berührung fester elastischer Körper* - *Journal für die reine und angewandte Mathematik* - 92 (1882) 156–171.
- [12] E Barthel - *Surface deformation, spring stiffness and the measurement of solvation forces* - *Thin Solid Films* - 330 (1998) 27-33.
- [13] K.H. Zum Gahr - *Microstructure and Wear of Materials* - Tribological Series, Vol.10 - Editions Elsevier - Amsterdam, PAYS-BAS - 1987.

- [14] F.P. Bowden, D. Tabor - *The Friction and Lubrication of Solids* - Clarendon Press - Oxford University Press, USA - 1986.
- [15] N. Axén; I.M. Hutchings; S. Jacobson – *A model for the friction of multiphase materials in abrasion* – Tribol. Int. – 29 (1996) 467-475
- [16] T.Tsukizoe, N.Ohmae - *Friction and wear of advanced composite materials* - Fibre Science and Technology - 18 (1983) 265-286.
- [17] O. Smerdova, J. Cayer-Barrioz, A. Le Bot, B. Sarbaev - *Analytical Model and Experimental Validation of Friction Laws for Composites Under Low Loads* - Tribol. Lett - 46 (2012) 263-272.
- [18] D. Choi, S. Lee, S. Kim, P. Lee, K. Lee, H. Park, W. Hwang - *Dependence of adhesion and friction on porosity in porous anodic alumina films* - Scripta Mater. - 58 (2008) 870-873.
- [19] H. Kim, D. Kim, W. Lee, S.J. Cho, J.H. Hahn, H. S. Ahn - *Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide film* - Surf. Coat. Tech. - 205 (2010) 1431-1437.
- [20] Z. Wang, L. Wu, Y. Qi, W. Cai, Z. Jiang - *Self-lubricating Al₂O₃/PTFE composite coating formation on surface of aluminium alloy* - Surf. Coat. Tech. - 204 (2010) 3315-3318.
- [21] W.G. Sawyer, K.D. Freudenberg, P. Bhimaraj, L.S. Schadler - *A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles* - Wear - 254 (2003) 573-580.
- [22] X.D. Yuan, X.J. Yang - *A study on friction and wear properties of PTFE coatings under vacuum conditions* - Wear - 269 (2010) 291-297.
- [23] S. Chen, C. Kang, J. Wang, C. Liu, K. Sun - *Synthesis of anodizing composite films containing superfine Al₂O₃ and PTFE particles on Al alloys* - Appl. Surf. Sci. - 256 (2010) 6518-6525.
- [24] H. Wang, Y. Li, H. Wang - *Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution* - Appl.Surf.Sci - 252 (2005) 1662-1667.
- [25] X. Li, B. Bhushan - *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications* - Mater. Charact. - 48 (2002) 11-36.

- [26] 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.
- [27] P. Gilormini, Y. Bréchet - *Syntheses; Mechanical properties of heterogeneous media: Which material for which model? Which model for which material?* - *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* - 7 (1999) 805-816.
- [28] A.R. Boccaccini, D. Eifler, G. Ondracek - *Determination of the Young's modulus of platelet reinforced composite materials* - *Mat.Sci. Eng. A* - 207 (1996) 228-233.
- [29] R. Gupta, N. Sulaiman, M. Dalour, H. Beg, A. Gupta - *An enhanced model for prediction of young modulus of composite* - *Procedia Technology* - 1 (2012) 303-307.
- [30] S. Kurugöl, L. Tanaçan, H. Ersoy - *Young's modulus of fiber-reinforced and polymer-modified lightweight concrete composites* - *Constr. Build. Mater* - 22 (2008) 1019-1028.
- [31] H.S. Kim - *On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites* - *Mar. Sci. Eng. A* - 289 (2000) 30-33.
- [32] G. Alcalá, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, A.B. Mann, H. Habazaki, K. Shimizu - *Mechanical properties of barrier-type anodic alumina films using nanoindentation* - *Surf. Coat. Tech.* - 173 (2003) 293-298.
- [33] S. Ko, D. Lee, S. Jee, H. Park, K. Lee, W. Hwang - *Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures* - *Thin Solid Film* - 515 (2006) 1932-1937.
- [34] Y. Goueffon - *Étude et simulation des mécanismes de dégradation de revêtements anodiques noirs sur alliage d'aluminium pour applications en environnement spatial* – Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III - 2009
- [35] K.Y. Ng, A. H. W. Ngan - *Effects of pore-channel ordering on the mechanical properties of anodic aluminum oxide nano-honeycombs* - *Scripta Mater.* - 66 (2011) 439-442.
- [36] L. Vojkuvka, A. Santos, J. Pallarès, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, J.P. Celis - *On the mechanical properties of nanoporous anodized alumina by nanoindentation and sliding tests* - *Surf. Coat. Tech.* - 206 (2012) 2115-2124.

- [37] A Hernandez-Jimenez, J Hernandez-Santiago, A. Macias-García, J. Sánchez-González - *Relaxation modulus in PMMA and PTFE fitting by fractional Maxwell model* - Polym. Test. - 21 (2002) 325-321.
- [38] P.J. Rae, D.M. Dattelbaum - *The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression* - Polymer - 45 (2004) 7615-7625.
- [39] J. Wang, H.K. Kim, F.G. Shi, B. Zhao, T.G. Nieh - *Thickness dependence of morphology and mechanical properties of on-wafer low-k PTFE dielectric films* - Thin Solid Films - 377-378 (2000) 413-417.
- [40] R. Balaji, M. Pushpavanam, K.Y. Kumar, K. Subramanian - *Electrodeposition of bronze-PTFE composite coatings and study on their tribological characteristics* - Surf. Coat. Tech. - 201 (2006) 3205-3211.
- [41] W. Zhang, D. Zhang, Y. Le, L. Li, B. Ou - *Fabrication of surface self-lubricating composites of aluminum alloy* - Appl. Surf. Sci. - 255 (2008) 2671-2674.
- [42] P. Bertrand-Lambotte – *Sur les mécanismes de rayures des vernis de finition automobile* – Thèse de Doctorat de l’Ecole Centre de Lyon – ECL 2001-28 (2001)

Conclusion et perspectives

La présente étude a tout d'abord mis en évidence les enjeux scientifiques, techniques et économiques de la maîtrise du frottement et de l'usure entre pièces métalliques, en particulier pour des applications sur pièces d'alliages d'aluminium dans les domaines de l'aéronautique et de l'espace. La revue bibliographique (Chapitre I) s'est ensuite focalisée sur **l'élaboration et les caractérisations de dépôts d'un lubrifiant solide, le PTFE, sur substrats d'aluminium et films anodiques compacts ou poreux**. Il a été conclu que les travaux antérieurs n'avaient pas démontré d'une part une incorporation avérée de PTFE dans les films anodiques et d'autre part le réel bénéfice de celle-ci quant à leur durée de vie vis-à-vis des dépôts seulement surfaciques. Les trois objectifs principaux de ce travail ont alors été tour à tour de :

- **Elaborer un film anodique modèle permettant l'incorporation de particules de PTFE (Objectif 1)**
- **Fonctionnaliser le film anodique modèle soit par dépôt à sa surface soit par incorporation de PTFE à l'intérieur des pores (Objectif 2)**
- **Evaluer l'influence des particules de PTFE, sur et dans le film anodique modèle, vis-à-vis de la durée de vie et des propriétés mécaniques des films composites (Objectif 3)**

L'élaboration d'un film anodique modèle (Chapitre II) permettant l'incorporation de particules de PTFE (**Objectif 1**) a consisté en particulier en la **maîtrise de sa porosité afin d'obtenir un diamètre moyen de pores le plus grand possible tout en évitant leur interconnexion**. Dans cette optique, les prétraitements (dégraissage, décapage, neutralisation) choisis étaient ceux définis par la spécification de l'*European Space Agency*. L'anodisation a quant à elle été menée en mode galvanostatique dans un bain d'acide phosphorique, dont le choix s'est basé sur l'étude bibliographique. L'étude et la maîtrise des paramètres expérimentaux (intensité, durée, température) de l'anodisation puis du post-traitement d'ouverture des pores ont permis d'aboutir à l'élaboration d'un **film anodique modèle de $10 \pm 0,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur** et présentant des **pores de 200 ± 15 nm de diamètre moyen**. Le film supporté comporte en particulier une **couche compacte de 160nm d'épaisseur**, ce qui correspond à une **résistance de 570Ω** .

Le deuxième objectif (**Objectif 2**) consistait en la **fonctionnalisation de la structure poreuse soit en surface soit à l'intérieur du film anodique modèle, dans le but d'évaluer**

ultérieurement lors des tests tribologiques et mécaniques la contribution réelle du PTFE incorporé. Pour cela, deux dispersions aqueuses commerciales de particules de PTFE ont été utilisées : l'une comportant des particules de taille moyenne de 220nm, soit supérieure à la taille des pores, et l'autre comportant des particules de 90nm, pouvant géométriquement entrer à l'intérieur des pores.

Les premières techniques de dépôts de PTFE mises en œuvre ont été des **sédimentations naturelle, par ultrasons, et améliorée par évaporation du solvant (Chapitre III)**. Des trois, la dernière a été la plus prometteuse puisque permettant d'élaborer avec succès un film anodique avec un dépôt de PTFE seulement en surface d'une part, et un film anodique avec des particules à la fois à l'intérieur des pores et déposées en surface d'autre part.

L'incorporation des particules de PTFE à l'intérieur des pores a été mise en évidence de façon concordante par deux techniques de caractérisations différentes (les spectroscopies EDX et Raman confocal), présentant chacune des limitations spécifiques. Les analyses par Raman confocal ont permis en particulier de **quantifier pour la première fois in-situ des particules au sein du composite film anodique/PTFE** et de montrer que la quasi-totalité de la porosité a été comblée (15% sur 17% de vide). Les dépôts surfaciques et les incorporations à l'intérieur des pores ont été discutés en considérant différents phénomènes : hydrodynamique (dans le pore), électrostatique (entre particules et parois), de capillarité et d'agrégation à forte concentration. Pour compléter cette étude et comprendre plus avant les mécanismes de dépôt et d'incorporation, il serait intéressant de réaliser une modélisation des phénomènes micro-fluidiques dans le pore et de déterminer la charge superficielle de la paroi du pore. Les techniques de sédimentation possèdent par nature des limitations en termes de durée et d'homogénéité, ce qui nous a amené ensuite à mettre en œuvre une autre technique d'élaboration, l'électrophorèse, afin d'essayer de pallier à ces inconvénients.

Notre étude s'est alors focalisée sur l'incorporation des particules de 90nm à l'intérieur des pores (**Objectif 2**). Nous avons opté pour une **électrophorèse cathodique** afin d'éviter la sur-anodisation du substrat d'aluminium (Chapitre IV). Ce choix a impliqué la **modification préalable des charges de surface (potentiel zêta) des particules** de la dispersion initiale. L'ajout du surfactant cationique (CTAB) a ainsi permis l'obtention d'un potentiel zêta positif,

en évitant toute agrégation. Une concentration minimale de $0,1\text{g.L}^{-1}$ de CTAB est nécessaire pour saturer la surface des particules ; cependant un excès de surfactant devient dommageable en raison de l'augmentation de la conductivité induisant un dégagement gazeux plus important lors de l'électrophorèse. En conséquence, l'étude a été poursuivie avec une dispersion modèle comportant 0,60%massique de particules de PTFE et $0,5\text{g.L}^{-1}$ de CTAB.

Les **premières électrophorèses** ont été menées **sous tension continue**. A la plus haute tension utilisée (-2V), seul un dépôt surfacique est obtenu. Ce résultat a été expliqué en partie par l'électrolyse de l'eau, avérée visuellement, qui induirait un abaissement du potentiel zêta à l'interface pour des valeurs hautes de pH. A plus basse tension (-0,5V), il n'y a ni électrolyse d'eau ni dépôt, la migration des particules étant négligeable en raison en particulier de la chute ohmique dans la couche compacte du film anodique modèle. Les **électrophorèses cathodiques à tension constante n'ont donc pas permis d'incorporer les particules de PTFE de 90nm à l'intérieur des pores** du film anodique.

Afin de limiter l'électrolyse de l'eau et d'obtenir une vitesse électrophorétique plus élevée, des **électrophorèses ont été menées ensuite en mode pulsé**, à des valeurs plus élevées de tension. L'étude de trois paramètres opératoires (rapport cyclique, tension et durée d'électrophorèse) ont permis d'élaborer un type de composite (à 50%, 15V, 120min. respectivement) intéressant en termes de d'incorporation et d'homogénéité des particules dans les pores du film anodique. Toutefois, les caractérisations EDX et Raman confocal ont montré que ce type de composite comporte un taux d'incorporation moindre (7%) en comparaison avec celui (15%) des échantillons obtenus par sédimentation avec évaporation du solvant. A ce jour, l'étude sur l'électrophorèse pulsée pourrait être poursuivie en augmentant la concentration initiale en particules de PTFE, ce qui permettrait potentiellement de réduire encore la durée d'imprégnation. Il serait par ailleurs intéressant de mesurer sous polarisation cathodique les charges en surface du film et en surface des pores afin d'interpréter plus avant l'incorporation limitée. Enfin, une étude détaillée, par spectroscopie d'impédance électrochimique par exemple, permettrait sans doute de quantifier les valeurs des composantes électriques (en particulier les résistances) du composite et de la dispersion et d'en expliquer les éventuelles évolutions au cours de l'électrophorèse.

Les films anodiques fonctionnalisés par sédimentation améliorée (par évaporation du solvant) et par électrophorèse, présentant des particules de PTFE soit uniquement en surface soit à la fois en surface et dans les pores ont été évalués grâce à des **tests tribologiques et mécaniques afin de déterminer la contribution spécifique de l'incorporation du PTFE au sein du film anodique (Objectif 3)**. Le **Chapitre V** a tout d'abord concerné **l'obtention des grandeurs (coefficient de frottement, module de Young, dureté) du substrat d'aluminium, du film anodique modèle supporté, et d'un massif de PTFE**, toutes ces valeurs servant par la suite de référence en comparaison des composites. Il a été montré en particulier que le film anodique modèle possède un coefficient de frottement de 1,10, tandis que son module de Young (58GPa) est faible en raison du diamètre moyen de pores important dans ce cas (200 ± 15 nm). Nos travaux ont ensuite montré que suivant le taux d'incorporation des particules, **le film composite présente un coefficient de frottement diminué (de 1,1 jusqu'à 0,5), augmentant ainsi grandement la durée de vie du film de 4 000 à 10 000 cycles**, comparé avec un film anodique avec un dépôt de PTFE uniquement surfacique. De plus, en accord avec les différents modèles proposés dans la bibliographie, les tests expérimentaux ont mis en évidence que l'incorporation des particules de PTFE entraîne une diminution des propriétés mécaniques (dureté et module de Young) du composite, en raison des faibles valeurs spécifiques au PTFE. Néanmoins, cette diminution contribue à une meilleure lubrification durant le glissement puisque le cisaillement s'en trouve facilité.

En résumé, notre étude a démontré sans ambiguïté l'intérêt d'incorporer des particules lubrifiantes de PTFE au sein du film anodique modèle, en comparaison d'un seul dépôt surfacique. L'incorporation dans les pores a été obtenue par les techniques de sédimentation améliorée (par évaporation du solvant) et d'électrophorèse cathodique. Bien que le taux d'incorporation ait été moindre pour la seconde, il paraîtrait intéressant de poursuivre l'étude concernant électrophorèse cathodique, notamment en raison de son application potentielle à des formes plus complexes de substrats, à l'exemple de fils ou de câbles. Afin d'augmenter le taux d'incorporation, il conviendrait alors d'approfondir la compréhension des mécanismes réactionnels d'imprégnation par des mesures de potentiel zêta dans les pores, des résistances et composants électriques tout au long de l'électrophorèse, ainsi que d'augmenter la concentration en particules de la dispersion initiale. En complément de ces perspectives déjà évoquées auparavant, il resterait

également à imprégner des films anodiques de porosité plus tortueuse et/ou présentant un diamètre moyen de pores plus petit, à l'instar de ceux obtenus sur alliages de type aéronautique ou spatial (séries 2XXX ou 7XXX) et/ou résultant d'autres types d'anodisation, en milieu d'acide sulfurique par exemple. Enfin, un post-traitement thermique additionnel après fonctionnalisation permettrait de faire fondre le PTFE en vue d'une éventuelle optimisation de l'incorporation du PTFE. Cela permettrait en tous cas d'améliorer l'ancrage mécanique du lubrifiant à l'intérieur des pores, minimiserait son relargage lors des tests tribologiques et augmenterait encore la durée de vie du film composite.

Au-delà des seules applications en usure et frottements dans les domaines aéronautique et spatial, les autres développements industriels potentiels de ces composites apparaissent dès lors nombreux. Ainsi, en raison des propriétés exceptionnelles du PTFE, ces composites pourraient être employés afin d'élaborer des revêtements (super)hydrophobes ou bien de nouveaux revêtements résistants à la corrosion. Ces quelques exemples constituent autant de nouvelles voies possibles de développement et de prolongement de notre étude, en vue de futures applications industrielles innovantes.

Annexes

Annexe 1 : Techniques d'élaboration et de caractérisations des échantillons

I – Générateurs électriques pour l'élaboration

Pour effectuer l'anodisation, le générateur utilisé est un générateur TDK-Lambda pouvant délivrer un courant maximal de 5A et une tension maximale de 300V. Le générateur est relié à un ordinateur avec le logiciel développé par Instrumsoft.

Un générateur KEITHLEY 2611A System Source Meter est employé pour les dépôts électrophorétiques. Pour contrôler la tension (en mode constant ou pulsé), il est relié à un ordinateur avec le logiciel TSP express.

II - Microscopies

II-1 Microscopies MEB/EDX et MEB-FEG

Les échantillons pour les vues surfaciques sont découpés au massicot (Surface : 5mm*5mm) tandis que ceux destinés à des vues transversales sont préparés par clivage. Les échantillons sont ensuite collés sur des plots avec du scotch carbone et de la laque d'argent pour assurer la conduction électrique. Après séchage de la laque, les échantillons sont métallisés à l'or ou au platine pendant 20 secondes.

L'étude de la microstructure des films anodiques en surface et en tranche a été réalisée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage MEB - JEOL JSM-6400. Il a été possible, de plus, d'évaluer la topographie des échantillons en mode d'électrons secondaires.

De plus, un analyseur EDX couplé au MEB a permis d'analyser la composition chimique élémentaire des échantillons. La distance de travail de 10 mm et la tension des électrons est fixée à 5 kV afin d'analyser que l'extrême surface.

Des analyses complémentaires ont également été réalisées sur un MEB à effet de champ MEB-FEG - JEOL 6700 F pour visualiser la microstructure de certains échantillons à plus fort grossissement et avec une meilleure résolution. La tension d'accélération est de 20 kV avec une distance de travail de 10 mm. L'épaisseur a été évaluée en moyennant vingt mesures sur les microscopies des vues en coupe.

La porosité des films anodiques a été évaluée avant fonctionnalisation par analyse d'images. Des vues surfaciques, permettant de visualiser les pores, ont été réalisées par microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Ces images ont ensuite été optimisées et analysées à l'aide du logiciel libre ImageJ (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>). L'augmentation du contraste puis le passage en noir et blanc a permis d'obtenir une image binaire de la surface, le noir représentant les pores et le blanc la matière (Fig A1.1).

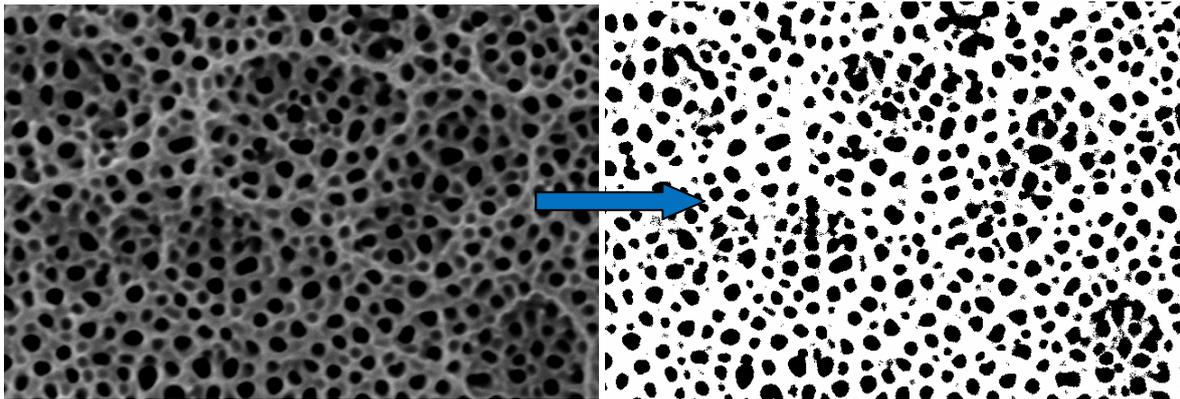


Fig A1.1 Transformation en mode binaire d'une vue MEB surfacique d'un film anodique

Le logiciel permet alors, dans une zone sélectionnée, de connaître le pourcentage de pixels noirs dans l'image. La porosité surfacique est alors définie comme le rapport entre la surface de l'image couverte de pixels noirs et la surface totale de l'image. La porosité totale du film est ici supposée homogène dans l'épaisseur du film et est donc assimilée à la porosité surfacique. La valeur de la porosité correspond dans notre étude à la moyenne de mesures faites sur trois images distinctes pour chacun des films.

Les clichés MEB-FEG ont été effectués par Barbara Daffos et Pascal Lenormand de l'équipe RTS-CIRIMAT.

II- 2 Microscopie optique

Les observations par microscopie optique ont été effectuées avec un microscope numérique KEYENCE VHX 1020.

De plus, en positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon, il est possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles peut être obtenue une représentation 3D de l'objet (Fig A1.2 et Fig A1.3).

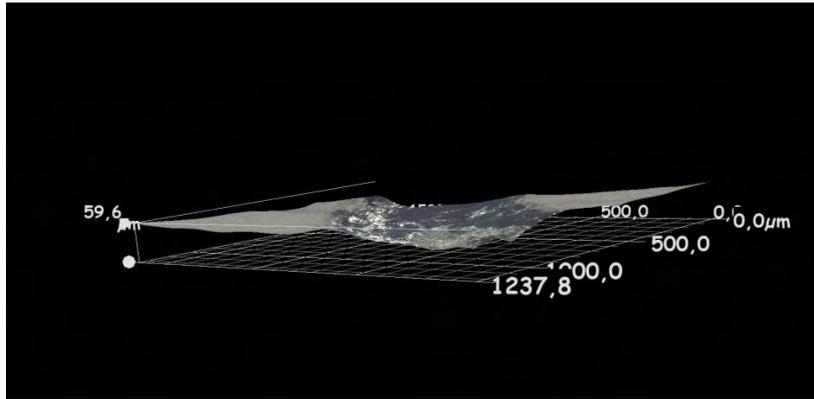


Fig A1. 2 Représentation 3D de profil d'une trace de tribologie

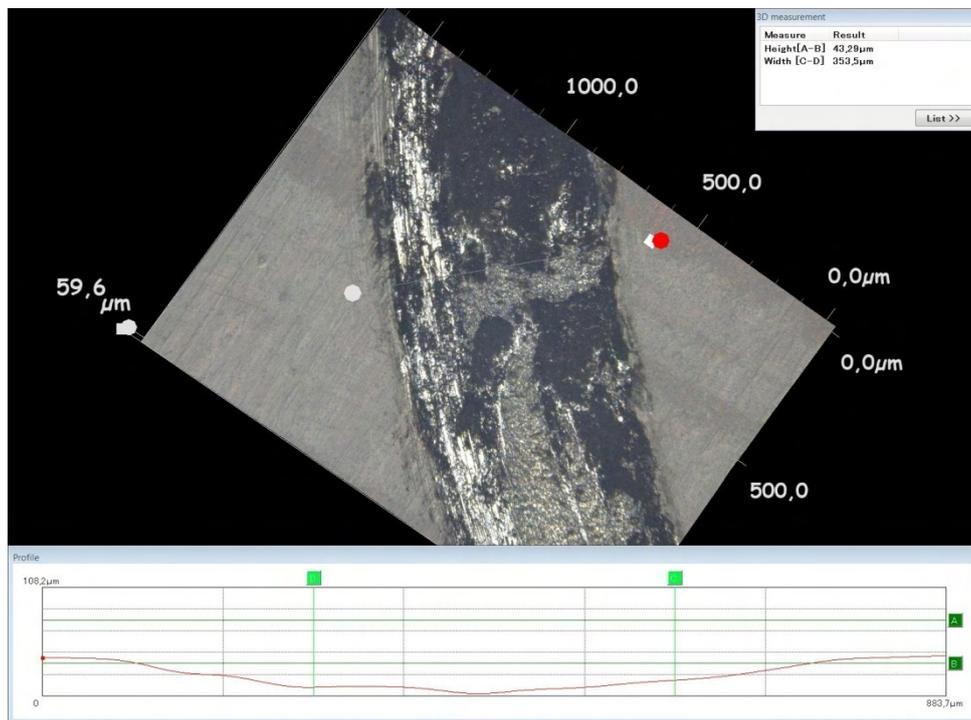


Fig A1. 3 Vue surfacique 3D et représentation 2D entre les deux points

III - Spectroscopies Raman et Raman Confocal

Les analyses Raman ont été faites à l'aide d'un spectromètre LabRAM HR 800 (HORIBA JOBIN YVON) avec un laser vert (longueur d'onde : 532 nm). Les échantillons (1cm*1cm minimum) ont été déposés à l'intérieur de la chambre du spectromètre et les analyses ont été effectuées à un nombre d'onde compris entre 0 et 1500 cm^{-1} .

Comme pour le microscope numérique, il est possible de faire des mesures confocales (en profondeur). En ajustant le plan focal, l'analyse vibrationnelle peut être effectuée dans l'épaisseur de l'échantillon avec une incertitude d'environ 1,5 μm .

Les analyses Raman confocales ont été réalisées par Olivier Jaubert de l'équipe RTS-CIRIMAT.

IV - Potentiel zêta et taille des particules.

Un ZetaSizer Malvern nanosizer ZS90 équipé d'un laser 633 nm couplé au logiciel ZetaSizer a permis de mesurer la taille des particules ainsi que le potentiel zêta des solutions.

Pour le potentiel zêta, toutes les mesures ont été faites à 25°C avec un angle de diffusion de 90° dans une cellule capillaire recourbée jetable en polycarbonate.

La taille des particules quant à elle est mesurée par diffusion de la lumière. Quand les particules sont irradiées par le laser, l'intensité de la lumière diffuse fluctue à une vitesse qui est dépendante de la taille des particules. L'analyse de l'intensité donne des indications sur le mouvement brownien et donc sur la taille des particules. Les mesures sont effectuées à 20°C avec un angle de diffusion de 90° dans une cuvette jetable en polystyrène (1cm x 1cm x 3cm).

V – Rugosité

Les relevés topographiques de la surface d'un échantillon sont effectués à l'aide d'un profilomètre optique interférométrique 3D en lumière blanche de marque ZYGO. Grâce à un traitement de l'image et un programme de calcul piloté par le logiciel MetroPRO, il est possible d'extraire du relevé topographique des caractéristiques de la surface analysée, notamment les paramètres Ra (rugosité moyenne arithmétique) et Peak-to-Valley (hauteur de profil entre le pic le plus haut et le creux le plus bas) (Fig A1.5).

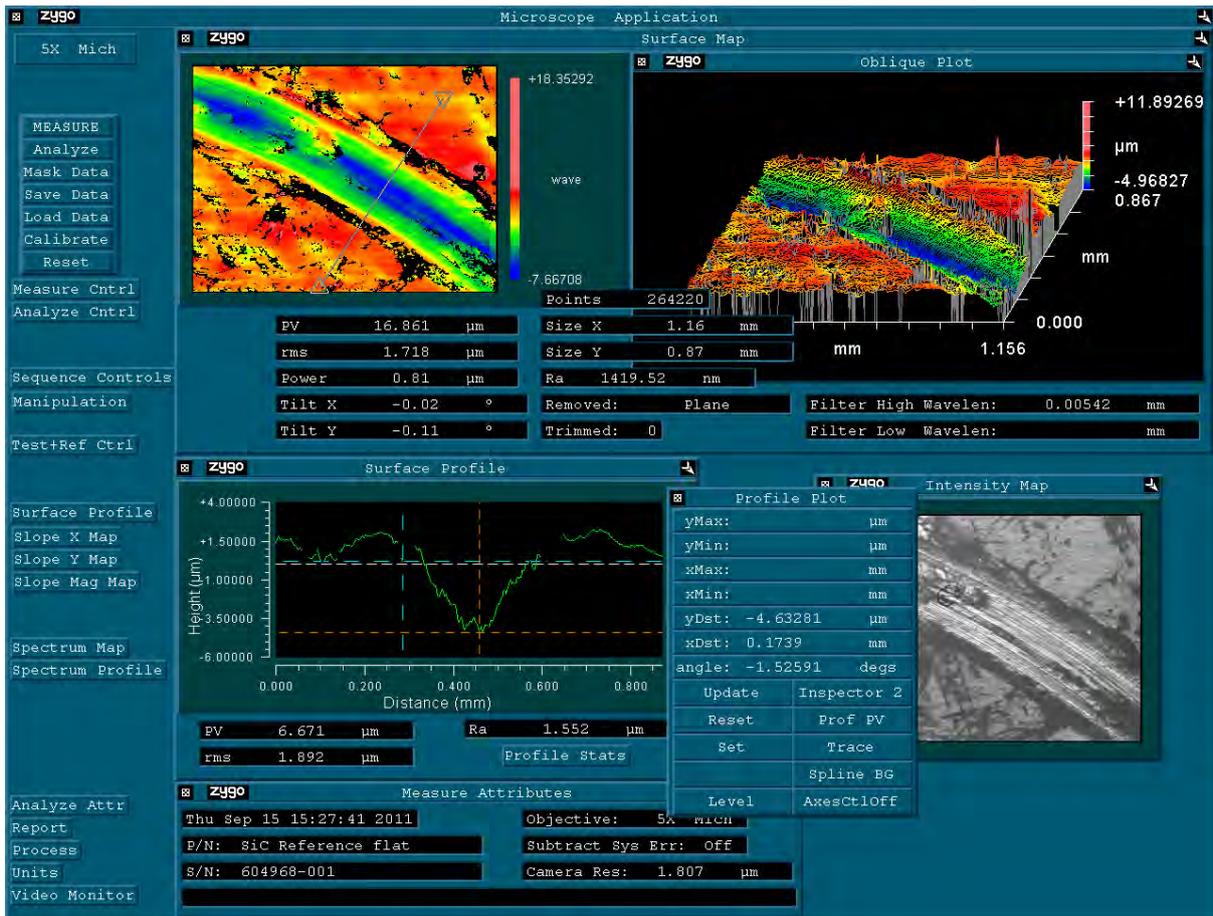


Fig A1.5 Interface du logiciel avec les mesures topographiques d'une surface

VI – Viscosité

Les mesures de viscosité des solutions ont été menées avec un rhéomètre Anton Paar Physica MCR301 en mode cône/plan (Fig A1.6). La surface du cône et du plan est un cercle de diamètre de 50mm. La distance minimale entre la plaque et la base du cône est de 0,05 mm avec un angle de 1°. Quelques gouttes de solutions sont déposées entre le cône et le plan. La viscosité est alors mesurée en faisant tourner le cône à différentes vitesses de cisaillement.

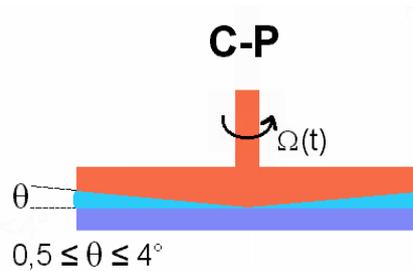


Fig A1.6 Représentation du cône et du plan avec le liquide au milieu lors de la mesure de viscosité

VII – Voltampérométrie cyclique

Pour effectuer les voltammétries cycliques, un générateur Metrohm Autolab type III est utilisé. Il est connecté à un ordinateur comprenant le logiciel GPRS permettant de piloter les voltammétries.

Les électrodes de travail et auxiliaire sont en platine (1cm^2 de surface) et l'électrode de référence est une électrode en calomel saturé (ECS, 245 mV/ESH).

VIII – Conductimètre et pH

Pour mesurer les conductivités et le pH des solutions, un conductimètre et pH-mètre VWR symPhony SB70C est utilisé. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

IX – Tribomètre

Les tests tribologiques ont été effectués sur un tribomètre CSM pouvant être utilisé en mode linéaire (grand ou petit débattement) ou en mode rotatif (rayon maximum 3cm). Les échantillons ($3\text{cm} \times 3\text{cm}$) sont préparés au massicot et sont fixés par un système de mors. Les charges pouvant être employées vont de 1 à 10N. Le tribomètre est relié à un ordinateur où est tracée l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles grâce au logiciel TriboX.

X – Nanoindentation

Les tests de nanoindentation permettant les mesures de dureté et de Module de Young ont été réalisés sur un ultra-nano-indenteur CSM Instruments. Les échantillons ($3\text{cm} \times 3\text{cm}$) sont préparés au massicot et sont fixés par un système de mors. Les charges de tests peuvent

aller de 0,025 à 50 mN. Le principe de fonctionnement de cet instrument repose sur l'utilisation de deux axes, l'un pour la mesure, l'autre pour la référence de surface, disposant chacun de son propre actuateur piézoélectrique et de son propre capteur de force. Un capteur capacitif mesure le déplacement relatif de l'indenteur par rapport à la référence, permettant d'effectuer une référence active de surface.

Annexe 2 : Fiche matière PTFE 3893

FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006																												
DuPont™ PTFE Dispersion																												
Version 2.3 Date de révision 30.06.2009		Réf. 150000002616																										
Cette FDS est conforme aux normes et aux réglementations de la France et ne correspond peut-être pas aux réglementations dans un autre pays.																												
1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/DU MÉLANGE ET DE LA SOCIÉTÉ/ENTREPRISE																												
Informations sur le produit																												
Nom du produit	: DuPont™ PTFE Dispersion																											
Types	: TE3859, TE3861, TE3862, TE3863, TE3864, TE3865, TE3869, TE3872, TE3873, TE3875, TE3876, TE3879, TE3885, TE3893 : TE3904, TE3908, TE3948																											
Utilisation de la substance/du mélange	: Revêtements																											
Société	: Du Pont de Nemours (Nederland) B.V. Baanhoekweg 22 NL-3313 LA Dordrecht Pays-Bas																											
Téléphone	: +31-78-630.1011																											
Numéro de téléphone d'appel d'urgence	: +352-3666-6543																											
Adresse e-mail	: sds-support@che.dupont.com																											
2. IDENTIFICATION DES DANGERS																												
Peut provoquer une irritation de la peau chez les personnes sensibles. Irritation légère des yeux Selon les Directives CE 67/548/CEE ou 1999/45/CE, n'est pas une substance ni un mélange dangereux.																												
3. COMPOSITION/INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS																												
Nature chimique du mélange	: Dispersions de polymère fluoré																											
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nom Chimique</th> <th>No.-CAS</th> <th>No.-CE</th> <th>Classification</th> <th>Concentration [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Polytetrafluoroethylene</td> <td>9002-84-0</td> <td></td> <td></td> <td>>= 55 - < 65</td> </tr> <tr> <td>Eau</td> <td>7732-18-5</td> <td>231-791-2</td> <td></td> <td>>= 35 - < 40</td> </tr> <tr> <td>Polyethylene Oxide Mono(1-Isobutyl-3,5-Dimethylhexyl) Ether</td> <td>60828-78-6</td> <td></td> <td>Xi; R36 R52/53</td> <td>>= 2 - < 4</td> </tr> <tr> <td>Ammoniac, solution aqueuse</td> <td>1336-21-6</td> <td>215-647-6</td> <td>C; R34 N; R50</td> <td>< 0,5</td> </tr> </tbody> </table>				Nom Chimique	No.-CAS	No.-CE	Classification	Concentration [%]	Polytetrafluoroethylene	9002-84-0			>= 55 - < 65	Eau	7732-18-5	231-791-2		>= 35 - < 40	Polyethylene Oxide Mono(1-Isobutyl-3,5-Dimethylhexyl) Ether	60828-78-6		Xi; R36 R52/53	>= 2 - < 4	Ammoniac, solution aqueuse	1336-21-6	215-647-6	C; R34 N; R50	< 0,5
Nom Chimique	No.-CAS	No.-CE	Classification	Concentration [%]																								
Polytetrafluoroethylene	9002-84-0			>= 55 - < 65																								
Eau	7732-18-5	231-791-2		>= 35 - < 40																								
Polyethylene Oxide Mono(1-Isobutyl-3,5-Dimethylhexyl) Ether	60828-78-6		Xi; R36 R52/53	>= 2 - < 4																								
Ammoniac, solution aqueuse	1336-21-6	215-647-6	C; R34 N; R50	< 0,5																								
Pour le texte complet des phrases-R mentionnées dans cet article, voir chapitre 16.																												
1/5																												

Date d'impression: 2010 - 4 - 1

Annexe 4 : Propriétés hydrophobes des revêtements de PTFE

Des analyses par angle de contact ont été réalisées pour déterminer la mouillabilité des films anodiques fonctionnalisés ou pas par du PTFE.

Cette technique rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Le dispositif expérimental utilisé est un « Digidrop Contact Angle Meter » de GBX Scientific Instruments. Cet appareil est muni d'une source de lumière et d'une caméra CCD numérique. Une micro-seringue permet de déposer de manière reproductible une goutte de liquide de volume calibré (4 μ L). Le profil de chaque goutte déposée est ensuite photographié, à l'aide du logiciel Windrop, 100ms après le dépôt sur la surface. La mesure est enfin effectuée manuellement en définissant les trois sommets d'un triangle inscrit dans la goutte (Fig A4.1), ce qui permet l'obtention de la valeur de l'angle α déduite géométriquement par le logiciel. Le test est reproduit trois fois.

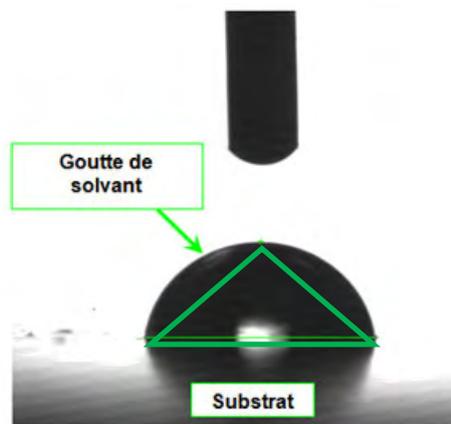


Fig A4.1 Triangle de mesure sur la photo prise après dépôt de la goutte

L'angle de contact α moyen est de $17,3 \pm 2,3$ degrés (Fig A4.2), ce qui veut dire que le film anodique non fonctionnalisé est aisément mouillable.

La mouillabilité est une grandeur complexe qui dépend de différents paramètres : le diamètre des pores, la rugosité de surface à différentes échelles (macro-micro rugosités) et les charges de surfaces du film [1,2] (Fig A4.3).

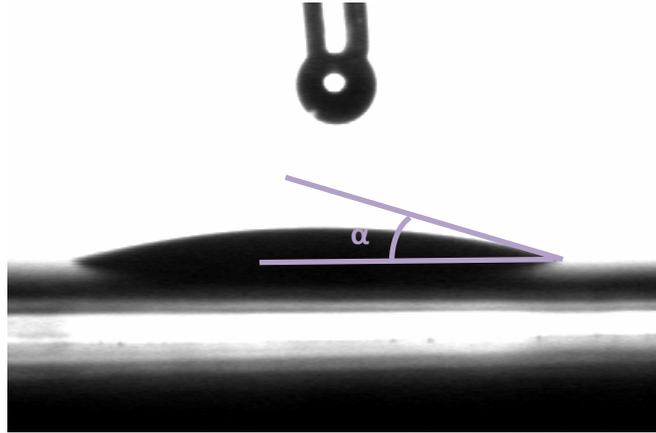


Fig A4.2 Photo de la goutte d'eau sur le film anodique non fonctionnalisé
(4 μ L, t = 100 ms)

Il parait difficile de comparer rigoureusement la valeur de notre angle de contact (17°) avec celle (57° à t=0 sec) obtenue par Rana [1] sur film anodique phosphorique. En effet, le diamètre moyen de pores est de 100 ± 25 nm et 200 ± 15 nm dans son étude et la notre respectivement. De plus, la rugosité de notre film anodique (0,6 μ m) est certainement plus élevée que la sienne (non précisée) obtenue sur feuilles d'aluminium (300 μ m d'épaisseur). Notre valeur nous servira de référence lors de tests ultérieurs sur les films anodiques fonctionnalisés.

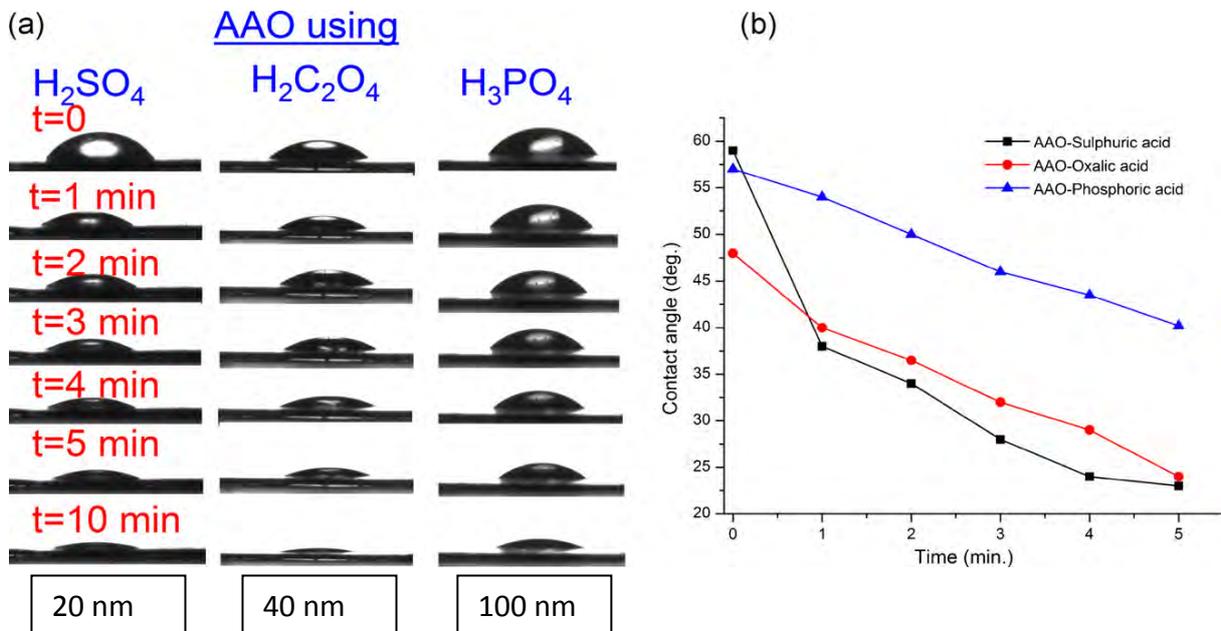


Fig A4.3 Evolution de l'angle de contact suivant la durée après dépôt sur film anodique (Al 99,99%) en milieu sulfurique, oxalique et phosphorique (taille des pores en encadré) [1]

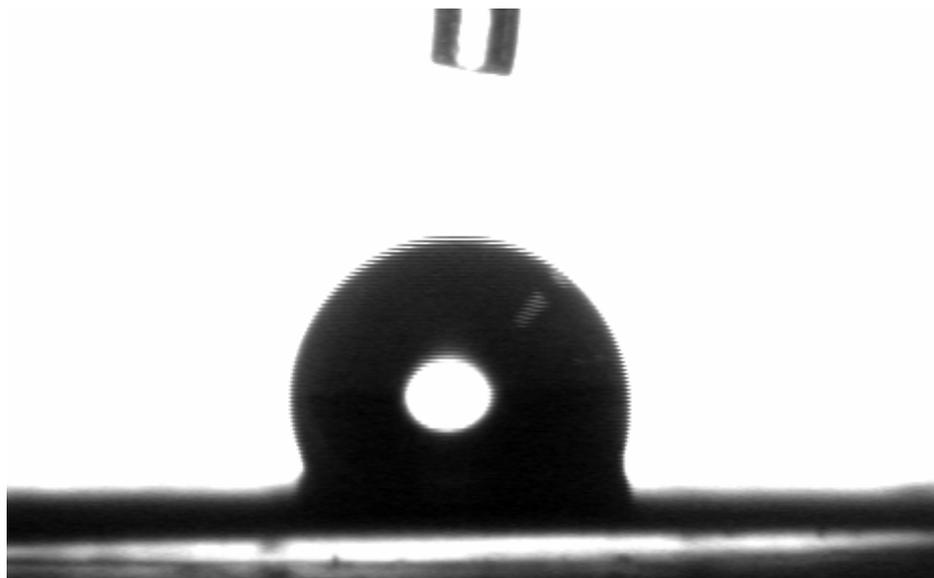


Fig A4.4. Angle de contact effectuée sur un échantillon avec du PTFE en surface et à l'intérieur des pores

L'angle de contact mesuré sur le film avec du PTFE en surface et à l'intérieur est d'environ 111° (Fig A4.4), ce qui veut dire que le PTFE en surface à conférer une propriété hydrophobe au film anodique poreux qui présentait un angle de contact de 17° . Cette valeur est cohérente avec des tests effectués sur une plaque de PTFE pur (angle de contact : 120°) et avec les valeurs obtenues dans la bibliographie [3,4].

[1] K. Rana, G. Kucukayan-Dogu, E. Bengu – *Growth of vertically aligned carbon nanotubes over self-ordered nano-porous alumina films and their surface properties* – Appl. Surf. Sci. – 258 (2012) 7112-7117.

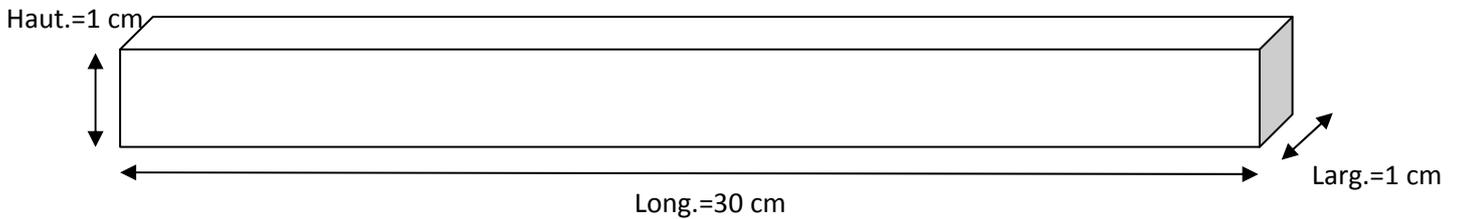
[2] R Redon, A Vázquez-Olmos, ME Mata-Zamora, A. Ordóñez-Medrano, F. Rivera-Torres, J.M. Saniger - *Contact angle studies on anodic porous alumina* - J. Colloid Interface Sci. - 287 (2005) 664–670.

[3] A. B. Ponter, M. Yekta-Fard - *The influence of environment on the drop size — contact angle relationship* - Colloid. Polym. Sci. - 263 (1985): 673-681.

[4] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl - *Front Matter* - in *Physics and Chemistry of Interfaces* - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA - 2004.

Annexe 5 : Calcul de la distance interparticulaire en solution

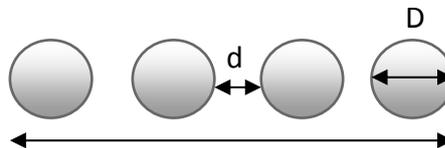
Considérons un volume de 30cm³ :



La quantité Q de particules contenue dans une solution de 30 cm³ pour :

- La solution PTFE 3893 (220 nm) à 60%wt : $Q = 2,2 \cdot 10^{15}$ particules
- La solution PTFE 3893 (220 nm) à 0,24%wt : $Q = 9 \cdot 10^{12}$ particules
- La solution PTFE 5070 (90 nm) à 60%wt : $Q = 3 \cdot 10^{16}$ particules
- La solution PTFE 5070 (90 nm) à 0,24%wt : $Q = 1,2 \cdot 10^{14}$ particules

Si chaque particule se trouve à égale distance, il peut être considéré que chaque distance est une somme de diamètres de particules (D) et d'espace entre particule (d) :



Ainsi la longueur peut être définie par :

$$x * D + (x-1) d = 30 \cdot 10^7 \text{ nm} \quad \text{Eq.1}$$

Avec x : Nombre de particules dans la longueur

D : Diamètres des particules

d : Distance interparticulaire

Et la largeur (et hauteur) par :

$$y * D + (y-1) d = 1 \cdot 10^7 \text{ nm} \quad \text{Eq.2}$$

Avec y : Nombre de particules dans la largeur (et hauteur)

D : Diamètres des particules (nm)

d : Distance interparticulaire (nm)

Grâce à l'équation (Eq.1) et (Eq.2), on déduit que : (Eq.1) = 30*(Eq.2)

$$\Leftrightarrow x * D + (x-1) d = 30y * D + (y-1)30d \quad \text{Eq.3}$$

On sait également que le produit du nombre de particules dans la longueur, largeur et hauteur va être égal au nombre total des particules.

$$\Leftrightarrow x * y * y = Q \quad \Leftrightarrow \quad x = Q / y^2 \quad \text{Eq.4}$$

Avec Q : quantité de particules dans 30 cm³

X : Nombre de particules dans le sens de la longueur

Y : Nombres de particules dans le sens de la largeur et la hauteur

Et enfin, la distance interparticulaire peut être définie suivant l'équation (Eq.2) par :

$$\Leftrightarrow d = (1. 10^7 - y * D) / (y - 1) \quad \text{Eq.5}$$

En remplaçant dans l'équation (Eq.3), x suivant l'équation (Eq.4) et d suivant l'équation (Eq.5), il ne reste qu'une équation à une seule inconnue y. Il est ensuite possible de retrouver x et d. Voici les valeurs obtenues dans notre étude :

	PTFE 220 nm ; 60%wt	PTFE 220 nm ; 0,24%wt	PTFE 90 nm ; 60%wt	PTFE 90 nm ; 0,24%wt
Y (particules)	42109.064	6684.39725	100000	15874.0105
X (particules)	1263271.92	200714.541	3000000	476220.316
d (nm)	17.478978	1276.21213	10.0001	409.986352

Annexe 6 : Redispersion des particules de PTFE dans un milieu organique

Un premier test de redispersion dans un milieu organique est effectué afin d'éviter tous les inconvénients dus notamment à l'électrolyse de l'eau.

Tout d'abord, la solution de PTFE est séchée par lyophilisation afin d'obtenir une poudre de PTFE. La lyophilisation, appelée autrefois cryodessiccation, est une opération de déshydratation à basse température qui consiste à éliminer par sublimation, la majeure partie de l'eau contenue dans un produit. Le procédé repose sur deux opérations : la congélation et la déshydratation sous vide. Le lyophilisateur utilisé dans notre étude est un lyophilisateur CHRIST Alpha 2-4.

La suspension diluée de PTFE (0,60%massique de PTFE) est gelée au congélateur ($T=-15^{\circ}\text{C}$) pendant 3 jours. La solution est ensuite placée dans un lyophilisateur où la pression est abaissée à 1200 Pa. Après 48h, une poudre de particules de PTFE est obtenue.

La poudre de PTFE est finalement dispersée dans 250mL d'isopropanol et est mélangée pendant 24h afin de bien redisperser les particules dans l'isopropanol. En effet, les dépôts électrophorétiques de particules sont généralement effectués en milieu alcoolique, notamment éthanol et isopropanol, car il est possible d'utiliser des tensions importantes (jusqu'à $200 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ [1]).

Afin de vérifier la stabilité et la bonne dispersion des particules dans l'isopropanol, la suspension est analysée du point de vue de sa granulométrie et de son potentiel zêta (*Annexe I-IV*).

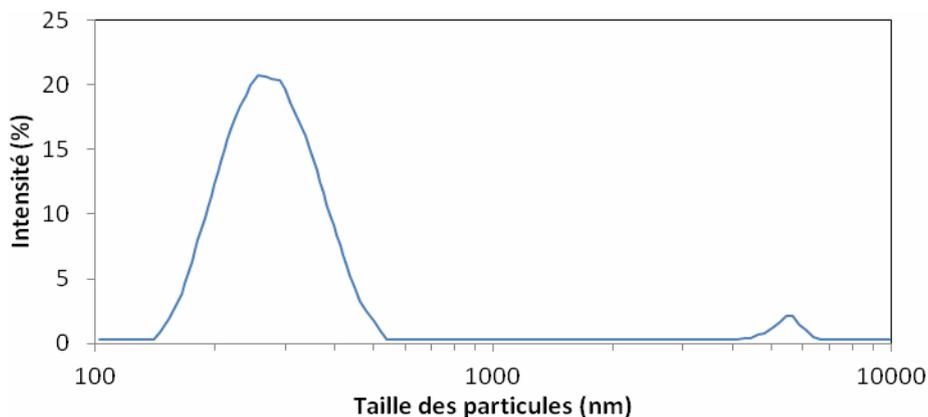


Fig A6.1 Granulométrie après redispersion dans l'isopropanol

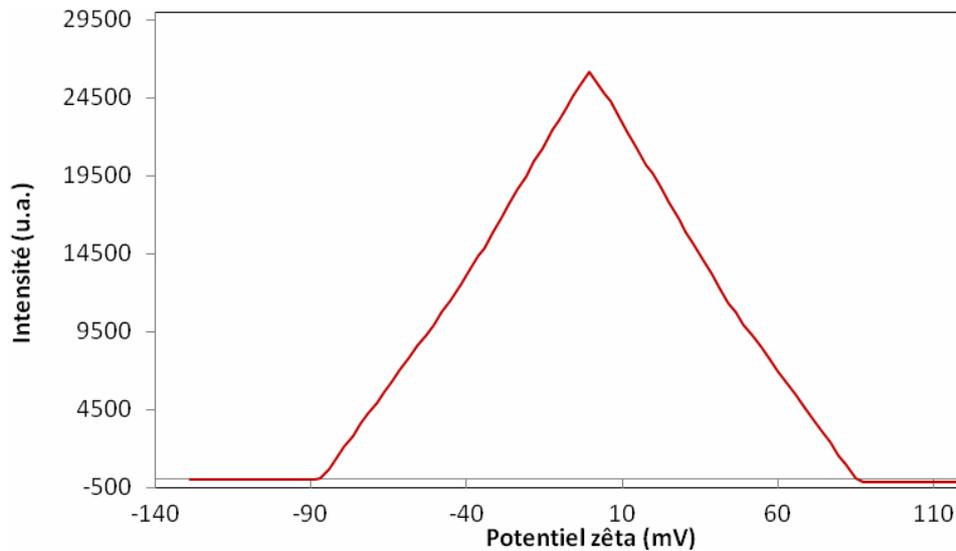


Fig A6.2 Potentiel zêta de la suspension après redispersion dans l'isopropanol

L'analyse granulométrique (Fig A6.1) indique que la taille des particules de PTFE dans la solution d'isopropanol est d'au moins 200 nm alors qu'initialement elles avaient une taille moyenne de 90 nm dans la solution initiale aqueuse. La lyophilisation a manifestement provoquée une agglomération des particules. De plus, la solution est totalement instable au vu du potentiel zêta représenté par un pic allant de -87 à +87mV centrée sur -1,5mV (Fig A6.2).

[1] B. Fori, P-L. Taberna, L. Arurault, J-P. Bonino, C. Gazeau, P. Bares - *Electrophoretic impregnation of porous anodic aluminum oxide film by silica nanoparticles* – *Colloids and Surf. A* – 415 (2012) 187-194.

Annexe 7 : Electrophorèse anodique à tension constante

La solution initiale diluée (0,60%*m* PTFE) contenant les particules de PTFE (Taille moyenne des particules : 90nm), mais sans CTAB, est placée dans une cellule thermostatée à $20\pm 0,2^\circ\text{C}$. Deux tensions différentes ($U = 0,5\text{ V}$ et $2,0\text{ V}$) ont été testées pendant 5h sur les films anodiques placés à l'anode, le potentiel zêta de la solution étant négatif (-35mV). Une électrode de titane platiné est utilisée en tant que cathode. D'après la relation de Hamaker, une électrophorèse de 5h devrait permettre de déposer $1,4\cdot 10^{15}$ particules, largement suffisant pour remplir totalement les pores ($7,3\cdot 10^{12}$ particules nécessaires (cf. Chapitre III)).

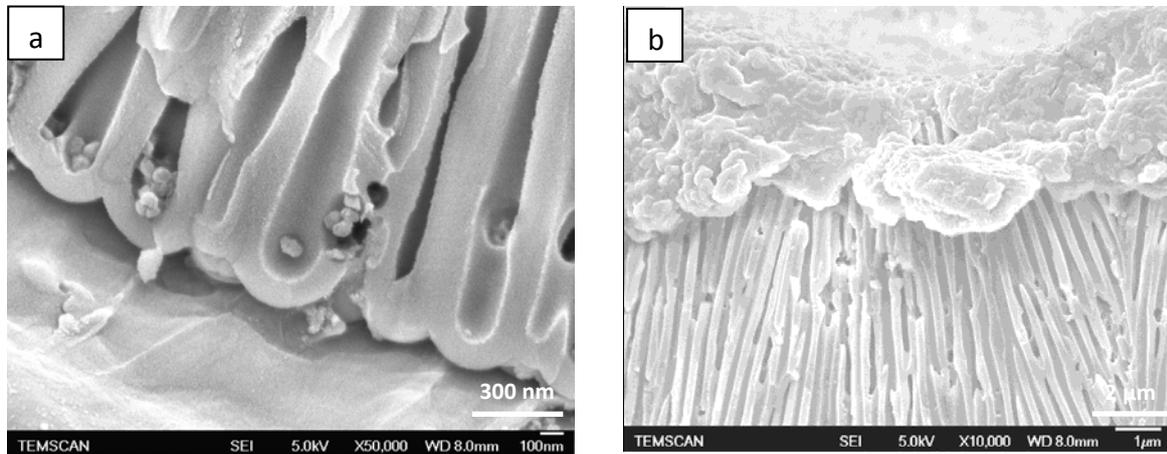


Fig A7.1 Vues transversales MEB FEG après 5h d'électrophorèse à (a) 0,5V et (b) 2,0V avec une solution diluée (0,60%*m* PTFE, pH=6,5) sans CTAB

La vue transversale MEB-FEG du film anodique après électrophorèse, à une tension de 0,5V, (Fig A7.1a) montre que quelques particules ont été incorporées au fond des pores, mais le remplissage demeure très limité.

A une tension supérieure égale à 2,0V, pendant 5 heures (Fig A7.1b), des particules de PTFE sont agrégées en surface du film, sur une épaisseur moyenne de $1\ \mu\text{m}$. Par contre, aucune particule n'a été incorporée à l'intérieur du film.

Titre : Elaboration et caractérisations de films anodiques composites lubrifiants à base de PTFE sur substrat d'aluminium

Résumé :

Les objectifs de ce travail ont consisté à élaborer un film anodique modèle sur substrat d'aluminium, puis des revêtements composites lubrifiants à base de PTFE soit par dépôt en surface soit par incorporation au sein même du film anodique, et enfin d'évaluer rigoureusement l'incidence de la localisation du lubrifiant, vis-à-vis des propriétés tribologiques et mécaniques de ces deux types de composites.

L'influence des différentes étapes de traitements de surface, en particulier de l'anodisation en milieu phosphorique, a tout d'abord été étudiée, ce qui a permis l'obtention d'un film anodique modèle de $(10,0\pm 0,5)\mu\text{m}$ d'épaisseur et présentant des pores non connectés de $(200\pm 15)\text{nm}$ de diamètre moyen.

Les premières techniques de dépôt des particules de PTFE (90 ou 220nm) ont été des sédimentations soit naturelle, soit par ultrasons, soit améliorée par évaporation du solvant, cette dernière ayant permis l'incorporation des particules. Puis, nous avons opté pour une électrophorèse cathodique en milieu aqueux, en mode de tension pulsée, ce qui a permis de limiter l'électrolyse de l'eau et au final d'incorporer des particules de PTFE. Des caractérisations (FEG-SEM, EDX et Raman confocal) ont permis pour la première fois de caractériser in situ ces incorporations et de proposer des taux d'inclusion dans chacun des cas.

Enfin, l'influence de l'incorporation du PTFE dans le film anodique a été étudiée au regard des propriétés tribologiques et mécaniques du composite. Il a été notamment démontré que, suivant la quantité de PTFE incorporée, la durée de vie des films composites a été significativement améliorée vis-à-vis de l'usure.

Mots clés : Traitements de surface, Alliage d'aluminium, Anodisation, Electrophorèse, Film anodique composite, PTFE, Tribologie

Title : Preparation and characterizations of PTFE-based composite anodic films on aluminum substrate

Abstract :

The objectives of this study were to prepare a standard porous anodic film on an aluminium substrate, and then composite coatings with PTFE lubricant either on the surface or within this anodic film, and finally to evaluate the real impact of the location of the lubricant, on the tribological and mechanical properties of these two types of composites.

The influence of the different steps of surface treatments, especially the anodization performed in phosphoric acid electrolyte, has been studied. We successfully prepared a standard anodic film, (10.0 ± 0.5) microns thick, with unconnected pores showing (200 ± 15) nm as average diameter.

The deposition techniques firstly used, were sedimentations either natural or ultrasonic or improved by solvent evaporation. This last technique enabled the effective incorporation of the particles. Then, in order to overcome the limitations of these techniques, we performed cathodic electrophoresis in an aqueous medium, using pulsed voltage mode, which limited the electrolysis of water and finally allowed the effective incorporation of PTFE particles. Characterizations (FEG-SEM, EDX and Confocal Raman) enabled for the first time to characterize in situ these incorporations and to propose inclusion rates in each case.

Finally, the influence of the incorporation of PTFE in the anodic film was analyzed regarding tribological and mechanical properties of the composite. It has been shown that, depending on the amount of incorporated PTFE, the lifetime of the composite films was significantly improved regarding wear.

Keywords : Surface treatments, Aluminum alloy, Anodization, Electrophoresis, Composite anodic films, PTFE, Tribology