



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 **Souphiane RAHOUI**
Le **20 Décembre 2013**

Titre

**Elaboration et caractérisation de revêtements par voie sol-gel en vue
d'applications tribologiques en température**

JURY

WONG CHI MAN Michel	Directeur de Recherche CNRS – ICG Montpellier	Rapporteur
MISCHLER Stefano	Maître d'enseignement et de recherche – TIC-EPFL Lausanne	Rapporteur
BACCHIN Patrice	Professeur – LGC, UPS Université de Toulouse	Président
ALEXIS Joël	Maître de conférences, HDR – LGP-ENI de Tarbes	Examineur
FRIDRICI Vincent	Maître de conférences – LTDS-Ecole centrale de Lyon	Examineur
BONINO Jean-Pierre	Ingénieur de recherche CNRS, HDR – CIRIMAT, Université de Toulouse	Examineur
TURQ Viviane	Maître de conférences – CIRIMAT, Université de Toulouse	Invitée
GRESSIER Marie	Maître de conférences – CIRIMAT, Université de Toulouse	Invitée
ROCCHI Jérôme	Docteur Ingénieur R&D Expert tribologie – LIEBHERR Aerospace	Invité

Ecole doctorale : **Sciences de la Matière**
Unité de recherche : **CIRIMAT – Institut Carnot - UMR 5085**
Directeur(s) de Thèse : **Jean-Pierre BONINO et Viviane TURQ**

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse dans l'équipe de recherche RTS « Revêtement et Traitement de Surface ». Cette thèse a été financé dans le cadre du projet « INNOLUB ».

Je tiens avant tout à remercier Philippe Tailhades pour m'avoir accueilli au sein du CIRIMAT.

J'adresse mes profonds remerciements à mes deux directeurs de thèse Viviane Turq et Jean-Pierre Bonino pour la confiance, le soutien constant ainsi que les nombreux et précieux conseils qu'ils m'ont offert. Je les remercie pour m'avoir encadré et formé au métier de chercheur, leurs qualités scientifiques et humaines ont rendu ces trois années de thèse des plus agréables et enrichissantes.

Je remercie M. Patrice Bacchin, Professeur de l'Université Paul Sabatier de Toulouse pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie également Stefano Mischler maître d'enseignement et de recherche à l'EPFL de Lausanne et Michel Wong Chi Man directeur de recherche à l'ICG de Montpellier, rapporteurs de cette thèse, pour avoir jugé ce travail mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que les commentaires précieux qu'ils ont formulés. Mes remerciements vont aussi à Joël Alexis maître de conférences à l'ENI de Tarbes et Vincent Fridrici maître de conférences au LTDS de Lyon pour avoir participé au jury de cette thèse.

Je souhaite également remercier Marie Gressier maître de conférences et Jérôme Rocchi docteur ingénieur R&D expert tribologue à Liebherr aerospace, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, ainsi que leur aide précieuse.

Pour leur participation et leur implication à ce travail de recherche je souhaite vivement remercier Florence Ansart et Marie-Joëlle Menu.

Je remercie également l'ensemble des partenaires du projet INNOLUB, en particulier Vincent Guerin, ainsi que Nathalie, Jean, Juan, Guillaume et Régis pour les différents échanges scientifiques et humain.

Je remercie vivement toutes les personnes qui se sont impliquées d'un point de vue technique dans ce travail : Yannick Coppel et Jean-François Meunier du LCC, Corinne Routaboul du service infrarouge, Olivier Marsan, Marie-Claire, Benjamin Duployer, Abdé et Vincent Baylac.

Je veux remercier également l'ensemble du personnel permanent et non permanent que j'ai pu croiser au laboratoire pour leur accueil et leur sympathie. Un grand merci à Vincent Meiffren, Julien, JB, Jeano, Bryan, Elise, Lisa, Hélène, Pablo, Dexter, Jean-Claude, Freddy, Nono, Rico, Benji, Alexis, Bobby, Guigui, Flo, Fabien, Seb, Leo.

Enfin, j'adresse de vifs remerciements à l'ensemble de ma famille, en particulier à mes parents ainsi qu'à mes frères et ma sœur pour leur soutien. Pour conclure, je ne remercierai jamais assez Stéphanie pour son soutien et son aide au quotidien.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	5
I.A. Les aciers inoxydables.....	7
I.A.1. Généralités.....	7
I.A.2. L'acier inoxydable 15-5PH.....	8
I.B. Surface, propriétés mécaniques et tribologiques.....	10
I.B.1. Le frottement.....	11
I.B.2. La surface.....	12
I.B.3. Théorie et pression de Hertz	12
I.B.4. Concept de troisième corps	14
I.B.5. Principaux types d'usure.....	15
I.B.6. Comportement tribologique et propriétés mécaniques des matériaux et des revêtements composites	16
I.C. Les charges lubrifiantes.....	18
I.C.1. Le carbone.....	18
I.C.2. Le talc	21
I.D. La synthèse par voie sol-gel.....	23
I.D.1. Principe.....	23
I.D.2. Mise en forme de revêtements issus de la voie sol-gel	24
I.D.3. Les revêtements issus de la voie sol-gel	25
I.E. Propriétés mécaniques et tribologiques de revêtements hybrides, inorganiques et composites	28
I.F. Vers mes travaux de thèse.....	30
Chapitre II : Techniques expérimentales.....	39
II.A. Techniques d'élaboration.....	41
II.A.1. Préparation de surface	41
II.A.2. Formulation du sol.....	41
II.A.3. Mise en œuvre des revêtements et traitements thermiques.....	42
II.A.4. Synthèse de talc	42
II.B. Techniques de caractérisations.....	43
II.B.1. Analyses physico-chimiques et structurales	43
II.B.2. Caractérisations morphologiques des revêtements et poudres.....	45
II.B.3. Caractérisation électrochimique des revêtements	46
II.B.4. Caractérisations mécaniques.....	47
II.B.5. Caractérisations tribologiques	48

**Chapitre III : Elaboration et caractérisations physico-chimiques
des matériaux et revêtements mis en œuvre 51**

**III.A. Caractérisations microstructurales et topographiques du substrat d'acier
inoxydable 15-5PH 53**

**III.B. Elaboration et caractérisation d'un revêtement hybride « base époxy »
sur acier inoxydable 15-5PH..... 55**

III.B.1. Influence de la vitesse de retrait sur les caractéristiques du revêtement hybride
« base époxy » 55

III.B.2. Caractérisations structurales de poudres issues d'un gel séché et traité thermiquement
à 110°C 58

**III.C. Etude du comportement thermique du revêtement issu de la voie
sol-gel 63**

III.C.1. Analyses thermiques sur poudre de xérogel 64

III.C.2. Influence de la température de traitement thermique sur les caractéristiques structurales
du xérogel hybride 66

III.C.3. Influence de la durée du palier de traitement thermique 76

III.C.4. Influence de la température de traitement thermique sur les caractéristiques des
revêtements 78

III.C.5. Analyse morphologique des revêtements 80

**III.D. Influence de l'atmosphère de traitement thermique sur les
caractéristiques des revêtements 89**

III.D.1. Analyses thermiques sur poudre de xérogel sous azote 89

III.D.2. Caractéristiques structurales du xérogel après traitement thermique sous azote 91

III.D.3. Nature des composés gazeux formés au cours d'un traitement thermique sous azote .. 95

III.D.4. Quantité de carbone formé au cours d'un traitement thermique sous azote 98

III.D.5. Caractéristiques structurales des revêtements après traitement thermique sous azote 101

III.D.6. Morphologie des revêtements après traitement thermique sous azote 102

**III.E. Elaboration et caractérisations de revêtements composites
chargés de talc 104**

III.E.1. Influence de la charge en talc sur les caractéristiques du sol 104

III.E.2. Influence du talc sur le comportement thermique des poudres de xérogel 105

III.E.3. Influence du talc sur les caractéristiques structurales des poudres de xérogel 108

III.E.4. Influence du talc sur la microstructure et l'épaisseur des revêtements 117

III.F. Comportement en corrosion des revêtements 122

III.F.1. Comportement en corrosion de l'acier inoxydable 15-5PH 122

III.F.2. Comportement en corrosion du revêtement hybride 123

III.F.3. Comportement en corrosion des revêtements traités thermiquement 125

III.F.4. Quantification de la fissuration des revêtements 127

III.G. Conclusions 130

Chapitre IV : Caractérisations mécaniques et tribologiques des revêtements	135
IV.A. Caractérisations de l'acier inoxydable 15-5PH et du revêtement hybride.....	137
IV.A.1. Propriétés mécaniques du revêtement hybride.....	137
IV.A.2. Propriétés interfaciales du revêtement hybride	137
IV.A.3. Comportement tribologique	138
IV.B. Caractérisations des revêtements traités thermiquement	144
IV.B.1. Propriétés mécaniques des revêtements	144
IV.B.2. Propriétés interfaciales des revêtements	147
IV.B.3. Etude du comportement en frottement	149
IV.C. Influence des conditions de traitement thermique sur les caractéristiques mécaniques et tribologiques.....	157
IV.C.1. Influence de la durée de traitement thermique	158
IV.C.2. Influence de l'atmosphère de traitement thermique	161
IV.D. Caractérisations des revêtements chargés en talc	168
IV.D.1. Propriétés mécaniques des revêtements chargés en talc	169
IV.D.2. Propriétés interfaciales des revêtements chargés en talc.....	172
IV.D.3. Influence du talc sur le comportement en frottement.....	174
IV.E. Conclusions	182
Conclusions et perspectives	185
Annexe	191

Sommaire

Introduction

Les phénomènes d'adhésion, de frottement, d'usure et de lubrification interviennent souvent dans la vie quotidienne, en particulier lors du fonctionnement de mécanismes tels que les roulements à billes, les engrenages, les charnières, les rotules... L'usure de la surface de pièces mobiles en contact peut conduire à des défaillances mécaniques qui constituent un des problèmes les plus coûteux auquel l'industrie des transports doit faire face aujourd'hui, notamment en termes de maintenance et de longévité des équipements. Une des exigences des industriels de l'aéronautique, est donc d'augmenter la durée de vie des équipements et pour cela un consortium a été créé dans le cadre du projet INNOLUB (*INNOvations pour la LUBrification haute température*) dont l'objectif est le développement de revêtements tribologiques innovants résistants aux hautes températures. Il regroupe cinq grands groupes industriels (SKF-Aerospace France, SNECMA, TURBOMECA, AIRBUS et LIEBHERR-Aerospace), quatre entreprises sous-traitantes (Mecaprotec, APS, ORAPI, CITRA) et six laboratoires de recherche (LMI Clermont-Ferrand, ENISE Saint Etienne, ARMINES, LTDS Lyon, LAMCOS Lyon, CIRIMAT Toulouse).

Dans le cadre de ce projet, un programme de recherche a été établi sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements par voie sol-gel en vue d'applications tribologiques en température (de l'ordre de 250°C jusqu'à 500°C). Notre objectif est de rechercher les conditions d'élaboration d'un revêtement composite lubrifiant par la synthèse *in situ* de carbone amorphe dans une matrice oxyde. Un travail sur la compréhension des mécanismes de synthèse et de dépôt du revêtement composite sur un acier inoxydable 15-5PH sera mené et suivi des caractérisations mécaniques et tribologiques nécessaires à la compréhension du comportement tribologique.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'articulent autour de quatre chapitres. Le premier est consacré à la synthèse bibliographique des différents aspects abordés au cours de ce travail de recherche ; les principaux moyens de protection des aciers inoxydables pour des problématiques mécaniques et tribologiques, les principaux revêtements issus de la voie sol-gel pour la protection de métaux. Le second chapitre décrit les différentes techniques et les conditions expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail. Le troisième chapitre porte sur les résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation des matériaux ainsi que les revêtements mis en œuvre. Nous présentons une étude sur l'influence des conditions de synthèse d'un revêtement hybride et des conditions de transformation par traitement thermique sur les caractéristiques physicochimiques et structurales des matériaux déposés. Nous montrons ensuite quel est l'effet de l'introduction d'un renfort particulière de morphologie lamellaire tel que le talc, sur ces caractéristiques. Le quatrième chapitre porte sur les caractérisations mécaniques et tribologiques des revêtements élaborés. Nous tenterons d'établir des corrélations entre la structure chimique des revêtements et leurs performances tribologiques. La conclusion générale synthétisera les points forts de l'étude.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

Nous présentons dans cette synthèse bibliographique les connaissances de base, nécessaires à l'appropriation du sujet dans son contexte et les travaux de recherche antérieurs proches des travaux menés dans le présent travail. Nous présentons en premier lieu un bref rappel sur les aciers inoxydables et plus spécifiquement sur l'acier inoxydable 15-5PH et son utilisation dans l'aéronautique. Nous présentons ensuite les notions de propriétés mécaniques et tribologiques des surfaces et plus spécifiquement de revêtements composites. Nous nous intéressons par la suite aux caractéristiques et propriétés de composés pouvant constituer des renforts ou des lubrifiants solides, tel que des composés base carbone et des phyllosilicates talqueux. Ensuite, nous présentons le procédé de synthèse par voie sol-gel et des revêtements déposés sur différents types de substrats, avant de parler de propriétés mécaniques et tribologiques de revêtements hybrides, inorganiques et composites. Enfin, dans un dernier paragraphe intitulé « Vers mes travaux de thèse », à partir des objectifs et du contexte de ces travaux, nous nous appuyons sur l'état de l'art issu de notre synthèse bibliographique pour présenter la démarche scientifique retenue.

I.A. Les aciers inoxydables

I.A.1. Généralités

Les aciers inoxydables sont utilisés dans un grand nombre de domaines : domestique, industrie mécanique, agroalimentaire, etc... Ce sont des alliages de fer et de carbone auquel est essentiellement ajouté du chrome dont la présence contribue à l'amélioration de leur résistance à la corrosion. Il existe trois grandes catégories d'aciers inoxydables : les aciers austénitiques, ferritiques et martensitiques.

Les aciers ferritiques ont une faible concentration en carbone (0,08 à 0,20%) et une importante concentration en chrome (jusqu'à 27%). A la température ambiante, ils ont la structure cristalline du fer (cubique centrée) et sont magnétiques. Ils sont généralement utilisés dans l'industrie chimique et pour réaliser des garnitures automobiles. Les aciers austénitiques sont les plus répandus, en raison de leur résistance chimique élevée et leurs caractéristiques mécaniques élevées. Les teneurs en chrome sont comprises entre 14 et 30%, et un deuxième élément tel que le nickel est additionné dans des proportions allant de 6 à 36%. Ils possèdent ainsi une structure cubique à faces centrées à la température ambiante et sont amagnétiques. Ils sont généralement utilisés dans l'industrie chimique et l'agroalimentaire.

Les aciers martensitiques, objets de notre étude, sont des aciers faiblement alliés en chrome qui ont été recuits. Les plus courants ont une teneur de 13% en chrome avec au moins 0,08% de carbone. Ils deviennent martensitiques par trempe à l'air ou dans un liquide après avoir été chauffés à une température supérieure à la température critique. Ils subissent ensuite un durcissement par traitement thermique. Ils sont généralement utilisés dans les instruments de chirurgie et pour des pièces aéronautiques.

I.A.2. L'acier inoxydable 15-5PH

Dans le cadre du consortium INNOLUB, l'acier inoxydable 15-5PH a été choisi comme substrat d'étude car il est utilisé entre autres pour la fabrication des rotules d'attache mât-moteur (Figure 1). L'acier inoxydable 15-5PH appartient à la catégorie des aciers inoxydables martensitiques. Sa composition chimique est indiquée dans le Tableau 1. Il possède une importante concentration en nickel et en cuivre, ce qui lui confère une large gamme de propriétés. Il possède notamment de bonnes propriétés mécaniques de ténacité et une bonne résistance à la corrosion.

Elément	Cr	Ni	Cu	Mn	Si	Mo
% massique	15,00	5,50	4,50	1,00	1,00	0,50

Tableau 1 : Composition chimique de l'acier inoxydable 15-5PH

Le rôle des rotules est d'intégrer des degrés de liberté au système mécanique. En effet, elles doivent transmettre les efforts du moteur vers le mât. Ces rotules sont non seulement soumises à des contraintes mécaniques, mais en plus elles supportent les contraintes thermiques du moteur. Les températures au niveau des rotules peuvent atteindre 500°C.

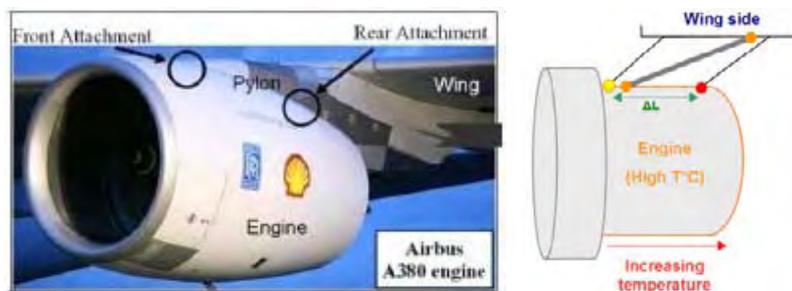


Figure 1 : Rotule d'attache mât-moteur

Une rotule est constituée de deux éléments (Figure 2) : une bague intérieure (BI) et une bague extérieure (BE). Dans le but de maîtriser l'usure et le frottement, un film lubrifiant appelé « liner » est intercalé entre les deux bagues. Ce liner déposé sur la bague intérieure est généralement un film lubrifiant d'argent.

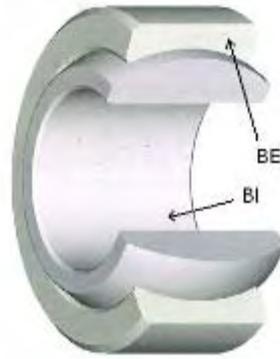


Figure 2 : Exemple de rotule

- Principaux moyens de protection des aciers inoxydables contre l'usure et le frottement :

Les moyens de protections contre l'usure et le frottement des aciers inoxydables diffèrent en fonction de l'application (géométrie des pièces, pression de contact, mode de mouvement, environnement, etc...). L'utilisation des aciers inoxydables dans de nombreux domaines, entraîne donc un nombre de protection tout aussi important.

On distingue deux types différents de lubrifiants ; solide et liquide. Les lubrifiants liquides sont généralement des corps gras comme l'huile ou les graisses. Ils peuvent être utilisés seuls, mais généralement interviennent en complément de lubrifiants solides [1-3]. La composition du lubrifiant liquide dépend des applications [1-3]. Ce type de lubrification présente deux inconvénients. Il nécessite une maintenance régulière, ce qui les rend incompatibles à l'utilisation sur des pièces difficilement accessibles. Pour des applications en température, ce type de protection est inefficace.

Les lubrifiants solides sont généralement apportés sous la forme de revêtement. Il existe de nombreux types de revêtements protecteurs en fonction de l'application. Dans le milieu industriel, il s'agit essentiellement de revêtements « sacrificiels » de type résine comportant des charges lubrifiantes. Cette solution présente l'avantage d'être peu coûteuse. En revanche, la faible stabilité thermique (200°C) rend son utilisation en température inefficace.

Nous pouvons également citer les revêtements obtenus par projections thermiques [4-7], PVD (Physical Vapour Deposition) et CVD (Chemical Vapour Deposition) [8-16]. Ces méthodes de dépôts nécessitent des installations spécifiques et relativement onéreuses, elles sont peu fréquentes dans la plupart des ateliers de sous-traitance aéronautique. Généralement, les revêtements obtenus par projections thermiques [4-7] sont d'épaisseurs importantes (de 100 µm jusqu'à 1 mm), et nécessitent une retouche de la surface (polissage) après dépôt à cause d'une importante rugosité (1 à 10 µm). Les préparations de surfaces avant dépôt de ce type de revêtement consistent à un pré-dégraissage à l'acétone suivi d'un décapage mécanique (polissage).

Les principaux types de revêtements obtenus par PVD et CVD sont des nitrures, carbures, *Diamond-Like Carbon* (DLC) ou des composites [8-16]. Pour ces revêtements, la préparation

de surface avant dépôt qui est généralement utilisée comporte une étape d'immersion dans un bain d'acétone sous ultrason et un décapage mécanique (polissage).

- Effet de traitements thermiques sous air et sous azote des aciers inoxydables

Un traitement thermique sous air (atmosphère oxydante) d'aciers inoxydables engendre la formation d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur dépend de la température et de la durée du traitement thermique [17-20]. Le chrome étant plus oxydable que le fer ou le nickel, la formation d'oxyde de chrome entraîne un phénomène de déchromisation de la phase métallique, ce qui peut engendrer une dégradation de la tenue en corrosion. Un traitement thermique sous azote peut donner lieu à une diffusion d'atome d'azote depuis la surface pouvant engendrer dans certaines conditions une augmentation de dureté superficielle et de la résistance à l'usure. Il s'agit d'un phénomène de nitruration. L'importance de ce phénomène dépend de la durée et de la température du traitement thermique [21-24]. Dans ce cas aussi, la précipitation de nitrure de chrome engendre une dégradation de la tenue en corrosion.

I.B. Surface, propriétés mécaniques et tribologiques

La tribologie est la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire entre deux systèmes matériels en contact animés de mouvements relatifs. Elle recouvre, tous les domaines du frottement, de l'usure et de la lubrification. Afin de mieux comprendre, il convient donc de préciser la signification de ces différents termes. Le frottement est la cause de l'usure et de la perte d'énergie. L'usure est la cause de la perte de matière et des performances mécaniques du système. La lubrification consiste à minimiser le frottement des solides en contact et à tenter de prévenir leur endommagement.

Un système tribologique est défini comme un système contenant deux ou plusieurs surfaces en contact, soumises à un mouvement relatif. Il est contrôlé par trois catégories de paramètres [25] :

- Environnement : température, hygrométrie, réactivité chimique.
- Fonctionnement : force, vitesse, nature du contact, mode de mouvement.
- Matériaux : propriétés physicochimiques, propriétés mécaniques, propriétés thermiques, propriétés de surface (topographie).

Ces trois catégories de paramètres sont en interaction. Il en résulte différents paramètres tribologiques (coefficient de frottement, usure...) comme l'illustre la Figure 3.

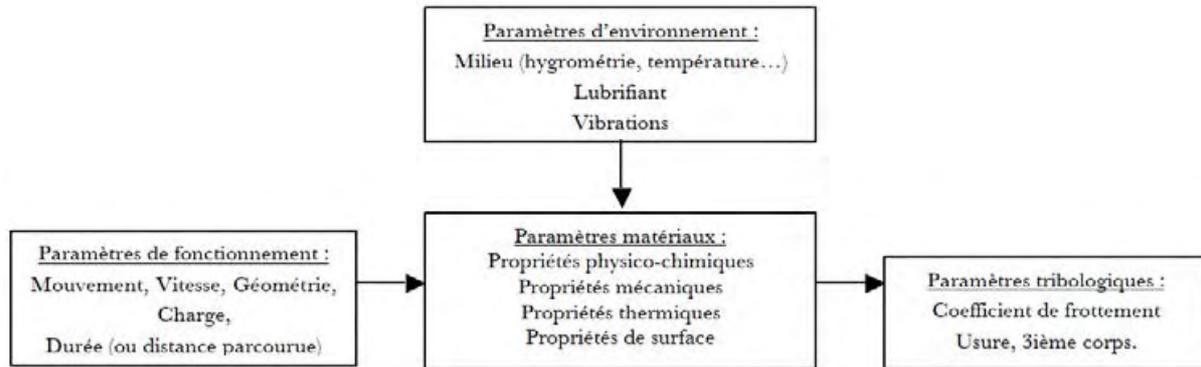


Figure 3 : Synoptique général d'un système tribologique [25]

I.B.1. Le frottement

Le frottement peut être défini comme la résistance au mouvement qui apparaît lorsqu'un objet solide est déplacé tangentiellement par rapport à la surface d'un autre solide avec lequel il est en contact. Nous nous limiterons ici au cas du frottement de glissement. Donc, pour déplacer un objet par glissement sur la surface d'un solide, il est nécessaire d'appliquer une force tangentielle à la surface de contact dont l'intensité est suffisante pour vaincre la force de frottement. En général, la force tangentielle initiale nécessaire pour commencer à faire glisser l'objet est supérieure à celle qu'il faut appliquer ensuite pour poursuivre le mouvement de glissement.

Il existe ainsi deux types de frottements :

Le frottement statique : dans ce cas les surfaces en contact sont initialement immobiles et ne glissent pas encore l'une sur l'autre. Par exemple, un objet posé sur une surface plane commence à se déplacer par gravité lorsque celle-ci est progressivement inclinée jusqu'à un angle θ . Le coefficient de frottement statique, μ_s , peut alors être défini par la tangente de l'angle θ : $\mu_s = \tan \theta$.

Le frottement dynamique (Figure 4) : dans ce cas les surfaces en contact sont en mouvement et glissent déjà l'une sur l'autre. Le coefficient de frottement dynamique, μ , est défini par le rapport entre la force tangentielle F_T , et la force normale F_N :

$$\mu = F_T / F_N \quad (\text{Eq. 1})$$

Suivant cette loi connue sous le nom de loi d'Amontons-Coulomb, le coefficient de frottement, μ , est indépendant de la surface apparente commune aux deux solides en contact.

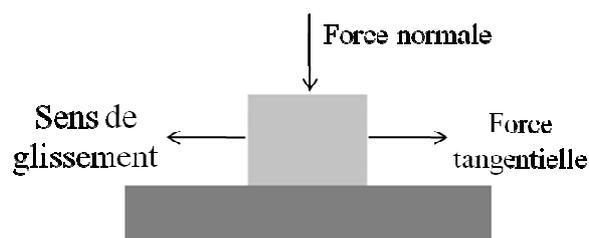


Figure 4 : Schéma d'un contact en glissement

Il est important de noter que le coefficient de frottement n'est pas une propriété du couple matériaux mais de l'ensemble d'un système tribologique.

I.B.2. La surface

La surface d'un corps est l'ensemble des points qui sépare la partie solide massive de ce corps de l'environnement extérieur. On peut également définir la surface comme étant l'interface solide/gaz, solide/liquide ou solide/solide suivant l'état physique de l'environnement immédiat du corps.

La notion d'état de surface d'un corps est définie par son état physico-chimique (nature, structure, présence des couches superficielles) et son état géométrique (rugosité). Les défauts géométriques d'une surface peuvent être d'ordre macroscopique et/ou microscopique.

Dans un système tribologique, les états de surface des deux matériaux en contact ont une influence sur le frottement. La synthèse proposée par Cartier et Kapsa [26] montre quelle est l'influence des différents types de contact sur le frottement dans un système tribologique (Figure 5). Ainsi, les rugosités des surfaces en contact constituent un paramètre important car elles déterminent l'aire effective de contact et donc la distribution des pressions superficielles.

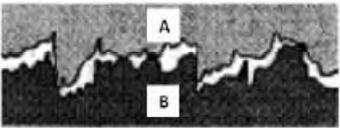
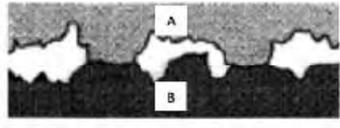
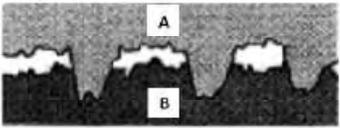
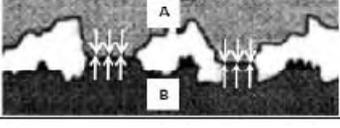
Effets		Schématisation du contact (rugosité, défauts de forme...)	Incidences prévisibles sur le frottement
Imbrication			-Résistance au déplacement -Déformations, rupture des aspérités
Déformations élastique-plastique	Cas général		-Modification topographique : rugosité, portance, ... -Ecrouissages
	Pénétration (dureté de A > dureté de B)		-Résistance au déplacement -Labourage de B par A -Transfert de B sur A
Adhésion			-Résistance au déplacement

Figure 5 : Incidence des différents types de contact sur le coefficient de frottement [26]

I.B.3. Théorie et pression de Hertz

La théorie de Hertz [27] est un modèle usuel qui permet de calculer la pression maximale qui s'exerce entre deux surfaces courbes en contact élastique sous une force normale donnée. Les expressions théoriques des pressions de contact établies par Hertz s'appliquent à des solides

sphéroïdaux homogènes, isotropes, soumis à de petites déformations en dessous de la limite élastique, dans le cas de surfaces non-conformes, non frottantes et sans adhésion, pour un contact présentant des dimensions du contact petites devant les rayons de courbure des surfaces. Bien que reposant sur ces hypothèses fortes, ce modèle est couramment utilisé dans le cas des contacts tribologiques, et notamment dans le cas du test tribologique sphère/plan qui est le nôtre (Figure 6). Les expressions des pressions du modèle de Hertz permettent donc d'obtenir une estimation de la pression maximale, ainsi que les déformations et la répartition des contraintes à l'intérieur des pièces. Le calcul de la pression selon la théorie de Hertz fait intervenir les caractéristiques géométriques des solides en contact (les rayons de courbures) et leurs caractéristiques mécaniques (modules d'élasticité et coefficients de Poisson).

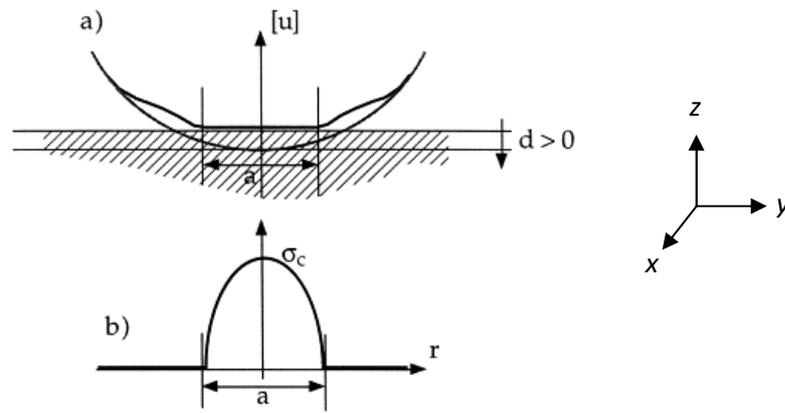


Figure 6 : Schéma de la répartition de la pression de Hertz au niveau du contact [27]

Le rayon de courbure (R^*) et le module de Young réduits (E^*) nécessaire au calcul de la pression de Hertz sont définis selon les équations 2 et 3.

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

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

Avec :

R_{ix} : Rayon de courbure dans la direction x du solide i

R_{iy} : Rayon de courbure dans la direction y du solide i

E_1 : Module de Young du solide 1

E_2 : Module de Young du solide 2

ν_1 : Coefficient de Poisson du solide 1

ν_2 : Coefficient de Poisson du solide 2

Ainsi, la pression maximale de Hertz s'exprime selon l'équation 4.

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

Avec:

P_{max} : Pression maximale de Hertz

F : Force normale sur le contact

Dans le cadre de notre étude nous travaillerons avec un contact sphère/plan. Dans ce cas, les valeurs de R_{2x} et R_{2y} sont infinis. L'expression du rayon de courbure réduit peut donc s'écrire selon l'équation 5.

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_{1x}} + \frac{1}{R_{1y}} = \frac{2}{R_1} \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec :

$R_{1x} = R_{1y} = R_1$: Rayon de la sphère 1

Dans ce cas, la pression maximale de Hertz peut s'écrire selon l'équation 6.

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

I.B.4. Concept de troisième corps

A partir d'observations expérimentales, Godet et Berthier [28,29] ont élaboré le concept de troisième corps dans le but d'expliquer le comportement d'un contact en frottement. Ils ont défini les premiers corps comme étant les deux matériaux en contact. Le troisième corps est défini comme étant l'ensemble des éléments qui s'intercale entre les deux premiers corps. Le troisième corps peut être *naturel* ou *artificiel* suivant son origine, et abrasif ou lubrifiant.

On parle de troisième corps *naturel* dans le cas où celui-ci provient de l'usure des deux premiers corps en frottement. Les débris ainsi formés peuvent rester piégés dans le contact ou être expulsés et dans ce cas s'accumulent autour de la trace de frottement. Ils peuvent être lubrifiants ou abrasifs en fonction de leur nature, de leur forme et de leur dureté.

On parle de troisième corps *artificiel* dans le cas où celui-ci est apporté par une source extérieure. Pour une application de lubrification, le troisième corps peut être apporté sous forme d'huile ou de graisse, ou sous forme d'un film lubrifiant solide ou encore une combinaison des deux. Dans le cas où une abrasion est recherchée, comme dans le cas du polissage, le troisième corps peut être apporté sous forme d'une suspension de particules dures. Dans le cas d'une lubrification idéale, le troisième corps *naturel* et/ou *artificiel* accommode les contraintes générées par le glissement, ce qui permet de réduire l'usure des deux premiers corps [25].

I.B.5. Principaux types d'usure

L'usure d'un corps peut être définie comme étant un ensemble de phénomènes qui conduit à une émission de débris avec une perte de matière. L'observation des faciès d'usure après les tests tribologiques permet d'identifier les différents mécanismes d'usure. Nous proposons ici une classification mécaniste de l'usure. Dans cette classification, on distingue quatre types principaux d'usure : l'usure par abrasion, l'usure par adhésion, l'usure par fatigue et l'usure tribochimique [25,26].

- Usure par abrasion

Ce type d'usure correspond au cas où un corps dur déforme plastiquement, avec ou sans enlèvement de matière, un corps plus mou. Ce mécanisme d'usure fait intervenir d'abord uniquement les corps antagonistes mais devient rapidement une usure mettant en jeu les particules de 3^{ème} corps, elle peut ainsi évoluer en usure à 2 ou 3 corps (plus douce en général) suivant les duretés relatives des 3 corps. Cette forme d'usure se manifeste par micro-labourage ou arrachements de particules.

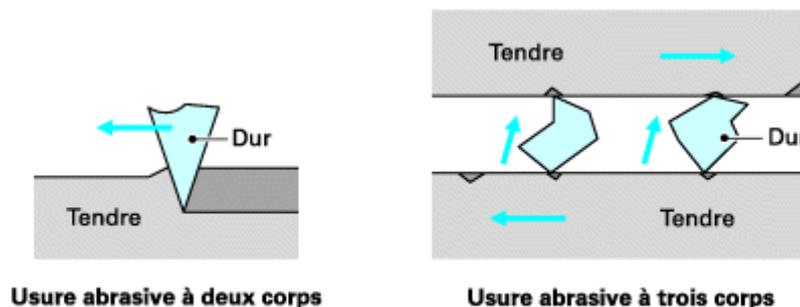


Figure 7 : Usure abrasive à 2 et 3 corps [26]

- Usure par adhésion

Ce type d'usure se caractérise par un transfert de matière d'un des deux antagonistes vers l'autre soit par un mécanisme d'origine purement mécanique, soit par une réaction physico-chimique.

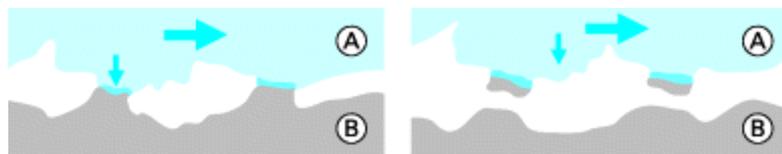


Figure 8 : Usure adhésive et formation de transfert [26]

- Usure par fatigue des surfaces

Ce type d'usure correspond au cas où le contact est sollicité par des chocs, du roulement ou du glissement et soumis à des chargements cycliques. Il est donc lié à la capacité du matériau à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques lors du frottement. Cette forme d'usure se manifeste par de la fissuration et de l'écaillage.

- Usure par réaction chimique ou tribochimique

Ce type d'usure est lié à la présence d'un milieu extérieur corrosif et fait intervenir la réactivité chimique des surfaces entre elles et les réactivités chimiques des surfaces avec le milieu extérieur et avec les débris. Pendant le frottement, les agents corrosifs provenant de l'environnement ou de l'éventuel lubrifiant peuvent réagir avec les surfaces en les oxydant, ce qui a pour effet de dégrader celles-ci. Cette dégradation peut être amplifiée par les contraintes mécaniques qui s'exercent pendant le mouvement.

I.B.6. Comportement tribologique et propriétés mécaniques des matériaux et des revêtements composites

Dans la littérature, de nombreuses études portent sur des revêtements composites pour des applications tribologiques [30-38]. La majorité d'entre elles s'intéressent à l'influence de l'ajout de particules dans une matrice sur ses propriétés tribologiques. En effet, l'ajout de particules peut non seulement modifier les propriétés microstructurales et structurales de la matrice, mais aussi améliorer ses propriétés mécaniques et tribologiques [39]. Par exemple, l'ajout de particules dures permettrait d'augmenter la résistance à l'usure, et celui de particules lubrifiantes de réduire les frottements. Cependant, la nature des particules insérées n'est pas le seul paramètre influençant les propriétés tribologiques du revêtement composite. La Figure 9, issue des travaux de ZumGahr [39], montre l'influence de l'orientation, de la taille, du module d'élasticité, de la dureté et de la ténacité des particules insérées dans la matrice sur sa résistance à l'abrasion.

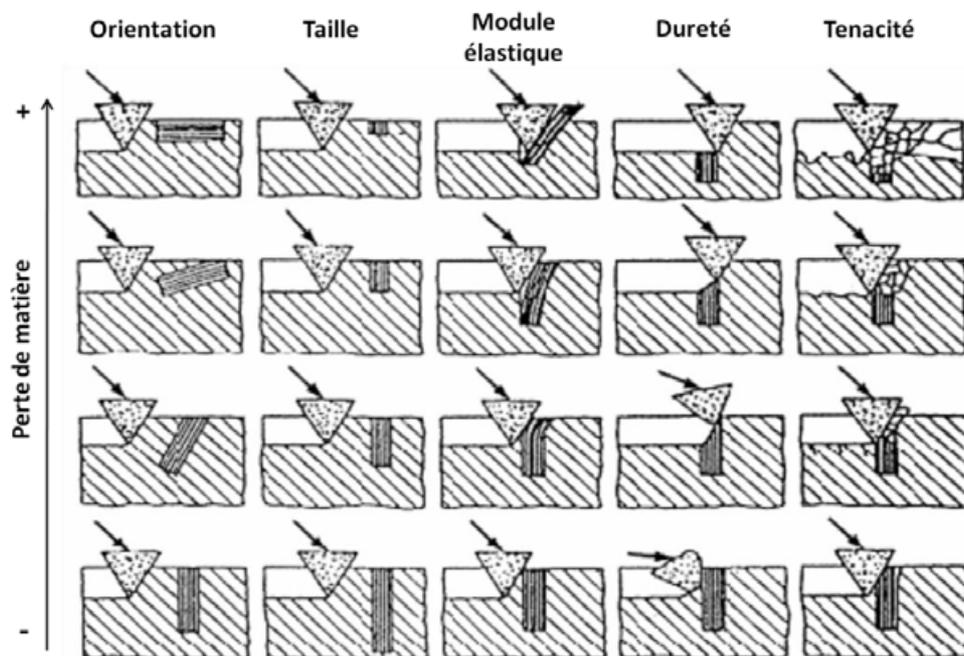


Figure 9 : Influence de l'orientation, de la taille, du module élastique, de la dureté et de la ténacité des particules sur la résistance à l'abrasion des revêtements composites [39]

Ces travaux nous montrent notamment que l'insertion de particules dont la dureté et le module de Young sont supérieurs à ceux de la matrice améliore la résistance à l'abrasion du revêtement composite. Ils montrent également que les particules orientées parallèlement au sens de glissement seront plus facilement éliminées que les particules orientées perpendiculairement à la surface. La formation de troisième corps est donc a priori facilitée par des particules orientées parallèlement au sens de glissement.

De nombreux travaux ont porté sur l'établissement de modèles permettant de prédire l'influence de fibres sur le renforcement d'une matrice [40-43]. Nous pouvons citer l'étude menée par Kurugöl et al. [43] qui présente un récapitulatif des différents modèles existant en fonction de l'organisation des fibres dans la matrice (Figure 10).

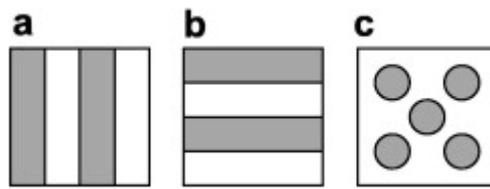


Figure 10 : Différentes organisations de fibres dans une matrice [43]

Dans le cas de fibres dispersées aléatoirement dans la matrice (modèle c), la valeur du module élastique du matériau composite E_c est donnée par le modèle de Maxwell (Eq. 7) :

$$E_c = E_m \left[\frac{1+2V_p(a-1)-(a+2)}{1-V_p(a-1)-(a+2)} \right] \quad (\text{Eq. 7})$$

$$a = \frac{E_p}{E_m}$$

Avec :

E_m et E_p : Modules élastiques respectivement de la matrice et des particules de renfort

V_p : Fraction volumique des particules

La longueur de fibre n'étant pas un paramètre intervenant directement dans ce modèle, nous ferons l'hypothèse qu'il serait applicable au cas de particules dispersées dans une matrice.

L'équation communément utilisée pour le calcul de la dureté du matériau composite H_c (Eq. 8) est :

$$H_c = V_p H_p + V_m H_m \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec :

H_m et H_p : Duretés respectivement de la matrice et des particules

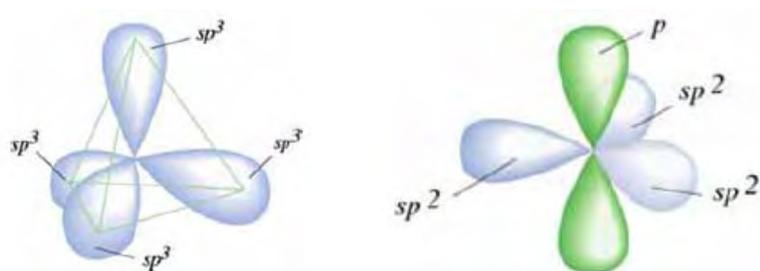
V_m et V_p : Fraction volumique de la matrice et des particules

I.C. Les charges lubrifiantes

I.C.1. Le carbone

Le carbone sous sa forme graphitique a souvent été utilisé comme lubrifiant solide dans des revêtements polymères ou métalliques. Mais celui-ci peut exister sous différentes formes allotropiques. L'atome de carbone possède en effet la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^2$. Il présente plusieurs formes allotropiques cristallines parmi lesquelles nous retrouvons le graphite (hybridation sp^2), le diamant (hybridation sp^3) et les fullerènes. Les représentations schématiques des hybridations sp^2 et sp^3 du carbone sont données à la Figure 11.

Figure 11 : Représentation schématique des orbitales atomique hybridées sp^3 et sp^2 du carbone [44]



Le graphite possède une structure lamellaire (Figure 12) qui correspond à un empilement de feuillets individuels appelés feuillets de graphène. Ceux-ci sont constitués d'atomes de carbone hybridés sp^2 et organisés hexagonalement (Figure 13) ; ils sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Les liaisons entre feuillets sont faibles (de type Van Der Waals) et ceux-ci sont distants d'environ 0,336 nm. La propriété de lubrification du graphite résulte de la capacité des feuillets de graphène à s'orienter parallèlement à la direction de glissement et donc de glisser facilement les uns par rapport aux autres.

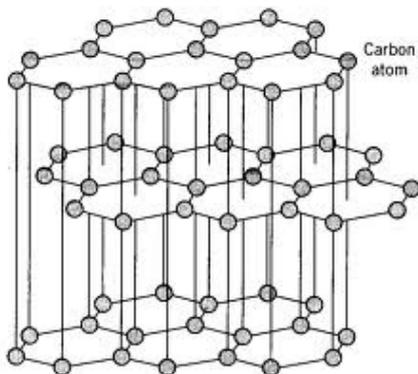


Figure 12 : Structure lamellaire du graphite [45]

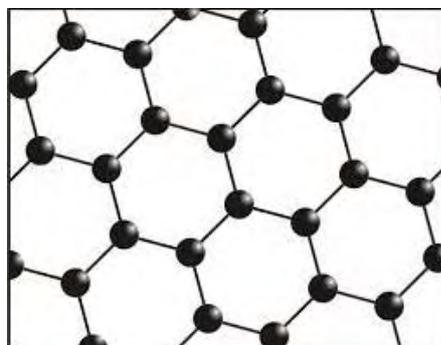


Figure 13 : Organisation atomique du graphène

Le diamant possède une structure cristalline cubique à faces centrées (Figure 14) constituée exclusivement d'atomes de carbone hybridés sp^3 dans laquelle chaque atome est relié à quatre autres voisins par des liaisons covalentes et forme un tétraèdre. La grande dureté du diamant résulte de sa structure cubique et de ces liaisons covalentes. La famille des fullerènes constitue la troisième forme allotropique du carbone. La forme géométrique d'un fullerène est une sphère dont la surface est constituée de polyèdres fermés et sa structure composée d'au moins 20 atomes de carbone ($n \geq 20$). Tous les fullerènes sont constitués d'exactly 12 faces pentagonales et de $n/2-10$ faces hexagonales. Le plus étudié et le plus connu des fullerènes est le fullerène C_{60} (Figure 15).

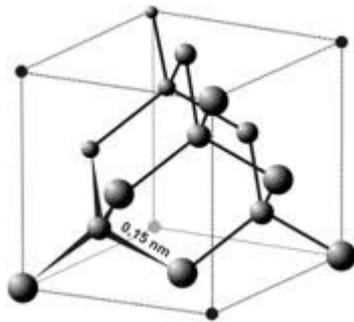


Figure 14 : Structure cristalline du diamant [45]

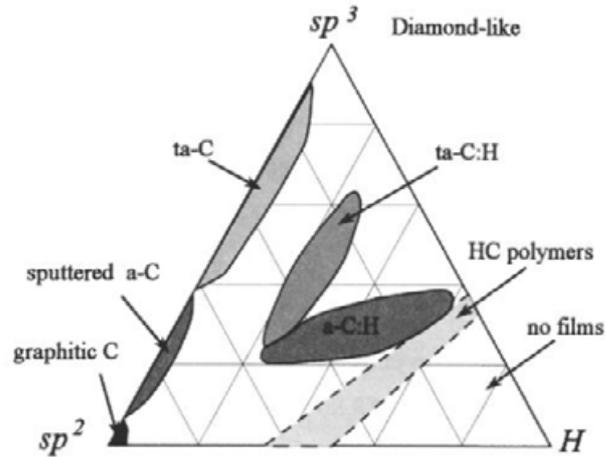


Figure 15 : Structure d'un fullerène C_{60} [45]

En plus de ses formes allotropiques, le carbone existe également sous forme amorphe métastable. Dans ce cas, ses propriétés dépendent de son ordre à courte distance. La famille la plus étudiée est celle des Diamond-Like Carbon (DLC) ou carbone adamantin. Généralement, les revêtements DLC présentent des propriétés lubrifiantes, une importante résistance à l'usure et à la corrosion. Ils sont donc utilisés dans un grand nombre de domaines. On les retrouve dans des systèmes mécaniques comme des engrenages ou composants moteurs. Ils sont également présents dans le domaine biomédical, où ils sont utilisés en tant que revêtements pour prothèses [46,47].

La dénomination de DLC ou de carbone adamantin correspond à une grande famille de matériaux qui peuvent avoir des propriétés très différentes. Il existe deux caractéristiques permettant de classer les différents matériaux de cette famille ; le rapport des hybridations Csp^3/Csp^2 et le taux d'hydrogène. Le diagramme ternaire de la Figure 16 a été proposé pour la première fois par Jacob et Möller [48], puis il a été repris et développé par Robertson [49]. Il sert de référence dans la classification des DLC.

Figure 16 : Représentation sous forme de diagramme ternaire de la classification des DLC [49]



Ce diagramme ternaire montre l'existence de 4 grandes familles de matériau en fonction du rapport des hybridations et du taux d'hydrogène. Ces familles sont :

- Le carbone amorphe hydrogéné : a-C :H
- Le carbone tétraédrique amorphe hydrogéné : ta-C :H
- Le carbone amorphe : a-C
- Le carbone tétraédrique amorphe :ta-C

Les deux premières familles citées ci-dessus correspondent à des matériaux hydrogénés, alors que les deux suivantes en sont exemptes. La différenciation entre a-C et ta-C dépend du rapport des hybridations. Les matériaux qui sont constitués majoritairement de carbones hybridés sp^3 (de 40 à 90%) correspondent à la famille du carbone tétraédrique amorphe (ta-C) [50,51]. Les matériaux qui sont constitués majoritairement de carbones hybridés sp^2 (de 5 à 40% de Csp^3) correspondent à la famille du carbone amorphe (a-C). Dans le cas où le matériau est quasiment composé de Csp^2 (plus de 95%), on parle de carbone amorphe graphitique.

L'existence de toutes ces familles de DLC résulte du nombre de précurseurs et de paramètres utilisés dans différentes techniques d'élaboration : PVD [52-56], CVD [57,58] ou PLD (Pulsed Laser Deposition) [59-61]. La méthode la plus simple de produire du carbone amorphe est la pyrolyse de matériaux organiques. Dans ce cas on parle également de carbonisation. La structure du matériau obtenue dépend de la température et de la pression de la pyrolyse, mais aussi du matériau d'origine. On peut citer par exemple les travaux de Visscher [62] et d'autres auteurs [63,64] qui synthétisent du carbone amorphe, en effectuant une pyrolyse du poly(phénylcarbyne). Cette méthode de synthèse de DLC, présente de nombreux avantages par rapport à des techniques telles que la PVD ou CVD. En effet, le procédé de synthèse par pyrolyse qui s'effectue à basse température et basse pression ne nécessite pas d'appareillage spécifique, est peu coûteux et facile à mettre en oeuvre.

Les différents travaux menés sur les DLC montrent que ces 4 familles peuvent présenter des propriétés mécaniques et tribologiques très différentes [65-70]. Les gammes de dureté et de module élastique caractéristiques (Tableau 2) correspondant à ces 4 familles sont comprises

entre celles du graphite et du diamant ; illustrant ainsi la large gamme de propriétés des DLC [71].

	a-C	ta-C	a-C :H	ta-C :H
Dureté (GPa)	12-18	28-65	7-30	28-60
Module de Young(GPa)	160-190	210-650	60-210	175-290

Tableau 2 : Valeurs caractéristiques de dureté et de module de Young des différents DLC [71]

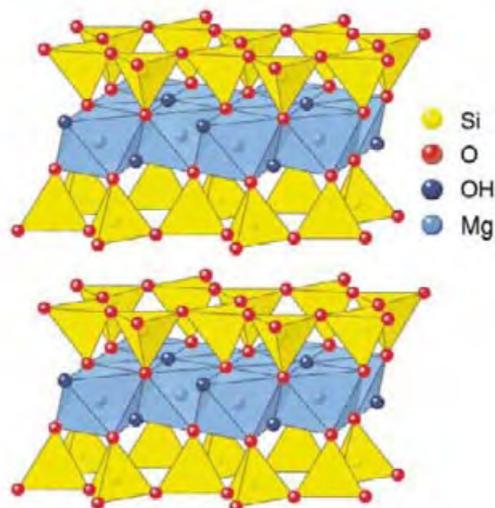
Dans la littérature, les valeurs de coefficient de frottement des DLC peuvent varier suivant la famille auquel ils appartiennent, le rapport des hybridations et les conditions opératoires des tests [67,69,72]. Généralement, les différents revêtements DLC présentent un coefficient de frottement de l'ordre de 0,05 à 0,3 [65-72]. On peut citer par exemple les travaux d'Ilberg et al. [72], dans lesquels des échantillons de ta-C et de ga-C (*graphiticamorphouscarbon*) sont testés tribologiquement. Nous rappelons que le ga-C est du carbone amorphe graphitique, il s'agit d'un DLC composé à plus de 95% de Csp². Ces échantillons ont été caractérisés tribologiquement, à l'aide d'un tribomètre bille/plan en mode alternatif. La contreface utilisée dans cette étude est une bille en saphir de diamètre 5 mm, sous une charge de 5 N. L'enceinte de test est isolée à l'aide de plexiglas et possède une entrée de gaz, ce qui permet de contrôler l'environnement de test ; ainsi lors de l'étude il a été étudié l'influence de l'hygrométrie (5 et 50%). Dans les conditions de test ainsi fixées, les échantillons de ta-C et de ga-C ont montré respectivement un coefficient de frottement proche de 0,1 et 0,2 sous une hygrométrie de 50%. Les durées de vie ont été estimées à 23 000 et 5000 cycles respectivement pour le ta-C et le ga-C. Sous une hygrométrie de 5%, les coefficients de frottements présentent d'importantes fluctuations (0,1 à 0,5 pour le ta-C et 0,1 à 0,5 pour le ga-C) et les durées de vie sont significativement réduites (100 cycles pour le ta-C et 50 cycles pour le ga-C). D'après les auteurs ces différences de comportements avec le taux d'humidité sont reliées à des variations de réactivités des surfaces avec l'humidité.

La littérature fait également état de travaux sur des revêtements de type graphénique [73,74]. Par exemple, Erdemir et al. [73] ont déposé une suspension de graphène (1 mg/L) sur un substrat en acier inoxydable préalablement poli (R_a = 20 nm). La suspension de graphène est préparée en deux étapes : exfoliation chimique de graphite puis mise en suspension dans l'éthanol. Le revêtement ainsi élaboré est caractérisé en frottement à l'aide d'un tribomètre en configuration bille/plan. La bille est en acier inoxydable 440C et de diamètre 9,5 mm. La charge normale et la vitesse de glissement lors des tests sont respectivement de 2 N et de 9 cm/s. Dans ces conditions de test, un coefficient de frottement d'environ 0,2 a été mesuré entre le revêtement de graphène et la bille en acier inoxydable.

I.C.2. Le talc

Le talc est un phyllosilicate magnésien de formule Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂. Il possède une structure lamellaire de type TOT. Chaque feuillet élémentaire est constitué d'une couche centrale d'octaèdres MgO₄(OH)₂ emprisonnée entre deux couches de tétraèdres SiO₄ (Figure 17).

Figure 17 : Schéma d'un empilement idéal de deux feuillets de type TOT



Un empilement de ces feuillets élémentaires constitue une particule de talc de forme plaquettaire. A l'intérieur des feuillets, les liaisons sont de type covalent alors que les feuillets entre eux sont liés par des interactions de Van Der Waals. L'énergie de surface des plans basaux est faible, ce qui leur permet de glisser facilement les uns par rapport aux autres lorsqu'ils sont soumis à un faible effort de cisaillement parallèle à celui-ci. C'est cette caractéristique qui confère au talc des propriétés lubrifiantes.

Ces particules plaquettaires présentent donc deux types de surfaces : une surface basale composée de liaisons siloxanes Si-O-Si de grande stabilité chimique et une surface latérale composée de fonctions Si-OH et Mg-OH beaucoup plus réactives. A l'état naturel, le talc apparaît globalement hydrophobe. Dans le cas de particules de talc naturel, dont les tailles peuvent varier de 2 à 100 μm , ces surfaces hydrophobes sont majoritaires (90%) [75,76]. Cette caractéristique qui peut-être rédhibitoire dans le cas de procédés de mise en œuvre en milieu aqueux, implique donc un traitement de la surface des particules [77].

Plusieurs travaux [78-84] ont été menés sur la synthèse de phyllosilicates de type talc par synthèse hydrothermale. Ceux-ci ont montré que suivant les paramètres utilisés, il est possible de contrôler la cristallinité et les caractéristiques morphologiques des particules. Ainsi, des particules de talc synthétique de tailles inférieures au micron ont un rapport de surface latérale / surface basale plus élevé qui leur confère un caractère plus hydrophile que le talc naturel, ce qui constitue un atout considérable dans l'objectif d'élaborer un revêtement composite à partir d'un sol hydro-alcoolique [78,79] comme envisagé dans nos travaux.

En plus de ses propriétés lubrifiantes, le talc présente une stabilité thermique élevée par rapport à d'autres lubrifiants solides, comme le disulfure de molybdène MoS_2 qui se décompose vers 250°C . Certains auteurs ont également montré que lorsque le talc est ajouté à une matrice de type polymère, il permet d'en augmenter la stabilité thermique [85,86]. Le talc peut donc être considéré comme une charge lubrifiante réfractaire qui se décompose à 940°C par déshydroxylation des feuillets et formation d'enstatite et de silice amorphe. Toutefois, lors de ses travaux de thèse K. Chabrol a montré que pour un talc synthétique submicronique ces réactions peuvent être activées thermiquement dès 770°C [78]. Cette différence de stabilité thermique entre le talc naturel et synthétique peut s'expliquer par la plus faible taille

des particules et l'augmentation du nombre de liaisons silanols des surfaces latérales qui réagissent plus facilement entre elles lors du chauffage [78,87].

I.D. La synthèse par voie sol-gel

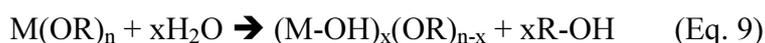
I.D.1. Principe

La voie sol-gel est un procédé de synthèse par « chimie douce » qui repose sur des réactions chimiques se produisant à basse température.

Le principe de synthèse par la voie sol-gel repose sur la transition d'un sol (liquide) à un gel (solide). Le sol peut être défini comme une dispersion stable de nature colloïdale ou polymérique dans un solvant. Le gel est défini comme un réseau solide continu dans une phase liquide discontinue constituée par le solvant et de viscosité infinie.

Il existe deux voies de synthèse par voie sol-gel : la voie polymère et la voie alcoxyde. La voie polymère repose sur le brevet Pechini (1967) [88]. Son principe consiste à incorporer des métaux le long des chaînes polymères organiques. Dans le cas de la voie alcoxyde, les précurseurs utilisés sont des alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$, où M désigne un métal (Si ou Al par exemple), OR le groupement alcoxy et R une chaîne alkyle (C_xH_{2x+1}) [89,90]. La transition sol-gel s'effectue par deux types de réactions ; l'hydrolyse et la condensation [89-92]. La réaction d'hydrolyse est initiée (Eq.9) par l'ajout d'eau aux précurseurs. Les réactions de condensation (Eq. 10,11,12) se produisant simultanément, c'est le processus global qui est initié dès l'ajout d'eau. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont simultanées et se produisent par des substitutions ou additions nucléophiles.

L'hydrolyse est décrite selon l'équation suivante :



Il s'agit de la réaction chimique entre une fonction alcoxyde et une molécule d'eau. Elle permet la formation d'un hydroxo-alcoxyde $(M-OH)_x(OR)_{n-x}$ partiellement hydrolysé et d'alcool (R-OH).

La condensation peut se produire selon trois types de réactions :

- L'alcoxolation, qui se produit entre un alcoxyde métallique hydrolysé et le précurseur de départ non hydrolysé. Elle conduit à la formation de liaisons métaloxanes M-O-M et d'alcool.



- L'oxolation se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés et forme des liaisons M-O-M et de l'eau.



- L'olation se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés et forme des ponts hydroxo



Dans le cas de revêtements déposés sur substrat métallique, des réactions de condensation peuvent se produire entre le sol et la surface du substrat hydroxylé. Ces réactions permettent d'établir des liaisons chimiques covalentes entre ces derniers, et assurent donc un ancrage chimique [93,94] (Figure18).

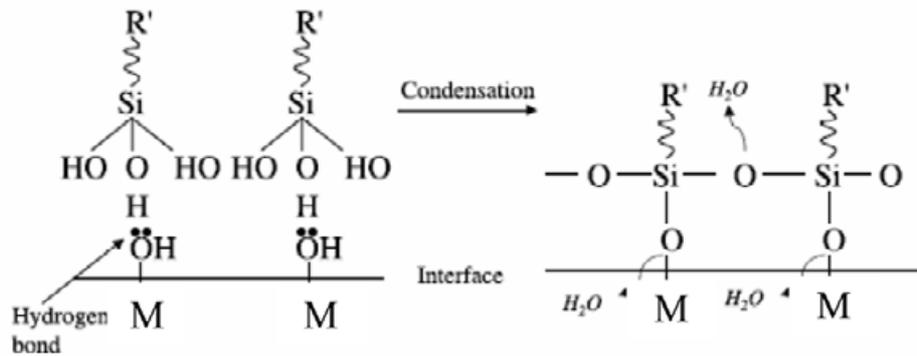


Figure 18 : Schéma simplifié des réactions à l'interface entre un sol et un substrat métallique [93,94]

I.D.2. Mise en forme de revêtements issus de la voie sol-gel

La mise en forme des revêtements est effectuée à partir du sol (phase liquide). Après une préparation de surface du substrat, le sol peut être déposé sur le substrat par différentes techniques de mise en forme : enduction centrifuge (spin-coating), pulvérisation (spray-coating) ou trempage-retrait (dip-coating). Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Dans le cadre de notre étude, nous avons élaboré les revêtements par trempage-retrait dont le principe permet de contrôler l'épaisseur déposée. Le trempage-retrait (Figure 19) consiste à immerger le substrat dans un sol puis à le retirer à une vitesse contrôlée. Lors du retrait du substrat, l'évaporation et l'écoulement gravitationnel provoquent une concentration des colloïdes formés qui vont s'agréger et former un gel sur le substrat [95].

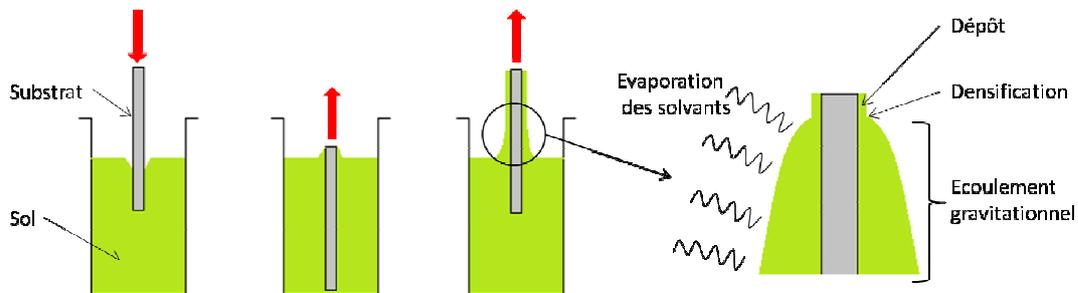


Figure 19 : Schéma de principe du dépôt par trempage-retrait

L'épaisseur des revêtements dépend de plusieurs paramètres ; formulation du sol, viscosité, paramètres du trempage-retrait, séchage et traitement thermique. La loi de Landau et Levich [96] applicable aux fluides newtoniens, permet de prévoir l'épaisseur des dépôts de sol (e) en fonction, en particulier, de sa viscosité (η) et de la vitesse de retrait du substrat (v) :

$$e = 0,94.(\eta.v)^{2/3} / [\gamma_{lv}^{1/6} . (\rho.g)^{1/2}] \quad (\text{Eq. 13})$$

Avec :

e : épaisseur du dépôt
 v : la vitesse de retrait
 ρ : la masse volumique

η : la viscosité du sol
 γ_{lv} : la tension de surface liquide-vapeur
 g : la constante de gravité

Après le dépôt par trempage-retrait, les revêtements sont séchés pour évaporer les solvants, ce qui permet d'obtenir du xérogel. Ensuite, les revêtements sont traités thermiquement dans le but de consolider les dépôts.

I.D.3. Les revêtements issus de la voie sol-gel

- Les revêtements hybrides

Dans la littérature récente, de nombreux travaux traitent de l'élaboration de revêtements hybrides organique-inorganique par voie sol-gel en utilisant des précurseurs qui comportent une fonction organique [97-106]. La Figure 20 montre la formule semi-développée des précurseurs hybrides les plus utilisés.

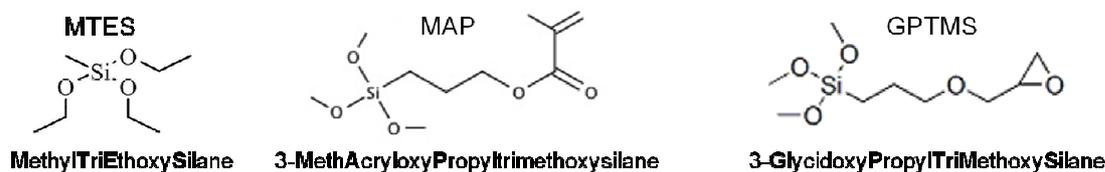


Figure 20 : Formule semi-développée des principaux précurseurs hybrides

Dans les différentes formulations, ces alcoxysilanes sont associés à d'autres précurseurs tels que l'OrthoSilicate de TétraEthyle (TEOS) [98,99,101] ou le TétraPropOxyde de Zirconium (TPOZ) [97,101], dans le but d'ajuster le ratio organique/inorganique, en fonction des propriétés recherchées. La majorité des travaux concernant ces revêtements portent sur des applications anticorrosion.

Généralement, le MAP est associé au TEOS [101,104,107]. Nous pouvons citer par exemple les travaux de V.H.V. Sarmento [104] sur l'élaboration d'un revêtement hybride TEOS/MAP (ratios molaires 0, 1 et 2) sur un substrat d'acier inoxydable 316L. Il a étudié par spectroscopie RMN du solide ^{13}C et ^{29}Si , la structure chimique de poudres hybrides ayant subi le même traitement thermique que les revêtements. Il a ainsi pu mettre en évidence l'influence du ratio molaire sur la polymérisation du réseau organique et sur la condensation inorganique, qu'il a ensuite corrélé à la tenue en corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution corrosive de NaCl.

L'utilisation du GPTMS comme précurseur de la formulation apporte au sol des propriétés rhéologiques favorables à un bon recouvrement des surfaces sur lequel il est déposé et après polymérisation, de la flexibilité et une bonne adhésion au substrat. Un alcoxyde d'aluminium (Aluminium-tri-Sec-Butoxide-ASB) est souvent présent dans les formulations [79,108-114]. Il a pour rôle principal de catalyser l'ouverture du cycle époxyde du GPTMS et donc d'améliorer la polymérisation du réseau organique [115-117]. Une conséquence de sa présence est qu'il s'insère dans le réseau inorganique Si-O-Si. Ce type de formulation GPTMS-ASB a permis à certains auteurs [79,109-114] d'élaborer des revêtements conformes, couvrants et non fissurés sur des substrats d'aciers, d'alliages d'aluminium, de magnésium ou de zinc. Ces propriétés barrières font de ce revêtement un très bon candidat pour des applications anticorrosion. Les travaux menés par J-B. Cambon [118] et O. Jaubert [114] ont permis de mettre en évidence la structure chimique du revêtement hybride, notamment par spectroscopie RMN du solide ^{13}C pour le réseau organique, ^{29}Si et ^{27}Al pour le réseau inorganique. Par spectroscopie RMN du solide ^{13}C , ils ont montré que le cycle époxyde du GPTMS peut réagir avec du méthanol pour donner un dérivé méthylether (A) ; en milieu aqueux l'hydrolyse conduit à un diol (B), la polymérisation conduit à un dérivé polyéthylèneoxyde (C), ces réactions sont présentées en Figure 21.

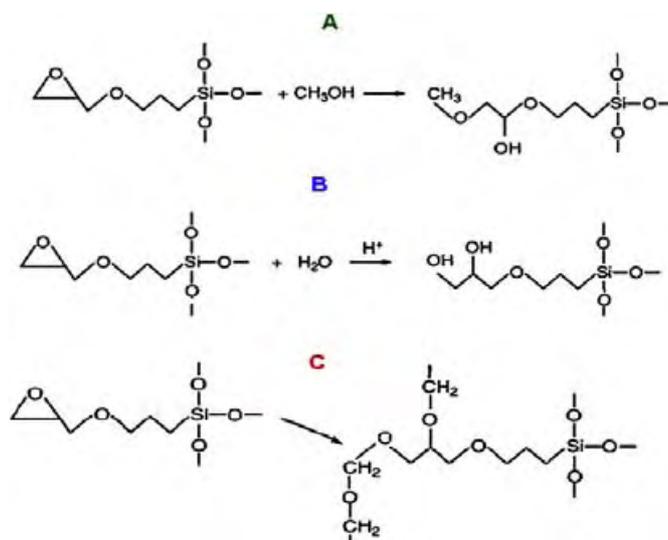


Figure 21 : Réactions impliquant l'ouverture du cycle époxyde [114,118]

Le composé majoritairement formé est le dérivé polyéthylèneoxyde (PEO) qui présente sur le spectre RMN du solide ^{13}C un signal à un déplacement chimique de 72 ppm. Par spectroscopie RMN du solide ^{29}Si et ^{27}Al , ils ont montré que le réseau inorganique est composé de liaisons Si-O-Si et que des atomes d'aluminium pouvaient s'insérer dans ce réseau. J-B. Cambon [118] a étudié l'effet de l'ajout d'inhibiteurs de corrosion ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4) dans le sol sur la structure chimique, les propriétés mécaniques et la tenue en corrosion des revêtements obtenus. A titre d'exemple, la Figure 22 présente une synthèse de ses résultats sur l'effet du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

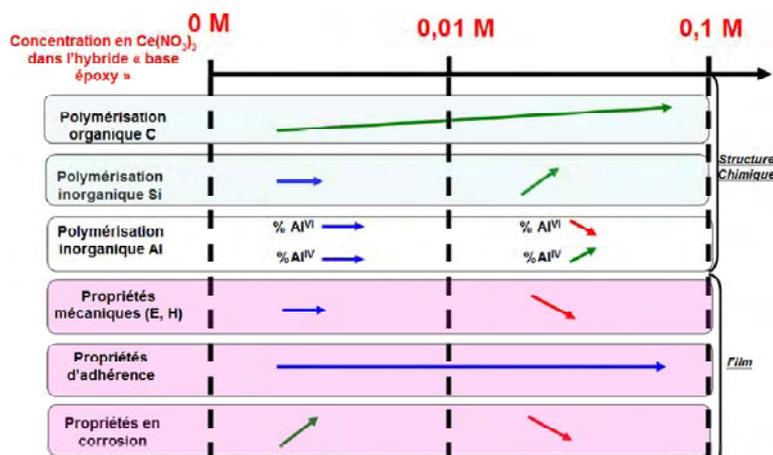


Figure 22 : Influence du $Ce(NO_3)_3$ sur les propriétés du revêtement hybride [118]

Il a montré par spectroscopie RMN du solide que l'ajout de $Ce(NO_3)_3$ pouvait modifier l'avancement des réactions de polymérisation organique et de condensation inorganique. Il a ensuite corrélé cette modification aux variations des propriétés mécaniques (E et H) et au comportement en corrosion. Il met ainsi en évidence des propriétés anticorrosion optimales pour une concentration en $Ce(NO_3)_3$ de 0,01 M [118].

Des travaux ont montré qu'il était possible d'incorporer des particules dans des sols hybrides [79,119,120]. D. Maury [79] dans ses travaux de thèse a utilisé un sol hybride (GPTMS-ASB) chargé en particules de talc naturel ou synthétique. L'introduction de particules talc dans le sol a pour effet de modifier considérablement la rhéologie du système et en particulier la viscosité. Il en résulte une augmentation de l'épaisseur des revêtements pour des vitesses de retrait identiques. L'auteur fait remarquer, que l'agrégation des particules dans le temps a pour inconvénient la présence de défauts au sein et à la surface du revêtement. Il constate toutefois une amélioration de la résistance à l'usure lors des tests tribologiques à grand débattement ou de fretting.

Les travaux recensés dans la littérature concernant des revêtements sol-gel chargés en graphite portent principalement sur des applications électrochimiques, en tant que revêtements d'électrodes [121-124]. Néanmoins, nous pouvons citer les travaux de Wang [125] sur un revêtement chargé en graphite pour des applications tribologiques. J.L. Almaral-Sanchez et al. [126] ont également élaboré un revêtement sol-gel chargé en particules de graphite pour des applications optiques. La formulation du sol consiste en un mélange d'une suspension colloïdale de silice avec un liant inorganique, dans lequel est ajouté du graphite sous forme de pâte à différentes concentrations (0, 0,8, 2,4 et 3,6 % mass.). Les revêtements sont déposés sur des substrats en lame de verre ou en cuivre puis traités thermiquement à 100°C pendant 4h. Les auteurs ont ensuite caractérisé l'influence de l'addition du graphite par diffraction de rayons X sur poudres et par spectroscopie RAMAN des revêtements. Par microscopie AFM, ils ont également montré une variation de la rugosité liée à l'incorporation du graphite.

- Les revêtements inorganiques.

Nous rappelons que l'objectif de nos travaux est l'élaboration de revêtements en vue d'applications en températures qui peuvent atteindre 500°C. Les revêtements oxydes par voie sol-gel sont les plus étudiés pour répondre à des sollicitations en température et la plupart des travaux ont pour but d'en étudier les effets pour la protection contre l'oxydation et contre la corrosion [127-132]. Des travaux portent également sur l'effet barrière thermique apporté par des dépôts à base d'oxyde de zirconium [133-137]. Cependant, les revêtements oxydes base silice-alumine ou silice présentent également des potentialités dans la protection d'aciers contre l'oxydation en température [138-140]. On peut citer les travaux de J.G. Checmanowski [140] qui élabore un revêtement silice-alumine. Les précurseurs utilisés sont le TEOS et l'ASB (ratio molaire Si : Al = 1 : 1 et 1 : 3). Les revêtements ainsi élaborés sont déposés sur un alliage ferritique FeCrAl. Les analyses par diffraction de rayons X ont montré qu'après un palier à 500°C le revêtement est amorphe et que la cristallisation intervient après un traitement thermique à 1200°C pendant 30 h. Les caractérisations en oxydation cyclique pendant 700 h et 10000 cycles thermiques de la température ambiante à 1200°C, ont mis en évidence un effet protecteur à l'oxydation de ces revêtements.

I.E. Propriétés mécaniques et tribologiques de revêtements hybrides, inorganiques et composites

Nous rappelons que la dureté (H) d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration et son module de Young (E) ou module élastique, son comportement élastique. Dans les paragraphes suivants traitant des revêtements hybrides et inorganiques, nous avons ciblé notre synthèse bibliographique sur les revêtements par voie sol-gel de formulation proche de celle mise en œuvre dans notre étude.

- Revêtements hybrides

Les revêtements hybrides par voie sol-gel sont généralement utilisés pour des applications anticorrosion. Cependant, la littérature permet de trouver quelques travaux dans lesquels il a été mené une étude des propriétés mécaniques. On peut citer notamment les travaux de Liu et Berg [108] sur un revêtement hybride élaboré à partir d'une formulation GPTMS-ASB, dans lesquels ils montrent que les conditions de mise en œuvre du sol peuvent jouer sur les propriétés mécaniques finales du revêtement hybride. En particulier, suivant le temps de maturation du sol avant dépôt, ils constatent que le module de Young des revêtements peut varier de 2 à 3,5 GPa. Plus récemment, les travaux menés par J. Esteban [109] et J-B. Cambon [118] ont montré pour le même type de revêtement déposé respectivement sur un alliage d'aluminium et sur un acier martensitique, des valeurs de dureté et de module de Young respectivement de l'ordre de 400 MPa et de 2,6 GPa. Nous pouvons également citer les travaux de C. Belon et *al.* [141] sur la caractérisation tribologique d'un revêtement hybride élaboré à partir d'un mélange de précurseurs Epalloy 5000/GPTMS (ratio massique 50/50). Les tests sont conduits à l'aide d'un tribomètre en mode rotatif avec une charge normale de 6 N. Ce revêtement hybride d'épaisseur 15 µm, présente un coefficient de frottement d'environ 0,57 avec une bille en acier inoxydable pendant 1200 secondes de test.

Dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques et le comportement tribologique de revêtements hybrides, plusieurs auteurs ont travaillé sur l'élaboration de sol hybride chargé en particules lubrifiantes ou inorganiques.

Les travaux de Wang *et al.* [125] portent sur l'élaboration de revêtement chargé en graphite. Le sol est élaboré à partir d'une suspension colloïdale de silice chargée en graphite. Le sol est ensuite déposé sur un substrat en acier AISI 1045 (l'anneau) et testé à l'aide d'un tribomètre ring-on-block avec une contreface en acier AISI 1045 (block de 31x6,5x6,5mm et charge normale = 82 N). Le coefficient de frottement obtenu est de 0,3. Cependant, dans la majorité des travaux traitant de sols hybrides chargés en particules, ces dernières sont de nature inorganique. Par exemple, Ballare *et al.* [142] ont utilisé un sol hybride dont les précurseurs sont le TEOS et le TEMS (TriEthoxyMethylSilane), chargé en particules de silice. L'incorporation de ces particules entraîne une augmentation du module de Young qui passe de 6 GPa sans particules à 16 GPa lorsque 30%mol. de silice est introduit dans le revêtement. On peut citer également les travaux de Malzbender *et al.* [143] qui ont utilisé un sol de MTMS (MethylTriMethoxySilane) chargé en particules d'alumine et de silice. Ils ont montré que l'apport de particules dures en tant que renfort permettait d'augmenter les caractéristiques mécaniques (module de Young et dureté) des revêtements. D'un point de vue propriétés tribologiques, Celichowski *et al.* [144,145] ont caractérisé un revêtement obtenu à partir d'un sol dont les précurseurs sont le TEOS et le TEMS. Ils ont montré qu'en modifiant les ratios molaires des précurseurs le coefficient de frottement des revêtements mesuré par AFM pouvait varier de 0,55 à 1,25.

- Revêtements inorganiques

Dans la littérature, la plupart des revêtements inorganiques issus de la voie sol-gel sont de type alumine ou silice [146-148]. Par exemple dans les travaux de Piwonski *et al.* [147], un revêtement d'alumine est élaboré à partir d'ASB, comme précurseur d'aluminium. Les différents revêtements sont déposés sur des pastilles de silicium et traités à 100 ou 500°C. Dans ces travaux, il est étudié l'influence de l'ajout de particules d'alumine et/ou de zircon sur le comportement tribologique des revêtements. Les tests tribologiques ont été menés à l'aide d'un microtribomètre, équipé d'une bille de zircon ytrié (ZrO_2/Y_2O_3) de diamètre 5 mm, sous une charge normale de 100 mN en mode alternatif. Le revêtement d'alumine sans particules traité à 500°C présente un coefficient de frottement d'environ 0,7. Dans les travaux de Marsal *et al.* [146], un revêtement de silice est élaboré à partir de TEOS et déposé sur un acier inoxydable 304L suivi d'un traitement thermique à 500°C. A l'aide d'un tribomètre pion-disque (bille 316L, $\varnothing = 10$ mm) en mode rotatif, l'auteur obtient un coefficient de frottement d'environ 0,8 sous une charge normale de 2 N et à une vitesse de glissement de 10 cm/s. W. Que *et al.* [149] obtiennent des valeurs de dureté et de module élastique respectivement de l'ordre de 1600 MPa et 29 GPa, pour des revêtements obtenus à partir de TEMS et TPOT (TetraPropylOrthoTitanate) (ratio molaire 0,8/0,2) et après un traitement thermique visant à décomposer la phase organique à 500°C.

I.F. Vers mes travaux de thèse

Le consortium INNOLUB a défini un cahier des charges qui est le développement de revêtements innovants pour des applications de lubrification jusqu'à des températures de 500°C et précisé que le procédé doit être en accord avec les nouvelles réglementations environnementales. Les propriétés tribologiques des revêtements issus de la voie sol-gel sont à ce jour relativement peu connues et constituent donc une voie de recherche innovante.

Si différents auteurs, cités dans l'étude bibliographique, ont montré qu'il est possible par voie sol-gel de déposer sur un acier inoxydable un revêtement hybride, couvrant, homogène et adhérent, aucun d'entre eux ne fait état de propriétés lubrifiantes. Dans des travaux initiés au CIRIMAT, D. Maury [79] a montré que l'incorporation de particules de talc, connues pour leurs propriétés lubrifiantes, semblent plutôt apporter un renfort et limiter l'usure. Nous avons vu également que certains auteurs ont montré que l'incorporation de carbone graphite [125] dans un revêtement hybride issu de la voie sol-gel permet d'abaisser le coefficient de frottement de celui-ci.

Dans ces travaux, notre objectif sera d'élaborer, à partir d'un sol hybride GPTMS-ASB, un revêtement composite lubrifiant par la synthèse in situ de carbone amorphe dans une matrice oxyde. Pour cela, nous étudierons l'influence des conditions de décomposition thermique du xérogel hybride permettant d'aboutir à un matériau composite à matrice oxyde contenant du carbone amorphe. Un travail sur la compréhension des mécanismes de formation du carbone amorphe, sera mené sur poudre. Certaines conditions seront ensuite transférées au traitement des revêtements déposés par dip-coating sur un acier inoxydable 15-5PH. Nous étudierons quelle est l'influence du traitement de décomposition sur les caractéristiques physico-chimiques et structurales des revêtements. Dans un deuxième temps, notre démarche consistera à optimiser les paramètres de traitement thermique (température, atmosphère, durée) des revêtements en vue d'obtenir un revêtement à matrice oxyde chargé de carbone amorphe.

Le cahier des charges prévoyant une utilisation de ces revêtements à des températures allant jusqu'à 500°C, nous avons envisagé l'introduction de particules réfractaire jusqu'à cette température. Le talc connu pour ses propriétés lubrifiantes et de renfort mécanique, est réfractaire jusqu'à 770°C [78] et permet, comme certains auteurs l'ont montré [85,86] d'accroître la stabilité thermique de matrices polymères. Nous avons donc choisi d'introduire dans le revêtement des particules de talc et plus précisément des particules synthétiques de taille submicronique obtenues par synthèse hydrothermale. Ces particules, dont le facteur de forme (surface latérale/surface basale) est plus favorable à un caractère hydrophile que le talc naturel, seront plus adaptées à une mise en œuvre en milieu hydro-alcoolique, tel que le sol retenu pour cette étude.

Nous étudierons ensuite, les effets de l'incorporation du talc sur les étapes de transformations structurales du xérogel hybride en oxyde chargé en carbone amorphe et talc. L'étude rhéologique du sol chargé, nous permettra de définir les conditions de mise en œuvre en vue de l'élaboration des revêtements composites. Des traitements thermiques spécifiques seront effectués sur les dépôts chargés de talc et nous analyserons les effets de la dispersion de talc sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements.

Les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements seront caractérisés après chaque étape de l'élaboration conduisant du revêtement hybride au revêtement oxyde chargé en carbone amorphe, avec et sans talc. Il s'agira ensuite d'établir des corrélations entre les transformations structurales et physico-chimiques des revêtements et leurs propriétés mécaniques et tribologiques. Enfin, pour compléter cette étude nous évaluerons l'influence des transformations thermiques conduisant du revêtement hybride au revêtement d'oxyde chargé en carbone amorphe, sur le comportement anticorrosion de l'acier inoxydable 15-5PH revêtu.

Références bibliographiques

- [1] Y. Fu, A.W. Batchelor, N.L. Loh, K.W. Tan, *Wear* 219 (1998) 169-176
- [2] Y. Xia, S. Wang, F. Zhou, H. Wang, Y. Lin, T. Xu, *Tribology International* 39 (2006) 635-640
- [3] R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, *Wear* 267 (2009) 1208-1213
- [4] Ch.I. Sarafoglou, D.I. Pantelis, S. Beauvais, M. Jeandin, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 155-161
- [5] J.H. Ouyang, S. Sasaki, *Tribology International* 35 (2002) 255-264
- [6] H. Chen, Y. Zhang, C. Ding, *Wear* 253 (2002) 885-893
- [7] N.L. Parthasarathi, Muthukannan Duraiselvam, *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 824-831
- [8] B. Tian, W. Yue, Z. Fu, Y. Gu, C. Wang, J. Liu, *Vacuum* 99 (2014) 68-75
- [9] K.P. Purushotham et al., *Wear* 254 (2003) 589-596
- [10] M.L. McConnell, D.P. Dowling, N. Donnelly, K. Donnelly, R.V. Flood, *Surf Coat. Technol.* 116-119 (1999) 1133-11-37
- [11] S. Guruvenket et al., *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3358-3365
- [12] T. Takeno et al., *Diamond and Related Materials* 18 (2009) 1023-1027
- [13] M. Fujii, M. Ananth Kumar, A. Yoshida, *Tribology International* 44 (2011) 1289-1295
- [14] L. Wang, J.F. Sue, X. Nie, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1599-1605
- [15] N. Ueda et al., *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5487-5492
- [16] N. Yamauchi et al., *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 465-469
- [17] P. Jian, L. Jian, H. Bing, G. Xie, *J. Power Sources* 158 (2006) 354-360
- [18] Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J.W. Stevenson, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1495-1503
- [19] A.M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Severac, M. Herbst, F.C.T. Resende, A.C.S. Sabioni, *Mater. Sci. Eng. A* 447 (2007) 266-276
- [20] A.N. Hansson, M.A.J. Somers, *Mater. High Temp.* 22 (3-4) (2005) 223-229
- [21] J.H. Sung, J.H. Kong, D.K. Yoo, H.Y. On, D.J. Lee, H.W. Lee, *Mater. Sci. Eng. A* 489 (2008) 38-43
- [22] H. Berns, S. Siebert, *Proceedings of the Ninthe International Congress on Heat Treat and Surface Engineering*, vol. 26/28, NICE, France, 1994, p. 175
- [23] J.H. Sung, D.W. Joo, I.S. Kim, C.Y. Kang, J.H. Sung, *Met. Mater. Int.* 11 (2005) 157
- [24] H. Berns, S. Siebert, *ISIJ Int.* 36 (1996) 927
- [25] O. Barrau, thèse de doctorat (2004), Institut Nationale Polytechnique de Toulouse

- [26] M. Cartier, P. Kapsa, Techniques de l'Ingénieur, (2001) BM5065-BM5069
- [27] H. Hertz, J. Reine und Angew. Math., 92 (1882) 56-171
- [28] M. Godet, Wear, 100 (1984) 437-452
- [29] Y. Berthier, thèse de doctorat (1988), Institut National des Sciences Appliquées, Lyon
- [30] S. Vaillant, thèse de doctorat (2002), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [31] B. Etcheverry, thèse de doctorat (2006), Institut National Polytechnique de Toulouse
- [32] J. Escobar, thèse de doctorat (2013), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [33] G. Zambelli, L. Vincent, Matériaux et contacts : Une approche tribologique (1998), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes
- [34] J.M. Georges, Frottement, usure et lubrification, (2000) Ed. Eyrolles CNRS
- [35] J. Frêne, H. Zaïdi, Introduction à la tribologie, Tri 100
- [36] S. Wilson, H.-M. Hawthorne, Q. Yang, T. Troczynski, Wear 251 (2001) 1042-1050
- [37] Y. Chen, W. Liu, Materials Letters 55 (2002) 407-413
- [38] W. Liu, Y. Chen, G. Kou, T. Xu, Wear 254 (2003) 994-1000
- [39] K.H. ZumGarh, Microstructure and Wear of materials, Tribology series 10, Elsevier (1987)
- [40] P. Gilormini, Y. Bréchet, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 7 (1999) 805-816
- [41] A.R. Boccaccini, D. Eifler, G. Ondracek, Mat. Sci. Eng. A 207 (1996) 228-233
- [42] R. Gupta et al., Procedia Technology 1 (2012) 303-307
- [43] S. Kurugöl, L. Tanaçan, H. Ersoy, Construction and Building Materials 22 (2008) 1019-1028
- [44] Chemistry 4th edition, Steven S. Zumdahl (1997)
- [45] Inorganic Chemistry, Third Edition, D.F. Shriver, P.W. Atkins (1999)
- [46] V-M. Tiainen, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 153-160
- [47] A. Grill, Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 166-170
- [48] W. Jacob, W. Möller, Appl. Phys. Lett., 63 (13) (1993) 1171
- [49] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", Mater. Sci. Eng. R 37 (4-6) (2002) 129-281
- [50] D.R. McKenzie, Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 1611-1664
- [51] A. Grill, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 428-434
- [52] K.B.K. Teo, A.C. Ferrari, G. Fanchini, S.E. Rodil, J. Yuan, J.T.H. Tsai, E. Laurenti, A. Tagliaferro, J. Robertson, W.I. Milne, Diamond Relat. Mater. 11 (2002) 1086-1090
- [53] E. Martinez, J.L. Andujar, M.C. Polo, J. Esteve, J. Robertson, W.I. Milne, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 145-152

- [54] D. Sheeja, B.K. Tay, X. Shi, S.P. Lau, C. Daniel, S.M. Krishnan, L.N. Nung, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1043-1048
- [55] J. Robertson, *Thin Solid Film* 383 (2001) 81-88
- [56] A.P. Mousinho, R.D. Mansano, M. Massi, J.M. Jaramillo, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 1041-1044
- [57] J. Andersson, R.A. Erck, A. Erdemir, *Wear* 254 (2003) 1070-1075
- [58] Y.T. Kim, S.M. Cho, W.S. Choi, B. Hong, D.H. Yoon, *Surf. Coat. Technol.* 169-170 (2003) 291-294
- [59] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu, R.W. Collins, *J. Appl. Phys.* 71 (11) (1992) 5675-5684
- [60] A.A. Voevodin, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) 199-213
- [61] A.A. Voevodin, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 92 (1997) 42-49
- [62] G.T. Visscher, D.C. Nesting, J.V. Badding, P.A. Bianconi, *Science* 260 (1993) 1496
- [63] Z. Sun, Y. Sun, Q. Yang, X. Wang, Z. Zheng, *Surf. Coat. Technol.* 79 (1996) 108-112
- [64] S. Wan, Y. Yu, J. Zhang, L. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4873-4878
- [65] K.H. Lee, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, *Thin Solid Films*, 435 (2003) 150-153
- [66] P. Gupta, V. Singh, E.I. Meletis, *Tribol. Int.*, 37 (2004) 1019-1029
- [67] P.W. Shum, Z.F. Zhou, K.Y. Li, C.Y. Chan, *Thin Solid Films*, 458 (2004) 203-211
- [68] C.Y. Hsu, L.Y. Chen, F.C.N Hong, *Diam. Relat. Mater.*, 7 (1998) 884-891
- [69] A. Vanhulsel, F. Velasco, R. Jacobs, L. Eersels, D. Havermans, E.W. Roberts, I. Sherrington, M.J. Anderson, L. Gaillard, *Tribol. Int.*, 40 (2007) 1186-1194
- [70] M. Sedlacek, B. Podgornik, J. Vizintin, *Mater. Charact.* 59 (2008) 151-61
- [71] J. Fontaine, C. Donnet, A. Erdemir, *Fundamentals of the tribology of DLC Coatings*, in : *Tribology of Diamond-like Carbon Films : Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 139-154.
- [72] L. Ilberg, H. Manis-Levy, A. Raveh, Y. Lifshitz, M. Varenberg, *Diam. Relat. Mater.*, 38 (2013) 79-86
- [73] D. Berman, A. Erdemir, A.V. Sumant, *Carbon* 59 (2013) 167-175
- [74] D. Berman, A. Erdemir, A.V. Sumant, *Carbon* 54 (2013) 454-459
- [75] K.E. Bremmell, J. Addai-Mensah, *J. Colloid Interface Sci.*, 283 (2005) 385-391
- [76] M.E. Schrader, S. Yariv, *J. Colloid Interface Sci.*, 136 (1990) 85-94
- [77] P. Bacchin, J.P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit, J. Ferret, *Colloids Surf. A physicochem. Eng. Aspects* 272 (2006) 211-219
- [78] K. Chabrol, thèse de doctorat (2011), Université Paul Sabatier, Toulouse

- [79] D. Maury, thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [80] C. Lèbre, these de doctorat (2007), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [81] F. Martin et al., *The Canadian Mineralogist*, 37 (1999) 997-1006
- [82] S. Petit, A. Decarreau, F. Martin, R. Buchet, *Phys. Chem. Minerals*, 31 (2004) 585-592
- [83] S. Petit, F. Martin, A. Wiewiora, P. De Parseval, A. Decarreau, *American Mineralogist*, 39 (2004) 319-326
- [84] F. Martin, S. Petit, O. Grauby, M.P. Lavie, *Clay Minerals*, 34 (1999) 365-374
- [85] M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, C. Le Roux, J. Crépin-Leblond, M. Greenhill-Hooper, J. Duchet-Rumeau, *Journal of colloid and Interface Science* 403 (2013) 29-42
- [86] K. Wang, N. Bahlouli, F. Addiego, S. Ahzi, Y. Rémond, D. Ruch, R. Muller, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 1275-1286
- [87] P.J. Sanchez-Soto, A. Wiowiera, M.A. Aviles, A. Justo, L.A. Perez-Maqueda, J.L. Perez-Rodriguez, P. Bylina, *Appl. Clay Sci.*, 12 (1997) 297-312
- [88] M.P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, Brevet U.S. n° 3 330 697 (1967)
- [89] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science* (1990)
- [90] J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, P. Davidson, *Acta Mater.* 46 (1998), 743-750
- [91] V. Moutarlier, B. Neveu, M. P. Gigandet, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008), 2052-2058
- [92] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, *Solid State Ionics* 135 (1989), 131
- [93] V. Palanivel, D. Zhu, W.J. Van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003), 384-392
- [94] D. Zhu, W.J. Van Ooij, *Corr. Sci.* 45 (2003), 2177-2197
- [95] C.J. Brinker, A.L. Hurd, *Journal of physique III*, 4, 1994, 1231-1242
- [96] L.D. Landau, B.G. Levich, *Acta Physiochium*, URSS 17 (1942), 42-54
- [97] P. Alvarez, A. Collazo, A. Covelo, X.R. Novoa, C. Perez, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 175-183
- [98] A. Pepe, M. Aparicio, S. Cere, A. Duran, *Materials Letters* 59 (2005) 3937-3940
- [99] D.A. Lopez et al., *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2194-2201
- [100] D. Alvarez, A. Collazo, M. Hernandez, X.R. Novoa, C. Perez, *Progress in Organic Coatings* 68 (2010) 91-99
- [101] V.H.V. Sarmiento et al., *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2689-2701
- [102] S.V. Lamaka et al., *Electrochemica Acta* 53 (2008) 4773-4783
- [103] S. Senani, E. Campazzi, M. Villatte, C. Druez, *Surf. Coat. Technol.* 227 (2013) 32-37
- [104] N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio, A. Duran, *Surf. Coat. Technol* 203 (2009) 1897-1903

- [105] A. Pepe et al., *Materials Letters* 59 (2005) 2219-2222
- [106] N. Pirhady Tavandashti, S. Sanjabi, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 384-391
- [107] E. Certhoux, F. Ansart, V. Turq, J-P. Bonino, J-M. Sobrino, J. Garcia, J. Reby, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 165– 172
- [108] J. Liu, J. C. Berg, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 4430-4435
- [109] J. Esteban, Thèse de doctorat (2011), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [110] V. Meiffren, K. Dumont, P. Lenormand, F. Ansart, S. Manov, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011) 329– 335
- [111] J.B. Cambon, F. Ansart, J.P. Bonino, V. Turq, *Prog. Org. Coat.* 75 (2012) 486– 493
- [112] N.V. Murillo-Gutiérrez, F. Ansart, J-P. Bonino, M-J. Menu, M. Gressier, *Surf. Coat. Technol.* (2013)
- [113] J.B. Cambon, J. Esteban, F. Ansart, J.P. Bonino, V. Turq, S.H. Santagneli, CV. Santilli, S.H. Pulcinelli, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 3170-3176
- [114] O. Jaubert, Thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [115] M. Templin, U. Wiesnev, H.W. Spiess, *Advanced Mat.* 10 (1997) 814-817
- [116] T.H. Lee, E.S. Kang, B.S. Bae, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27 (2003) 23-29
- [117] D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 21 (2001) 177-187
- [118] J.B. Cambon, Thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [119] K. Chabrol, M. Gressier, N. Pébère, M.-J. Menu, F. Martin, J.-P. Bonino, C. Marichal, J. Brendlé, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 9695-9706
- [120] K. Chabrol, J.-P. Bonino, M. Gressier, M.-J. Menu, N. Pébère, *Surface and Coatings Technology*, 206, Issues 11-12 (2012) 2884-2891.
- [121] Y. Guo, A.R. Guadalupe, *Sensors and Actuators B* 46 (1998) 213-219
- [122] D.R. Shankaran, N. Uehara, T. Kato, *Analytica Chimica Acta* 478 (2003) 321-327
- [123] G. Cabello-Carramolino, M.D. Petit-Dominguez, *Microchim Acta* 164 (2009) 405-410
- [124] L.M. Cubillana-Aguilera et al., *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 40 (2006) 55-64
- [125] H.D. Wang, B.S. Xu, J.J. Liu, D.M. Zhuang, *Letters to the Editor, Carbon* 43 (2005) 2013-2032
- [126] J.L. Almaral-Sanchez et al., *Thin Solid Films* 423 (2003) 196-200
- [127] O. De Sanctis, L. Gomez, N. Pellegrini, C. Parodi, A. Marajovsky, A. Duran, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1990) 338
- [128] P. De Lima Neto, M. Atik, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2 (1994) 529

- [129] M. Guglielmi, D. Festa, P. Innocenzi, L. MancinelliDegliEsposti, N. Maliavski, E. Tchekounova, *Cer. Acta*, 7 (1995) 31
- [130] A.R. Di GiampaoloConde, M. Puerta, H. Ruiz, J. Lira Olivares, *J. Non-Cryst. Solids*, 147&148 (1992) 467
- [131] P. Innocenzi, M. Guglielmi, M. Gobbin, P. Colombo, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 10 (1992) 431
- [132] A.G. Williams, L.V. Interrante, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 32 (1984) 151
- [133] L. Pin, F. Ansart, J.P. Bonino, Y. Le Maoult, V. Vidal, P. Lours, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1609-1614
- [134] J. Sniezewski et al., *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1256-1261
- [135] L. Pin, F. Ansart, J.P. Bonino, Y. Le Maoult, V. Vidal, P. Lours, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 269-276
- [136] K. Zhang, C. Ren, Y.D. He, W. Gao, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 4343-4348
- [137] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3889-3893
- [138] H.R. Lu, C.A. Wang, *Ceramics International* 39 (2013) 6041-6050
- [139] L. Nikolic, L. Radonjic, *Thin Solid Films* 295 (1997) 101-103
- [140] J.G. Checmanowski, B. Szczgiel, *Corrosion Science* 50 (2008) 3581-3589
- [141] C. Belon, M. Schmitt, S. Bistac, C. Croutxé-Barghorn, A. Chemtob, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6618-6625
- [142] J. Ballare, E. Jimenez-Pique, M. Anglada, S.A. Pellice, A. Cavalieri, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 3325-3331
- [143] J. Malzbender, J.M.J. Den Toonder, A.R. Balkenende, G. De With, *Mat. Sci. Eng. R*, 36 (2002) 47-103
- [144] G. Celichowski, I. Piwonski, M. Cichomski, K. Koralewski, S. Plaza, W. Olejniczak, et al., *Tribol. Lett.* 14 (2003) 181-185
- [145] J.P. Grobelny, G. Celichowski, M. Cichomski, A.J. Kulik, I. Piwonski, S. Plaza, *Tribol. Lett.* 16 (2004) 181-185
- [146] A. Marsal, F. Ansart, V. Turq, J.P. Bonino, J.M. Sobrino, Y.M. Chen, J. Garcia, *Surf. Coat. Technol.*, In press corrected proof
- [147] I. Piwonski, K. Soliwoda, *Ceramics International* 36 (2010) 47-54
- [148] W. Zhang, W. Liu, C. Wang, *Wear* 253 (2002) 377-384
- [149] W. Que, X. Hu, *Optical Materials* 22 (2003) 31-37

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.A. Techniques d'élaboration

II.A.1. Préparation de surface de l'acier inoxydable

Avant d'effectuer les dépôts sur l'acier inoxydable 15-5PH, une préparation de surface est préconisée afin d'optimiser les interactions entre le sol et le substrat et favoriser l'adhérence des dépôts sur celui-ci. Le protocole de préparation présente plusieurs étapes décrites ci-dessous :

- Pré-dégraissage à l'acétone
- Immersion de 20 min dans un bain de dégraissage alcalin (pH = 9) thermostaté à 60°C, composé de tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), de tétraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et d'un tensioactif (Kleen SNC).
- Aspersion d'eau déminéralisée pendant 30 secondes
- Immersion 2 minutes dans un bain d'acide chlorhydrique (10% mol.)
- Rinçage à l'eau distillé
- Immersion de 30 secondes dans un bain d'acide sulfurique (1,5% mol)
- Rinçage à l'eau distillée pendant 30 secondes
- Rinçage à l'éthanol 30 secondes, puis séchage à l'air comprimé

II.A.2. Formulation du sol

Le sol « base époxy » utilisé dans cette étude et son protocole de mise en œuvre sont issus des travaux de J. Esteban [1]. Il est réalisé à partir de deux précurseurs alcoxydes ; le 3-GlycidoxyPropylTriMéthoxySilane (GPTMS) et l'Aluminium tri-Sec-Butoxyde (ASB). Le Tableau 1 rassemble les réactifs de la formulation dans leur ordre d'introduction. Après préparation du sol et avant le dépôt du sol, un temps de maturation de 24 h à la température ambiante est respecté.

<i>Nom du produit</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Formule chimique</i>
1-propanol	PropOH	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
Aluminium tri-sec-butoxyde	ASB	$\text{Al}(\text{sec-Bu})_3$
3-glycidoxypropyltriméthoxysilane	GPTMS	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$
Eau déminéralisée	H_2O	H_2O

Tableau 1 : Composition de la formulation du sol

Les paramètres caractéristiques de la formulation sont :

- $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{PropOH}] = 91,30$
- $C = [\text{GPTMS}] = 2,26 \text{ mol/L}$
- $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}] = 10,70$
- $H = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{GPTMS}] + [\text{ASB}]) = 8,50$

Les conditions d'élaboration des sols chargés en talc sont assez proches de celles mises en œuvre pour le sol sans particules. Dans le cas du sol sans particules, l'eau est le dernier réactif ajouté au mélange propanol-ASB-GPTMS. Dans le cas des sols chargés cette étape est remplacée par l'ajout d'une dispersion de talc dans l'eau. Afin de conserver le même taux d'hydrolyse (H), nous tenons compte du taux d'hydratation du talc synthétique pour ajuster la quantité d'eau totale dans le sol. Après préparation du sol, ce dernier est soumis à un traitement ultra sonore (4 h à 250 W), puis placé sous agitation magnétique (20h) avant dépôt.

Pour préparer les poudres en vue d'analyses thermiques et structurales, le xérogel est produit en faisant sécher le sol à l'étuve. Les conditions de séchage et de traitement thermique des poudres sont identiques à celles des revêtements.

II.A.3. Mise en œuvre des revêtements et traitements thermiques

Après les 24h de maturation les sols sont déposés par trempage-retrait sur le substrat préalablement dégraissé et décapé. Pour effectuer le trempage et le retrait, le dispositif utilisé, de marque NIMA, comporte un bras motorisé piloté par ordinateur. La vitesse de déplacement verticale (dans le sens haut et bas) est comprise entre 10 et 530 mm/min. Il est également possible de fixer la durée d'immersion du substrat dans le sol. Le dispositif de dépôt est placé dans une enceinte close afin d'éviter toute pollution du sol ou l'évaporation incontrôlée des solvants. Après dépôt, les échantillons sont maintenus 10 secondes avant d'être placés dans une étuve pour l'étape de séchage à 50°C pendant 24 heures.

Les traitements thermiques sous air sont effectués dans un four à moufle de marque NABERTHERM. Il permet de contrôler la vitesse de montée en température. En revanche, le refroidissement n'est pas contrôlable et se fait donc à l'inertie du four. Le four utilisé pour les traitements thermiques sous azote est de marque NAGAT. Il permet de faire un balayage d'azote pendant le traitement thermique. Après avoir placé les échantillons dans l'enceinte, un balayage d'azote d'une heure est nécessaire avant d'initier le traitement thermique. Comme dans le cas précédent, ce four permet de contrôler la vitesse de montée en température, mais le refroidissement se fait à l'inertie du four. Le débit d'azote que nous avons utilisé est de 80 cm³/min.

Pour l'obtention du revêtement hybride de référence, le traitement thermique appliqué est de 110°C pendant 16 h.

II.A.4. Synthèse de talc

Le protocole de synthèse de particules de talc que nous avons utilisé s'inspire des travaux de C. Lèbre [2] et de D. Maury [3]. Il se décompose en deux étapes : la co-précipitation des sels précurseurs et la synthèse hydrothermale.

Pour aboutir à un composé de type talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, les sels mis en œuvre sont le métasilicate de sodium pentahydraté ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) et le dichlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). La co-précipitation conduit à un produit intermédiaire nommé

« prototalc » et ce n'est qu'après une synthèse hydrothermale à partir du prototalc qu'est obtenu un matériau de type talc.

Le protocole de synthèse détaillé et les caractérisations effectuées sont présentés dans l'Annexe I de ce mémoire. La caractérisation par diffraction de rayons X permet de mettre en évidence une structure cristallographique TOT partiellement hydratée, proche de celle du talc mais avec la présence de stévensite, de structure identique au talc mais présentant des lacunes de magnésium en sites octaédriques. Le matériau obtenu se présente sous forme d'agglomérats de particules submicroniques de taille inférieure à 200 nm et les analyses thermiques confirment sa stabilité structurale jusqu'à 770°C.

II.B. Techniques de caractérisations

II.B.1. Analyses physico-chimiques et structurales

II.B.1.1. Viscosité des sols

La viscosité des sols est mesurée à l'aide d'un viscosimètre LAMY RM100. Le sol est placé entre deux cylindres coaxiaux, dont l'un est fixe (extérieur) et l'autre en rotation (intérieur). Les mesures de viscosités (en mPa.s) sont effectuées en effectuant un balayage de la vitesse de cisaillement (193 à 1289 s⁻¹).

II.B.1.2. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance SETARAM 92-16.18, permettant de coupler les deux analyses.

L'analyse des effluents gazeux associée à l'analyse thermique a été effectuée à l'aide d'une thermobalance DIAMOND TG/TDA couplée à un spectromètre de masse quadripolaire PFEIFFER OMNISTAR. La vitesse de montée en température minimale du dispositif est de 10°C/min jusqu'à 600°C. Le spectromètre de masse détecte les masses atomiques de 1 à 200 m/z. Cette méthode permet de réaliser une analyse en continue des vapeurs dégagées lors de la montée en température. Ainsi, durant la montée en température, le spectromètre de masse effectue une analyse des gaz détectés toutes les 10 secondes.

II.B.1.3. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des poudres de xérogel et des produits traités thermiquement sont obtenus à l'aide d'un appareil de marque Brucker AXS D4 ENDEAVOR automatisé en géométrie Bragg-Brentano muni d'un tube de rayon X au cuivre (CuK_α, λ = 1,541 Å). Les analyses sont effectuées dans un domaine angulaire de 10 à 100° (2θ).

Le diffractogramme du talc synthétisé est réalisé à l'aide d'un appareil INEL CPS 120 équipé d'une anticathode de cobalt (CoK_α, λ = 1,78897 Å), sous une tension de 40 kV et une intensité de 25 mA, avec un filtre de nickel. Les angles de diffraction varient de 0,293 (2θ) à 107,245 (2θ) avec un palier de 0,029 (2θ) entre chaque mesure.

II.B.1.4. Spectroscopie Infra-Rouge et RAMAN

Les spectroscopies IR et Raman donnent des informations sur la structure chimique des échantillons. Elle permet d'identifier des fonctions chimiques par la détection des modes de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Les spectres RAMAN des poudres sont obtenus à l'aide d'un dispositif Labram HR 800 Horiba-Jobin&Yvon, équipé d'un laser HeNe ($\lambda = 632 \text{ nm}$) et d'un microscope. Les spectres ATR-IR des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet Nexus 510P équipé d'un détecteur DTGS. Les analyses sont effectuées sur un cristal de diamant. Les spectres IR des revêtements sont obtenus en incidence rasante.

II.B.1.5. Spectroscopie RMN du solide

La spectroscopie RMN permet d'obtenir des informations sur la composition moléculaire du matériau. La technique MAS (Magic Angle Spinning) permet d'éliminer les contributions anisotropes intervenant dans différentes interactions analysées par RMN (déplacement chimique, couplage dipolaire et quadripolaire) et qui induisent un élargissement de raie. Ces études ont été réalisées avec des temps de relaxation (D1) de 3s, 10s et 60s pour respectivement les noyaux ^{27}Al , ^{13}C et ^{29}Si avec un nombre minimum d'acquisitions, respectivement de 200, 450 et 800.

Les spectres RMN du ^{13}C , du ^{29}Si (référence TMS) et du ^{27}Al (référence $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ont été effectués sur un appareil Bruker Avance II 400 MHz ($\nu = 79,39 \text{ MHz}$ pour le ^{29}Si , $100,48 \text{ MHz}$ pour le ^{13}C et $104,13 \text{ MHz}$ pour le ^{27}Al).

II.B.1.6. Microanalyse élémentaire

L'analyse élémentaire pour quantifier le carbone dans les échantillons a été effectuée à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer 2400 série II. Cette analyseur permet de doser les éléments C, H et N d'un échantillon solide. Le principe de la mesure est basé sur des réactions d'oxydo-réduction. Les échantillons contenant du carbone sont brûlés en présence d'oxygène et transformés en CO_2 . La quantité de gaz est ensuite mesurée par conductivité thermique, ce qui permet d'indiquer la fraction massique de l'élément carbone dans l'échantillon.

II.B.2. Caractérisations morphologiques des revêtements et poudres

II.B.2.1. Analyse topographique

Les mesures de rugosités arithmétiques moyennes (R_a) des substrats ou de profondeurs de traces après les tests tribologiques sont effectuées à l'aide d'un profilomètre optique par interférométrie en lumière blanche « New View 100 » de marque ZYGO.

II.B.2.2. Microscopie optique et analyse d'image

Nous avons utilisé un microscope optique de marque Keyence VHX-1000E pour l'observation des différents revêtements et des faciès d'usures après les tests tribologiques. Nous avons utilisé l'analyse d'image dans le but de quantifier des phénomènes de fissurations observés après les traitements thermiques. Les micrographies optiques sur lesquelles sont effectuées les analyses d'images sont obtenues après une métallisation à l'or des échantillons, afin d'accroître les contrastes. L'analyse des micrographies est effectuée à l'aide du logiciel *ImageJ* qui permet de binariser celles-ci et d'attribuer une couleur qui permet de distinguer par exemple des particules, des grains ou des fissures. A partir de cette image, le logiciel effectue un calcul permettant de déterminer la proportion des aires occupées, dans notre cas, par le matériau constituant le revêtement et les fissures.

II.B.2.3. Microscopie électronique à balayage

L'étude morphologique de la surface des revêtements et en coupe transverse a été effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM 35CF, la tension appliquée aux électrons primaires est de l'ordre de 20 kV. Avant chaque observation, les échantillons sont métallisés à l'argent par pulvérisation cathodique afin de rendre leur surface conductrice et d'évacuer le phénomène de charge néfaste à une bonne caractérisation.

Nous avons également utilisé un microscope électronique à effet de champ (MEB-FEG) de type JEOL-6700F afin de caractériser les échantillons de talc à plus fort grossissement. Ici, le phénomène d'effet de champ résultant d'un champ électrique appliqué à proximité de la zone observée est utilisé pour permettre aux électrons émis de franchir la barrière de potentiel, afin d'améliorer les caractéristiques (densité de courant, grossissement, résolution). Nous obtenons ainsi une sonde plus fine et plus brillante qui présente une résolution spatiale accrue, et donc une qualité d'image et une résolution supérieure.

II.B.2.3. Microscopie électronique en transmission

Les observations en Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été réalisées au service commun de microscopie électronique de l'Université Paul Sabatier (TEMSCAN) avec un appareil JEOL 2010 opérant à 200 kV. Avant l'observation, les particules de talc ou les poudres sont dispersées dans l'éthanol. Une goutte est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone puis séchée à l'air et à la température ambiante.

II.B.3. Caractérisation électrochimique des revêtements

Les caractérisations électrochimiques de l'acier inoxydable 15-5PH et des systèmes revêtus ont été effectuées à l'aide d'un montage classique composé de trois électrodes. L'électrode de référence est au calomel saturé en KCl. La contre-électrode est une plaque en platine de surface 8 cm². L'échantillon testé constitue l'électrode de travail dont la surface de travail est de 3 cm². Les tests sont effectués à la température ambiante dans une solution corrosive de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 M et de sulfate de sodium (Na₂SO₄) à 0,04 M (pH ~ 6).

II.B.3.1. Chrono-potentiométrie

La chrono-potentiométrie consiste à immerger l'électrode de travail dans un électrolyte et à suivre en fonction du temps l'évolution de son potentiel E_{ocp} (Open Circuit Potential) par rapport à l'électrode de référence. L'évolution du potentiel libre de l'électrode de travail est observée jusqu'à sa stabilisation.

II.B.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI) a été utilisée dans le but d'analyser les effets de la fissuration des revêtements après traitement thermique, sur le comportement anticorrosion des revêtements. Pour cela, nous utilisons un spectromètre Parstat 2270 (Princeton Applied Research). Quand l'échantillon est immergé dans la solution corrosive et qu'un état stationnaire est atteint, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel libre est imposé au système. Le potentiel s'écrit alors $E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$, un courant sinusoïdale résultant $I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$ est alors mesuré (Figure 1). ΔE et ΔI représentent les amplitudes des signaux, E_0 et I_0 les composantes stationnaires, ω la pulsation du signal et enfin φ l'angle de déphasage. L'impédance $Z(\omega)$ correspond alors au rapport E/I :

$$Z(\omega) = E_t/I_t = |Z| \exp(j \varphi)$$

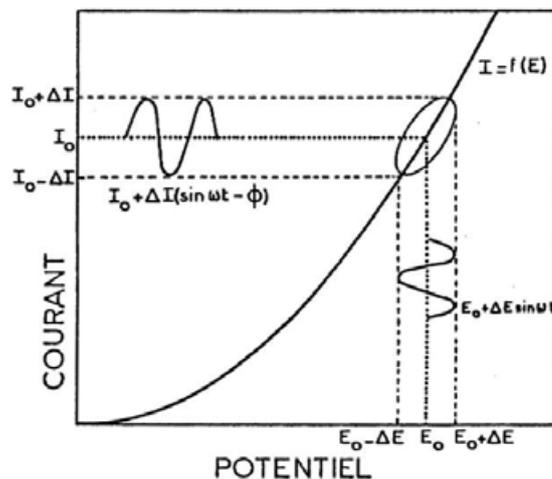


Figure 1 : Représentation de l'effet de variations sinusoïdales autour d'un potentiel sur la réponse en courant.

L'impédance est un nombre complexe (1) qui présente une partie réelle Z_r et une partie imaginaire Z_i caractérisée par son module (2) et sa phase (3).

$$(1) \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega)$$

$$(2) \quad |Z| = (Z_r^2 + Z_i^2)^{1/2}$$

$$(3) \quad \varphi = \tan^{-1} Z_i / Z_r$$

Dans cette étude, toutes les mesures SEI ont été réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale autour du potentiel de corrosion E_{corr} d'une amplitude de 30 mV avec 10 points par décade. Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique : la représentation de Nyquist qui est obtenue en traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle et la représentation de Bode en traçant le module de l'impédance et la phase en fonction de la fréquence. Ces diagrammes complémentaires permettent de déterminer des constantes de temps caractéristiques de différents phénomènes se produisant à l'interface métal/solution.

II.B.4. Caractérisations mécaniques

II.B.4.1. Nano-rayage

Les essais de nano-rayage, ou nano-sclérométrie, sont réalisés à l'aide d'un Nano Scratch Tester de la marque CSM Instruments. Le principe de ces essais consiste à appliquer une force normale croissante sur un indenteur et à lui imposer un déplacement latéral à vitesse constante. Après le test, les différents paramètres enregistrés permettent de visualiser sur un graphique les courbes de force normale, de profondeur de pénétration sous charge et de profondeur de pénétration résiduelle en fonction de la longueur de rayure et de la force tangentielle. Lors de l'exploitation des résultats des tests, nous déterminons trois charges critiques (en mN) auxquelles apparaissent des phénomènes caractéristiques de l'adhérence du revêtement au substrat.

CC_0 : charge de début de déformation plastique du revêtement

CC_1 : charge de début de rupture fragile du revêtement caractérisée par l'apparition de chevrons

CC_2 : charge de début de délamination caractérisée par l'apparition d'écailles

II.B.4.2. Nano-indentation

La technique de nano indentation consiste à enfoncer la pointe d'un indenteur de géométrie bien définie sur la surface de l'échantillon en appliquant une charge croissante perpendiculairement à la surface de l'échantillon, qui correspond à l'étape de charge. Lorsque celle-ci atteint la valeur maximale paramétrée, celle-ci est réduite, c'est la décharge. Elle s'effectue jusqu'à l'obtention d'une relaxation partielle ou totale du matériau, en laissant ou non une empreinte rémanente à la surface. La profondeur de pénétration est ensuite mesurée

directement par un capteur de déplacement et c'est l'évolution de la force normale en fonction de cette profondeur de pénétration qui est analysée.

Pour chaque cycle de charge et décharge, la force appliquée est exprimée en fonction de la position correspondante de l'indenteur (Figure 2). Les courbes résultantes fournissent les données spécifiques et des modèles sont appliqués afin de déterminer des valeurs caractéristiques du matériau, telles que la raideur de contact, l'aire de contact, la dureté et le module élastique. Le modèle utilisé dans ces travaux est celui d'Oliver & Pharr [4] qui décrit la partie supérieure de la curve de décharge. L'indenteur que nous avons utilisé est un indenteur de type Berkovich modifié.

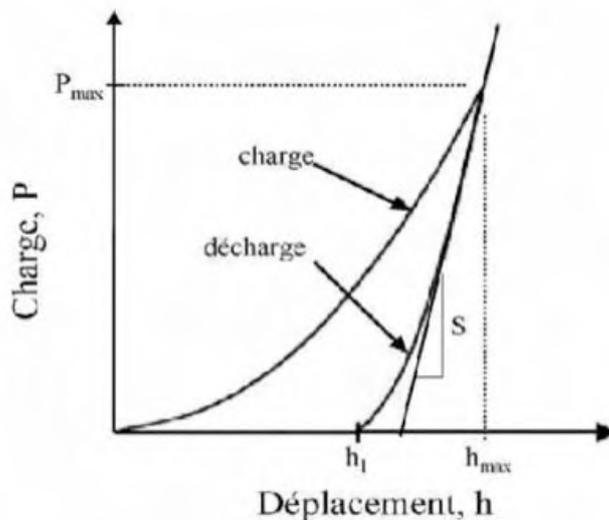


Figure 2 : Courbe d'indentation obtenue après une charge et une décharge

II.B.5. Caractérisations tribologiques

Les essais tribologiques en grand débattement ont été effectués à l'aide d'un tribomètre de marque CSEM, utilisé en mode linéaire (alternatif) avec une contreface sphérique en alumine de 6 mm de diamètre. Les tests sont réalisés sous une charge normale de 1 N équivalente à des pressions de Hertz pouvant varier de 70 à 300 MPa suivant les propriétés mécaniques des revêtements. Les tests sont menés sur une durée de 1000 cycles (demi-amplitude = 3 mm), dans la direction parallèle aux stries du substrat d'acier inoxydable 15-5 PH-laminé mât. La vitesse de déplacement maximale au centre de la trace est de 3,7 cm/s. L'acquisition des données est fixée à une fréquence de 25,1 Hz, ce qui conduit à une quinzaine de mesures au cours d'un cycle. Avant chaque essai, la surface des échantillons est nettoyée à l'aide d'un chiffon microfibre imbibé d'alcool et séché à l'air. Les conditions de température et d'hygrométrie ambiante sont relevées pour chaque essai. Au minimum, trois essais sont effectués sur chaque échantillon afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les faciès d'usure des billes et des plans après tests sont observés par microscopie optique ou par interférométrie en lumière blanche.

Références bibliographiques

- [1] J. Esteban, Thèse de doctorat (2011), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [2] C. Lèbre, thèse de doctorat (2007), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [3] D. Maury, Thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [4] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res., 7 (1992) 1564-1582

Chapitre III

Elaboration et caractérisations physico-chimiques des matériaux et revêtements mis en œuvre

III.A. Caractérisations microstructurales et topographiques du substrat d'acier inoxydable 15-5PH

L'étape préliminaire à l'étude des revêtements porte sur la caractérisation microstructurale et topographique du substrat. Lors de ces travaux, nous avons utilisé deux aciers inoxydables 15-5PH laminés qui se différencient par leurs rugosités. Nous nommerons le substrat de $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ « laminé miroir » et celui de $R_a = 0,5 \mu\text{m}$ « laminé mat ».

Les Figures 1 et 2 présentent les micrographies électroniques (MEB) de la surface de l'acier inoxydable 15-5PH respectivement « laminé miroir » et « laminé mat » après leur préparation de surface consistant en un dégraissage suivi d'un décapage acide comme présentée dans la sous section II.A.1.

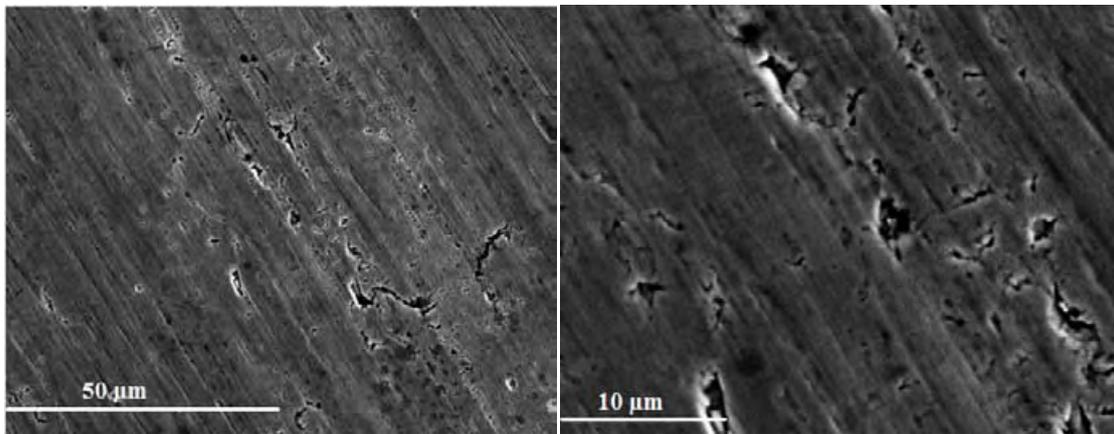


Figure 1 : Micrographies MEB de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » après préparation de surface

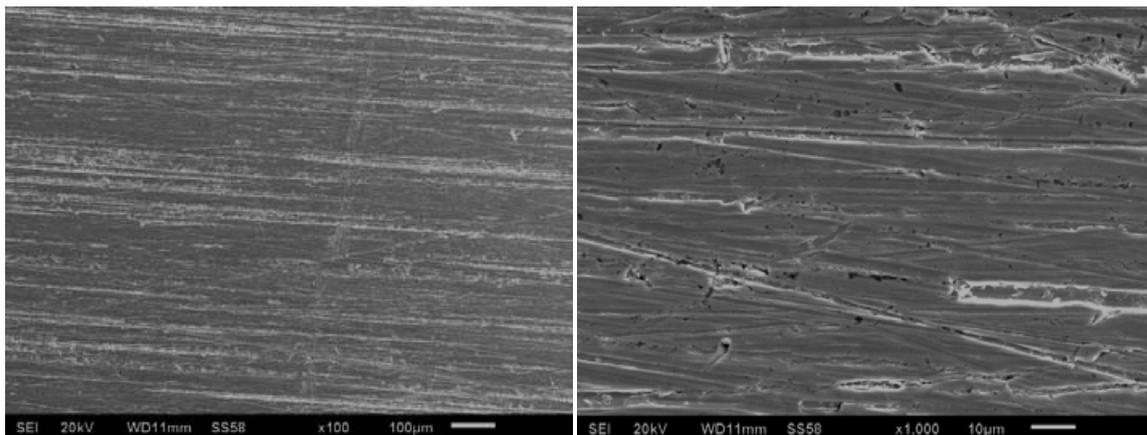


Figure 2 : Micrographies MEB de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » après préparation de surface

Pour les deux substrats, nous observons qu'après préparation de surface des stries de laminage et des défauts de surface de plusieurs microns, provenant des étapes précédentes de laminage, sont toujours apparents. Nous observons cependant la présence de stries plus marquées dans le cas du substrat « laminé mat ».

Une étude topographique de ces substrats après préparation de surface a également été réalisée à l'aide d'un rugosimètre interférométrique en lumière blanche. Les données numériques obtenues pour les deux types de substrat permettent de reconstituer les images 3D de la surface (Figure 3) et de calculer des critères de rugosités représentatifs (Tableau 1). Ce tableau rassemble les valeurs de la rugosité arithmétique moyenne (R_a), et le facteur d'asymétrie de surface (R_{sk}), qui permet d'apprécier suivant le signe de la valeur obtenue si la surface est majoritairement constituée de pics (+) ou de creux(-).

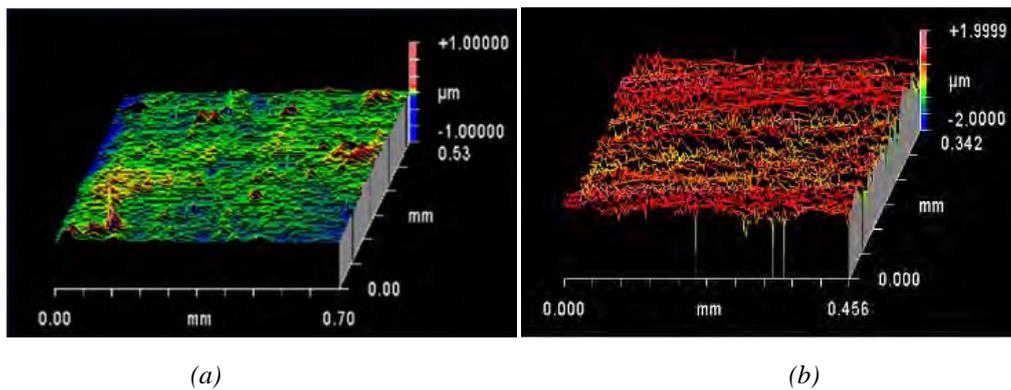


Figure 3 : Image 3D de la surface de l'acier inoxydable 15-5PH (a) « laminé miroir » et (b) « laminé mat » après préparation de surface. Images obtenues à l'aide d'un microscope interférométrique 3D en lumière blanche

Substrat 15-5PH	R_a moyen (μm)	R_{sk} moyen
« laminé miroir »	0,03	-1,1
« laminé mat »	0,5	-1,1

Tableau 1 : Critères de rugosités de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » et « laminé mat » après préparation de surface

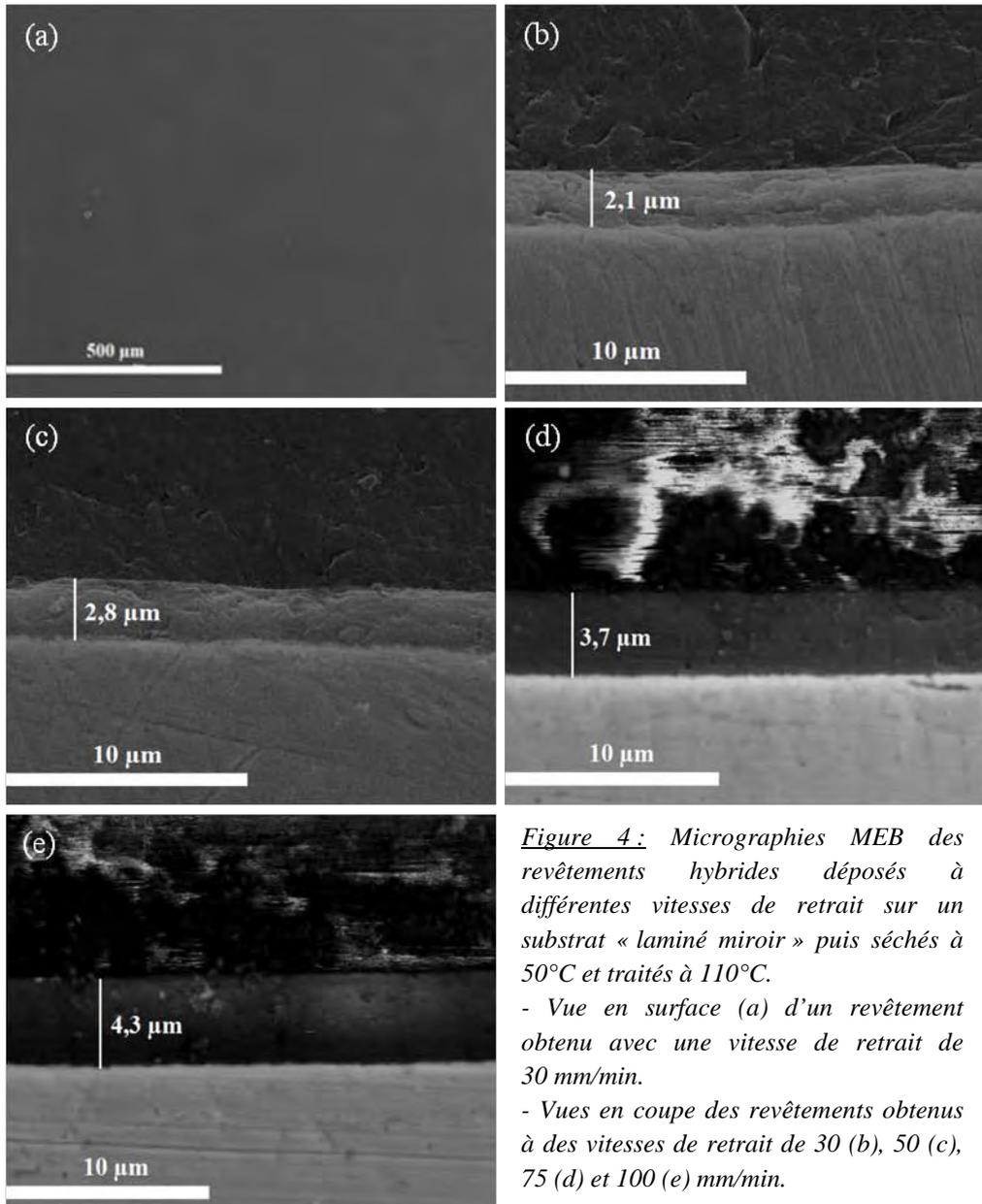
Nous voyons que les deux substrats ont des valeurs de R_{sk} négatives identiques caractéristiques d'une surface portante majoritairement constituée de plans. Par contre la différence d'état de surface des deux substrats se différencie bien par la valeur de R_a à l'origine des appellations « laminé miroir » et « laminé mat ».

III.B. Elaboration et caractérisation d'un revêtement hybride « base époxy » sur acier inoxydable 15-5PH

La formulation du sol dit « base époxy », issue d'études précédentes [1-3], et le protocole de mise en œuvre utilisé au cours de cette étude, ont été présentés précédemment dans les sous sections II.A.2. Nous rappelons brièvement ici que les précurseurs alcoxydes utilisés sont le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et le tri-*sec*-butoxyde d'aluminium (ASB) dans un milieu majoritairement aqueux. Après préparation du sol, celui-ci est laissé au repos 24h puis déposé par trempage-retrait sur le substrat. Le substrat retenu pour cette première étude est l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) préalablement dégraissé et décapé suivant le protocole détaillé dans la sous section II.A.1. Comme J. Esteban [1], dans ses travaux de thèse, nous appliquons un post-traitement thermique qui se décompose de la manière suivante : un séchage de 50°C pendant 24h suivi d'une montée en température à 50°C/h jusqu'à 110°C ; température de consigne d'un palier de 16h. Le retour à l'ambiante se fait à l'inertie de l'étuve.

III.B.1. Influence de la vitesse de retrait sur les caractéristiques du revêtement hybride « base époxy »

Après 24 h de maturation la viscosité du sol est de 11,5 mPa.s et les dépôts sont effectués à des vitesses de retrait de 30, 50, 75 et 100 mm/min. Ils sont ensuite observés en surface par microscopie électronique à balayage (MEB) pour en contrôler l'homogénéité et en coupe afin d'en évaluer l'épaisseur. Sur la Figure 4 sont présentés, une micrographie MEB caractéristique de la surface d'un dépôt hybride et les sections transverses des dépôts obtenus à différentes vitesses de retrait. La surface du revêtement obtenu avec une vitesse de retrait de 30 mm/min, présenté ici (a) à titre d'exemple, met bien en évidence le caractère couvrant du sol déposé et l'absence de défaut et de fissure dans les dépôts après séchage et traitement thermique.



A partir des micrographies précédentes nous avons tracé sur la Figure 5 l'évolution de l'épaisseur des revêtements après traitement thermique à 110°C en fonction de la vitesse de retrait. Sur cette même figure est tracée l'évolution théorique de l'épaisseur donnée par la loi de Landau et Levich [4] pour une viscosité de sol de 11,5 mPa.s. Nous pouvons constater une bonne corrélation entre le tracé expérimental et théorique. En effet, l'épaisseur réelle des dépôts évolue d'un facteur puissance 2/3 comme le prévoit la théorie de Landau et Levich. Pour la suite de l'étude, l'épaisseur des revêtements pourra donc être contrôlée par la vitesse de retrait.

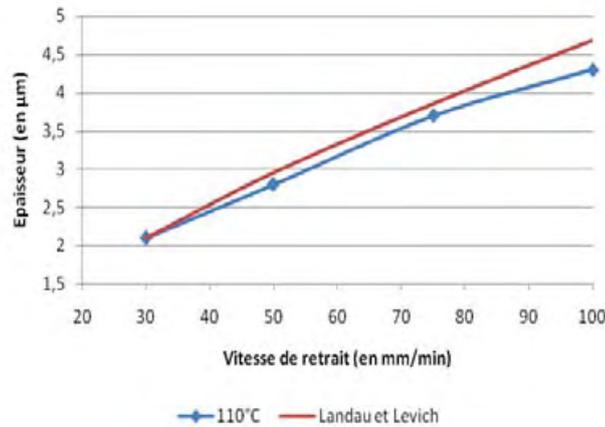


Figure 5. : Evolution de l'épaisseur des revêtements traités à 110°C en fonction de la vitesse de retrait et tracé de l'évolution théorique de l'épaisseur donnée par la loi de Landau et Levich [4]

Nous avons également caractérisé les revêtements hybrides par spectroscopie Infra-Rouge (IR) en incidence rasante. A titre d'exemple nous montrons sur la Figure 6 un spectre IR caractéristique d'un dépôt obtenu à une vitesse de retrait de 75 mm/min (épaisseur = 3,7 µm).

Le large pic à 3400 cm^{-1} est caractéristique de la liaison O-H de l'eau chimisorbée ou de groupes hydroxyliques à la surface du xérogel [5-10], alors que le pic à 1635 cm^{-1} est lui attribuable à la vibration H-O-H de l'eau ré-adsorbée par l'échantillon après le traitement thermique [9]. En ce qui concerne le réseau organique, nous retrouvons plusieurs pics caractéristiques. Les deux pics à 2940 et 2880 cm^{-1} sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des CH_2 des chaînes polymères [5,8,11] et le pic à 1090 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation C-O-C. Nous pouvons également observer les pics caractéristiques du réseau inorganique. Les pics à 1050 et 784 cm^{-1} sont attribués dans la littérature respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique Si-O-Si [5,6,8,10,12,13] alors que le pic situé à 950 cm^{-1} correspond à la liaison Si-OH [8,10]. Enfin, nous retrouvons plusieurs signaux qui montrent que les réseaux organique et inorganique décrits précédemment sont chimiquement liés l'un à l'autre. Les pics à 1250 et 700 cm^{-1} sont attribués respectivement à l'élongation Si-CH₂ et O-Si-C [9,10,14,15].

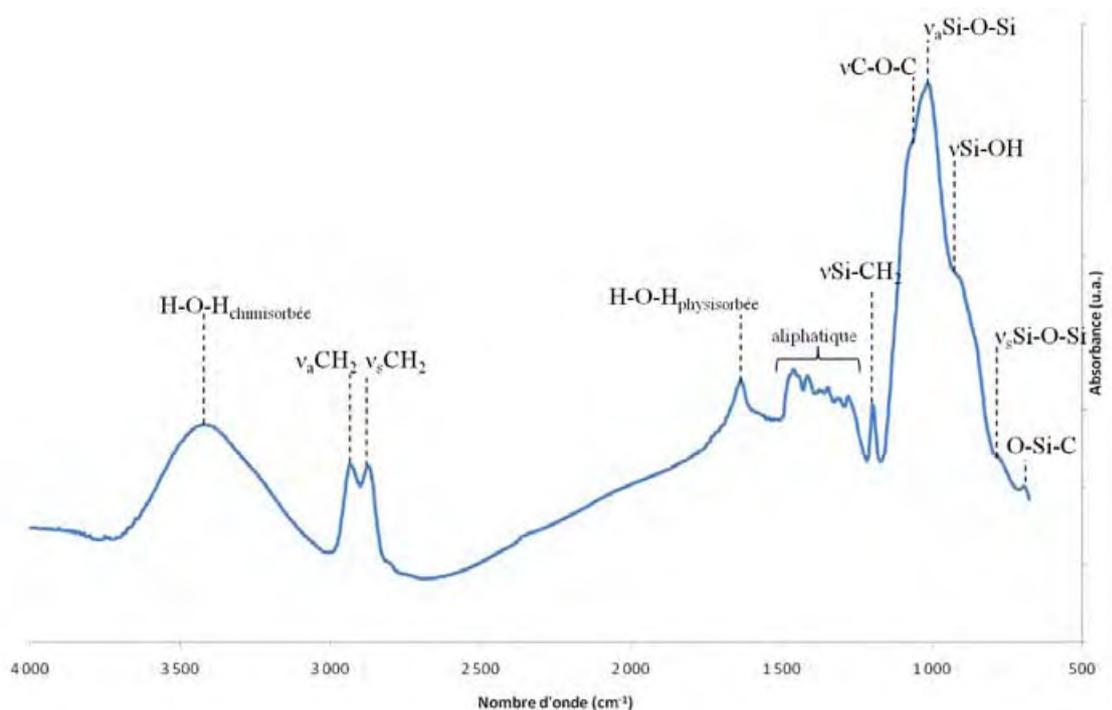


Figure 6 : Spectre IR en incidence rasante entre 4000 et 650 cm^{-1} du revêtement déposé à 75 mm/min, séché à 50°C (24h) et traité à 110°C (16h)

Par spectroscopie IR, nous avons donc une première caractérisation du matériau hybride constituant le dépôt et pour compléter celle-ci, nous avons effectué des caractérisations complémentaires sur poudres (DRX, RMN du solide du ^{29}Si , ^{27}Al et ^{13}C , Raman) à partir du gel séché puis traité thermiquement à 110°C suivant le protocole appliqué aux revêtements.

III.B.2. Caractérisations structurales de poudres issues d'un gel séché et traité thermiquement à 110°C

Les poudres utilisées pour ces caractérisations sont obtenues à partir du sol après 24 heures de polymérisation dans un bécher, suivi d'un séchage à 50°C pendant 24 heures puis traité à 110°C pendant 16 heures comme les revêtements. Par la suite, nous appellerons cette poudre P₁₁₀.

L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) de l'échantillon P₁₁₀ est présentée sur la Figure 7. Le diffractogramme obtenu ne présente pas de pic de diffraction bien marqué mais un pic de diffusion centré sur $2\theta = 20,4^\circ$, ce qui laisse supposer un ordre à courte distance dans le matériau hybride organique-inorganique obtenu. D'après la bibliographie [16,17] et pour une formulation proche de celle que nous avons utilisée, le réseau organique est constitué majoritairement de polyéthylèneoxyde (PEO). Le diffractogramme du PEO est bien connu [18-20] et présente 2 pics à 19,1 et 23,1°. Nous pouvons donc penser que la partie inorganique de l'hybride est amorphe et que le pic de diffusion observé sera donc directement lié à l'organisation des chaînes polymériques.

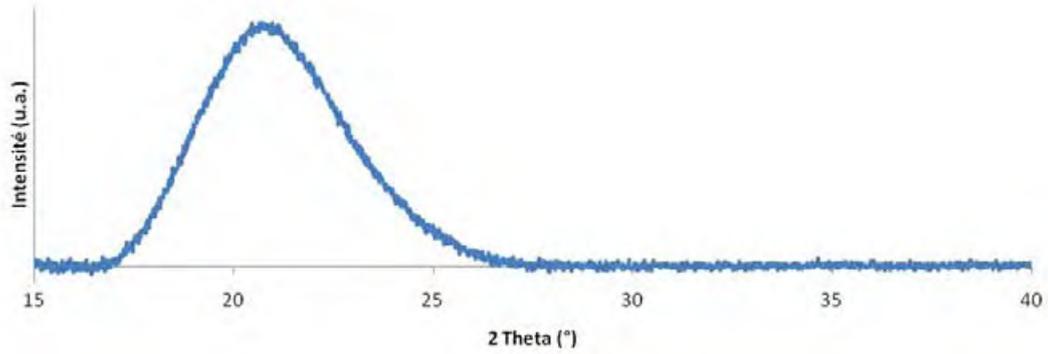


Figure 7 : Diffractogramme de rayons X entre 15 et 40° de l'échantillon P₁₁₀ (θ -2 θ , $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$)

Pour décrire la structure chimique de l'échantillon P₁₁₀, l'analyse par diffraction de rayons X seule n'est pas suffisante. Nous avons donc entrepris de les caractériser par des méthodes spectroscopiques RAMAN et RMN dans le but de mieux appréhender la structuration des réseaux organique et inorganique.

La Figure 8 présente le spectre RAMAN de l'échantillon P₁₁₀ et l'attribution des différentes bandes de vibration [21,22] est indiquée dans le Tableau 2. Le spectre présente de nombreuses bandes de vibration liées notamment au réseau organique. Les bandes de vibrations à 2810, 2890 et 2920 cm⁻¹ sont attribuées aux CH₂ des chaînes polymères. Nous pouvons également observer vers 477 cm⁻¹ une bande de vibration Si-O-Si du réseau inorganique.

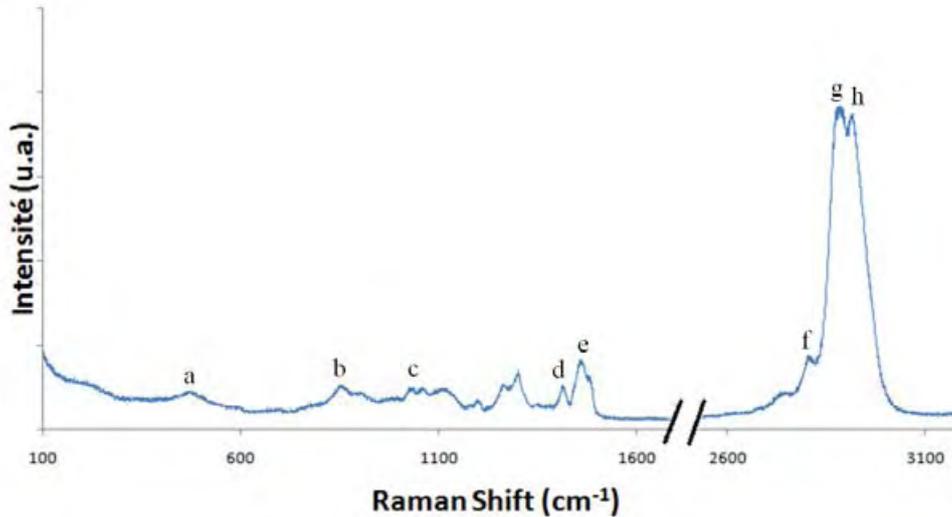


Figure 8: Spectre RAMAN entre 100 et 3200 cm⁻¹ de l'échantillon P₁₁₀

Index	Fréquence (cm ⁻¹)	Bandes de vibration
a	477	Si-O-Si <i>balancement</i>
b	857	C-O-C + C-C <i>élongation</i>
c	1040	CH ₂ <i>balancement</i>
d	1420	CH ₂ <i>déformation</i>
e	1465	CH ₂ <i>déformation</i>
f	2810	CH ₂ <i>élongation</i>
g	2890	CH ₂ <i>élongation</i>
h	2920	CH ₂ <i>élongation</i>

Tableau 2 : Attribution des bandes de vibration du spectre RAMAN de l'échantillon P₁₁₀

La Figure 9 présente le spectre Infra-Rouge en Réflexion Totale Atténuée (IR-ATR) du xérogel traité à 110°C. Nous retrouvons les mêmes bandes de vibration présentes sur le spectre du revêtement (Figure 6). Notamment les bandes de vibration d'élongation asymétrique et symétrique des CH₂ du réseau organique respectivement à 2940 et 2880 cm⁻¹ [5,8,11], et les bandes de vibration symétrique et asymétrique des Si-O-Si du réseau inorganique respectivement à 784 et 1050 cm⁻¹ [5,6,8,10,12,13].

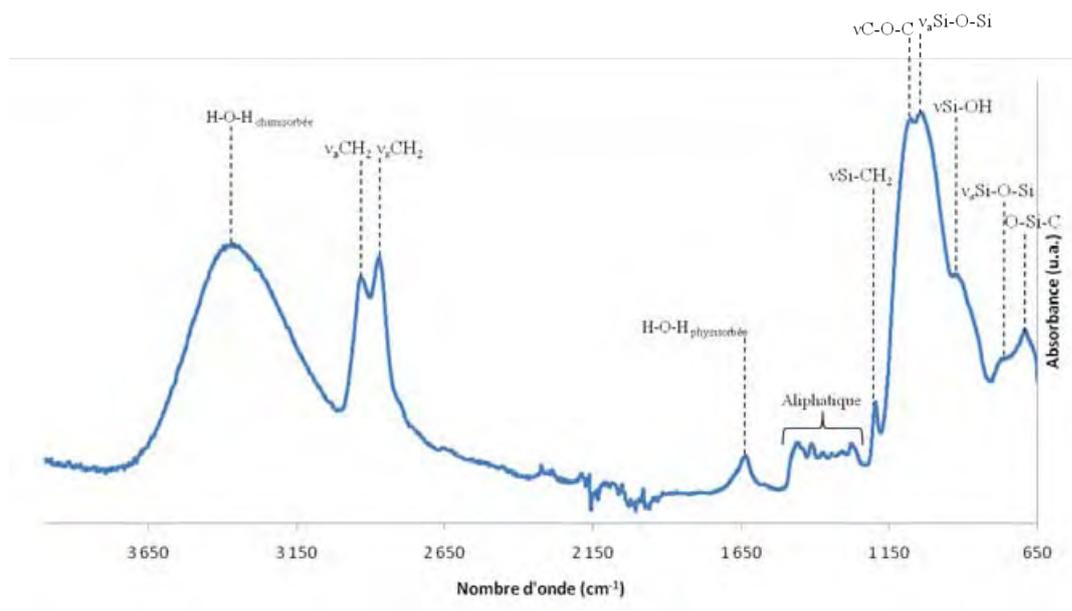


Figure 9 : Spectre IR-ATR entre 650 et 4000 cm⁻¹ de l'échantillon P₁₁₀

Nous avons également caractérisé l'échantillon P₁₁₀ par spectroscopie RMN du solide. Nous avons suivi les noyaux ¹³C, ²⁹Si et ²⁷Al correspondant aux 3 principaux atomes qui constituent l'hybride et qui possèdent un spin nucléaire non nul. Dans l'étude du réseau inorganique nous nous intéresserons aux noyaux ²⁹Si et ²⁷Al, alors que dans l'étude du réseau organique nous suivrons le ¹³C.

RMN MAS ^{29}Si

La Figure 10 présente le spectre RMN MAS ^{29}Si de l'échantillon P₁₁₀. Celui-ci montre des signaux vers -47, -59 et -68 ppm, qui d'après la bibliographie [16,23] sont associés respectivement aux espèces notées T¹, T² et T³, et dont les formules semi-développées sont présentées sur la Figure 11. Dans cette notation le T indique que l'atome centrale comporte trois liaisons Si-O (RSi(OR')₃), et les indices (1, 2 et 3) renseignent le nombre de ponts siloxane lié à l'atome central. La présence des signaux T¹, T² et T³, montre que la structure du réseau inorganique est composée de ponts siloxanes Si-O-Si. De plus, ces signaux de type T montrent l'existence de liaisons chimiques entre les réseaux organique et inorganique. Les conditions d'enregistrement (MAS) permettant de quantifier ou de comparer l'aire sous les pics, nous pouvons dire que la plus grande aire du pic T³, par rapport aux pics T¹ et T², nous indique que cette espèce est présente majoritairement et montre donc une importante condensation du réseau inorganique.

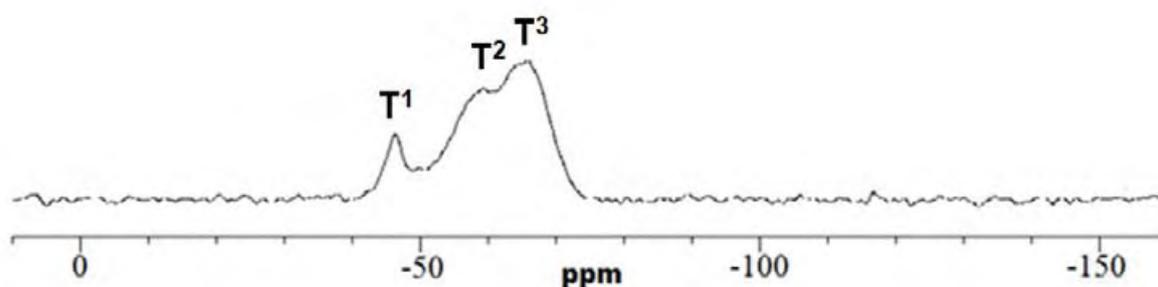


Figure 10 : Spectre RMN MAS ^{29}Si de l'échantillon P₁₁₀

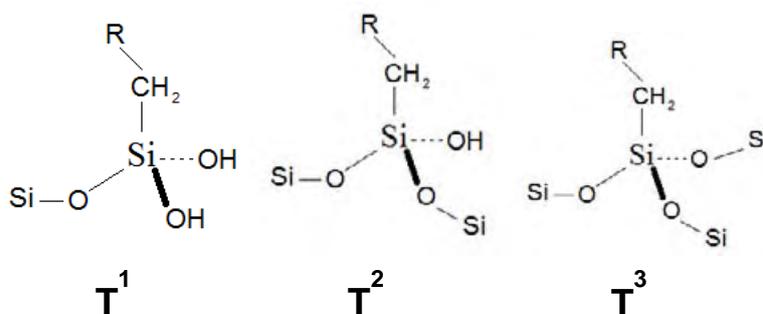


Figure 11 : Formules semi-développées des espèces T¹, T² et T³

RMN MAS ^{27}Al

La Figure 12 présente le spectre de l'échantillon P₁₁₀. Il présente deux pics vers 5 et 55 ppm. Le premier pic est caractéristique d'atomes d'aluminium dans un environnement octaédrique et le second d'atomes d'aluminium dans un environnement tétraédrique. D'après la bibliographie, ces signaux sont généralement observés vers 10 et 60 ppm [16]. Le décalage de ces pics est dû à la présence de liaisons Al-O-Si [2,3]. Ce qui nous montre donc que les atomes d'aluminium peuvent s'insérer dans le réseau inorganique.

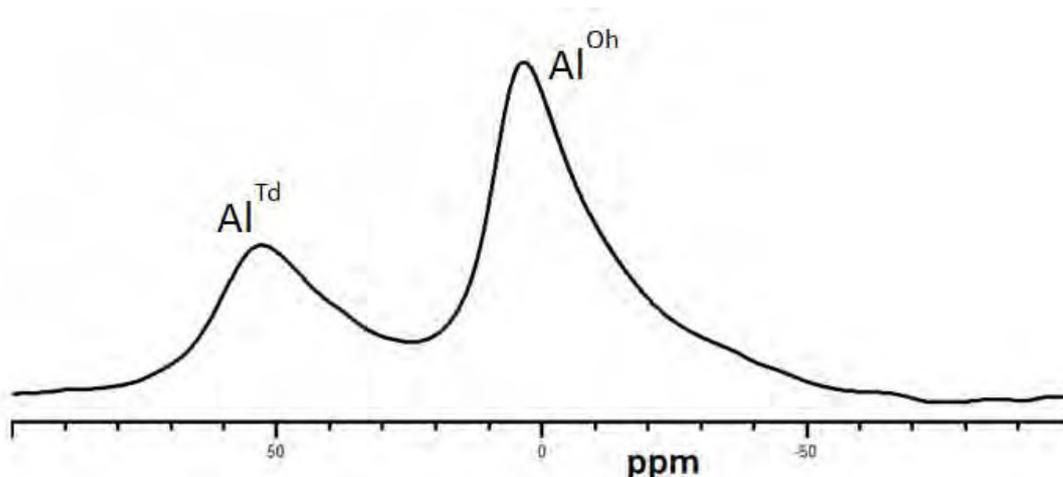


Figure 12 : Spectre RMN MAS ^{27}Al de l'échantillon P_{110}

RMN MAS ^{13}C

Nous rappelons que le GPTMS et l'ASB sont les précurseurs de la formulation que nous avons utilisés comme J-B. Cambon et O. Jaubert [2,3]. Outre les réactions de condensations du réseau inorganique, d'après ces auteurs le cycle époxyde du GPTMS et l'ASB donneraient lieu à différentes réactions [2,3]. Le cycle époxyde du GPTMS peut réagir avec du méthanol pour donner un dérivé méthylether (A) ; en milieu aqueux l'hydrolyse conduit à un diol (B), la polymérisation conduit à un dérivé polyéthylèneoxyde (C). La Figure 13 présente le spectre RMN MAS ^{13}C de l'échantillon P_{110} . Pour identifier et discuter de la présence des pics mis en évidence, nous présentons sur la Figure 14 un spectre RMN MAS ^{13}C du GPTMS et sa formule topologique [2,3]. Nous observons un pic pour chacun de ces 6 atomes car ils sont chimiquement et magnétiquement différents. Les atomes de carbone du GPTMS ont été numérotés de 1 à 6 pour faciliter la discussion.

Tout d'abord nous pouvons remarquer sur le spectre de l'échantillon P_{110} , la disparition des signaux des atomes de carbone 5 et 6 du cycle époxyde, ce qui montre l'ouverture de celui-ci conformément aux réactions décrites dans le chapitre bibliographique (cf. I.D.3.). Le pic vers 65 ppm est attribué au diol (B) [2,3]. Le pic large et intense vers 72 ppm est quand à lui attribué au PEO (C) [2,3], qui est dans ce cas l'espèce majoritairement formée après l'ouverture du cycle époxyde.

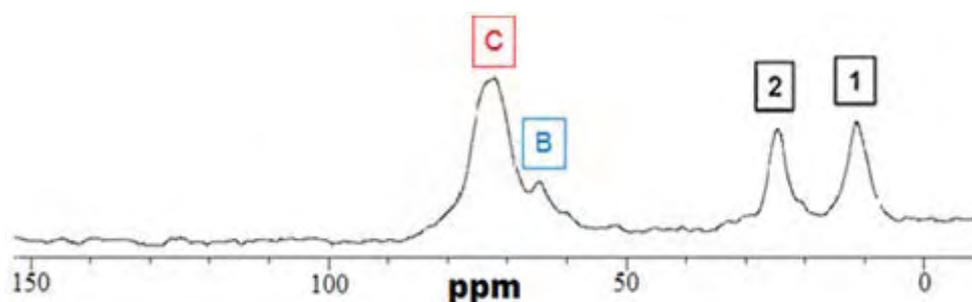


Figure 13 : Spectre RMN MAS ^{13}C de l'échantillon P_{110}

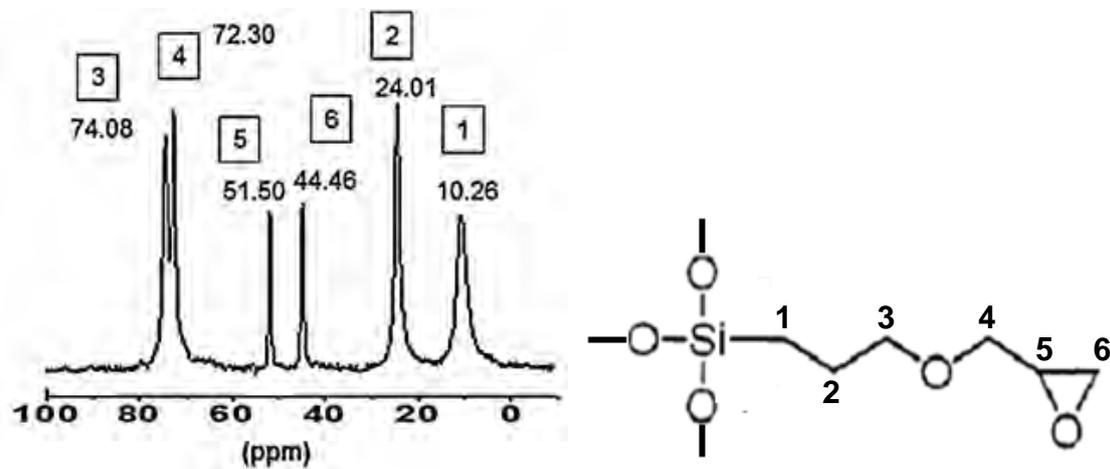


Figure 14 : Spectre RMN du solide ^{13}C du GPTMS et sa formule topologique[23]

Discussion :

En s'appuyant sur les travaux antérieurs [1-3], nous avons pu confirmer ici que la formulation à base de GPTMS et d'ASB utilisée, permet d'élaborer un matériau hybride organique-inorganique après un traitement thermique à 110°C. Le GPTMS précurseur des réseaux organique et inorganique, comporte simultanément une fonction époxyde et des fonctions hydrolysables. Les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à une structuration du réseau inorganique composé majoritairement de ponts siloxanes Si-O-Si. Nous avons également constaté comme J-B. Cambon [2] et O. Jaubert [3] que des atomes d'aluminium s'insèrent dans ce réseau. Simultanément, et par ouverture du cycle époxyde, le réseau organique se structure par polymérisation. Nos analyses corrélées à celles reportées dans la bibliographie montrent que ce réseau est composé en grande partie de PEO. Les analyses ont également montrées que les réseaux organique et inorganique sont chimiquement liés par les atomes de silicium. Les spectres IR obtenus pour la poudre P₁₁₀ ne présentent pas de différences avec celles du revêtement correspondant. Par la suite, la caractérisation des poudres se fera préalablement à celle des revêtements.

III.C. Etude du comportement thermique du revêtement issu de la voie sol-gel

Nous rappelons que l'objectif de ces travaux est d'élaborer *in situ* un revêtement à matrice oxyde dans lequel est dispersé du carbone amorphe. Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique (cf I.C.), la production de carbone amorphe peut se faire par décomposition thermique de composés organiques. Rappelons, que le terme de pyrolyse est utilisé pour une décomposition qui s'effectue sous une atmosphère inerte alors qu'on parlera de combustion

lorsque le traitement thermique est effectué sous une atmosphère oxydante. Les réactions de combustion et pyrolyse étant fortement influencées par la vitesse de chauffage, la température finale et le temps de résidence, nous avons choisi dans une première partie de l'étude, de mettre en évidence ces phénomènes de décomposition par analyse thermique sous air et de sélectionner ensuite des températures caractéristiques pour effectuer une caractérisation physico-chimique précise de ces phénomènes. Dans un deuxième temps le même type d'analyse sera effectué avec un balayage de gaz inerte (N_2).

III.C.1. Analyses thermiques sur poudre de xérogel

Un sol préalablement séché à 50°C pendant 24 heures afin d'obtenir une poudre de xérogel a été analysé par thermogravimétrie (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) sous balayage d'air. Nous avons utilisés trois vitesses de montée en température : 1, 5 et $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La Figure 15 présente les courbes ATG/ATD sous air du xérogel, obtenues en utilisant une vitesse de montée en température d' $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La courbe ATG présente plusieurs pertes de masse réparties dans 3 domaines de température, notés domaine I, II et III. Dans le domaine I, la faible perte de masse est attribuée à l'évaporation des solvants (eau et alcool) encore présents dans le xérogel. Vers 50°C apparaît un faible pic exothermique probablement lié à la réticulation du réseau organique [24]. Dans le domaine II débutant vers 200°C , nous observons une importante perte de masse associée à un pic exothermique centré sur 290°C , et dans le domaine III, une importante perte de masse associée à un pic exothermique centré sur 467°C . Entre les deux pics exothermiques des domaines II et III, nous observons de plus ou moins fortes fluctuations qui pourraient résulter d'un composé formé à l'issue de la réaction dans le domaine II.

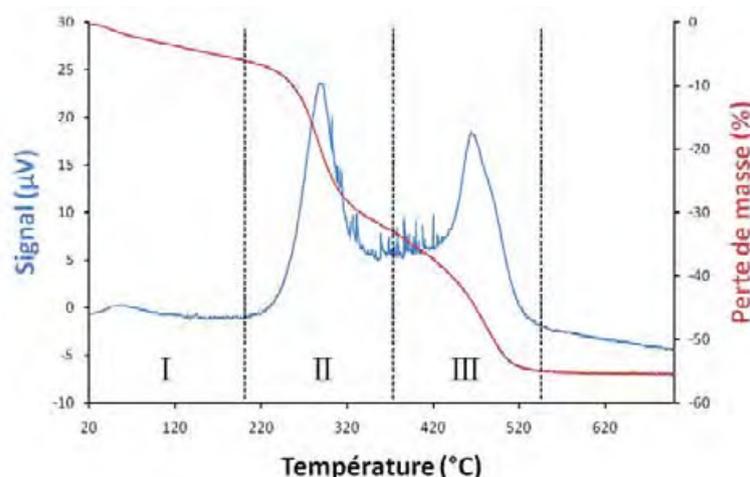


Figure 15: Courbes ATG/ATD du xérogel séché à 50°C (24h), réalisées avec une vitesse de montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$

Les Figures 16 et 17 présentent respectivement les courbes ATG/ATD sous air du xérogel effectuées avec des vitesses de montée en température supérieures (5 et 10°C/min). Sur la courbe ATG de la Figure 16, il est plus délicat d'identifier les domaines de perte de masse I, II et III mentionnés précédemment. Il apparaît une différence majeure qui est la présence de faibles inflexions de la courbe vers 150°C, 200°C et 400°C correspondant à la présence de pics exothermiques sur la courbe ATD. Ces pics sont probablement liés à la décomposition ou à l'oxydation d'espèces minoritaires de l'hybride et/ou de composé(s) intermédiaire(s) formé(s) par les différentes réactions mises en jeu. On notera également que les pics exothermiques correspondant à des pertes brutales de masses sont centrés sur des températures plus élevées. Notons maintenant sur la Figure 17 que lorsque l'analyse est effectuée avec une vitesse de chauffage encore plus importante, nous observons à nouveau un décalage de ces réactions vers les hautes températures. Le premier pic exothermique est centré sur 337°C, alors que le deuxième est hors du domaine analysé (>620°C). Les cinétiques de réaction contribuant à ces pertes de masse sous air sont donc sensibles à la vitesse de montée en température et la vitesse lente de certains phénomènes sont très certainement à l'origine du déplacement voire du dédoublement de certains pics.

Afin d'analyser la nature des transformations intervenant dans ces domaines de température nous avons choisi pour la suite de l'étude d'effectuer des traitements thermiques à 110, 200, 250, 300, 400 et 500°C, avec une faible vitesse de montée en température d'1°C/min jusqu'à la température de consigne et un refroidissement lent contrôlé par l'inertie du four. Ces études seront menées sur le xérogel issu du sol puis sur les revêtements.

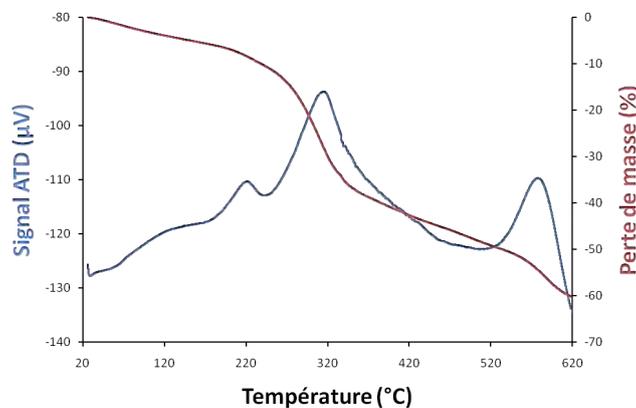


Figure 16 : Courbes ATG/ATD du xérogel séché à 50°C (24h), réalisées avec une vitesse de montée en température de 5°C/min

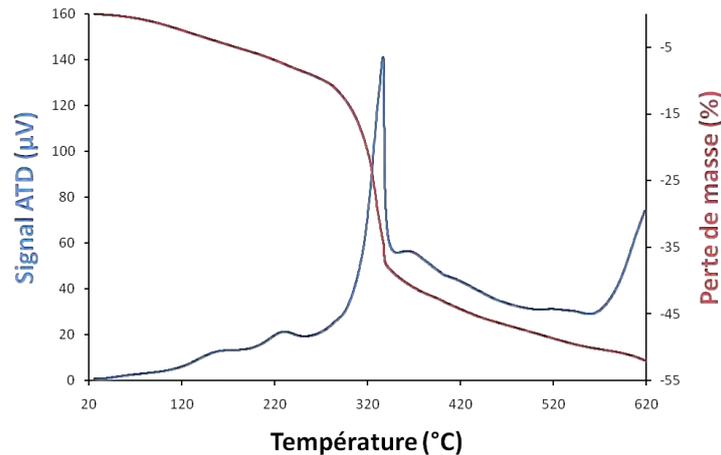


Figure 17 : Courbes ATG/ATD du xérogel séché à 50°C (24h), réalisées avec une vitesse de montée en température de 10°C/min

III.C.2. Influence de la température de traitement thermique sur les caractéristiques structurales du xérogel hybride

Afin d'étudier les transformations intervenants à 110, 200, 250, 300, 400 et 500°C, les gels massifs obtenus en bécher à partir du sol sont préalablement séchés à 50°C pendant 24 heures puis broyés afin d'obtenir une poudre de xérogel. Celle-ci est ensuite traitée aux différentes températures pendant 16 heures. Les échantillons de poudres sont nommés « P », avec en indice la température de traitement thermique (ex. : P₂₅₀). Les échantillons sous forme de revêtement ayant subi le même traitement thermique seront désignés « R₂₅₀ ».

Nous avons dans un premier temps effectué une analyse par diffraction de rayons X (DRX) dans un domaine angulaire large ($10^\circ < \theta < 100^\circ$) mais nous montrons sur la Figure 18 les diffractogrammes de poudres, dans le domaine angulaire où nous observons des signaux significatifs ($15^\circ < \theta < 40^\circ$). Cette superposition permet de bien visualiser l'évolution structurale des poudres en fonction de la température de traitement thermique. Comme nous l'avons déjà explicité dans la partie précédente (cf. III.B.2.), le diffractogramme de la poudre hybride P₁₁₀ présente un pic de diffusion centré sur $2\theta = 20,9^\circ$ noté (a) qui laisse supposer un ordre à courte distance dans le matériau hybride organique-inorganique lié à l'organisation des chaînes polymériques. Après un traitement thermique à 200°C, la poudre P₂₀₀, présente toujours ce pic de diffusion (a), mais avec une plus faible intensité alors qu'il disparaît après un traitement à 250°C. La disparition de ce pic (a) simultanément à l'apparition d'un nouveau pic de diffusion (b) centré sur $2\theta = 24^\circ$ et indexable sur le plan (101) de la cristobalite [25], pourrait résulter de la décomposition thermique du réseau organique et d'une réorganisation de la phase inorganique dans un système cristallographique proche de la cristobalite. Notons qu'avec l'augmentation de la température de traitement thermique, ce pic se décale vers de plus faibles angles et son intensité augmente légèrement. A 500°C, l'oxyde mixte SiAlOx

obtenu ici est encore dans un état fortement désordonné alors qu'à partir d'une silice amorphe A. Gaudon [26] a montré que la cristobalite cristallise à plus haute température (>1200°C).

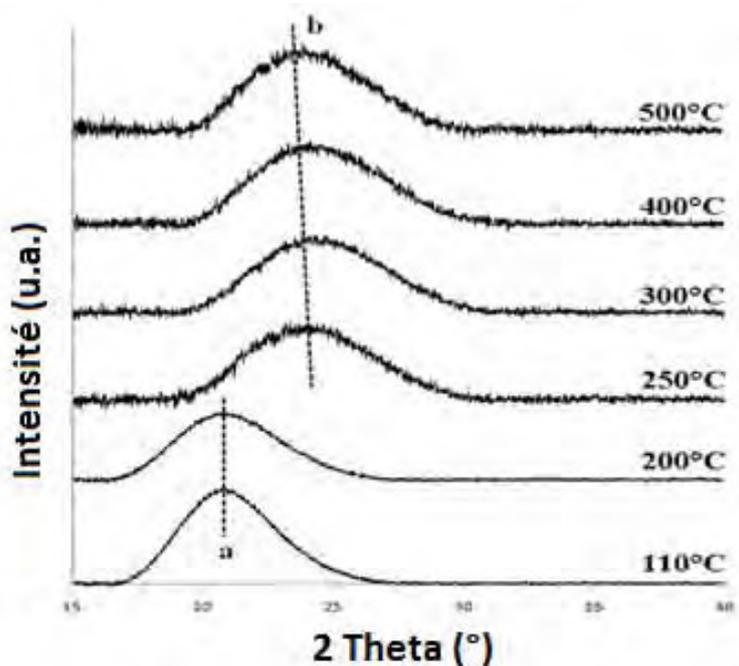


Figure 18 : Diffractogrammes des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} dans le domaine 15 à 40°
(θ - 2θ , $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$)

Pour mieux appréhender les modifications structurales des poudres, nous avons suivi leurs évolutions à l'aide de différentes techniques d'analyses spectroscopiques.

RAMAN

Le spectre de la poudre après traitement thermique à 110°C a été présenté précédemment sur la Figure 8 (cf. III.B.2.) alors que les spectres correspondant aux poudres P_{200} , P_{250} , P_{300} et P_{400} sont présentés sur la Figure 19. Rappelons que le spectre de la poudre P_{110} présente les bandes de vibration de l'hybride. Les vibrations à 2810, 2890 et 2920 cm^{-1} sont attribuées aux CH_2 des chaînes polymère du réseau organique et la bande de vibration à 477 cm^{-1} correspond aux liaisons Si-O-Si du réseau inorganique. Sur le spectre de la poudre P_{200} , nous pouvons observer l'apparition d'un signal de fluorescence qui interfère et masque les bandes de vibration du spectre RAMAN. Malgré ce phénomène, nous parvenons à observer les vibrations à 2810, 2890 et 2920 cm^{-1} des CH_2 aliphatique, qui montrent la présence du réseau organique à cette température. Après un traitement à 250°C, les bandes de vibration du réseau organique ne sont plus observables, ce qui illustre la décomposition thermique du PEO, qui est comme nous l'avons vu, le constituant principale du réseau organique de l'hybride (cf. III.B.2.). En revanche, nous pouvons observer l'apparition de 2 bandes de vibration à 1350 et 1600 cm^{-1} , appelées respectivement D et G [27-32]. Le pic G est caractéristique des

modes de vibration de structures graphitiques. Le pic D est caractéristique de structures graphitiques désordonnées. La présence des pics D et G montre qu'il se forme à cette température un composé appartenant à la famille des DLC (*Diamond-like Carbon*) et qu'il est toujours présent après un traitement thermique à 300°C. Cependant, les spectres des échantillons traités à plus haute température ne permettent pas de se prononcer sur sa présence à partir de 400°C puisqu'aucune bande de vibration n'est visible en raison du fort signal de fluorescence. Pour compléter cette étude, nous avons effectué des analyses par spectroscopie infra-rouge (IR).

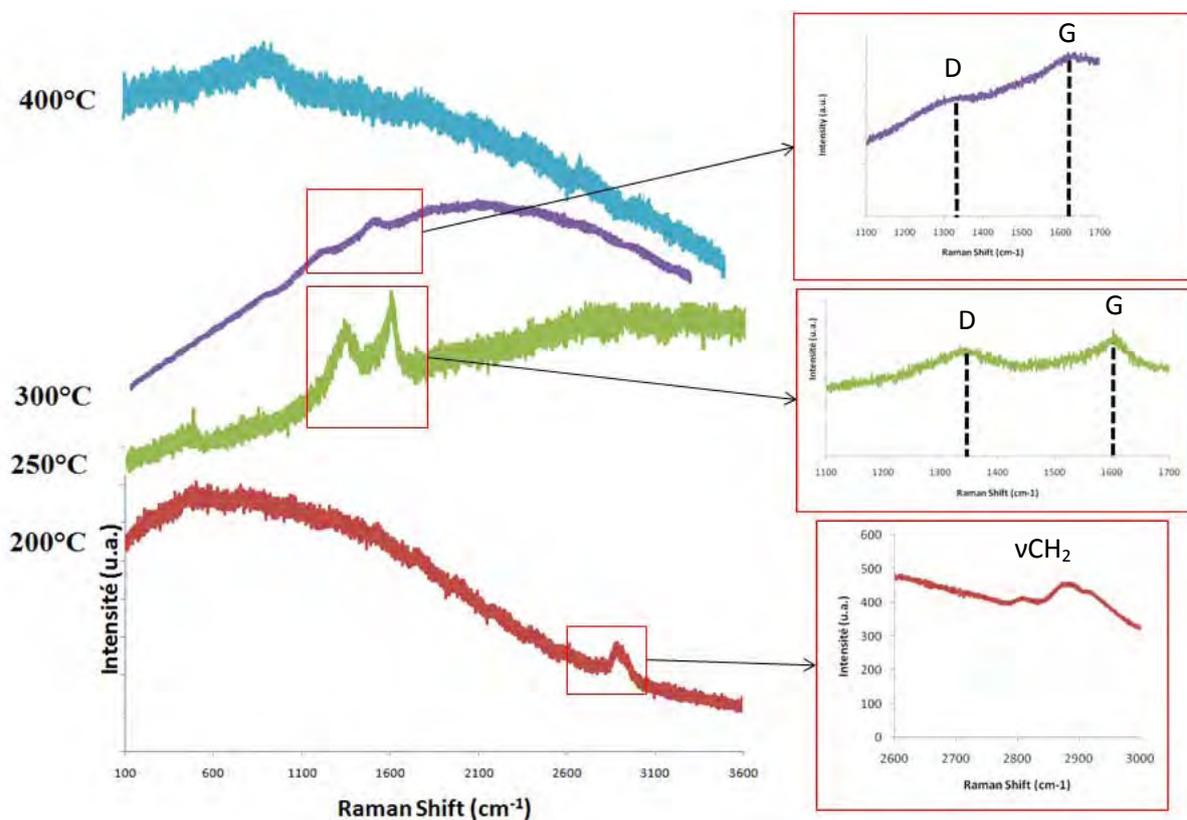


Figure 19 : Spectres RAMAN des poudres P₂₀₀, P₂₅₀, P₃₀₀ et P₄₀₀ dans le domaine 100 à 3600 cm⁻¹

IR-ATR

La Figure 20 présente les spectres IR-ATR des poudres, mais dans le but de faciliter l'analyse des signaux, l'étude des spectres est découpée suivant 3 régions.

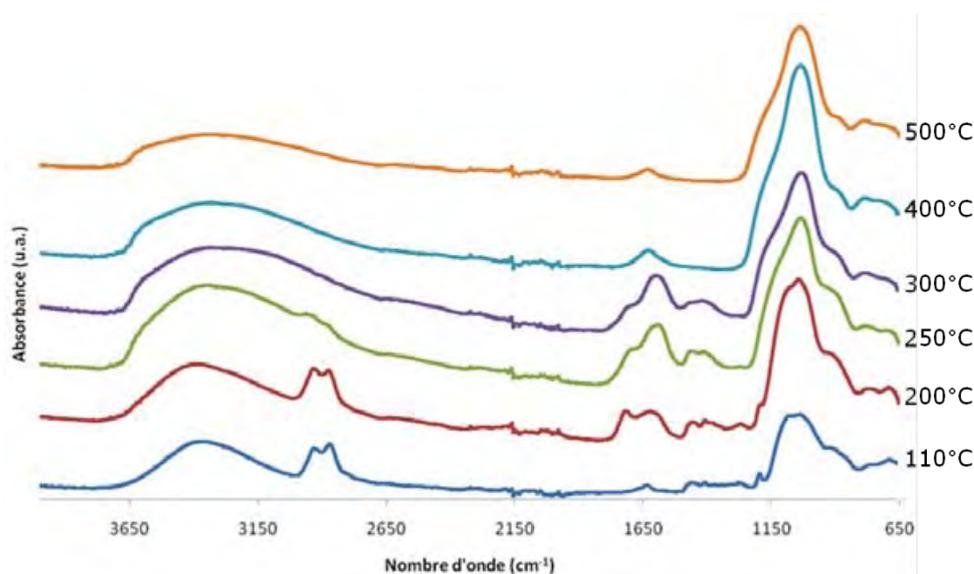


Figure 20 : Spectres IR-ATR des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} dans le domaine 4000 à 650 cm^{-1}

-Dans le domaine 3700-2800 cm^{-1} (Figure 21) :

Les spectres des échantillons P_{110} et P_{200} sont identiques, avec une bande large à 3400 cm^{-1} caractéristique de l'eau chimisorbée et les pics à 2880 et 2940 cm^{-1} caractéristiques des CH_2 des chaînes polymères. Ainsi dans ce domaine de température les poudres ont une structure hybride. Par contre, le spectre de l'échantillon P_{250} montre deux changements. D'une part, le large pic caractéristique de l'eau chimisorbée disparaît et il se forme un épaulement à 3600 cm^{-1} attribué à l'élongation O-H des groupements silanols (Si-OH) de la silice [5,6,10]. D'autre part, les signaux caractéristiques des CH_2 sont fortement atténués ce qui traduit une décomposition thermique partielle du réseau organique.

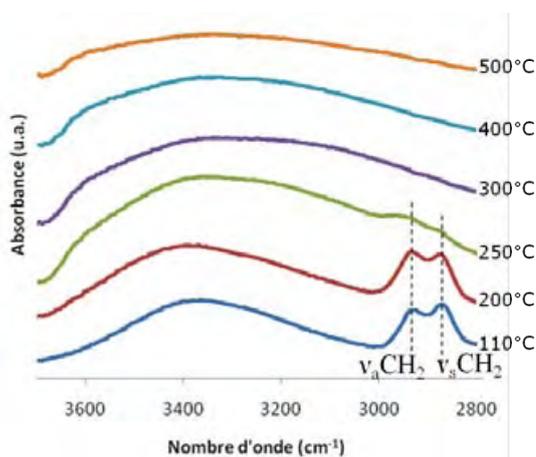


Figure 21 : Spectres IR-ATR des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} dans le domaine 3700 à 2800 cm^{-1}

Dans le domaine $1800-1250\text{ cm}^{-1}$ (Figure 22), rappelons que le spectre de l'échantillon P_{110} présente une bande de vibration de l'eau à 1635 cm^{-1} , et dans la zone $1500\text{ à }1250\text{ cm}^{-1}$ plusieurs bandes de vibration liées au réseau organique. Sur le spectre de l'échantillon P_{250} , nous voyons apparaître de nouveaux signaux entre $1550\text{ et }1750\text{ cm}^{-1}$. Le large pic situé à 1600 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation $\text{C}=\text{C}$ sp^2 caractéristique de cycles aromatiques [33,34]. Les signaux formés à $1700, 1470\text{ et }1390\text{ cm}^{-1}$ sont attribués à la vibration de liaisons $\text{C}=\text{C}$ sp^2 . Ces bandes de vibration présentes pour les poudres traitées à $250\text{ et }300^\circ\text{C}$ confirment la formation d'un DLC après un traitement thermique à ces températures. En revanche, les bandes caractéristiques du DLC disparaissent sur les spectres des échantillons P_{400} et P_{500} , illustrant ainsi la réaction d'oxydation du DLC. On peut noter ici que la bande de l'eau liée à l'humidité ambiante est à nouveau visible.

Pour déterminer le type de DLC formé, il est nécessaire de connaître le rapport des hybridations $\text{Csp}^2/\text{Csp}^3$. Pour cela, nous caractériserons par la suite les poudres de xérogel traitées thermiquement par spectroscopie RMN du solide.

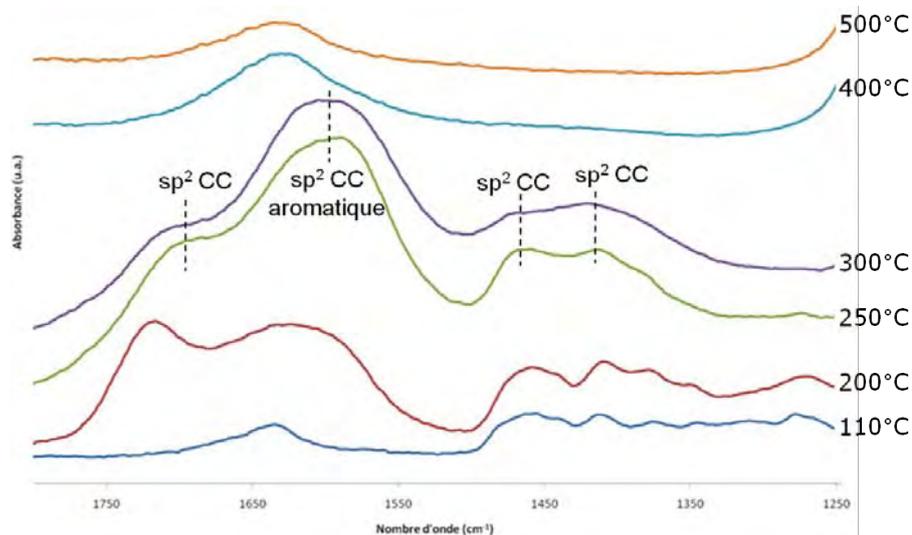


Figure 22 : Spectres IR-ATR des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} dans le domaine $1800\text{ à }1250\text{ cm}^{-1}$

Dans le domaine $1250-650\text{ cm}^{-1}$ (Figure 23), pour l'échantillon P_{110} , nous observons tout d'abord les bandes caractéristiques de la phase hybride. Le pic à 1090 cm^{-1} est attribué à la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de la partie organique alors que les pics $1050\text{ et }784\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ du réseau inorganique. Les pics à $1250\text{ et }700\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux liaisons $\text{Si}-\text{CH}_2$ et $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ qui assurent la jonction entre les réseaux organique et inorganique. Pour un traitement thermique au-delà 250°C , la disparition du pic à 1090 cm^{-1} montre la décomposition thermique de l'organique, alors que les signaux correspondant aux liaisons du réseau inorganique sont maintenues.

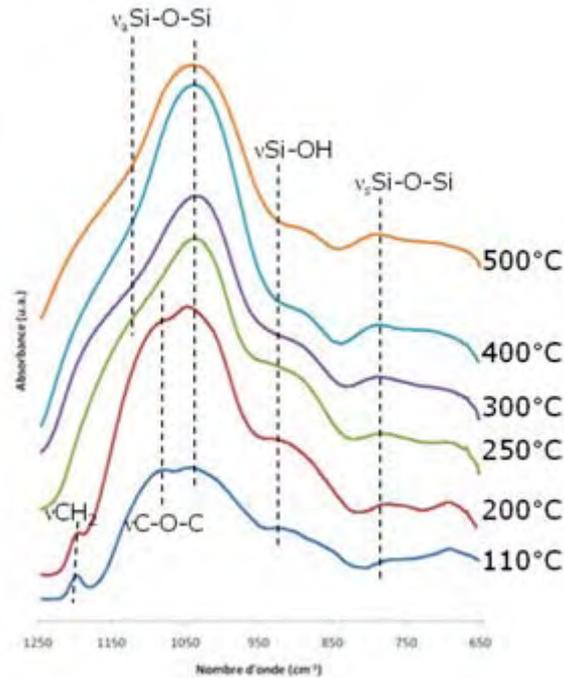


Figure 23 : Spectres IR-ATR des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} dans le domaine 1250 à 650 cm^{-1}

RMN MAS ^{29}Si

La Figure 24 présente les spectres des différentes poudres. Les spectres des échantillons P_{110} et P_{200} présentent les signaux vers -47 , -59 et -68 ppm, associés respectivement aux espèces de type T^1 , T^2 et T^3 [25,35] qui montrent que la structure du réseau inorganique est composée de ponts siloxanes Si-O-Si et qu'il existe des liaisons chimiques avec le réseau organique. Nous voyons par contre qu'à partir de 250°C , les signaux de l'hybride s'atténuent légèrement alors qu'apparaît un signal vers -100 ppm correspondant à l'espèce Q^3 [36,37]. En spectroscopie RMN ^{29}Si , Q désigne les différents atomes de silicium constituant de la silice et l'indice 3 désigne le nombre d'atome d'oxygène pontant. La disparition des espèces T^1 , T^2 et T^3 , après un traitement thermique à 300°C , illustre donc la décomposition thermique du réseau hybride alors que l'apparition de l'espèce Q^3 de la silice (Figure 25), montre que les atomes de silicium ne sont plus chimiquement liés aux atomes de carbone mais forme une silice.

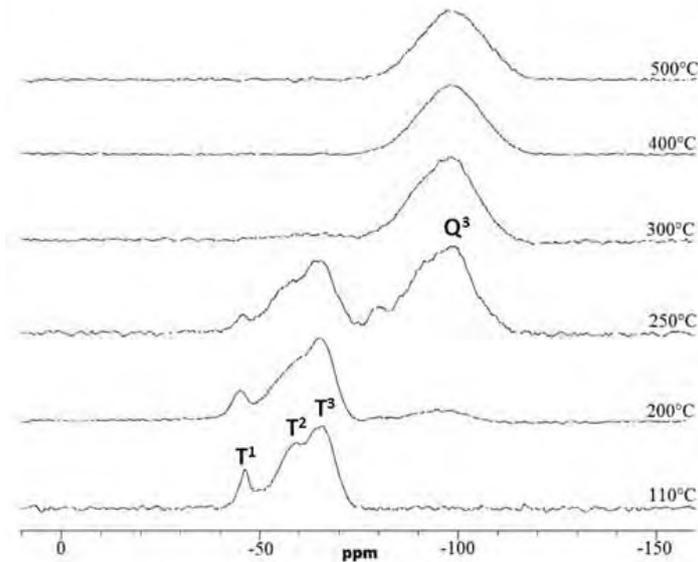


Figure 24 : Spectres RMN MAS²⁹Si des poudres P₁₁₀, P₂₀₀, P₂₅₀, P₃₀₀, P₄₀₀ et P₅₀₀

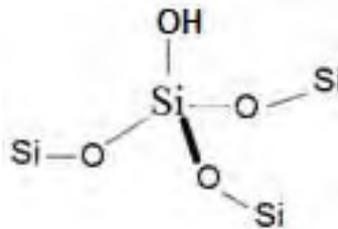


Figure 25 : Formule semi-développée de l'espèce Q³

RMN MAS ²⁷Al

La Figure 26 présente les spectres RMN MAS ²⁷Al des poudres. Les spectres des échantillons P₁₁₀ et P₂₀₀ présentent des signaux vers 5 et 55 ppm. Ces signaux sont respectivement caractéristiques d'atomes d'aluminium dans un environnement octaédrique et tétraédrique. Après un traitement thermique à 250°C, nous voyons apparaître vers 30 ppm un signal correspondant aux atomes d'aluminium en coordinance pentaédrique [38,39]. L'aluminium en coordinance tétraédrique s'insère dans le réseau (Al(OSi)₄), contrairement à l'aluminium en coordinance octaédrique qui s'homopolymérise. L'aluminium en coordinance pentaédrique correspond aux atomes d'aluminium initialement insérés dans le réseau (tétraédrique) qui par des transformations physico-chimiques du matériau sont délogés du réseau. Ce qui correspond à une déalumination du réseau inorganique [40-42]. Ce phénomène illustre une réorganisation des atomes d'Al et du réseau inorganique liée à la décomposition thermique du réseau organique. La formation d'aluminosilicate, connu pour leur propension à une désexcitation par fluorescence après exposition à l'air [43] pourrait expliquer la fluorescence observée sur les spectres RAMAN à partir de 200°C.

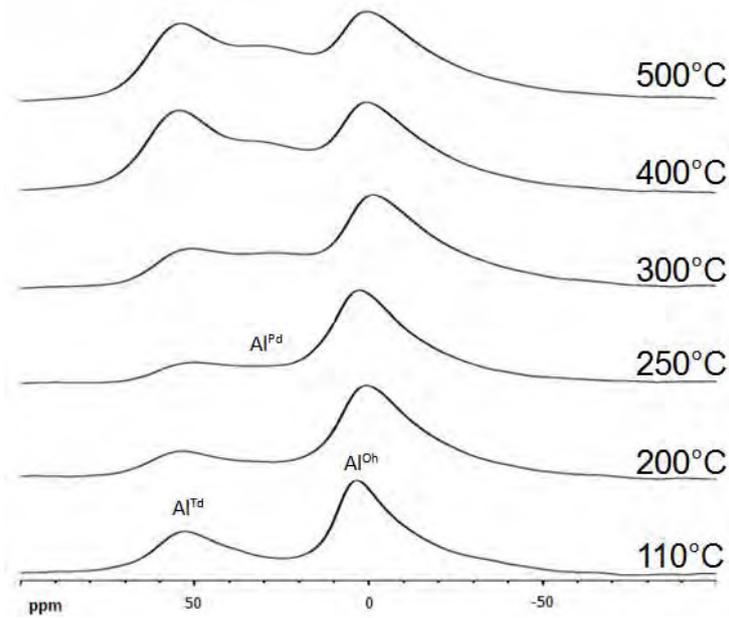


Figure 26 : Spectres RMN MAS²⁷Al des poudres P₁₁₀, P₂₀₀, P₂₅₀, P₃₀₀, P₄₀₀ et P₅₀₀

RMN MAS ¹³C

Les spectres des poudres sont présentés sur la Figure 27. Les spectres relatifs aux échantillons P₁₁₀ et P₂₀₀ montrent que les signaux du réseau organique sont présents ; notamment celui du PEO, large et intense vers 72 ppm. A partir de 250°C, les pics du PEO et des carbones organiques sont moins intenses ce qui illustre ici aussi la décomposition partielle du réseau organique. Dans le même temps vers 130 ppm nous voyons apparaître un signal, que nous pouvons attribuer au carbone hybridé sp² [33,44]. Nous n'observons qu'un très faible signal vers 20 ppm, correspondant au carbone hybridé sp³. Les principaux pics caractéristiques du graphite se situant vers 27, 44, 51 et 55° [45] et l'analyse par DRX (Figure 20) ne montrant pas de signaux correspondant au carbone graphite, le DLC formé dans ce domaine de température est donc du carbone amorphe graphitique (C_{AG}). Les spectres des poudres P₄₀₀ et P₅₀₀ ne présentant plus ce signal à 130 ppm, ceci confirme que le phénomène observé par analyse ATG/ATD dans ce domaine de température correspond bien à l'oxydation du C_{AG} formé à plus basse température.

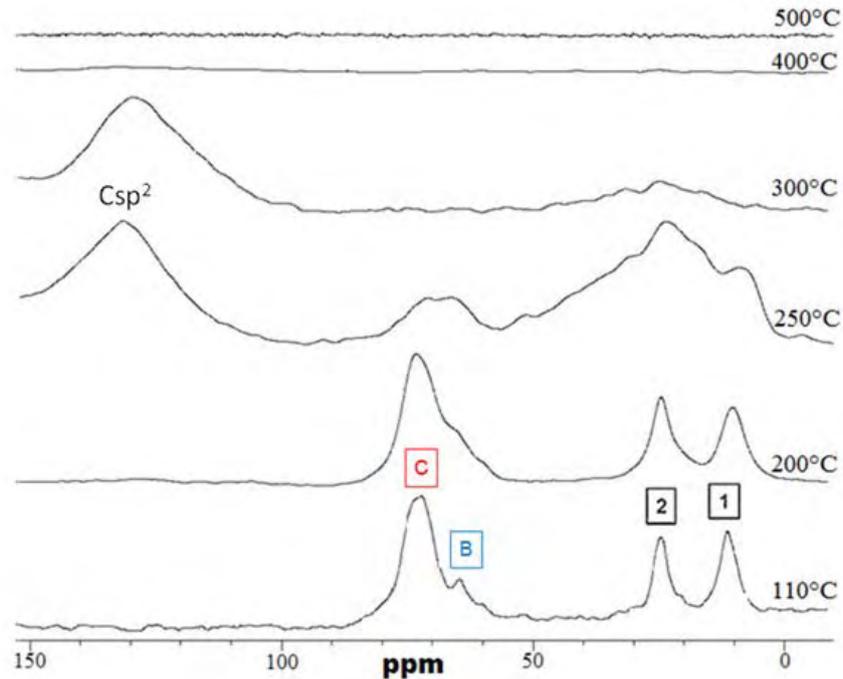


Figure 27 : Spectres RMN MAS du solide ^{13}C des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500}

L'analyse des poudres a permis d'identifier les transformations à l'état solide résultant des différents traitements thermiques appliqués. Dans le but de compléter cette étude, nous nous sommes intéressés aux produits gazeux de ces réactions.

ATG/ATD couplées à la spectrométrie de masse

Nous avons effectué des analyses thermiques ATG/ATD couplées à un spectromètre de masse qui permet d'analyser les dégagements gazeux pouvant accompagner les réactions exothermiques. Ces composés gazeux sont identifiés par le rapport m/z représentant la masse relative de ces derniers. La vitesse minimale de montée en température imposé par le dispositif est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et les courbes d'ATG/ATD associées ont déjà été présentées sur la Figure 17 (page 66). Nous avons pu identifier que plusieurs composés sont formés durant la montée en température. Le Tableau 3 propose une identification des composés gazeux détectés en fonction de leurs masses relatives. Comme le montre la Figure 28, lors de la montée en température entre 100 et 200°C seul un dégagement d'eau est observé. Cela confirme que la faible perte de masse, observée dans ce domaine sur la courbe ATG, est liée à l'évaporation de l'eau.

Masse relative (m/z)	Identification
15	CH ₃ ⁺
18	H ₂ O ⁺
27	C ₂ H ₃ ³⁺
29	CHO ³⁺
39	C ₃ H ₃ ⁵⁺
41	C ₃ H ₅ ³⁺
44	CO ₂ ⁺

Tableau 3 : Identification des espèces détectées par spectrométrie de masse durant l'analyse thermique.

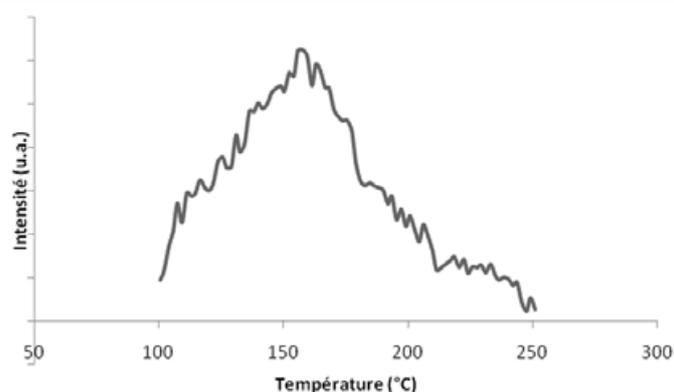


Figure 28 : Evolution de l'intensité de la masse relative de l'eau ($m/z = 18$) lors de la montée en température entre 100 et 200°C

Nous observons sur la Figure 29 que les deux pics de dégagements gazeux enregistrés vers 297 et 306°C, sont constitués d'espèces dont la masse relative varie de $m/z = 15$ à 44. Les masses relatives $m/z = 18$ et $m/z = 44$ correspondent respectivement à celles de l'eau et du CO₂ alors que durant la réaction exothermique (~297°C) les masses relatives qui vont de 15 à 41, pourraient correspondre à des fragments du réseau organique. Il semblerait donc que dans ce domaine de température, l'énergie apportée soit suffisante pour casser les liaisons de la partie organique et conduire à une fragmentation des chaînes polymériques [35,46] détectables dans la phase gaz et la formation de CO₂. Simultanément à ceci, les fragments non évaporés, resteraient dans la matrice pour se recombinaison sous forme de C_{AG} comme nous l'avons montré par spectroscopie Raman et RMN du solide. Ainsi, le dégagement d'eau et de CO₂ dans ce domaine de température s'accompagnerait de la cyclisation des chaînes carbonées en C_{AG} [47]. Nous pouvons remarquer ici la faible masse relative des espèces gazeuses dégagées ($m/z = 44$ au maximum), alors qu'usuellement dans les réactions de combustion/pyrolyse de composés organiques la masse relative des espèces gazeuses dégagées peut aller jusqu'à plus de 200 [48]. L'explication pourrait résider dans le fait, que le réseau inorganique, plus stable thermiquement, inhiberait l'évaporation d'espèces volumineuses, ce qui favoriserait la recombinaison du carbone dans la matrice au détriment de la phase gazeuse.

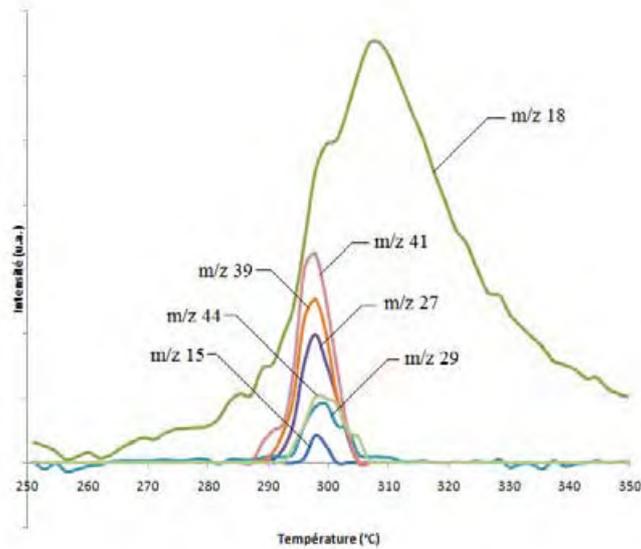


Figure 29 : Evolution de l'intensité des différentes masses relatives dans le domaine 250 à 350°C lors de la montée en température

III.C.3. Influence de la durée du palier de traitement thermique

Nous avons choisi de mener cette étude à une température la plus favorable à la formation de C_{AG}. Pour cela nous avons choisi un traitement thermique à 250°C sous air avec différentes durées de palier : 1, 5, 10 et 16h et caractérisé les poudres P₂₅₀ par spectrométrie RMN MAS ¹³C (Figure 30).

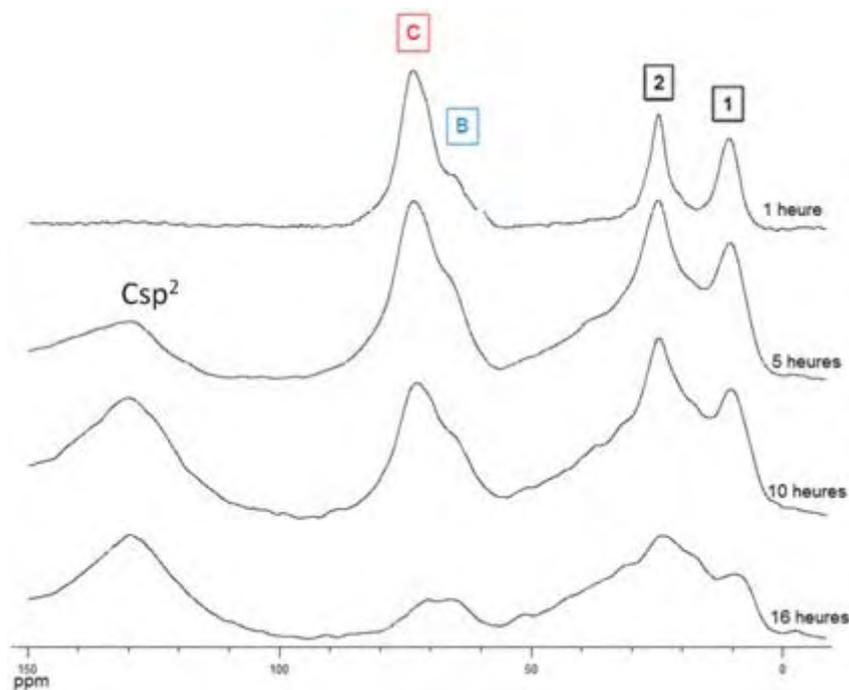


Figure 30 : Spectres RMN MAS ¹³C de l'échantillon P₂₅₀ pour différentes durées de palier

Après une heure de traitement thermique à 250°C, nous observons les différents signaux des atomes de carbone présents dans le réseau organique de l'hybride. Après 5h de traitement thermique, ces signaux sont toujours présents, mais le signal du carbone hybridé sp^2 correspondant au carbone amorphe graphitique apparaît vers 130 ppm. Plus le temps de traitement thermique augmente, et plus l'intensité des signaux du réseau organique diminue alors que le signal du C_{AG} devient intense. Ceci montre bien une fois de plus, que la production in situ de C_{AG} est donc pilotée par l'avancement de la réaction de fragmentation de l'organique, comme nous l'avons vu dans la sous section III.C.2. Compte tenu de ce résultat la durée des traitements thermiques de 16h est conservée dans la suite de l'étude.

Discussion :

Les analyses thermiques sous air des poudres de xérogel ont mis en évidence 3 domaines caractéristiques de température. Jusqu'à 200°C, où apparaît une légère perte de masse, l'apport énergétique contribue à l'évaporation de l'eau mais aucune transformation structurale majeure des parties organique et inorganique de l'hybride n'ont pu être observées. Entre 250 et 350°C, apparaissent sur les courbes ATD et ATG respectivement un fort dégagement de chaleur et une importante perte de masse. Bien qu'il n'apparait sur la courbe ATD qu'un seul phénomène avec un bilan global exothermique, nous avons mis en évidence qu'il résulte de 3 réactions ; la décomposition thermique du réseau organique par fragmentation, l'oxydation des fragments et/ou la recombinaison de ces derniers qui conduit à la formation de C_{AG} . En effet, nous avons montré que lors de la décomposition thermique, le réseau organique est fragmenté et que les fragments formés peuvent être évaporés et/ou oxydés alors qu'une partie contribue à la formation de C_{AG} . Simultanément à la transformation de la composante organique de l'hybride, nous avons vu par RMN du silicium et de l'aluminium, qu'à partir de 250°C le réseau inorganique, est lui aussi modifié, puisque les signaux T^1 , T^2 et T^3 caractéristiques des liaisons du silicium avec le réseau organique sont partiellement rompues et qu'un signal Q^3 correspondant à la silice apparaît. On notera également la réorganisation des atomes d'Al dans le réseau inorganique avec l'apparition d'atomes d'aluminium à l'état pentacoordiné. Nous avons donc montré ici, qu'après un traitement thermique à 250°C ou 300°C il est possible sous air de former du C_{AG} dans une matrice de type $SiAlOx$. A 400°C et au-delà, le C_{AG} présent dans la matrice $SiAlOx$ est oxydé.

III.C.4. Influence de la température de traitement thermique sur les caractéristiques des revêtements

Cette étude a consisté à caractériser les effets de la température de traitement thermique sur les caractéristiques physiques et chimiques des dépôts. Ainsi nous corrèlerons les variations d'épaisseur et de morphologie aux transformations chimiques des revêtements, suivies par spectroscopie IR, et nous les comparerons à celles mises en évidence sur les poudres de xérogel.

Pour cette étude, des revêtements d'épaisseurs différentes ont été déposés par dip-coating dans un sol de viscosité de 11,5 mPa.s avec des vitesses de retrait de 30, 50, 75 et 100 mm/min. Après un séchage à 50°C pendant 24 h, les revêtements sont traités à 110, 200, 250, 300, 400, 500°C pendant 16 h. La vitesse de montée en température est dans tous les cas d'1°C/min et le refroidissement est fixée par l'inertie du four. Les mesures d'épaisseurs ont été effectuées à partir des observations en coupe par microscopie électronique à balayage (MEB).

La Figure 31 montre l'évolution de l'épaisseur des revêtements déposés sur acier « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) en fonction de la température de traitement thermique pour différentes vitesses de retrait (V) ; V30 correspondant à une vitesse de retrait de 30 mm/min, V50 à 50 mm/min, etc.... Au-delà du fait que l'épaisseur augmente avec la vitesse de retrait, comme nous pouvions le prévoir, nous remarquons une forte diminution de celle-ci lorsque la température de traitement thermique augmente de 110 à 250°C. A partir de 250°C jusqu'à 500°C l'épaisseur de revêtement est stabilisée. Ainsi, le départ d'eau, mis en évidence à basse température et la décomposition thermique du réseau organique conduisent à une réduction importante de l'épaisseur. En revanche, l'oxydation du C_{AG} ne paraît pas modifier celle-ci.

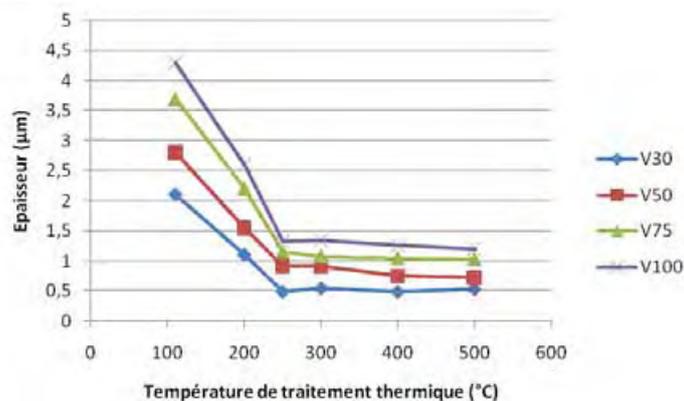


Figure 31 : Evolution de l'épaisseur des revêtements déposés sur acier « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) en fonction de la température de traitement thermique pour différentes vitesses de retrait

Caractérisation IR en incidence rasante

La caractérisation IR en incidence rasante a été effectuée sur les revêtements déposés à une vitesse de retrait de 75 mm/min. La Figure 32 présente les spectres des revêtements traités à différentes températures. L'allure générale des spectres des revêtements paraît similaire à celle obtenue sur les poudres. Toutefois, nous allons conduire une analyse comparative par domaine pour caractériser précisément les éventuelles différences.

Pour faciliter les commentaires, sur les figures suivantes sont également reportés en référence, les spectres obtenus sur poudres.

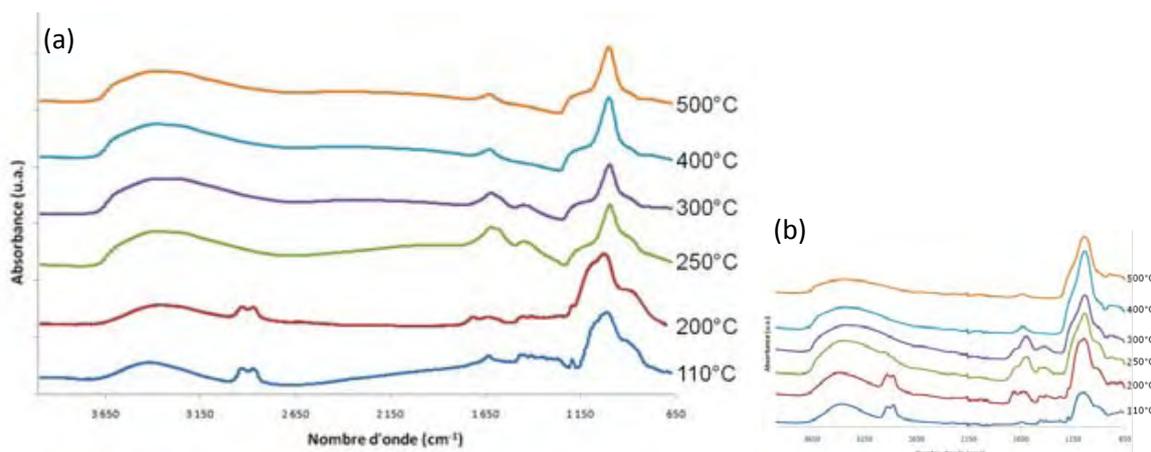


Figure 32 : Spectres IR en incidence rasante des revêtements (a) R₁₁₀, R₂₀₀, R₂₅₀, R₃₀₀, R₄₀₀ et R₅₀₀ (Vretrait = 75 mm/min) et des poudres (b) correspondantes dans le domaine 4000 à 650 cm⁻¹

Si nous comparons les signaux des revêtements et des poudres dans le domaine 3700 à 2800 cm⁻¹ (Figure 33a et b), nous pouvons remarquer, que les faibles signaux vers 2900 cm⁻¹, correspondant aux CH₂ de la phase organique, visibles sur le spectre de l'échantillon P₂₅₀ ne sont plus visibles sur le spectre de l'échantillon R₂₅₀. Cette différence laisse supposer une cinétique de décomposition de la phase organique plus rapide dans le cas d'une couche mince de xérogel que dans le cas d'une poudre de même nature.

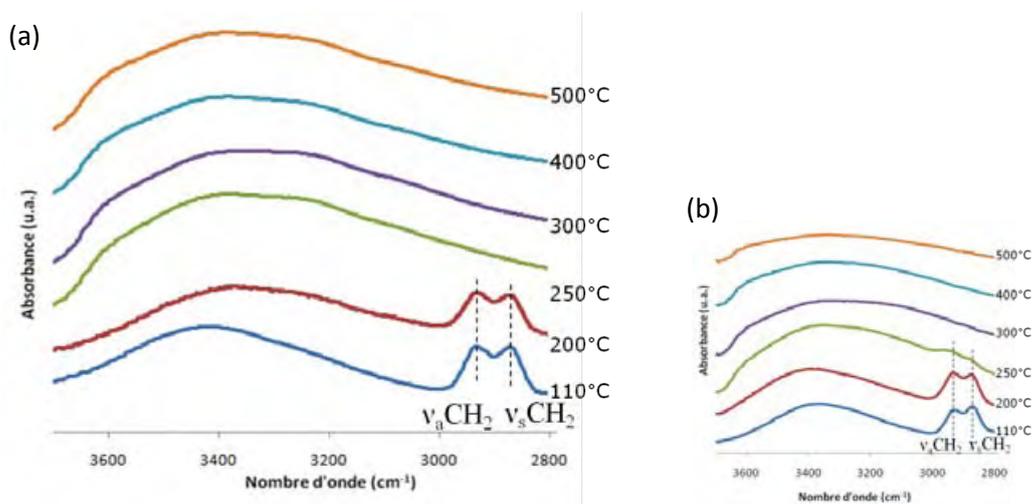


Figure 33 : Spectres IR en incidence rasante des revêtements (a) R₁₁₀, R₂₀₀, R₂₅₀, R₃₀₀, R₄₀₀ et R₅₀₀ (Vretrait = 75 mm/min) et des poudres (b) correspondantes dans le domaine 3700 à 2800 cm⁻¹

Entre 1800 à 1250 cm^{-1} (Figure 34), comme dans le cas de la poudre P_{110} , nous retrouvons sur le spectre de l'échantillon R_{110} la bande de vibration à 1635 cm^{-1} de l'eau et dans la zone 1500 à 1250 cm^{-1} plusieurs bandes de vibration liées au réseau organique. Les signaux entre 1550 et 1750 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations de liaisons C=C sp^2 et d'élongation C=C sp^2 , sont bien apparents à 250 et 300°C et traduisent la formation de DLC sur les revêtements comme sur les poudres. Notons tout de même l'absence du signal vers 1700 cm^{-1} de la vibration de liaison C=C sp^2 . Après des traitements thermiques à 400 et 500°C, nous pouvons constater que toutes les bandes de vibration du carbone disparaissent, illustrant ainsi la réaction d'oxydation du DLC, et que seule la bande de vibration à 1635 cm^{-1} caractéristique d'une reprise d'eau de l'échantillon persiste.

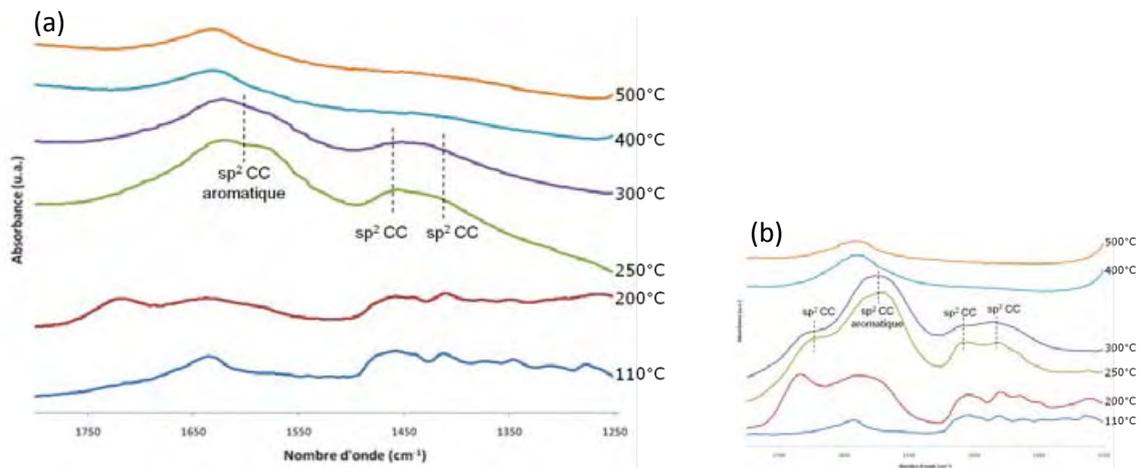


Figure 34 : Spectres IR en incidence rasante des revêtements (a) R_{110} , R_{200} , R_{250} , R_{300} , R_{400} et R_{500} (Vretrait = 75 mm/min) et des poudres (b) correspondantes dans le domaine 1800 à 1250 cm^{-1}

Comme nous pouvions nous y attendre ces analyses spectroscopiques IR des revêtements traités thermiquement, montrent qu'il n'y a pas de différences significatives entre la nature des composés formés sur poudres et revêtements. Avec la disparition de bandes de vibration à des températures plus basses sur revêtement que sur poudre, une information nous est donnée sur la cinétique plus rapide des réactions dans le cas des revêtements.

III.C.5. Analyse morphologique des revêtements

L'analyse morphologique des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) a été effectuée par microscopie électronique à balayage.

III.C.5.1. Influence de la température de traitement thermique

Sur la Figure 35 sont présentées les micrographies des revêtements traités à 110 (a), 200 (b), 250 (c), 300 (d), 400 (e) et 500°C (f). Il est important de rappeler que ces revêtements résultent d'un même protocole de dépôt, en particulier une viscosité du sol et une vitesse de retrait identique. Nous pouvons constater que les revêtements R_{110} (a), R_{200} (b), recouvrent de

manière homogène la surface du substrat. Comme nous l'avons mentionné précédemment un traitement à 200°C affecte fortement l'épaisseur du revêtement, mais nous voyons cependant que le caractère couvrant semble conservé. Par contre, à partir de 250°C (Figure 35c, d, e et f), la décomposition thermique du réseau organique, que nous avons bien mise en évidence sur poudres et revêtements, se manifeste par une fissuration des revêtements. En effet, la décomposition thermique du réseau organique associée à l'évaporation et/ou l'oxydation des composés intermédiaires formés au-delà de cette température, conduisent à un état de contrainte suffisant pour générer des fissures dans le revêtement. Notons que l'oxydation du C_{AG} qui s'effectue au-delà de 300°C ne semble pas apporter une modification supplémentaire de la morphologie des revêtements.

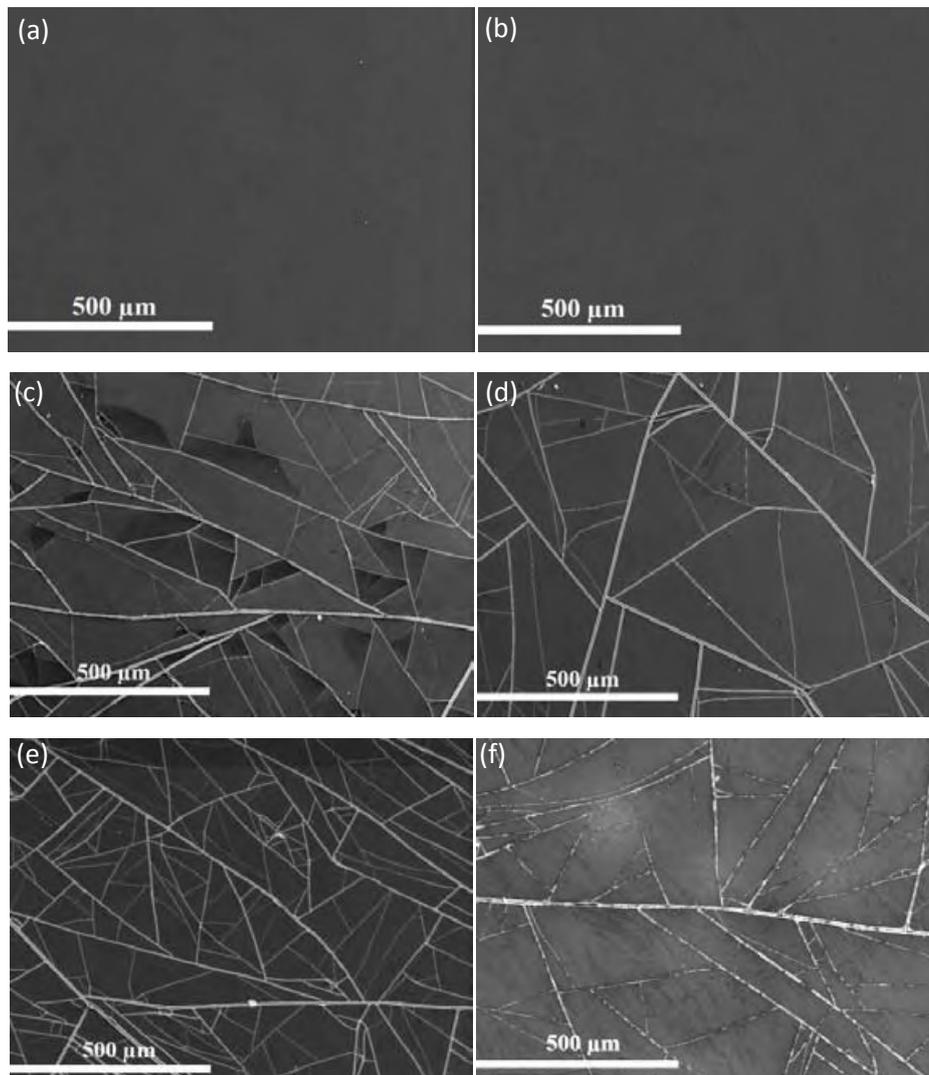
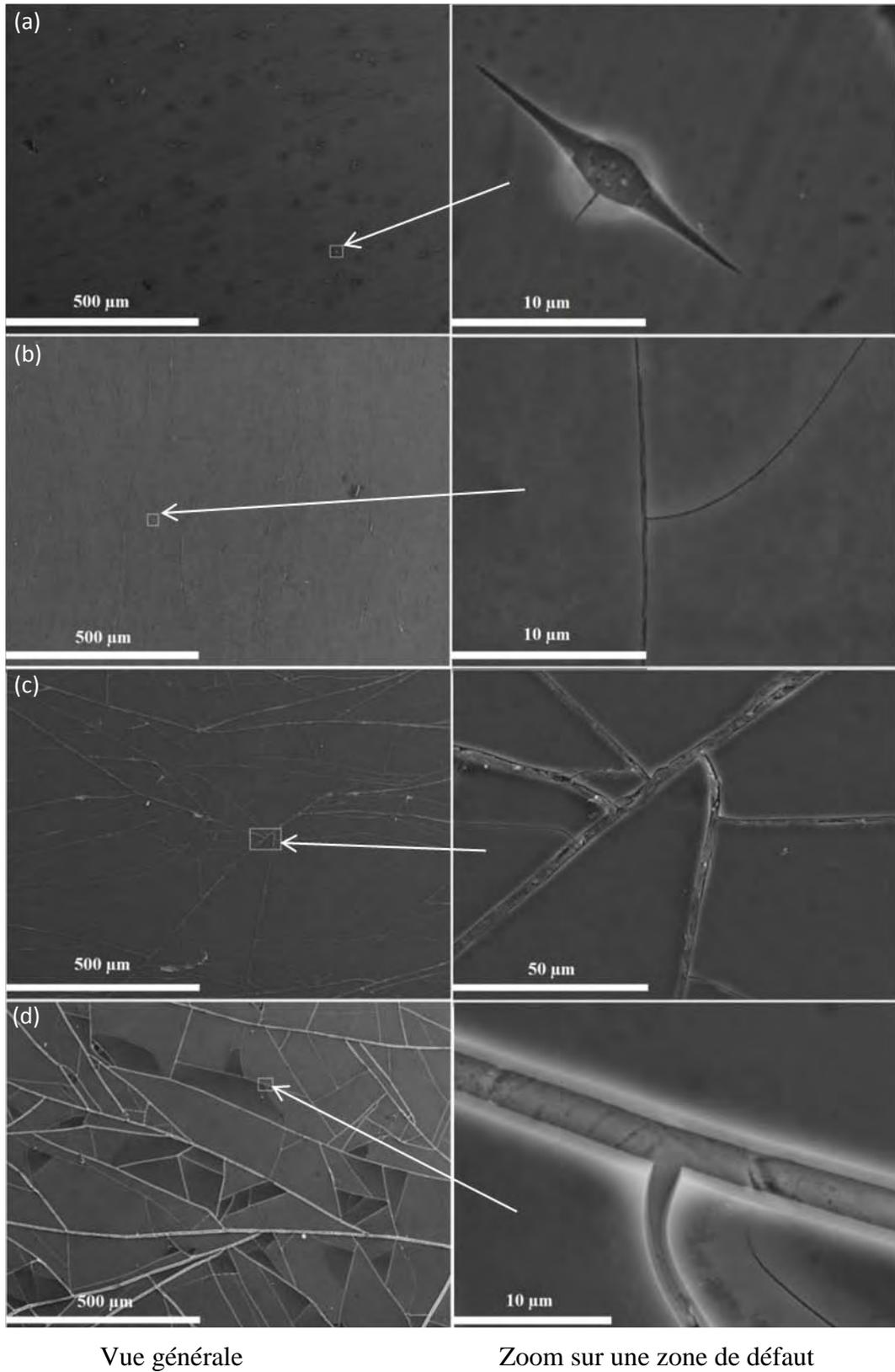


Figure 35 : Micrographies MEB des revêtements traités thermiquement R_{110} (a), R_{200} (b), R_{250} (c), R_{300} (d), R_{400} (e) et R_{500} (f) obtenues avec un protocole de dépôt identique ($v_{sol} = 11,5 \text{ mPa.s}$ et $V_{retrait} = 100 \text{ mm/min}$)

III.C.5.2. Influence de l'épaisseur déposée

Nous comparons sur la Figure 36, les micrographies de surface des revêtements traités à 250°C dont les épaisseurs varient en fonction de la vitesse de retrait lors du dip-coating. Nous observons un fort accroissement de la fissuration avec l'épaisseur du dépôt. En effet, pour une épaisseur de 0,48 μm (a) une fissuration localisée existe dans des zones spécifiques telles que des défauts de surface du substrat sous-jacent ou dans des zones de surépaisseur liée aux effets de bord lors du retrait. Dans le cas de plus fortes épaisseurs ($\geq 0,92\mu\text{m}$ (b)), les fissures se propagent aléatoirement à la surface du revêtement et conduisent pour des épaisseurs de 1,15 μm (c) à la formation d'un réseau connecté de fissures et un faiçage de la surface qui s'intensifie lorsque l'épaisseur atteint 1,32 μm (d). Notons également que simultanément ces fissures s'élargissent, mettant bien en évidence ici aussi le phénomène de retrait par densification du matériau.



Vue générale

Zoom sur une zone de défaut

Figure 36 : Micrographies MEB de la surface des revêtements traités à 250°C et à différentes épaisseurs : 0,48 µm (a), 0,92 µm (b), 1,15 µm (c) et 1,32 µm (d), associées à un zoom sur une zone de défaut

La micrographie en coupe à fort grossissement d'une fissure du revêtement traité à 250°C (Figure 37) montre les deux types de fissurations caractéristiques : cohésive et adhésive, pour les revêtements les plus épais. Ainsi, dans le cas de ces dépôts, une fissure cohésive perpendiculaire à la surface du dépôt se poursuit dans la zone interfaciale par une déviation de celle-ci dans une direction parallèle au substrat et par une fissuration adhésive qui peut conduire dans certains cas à un décollement localisé du dépôt.

De ces observations nous pouvons dire que la fissuration du dépôt semble s'initier à partir d'un défaut du substrat puis se propage d'autant plus que l'épaisseur du revêtement augmente, laissant supposer que la rugosité du substrat, pourrait être un facteur conditionnant le déclenchement de la fissuration pour des revêtements de faibles épaisseurs. Nous allons donc étudier l'influence de ce paramètre.

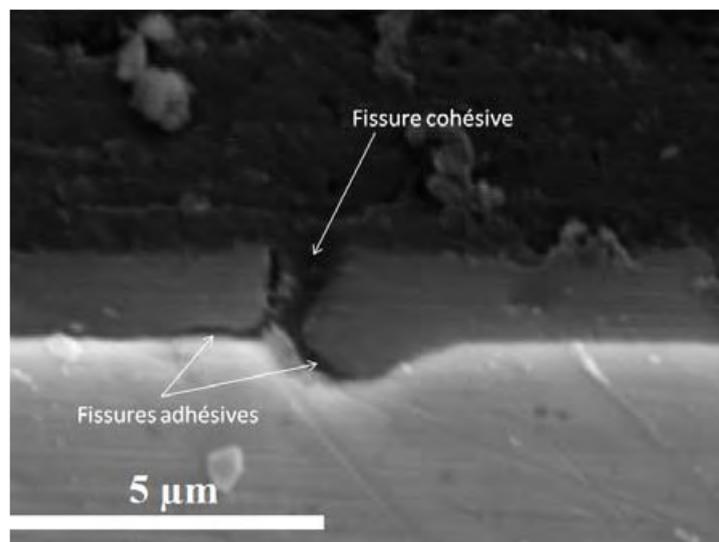


Figure 37 : Micrographie MEB en coupe d'une fissure du revêtement traité à 250°C

III.C.5.3. Influence de la durée du palier

Des revêtements ont été déposés avec une vitesse de retrait de 75 mm/min, séchés à 50°C pendant 24h puis traités thermiquement à 250°C sous air pendant : 1, 5, 10 et 16h. Notons que pour cette étude les substrats utilisés sont des « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$). La Figure 38 présente l'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée du traitement thermique à 250°C, mesurée à partir d'observations microscopiques (MEB) en section transversale. Après une heure de traitement thermique à 250°C, l'épaisseur est de 1,5 µm et lorsque la durée de traitement thermique augmente celle-ci diminue encore de 25% après 16h. La décomposition thermique du réseau organique, pilote donc non seulement la production de C_{AG} (cf. III.C.3.) mais aussi la densification du revêtement et son épaisseur.

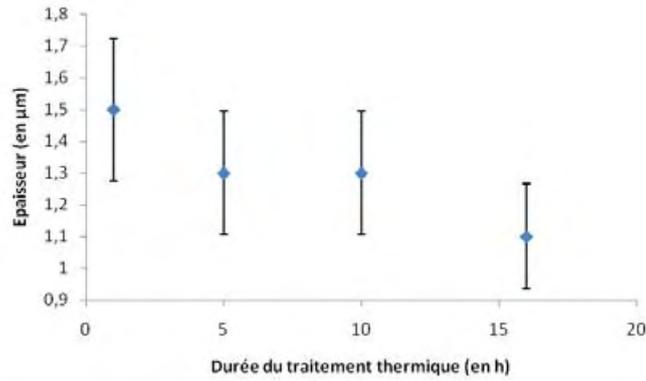


Figure 38 : Evolution de l'épaisseur des revêtements ($V_{\text{retrait}} = 75 \text{ mm/min}$) en fonction de la durée du traitement thermique à 250°C

Sur les micrographies optiques de la Figure 39, nous observons que les revêtements sont fissurés dès la première heure de traitement thermique (a) et que la densité de fissuration n'augmente pas en fonction de la durée de palier. La décomposition thermique et l'apparition du C_{AG} qui, comme nous l'avons vu (III.C.3) n'apparaît qu'après 5h de traitement, ne semble donc pas être ici la seule cause de la fissuration des dépôts.

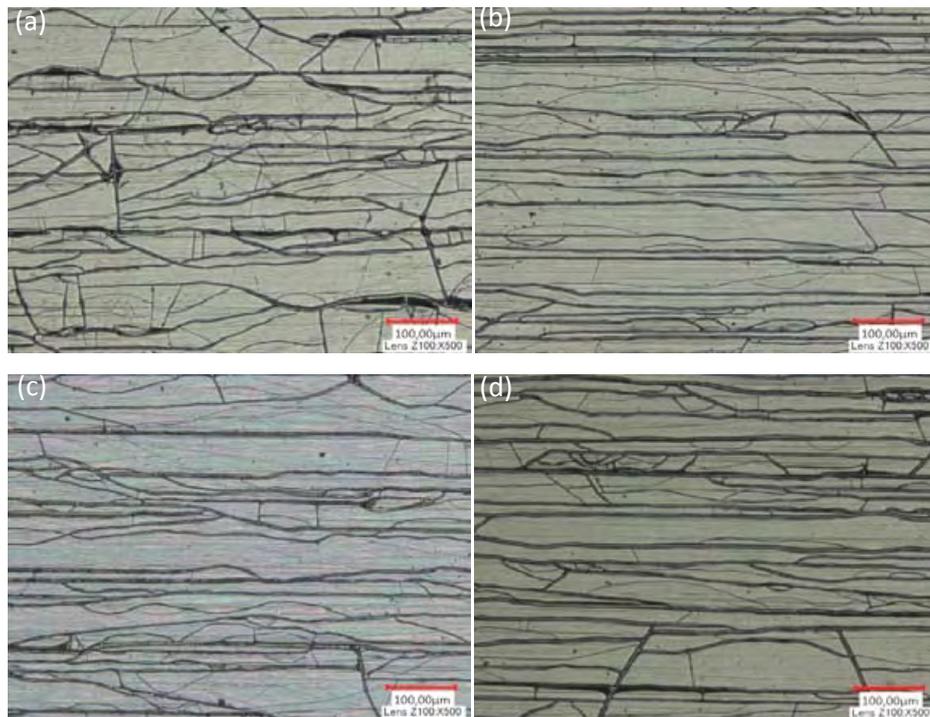


Figure 39 : Micrographies optiques des revêtements déposés sur l'acier 15-5 PH « laminé mat » puis traités à 250°C à différentes durée de palier : 1h (a), 5h (b), 10h (c) et 16h (d)

Nous noterons ici que le choix de la nuance « laminé mat » de rugosité élevée ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) a semble-t-il contribué à l'apparition des fissures dès la première heure de traitement. Pour cette raison nous avons étudié par la suite l'influence du paramètre rugosité sur l'initiation et la propagation des fissures.

III.C.5.4. Influence de la rugosité du substrat

En pratique, les substrats utilisés dans le milieu industriel peuvent présenter des états de surface variés. Nous avons donc étudié l'influence de ce paramètre sur la morphologie des revêtements et plus précisément sur la fissuration au cours des traitements thermiques. Sur substrat « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) nous avons vu que la fissuration des revêtements traités à haute température (à partir de 250°C) semblait s'initier sur les défauts sous-jacents. Dans ce paragraphe, les revêtements ont été déposés sur un substrat « laminé mat » de plus forte rugosité ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$).

La Figure 40 présente des micrographies MEB et optiques de la surface des revêtements déposés sur les substrats « laminé miroir » et « laminé mat » traités thermiquement à différentes températures. Notons qu'en moyenne l'épaisseur des revêtements déposés sur les deux types de substrats est similaire.

Pour un traitement thermique à 110°C (16h), la rugosité de substrat n'a pas d'influence sur la morphologie du revêtement hybride qui est couvrant et homogène. A partir de 250°C , température à laquelle s'opère la transformation de l'hybride en un composite $\text{SiAlO}_x\text{-C}_{\text{AG}}$, les revêtements sont fissurés dans les deux cas avec une plus forte densité de fissuration dans le cas du substrat le plus rugueux. Nous observons également une différence dans l'orientation des fissures. Sur le substrat « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$), les fissures sont beaucoup moins nombreuses et se propagent de manière aléatoire, alors que dans le cas de substrat « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) la fissuration s'initie sur les aspérités de surface et se propage dans une direction préférentielle orientée par les stries de laminage sous-jacentes (Figure 41).

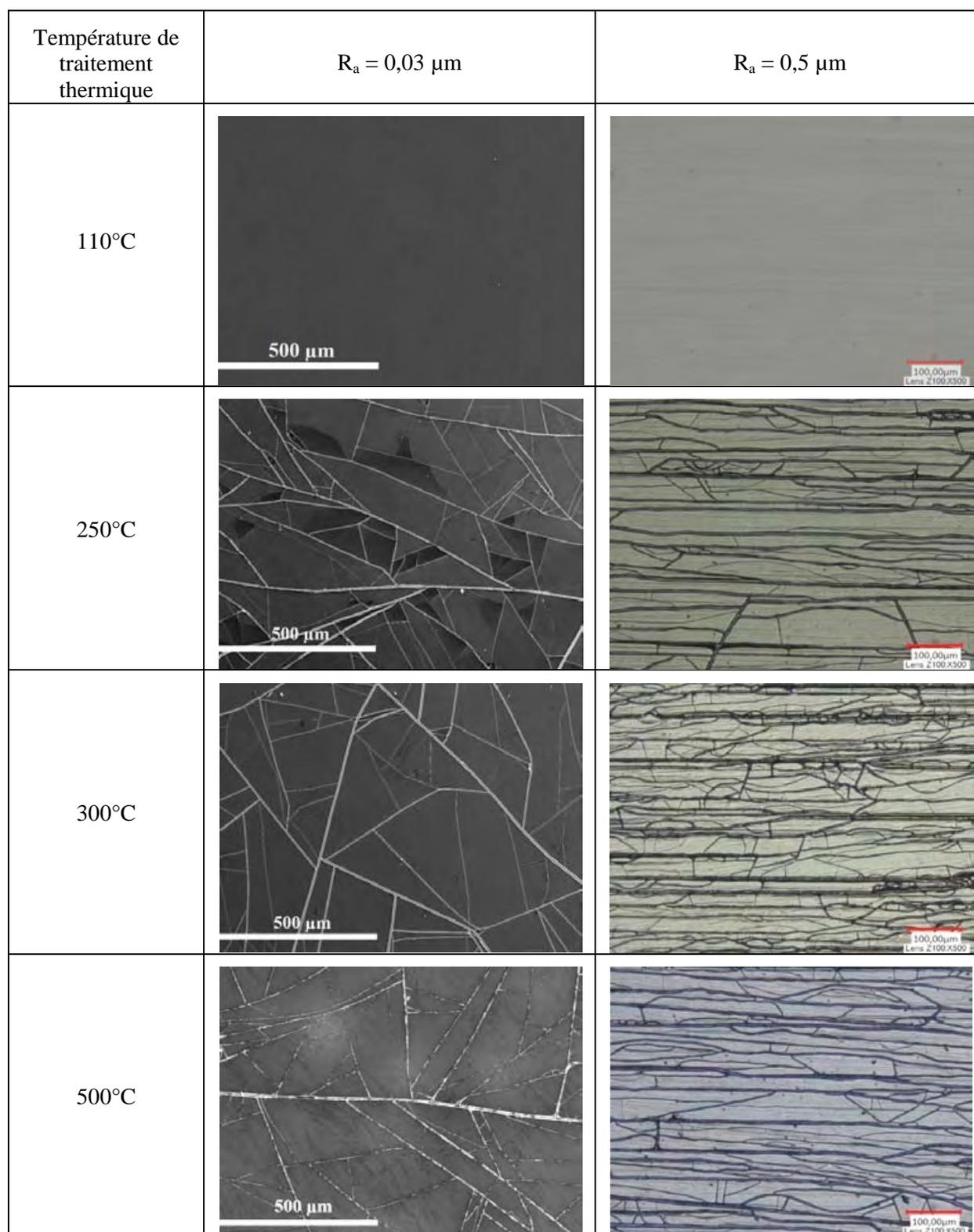


Figure 40 : Micrographies MEB et optiques des revêtements déposés sur l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » et « laminé mat » ($R_a = 0,03$ et $0,5 \mu\text{m}$) et traités thermiquement à différentes températures (110, 250, 300 et 500°C)

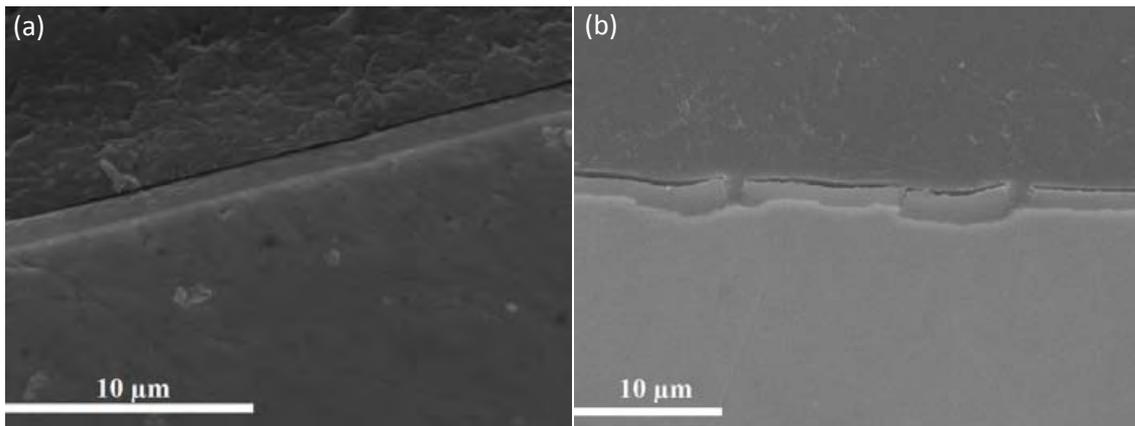


Figure 41 : Micrographies MEB, en coupe perpendiculaire au sens de laminage du revêtement déposé sur les substrats (a) « laminé miroir » ($R_a = 0,03\mu\text{m}$) et (b) « laminé mat » ($R_a = 0,5\mu\text{m}$), traités à 250°C

Discussion :

Dans cette section III.C., nous avons rapporté des résultats concernant l'étude des transformations physico-chimiques du revêtement après 16h de traitement thermique sous air à différentes températures. Ainsi, nous avons vu qu'au cours d'un traitement thermique à 250°C , la décomposition de la phase organique de l'hybride conduit à la formation d'une matrice dense majoritairement minérale « base silice » avec formation de carbone amorphe graphitique. Elle est accompagnée d'une évaporation non négligeable d'une fraction des composés carbonés formés et d'une densification bien mise en évidence par la diminution d'épaisseur du revêtement. Cette transformation conduit donc à une transition entre un matériau de type polymérique hybride organique-inorganique, acceptant les déformations imposées par la dilatation du substrat, et un matériau de type céramique à haute limite élastique, peu déformable. L'état de contrainte, généré par le retrait et la dilatation thermique du substrat, associé à la présence de défauts de surface sont suffisants pour provoquer une rupture cohésive du dépôt. Comme le schématise la Figure 42, cette rupture cohésive, localisée pour les plus faibles épaisseurs, se propage dans un plan x-y parallèle au substrat, de façon d'autant plus marquée lorsque l'épaisseur est élevée. Il s'en suit dans ce cas la formation d'un réseau dense de fissures interconnectées qui peut être influencé par la rugosité du substrat. Au-delà d'une certaine densité de fissures cohésives, le niveau de contrainte augmentant avec l'épaisseur des dépôts, les fissures seront déviées à l'interface revêtement/substrat, donnant naissance à une fissuration adhésive menant dans certains cas à un décollement localisé du revêtement. On remarquera tout de même que dans notre cas ce phénomène est rarement atteint.

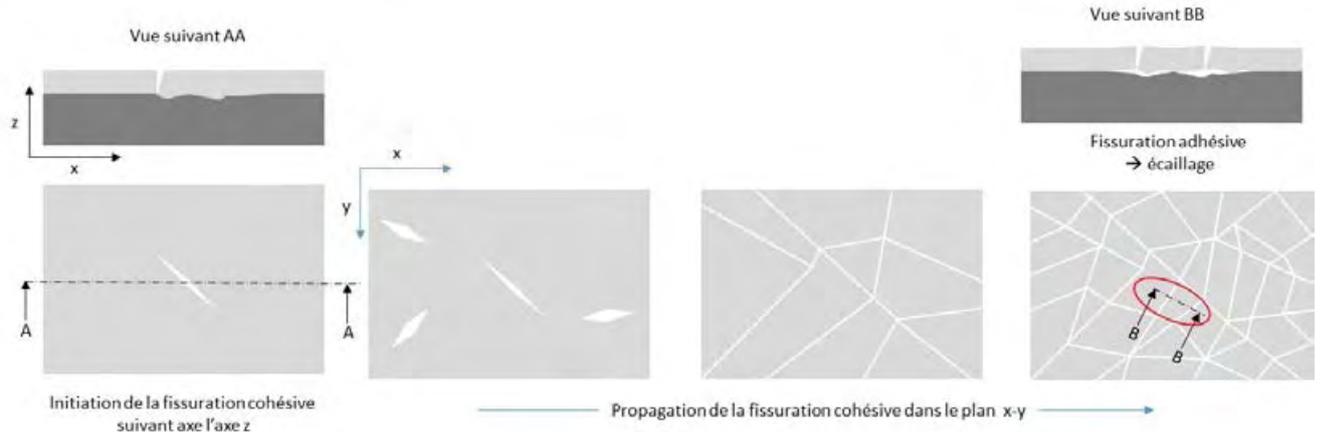


Figure 42 : Représentation schématique de la fissuration du revêtement traité à 250°C

III.D. Influence de l'atmosphère de traitement thermique sur les caractéristiques des revêtements

Nous avons vu dans l'étude précédente, qu'une des parties seulement de la composante organique fragmentée participait à la formation du C_{AG} alors que l'autre réagissait avec l'oxygène pour former du CO_2 . Nous avons donc choisi d'étudier par la suite l'effet de l'atmosphère d'un traitement thermique non oxydant. Pour se faire, nous avons suivi une démarche similaire à l'étude précédente mais dans ce cas sous balayage d'azote. Nous faisons état ci-après des résultats d'analyses thermiques sous N_2 , associés à des caractérisations structurales sur poudres avant d'appliquer des traitements thermiques spécifiques aux revêtements.

III.D.1. Analyses thermiques sur poudre de xérogel sous azote

Les analyses thermiques ont été effectuées sous balayage d'azote, sur un xérogel préalablement séché à 50°C pendant 24 h. Nous avons utilisé deux vitesses de montée en température ; 1 et 10°C/min. La Figure 43 présente les courbes ATG/ATD obtenues avec une vitesse de montée en température de 1°C/min sous azote (a) et sous air (b) reportées ici à titre comparatif. La courbe ATG sous azote présente deux pertes de masses caractéristiques contrairement à l'analyse sous air où nous avons pu en définir trois. Jusqu'à 200°C, nous observons sous azote la faible perte de masse attribuée à l'évaporation des solvants, comme nous l'avons observé sous air, mais entre 200 et 450°C, il n'apparaît sous azote qu'une seule mais importante perte de masse. Dans ce domaine de forte perte de masse apparaissent successivement sur la courbe ATD, un pic endothermique, suivi d'un second pic exothermique fortement bruité. Ce bruitage, difficilement interprétable à ce stade de l'étude, pourrait provenir de réactions simultanées, dont nous aurons l'occasion de discuter plus tard (cf. III.D.3.).

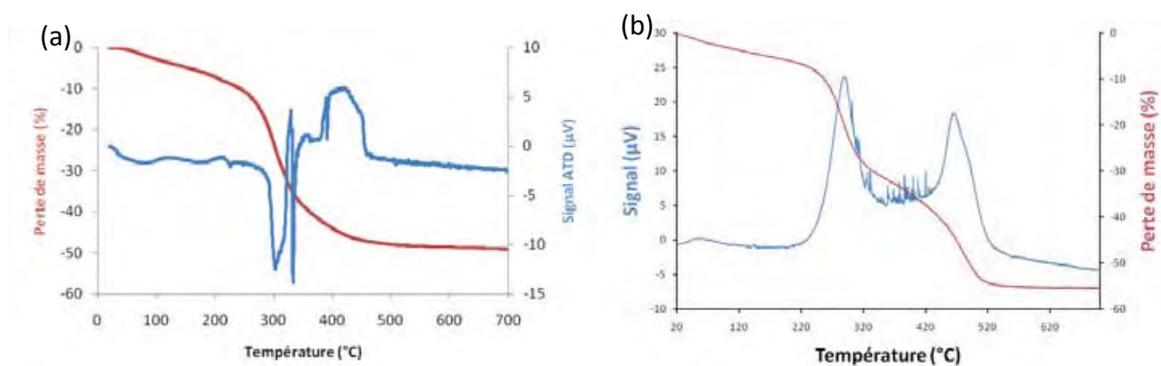


Figure 43 : Courbes ATG/ATD du xérogel séché à 50°C (24h), réalisées avec une vitesse de montée en température de 1°C/min sous azote (a) et sous air (b)

La Figure 44 présente les courbes ATG/ATD sous azote, réalisées en utilisant une vitesse de montée en température de 10°C/min. Nous retrouvons les deux pertes de masses caractéristiques mais il n'apparaît plus qu'un seul pic exothermique entre 200 et 450°C, comme nous l'avons constaté sous air pour cette même vitesse de montée en température (cf Figure 17, sous section III.C.1.) ; le deuxième pic exothermique, et sa perte de masse associée, étant dans ce cas repoussés vers de plus hautes températures.

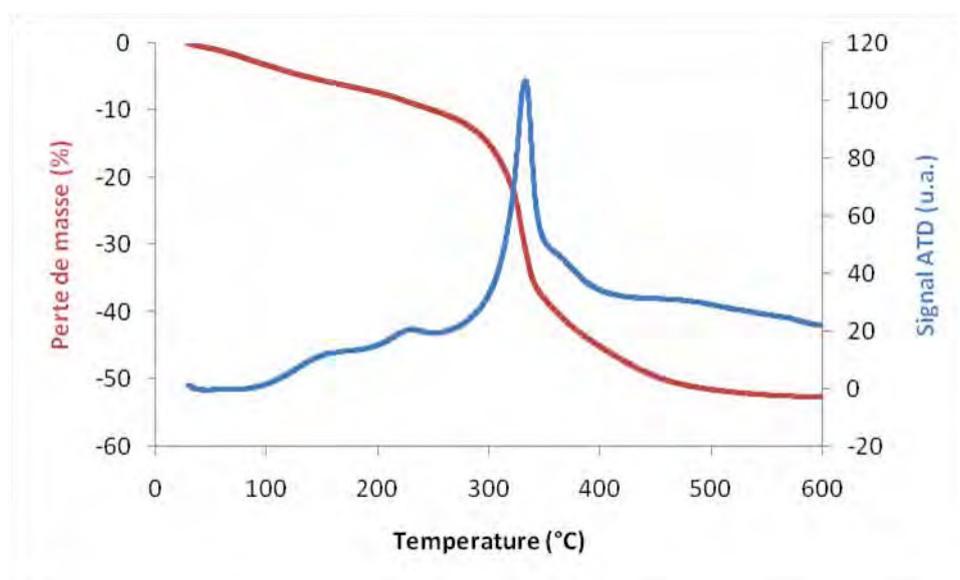


Figure 44 : Courbes ATG/ATD du xérogel séché à 50°C (24h), réalisées avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous azote

Dans le but de comprendre la nature des transformations qui interviennent et l'influence de l'atmosphère d'azote, nous avons effectué des traitements thermiques à 110, 200, 250, 300, 400 et 500°C sous azote sur les poudres et les revêtements que nous avons caractérisé par des méthodes spectroscopiques.

III.D.2. Caractéristiques structurales du xérogel après traitement thermique sous azote

IR-ATR

Nous rapportons sur la figure 45, les spectres IR-ATR des poudres traitées thermiquement sous azote. Dans le but de discuter des différences engendrées par l'atmosphère de traitement, nous avons séparé en trois domaines d'ondes caractéristiques les spectres des poudres traitées sous azote (a), que nous comparons à celles obtenues sous air (b), déjà présentées dans la sous section III.C.2.

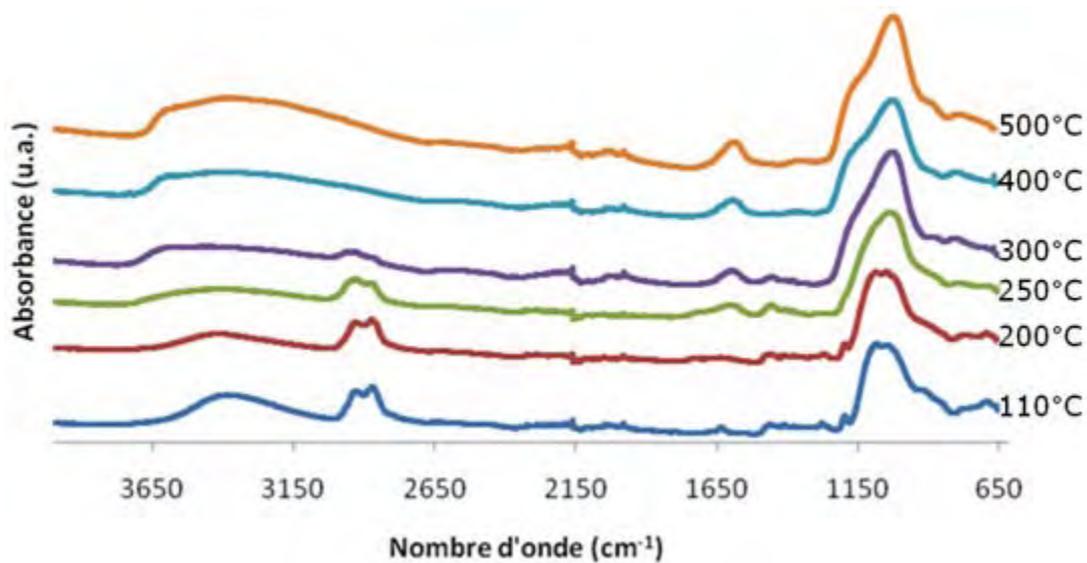


Figure 45 : Spectres ATR-IR des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote dans le domaine 4000 à 650 cm^{-1}

La Figure 46 présente un zoom le domaine de nombre d'onde 3700 à 2800 cm^{-1} . Les signaux à 2880 et 2940 cm^{-1} des CH_2 nous permettent de suivre la décomposition thermique du réseau organique. Sur la Figure 46a nous observons que les signaux des CH_2 de l'échantillon P_{250} sous azote sont moins dégradés que ceux de l'échantillon P_{250} sous air. Sous atmosphère d'azote, la décomposition thermique du réseau organique semble donc se produire vers de plus haute température ($\sim +50^\circ\text{C}$) par rapport au traitement thermique sous air.

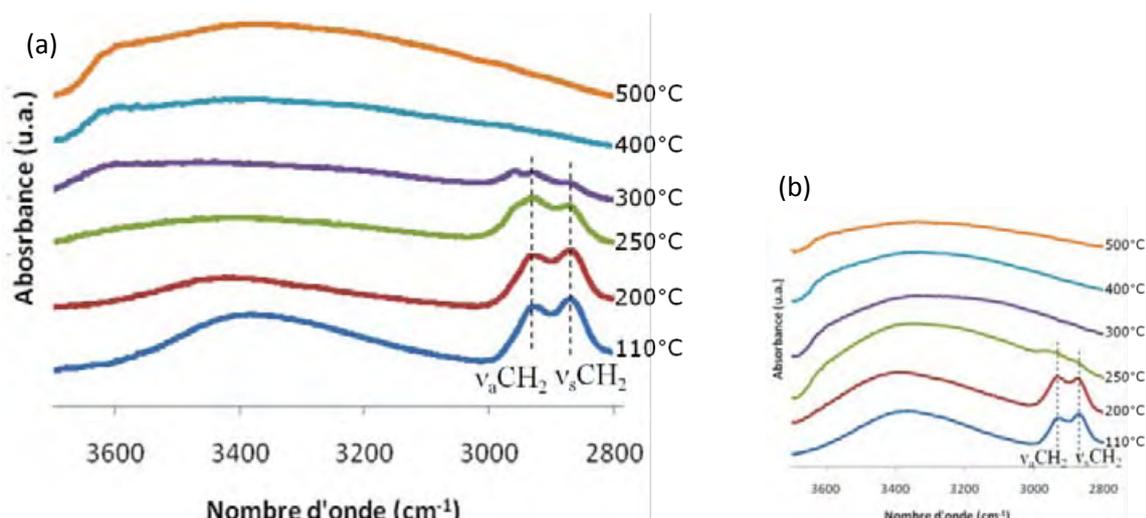


Figure 46 : Spectres IR-ATR dans le domaine 3700 à 2800 cm^{-1} des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées (a) sous azote et (b) sous air

La Figure 47 présente un zoom dans le domaine 1800 à 1250 cm^{-1} . Nous observons pour les poudres traitées sous azote (a), que le pic vers 1600 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons C=C sp^2 caractéristique des cycles aromatiques est peu marqué après un traitement thermique à 250°C, alors qu'il apparait nettement après un traitement thermique à 300°C. Ceci confirme donc un décalage thermique des réactions de décomposition et de formation de C_{AG} . Comparativement aux traitements sous air, nous remarquons qu'en l'absence d'oxygène le C_{AG} est toujours présent aux plus hautes températures.

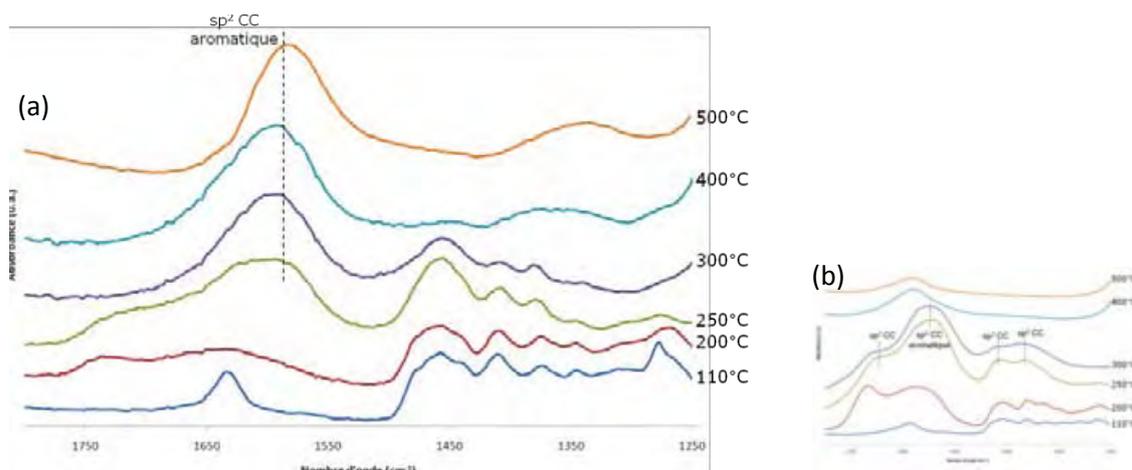


Figure 47 : Spectres IR-ATR dans le domaine 1800 à 1250 cm^{-1} des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote (a) et sous air (b)

La Figure 48 présente le domaine d'ondes de 1250 à 650 cm^{-1} des spectres IR-ATR des poudres traitées sous azote et sous air. La vibration d'élongation de la liaison C-O-C (1090 cm^{-1}) nous permet de suivre la décomposition thermique du réseau organique. Nous

observons là aussi un décalage thermique de la dégradation du réseau organique sous azote. En effet, après un traitement thermique à 250°C sous azote, la vibration C-O-C est toujours présente alors que sous air à 250°C elle a disparu.

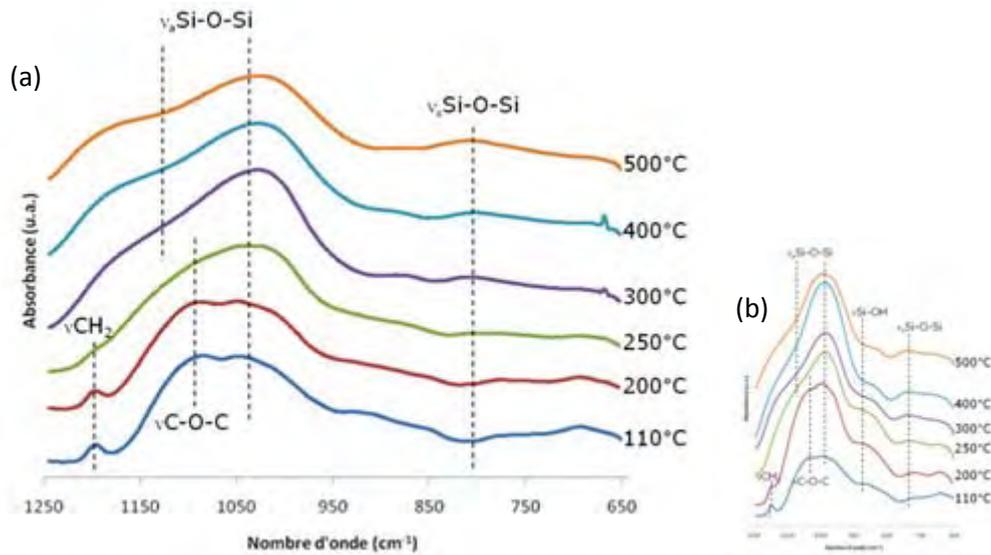


Figure 48 : Spectres IR-ATR dans le domaine 1250 à 650 cm^{-1} des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote (a) et sous air (b)

RMN MAS ^{13}C

La Figure 49 présente les spectres des poudres traitées sous azote. Les spectres des échantillons P_{110} et P_{200} présentent les signaux des carbones du réseau organique de l'hybride. Nous constatons la disparition des signaux du carbone du réseau organique lorsque la température passe de 250 à 300°C, simultanément à l'apparition du signal du carbone sp^2 caractéristique du C_{AG} . Les spectres des échantillons P_{400} et P_{500} montrent que le C_{AG} est toujours présent à 500°C, traduisant ainsi l'absence d'oxydation de ce dernier sous azote. Ces résultats confirment ce que nous avons vu sur les spectres IR-ATR concernant le décalage thermique des réactions de fragmentation du réseau organique et de formation de C_{AG} .

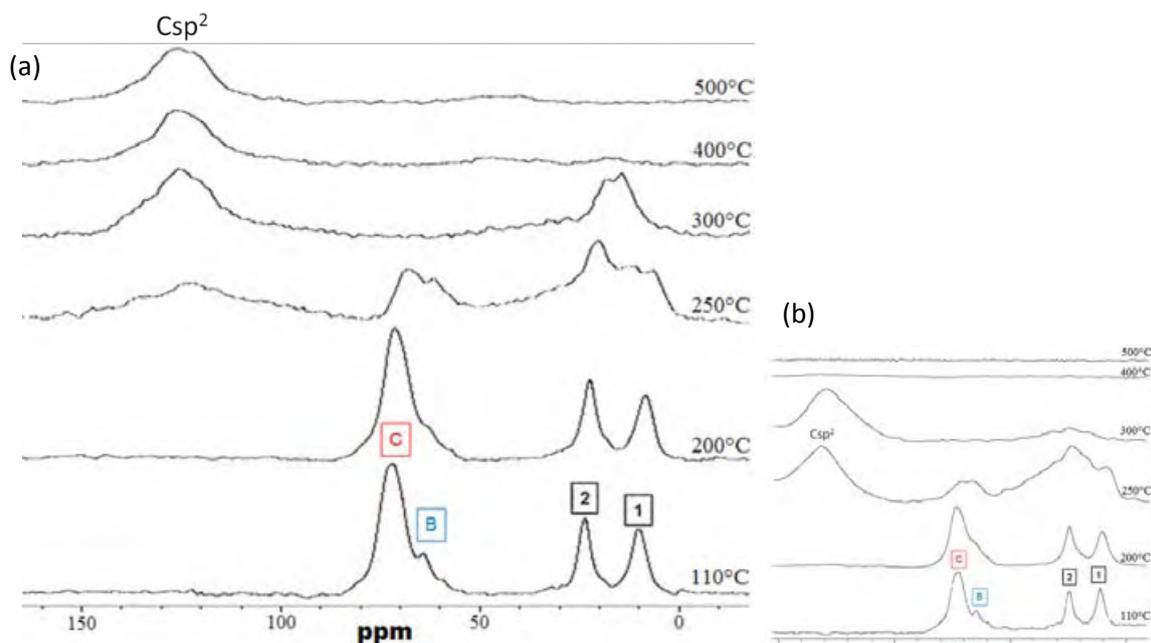


Figure 49 : Spectres RMN MAS ^{13}C des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote (a) et sous air (b)

RMN MAS ^{29}Si

La Figure 50 présente les spectres des poudres traitées thermiquement sous azote. Après des traitements thermiques à 110 et 200°C sous azote, nous n'observons que les signaux T^1 , T^2 et T^3 de l'hybride alors que sous air commence à apparaître un léger signal Q^3 . Après un traitement thermique à 250°C sous azote l'intensité du pic Q^3 augmente mais apparaît moins importante que sous air. Ces résultats montrent, que sous N_2 la transformation de la composante inorganique de l'hybride subit également un décalage vers les plus hautes températures.

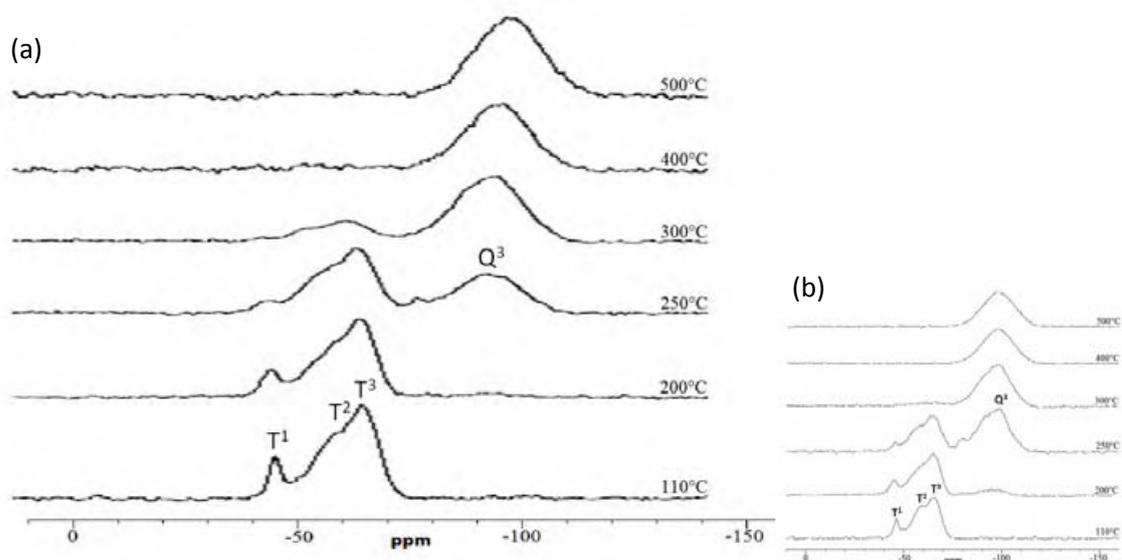


Figure 50 : Spectres RMN MAS ^{29}Si des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote (a) et sous air (b)

RMN MAS ^{27}Al

Ceci est confirmé par les analyses RMN MAS ^{27}Al (Figure 51). Si, les spectres relatifs aux poudres P_{110} et P_{200} traitées sous air et sous azote montrent que l'aluminium se trouve sous les mêmes coordinances octaédrique (Oh) et tétraédrique (Td), nous voyons que sous azote dès 300°C apparaît nettement le signal de l'aluminium en coordinance pentahédrique (Pd) et que son intensité augmente avec la température de traitement. Nous confirmons ici qu'en plus des modifications de transformation de la composante organique, l'atmosphère réductrice du traitement modifie également les températures de transformation de la composante inorganique. L'apparition des atomes de silicium de type Q^3 repoussées vers de plus hautes températures en présence d'azote, s'accompagne d'une plus forte proportion d'aluminium en coordinance pentahédrique.

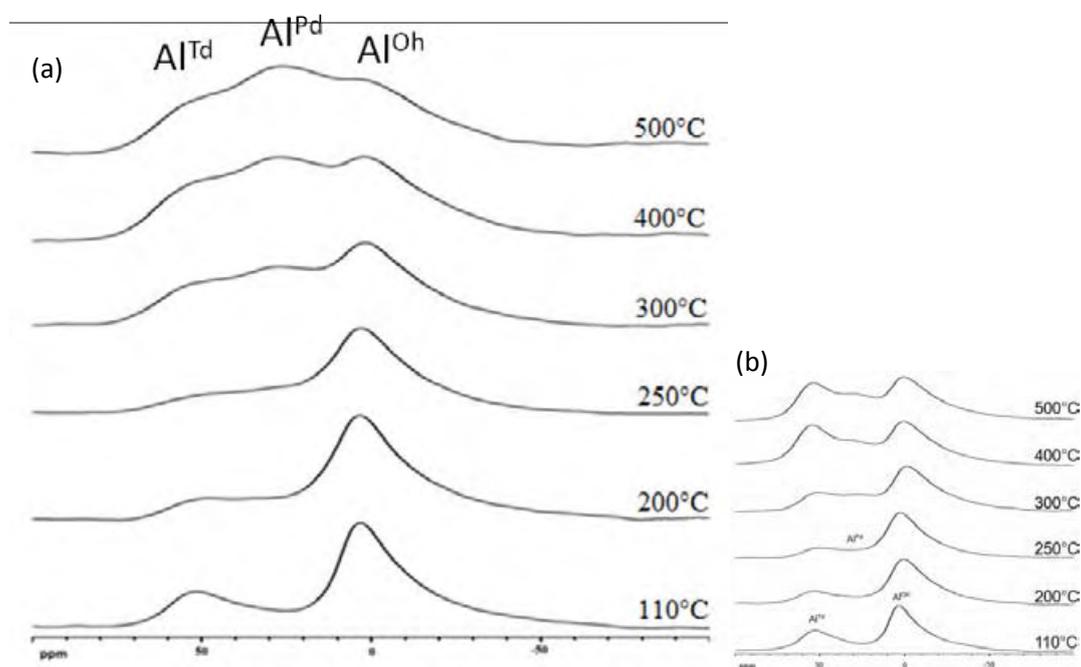


Figure 51 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote (a) et sous air (b)

III.D.3. Nature des composés gazeux formés au cours d'un traitement thermique sous azote

L'analyse des poudres traitées sous azote a permis d'identifier des différences de transformations à l'état solide avec celles traitées sous air et en particulier sur la transformation de la composante organique en C_{AG} . Dans le but de compléter cette étude, nous nous sommes intéressés aux produits gazeux des réactions sous azote que nous comparerons à celles identifiées sous air (cf III.C.2.).

Comme nous l'avons fait sous air, nous avons effectué des analyses thermiques ATG/ATD sous N₂ couplées à un spectromètre de masse à une vitesse de montée en température de 10°C/min et dont les courbes ont déjà été présentées sur la Figure 44. Durant la montée en température nous avons identifié plusieurs composés par le rapport m/z, représentant la masse relative de ces derniers (Tableau 4). La Figure 52 présente l'évolution de l'intensité des masses relatives dégagées, notamment de l'eau (m/z = 18) et du CO₂ (m/z = 44) en fonction de la température. Nous observons deux pics de dégagement gazeux à 297 et 302°C. Les espèces dégagées lors du premier pic à 297°C correspondent aux différents fragments évaporés lors de la décomposition thermique du réseau organique. Lors du deuxième pic de dégagement gazeux, les principales masses relatives observées sont celles de l'eau et du CO₂ accompagnant la réaction de cyclisation des fragments carbonés toujours présents dans la matrice et la formation de carbone amorphe [47].

Masse relative (m/z)	Identification
15	CH ₃ ⁺
27	C ₂ H ₃ ³⁺
39	C ₃ H ₃ ⁵⁺
40	C ₃ H ₄ ⁴⁺
41	C ₃ H ₅ ³⁺

Tableau 4 : Proposition d'identification des fragments

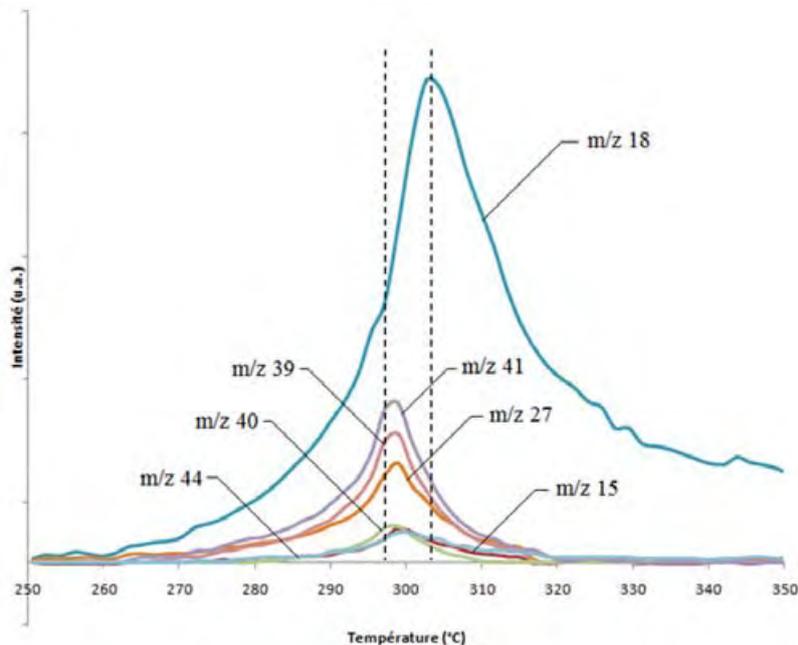


Figure 52 : Evolution de l'intensité des masses relatives détectées pendant la montée en température entre 250 et 300°C

Sur la Figure 53, nous observons également le dégagement gazeux des masses relatives $m/z = 2$, 16 et 30. Ces masses sont associées respectivement à H_2 , CH_4 et CH_2O qui sont des gaz inflammables. Il est à noter que lors de l'analyse sous air ces gaz n'ont pu être détectés, en raison de leur combustion en présence d'oxygène. Il est donc probable que lors des traitements thermiques des poudres ou des revêtements effectués sous air, cette combustion ait conduit à une augmentation de la température locale, alors que sous azote ces gaz sont évacués sans réaction de combustion. La non-combustion de ces gaz sous azote, permet ainsi d'expliquer le décalage thermique des réactions de décomposition de la matrice hybride, d'apparition du C_{AG} et de sa conservation dans la matrice minérale à de plus hautes températures que sous air.

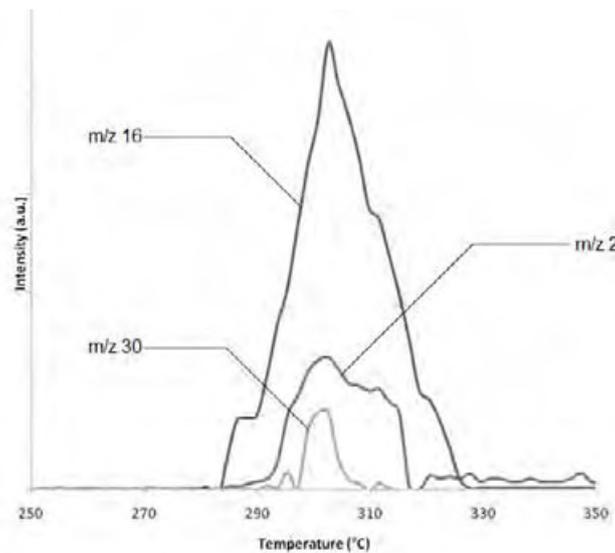


Figure 53 : Evolution de l'intensité des masses relatives $m/z = 2, 16$ et 30 lors de la montée en température entre 250 et $350^\circ C$

Pour illustrer ce phénomène, nous avons mesuré lors d'une analyse thermique sous air d'un xérogel (vitesse en montée = $1,5^\circ C/min$), l'évolution de la température dans le four à proximité de l'échantillon (Figure 54). Nous observons vers $300^\circ C$ une augmentation de la température par rapport à la consigne du four. Cette augmentation de température illustre bien la combustion des gaz inflammables sous air. Lors des réactions de décomposition thermique sous air de l'hybride et de formation de C_{AG} , la température au voisinage de l'échantillon n'est plus celle fixée par la consigne du four. L'atmosphère d'azote lors des traitements thermique permet donc un meilleur contrôle des réactions.

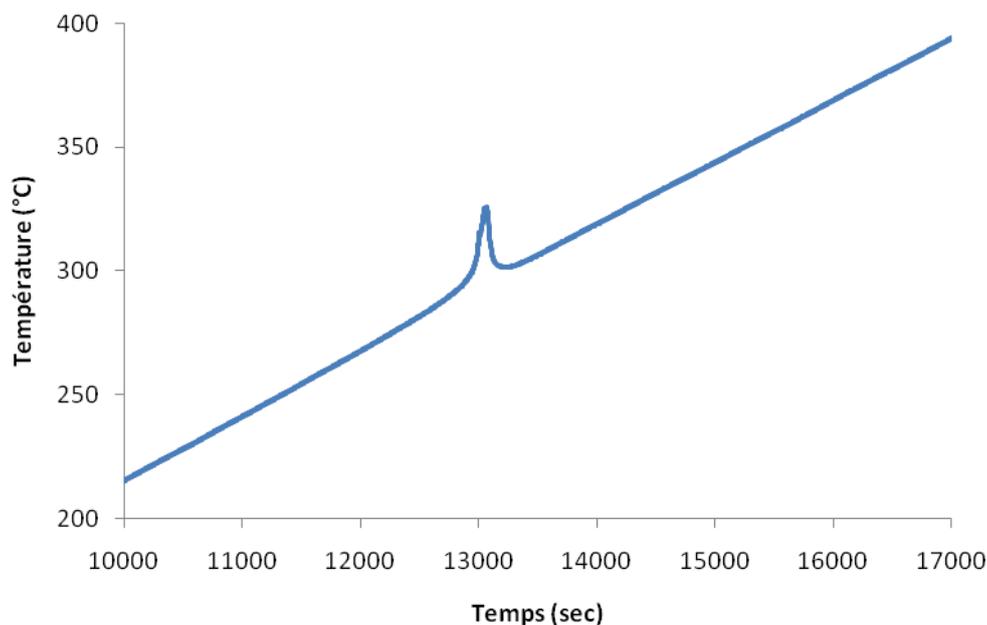


Figure 54 : Evolution de la température du four lors d'une analyse ATG/ATD sous air avec une vitesse de montée en température de 1,5°C/min

III.D.4. Quantité de carbone formé au cours d'un traitement thermique sous azote

Pour évaluer la quantité de carbone formée in situ en fonction de l'atmosphère de traitement. Notre choix, s'est porté sur des poudres traitées à des températures différentes mais présentant des caractéristiques structurales de la composante inorganique proches. C'est-à-dire, pour les deux atmosphères de traitement, la température à partir de laquelle la composante inorganique est majoritairement constituée de silicium en environnement Q^3 (cf. Figure 50). Ces échantillons sont le P_{250} traité sous air et le P_{300} traité sous azote. L'analyse élémentaire a été effectuée par micro-analyse (cf II.B.1.6.). Les résultats présentés dans le Tableau 5, montrent que deux échantillons de caractéristiques structurales identiques auront des quantités de carbone différentes s'ils sont traités sous air ou sous azote. Ainsi, l'échantillon P_{250} traité sous air conserve 20%mass. de carbone, alors que l'échantillon P_{300} traité sous azote conserve 24,7%mass. de carbone. Ce résultat confirme donc que, l'inhibition des réactions d'oxydation et de combustion par la présence d'azote permet, non seulement de contrôler la nature des transformations et des composés formés mais également la quantité de carbone présente dans la matrice $SiAlO_x$.

	P_{300} sous azote	P_{250} sous air
%massique de C ($\pm 0,5\%$)	20,0	24,7

Tableau 5 : Analyse élémentaire du C des échantillons P_{300} sous azote et P_{250} sous air

Les différentes analyses spectroscopiques nous ayant permis d'identifier la formation de C_{AG} , nous avons effectué des analyses morphologiques complémentaires par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRMET) afin de mettre en évidence la présence de tels composés lamellaires. Nous montrons sur les Figures 55 et 56 des micrographies HRMET de l'échantillon P_{300} traité sous azote, à plusieurs grossissements. Nous pouvons observer dans la matrice $SiAlO_x$, la présence de particules constituées d'empilements de feuillets de graphènes formant le C_{AG} obtenu. Le nombre de feuillets de graphène empilé peut varier de 4 à 8 feuillets. La longueur des feuillets est de l'ordre de 10 à 50 nm. La distance interfeuille mesurée est de 0,33 nm, ce qui est identique à la distance interfeuille du graphite donné dans la littérature [49]. La diffraction électronique effectuée sur l'échantillon observé (Figure 56), laisse apparaître un halo qui témoigne du faible taux de cristallinité et de la présence de nombreux défauts structuraux.

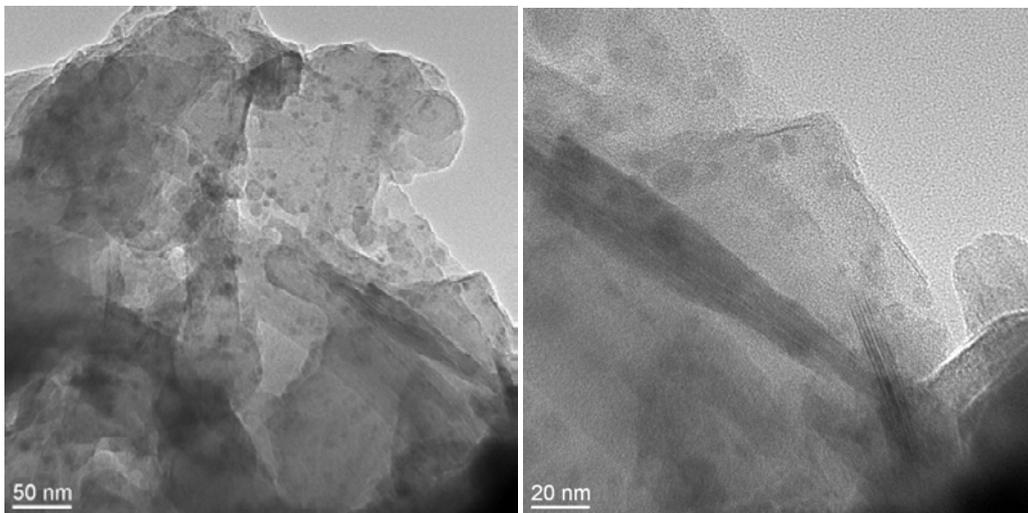


Figure 55 : Micrographies HRMET de l'échantillon P_{300} traité sous azote

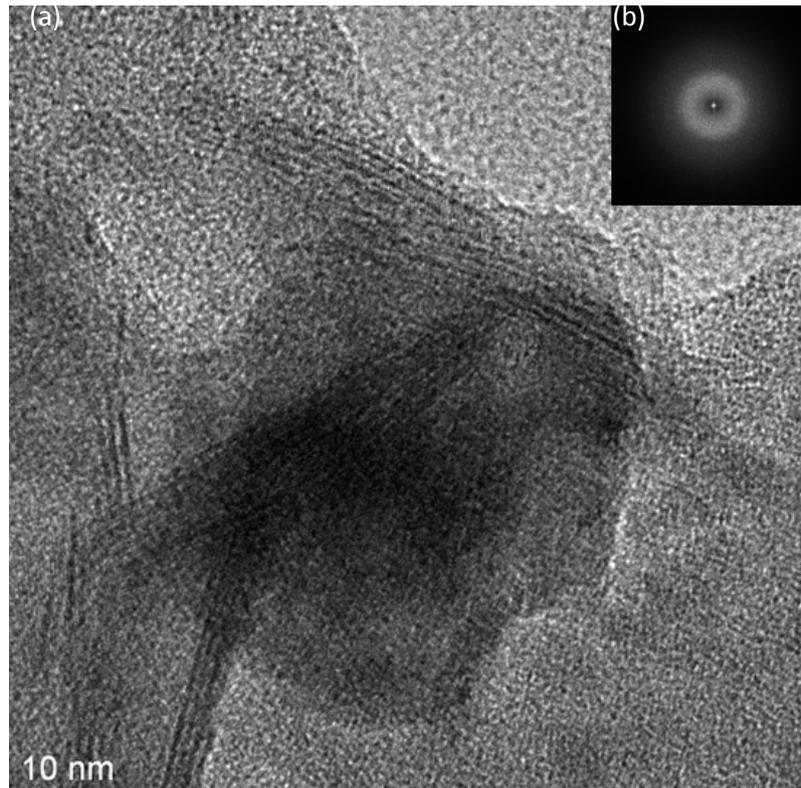


Figure 56 : Micrographie HRMET de l'échantillon P_{300} traité sous azote (a) et clichet de diffraction électronique correspondant (b)

Discussion :

Par des analyses thermiques effectuées sous azote, nous avons montré l'existence de réactions endothermique et exothermique dans des domaines de températures proches (300-350°C). Ces réactions sont attribuées à la décomposition thermique du réseau organique et à la formation du C_{AG} . Les analyses spectroscopiques ont montré que sous azote, la décomposition thermique et la production de C_{AG} sont repoussées vers de plus hautes températures. Nous avons montré que sous air, le bilan global exothermique est lié à la combustion des gaz inflammables formés et que cette réaction globale de pyrolyse était en réalité décomposée en trois réactions ; décomposition thermique du réseau organique par fragmentation ; les fragments formés étant pour partie, oxydés ou recombinaés sous forme de C_{AG} . Nous pouvons dire que sous atmosphère d'azote les réactions d'oxydation sont inhibées et la conservation du carbone dans la matrice est favorisée, comme l'a montré l'analyse élémentaire effectuée. Les observations par HRMET ont bien mis en évidence la présence de particules nanométriques de C_{AG} dont la texture lamellaire devrait avoir un effet important sur le comportement tribologique des revêtements et avoir l'effet lubrifiant recherché.

III.D.5. Caractéristiques structurales des revêtements après traitement thermique sous azote

Dans cette partie les revêtements ont été élaborés avec une vitesse de retrait fixée à 75 mm/min, et déposé sur l'acier inoxydable « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$). Le traitement thermique est ensuite effectué sous azote à différentes températures.

Spectroscopie IR en incidence rasante

Nous avons caractérisé par spectroscopie IR en incidence rasante, les effets de l'atmosphère de traitement thermique sur les transformations physico-chimiques des dépôts. La Figure 57a présente les spectres IR en incidence rasante des revêtements traités thermiquement sous azote à différentes températures. L'allure générale des spectres des revêtements ne montre pas de différences significatives avec celle des poudres (Figure 57b). Toutefois, sur la Figure 58a présentant des zooms dans le domaine $3700\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$, nous pouvons voir que le spectre de l'échantillon R_{300} ne présente plus les signaux vers 2900 cm^{-1} caractéristiques des CH_2 du réseau organique contrairement à l'échantillon sous forme de poudre (Figure 58b). La décomposition thermique du réseau organique intervient donc à une température légèrement plus basse qui laisse supposer une cinétique plus rapide entre couche mince et poudre de même nature. Cette tendance est confirmée sur les Figures 59a et 59b qui présentent les zooms dans le domaine $1800\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ et met en évidence cette légère différence de cinétique entre les couches minces et les poudres pour ce qui concerne l'apparition des cycles aromatiques vers 1600 cm^{-1} et 1450 à 1250 cm^{-1} .

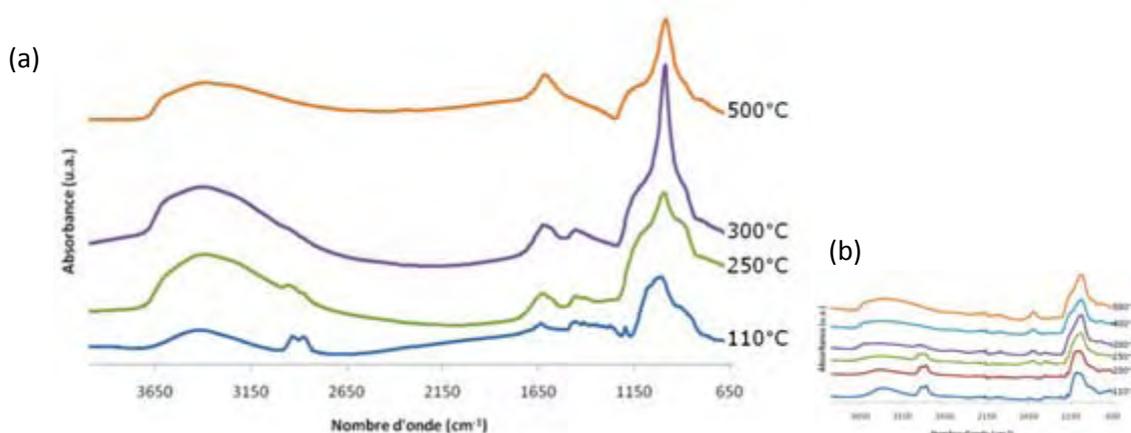


Figure 57 : Spectres IR en incidence rasante des revêtements R_{110} , R_{250} , R_{300} et R_{500} traités sous azote (a) et spectres IR-ATR des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote (b) dans le domaine 4000 à 650 cm^{-1}

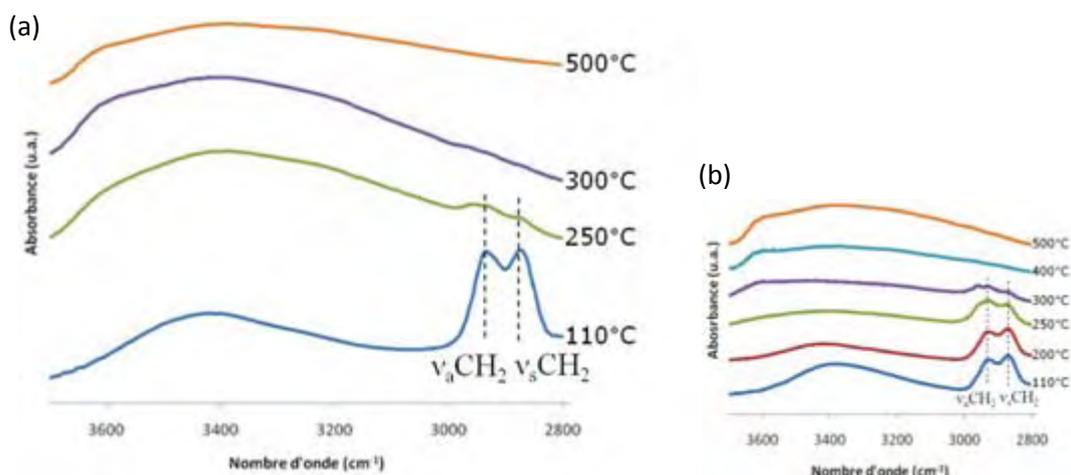


Figure 58 : Spectres IR en incidence rasante des revêtements R_{110} , R_{250} , R_{300} et R_{500} traités sous azote (a) et spectres IR-ATR des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote (b) dans le domaine 3700 à 2800 cm^{-1}

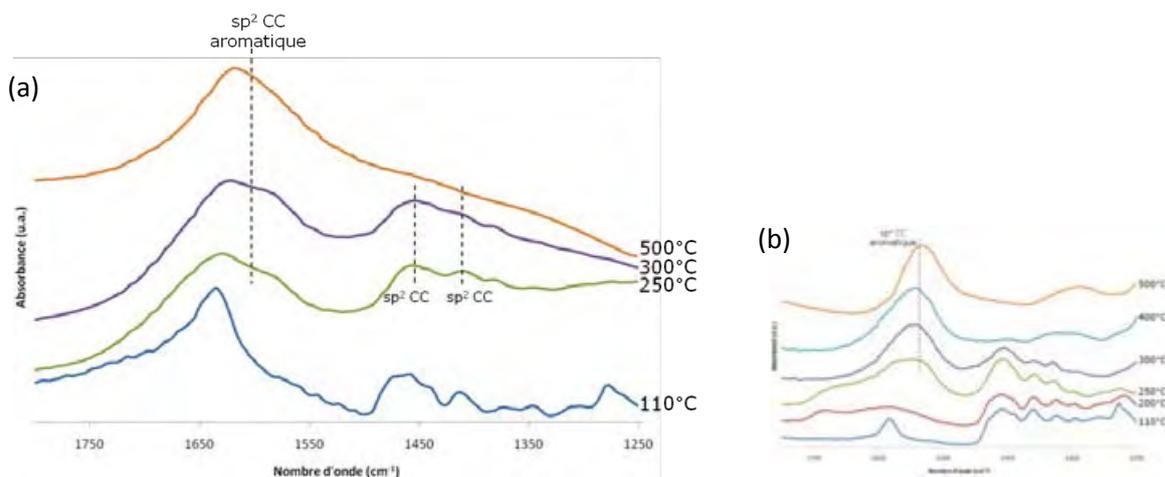


Figure 59 : Spectres IR en incidence rasante des revêtements R_{110} , R_{250} , R_{300} et R_{500} traités sous azote (a) et spectres IR-ATR des poudres P_{110} , P_{200} , P_{250} , P_{300} , P_{400} et P_{500} traitées sous azote (b) dans le domaine 1800 à 1250 cm^{-1}

III.D.6. Morphologie des revêtements après traitement thermique sous azote

La Figure 60 présente les micrographies optiques de la surface des revêtements traités thermiquement sous azote et sous air. Le revêtement hybride traité à 110°C, est homogène et couvrant. Après un traitement thermique à 250°C, nous observons dans les deux cas l'apparition de fissures. Cependant pour le revêtement traité sous azote les fissures n'ont pas de direction préférentielle contrairement à l'échantillon traité sous air. Alors qu'à partir de 300°C pour l'échantillon traité sous azote comme celui traité sous air les fissures suivent les stries du substrat sous-jacent. Cette différence de mode de fissuration entre un traitement sous air et sous azote à 250°C, pourrait être liée à la différence d'état d'avancement de la fragmentation de la composante organique de l'hybride. A cela nous pouvons ajouter que,

dans un domaine de transition correspondant au passage d'un matériau hybride, acceptant les déformations plastiques, vers un matériau de type oxyde au comportement fragile, l'initiation et la propagation des fissures sont sans doute fortement influencées par les défauts topographiques présents à la surface du substrat « laminé mat ».

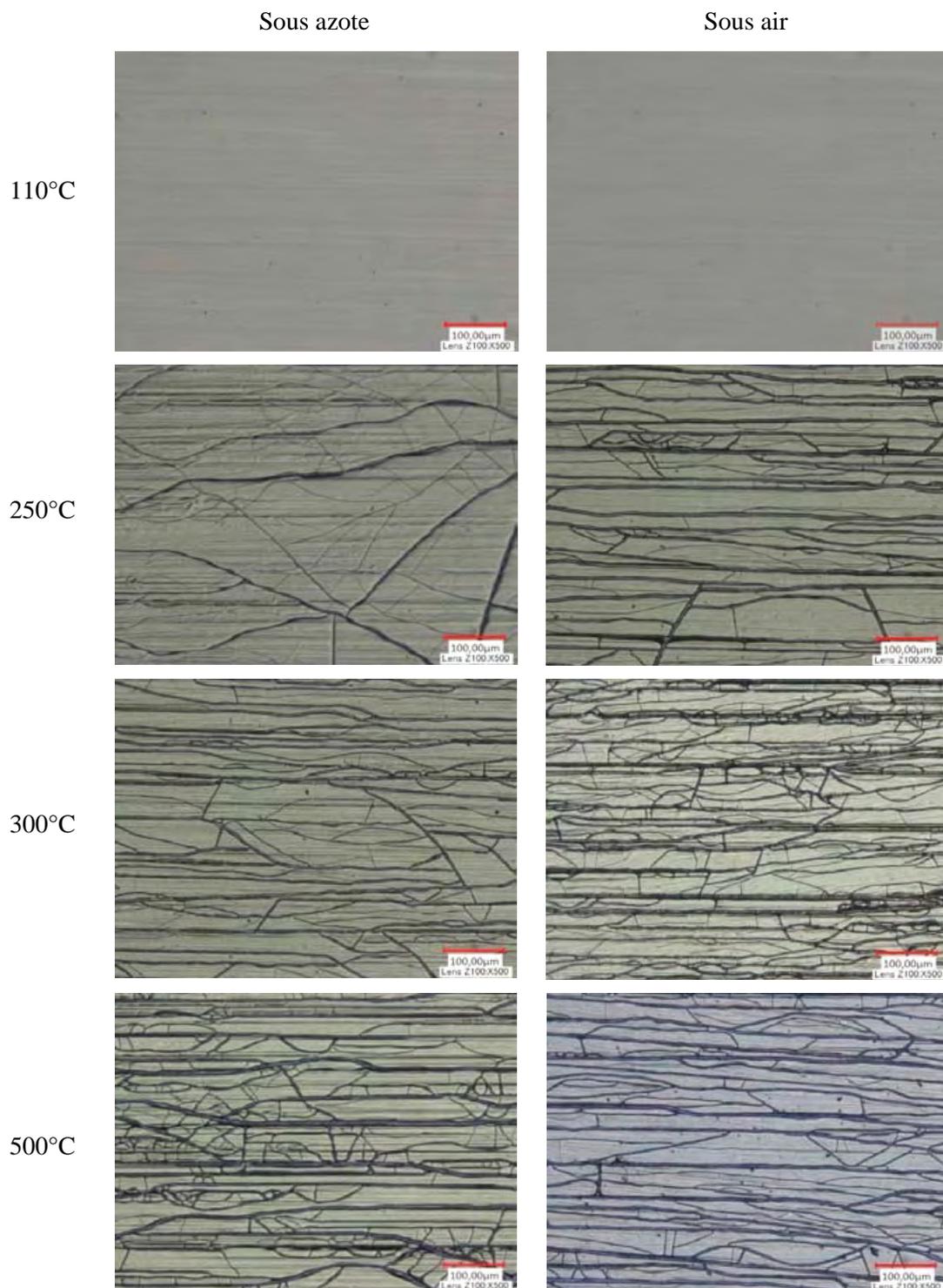


Figure 60 : Micrographies optiques des revêtements déposés sur l'acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) avec une vitesse de retrait de 75 mm/min et traités thermiquement sous azote et sous air à différentes températures

Discussion :

Les analyses thermiques et les caractérisations faites sur poudres et revêtements ont montré que sous azote la décomposition thermique de la composante organique de l'hybride et la production de C_{AG} sont déplacées vers de plus hautes températures. Nous avons également montré que sous atmosphère d'azote les réactions d'oxydations sont inhibées et la conservation du C_{AG} dans la matrice $SiAlO_x$ est favorisée. Ces transformations s'accompagnant d'un retrait et d'une densification suivant les trois directions conduit à une diminution d'épaisseur mais également à une fissuration des revêtements. Bien que celle-ci soit également déplacée vers de plus hautes températures elles peuvent être à l'origine d'écaillage rapide lors de sollicitations en frottement. Certains auteurs [50-52] ont montré que des charges lamellaires distribuées dans un polymère constituent un renfort lors de sollicitations mécaniques. D. Maury [53] a également montré que des particules submicroniques de talc dispersées dans une matrice hybride apportent un renfort dans le cas de sollicitations en frottement à grand débattement et en fretting.

Nous avons donc poursuivi nos travaux par des études sur l'incorporation de talc dans les revêtements en vue d'étudier ses effets sur les transformations physico-chimiques de la matrice hybride au cours des traitements thermiques et sur la morphologie des revêtements.

III.E. Elaboration et caractérisations de revêtements composites chargés de talc

Nous avons étudié les conditions d'incorporation du talc dans la matrice et ses effets sur les caractéristiques physico-chimiques et propriétés des revêtements. Les effets des particules de talc sur le comportement thermique et les caractéristiques structurales des poudres de xérogel chargées en talc sont ensuite présentés avant de montrer les effets de celui-ci sur les caractéristiques des revêtements. Les sols ont été préparés suivant les conditions détaillées dans la sous section II.A.2. Les concentrations en talc indiquées correspondent aux charges déshydratées introduites dans le sol. Le sol chargé en talc est déposé sur l'acier inoxydable 15-5PH de $R_a = 0,5 \mu m$ avec une vitesse de retrait de 75 mm/min et les traitements thermiques sont effectués sous air.

III.E.1. Influence de la charge en talc sur les caractéristiques du sol

L'introduction de talc dans le sol pouvant en modifier ses caractéristiques et impacter les caractéristiques des revêtements, nous avons caractérisé l'influence du talc dans le sol sur le pH et la viscosité. Ces caractérisations sont effectuées après 24h de maturation, soit juste avant le dépôt.

La Figure 61a présente l'évolution du pH dans les sols en fonction de la charge en talc après 24h de maturation. Nous observons une légère augmentation du pH des sols avec la concentration en talc. Cependant l'écart entre le sol non chargé (3,5) et celui chargé à 40 g/L (3,7) n'est pas significatif.

Nous avons également mesuré la viscosité des sols après 24 h de maturation. La Figure 61b montre son évolution en fonction de la concentration en talc. Nous observons que celle-ci augmente légèrement avec la concentration en talc entre 10 et 30 g/L, alors qu'au-delà de 30 g/L l'augmentation de viscosité semble est plus importante. Ceci laisse donc prévoir une augmentation d'épaisseur pour ces concentrations.

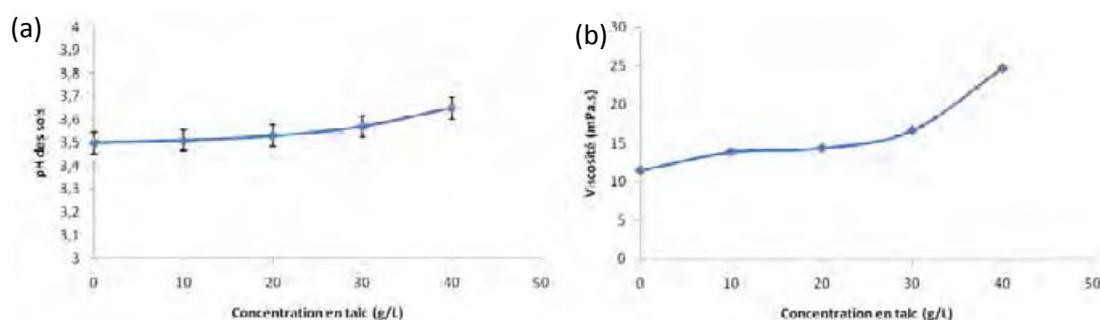


Figure 61 : Evolution du pH (a) et de la viscosité (b) des sols en fonction de la concentration en talc après 24h de maturation

III.E.2. Influence du talc sur le comportement thermique des poudres de xérogel

Les échantillons étudiés ont été préparés à partir de sols chargés en talc à des concentrations de 10, 20, 30 et 40 g/L suivant le protocole décrit dans la sous section II.A.2.

La Figure 62 présente les courbes ATG/ATD sous air du xérogel chargé en talc à 10 g/L (a) sur laquelle sont rappelées celles du xérogel non chargé (cf III.C.). Rappelons que dans le cas du xérogel seul, la première perte de masse correspond au départ des solvants alors que la deuxième plus marquée est attribuée à la réaction de pyrolyse du réseau organique mis en évidence par le pic exothermique centré sur 290°C. La troisième perte de masse, correspondant au pic exothermique centré sur 470°C, résulte pour sa part de la réaction d'oxydation du C_{AG} formé à partir des composés organiques pyrolysés.

Nous pouvons constater que lorsque du talc submicronique est présent dans le xérogel, les pics exothermiques sont décalés vers de plus hautes températures, puisque respectivement centrés sur 310°C et 530°C et il apparaît à la base du premier exothermique un élargissement et une inflexion de la courbe vers 250°C. Ce résultat montre que l'incorporation de particules de talc a pour premier effet de décaler les réactions de pyrolyse et d'oxydation vers de plus hautes températures.

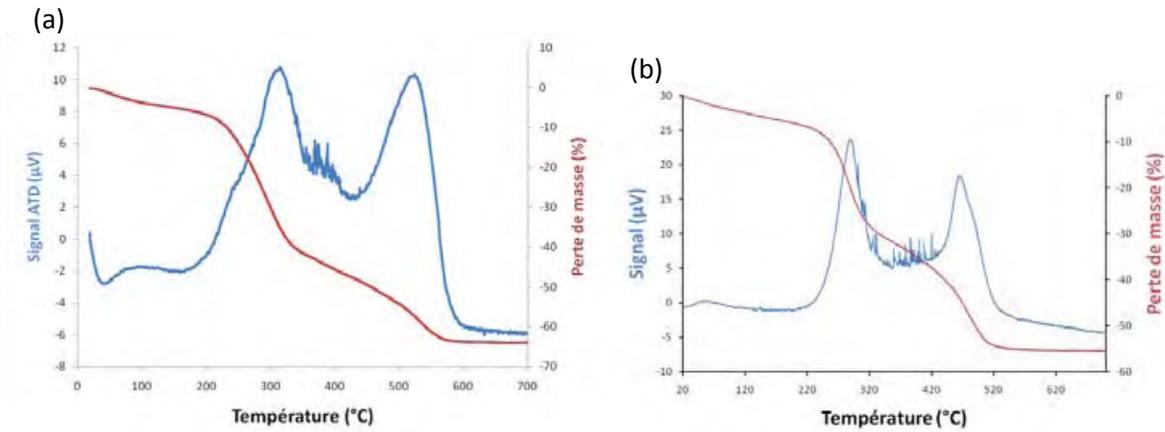


Figure 62 : (a) Courbes ATG/ATD du xérogel chargé en talc à 10g/L (a) et du xérogel seul (b) séché à 50°C pendant 24h réalisées avec une vitesse de montée en température d'1°C/min.

Les Figures 63a, b et c présentent les courbes ATG/ATD des xérogels à plus fortes charges en talc et confirment le déplacement des pics exothermiques. Nous pouvons constater que l'inflexion observée à 250°C sur la figure 62a, apparaît de plus en plus nettement avec la concentration en talc (Figure 63a et b). Sur la courbe ATD du xérogel chargé à 40 g/L (Figure 63c), nous voyons que le phénomène exothermique correspondant à la réaction de pyrolyse est scindé en deux pics exothermiques. Si la température du premier de ces deux pics ne semble pas varier, le second lui est décalé vers de plus hautes températures avec la teneur en talc, ce qui est à l'origine de la formation de l'épaulement et de la dissociation de ces deux pics. Sur la Figure 64 nous avons reporté l'évolution de la température d'oxydation du C_{AG} en fonction de la teneur en talc et nous voyons que cette réaction est déplacée vers de plus hautes températures dès les faibles teneur en talc.

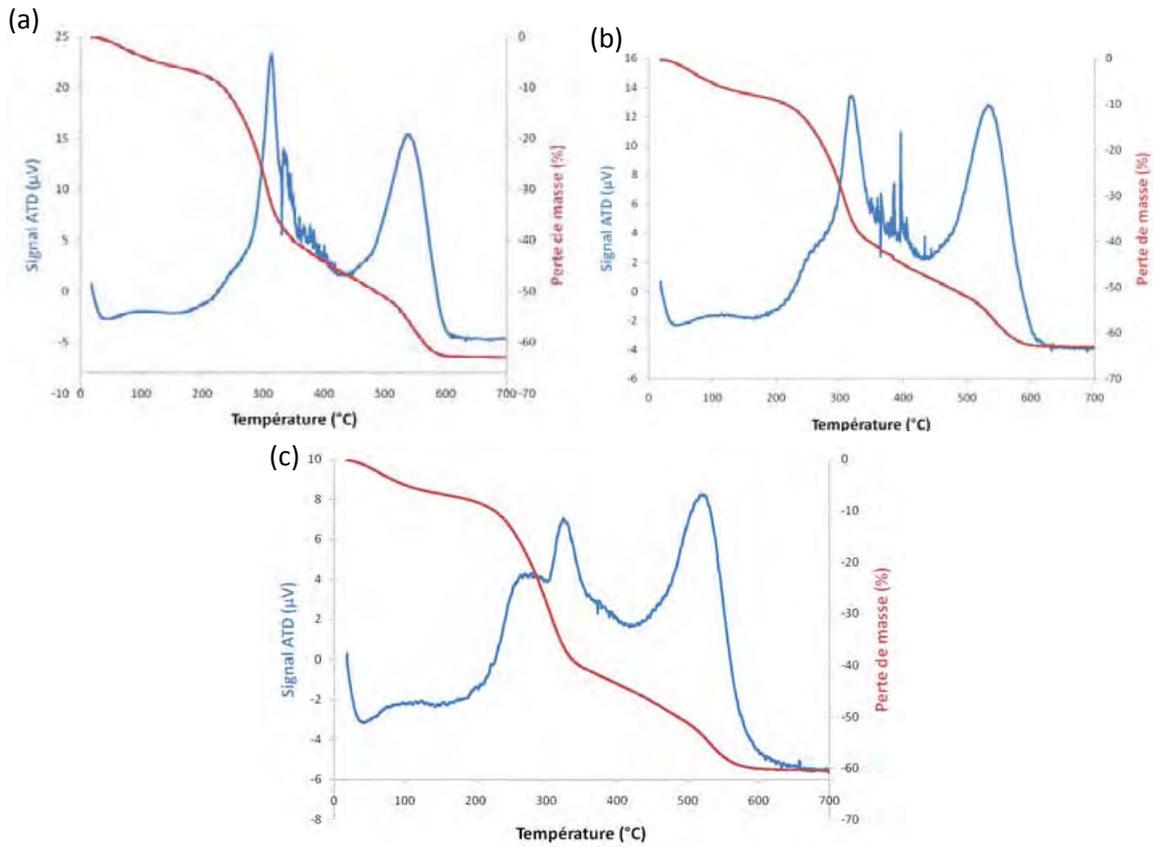


Figure 63 : Courbes ATG/ATD du xérogel chargé en talc à 20 (a), 30 (b) et 40 g/L (c) séché à 50°C pendant 24h réalisées avec une vitesse de montée en température d'1°C/min

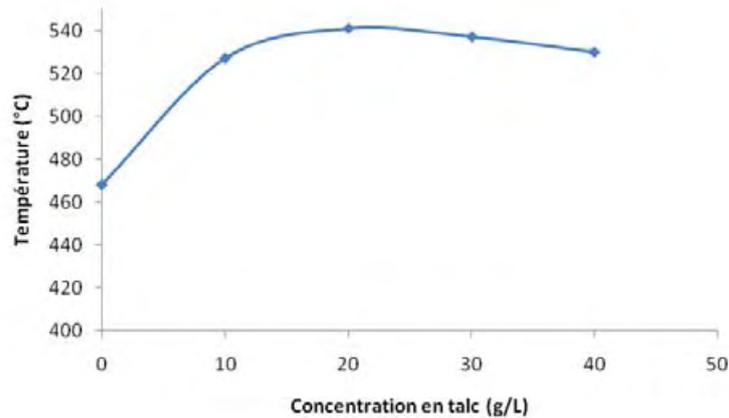


Figure 64 : Evolution de la température d'oxydation du carbone amorphe graphitique en fonction de la teneur en talc dans le xérogel

Discussion :

Nous avons vu que les réactions de fragmentation, d'oxydation et recombinaison des fragments, s'effectuant à basse température, sont influencées par la présence de talc. En effet, alors qu'en absence de talc nous avons mis en évidence une réaction globalement exothermique, lorsque du talc est présent dans le xérogel nous observons une dissociation de

ces réactions. La réaction de fragmentation pourrait être la moins influencée car elle consiste seulement à rompre des liaisons. En revanche, la diffusion de l'oxygène et la recombinaison des fragments sont probablement plus compliquées en raison des obstacles physiques que représentent les particules de talc qui s'ajoutent ici à ceux du réseau inorganique SiAlOx. De plus, nous avons vu que la réaction globalement exothermique de pyrolyse de la composante organique, est d'autant plus dissociée que la teneur en talc est élevée. L'incorporation de talc dans le xérogel, apparaît donc comme un retardateur de la réaction de fragmentation-recombinaison. Un dosage du carbone formé pourrait également montrer si la quantité de celle-ci est modifiée par la présence de talc.

Il est intéressant de souligner, qu'à plus haute température, la présence des particules de talc distribuées dans la matrice SiAlOx chargée en C_{AG} semble être un obstacle physique à l'oxydation de ce dernier, puisque la température d'oxydation est déplacée de 470 à 530°C dès l'incorporation de talc de 10 g/L de talc.

Afin de compléter ces caractérisations, nous avons analysé par spectroscopie IR et RMN du solide, l'influence de l'incorporation de talc sur la structure physico-chimique des matériaux de la matrice après traitements thermiques à différentes températures.

III.E.3. Influence du talc sur les caractéristiques structurales des poudres de xérogel

Nous avons vu lors des analyses thermiques que l'addition de 40 g/L de particules de talc dans un sol, avait une influence sur les températures de transformation à l'air du xérogel chargé : dissociation des réactions de décomposition thermique du réseau organique et de formation de C_{AG}. Dans cette étude, nous avons dans un premier temps analysé les effets du talc sur la structure des poudres de xérogel hybride traité à 110°C puis nous avons recherché les effets de celui-ci après un traitement à 250°C.

IR-ATR :

Dans un premier temps le spectre IR-ATR du talc de synthèse mis en œuvre dans notre étude (Figure 65) permet de mettre en évidence des pics caractéristiques. La bande de vibration à 3680 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison MgO-H [54-56]. La bande de vibration située à 1020 cm⁻¹ correspond à la bande de vibration de la liaison Si-Odu talc [54-56].

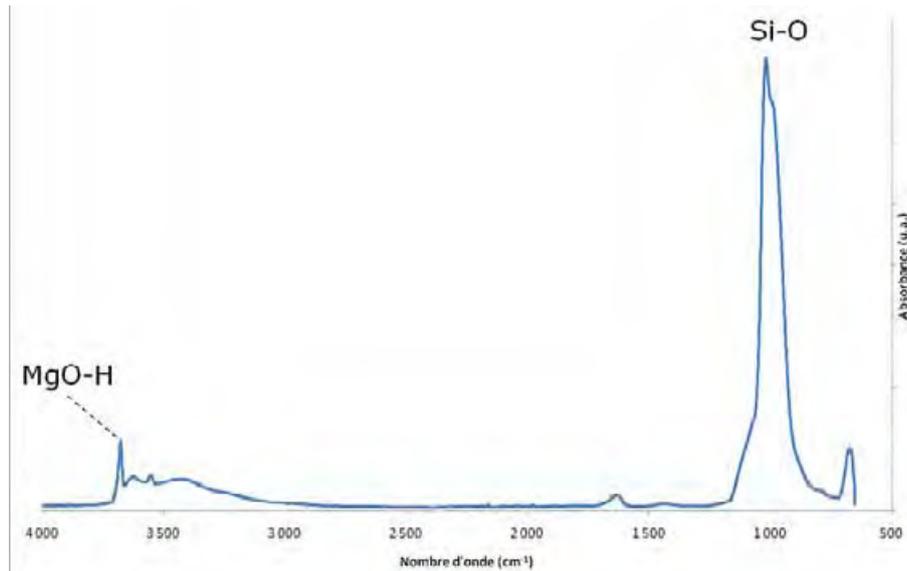


Figure 65 : Spectre ATR-IR du talc synthétique dans le domaine 4000 à 650 cm^{-1}

La Figure 66 présente les spectres IR-ATR des poudres de xérogel traitées à 110°C chargées en talc à 0, 10, 20, 30 et 40 g/L. Nous observons que l'incorporation de talc modifie les spectres et afin de commenter ces évolutions, nous avons mené une analyse par domaine de nombre d'onde.

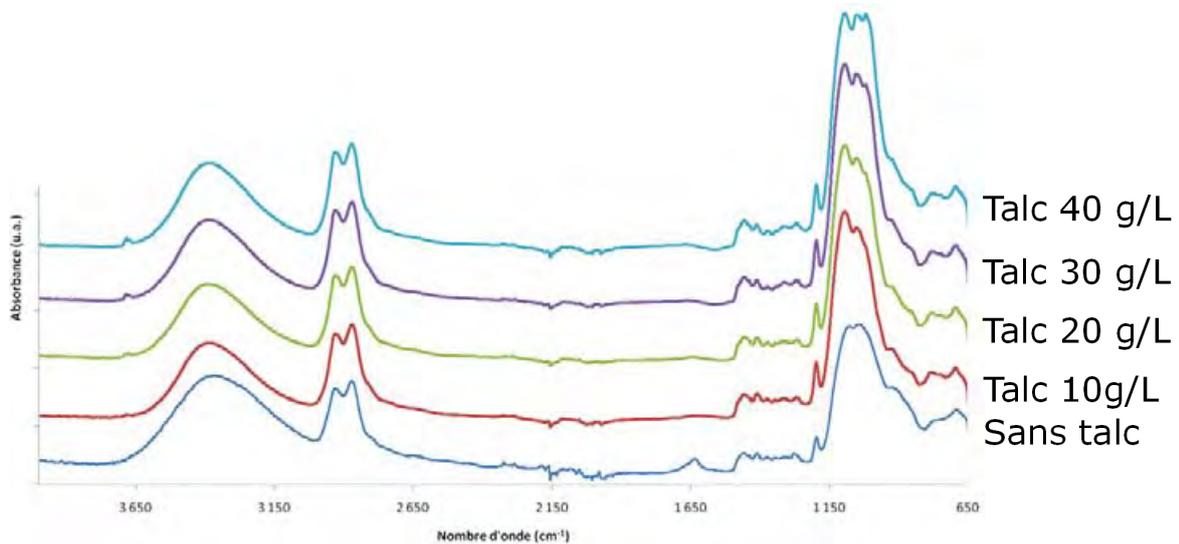


Figure 66 : Spectres IR-ATR des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées à 110°C dans le domaine 4000 à 650 cm^{-1}

Dans le domaine 3700 à 2800 cm^{-1} (Figure 67), nous pouvons constater que les bandes de vibration CH_2 du réseau organique à 2940 et 2880 cm^{-1} [5,8] et la bande de vibration de la liaison O-H de l'eau chimisorbée [5,8] sont peu affectées par la présence du talc dispersé dans le réseau hybride. Une bande de vibration à 3680 cm^{-1} apparaît cependant dès l'incorporation

de 10 g/L de talc et dont l'intensité augmente avec la concentration en talc du xérogel. Cette bande de vibration correspond à la vibration de la liaison MgO-H du talc.

Dans le domaine 1550 à 1250 cm^{-1} (Figure 68), où se trouve plusieurs bandes de vibration du réseau organique de l'hybride, nous voyons que le talc ne semble pas modifier celles-ci.

Dans le domaine 1200 à 650 cm^{-1} (Figure 69), en plus des bandes de vibrations du réseau inorganique de l'hybride (cf III.B.2.), les bandes de vibrations de la liaison Si-O du talc apparaissent sur les spectres et comme pour la liaison MgO-H à 3680 cm^{-1} , leurs intensités augmentent avec la concentration en talc dans les poudres de xérogel.

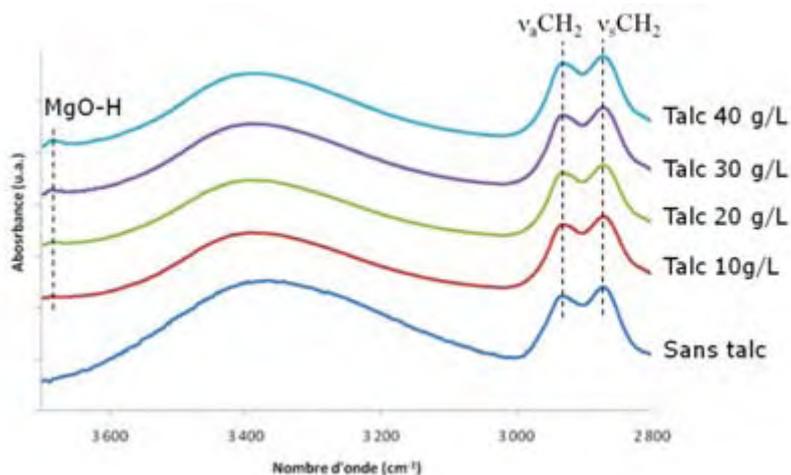


Figure 67 : Spectres IR-ATR des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées à 110°C dans le domaine 3700 à 2800 cm^{-1}

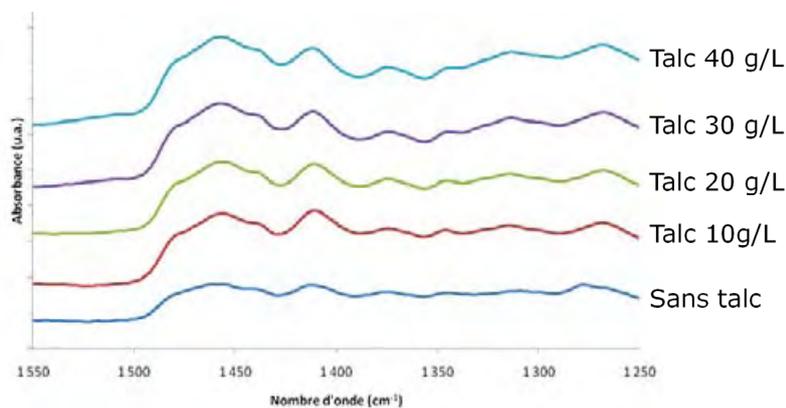


Figure 68 : Spectres IR-ATR des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées à 110°C dans le domaine 1550 à 1250 cm^{-1}

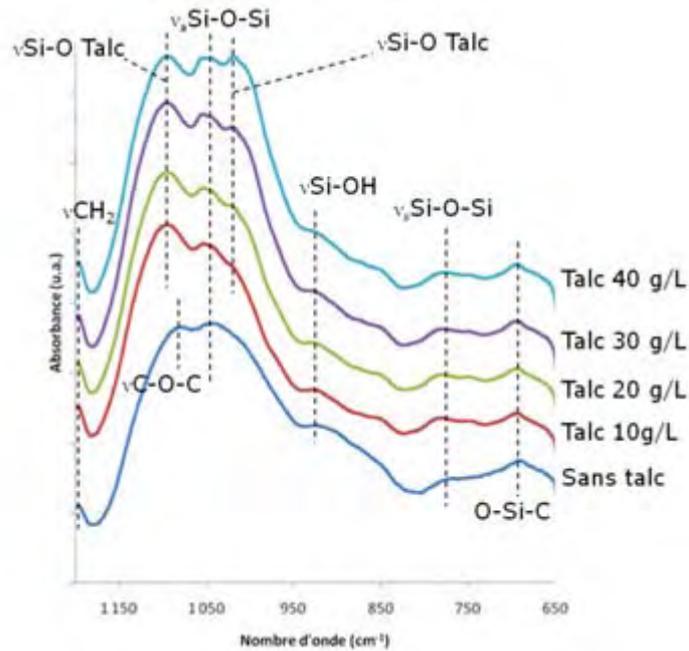


Figure 69 : Spectres IR-ATR des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées à 110°C dans le domaine 1200 à 650 cm^{-1}

Ces analyses de poudres hybrides chargées en talc et traitées à 110°C présentent toutes les bandes de vibration du matériau hybride et montrent donc que l'incorporation de talc se fait sans en modifier la structure.

Nous avons ensuite étudié l'influence du talc sur les transformations structurales qui se produisent à une température de 250°C ; température de décomposition thermique du réseau organique et de formation du carbone amorphe graphitique.

La Figure 70 où sont présentés les spectres IR-ATR des poudres chargées en talc et traitées à 250°C, montre que la présence de celui-ci est à l'origine de plusieurs modifications du spectre que nous analysons ci-après domaine par domaine.

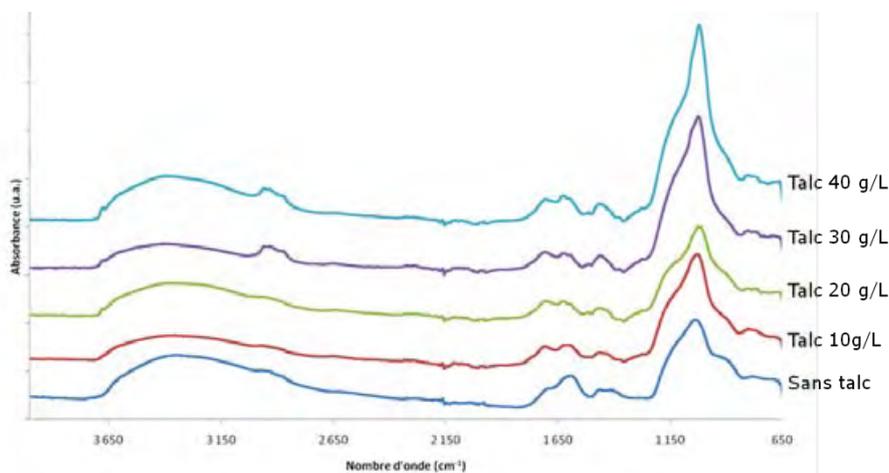


Figure 70 : Spectres IR-ATR des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées à 250°C dans le domaine 4000 à 650 cm^{-1}

Dans le domaine 3700 à 2800 cm^{-1} (Figure 71), le spectre de l'échantillon P_{250} sans talc montre de très faibles signaux des CH_2 du réseau organique à 2940 et 2880 cm^{-1} illustrant la décomposition thermique du réseau organique. Avec l'augmentation de la concentration en talc dans les poudres, les pics caractéristiques du réseau organique sont de plus en plus apparents, ce qui est en bon accord avec le décalage des réactions vers de plus hautes températures observé précédemment sur les thermogrammes. Ceci laisse donc supposer, que pour produire in situ le C_{AG} recherché dans les mêmes proportions, il serait nécessaire d'accroître dans ce cas la température de traitement thermique.

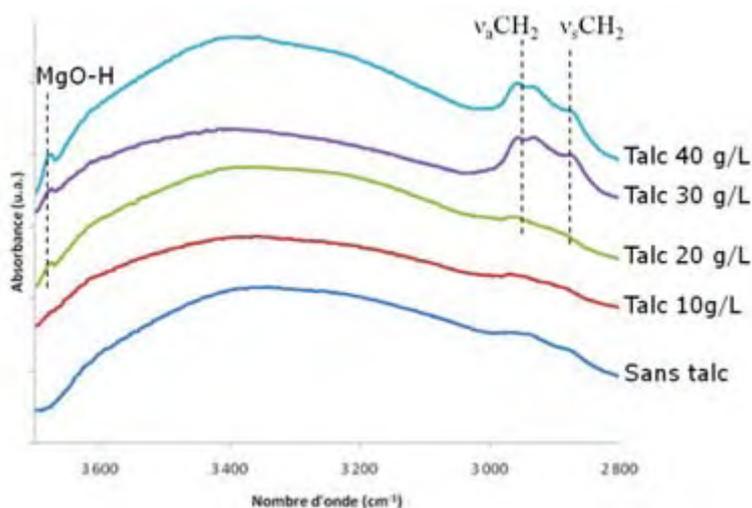


Figure 71 : Spectres IR-ATR des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées à 250°C dans le domaine 3700 à 2800 cm^{-1}

Dans le domaine 1800 à 1250 cm^{-1} (Figure 72), en plus des bandes de vibration à 1700 et 1600 cm^{-1} caractéristiques du C_{AG} , nous voyons apparaître une nouvelle bande de vibration à 1630 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\text{C}=\text{C}\text{ sp}^2$ [33,57]. Dans le même temps, nous observons que les bandes de vibration de l'organique apparaissent plus intensément avec la concentration en talc, illustrant ici aussi le fait que le talc est à l'origine d'un décalage thermique des réactions de fragmentation-recombinaison. Cependant, une caractérisation des poudres par spectroscopie RMN sera nécessaire afin de confirmer ces résultats.

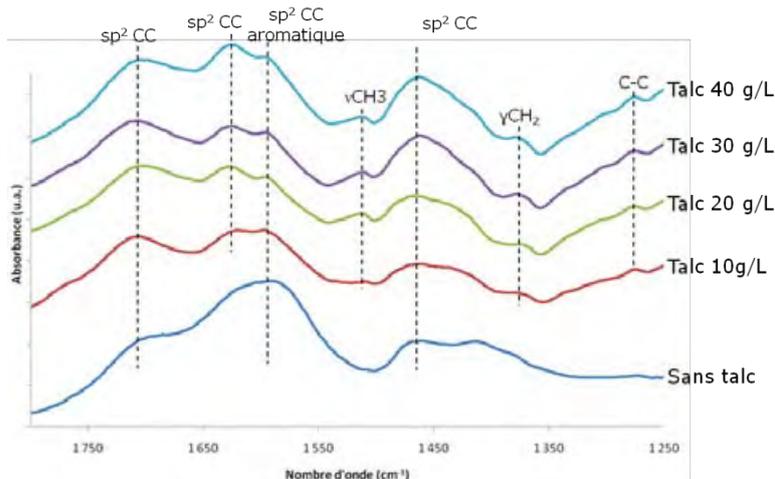


Figure 72 : Spectres IR-ATR des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées à 250°C dans le domaine 1800 à 1250 cm^{-1}

Dans le domaine 1200 à 650 cm^{-1} (Figure 73), nous voyons que l'incorporation de talc n'apporte pas de modifications, hormis l'apparition de la bande de vibration de la liaison Si-O du talc.

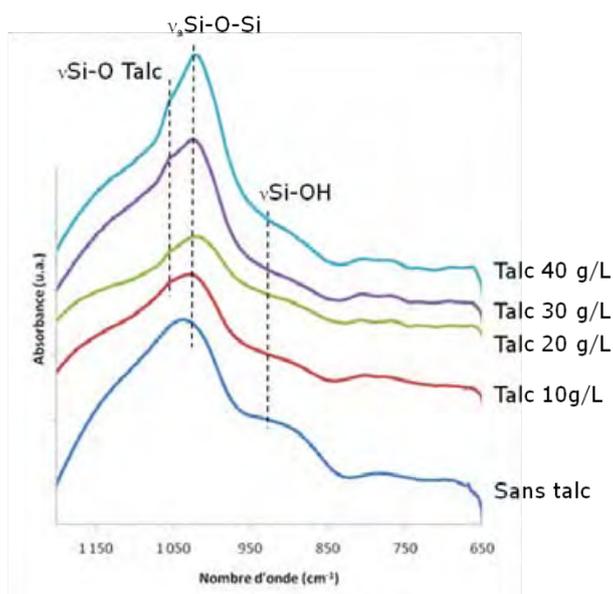


Figure 73 : Spectres IR-ATR des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées à 250°C dans le domaine 1200 à 650 cm^{-1}

RMN MAS ^{29}Si

La Figure 74 présente le spectre RMN MAS ^{29}Si du talc synthétique, sur lequel nous observons la présence de deux pics situés à -97,8 et -95,0 ppm, caractéristiques d'un signal de type Q^3 . Le premier à -97,8 ppm correspond à un atome de silicium Q^3 caractéristique du talc [58], le second à -95,0 ppm correspond au signal Q^3 des atomes de silicium dans la stevensite [58].

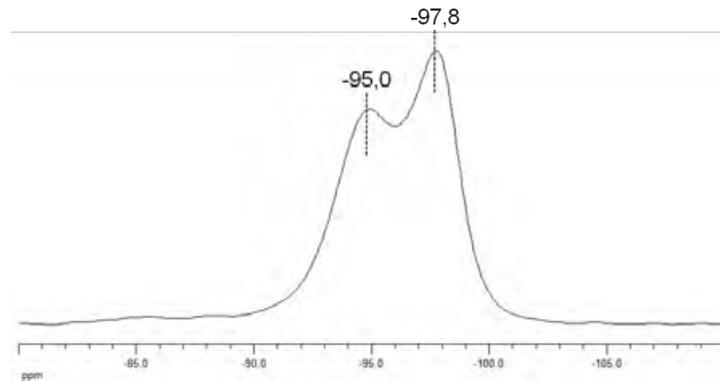


Figure 74 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du talc synthétique

La Figure 75 présente les spectres RMN MAS ^{29}Si des poudres chargées en talc et traitées à 110°C . Nous observons que l'incorporation de talc modifie les signaux de type T et Q. De manière logique le pic Q^3 du talc augmente en intensité avec la concentration en talc dans les poudres. En ce qui concerne les signaux de type T ; dès l'introduction de talc à 10 g/L , nous observons une diminution de l'intensité des pics T^1 et T^2 . L'incorporation de talc semble donc améliorer le taux de condensation du réseau inorganique.

RMN MAS ^{13}C :

La Figure 76 présente les spectres des poudres chargées en talc traitées à 110°C . Dès l'introduction de talc à 10 g/L , nous observons un affinement des pics caractéristiques des composés A, B et C (cf. I.D.3.) correspondant à la partie organique du revêtement et dont les formules sont rappelées sur la Figure 77. L'apport de talc dans les poudres semble donc gêner la polymérisation organique.

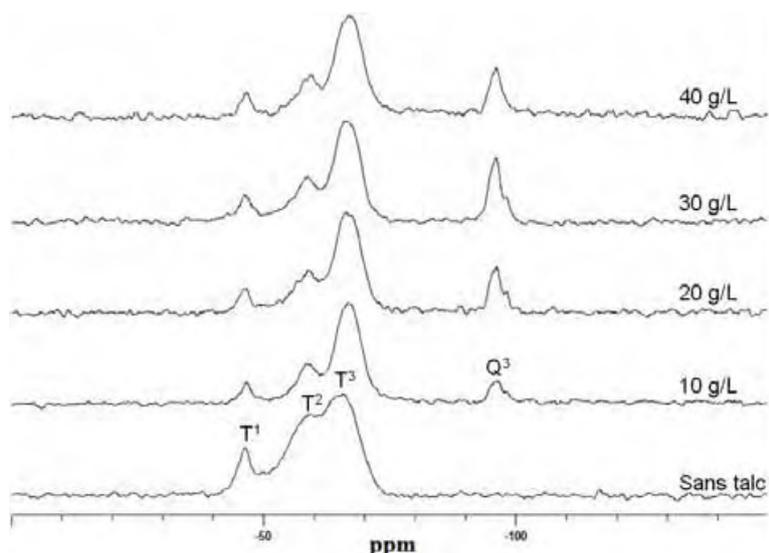


Figure 75 : Spectres RMN MAS²⁹Si des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées thermiquement à 110°C

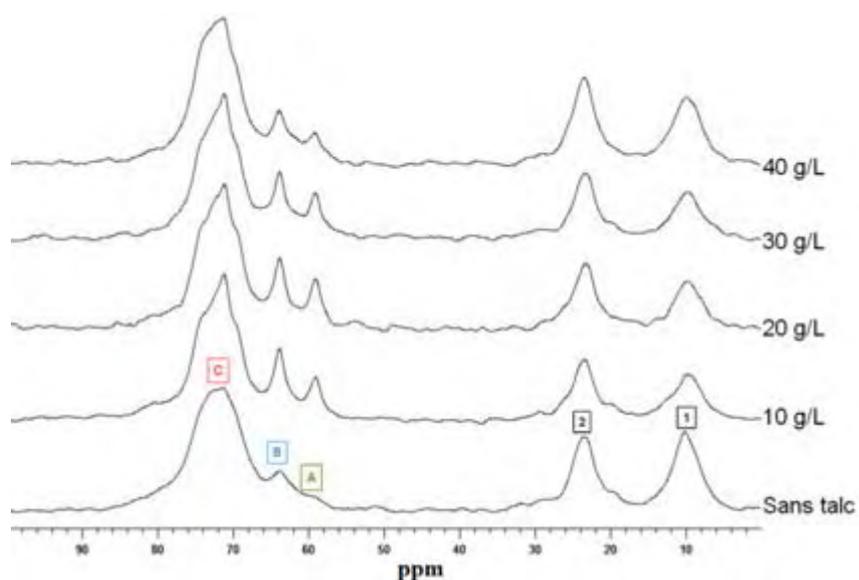


Figure 76 : Spectres RMN MAS¹³C des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées thermiquement à 110°C

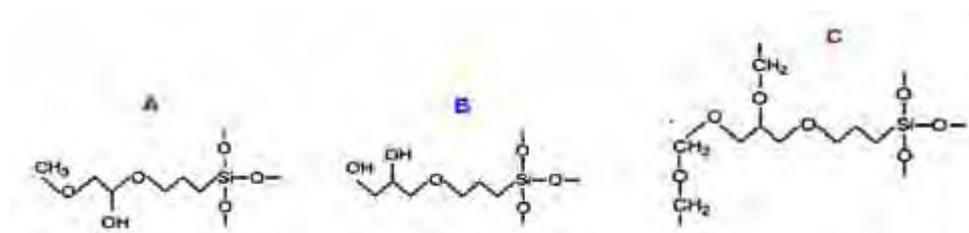


Figure 77 : Composés A, B et C issus des différentes réactions de l'ouverture du cycle époxyde du GPTMS

L'incorporation de talc dans les échantillons traités à 110°C n'engendre pas de modifications de la nature des composés formant le réseau hybride. En revanche, le talc semble favoriser légèrement la condensation inorganique et limiter la polymérisation organique.

RMN MAS ^{29}Si

Pour un traitement à 250°C (Figure 78) les spectres des poudres chargées en talc, montrent qu'avec l'augmentation de la concentration en talc apparaît un affinement et une augmentation de l'intensité du pic Q^3 . Pour les signaux de type T, dès l'introduction de talc à 10 g/L, nous observons la disparition du signal T^1 . Seuls les signaux T^2 et T^3 subsistent. L'augmentation du signal Q^3 est liée à la contribution croissante du signal Q^3 du talc et de la contribution décroissante du signal Q^3 de la matrice aluminosilicate puisque nous avons vu que les réactions de formation du réseau inorganique sont décalées vers de plus hautes températures.

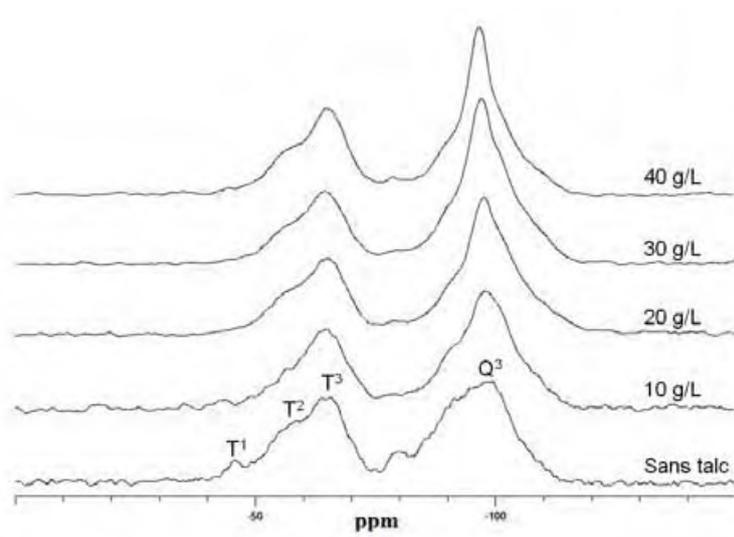


Figure 78 : Spectres RMN MAS ^{29}Si des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées thermiquement à 250°C

RMN MAS ^{13}C :

Nous observons sur la Figure 79 où sont reportés les spectres des poudres traitées à 250°C, nous constatons que les signaux de la partie organique de l'hybride sont d'autant plus intenses que la concentration en talc augmente, alors que le signal du carbone sp^2 est présent quelle que soit la teneur en talc. Ce phénomène illustre ici aussi le fait que les réactions de fragmentation-oxydation sont décalées vers de plus hautes températures.

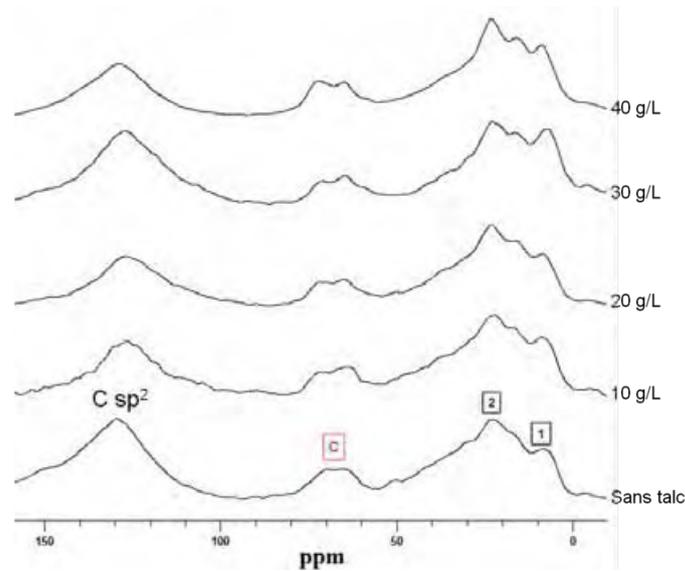


Figure 79 : Spectres RMN MAS ^{13}C des poudres chargées en talc à différentes concentrations et traitées thermiquement à 250°C

Discussion :

Au cours d'un traitement à 110°C , la présence de talc dans le revêtement hybride semble ne pas modifier les réseaux organique et inorganique. Après traitement thermique à 250°C sous air, les analyses spectroscopiques IR et RMN du solide confirment les résultats des analyses thermiques, à savoir que l'apport de talc décale les réactions de décomposition thermique de la composante organique vers de plus hautes températures.

III.E.4. Influence du talc sur la microstructure et l'épaisseur des revêtements

Les micrographies MEB de la Figure 80 montrent la surface et la section des revêtements chargés à 10, 20, 30 et 40 g/L et traités thermiquement à 110°C . Nous observons en surface du dépôt des agglomérats de particules d'autant plus nombreux que la concentration en talc dans le sol augmente.

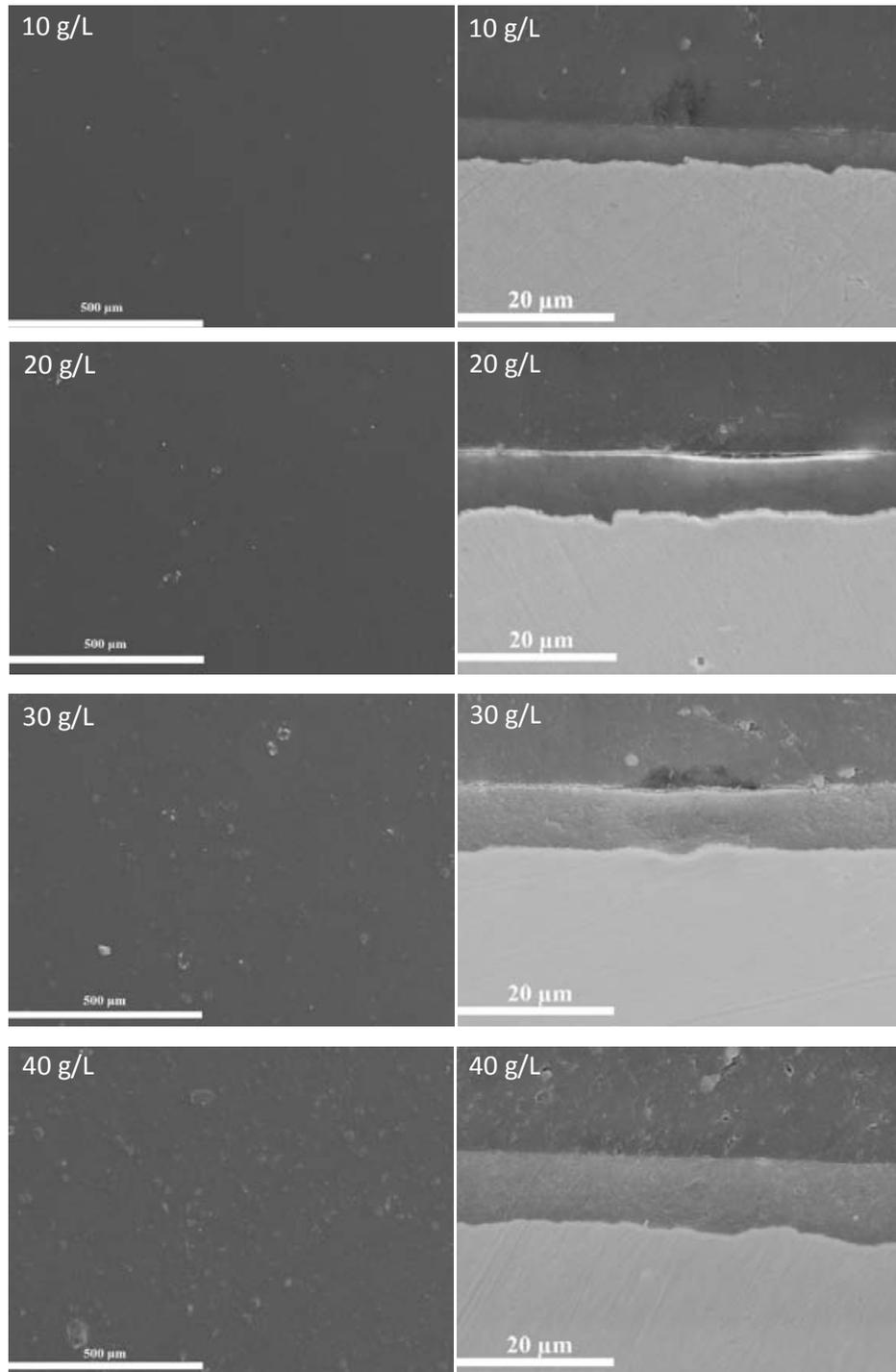


Figure 80 : Micrographies MEB en surface (à gauche) et en coupe (à droite) des revêtements chargés en talc synthétique à différentes concentrations

Les micrographies de la section des revêtements montrent également une évolution de l'épaisseur avec la concentration en talc. En effet, à vitesse de retrait identique (75 mm/min) l'épaisseur augmente avec la concentration en talc comme cela est illustré sur la Figure 81. Cette augmentation d'épaisseur est à corrélérer avec l'augmentation de viscosité du sol reportée en gris sur la même figure.

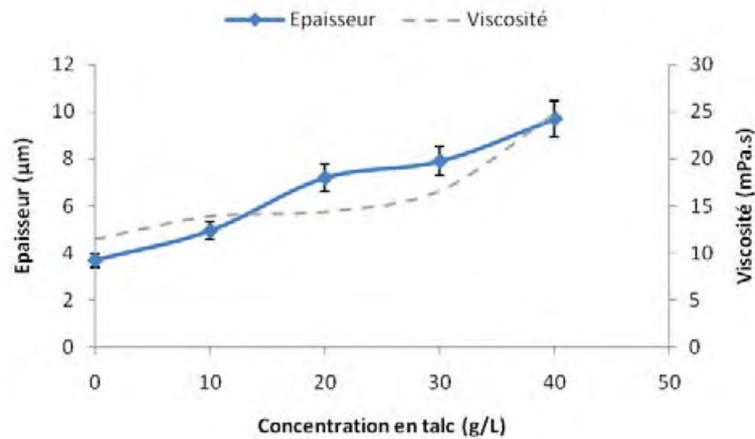


Figure 81 : Épaisseur des revêtements traités à 110°C en fonction de la charge en talc

Les micrographies MEB des fractures (Figure 82) de revêtements chargés à 10 et 40 g/L et traités thermiquement à 110°C montrent que les agglomérats observés en surface sont aussi présents au sein de la couche.

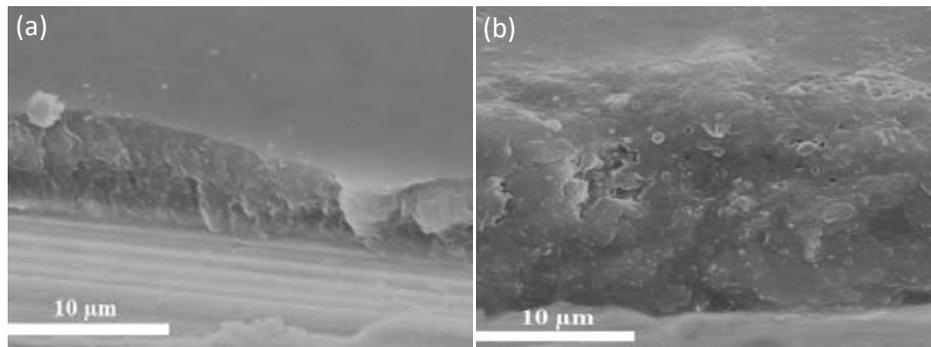


Figure 82 : Micrographies MEB de fractures des revêtements chargés à 10 (a) et 40 g/L (b) et traités thermiquement à 110°C (tilt de 40°)

La Figure 83 présente les micrographies MEB de la surface des revêtements chargés en talc et traités thermiquement à 250°C. Nous avons choisi de présenter les micrographies représentatives des différents modes de fissuration observés. En l'absence de talc nous retrouvons une fissuration guidée par les stries de laminage sous-jacentes. Dès l'introduction de talc à 10 g/L, alors que l'épaisseur du dépôt varie peu, une modification de la morphologie de fissuration. L'orientation des stries de laminage sous-jacentes n'est plus dans ce cas le paramètre contrôlant la fissuration des dépôts.

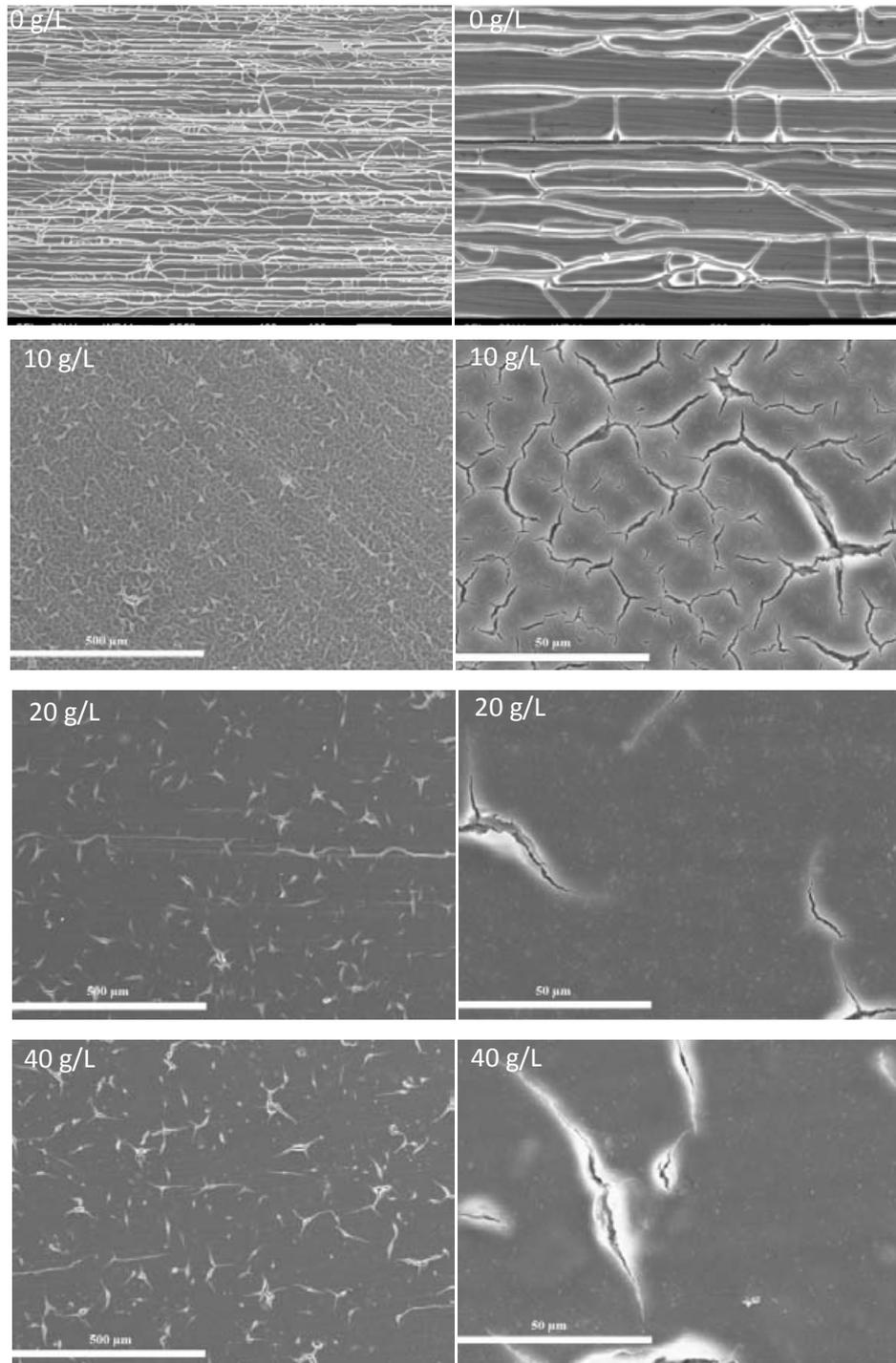


Figure 83 : Micrographies MEB en surface des revêtements chargés en talc synthétique à différentes concentrations et traités thermiquement à 250°C

La Figure 84 présente les micrographies MEB de la section des revêtements chargés en talc. A partir de celles-ci, nous avons pu tracer l'évolution de l'épaisseur en fonction de la concentration en talc des revêtements traités à 250°C (Figure 85). Nous observons comme pour l'échantillon traité à 110°C une augmentation de celle-ci avec la concentration en talc.

L'augmentation d'épaisseur plus importante (facteur 5) pour l'échantillon traité à 250°C par rapport revêtement traité à 110°C (facteur 2) est liée à une proportion plus élevée de talc contenu dans le revêtement traité à 250°C, dont la partie hybride a été pour partie oxydée ou transformée en carbone amorphe.

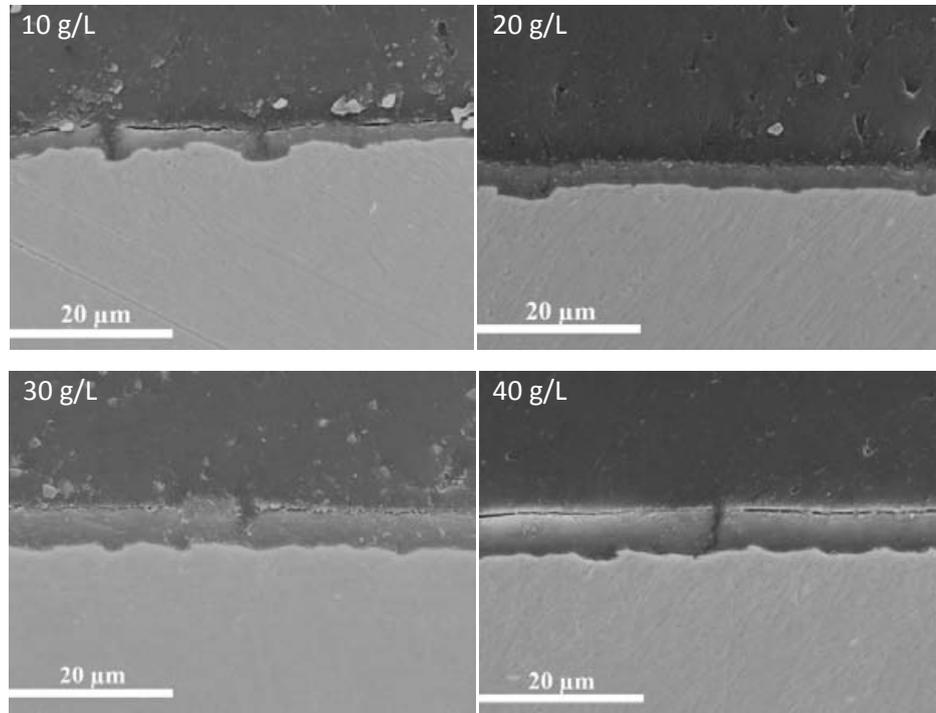


Figure 84 : Micrographies MEB en coupe des revêtements chargés en talc synthétique à différentes concentrations et traités thermiquement à 250°C

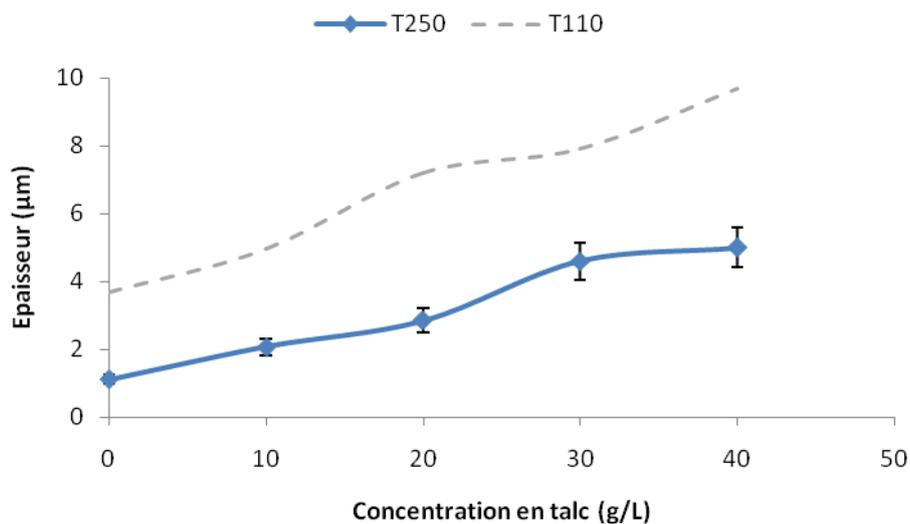


Figure 85 : Epaisseurs des revêtements chargés en talc et traités à 250°C en fonction de la concentration en talc

Discussion :

Nous avons vu que l'addition de talc n'entraîne pas de modifications majeures de la structure chimique de l'hybride traitée à 110°C. Après un traitement à 250°C, en présence de talc, la transformation de la matrice hybride en un composite SiAlO_x-C_{AG}, est décalée vers de plus hautes températures et le carbone formé s'oxyde à plus haute température ($\Delta T = +100^\circ\text{C}$) ce qui traduit une stabilité thermique améliorée. Cependant la réaction de formation du C_{AG} est elle aussi décalée ce qui devrait conduire à une matrice composite SiAlO_x-C_{AG} moins chargée en C_{AG}.

Dans le cas de revêtements, l'augmentation de viscosité du sol occasionnée par l'addition du talc entraîne une augmentation de leur épaisseur et l'apparition de défauts en surface du revêtement provenant de la présence d'agglomérats dans la suspension. Après un traitement à 250°C, nous observons que l'accroissement d'épaisseur des dépôts en présence de talc et la transformation incomplète de l'hybride, diminue l'influence du substrat sur la propagation des fissures.

Les fissures du revêtement pouvant être préjudiciables à un effet protecteur de celui-ci vis-à-vis d'un environnement chimique agressif, nous avons mené une étude du comportement en corrosion de ces revêtements.

III.F. Comportement en corrosion des revêtements

Nous avons donc effectué une étude du comportement en corrosion des alliages revêtus et sélectionné pour cela deux séries d'échantillons obtenues dans des conditions de traitement thermique conduisant à des caractéristiques structurales identiques. D'une part, un système revêtement-substrat traité sous air à 250°C et d'autre part, le même système traité sous azote à 300°C. Les dépôts ont été effectués sur le substrat « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) avec une vitesse de retrait de 75 mm/min. La variable est ici la durée de traitement thermique (1, 5, 10 et 16 h) pour les deux séries. Préalablement à cela, une étude préliminaire a consisté à caractériser le comportement en corrosion du substrat en acier 15-5PH nu et celui revêtu du dépôt hybride de référence obtenu après un traitement thermique à 110°C. Toutes les caractérisations décrites dans ce chapitre ont été réalisées dans une solution corrosive de $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M} + [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,04 \text{ M}$, sur trois échantillons de chaque série afin d'en vérifier la répétabilité.

III.F.1. Comportement en corrosion de l'acier inoxydable 15-5PH

La caractérisation électrochimique de l'acier a été effectuée après préparation de surface (cf II.A.1.) puis l'échantillon est immergé dans la solution corrosive. Dès les premières minutes d'immersion, nous observons une augmentation brutale du potentiel libre, puis à partir de 1h jusqu'à 24h celui-ci varie peu. Des analyses par spectroscopie d'impédance

électrochimique (SIE) sont alors effectuées au potentiel d'abandon. Nous avons reporté sur la Figure 86 les représentations de Bode après différents temps d'immersion (1, 2, 4, 6 et 24 h) dans la solution corrosive.

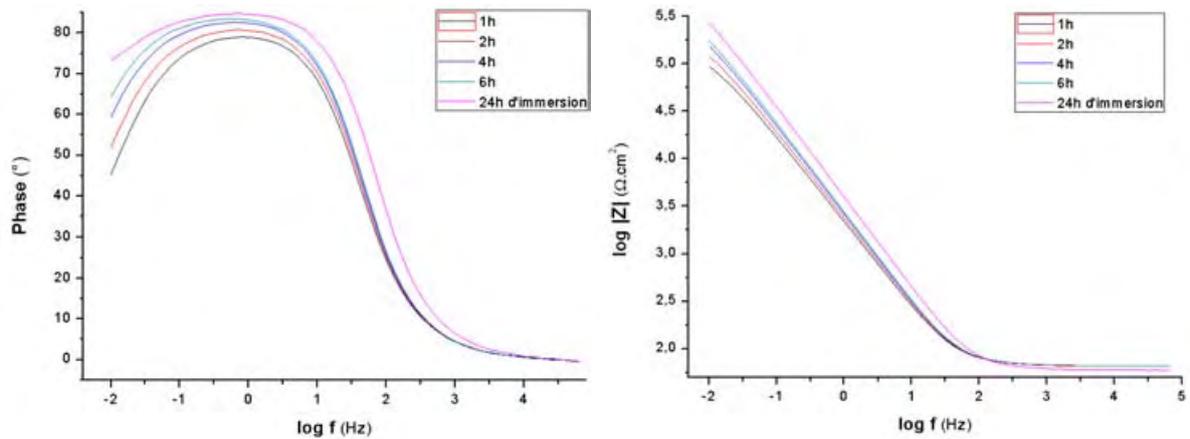


Figure 86 : Analyse SIE en représentation de Bode d'un acier inoxydable 15-5PH immergé dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04M) après différents temps d'immersion

Sur cette figure sont représentées les évolutions du module d'impédance et de l'angle de déphasage (cf II.B.3.). En spectroscopie d'impédance électrochimique, les événements physico-chimiques qui interviennent à des fréquences spécifiques à l'électrode constituée par le système étudié, sont appelés constantes de temps. Nous observons sur la représentation du module d'impédance que la constante de temps apparaissant à moyenne fréquence (BF) ~1 Hz présente un angle de déphasage maximum d'environ 80° et que cette valeur augmente avec le temps d'immersion. Certains auteurs [60,61] ont montré qu'à ces fréquences, la constante de temps observée est liée aux réactions d'oxydoréductions dans la couche passive de l'acier inoxydable 15-5PH. L'accroissement de l'angle de déphasage avec le temps d'immersion correspond donc ici à la formation d'une couche de plus en plus capacitive. En bon accord avec ceci, nous pouvons observer sur la représentation de Bode du module d'impédance, qu'à faible fréquence celui-ci augmente avec le temps d'immersion et la croissance de la couche d'oxyde à la surface du substrat.

III.F.2. Comportement en corrosion du revêtement hybride

La représentation de Bode des courbes SIE du revêtement hybride immergé dans la solution corrosive est présentée à la Figure 87. Elle nous permet de comparer le comportement en corrosion du revêtement après 1, 3 et 24 heures d'immersion.

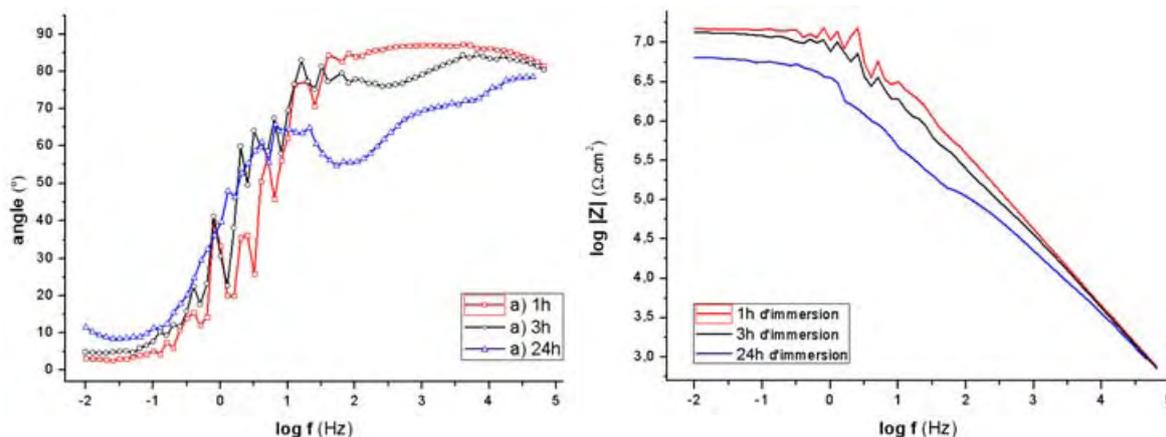


Figure 87 : Courbes SIE, diagramme de Bode dépôt hybride référence dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04M) à différents temps d'immersion

Sur la représentation de Bode de la phase, après une heure d'immersion, nous observons une constante de temps à haute fréquence, caractéristique de l'effet barrière apporté par le revêtement hybride [62] alors que l'absence de constante de temps à moyenne et basse fréquence montre qu'il n'y a pas de formation de couche passive et de transferts de charge à l'interface substrat/revêtement, ce qui signifie que l'électrolyte n'a pas atteint le substrat et que celui-ci est donc protégé par le revêtement hybride.

Après 3h d'immersion, la constante de temps à haute fréquence et la valeur de l'angle de déphasage montre que l'effet barrière est toujours présent. Cependant une deuxième constante de temps commence à apparaître à moyenne fréquence. Après 24h, l'effet barrière constaté à haute fréquence est toujours présent mais l'angle de déphasage est plus faible. Parallèlement à ceci, nous pouvons constater que la constante de temps à moyenne fréquence est plus nette et qu'à basse fréquence. Nous pouvons attribuer ces phénomènes transitoires respectivement à un effet capacitif apporté par la couche passive en formation sur le substrat et au transfert de charge à l'interface substrat/revêtement.

Si nous observons, toujours sur la Figure 87, les valeurs du module d'impédance à basse fréquence, nous pouvons les relier à la résistance globale du système et voir que celle-ci diminue avec le temps d'immersion. En comparant, les angles de déphasage à haute fréquence et les valeurs de module d'impédance à basse fréquence du substrat avec celles obtenues pour le système revêtu nous pouvons constater l'efficacité du revêtement hybride de référence en terme de protection à la corrosion, comme l'on montré certains auteurs pour d'autres types d'alliages [1-3,62,63].

III.F.3. Comportement en corrosion des revêtements traités thermiquement

Comme nous l'avons précisé au début de ce paragraphe, nous avons sélectionné deux séries d'échantillons obtenues dans des conditions de traitement thermique conduisant à des caractéristiques structurales identiques. D'une part, un système revêtement-substrat traité sous air à 250°C et d'autre part, le même système traité sous azote à 300°C. Les expérimentations ont été menées sur des échantillons pour lesquels nous avons fait varier la durée de traitement (1, 5, 10 et 16 h). Par la suite nous adopterons la notation suivante :

- A1, A5, A10, etc... pour les revêtements traités sous air 1h, 5h, 10h, etc... à 250°C
- N1, N5, N10, etc... pour le revêtement traité sous azote 1h, 5h, 10h, etc... à 300°C

La Figure 88 présente le diagramme de Bode des échantillons traités sous air à 250°C, après 24h d'immersion en solution corrosive que nous comparons avec ceux obtenus pour l'alliage nu et revêtu du dépôt hybride.

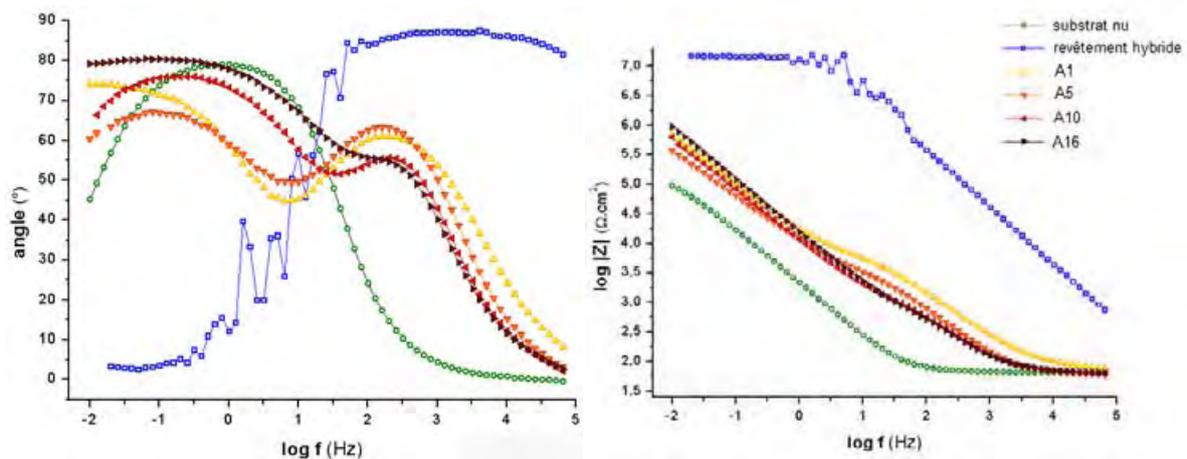


Figure 88 : Courbes SIE, diagramme de Bode revêtements A1, A5, A10 et A16 dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04M) après 24h d'immersion

Si nous observons l'évolution de l'angle de phase en fonction de la fréquence des échantillons traités sous air à 250°C, contrairement au revêtement hybride de référence, la constante de temps apparaissant à haute fréquence n'apparaît plus, marquant là la disparition de l'effet barrière du revêtement. Il apparaît par contre deux constantes de temps à moyenne et basse fréquence. Le phénomène transitoire observé à basse fréquence est caractéristique des phénomènes de transfert de charges et d'oxydation de l'acier comme nous pouvons le voir sur la courbe relative à l'acier nu. A moyenne fréquence, apparaît un phénomène transitoire qui pourrait résulter d'une résistance de pores correspondant ici à la diffusion de l'électrolyte au travers d'un dépôt fissuré et contribuant à la formation de la couche passive en fond de fissure. Suivant les échantillons, ce déphasage à moyenne fréquence varie de 65° (A1 et A5) à

55° (A10 et A16), ce qui pourrait être lié à un accroissement de la perméabilité du revêtement avec la durée du traitement.

Nous pouvons constater sur les représentations de Bode du module d'impédance que le palier observé à basse fréquence pour le revêtement hybride de référence n'est plus présent pour échantillons traités sous air à 250°C. Les échantillons A1 et A5 présentent cependant une légère inflexion à moyenne fréquence que nous pouvons attribuer à une résistance de pores du revêtement qui tend à disparaître pour des durées de traitement prolongées. Ces résultats montrent donc que le traitement thermique sous air à 250°C dégrade les propriétés barrières du revêtement de manière d'autant plus marquée que les échantillons sont traités pendant des durées prolongées.

Ce même type d'étude a été effectué pour les échantillons traités sous azote à 300°C pendant 1, 5, 10 et 16 heures. La Figure 89 présente le diagramme de Bode après 24 h d'immersion en solution corrosive.

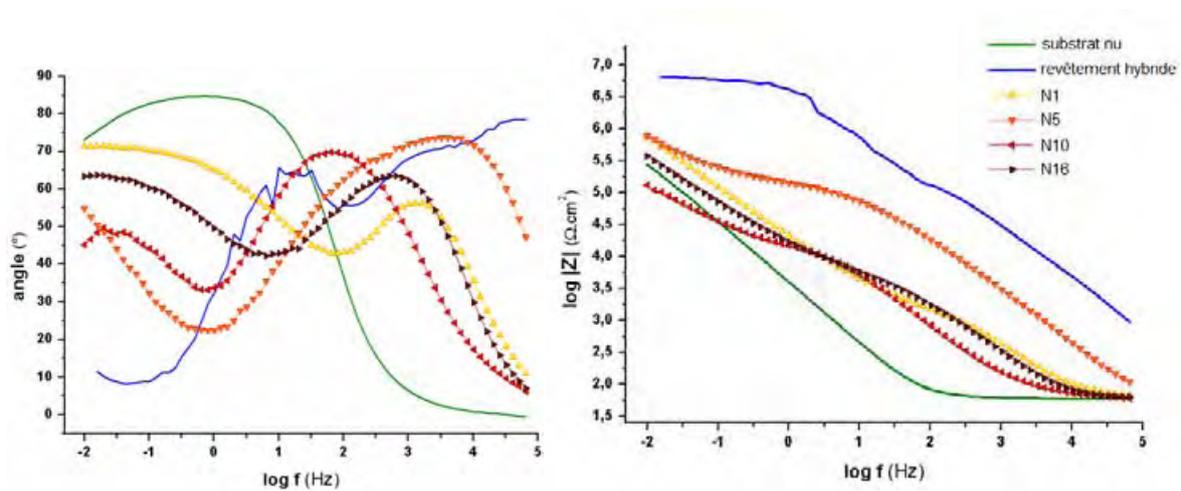


Figure 89 : Courbes SIE, diagramme de Bode revêtements N1, N5, N10 et N16 dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04M) après 24h d'immersion

Sur le graphe donnant l'évolution de l'angle de phase en fonction de la fréquence, nous pouvons constater que la constante de temps apparaissant à haute fréquence est toujours présente pour les échantillons traités 5h sous azote à 300°C, mettant ici en évidence la persistance de l'effet barrière du revêtement. Il apparaît, toutefois, une constante de temps à basse et moyenne fréquence quel que soit la durée de traitement. Comme pour les traitements à 250°C sous air, nous constatons à moyenne fréquence un phénomène transitoire attribuable à une résistance de pores caractéristique d'une diffusion de l'électrolyte au travers du dépôt et contribuant à la formation d'une couche passive.

Parmi les échantillons traités sous azote à 300°C, il faut remarquer le comportement singulier de l'échantillon N5 traité 5 heures. En effet, cet échantillon présente d'une part un angle de déphasage d'environ 70° vers les hautes fréquences bien supérieur à celui obtenu pour les

autres durées de traitement et d'autre part sur la courbe d'évolution des modules d'impédance, un plateau résistif à moyenne fréquence, qui n'existe pas pour les autres durées de traitements et qui traduit une meilleure tenue à la corrosion.

Discussion :

Nous avons vu que pour un traitement thermique sous air à 250°C plus la durée du traitement est importante et plus la résistance à la corrosion du système est dégradée. Par contre un traitement thermique sous azote à 300°C permet d'aboutir à un comportement à la corrosion plus satisfaisant illustré par des angles de déphasage à haute et moyenne fréquence plus élevés et l'existence de plateaux résistifs plus marqués.

Ceci est donc directement corrélable aux analyses structurales qui montrent que le réseau organique du matériau constituant le revêtement traité sous air à 250°C est d'autant plus dégradé que la durée de traitement augmente (cf III.C.3.). Nous avons également montré que sous azote le phénomène de combustion est inhibé et que la fragmentation de la composante organique et la formation in situ de C_{AG} sont repoussées vers de plus hautes températures. Ces transformations chimiques du revêtement hybride pour obtenir un revêtement composite $SiAlO_x-C_{AG}$ engendrent aussi nous l'avons vu, une variation volumique du dépôt se traduisant par une diminution d'épaisseur et une fissuration des revêtements, que nous pouvons rapprocher ici de la dégradation de la tenue en corrosion des systèmes revêtus. Ayant montré préalablement que la fissuration du revêtement n'intervenait pas aux mêmes températures, en fonction de l'atmosphère de traitement, nous avons tenté d'établir des corrélations entre l'état de fissuration et la tenue à la corrosion des différents systèmes revêtement-substrat afin d'expliquer le meilleur comportement anticorrosion du revêtement N5, traité 5h sous azote à 300°C.

III.F.4. Quantification de la fissuration des revêtements

La quantification de la fissuration de chaque échantillon a été réalisée en utilisant trois micrographies optiques différentes. A titre d'exemple, la Figure 90 présente les micrographies optiques des revêtements traités à 250°C pendant 16h sous air, après métallisation. Les contrastes sont optimisés pour l'analyse d'image.

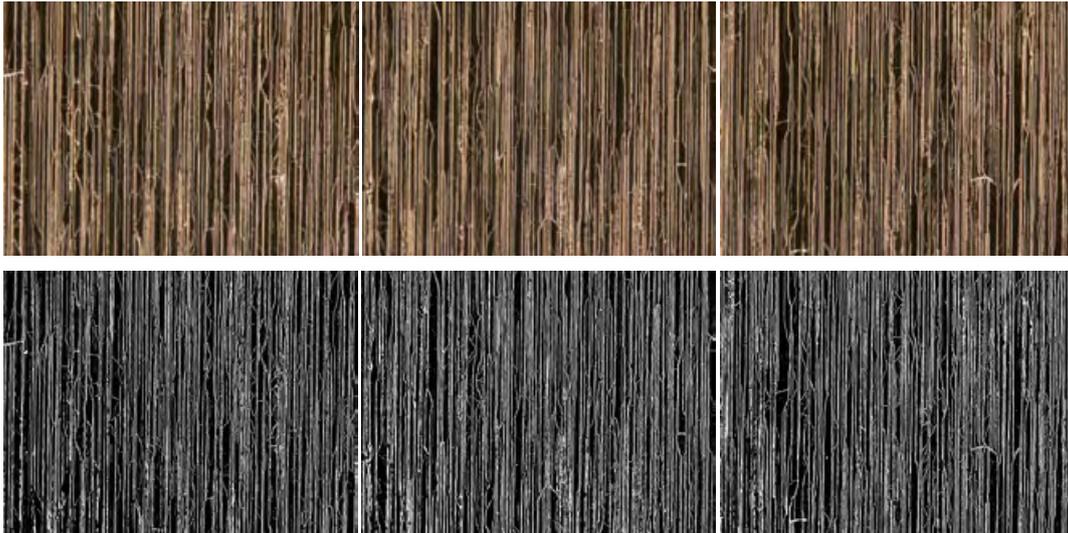


Figure 90 : Micrographies optiques des revêtements thermiquement à 250°C, métallisées et contrastées

Ces micrographies sont ensuite exploitées à l'aide du logiciel de traitement d'image *ImageJ* suivant le protocole détaillé dans le chapitre II. Pour chaque micrographie, *ImageJ* calcule la proportion de la surface recouverte (revêtement) et non recouverte (fissure), puis effectue une moyenne de ces valeurs afin d'avoir un pourcentage représentatif de la surface de l'échantillon. Les résultats obtenus pour chaque échantillon ont été rassemblés dans le Tableau 6 et dans le graphique présenté sur la Figure 91.

250°C / air	A1	A5	A10	A16
% fissures	23,9 ±0,4	26,6 ±0,9	25,5 ±0,8	26,8 ±0,2
300°C/ azote	N1	N5	N10	N16
% fissures	22,3±0,5	15,2±1,6	15,8±1,7	20,2±0,2

Tableau 6 : Proportion de surface fissurée pour les échantillons traités à 250°C sous air et à 300°C sous azote pendant 1, 5, 10 et 16 heures

Nous pouvons constater que les revêtements traités 1 heure sous air à 250°C et à 300°C sous azote présentent un pourcentage de fissuration proche alors qu'entre 1 et 5h de traitement, le taux de fissuration des dépôts évolue dans un sens opposé suivant l'atmosphère et la température du traitement. Il n'est que de 15% après 5h de traitement sous azote à 300°C alors qu'il atteint 27% pour le traitement sous air à 250°C. Dans les deux cas au-delà de 5h de traitement, le pourcentage de fissuration augmente mais dans tous les cas il reste bien inférieur pour un traitement sous azote à 300°C.

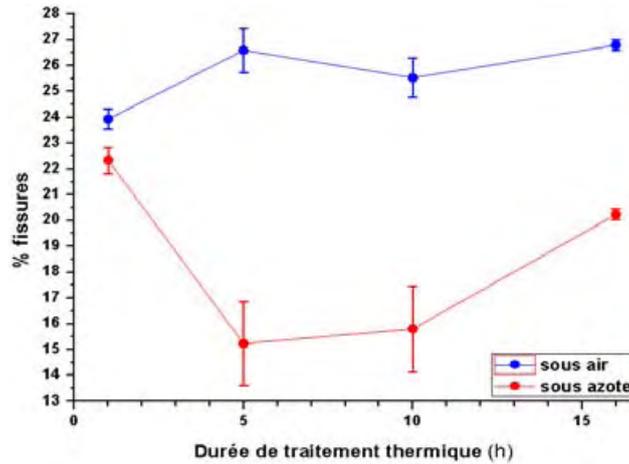


Figure 91: Evolution du pourcentage de fissures des revêtements en fonction de la durée de traitement thermique sous air à 250°C et sous azote à 300°C.

Discussion :

Ces caractérisations ont montré que par rapport aux revêtements hybrides les revêtements traités à 250°C sous air ou à 300°C sous azote ont une tenue à la corrosion altérée.

Le comportement en corrosion des revêtements traités à 250°C sous air ou à 300°C sous azote est directement corrélable à leur taux de fissuration. Rappelons qu'après 1 heure de traitement, les représentations de Bode (angle de déphasage et module d'impédance) des échantillons traités à 250°C sous air ou à 300°C sous azote sont très proches (Figure 88 et 89), tout comme leurs taux de fissuration (22 et 23%).

Après 5 heures de traitement à 250°C sous air la décomposition de la phase organique est très avancée alors qu'il semblerait qu'elle ne soit pas (ou peu) apparente à 300°C sous azote. Ainsi les meilleures performances anticorrosion obtenues (angle de déphasage élevée à haute fréquence et plateau résistif à moyenne fréquence) pour un revêtement traité sous azote à 300°C (Figure 89) semblent directement corrélables à un taux de fissuration limité par la présence d'une composante organique dans le revêtement. Il sera nécessaire pour confirmer cette hypothèse d'effectuer des analyses spectroscopiques complémentaires des échantillons traités sous azote et de quantifier l'état de dégradation du réseau organique en fonction de la durée du traitement thermique.

Au-delà de 5 heures de traitement, la dégradation du comportement en corrosion pour les revêtements traités à 250°C sous air comme pour ceux traité à 300°C sous azote, peut être corrélée à l'augmentation de leur fissuration.

III.G. Conclusions

Les analyses thermiques et spectroscopiques, nous ont permis de mettre en évidence les diverses transformations qui permettent d'obtenir, par un traitement thermique d'un matériau hybride à 250°C sous air, la décomposition thermique du réseau organique. Celle-ci conduit à une fragmentation des chaînes polymères, qui se recombinent pour partie pour former in situ du C_{AG}. Cependant, sous air les réactions de combustion qui se produisent contribuent à une oxydation d'une partie du carbone en CO₂. L'élaboration de revêtement composite par dip-coating, à partir du même sol hybride suivi d'un traitement thermique du xérogel déposé, engendre une diminution d'épaisseur et l'apparition de fissures qui s'initient à partir des défauts du substrat sous-jacent puis se propagent.

Un traitement thermique sous atmosphère d'azote permet d'inhiber les réactions de combustion qui se produisent sous air, et favorise donc la formation de C_{AG} in situ. Ainsi, l'atmosphère d'azote offre un meilleur contrôle des transformations. Les observations HRMET ont permis de mettre en évidence la présence de C_{AG} dans la matrice SiAlOx. Les particules se présentent sous la forme d'empilements de feuillets de graphène de dimension nanométrique.

Dans l'optique de l'utilisation du revêtement pour des applications tribologiques, nous avons entrepris de renforcer les revêtements en y incorporant des particules lamellaires comme cela est déjà fait dans des polymères [50-52]. Pour se faire, nous avons synthétisé du talc dont la caractéristique est d'être plus hydrophile qu'un talc naturel et donc plus favorable à une dispersion dans le sol hydro-alcoolique. Au-delà du renfort mécanique recherché, nous avons constaté que l'incorporation de particules de talc dans le revêtement hybride permet d'améliorer sa stabilité thermique. Il résulte, que les températures de transformations sont décalées vers de plus hautes températures.

Corrélée à un accroissement de la viscosité des sols, l'incorporation de talc entraîne aussi une augmentation significative de l'épaisseur des revêtements et simultanément une modification du mode de fissuration. La quantification de la fissuration en fonction des conditions de traitement thermique a montré une bonne corrélation avec la tenue à la corrosion des revêtements. Les meilleures performances anticorrosion obtenues pour un revêtement traité sous azote à 300°C semblent directement corrélables à un taux de fissuration limité par la présence d'une composante organique dans le revêtement. Il sera cependant nécessaire pour confirmer cette hypothèse d'effectuer des analyses spectroscopiques complémentaires afin de quantifier l'état de dégradation du réseau organique en fonction de la durée du traitement thermique sous azote des échantillons.

Dans le chapitre suivant, nous caractériserons le comportement en frottement de ces différents revêtements. Nous tenterons d'établir des corrélations entre les caractéristiques structurales et microstructurales des revêtements obtenus par traitement thermique sous air et azote et les caractéristiques mécaniques et tribologiques des systèmes revêtus.

Références bibliographiques

- [1] J. Esteban, Thèse de doctorat (2011), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [2] J.B. Cambon, Thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [3] O. Jaubert, Thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [4] L.D. Landau, V.G. Levich, *Actaphysicochimica*, URSS, 17, (1942), 4
- [5] M.L. Chua, L. Shao, B.T. Low, Y. Xiao, T.S. Chung, *J. Membr. Sci.*, 385-386 (2011) 40-48
- [6] K. Wojtach et al., *J Non-Cryst. Solids*, 353 (2007) 2099-2103
- [7] K.B. Gireesh et al., *Prog. Org. Coat.*, 68 (2010) 165-172
- [8] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, *J. Non-Cryst. Solids*, 283 (2001) 144-154
- [9] Z. Olejniczak et al., *J. Mol. Struct.*, 744-747 (2005) 465-471
- [10] Y. Wu et al., *J. Memb. Sci.*, 329 (2009) 236-245
- [11] J. Mosa et al., *J. Memb. Sci.*, 361 (2010) 135-142
- [12] M.R. Gizdavic-Nikolaidis et al., *Cur. App. Phys.*, 8 (2008) 300-303
- [13] J. Liu, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 4430-4435
- [14] T. Yoshihara et al., *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 2902-2911
- [15] S.M. Hosseinalipour et al., *Prog. Org. Coat.*, 67 (2010) 371-374
- [16] M. Templin, U. Wiesner, H.W. Spiess, *Adv. Mater.*, 9 (1997) 814
- [17] P. Innocenzi, G. Brusatin, F. Babonneau, *Chem. Mater.* 12 (2000), 3726
- [18] L. Shao, T.S. Chung, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 6492-6504
- [19] T. Uyar, F. Besenbacher, *European Polymer Journal* 45 (2009), 1032-1037
- [20] M.S. Michael et al., *Solid State Ionics* 98 (1997), 167-174
- [21] D. Bersani, D. Bersani, P.P. Lottici, M. Casalboni, P. Proposito, *Mater. Lett.*, 51 (2001) 208-212
- [22] H. Aguiar, J. Serra, P. Gonzalez, B. Leon, *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 475-480
- [23] J-B. Cambon, J. Esteban, F. Ansart, J-P. Bonino, V. Turq, S.H. Santagneli, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, *Mater. Res. Bull.*, 47 (2012) 3170-3176
- [24] F. Lionetto, L. Mascia, M. Frigione, *European Polymer Journal* 49 (2013) 1298-1313
- [25] J. Xu, S. Thompson, E. O'Keefe, C.C. Perry, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 1696-1700
- [26] A. Gaudon, thèse de doctorat (2005), Université de Limoges
- [27] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126-1130

- [28] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B, 61 (2000) 075414 (13 pages)
- [29] A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W.I. Milne, V. Stolojan, L.M. Brown, A. Libassi, B.K. Tanner, J. Non-Cryst. Solids, 266-269 (2000) 765-768
- [30] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanan, Phys. Rev. B, 29(1984) 3482-3489
- [31] S. Piscanec, F. Mauri, A.C. Ferrari, M. Lazzeri, J. Robertson, Diamond Relat. Mater., 14 (2005) 1078-1083
- [32] C. Pardanaud, E. Aréou, C. Martin, R. Ruffe, T. Angot, P. Roubin, C. Hopf, T. Schwarzsing, W. Jacob, Diamond Relat. Mater., 22 (2012) 92-95
- [33] P.K. Chu, L. Li, Mater. Chem. Phys., 96 (2006) 253-277
- [34] S. Han et al., Polym., 38 (1997) 317-323
- [35] M. Zanetti et al., Polym. Degrad. Stabil., 85 (2004) 657-665
- [36] D. K. Murray, J. Colloid Interf. Sci., 352 (2010) 163-170
- [37] M. Luhmer, J.B. d'Espinose, H. Hommel, A.P. Legrand, Magn. Reson. Imaging, 14 (1996) 911-913 92
- [38] J.-P. Jilson, G.C. Edwards, A.W. Peters, K. Rajagopalan, R.F. Wormsbecher, T.G. Roberie, M.P. Shatlock, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) 91-92
- [39] L. Kellberg, M. Linsten, H.J. Jakobsen, Chem. Phys. Lett. 182 (1991) 120
- [40] M. Müller, G. Harvey, R. Prins, Microporous and Mesoporous Materials 34 (2000) 281-290
- [41] J.A. van Bokhoven, A. Kentgens, J.T. Miller, D.C. Koningsberger, Int. Symp. on Acid-Base Catalysis III, Rolduc (NL) (1997) O 20
- [42] A. Samoson, E. Lippmaa, G. Engelhardt, U. Lohse, H.G. Jerschke, Chem. Phys. Lett. 131 (1987) 589
- [43] A.C. Gujar et al., Microporous and Mesoporous Materials 78 (2005) 131-137
- [44] T. Iseki, H. Mori, H. Hasegawa, H. Tachikawa, K. Nakanishi, Diamond Relat. Mater., 15 (2006) 1004-1010
- [45] J. Swiatowska et al., Applied Surface Science 257 (2011) 9110-9119
- [46] L. Yang et al., Polym., 32 (1996) 535-547
- [47] S. Touchar, Thèse de doctorat de l'E.N.S.I.C. Nancy (2005)
- [48] L.H. Perng, Polymer Degradation and Stability 69 (2000) 323-332
- [49] Y. Geng, S.J. Wang, J.K. Kim, Journal of Colloid and Interface Science 336 (2009) 592-598
- [50] B. Suresha, B.N. Ravi Kumar, M. Venkatarameredy, T. Jayaraju, Materials and Design 31 (2010) 1993-2000

- [51] L. Castillo, O. Lopez, C. Lopez, N. Zaritzky, M. Alejandra Garcia, S. Barbosa, M. Villar, Carbohydrate Polymers 95 (2013) 664-674
- [52] M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, C. Le Roux, J. Crépin-Leblond, M. Greenhill-Hooper, J. Duchet-Rumeau, Journal of Colloid and Interface Science 403 (2013) 29-42
- [53] D. Maury, thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [54] H. Patel, K. Sumeet, V. Jasra, J. Mol. Catal. A-Chem. 286 (2008) 31-40
- [55] H. Yang et al., Appl. Clay Sci. 31 (2006) 290-297
- [56] L.A. Pèrez-Maqueda et al., Appl. Clay Sci. 28 (2005) 245-255
- [57] M. Calafat, thèse de doctorat (2008), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [58] K. Chabrol, thèse de doctorat (2011), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [59] Stainless Steel in Concrete, U. Numberger (Ed.), EFC Publication No. 18, The Institute of Materials, London , 1996
- [60] L. Freire, M.J. Carmezin, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, Electrochim. Acta 55 (2010) 6174-6181
- [61] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, Electrochim. Acta 51 (2006) 1881-1890
- [62] J.B. Cambon, F. Ansart, J.P. Bonino, V. Turq, Progress in Organic Coatings 75 (2012) 486-493
- [63] N. Murillo, F. Ansart, J.P. Bonino, M.J. Menu, M. Gressier, Surface and Coatings Technology 232 (2013) 606-615

Chapitre IV

Caractérisations mécaniques et tribologiques des revêtements

IV.A. Caractérisations de l'acier inoxydable 15-5PH et du revêtement hybride

L'étape préliminaire à la caractérisation des différents revêtements traités thermiquement et chargés en particules de talc, est la caractérisation des systèmes références substrat nu et revêtu par un dépôt hybride issu de la voie sol-gel. Pour se faire, nous adopterons une démarche qui consiste à évaluer dans un premier temps les caractéristiques mécaniques : dureté et module d'élasticité. Ensuite, nous discuterons des propriétés interfaciales substrat/revêtement. Enfin, nous caractériserons le comportement en frottement du substrat nu et du revêtement hybride.

IV.A.1. Propriétés mécaniques du revêtement hybride

Les propriétés mécaniques du revêtement hybride sont déterminées par nano-indentation. Le revêtement testé est celui traité thermiquement à 110°C et d'épaisseur 2,1 µm. Le revêtement est testé à une charge normale maximale de 100 µN avec des vitesses de charge et décharge égales à 200 µN/min. Entre la charge et la décharge, une pause d'une durée de 30 secondes est effectuée. Les quatre indents effectués sont espacés de 150 µm. La charge normale maximale fixée à 100 µN engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est d'environ 140 nm. Dans ces conditions, nous avons mesuré une dureté moyenne de 370 MPa ou 34 HV, et un module d'élasticité moyen de 3,44 GPa. Dans la littérature [1-4], suivant les formulations utilisées, les revêtements hybrides élaborés à partir de GPTMS présentent des duretés qui vont de 400 à 1000 MPa et des modules d'élasticités qui vont de 3 à 8 GPa.

IV.A.2. Propriétés interfaciales du revêtement hybride

L'étude des propriétés interfaciales entre le revêtement et le substrat a été menée à l'aide de tests de nanorayage. Ces essais permettent de déterminer les charges critiques de début de déformation plastique, de fissuration et de délamination, cette dernière étant directement reliée à l'adhérence des revêtements au substrat. La charge critique de délamination est définie comme étant la charge à partir de laquelle la première écaille apparaît. Dans ce paragraphe, nous avons déterminé les charges critiques de délamination du revêtement traité à 110°C déposé sur l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » et « laminé mat » (respectivement $R_a = 0,03$ et $0,5$ µm), obtenu avec une vitesse de retrait de 75 mm/min ($e \sim 3,7$ µm). Les valeurs moyennes de ces charges sont regroupées dans le Tableau 1. Notons que pour les revêtements abordés dans cette sous section, les charges critiques de fissuration et de délamination sont confondues en raison de la faible épaisseur des dépôts.

	$R_a = 0,03$ µm	$R_a = 0,5$ µm
Charge critique de délamination (mN)	$38,7 \pm 1,8$	$42,2 \pm 2$

Tableau 1 : Valeurs moyennes des charges critiques de délamination du revêtement traité à 110°C déposé sur substrat « laminé miroir » et « laminé mat »

La charge critique de délamination du revêtement déposé sur substrat « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) est légèrement supérieure à celle du revêtement déposé sur substrat « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$). Cette différence traduit une adhérence légèrement supérieure du revêtement déposé sur l'acier inoxydable le plus rugueux ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$), qui peut s'expliquer par un ancrage mécanique plus marqué.

Dans la littérature Ballare et al. [5] ont préparé par voie sol-gel un revêtement hybride TEOS-MTES chargé à 10% mass. de nanoparticules de silice ($e = 2,1 \mu\text{m}$) et déposé sur l'acier inoxydable 316L dont la rugosité n'est pas explicitée. Ce revêtement présente une dureté de 1800 MPa et un module d'élasticité de 14 GPa. Par nanorayage, ils ont mis en évidence une charge critique de délamination de 60 mN, ce qui est cohérent avec les valeurs que nous avons mesurées.

IV.A.3. Comportement tribologique

Les substrats en acier inoxydable 15-5PH de différentes rugosités et le revêtement hybride ont été testés en frottement sur le tribomètre pion-disque en mode alternatif défini dans le chapitre II. Tous les essais, réalisés dans les conditions de température, de pression atmosphérique et d'humidité relative ambiante (environ 23°C et 33%), sont triplés afin de vérifier la reproductibilité des tests. Avant chaque essai la bille et le substrat sont nettoyés à l'éthanol. Nous rappelons ci-dessous les paramètres de test utilisés :

- Tribomètre en mode alternatif
- Charge normale 1 N
- Vitesse de glissement 3,77 cm/s
- Durée de l'essai 1000 cycles (18,85 m)
- Contreface ; bille en alumine de diamètre 6 mm
- Longueur de trace 6 mm

IV.A.3.1. Acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » :

La Figure 1 présente l'évolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) en fonction du nombre de cycles.

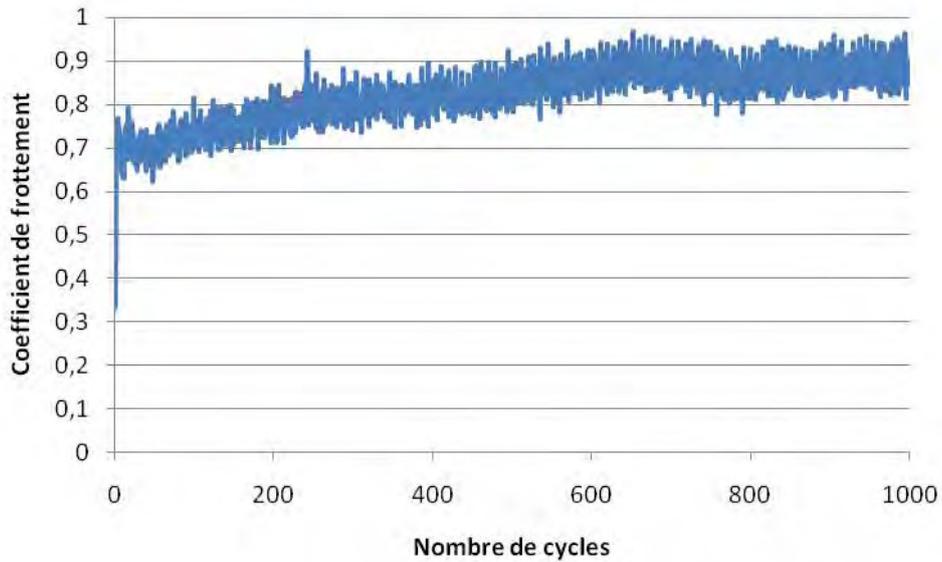


Figure 1 : Evolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) en fonction du nombre de cycles ($F_N = 1\text{N}$, contreface alumine $\varnothing = 6\text{ mm}$, débattement = 6 mm, 1000 cycles, $v = 3,77\text{ cm/s}$)

Nous observons jusqu'à 600 cycles, une légère augmentation du coefficient de frottement d'environ 0,7 à 0,9. A partir de 600 cycles et jusqu'à la fin du test le coefficient de frottement est stabilisé à 0,9.

Dans des conditions de test similaire, Siva Rama Krishna et *al.* [6] ont mis en évidence un coefficient de frottement de l'ordre de 0,8-0,9 lors de tests tribologiques entre une bille en alumine et un plan en acier inoxydable 316L.

La Figure 2 présente les micrographies optiques des faciès d'usure de la bille et du substrat après le test tribologique. La présence de stries d'usure et de débris autour des traces de frottement illustre l'usure par abrasion qui se produit pendant le test. La présence de débris ou de matière triboformée sur la trace de frottement de la bille, illustre du transfert de matière du plan vers la bille, et met en évidence de l'usure par adhésion.

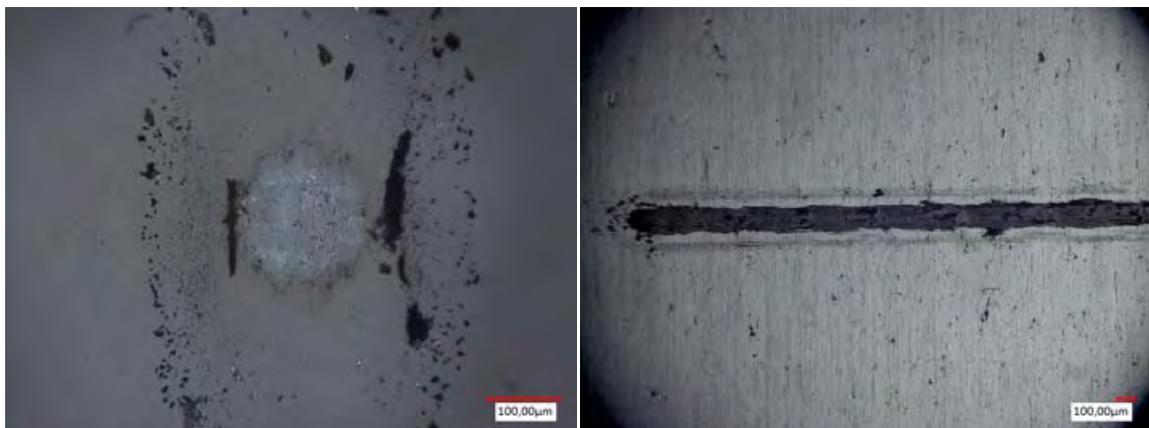


Figure 2 : Micrographies optiques des faciès d'usure de la bille en alumine et de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) après 1000 cycles de frottement

IV.A.3.2. Acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » :

La Figure 3 présente l'évolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$).

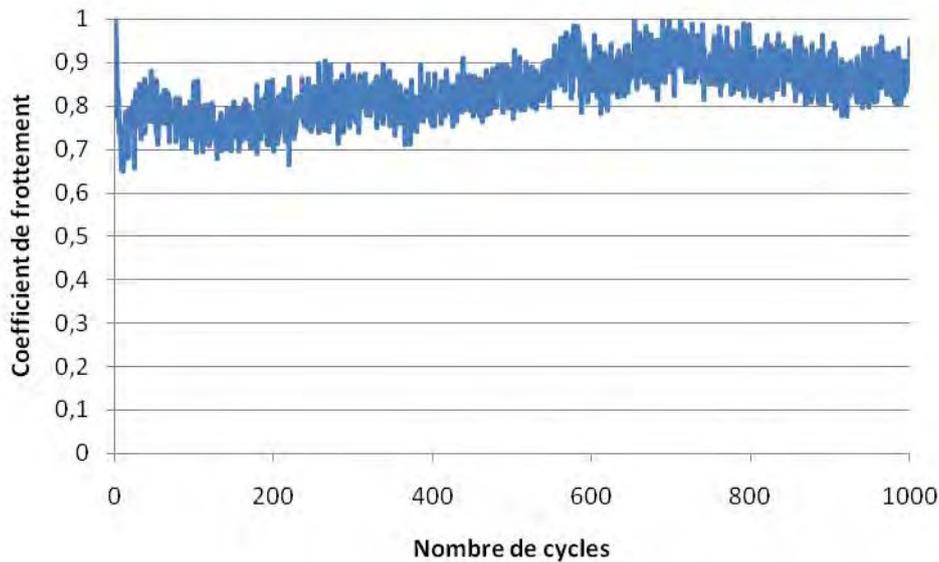


Figure 3 : Courbe d'évolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) en fonction du nombre de cycles ($F_N = 1\text{N}$, contreface alumine $\varnothing = 6 \text{mm}$, débattement = 6 mm, 1000 cycles, $v = 3,77 \text{cm/s}$)

Le comportement en frottement de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) est similaire à celui du laminé miroir ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$). Nous observons une légère augmentation du coefficient de frottement depuis le début du test jusqu'à 600 cycles, qui passe d'environ 0,75 à 0,9. A partir de 600 cycles et jusqu'à la fin du test, le coefficient de frottement est stabilisé à 0,9 ($\pm 0,1$).

La Figure 4 présente les faciès d'usure de la bille et du plan après 1000 cycles de frottement. Nous observons sur le plan la présence de stries d'usure ainsi que des débris autour de la trace de frottement qui montrent de l'usure par abrasion. La présence de débris ou de matière triboformée sur la trace de frottement de la bille indique du transfert de matière et donc de l'usure par adhésion.

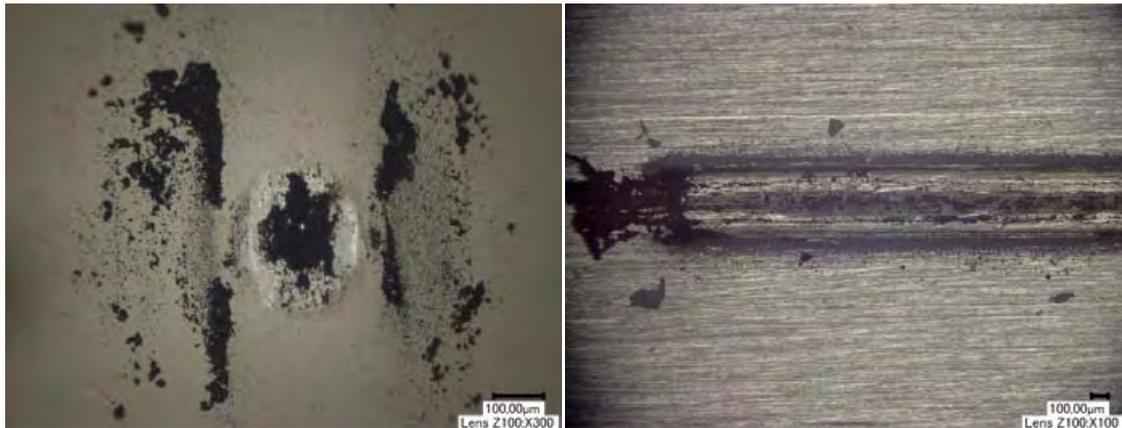


Figure 4 : Micrographies optiques des faciès d'usure de la bille en alumine et de l'acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) après 1000 cycles de frottement

IV.A.3.3. Revêtement hybride

La Figure 5 présente l'évolution du coefficient de frottement du revêtement hybride déposé sur l'acier inoxydable 15-5PH « laminé miroir » et traité à 110°C ($V_{\text{retrait}} = 75 \text{ mm/min}$). Notons que dans les conditions de test et pour ce revêtement, la pression maximale de Hertz du contact est de 70 MPa.

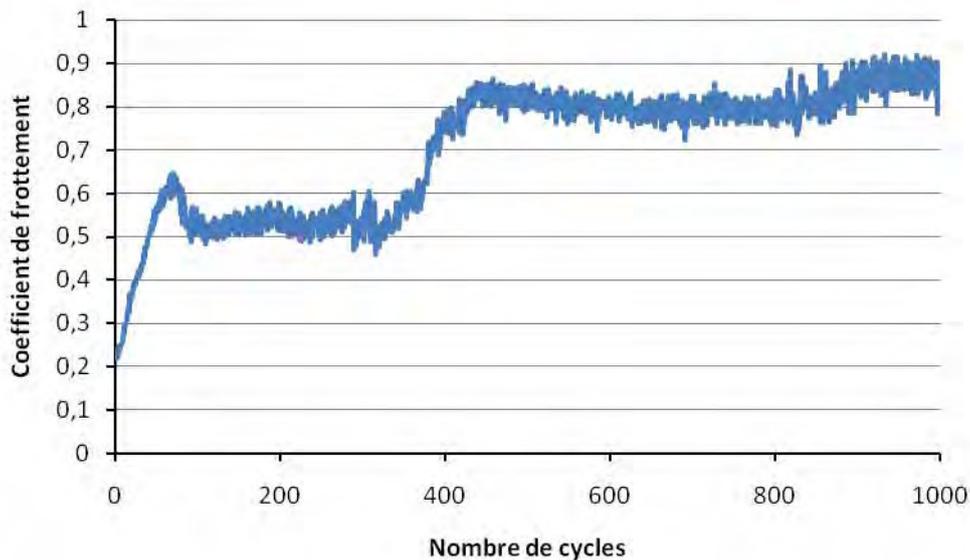


Figure 5 : Courbe d'évolution du coefficient de frottement du revêtement traité à 110°C en fonction du nombre de cycles ($F_N = 1\text{N}$, contreface alumine $\varnothing = 6 \text{ mm}$, débattement = 6 mm, 1000 cycles, $v = 3,77 \text{ cm/s}$)

La courbe de la Figure 5 peut se décomposer en trois périodes distinctes. Dans les 45 premiers cycles, le coefficient de frottement démarre à 0,2 avant d'atteindre un premier palier à environ 0,55. Le coefficient de frottement reste stable jusqu'à 400 cycles. De 420 cycles jusqu'à la fin du test le coefficient de frottement est stable dans une gamme de 0,8-0,9.

Dans le but de comprendre ce qui se produit pendant ces deux paliers de frottement, nous avons effectué un test que nous avons interrompu au bout de 200 cycles. La Figure 6 présente des micrographies MEB de la trace d'usure du plan de l'essai interrompu à 200 cycles (Figure 6a) sur le premier palier et après 1000 cycles (Figure 6b) sur le deuxième palier. Le faciès d'usure du plan après 200 cycles (Figure 6a) présente une largeur de trace irrégulière et une mise à nu partielle du substrat sous-jacent. Alors qu'après 1000 cycles (Figure 6b ; deuxième palier), le substrat est entièrement mis à nu.

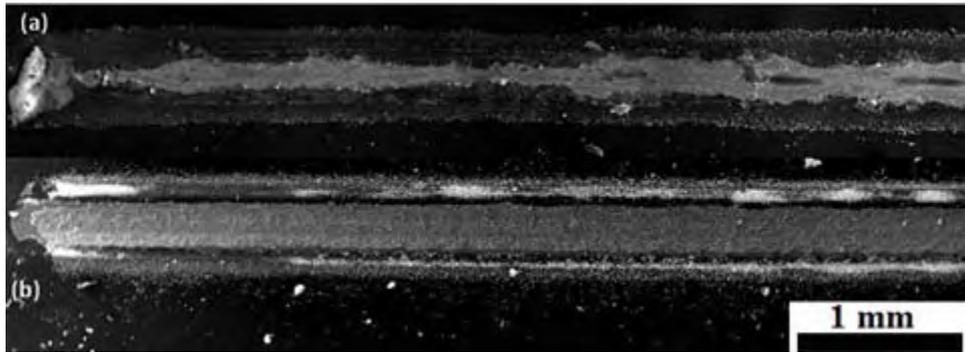


Figure 6 : Micrographies MEB du revêtement traité à 110°C après 200 cycles (a) et après 1000 cycles (b) de test tribologique

La micrographie optique de la bille après 1000 cycles (Figure 7), montre la présence de débris ou de matière triboformée sur la surface de frottement, ce qui illustre du transfert de matière et donc de l'usure par adhésion. La présence de débris autour des traces de frottement (Figure 6 et 7) illustre de l'usure par abrasion.



Figure 7 : Micrographie optique de la bille après 1000 cycles

Le comportement tribologique du revêtement hybride référence dans les conditions d'essais fixées est représenté schématiquement à la Figure 8. La zone bleu correspondant aux 45 premiers cycles est la période de rodage où les deux surfaces frottantes s'accommodent l'une par rapport à l'autre. La zone verte correspondant au premier palier à 0,55 est relative à la

phase de vie du système revêtement hybride déposé sur le substrat. La longueur (en durée, en distance de frottement ou en nombre de cycles) de ce domaine permet de déterminer la durée de vie du revêtement hybride qui protège l'acier inoxydable. Dans la zone rouge correspondant au deuxième palier, le revêtement hybride est usé et ne protège donc plus le substrat.

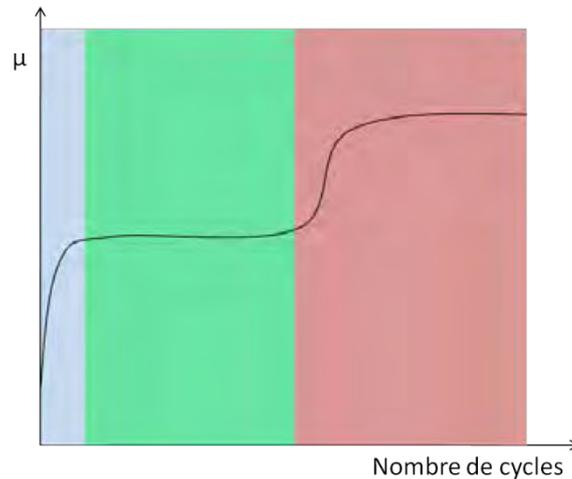


Figure 8 : Phase de vie du système revêtement hybride sur acier inoxydable pendant les tests tribologiques

Dans la littérature, les travaux concernant des revêtements hybrides pour des applications tribologiques sont relativement peu nombreux. Néanmoins, nous pouvons citer l'étude menée par Belon et al. [7], dans laquelle un revêtement hybride a été élaboré à partir d'un mélange de précurseurs EPALLOY 5000/GPTMS (ratio massique 50/50). Ce revêtement hybride d'épaisseur 15 μm , présente un coefficient de frottement d'environ 0,57 avec une bille en acier inoxydable pendant 1200 secondes de test, ce qui est cohérent avec la valeur de coefficient que nous avons mis en évidence.

Discussion :

Dans la section III.B., l'analyse microstructurale a montré que le revêtement hybride référence est homogène, couvrant et dépourvue de fissure après un traitement thermique à 110°C. Il présente des valeurs de dureté et de module d'élasticité respectivement égales à 370 MPa et 3,4 GPa. Ces faibles caractéristiques mécaniques placent le système référence dans une configuration revêtement « mou » sur substrat « dur ». Dans les conditions de test utilisées, la durée de vie du revêtement hybride est de 400 cycles à un coefficient de frottement d'environ 0,55.

IV.B. Caractérisations des revêtements traités thermiquement

Dans un premier temps nous avons caractérisé mécaniquement le substrat et le revêtement hybride référence. Dans cette section, nous caractériserons l'influence de la température de traitement thermique sous air sur les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements. Afin d'établir des corrélations avec les transformations du revêtement hybride mises en évidence au paragraphe III.C. Nous rappelons que les échantillons sous formes de revêtement sont nommés « R » avec en indice la température de traitement thermique (ex : R₃₀₀).

IV.B.1. Propriétés mécaniques des revêtements

Nous rappelons, que les analyses spectroscopiques de la section III.C. ont mis en évidence les transformations physico-chimiques du revêtement en fonction de la température de traitement thermique. Ces résultats ont montré, que sous air jusqu'à 200°C le revêtement présente une structure hybride organique-inorganique. La transformation en revêtement composite à matrice aluminosilicate chargée de carbone amorphe graphitique (SiAlO_x-C_{AG}) intervient pour des températures de traitement thermique de 250 et 300°C. A partir de 400°C, le carbone amorphe graphitique (C_{AG}) est oxydé et le revêtement est alors de type aluminosilicate (SiAlO_x).

Dans un premier temps, nous avons effectué des tests d'indentation dynamique dans le but de déterminer les conditions de tests pour la caractérisation des différents revêtements. La Figure 9 présente l'évolution du module d'élasticité des revêtements traités thermiquement en fonction de la charge. Nous observons que dans la gamme de charge 95 à 130 µN, le module d'élasticité est constant. Afin de s'affranchir des défauts de surface et de pointe ainsi que de l'influence du substrat, les revêtements seront donc testés avec une charge normale maximale de 100 µN. Notons également que nous observons une augmentation de la valeur du module d'élasticité avec la température de traitement thermique.

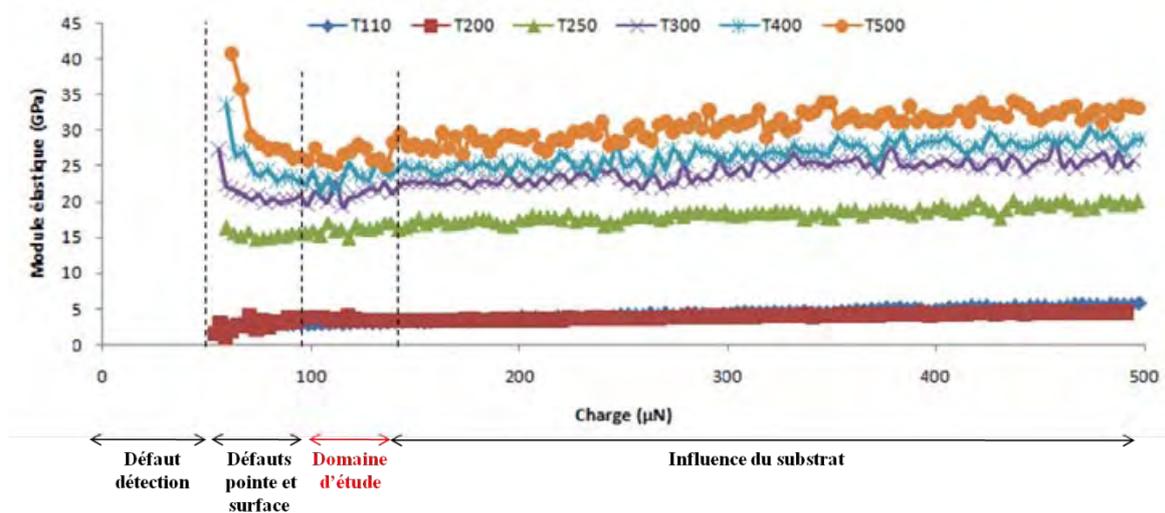


Figure 9 : Modules élastiques des revêtements traités thermiquement sous air en fonction de la charge normale (nanoindentation dynamique : $F_N = 500 \mu\text{N}$, $V = 500 \mu\text{N}/\text{min}$, sinus 12 Hz, 10 µN)

Lors des tests, la charge maximale de 100 μN engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est de l'ordre de 140 nm pour les échantillons R₁₁₀ et R₂₀₀. La profondeur de pénétration pour les échantillons R₂₅₀, R₃₀₀, R₄₀₀ et R₅₀₀ est de l'ordre de 50 nm dans les mêmes conditions de tests. Les Figures 10 et 11 présentent respectivement, les valeurs de duretés et de modules élastiques des revêtements en fonction de la température de traitement thermique. Les échantillons R₁₁₀ et R₂₀₀ présentent des valeurs identiques de dureté et de module d'élasticité respectivement de l'ordre de 400 MPa et 4 GPa. Pour les échantillons R₂₅₀ et R₃₀₀ nous observons une augmentation des valeurs de dureté et module d'élasticité à environ 1700 MPa et 23 GPa. Pour les échantillons R₄₀₀ et R₅₀₀, une augmentation de la dureté et du module d'élasticité à 2700 MPa et 29 GPa est enregistrée. Globalement, la dureté et le module d'élasticité des revêtements augmentent avec la température de traitement thermique.

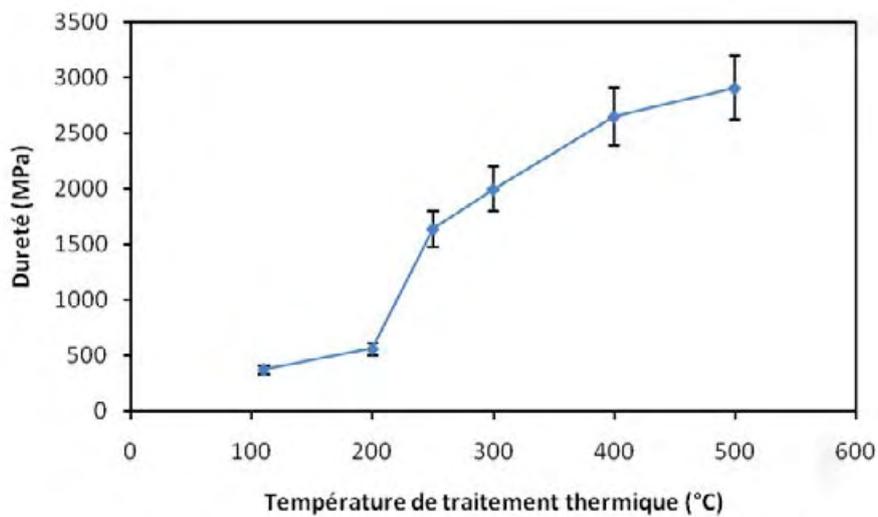


Figure 10 : Dureté des revêtements en fonction de la température de traitement thermique sous air

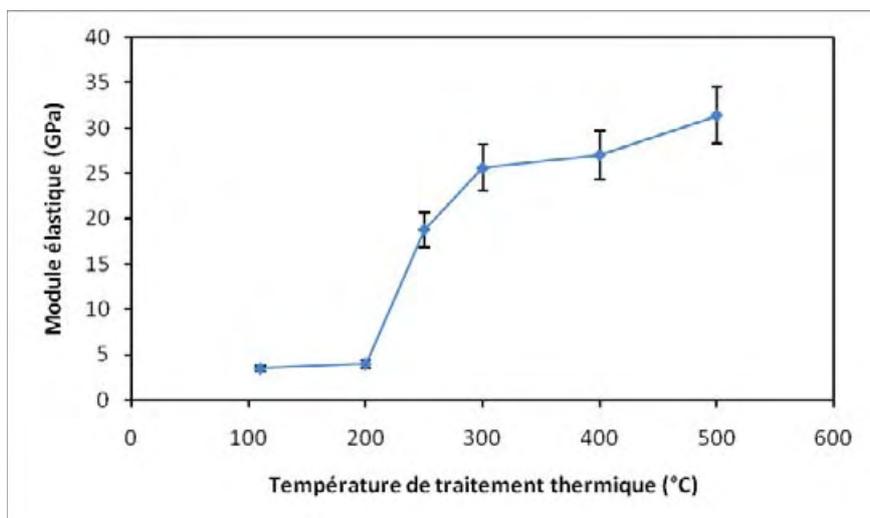


Figure 11 : Module d'élasticité des revêtements en fonction de la température de traitement thermique sous air

L'évolution des caractéristiques mécaniques (H et E) montre une corrélation avec les transformations physicochimiques des revêtements. L'analyse des données peut se décomposer suivant trois domaines de températures correspondant aux 3 types de revêtements.

Les échantillons R₁₁₀ et R₂₀₀ hybrides organique-inorganique présentent de faibles valeurs de dureté et de module d'élasticité (respectivement 400 MPa et 4 GPa) qui sont cohérentes avec les valeurs montrées dans de nombreux travaux [1-4].

Pour les échantillons R₂₅₀ et R₃₀₀, la transformation du revêtement hybride en revêtement composite SiAlO_x-C_{AG} par décomposition thermique du réseau organique, permet d'expliquer l'augmentation des caractéristiques mécaniques. La valeur théorique du module d'élasticité (E_c) de l'échantillon composite R₂₅₀ calculée selon le modèle de Maxwell [8] est de 23,6 GPa. Nous rappelons l'expression :

$$E_c = E_m \left[\frac{1+2V_p(a-1)-(a+2)}{1-V_p(a-1)-(a+2)} \right]$$

$$a = \frac{E_p}{E_m}$$

Dans cette équation :

- E_m est le module d'élasticité de la matrice SiAlO_x. La valeur que nous avons choisie est celle du module d'élasticité de l'échantillon R₄₀₀ ; soit 25 GPa.
- E_p est le module d'élasticité des particules dispersées dans la matrice. Nous avons choisi la valeur du module d'élasticité du graphite ; soit 30 GPa.
- V_p est la fraction volumique du C_{AG}, déterminé à partir de la fraction massique qui est de à 20% massique (cf III.D.)

La valeur mesurée du module d'élasticité des échantillons (23 GPa) est cohérente avec celle calculée par le modèle de Maxwell (23,6 GPa).

La dureté théorique calculée selon l'équation présentée ci-dessous est de 2200 MPa.

$$H_c = V_p H_p + V_m H_m$$

Dans cette équation :

- H_p et H_m sont respectivement la dureté des particules dispersées (H_{graphite} = 1 GPa) et de la matrice (H_{R₄₀₀} = 2,5 GPa).
- V_p et V_m sont respectivement les fractions volumiques des particules dispersées et de la matrice.

La dureté du revêtement composite mesuré (2700 MPa) est cohérente avec celle calculée par la relation théorique (2200 MPa).

Pour les échantillons R_{400} et R_{500} , l'oxydation du C_{AG} engendre la transformation en un revêtement d'oxyde pur $SiAlOx$. Les valeurs de dureté et de module d'élasticité mesurées (2700 MPa et 29 GPa) sont cohérentes avec celle de la littérature (1600 MPa et 29 GPa) [9].

IV.B.2. Propriétés interfaciales des revêtements

Nous avons également caractérisé par nanorayage les revêtements traités thermiquement dans le but de vérifier si les transformations du revêtement et notamment la fissuration, affectent son adhérence au substrat. Nous avons vu dans le chapitre III que l'épaisseur des revêtements évolue avec la vitesse de retrait et la température de traitement. Dans le but, d'éviter l'influence de l'épaisseur sur les charges critiques de délamination, nous avons travaillé avec des échantillons dont les épaisseurs sont les plus proches possible ; $e(R_{110}) = 2,1 \mu m$, $e(R_{200}) = 1,5 \mu m$, $e(R_{250}) = e(R_{500}) = 1,3 \mu m$. La Figure 12 présente les charges critiques de délamination des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu m$) et traités à différentes températures. Nous observons une augmentation des charges critiques de délamination avec la température de traitement thermique.

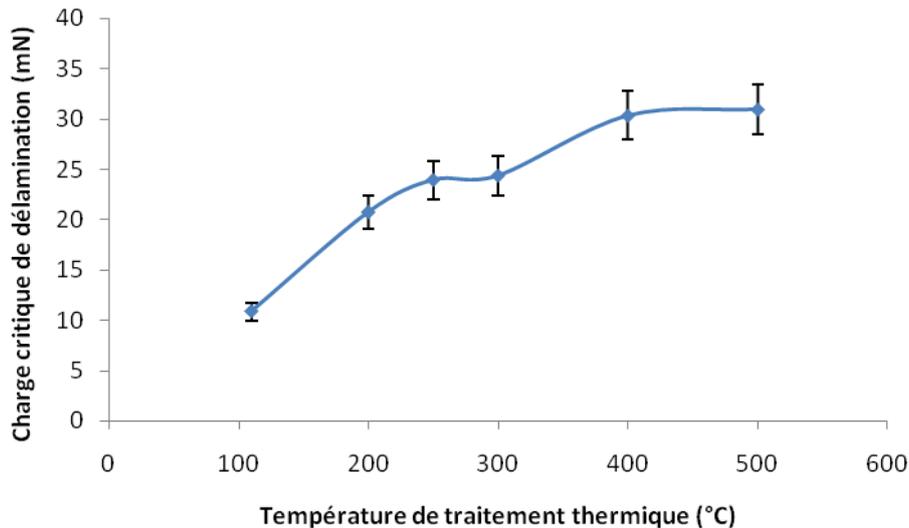


Figure 12 : Charges critiques de délamination des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir » et traités thermiquement

Cette augmentation des charges critiques de délamination à partir de 250°C, n'est pas surprenante car elle est liée à l'augmentation de la dureté et du module d'élasticité des revêtements, alors qu'entre 110 et 200°C ces valeurs sont identiques. L'augmentation de charges critiques de délamination entre ces deux traitements thermiques pourrait résulter de la contribution de l'épaisseur puisque elles sont respectivement de 2,1 μm et 1,5 μm mais également d'un début de transformation de la composante organique dès 200°C en raison de la plus forte réactivité des revêtements en couche mince.

Cette tendance montre surtout que malgré la fissuration des revêtements, ceux-ci restent adhérents au substrat. A titre d'exemple, nous présentons en Figure 13 le faciès de délamination des échantillons R_{110} et R_{250} après le test de nanorayage.

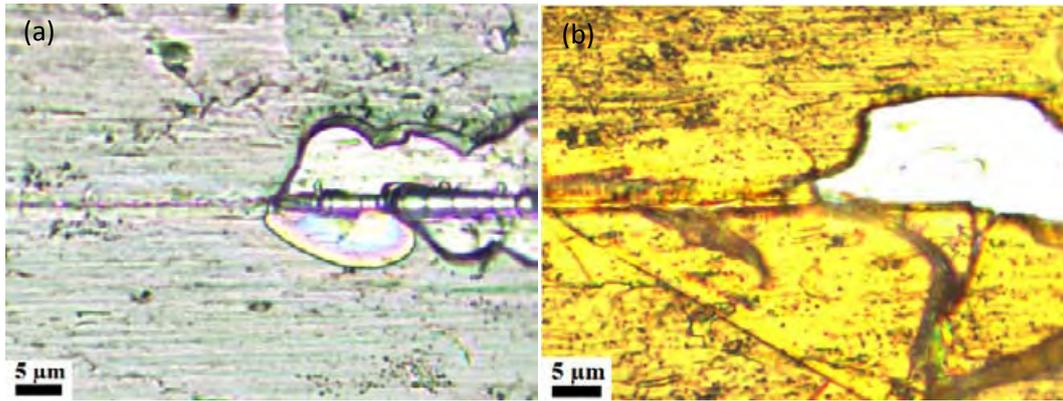


Figure 13 : Faciès de délamination des échantillons R_{110} (a) et R_{250} (b)

Les caractérisations morphologiques et les analyses de la structure chimique (cf III.C.) ont montré que les échantillons hybrides R_{110} et R_{200} sont similaires. De la même façon les échantillons R_{400} et R_{500} sont identiques. Par la suite, les caractérisations des échantillons R_{200} et R_{400} sur substrat « laminé mat » ne sont pas présentés.

La Figure 14 présente les charges critiques de délamination des revêtements déposés sur substrat « laminé mat » et traités thermiquement. Nous observons la même tendance que dans le cas des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir », c'est-à-dire une augmentation des charges critiques de délamination avec la température de traitement thermique. Cependant, nous remarquons que les valeurs de charges critiques de délamination sont plus faibles dans ce cas que celles présentées à la Figure 12.

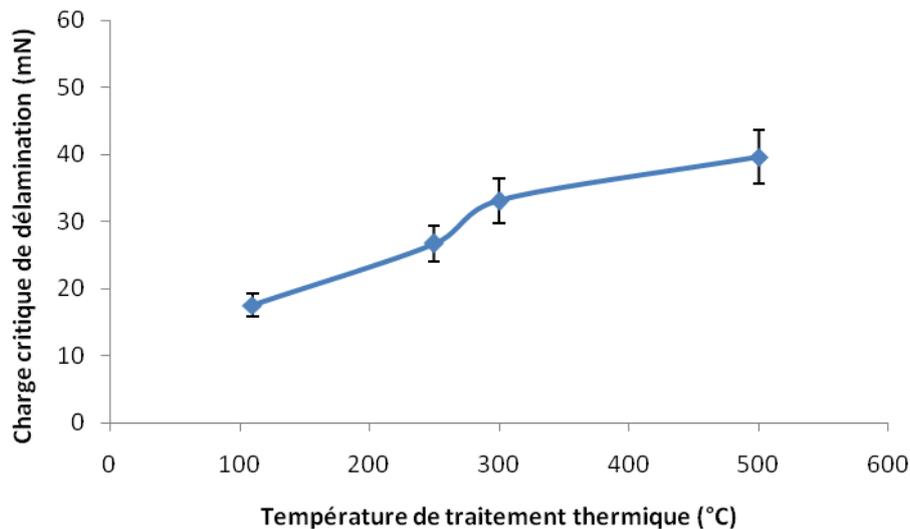


Figure 14 : Charges critiques de délamination des revêtements déposés sur substrat « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) et traités thermiquement

L'analyse morphologique des revêtements traités thermiquement (cf III.C.) a montré que la surface des revêtements déposés sur substrat « laminé mat » montre une fissuration plus

importante que dans le cas de revêtements déposés sur substrat laminé miroir ; ce qui permet d'expliquer les charges critiques plus faibles.

IV.B.3. Etude du comportement en frottement

Les revêtements caractérisés dans cette section ont été déposés avec une vitesse de retrait de 75 mm/min.

IV.B.3.1. Etude du comportement en frottement des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir »

La Figure 15 présente l'évolution des coefficients de frottement des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir » et traités à différentes températures. Dans les conditions de tests la pression maximale de Hertz au niveau du contact varie de 70 MPa pour l'échantillon R₁₁₀ à 480 MPa pour l'échantillon R₅₀₀. Nous observons que les échantillons R₁₁₀ et R₂₀₀ présentent une courbe de frottement similaire, constituée de deux paliers. Le premier palier est stabilisé à un coefficient de frottement de 0,55 jusqu'à 400 cycles, puis le celui-ci augmente jusqu'à environ 0,85 jusqu'à la fin du test. Pour l'échantillon R₂₅₀, nous observons une diminution du coefficient de frottement qui est stabilisé à environ 0,35 après 1000 cycles. Les courbes de frottement des échantillons R₄₀₀ et R₅₀₀ présentent un coefficient de frottement stabilisé d'environ 0,65.

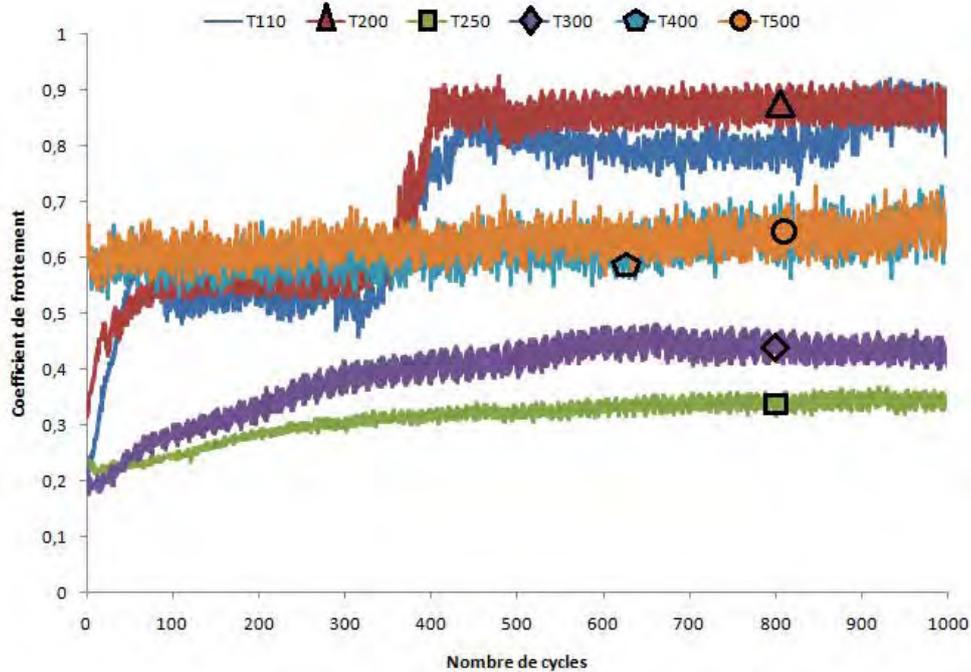


Figure 15 : Courbe d'évolution du coefficient de frottement des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir » et traités à différentes températures (110, 200, 250, 300, 400 et 500°C) ($F_N = 1N$, contreface alumine $\varnothing = 6\text{ mm}$, débattement = 6 mm, 1000 cycles, $v = 3,77\text{ cm/s}$)

Les échantillons R_{110} et R_{200} sont des revêtements hybrides (cf III.C.). Ils présentent un coefficient de frottement élevé (0,55) avec la bille en alumine et durée de vie 400 cycles dans ces conditions de test.

La diminution du coefficient de frottement des échantillons R_{250} et R_{300} est liée à l'apport de C_{AG} lamellaire que nous avons mis en évidence dans le chapitre III. Le coefficient de frottement d'un revêtement type silice-graphite avec une contreface en acier AISI 1045 est évalué par H.D. Wang à 0,3 [10], ce qui est cohérent avec la valeur obtenu ici.

L'augmentation du coefficient de frottement à 0,65 pour les échantillons R_{400} et R_{500} est corrélée à l'oxydation du C_{AG} (cf III.C.) ; cette valeur est cohérente avec la littérature [11].

La Figure 16 présente les faciès d'usure des plans et des billes après 1000 cycles de test tribologique. Pour l'échantillon hybride R_{110} , nous observons la présence d'une importante quantité de débris sur le plan et la bille. Les faciès d'usures des échantillons R_{250} et R_{300} montrent une nette diminution du diamètre de la trace et de la quantité de débris, alors que pour l'échantillon R_{500} , nous observons une augmentation de l'usure par rapport aux échantillons R_{250} et R_{300} .

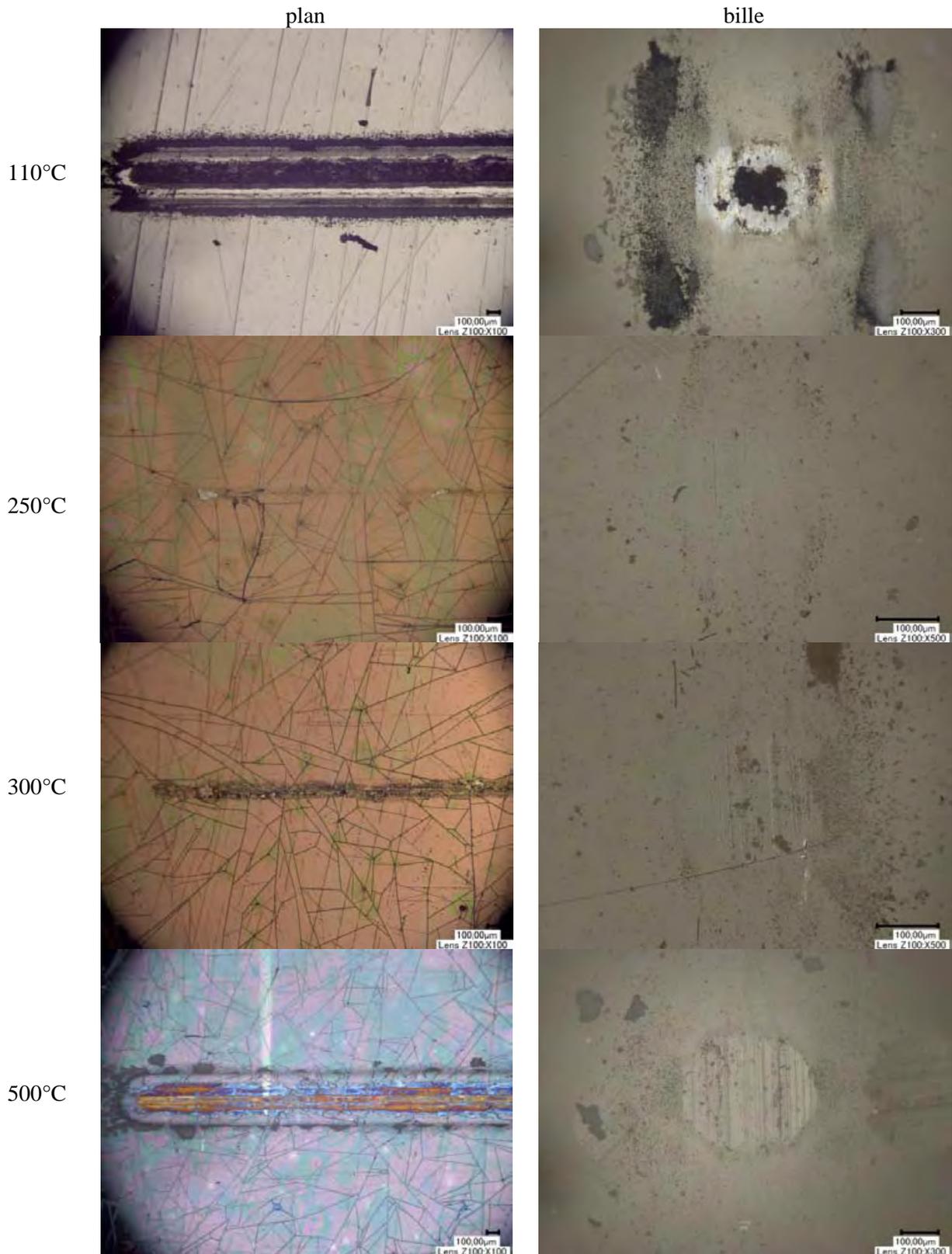


Figure 16 : Micrographies optiques des faciès d'usure des plans et des billes après 1000 cycles

Les mesures des diamètres des traces d'usure (Figure 17) et des profondeurs de traces (Figure 18) nous ont permis de calculer le volume usé des plans après 1000 cycles de

frottement (Figure 19). Ces diagrammes montrent une importante usure des revêtements hybrides (R_{110} et R_{200}), alors que la transformation en revêtement composite $SiAlO_x-C_{AG}$ (échantillons R_{250} et R_{300}) permet non seulement de diminuer le frottement (Figure 15), mais aussi l'usure. A plus haute température (R_{400} et R_{500}), l'oxydation du C_{AG} engendre une augmentation du frottement et de l'usure.

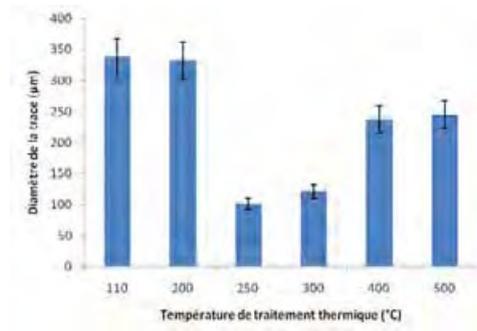


Figure 17 : Diamètre de la trace d'usure après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

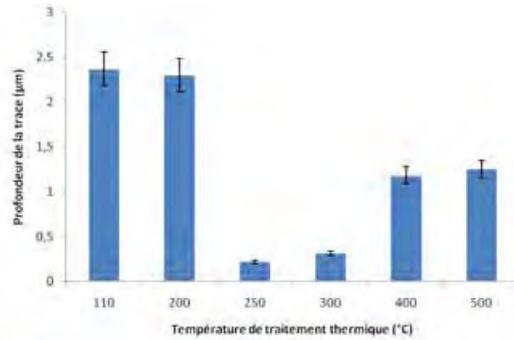


Figure 18 : Profondeur de la trace d'usure après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

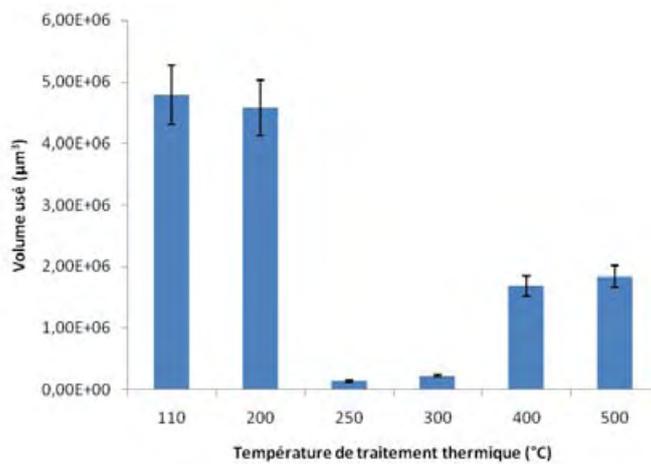


Figure 19 : Volume usé après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

Notons que tous les calculs de volumes usés présentés dans ce manuscrit portent sur les plans. Dans le cas de l'échantillon R₅₀₀, le volume usé du plan est de $1,8 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ et celui de la bille est de $14,7 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$. L'usure de bille apparaît donc négligeable par rapport celle du plan.

La formation de C_{AG} au sein du revêtement a donc permis de diminuer significativement l'usure et le coefficient de frottement. Afin d'avoir une estimation de la durée de vie de ce revêtement composite, des tests ont été effectués sur 10000 cycles. Nous observons sur la Figure 20 que le coefficient de frottement est maintenu à 0,35 pendant les 10000 cycles de test.

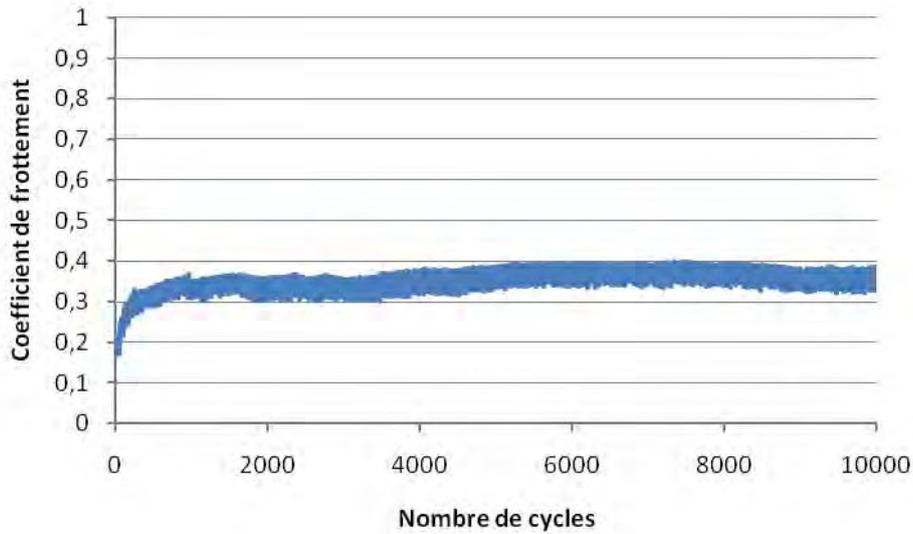


Figure 20 : Courbe d'évolution du coefficient de frottement du revêtement traité à 250°C en fonction du nombre de cycles ($F_N = 1\text{N}$, contreface alumine $\varnothing = 6\text{ mm}$, débattement = 6 mm, 10000 cycles, $v = 3,77\text{ cm/s}$)

Les micrographies des faciès d'usure (Figure 21) montrent une largeur d'usure plus importante du revêtement que de la bille mais celui-ci protège encore le substrat. Par rapport au revêtement hybride, la transformation en revêtement composite SiAlO_x-C_{AG}, permet donc de diminuer le coefficient de frottement à 0,35 mais aussi d'augmenter la durée de vie au minimum jusqu'à 10000 cycles.

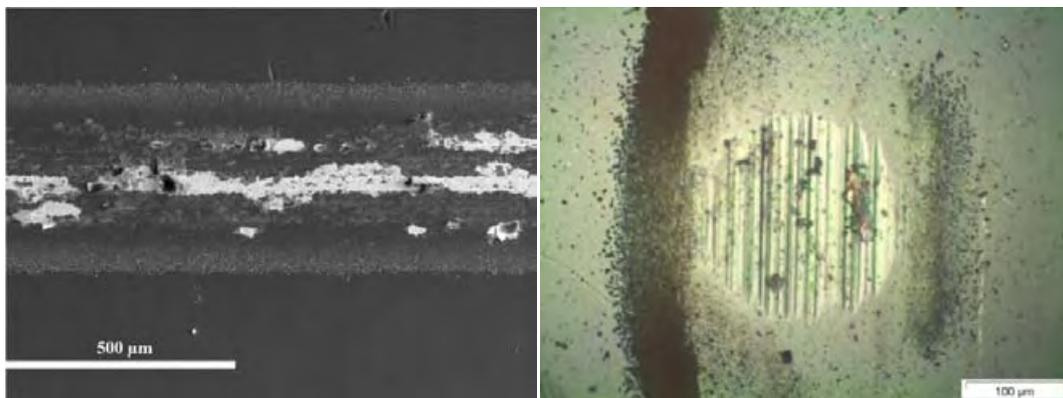


Figure 21 : Micrographie MEB du revêtement traité à 250°C et de la bille après 10000 cycles

IV.B.3.2. Etude du comportement en frottement des revêtements déposés sur substrat « laminé mat »

La Figure 22 présente les courbes de frottement des revêtements déposés sur substrat « laminé mat » ($R_a=0,5\mu\text{m}$) et traités à différentes températures. L'allure des courbes est similaire à celles des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir » ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$), mais avec un bruitage supplémentaire du signal, probablement lié à la rugosité plus importante du substrat sous-jacent.

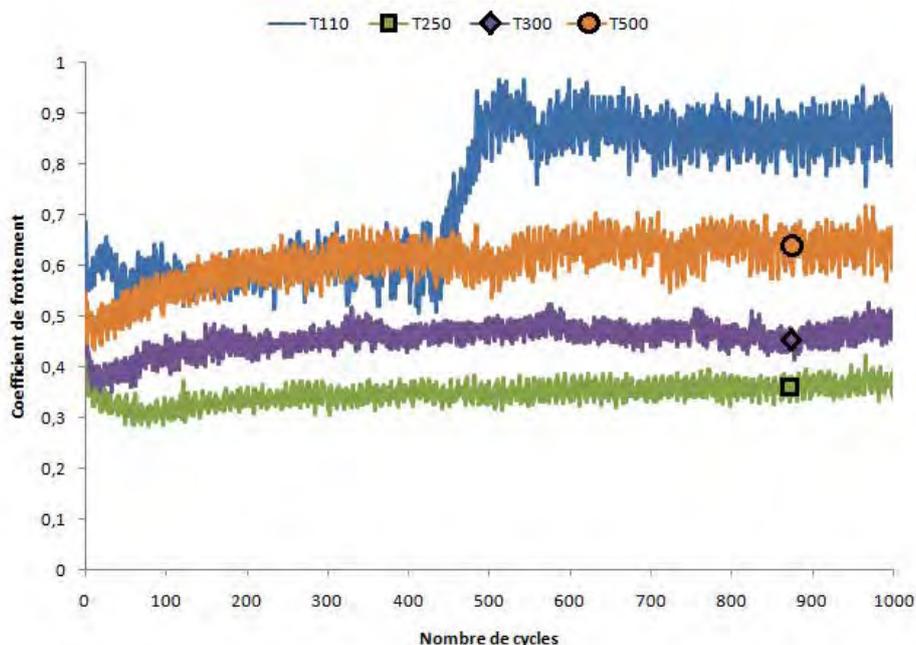


Figure 22 : Courbe d'évolution du coefficient de frottement des revêtements déposés sur substrat « laminé mat » et traités à différentes températures ($F_N = 1N$, contreface alumine $\varnothing = 6 \text{ mm}$, débattement = 6 mm, 1000 cycles, $v = 3,77 \text{ cm/s}$)

La Figure 23 présente les faciès d'usures des revêtements et des billes après les tests tribologiques. Elles ne présentent pas de différences significatives avec celles des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir ». Notons tout de même que la trace d'usure de l'échantillon R_{500} semble être moins marquée que dans le cas des revêtements déposés sur substrat « laminé miroir ».

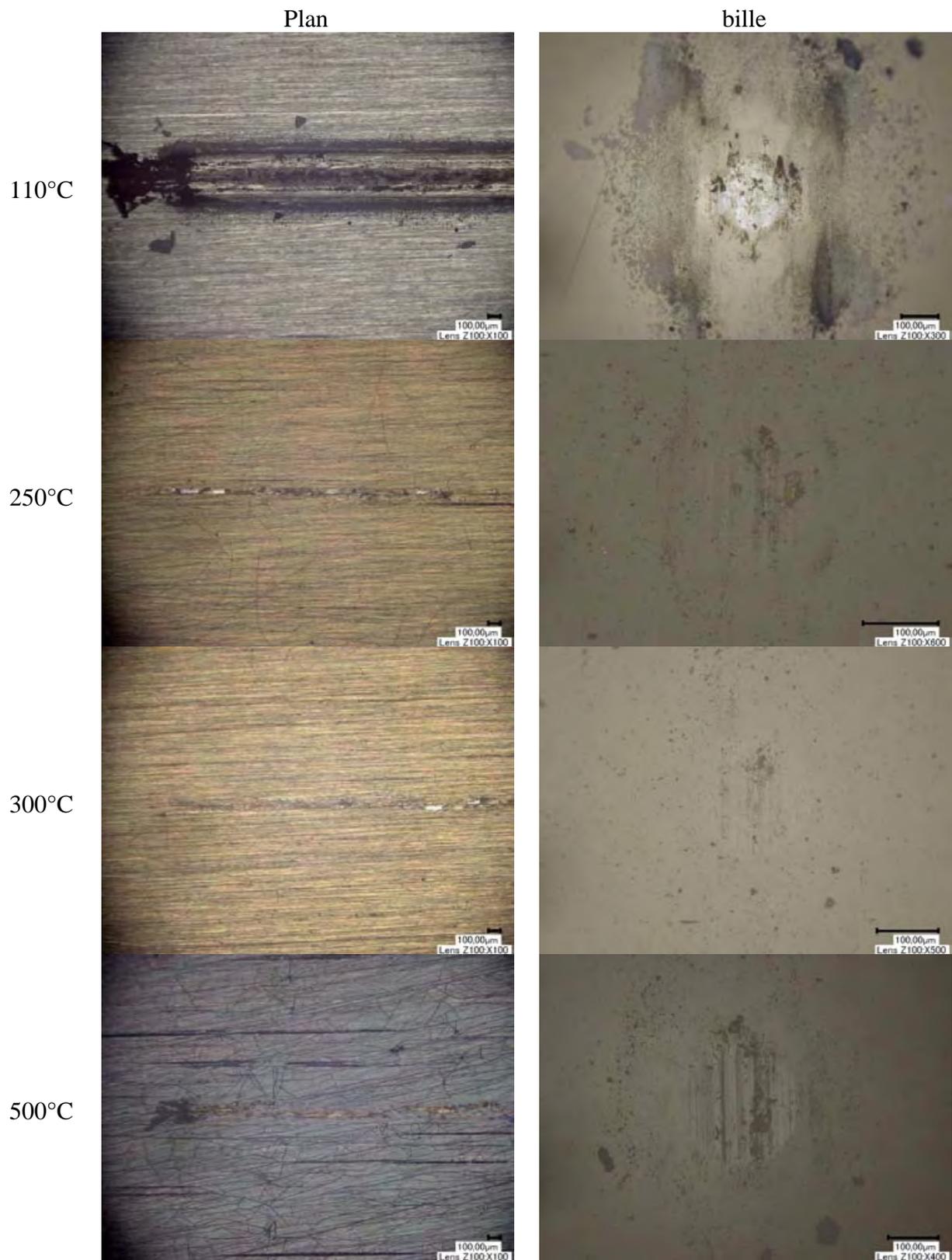


Figure 23 : Faciès d'usure de la bille et du revêtement déposé sur substrat « laminé mat » et traité à 110°C après 1000 cycles

Le calcul des volumes usés des plans (Figure 26) à partir des diamètres et des profondeurs de trace ne montre pas d'influence significative de l'influence de la rugosité du substrat. Notons

tout de même que l'échantillon R₅₀₀ montre une meilleure résistance à l'usure sur le substrat « laminé mat » que le « laminé miroir ».

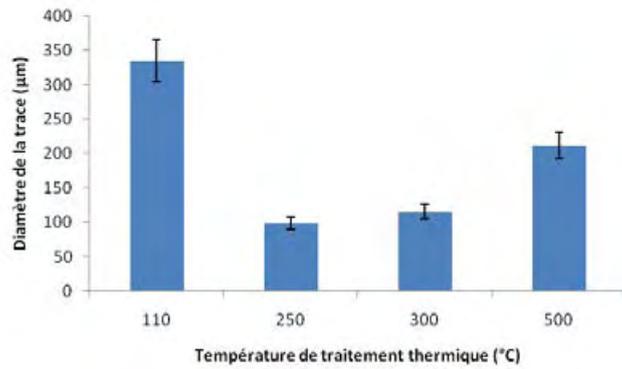


Figure 24 : Diamètre de la trace d'usure après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

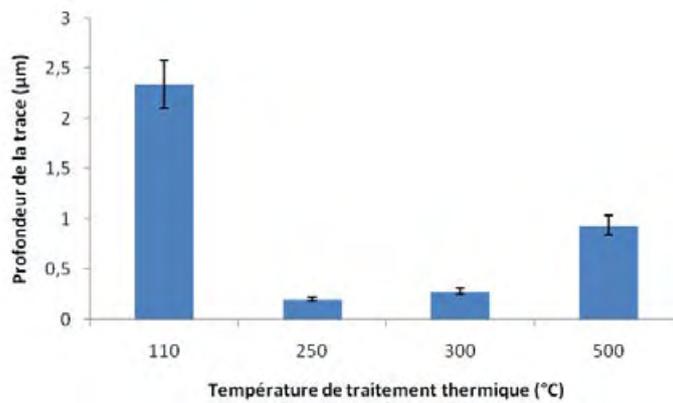


Figure 25 : Profondeur de la trace d'usure après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

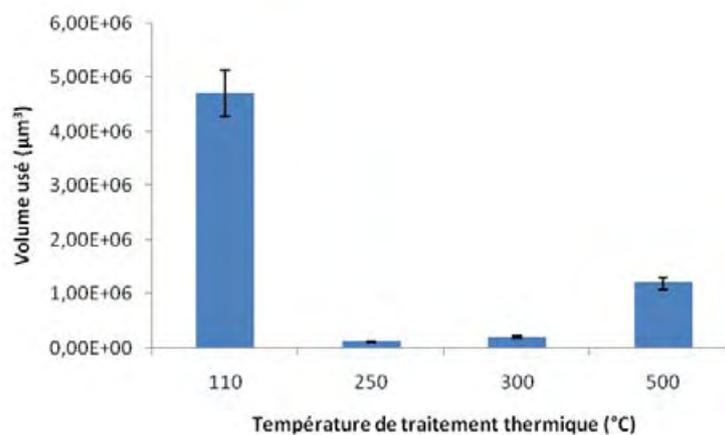


Figure 26 : Volume usé après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

Discussion :

Comme l'illustre la Figure 27, les caractérisations mécaniques et tribologiques des revêtements montrent une corrélation avec les transformations de la structure chimique mises en évidence dans le chapitre III.C. Les revêtements hybrides (R_{110} et R_{200}) sont homogènes, couvrant et dépourvus de fissures. En revanche, ils présentent un coefficient de frottement élevé (0,55) et une durée de vie limitée (400 cycles). Si la formation de carbone amorphe graphitique (C_{AG}) in situ (échantillons R_{250} et R_{300}) engendre de la fissuration, celle-ci ne détériore pas l'adhérence des revêtements au substrat. Comme cela était attendu, la formation de C_{AG} dans le revêtement permet de diminuer le coefficient de frottement de 0,55 à 0,35 et d'améliorer significativement la résistance à l'usure. L'oxydation du C_{AG} , ne modifie pas l'épaisseur ou la fissuration des revêtements, mais engendre une augmentation du frottement et de l'usure.

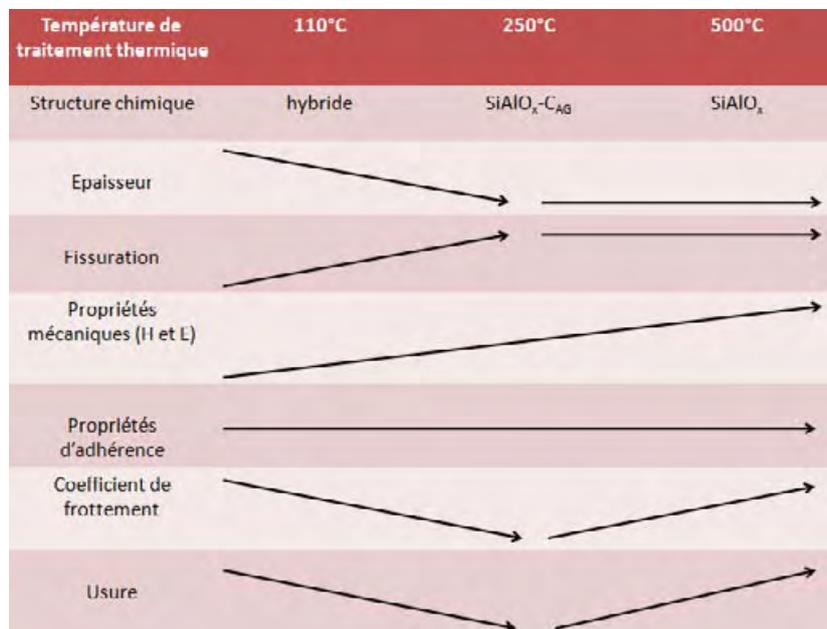


Figure 27 : Récapitulatif de l'influence de la température de traitement thermique sur les propriétés des revêtements

IV.C Influence des conditions de traitement thermique sur les caractéristiques mécaniques et tribologiques

Dans la section III.C., nous avons caractérisé l'influence de différents paramètres du traitement thermique, telle que sa durée ou son atmosphère sur les transformations physico-chimiques des revêtements, et notamment la formation de C_{AG} . L'objectif de ce chapitre est de caractériser les caractéristiques mécaniques et tribologiques des revêtements et de les corréler aux transformations physico-chimiques mises en évidence dans la section III.D. Tous les revêtements abordés dans cette section ont été déposés sur l'acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu m$).

IV.C.1. Influence de la durée de traitement thermique

Nous rappelons que dans la section III.C., les résultats de spectroscopie RMN du solide ont montré que la réaction de décomposition thermique du réseau organique démarre dès que l'échantillon est porté à une température de 250°C. Cependant, la formation C_{AG} n'intervient qu'après une durée 5 h de traitement thermique.

IV.C.1.1. Influence de la durée du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des revêtements

Les différents revêtements sont testés à une charge normale maximale de 100 μ N qui engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est de l'ordre de 50 nm. Les Figures 28 et 29 présentent respectivement les valeurs de dureté et de module d'élasticité des revêtements traités à 250°C pendant différentes durées (1, 5, 10 et 16 h). Globalement, nous observons une augmentation de la dureté et du module d'élasticité des revêtements avec l'augmentation du temps de palier à 250°C. La dureté passe de 1380 MPa après une heure de traitement thermique à 1600 MPa après 16 heures, alors que le module d'élasticité passe respectivement de 7,8 à 18,8 GPa après 1 et 16 h de traitement thermique.

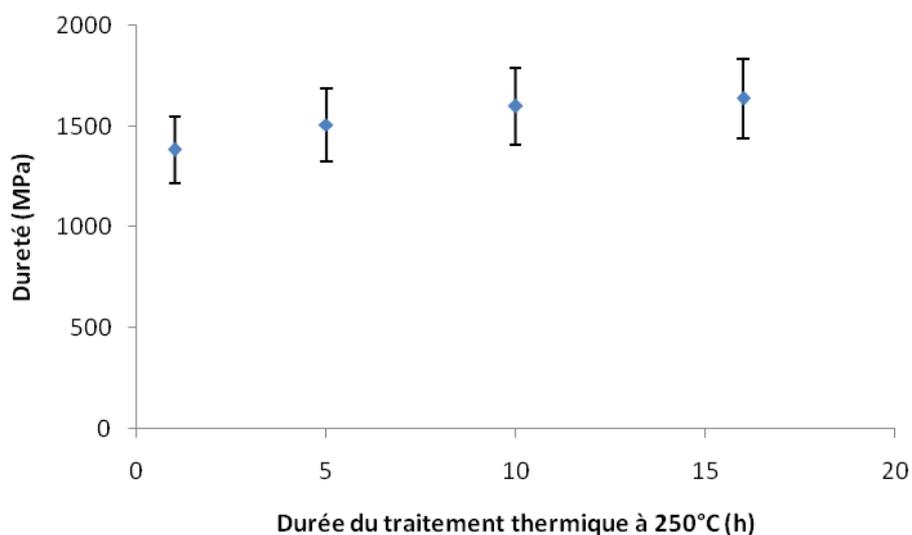


Figure 28. : Dureté des revêtements traités à 250°C pendant différentes durées (1, 5, 10 et 16h)

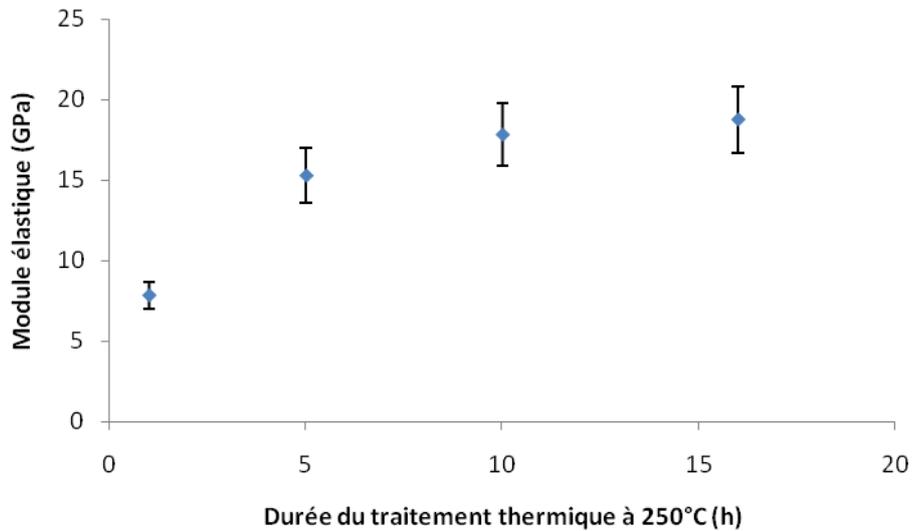


Figure 29 : Module d'élasticité des revêtements traités à 250°C pendant différentes durées (1, 5, 10 et 16h)

Cette augmentation des caractéristiques mécaniques est liée à la réaction de décomposition thermique du réseau organique de l'hybride. En effet, la spectroscopie RMN du solide ^{13}C des poudres ainsi que la microstructure (cf III.C.) ont montré qu'après une heure de traitement thermique la décomposition thermique est initiée, et que plus le temps de palier est important plus celle-ci est avancée.

I.V.C.1.2. Influence de la durée du traitement thermique sur les propriétés interfaciales des revêtements

La Figure 30 présente les valeurs des charges critiques de délamination des revêtements en fonction de la durée de traitement thermique à 250°C. Globalement, nous observons une légère augmentation des charges critiques de délamination avec la durée de traitement. Nous rappelons que pour ces échantillons nous avons observé une légère diminution de l'épaisseur et une augmentation des caractéristiques mécaniques (H et E) avec la durée du traitement, alors que l'adhérence ne semble pas être altérée par ces traitements thermiques.

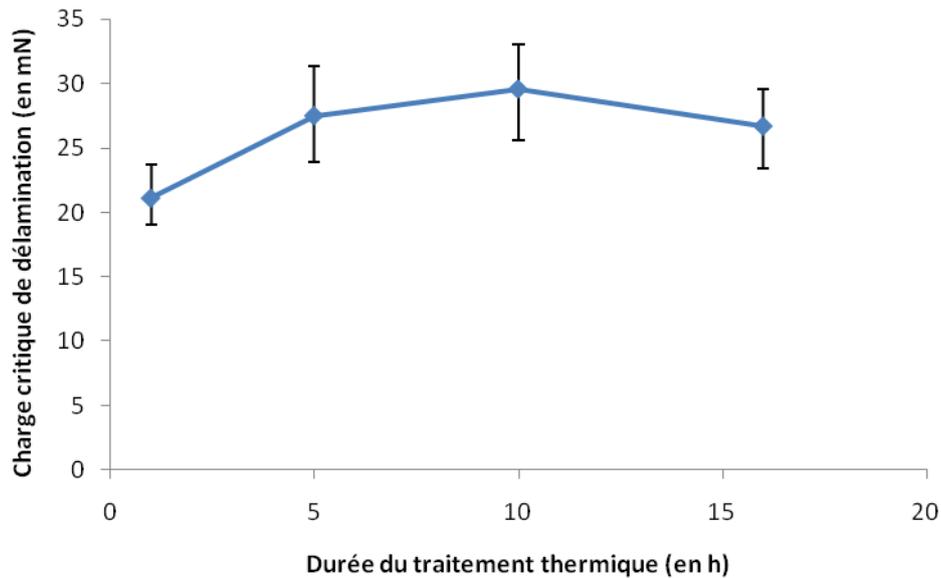


Figure 30 : Charges critiques de délamination des revêtements traités à 250°C pendant différentes durées (1, 5, 10 et 16 h)

I.V.C.1.3. Influence de la durée du traitement thermique sur le comportement tribologique des revêtements

La Figure 31 présente l'évolution du coefficient de frottement des revêtements traités à 250°C pendant différentes durées. Après une heure de traitement thermique (H1T250), le revêtement présente un coefficient de frottement stabilisé à 0,55. A partir de 5 h de traitement thermique, le coefficient de frottement des revêtements diminue jusqu'à environ 0,4. Les échantillons H10T250 et H16T250 présentent un coefficient de frottement d'environ 0,35. Plus la durée de palier est importante et plus la diminution du coefficient de frottement est importante.

La diminution du coefficient de frottement à partir de 5 h de traitement thermique est liée à la formation de C_{AG} mise en évidence par spectroscopie RMN du solide ^{13}C (cf III.C.). De la même façon, la diminution du coefficient de frottement après 10 et 16 h de traitement thermique est liée à l'avancement de la décomposition thermique du réseau organique et de la formation de C_{AG} .

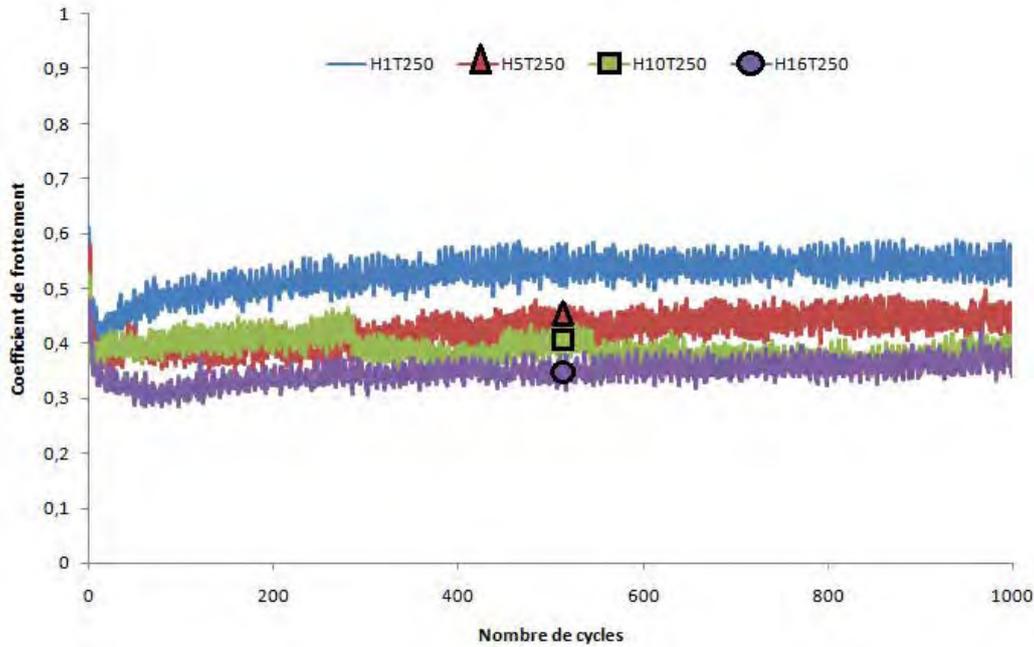


Figure 31 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements traités à 250°C pendant différentes durées (H1T250, H5T250, H10T250 et H16T250)

Discussion :

Les caractérisations mécaniques et tribologiques des échantillons traités à 250°C pendant différents temps de palier ont montré une corrélation avec les transformations physico-chimiques mises en évidence dans la section III.C. En effet, après une heure de traitement thermique, malgré l'initiation de la décomposition thermique, le revêtement a des caractéristiques mécaniques et un comportement tribologique proche du revêtement hybride. Après 5h de traitement thermique, la formation de C_{AG} mise en évidence par spectroscopie RMN du solide permet de diminuer le frottement des revêtements. L'augmentation des caractéristiques mécaniques et la diminution du frottement avec le temps de palier sont corrélées avec les résultats de spectroscopie RMN du solide.

IV.C.2. Influence de l'atmosphère de traitement thermique

Dans la sous-section III.D.2. nous avons conclu qu'un traitement thermique sous azote entraîne un décalage thermique des réactions vers de plus hautes températures mais permet aussi de conserver une plus grande quantité de carbone. Nous allons caractériser l'effet de l'atmosphère de traitement thermique sur les caractéristiques mécaniques et tribologiques des revêtements.

IV.C.2.1. Propriétés mécaniques des revêtements

Les différents revêtements sont testés à une charge normale maximale de 100 μ N qui engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est de l'ordre de 140 nm pour les échantillons R_{110} et R_{250} sous azote. Dans ces conditions de tests la profondeur de pénétration

est de l'ordre de 50 nm pour les échantillons R₃₀₀ et R₅₀₀ sous azote. Les Figures 32 et 33 présentent respectivement les valeurs de dureté et de module d'élasticité des revêtements en fonction de la température de traitement thermique sous azote, sur lesquelles nous avons aussi reporté celles obtenues sous air. Les revêtements traités sous azote à 110 et 250°C présentent une dureté d'environ 600 MPa et un module d'élasticité d'environ 4 GPa. Après un traitement thermique à 300 et 500°C, ces valeurs augmentent respectivement jusqu'à environ 1500 MPa et 20 GPa.

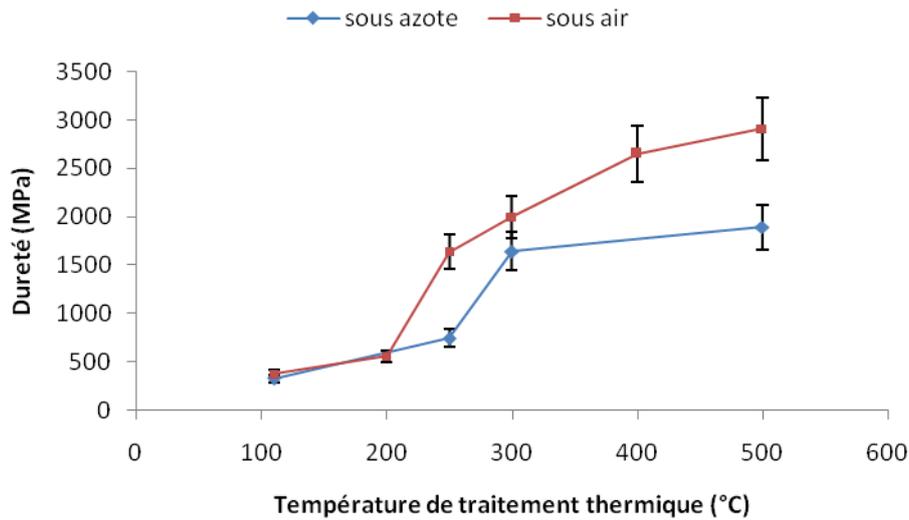


Figure 32 : Duretés des revêtements traités sous azote et sous air, en fonction de la température de traitement thermique

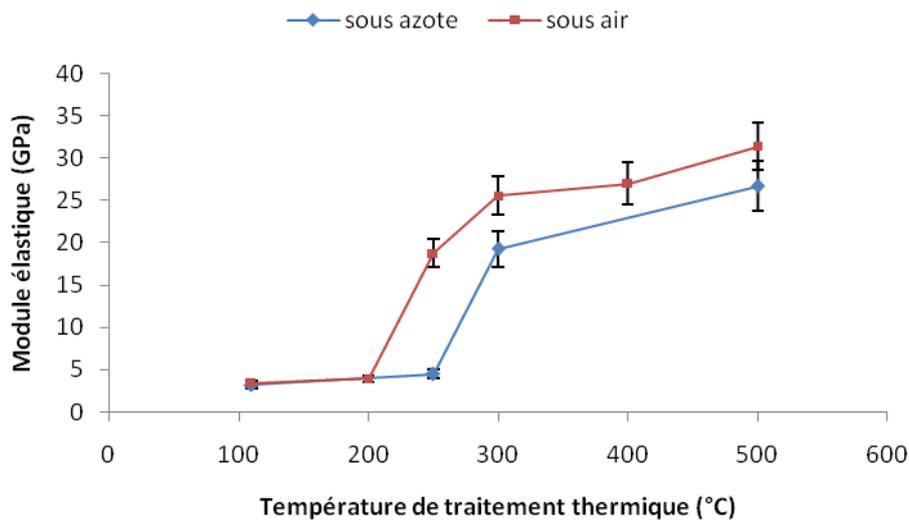


Figure 33 : Modules élastiques des revêtements traités sous azote et sous air, en fonction de la température de traitement thermique.

La transformation du revêtement hybride en composite SiAlO_x-C_{AG} qui intervient à 250°C sous air et qui se décale à 300°C sous azote (cf III.D.), se matérialise ici, par une

augmentation de la température où apparaissent les augmentations de propriétés mécaniques (H et E).

Le module d'élasticité de l'échantillon R₃₀₀ sous azote calculé selon le modèle de Maxwell est de 23,3 GPa, ce qui est cohérent avec la valeur mesurée par nano-indentation (~20 GPa).

La dureté théorique de l'échantillon R₃₀₀ sous azote est de 2100 MPa, ce qui est légèrement supérieure à la valeur mesurée par nano-indentation (~1700 MPa).

Notons également que l'échantillon R₅₀₀ sous air qui est un aluminosilicate (SiAlO_x) (cf III.C.) présente des caractéristiques mécaniques plus élevées que l'échantillon R₅₀₀ sous azote qui lui est un composite (SiAlO_x-C_{AG}).

IV.C.2.1. Caractéristiques interfaciales des revêtements

La Figure 34 présente les charges critiques de délamination des revêtements traités sous azote. Nous avons testé les échantillons d'épaisseurs les plus proches possible (de 2,1 à 1,1 μm selon la température de traitement thermique), afin d'éviter l'influence de celle-ci. Nous observons une augmentation des charges critiques de délamination avec la température de traitement thermique.

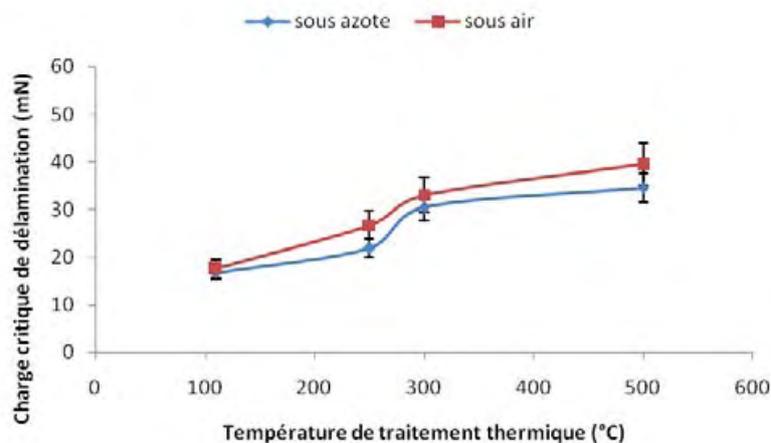


Figure 34 : Charges critiques de délamination des revêtements traités sous azote

Cette augmentation des charges critiques de délamination est liée à l'augmentation de dureté et de module d'élasticité des revêtements. Notons également que les valeurs de charges critiques de délamination sont plus faibles sur les revêtements traités sous azote par rapport au revêtement sous air.

IV.C.2.1. Caractéristiques tribologiques des revêtements

La Figure 35 présente l'évolution du coefficient de frottement des revêtements traités thermiquement sous azote. L'échantillon R₁₁₀ présente une courbe de frottement composée de 2 paliers. Le premier palier présente un coefficient de frottement stabilisé à 0,55 qui dure environ 400 cycles. Le deuxième palier présente un coefficient de frottement d'environ 0,8 après 1000 cycles de frottement. La courbe de frottement de l'échantillon R₂₅₀ sous azote montre un coefficient de frottement d'environ 0,6 sur les 1000 cycles du test. Nous observons une importante diminution du coefficient de frottement à 0,28 pour l'échantillon R₃₀₀. Pour l'échantillon R₅₀₀, le coefficient de frottement reste faible sur les 1000 cycles (~0,3).

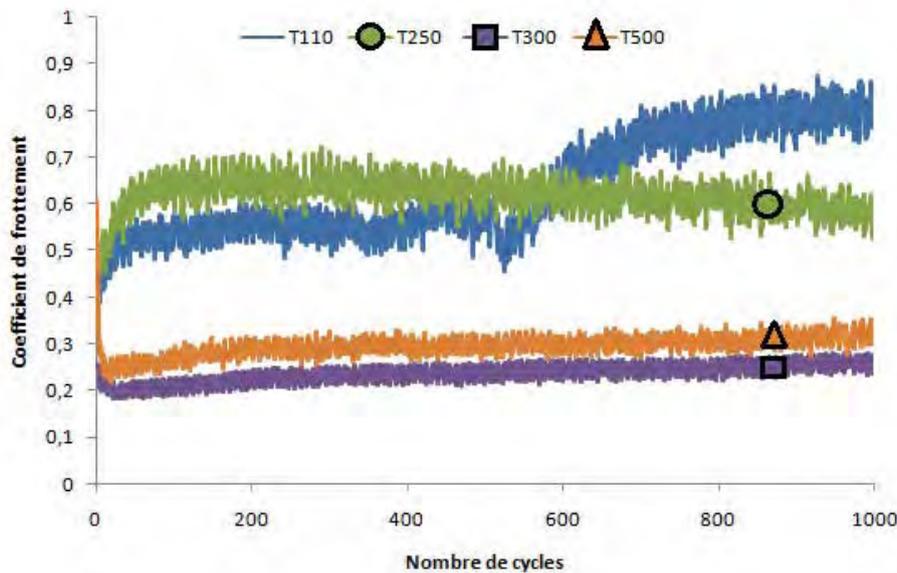


Figure 35 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements traités thermiquement sous azote à différentes températures (110, 250, 300 et 500°C) ($F_N = 1N$, contreface alumine $\varnothing = 6\text{ mm}$, débattement = 6 mm, 1000 cycles, $v = 3,77\text{ cm/s}$)

La Figure 36 présente une comparaison des coefficients de frottements à 1000 cycles des revêtements traités thermiquement sous air et sous azote. Les échantillons R₁₁₀ sous air et sous azote ne présentent pas de différences significatives, en raison de leurs structures hybrides identiques mises en évidence dans la section III.D. Alors que l'échantillon R₂₅₀ sous azote conserve un coefficient de frottement élevé (0,6), l'échantillon R₂₅₀ sous air montre une importante diminution du coefficient de frottement (0,35). Cette différence de comportement tribologique illustre le décalage thermique de la transformation du revêtement hybride en composite SiAlO_x-C_{AG}. L'échantillon R₃₀₀ sous azote montre une diminution du coefficient à 0,28 qui est encore plus importante que dans le cas des traitements thermiques sous air. Cette amélioration est certainement liée à la plus grande quantité de carbone lors de traitement thermique sous azote (cf § III.D.2.4.). L'échantillon R₅₀₀ sous air montre une augmentation du coefficient de frottement liée à l'oxydation du C_{AG}, alors que sous azote cette réaction d'oxydation est inhibée et permet à l'échantillon R₅₀₀ de conserver un faible coefficient de frottement (0,32). Les valeurs de coefficient de frottement des échantillons R₃₀₀ et R₅₀₀ sous azote (~0,3) sont cohérentes avec celle d'un revêtement type silice-graphite rapporté par H.D. Wang [10], qui obtient un coefficient de frottement de 0,3 avec une contreface en acier.

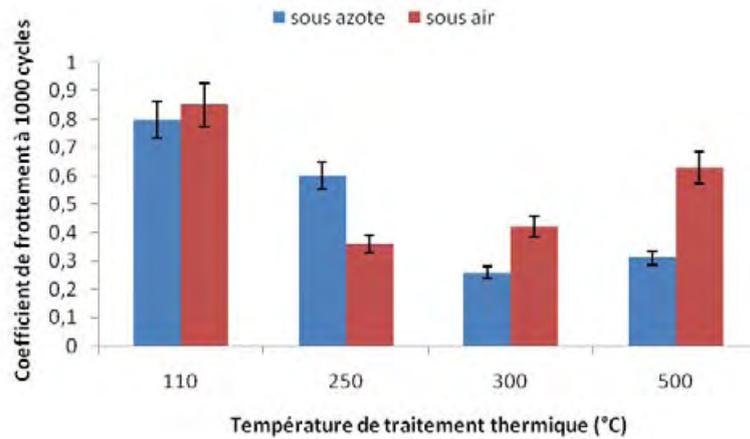


Figure 36 : Comparaison des coefficients de frottement à 1000 cycles de frottement des revêtements traités thermiquement sous azote et sous air

La Figure 37 présente les faciès d'usure des billes et des plans après 1000 cycles de frottement des revêtements traités thermiquement sous azote. Ces micrographies montrent une diminution de l'usure à partir d'un traitement thermique à 300°C.

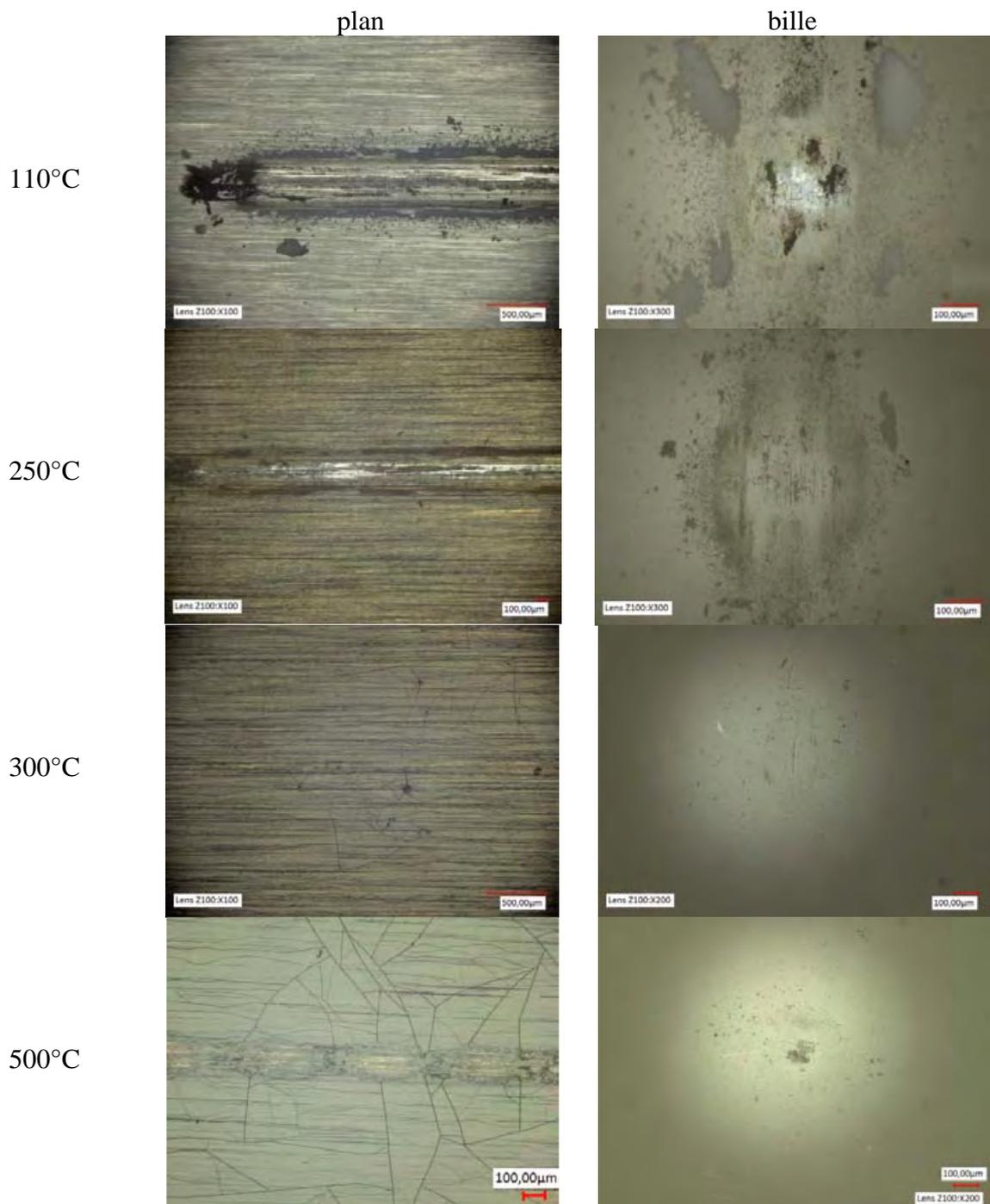


Figure 37 : Micrographies optiques des faciès d'usure des billes et des plans après 1000 cycles de test tribologique des revêtements traités sous azote

Les mesures de diamètres et de profondeurs de trace (respectivement Figure 38 et 39) nous ont permis de calculer les valeurs du volume usé (Figure 40) des plans. Ces valeurs montrent pour les échantillons traités sous azote, une diminution de l'usure à partir d'une température de traitement thermique de 300°C.

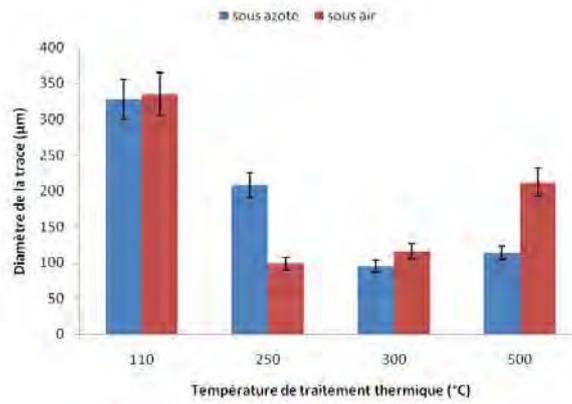


Figure 38 : Diamètre de la trace d'usure après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

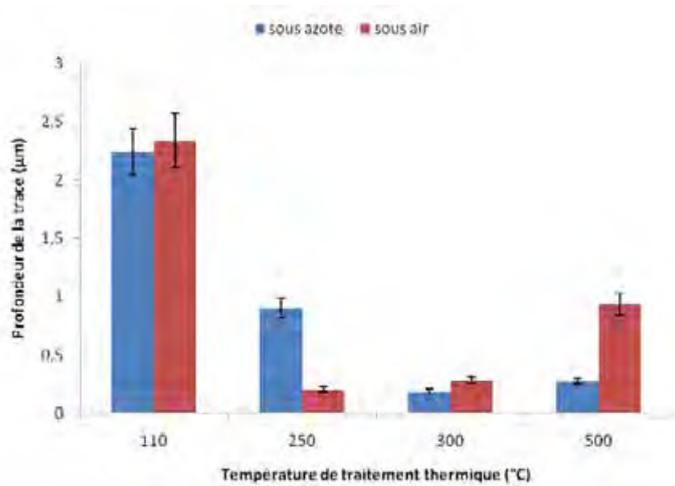


Figure 39 : Profondeur de la trace d'usure après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

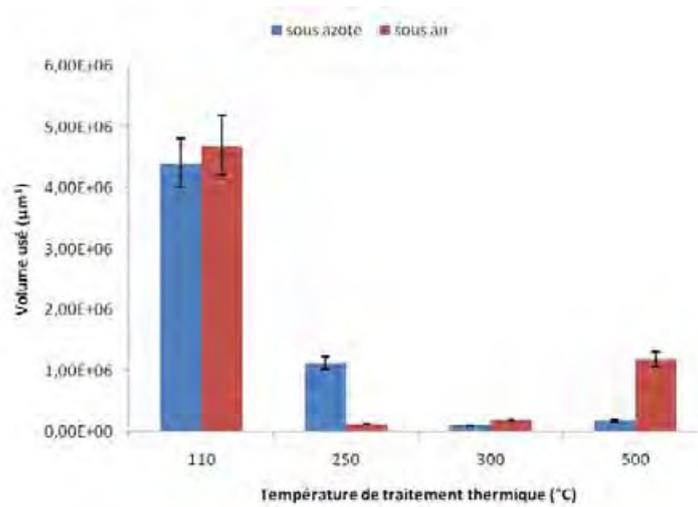


Figure 40 : Volume usé du plan après 1000 cycles de test tribologique en fonction de la température de traitement thermique

La transformation du revêtement hybride en composite SiAlO_x-C_{AG} à 300°C permet donc d'améliorer significativement la résistance à l'usure.

Discussion :

Les caractérisations menées sur les revêtements traités sous azote montrent une corrélation entre la structure chimique (cf III.D.) et le comportement tribologique et mécanique comme le montre le tableau récapitulatif de la Figure 41. Par rapport aux traitements thermiques sous air, l'utilisation d'une atmosphère d'azote engendre un décalage de la transformation du revêtement hybride à 300°C sous azote, alors qu'elle apparaît des 250°C sous air. Elle permet surtout en inhibant les réactions d'oxydation et de combustion de former une plus grande quantité de carbone, illustrée par un plus faible coefficient de frottement de l'échantillon R₃₀₀ sous azote.

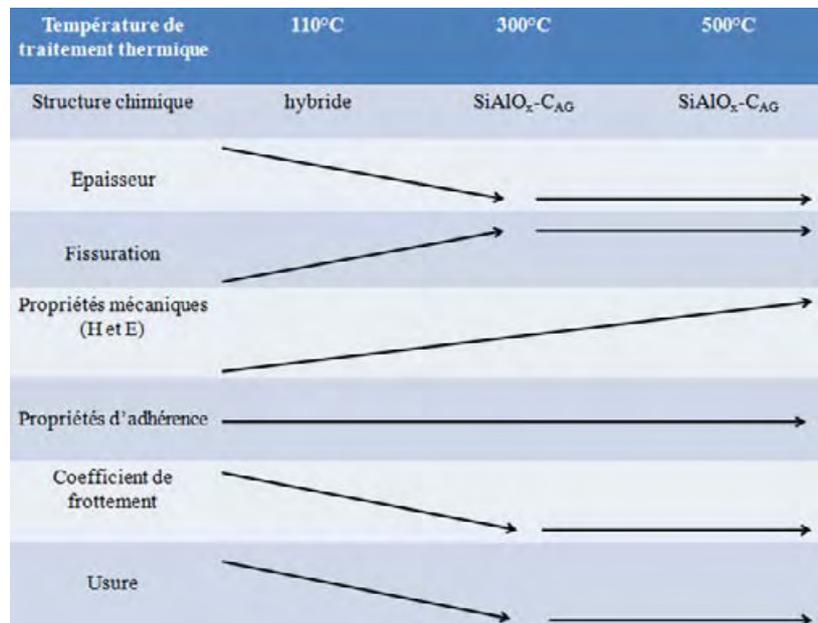


Figure 41 : Récapitulatif de l'influence de la température de traitement thermique sous azote sur les propriétés des revêtements

IV.D. Caractérisations des revêtements chargés en talc

Les résultats de la section IV.B. ont montré que le revêtement hybride (traitement thermique à 110°C) présente un coefficient de frottement élevé (0,55) et une faible durée de vie (400 cycles). En revanche, après un traitement thermique à 250°C sous air, la transformation en revêtement composite SiAlO_x-C_{AG} permet d'abaisser significativement le frottement et l'usure. Nous allons caractériser l'influence de l'incorporation de talc de synthèse dans les matrices hybride (après traitement thermique à 110°C) et composite SiAlO_x-C_{AG} (après

traitement thermique à 250°C sous air). Nous rappelons (cf III.E.) que les revêtements sont produits en introduisant du talc submicronique dans le sol à différentes concentrations (10, 20, 30 et 40 g/L). Deux séries d'échantillons sont réalisées ; une traitée à 110°C et l'autre à 250°C sous air. Tous les revêtements sont déposés avec une vitesse de retrait de 75 mm/min, sur l'acier inoxydable 15-5PH « laminé mat » ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$).

IV.D.1. Propriétés mécaniques des revêtements chargés en talc

IV.D.1.1. Propriétés mécaniques des revêtements chargés en talc et traités à 110°C

Nous rappelons que les analyses spectroscopiques IR et RMN de poudres correspondant à ces échantillons (cf III.E.3.) ont montré que l'incorporation de talc dans la matrice hybride n'engendrait pas de modifications significatives des réseaux organique et inorganique. L'évolution de la microstructure des revêtements montre qu'avec l'augmentation de la concentration en talc nous observons une augmentation de la taille et du nombre de défauts de surface constitués d'agglomérats de talc et un accroissement de l'épaisseur des revêtements.

Les différents revêtements sont testés à une charge normale maximale de 100 μN qui engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est de l'ordre de 140 nm. La Figure 42 présente la dureté des revêtements chargés en talc à différentes concentrations et traités thermiquement à 110°C.

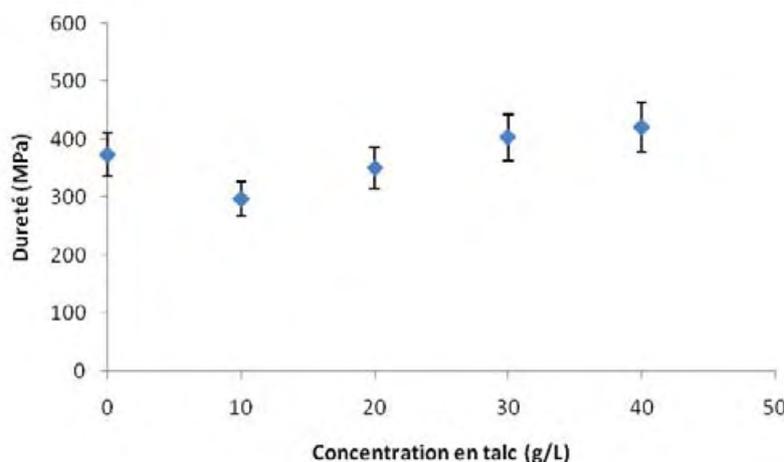


Figure 42 : Dureté des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0, 10, 20, 30 et 40 g/L) et traités à 110°C

Dès l'introduction de talc à 10 g/L, nous observons une diminution de la dureté du revêtement, passant d'environ 370 MPa à environ 300 MPa avec 10 g/L de talc. De 10 à 40 g/L, nous observons une augmentation de la dureté des revêtements avec la concentration en talc.

La Figure 43 présente l'évolution du module d'élasticité des revêtements traités à 110°C en fonction de la charge en talc.

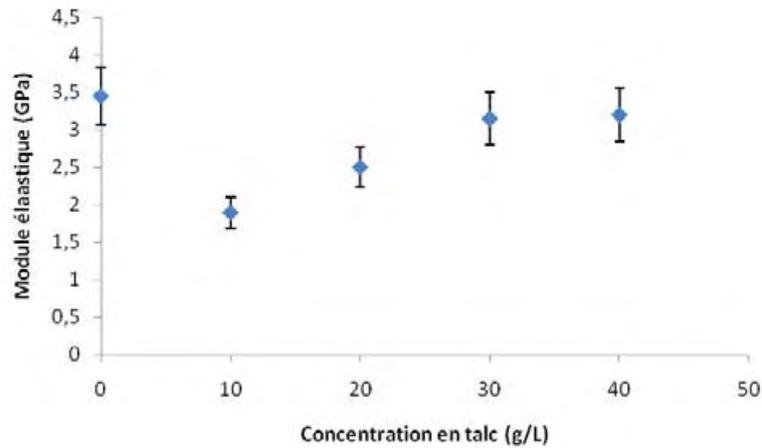


Figure 43 : Module d'élasticité des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0, 10, 20, 30 et 40 g/L) et traités à 110°C

Les valeurs de module d'élasticité des revêtements suivent une tendance similaire aux valeurs de dureté associées. L'incorporation de talc à 10 g/L entraîne une diminution du module d'élasticité, qui passe de 3,5 GPa à 2 GPa pour le revêtement chargé en talc à 10 g/L. De 10 à 40 g/L, le module d'élasticité augmente jusqu'à 3,1 GPa.

L'influence de l'incorporation de talc présente un effet similaire sur les modules élastiques et les duretés des revêtements. L'incorporation de 10 g/L de talc, matériau de plus faibles caractéristiques mécaniques [19] que la matrice, engendre une diminution du module et de la dureté des composites à matrice hybride. Par contre, l'augmentation de la concentration dans le sol au-delà de 10 g/L entraîne une augmentation de la taille et du nombre de d'agglomérats dans le revêtement. Nous voyons que malgré cela, les caractéristiques mécaniques des revêtements augmentent. Le minimum de dureté et de module d'élasticité observé sur le revêtement obtenu à partir d'un sol chargé en talc à 10 g/L pourrait donc s'expliquer par une différence de dispersion du talc dans la matrice par rapport aux plus hautes charges en talc.

Dans la littérature, les travaux portant sur l'utilisation de charges de talc pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques, concernent généralement des matrices polymères (polypropylène, polyamide et polyuréthane) [12-18]. Par exemple, dans les travaux de Unal [16], l'incorporation de talc dans une matrice polyamide (10 à 30%mass. en talc) permet d'augmenter le module d'élasticité et la résistance à la traction par rapport au matériau polymère. Seule, la matrice polyamide sans talc présente un module d'environ 2,2 GPa, une charge de 10%mass. en talc augmente le module d'élasticité à environ 3,1 GPa.

IV.D.1.2. Propriétés mécaniques des revêtements chargés en talc et traités à 250°C

Nous rappelons que les analyses spectroscopiques menés sur ces échantillons (cf III.E.) ont montré que l'incorporation de talc améliore la stabilité thermique du revêtement en décalant les réactions de transformation de la matrice vers de plus hautes températures. Notamment la transformation du matériau hybride en composite $\text{SiAlO}_x\text{-C}_{\text{AG}}$ qui intervient après un

traitement thermique à 250°C sous air. Ainsi, plus la concentration en talc est importante et moins la partie organique de l'hybride est décomposée. Dans cette étude, les différents revêtements sont testés à une charge normale maximale de 100 μN qui engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est de l'ordre de 50 nm.

La Figure 44 présente la dureté des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (10, 20, 30 et 40 g/L) et traités thermiquement à 250°C.

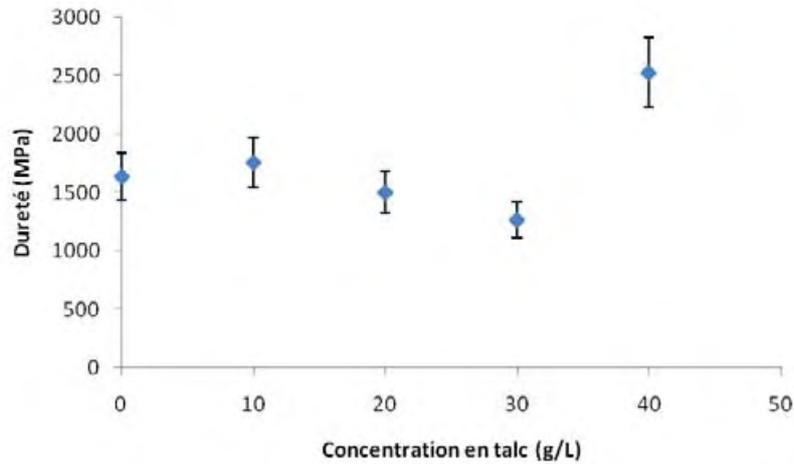


Figure 44 : Dureté des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0, 10, 20, 30 et 40 g/L) et traités à 250°C

Jusqu'à une concentration de 30 g/L, nous n'observons pas de variations significatives de la dureté des revêtements. Pour une concentration de 40 g/L, la dureté augmente nettement, passant d'environ 1500 à 2500 MPa.

La Figure 45 présente les valeurs de module d'élasticité des revêtements traités à 250°C en fonction de la concentration en talc. Nous n'observons pas de variations significatives du module d'élasticité avec la concentration en talc

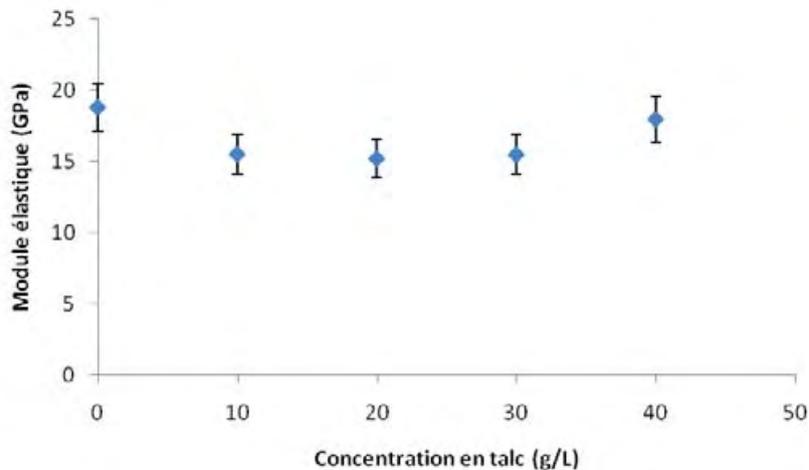


Figure 45 : Module d'élasticité des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0, 10, 20, 30 et 40 g/L) et traités à 250°C

La diminution des caractéristiques mécaniques jusqu'à 30 g/L est probablement liée à la partie organique qui est de moins en moins décomposée avec l'apport de talc comme nous l'avons montré précédemment (cf III.E.). L'augmentation de la dureté à une concentration de 40 g/L pourrait donc être une conséquence indirecte de l'effet du talc sur le décalage en température des réactions de réorganisation du réseau inorganique.

IV.D.2. Propriétés interfaciales des revêtements chargés en talc

IV.D.2.1. Propriétés interfaciales des revêtements chargés en talc et traités à 110°C

La Figure 46 présente l'évolution des charges critiques de délamination des revêtements chargés en talc et traités à 110°C. Nous observons une augmentation des charges critiques de délamination avec la concentration en talc.

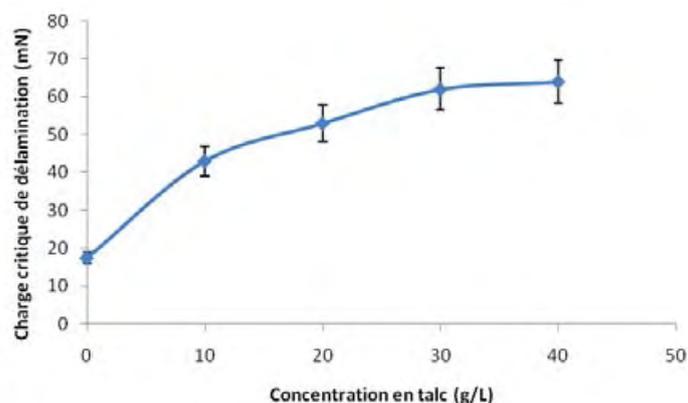


Figure 46 : Charges critiques de délamination des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0, 10, 20, 30 et 40 g/L) et traités à 110°C

Cette augmentation peut être corrélée à l'augmentation de l'épaisseur des revêtements qui passe de 3,7 μm sans talc à 10 μm pour le revêtement chargé à 40 g/L. Il est donc difficile de conclure sur l'effet du talc seul. Cependant, nous pouvons également remarquer une modification du faciès de l'écaillage comme le montre la Figure 47. En effet, en absence ou à faible quantité de talc (10 g/L) lors de la délamination du revêtement nous observons de nettes écailles, alors qu'en présence de talc en quantité plus importante (20, 30 et 40 g/L) nous observons un élargissement de la trace et les écailles sont visibles sur les bords de la trace.

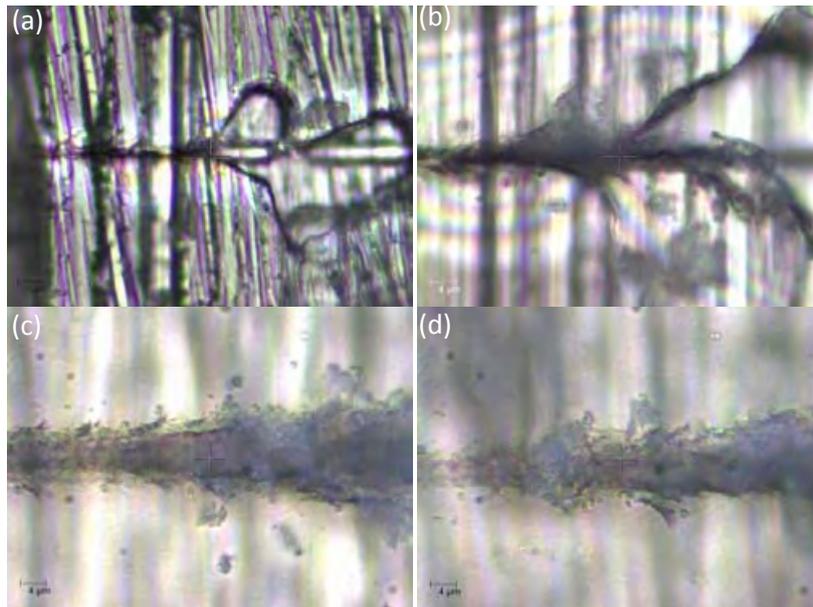


Figure 47 : Faciès de la délamination des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0 (a), 10 (b), 20 (c) et 40 g/L (d)) et traités à 110°C.

IV.D.2.1. Propriétés interfaciales des revêtements chargés en talc et traités à 250°C

La Figure 48 présente l'évolution des charges critiques de délamination des revêtements chargés en talc et traités thermiquement à 250°C. Globalement, nous observons une augmentation des charges critiques de délamination avec la teneur en talc.

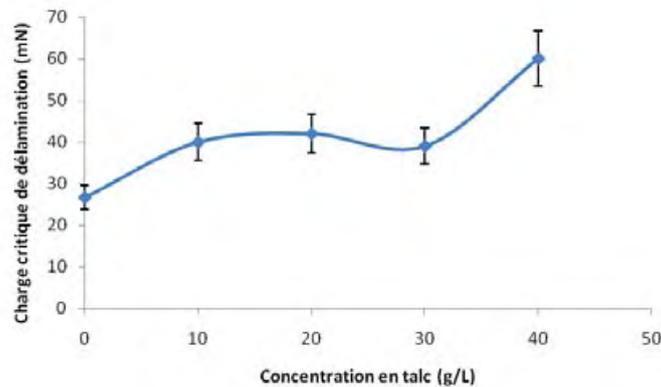


Figure 48 : Charges critiques de délamination des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0, 10, 20, 30 et 40 g/L) et traités à 250°C

Cette augmentation est probablement liée à l'augmentation d'épaisseur mise en évidence dans la section III.E. L'augmentation de la charge critique à 40 g/L peut également être liée à l'augmentation de dureté du revêtement mise en évidence

IV.D.3. Influence du talc sur le comportement en frottement

IV.D.3.1. Revêtements chargés en talc et traités à 110°C

La Figure 49 présente les courbes d'évolution du coefficient de frottement des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0, 10, 20, 30 et 40 g/L) et traités à 110°C.

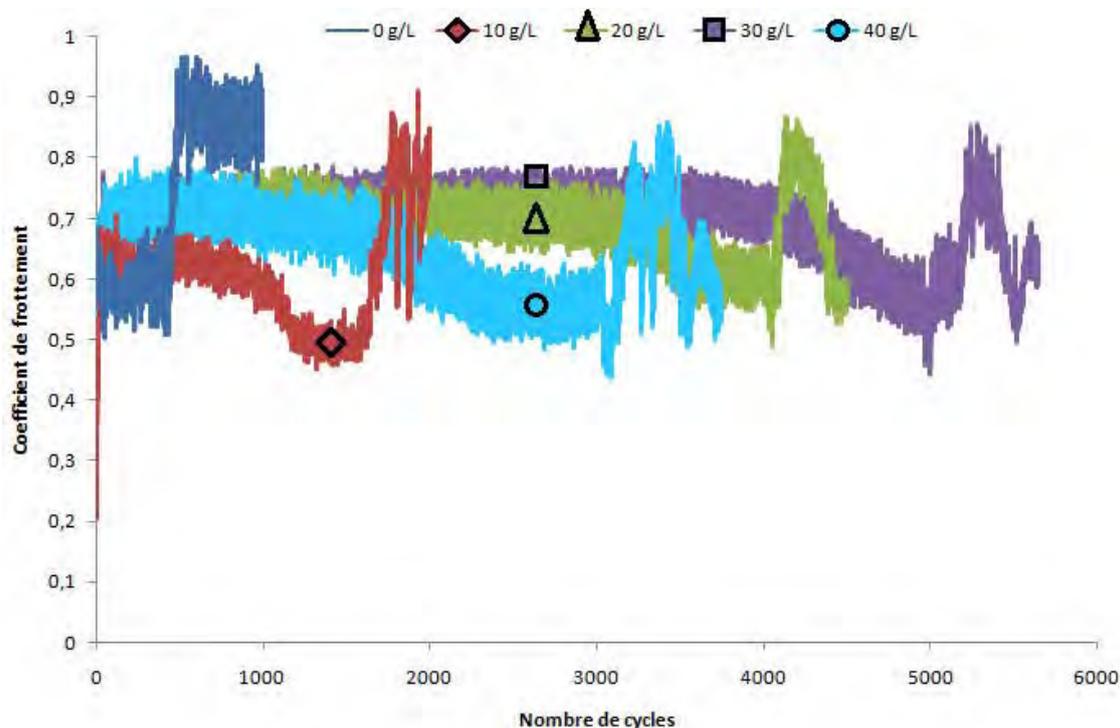


Figure 49 : Courbes d'évolution du coefficient de frottement des revêtements chargés en talc à différentes concentrations (0, 10, 20, 30 et 40 g/L) et traités thermiquement à 110°C ($F_N = 1N$, contreface alumine $\varnothing = 6$ mm, débattement = 6 mm, 1000 cycles, $v = 3,77$ cm/s)

La courbe d'évolution du revêtement sans talc présente deux paliers. Le premier palier à 0,6 correspond au frottement du revêtement hybride. A partir de 500 cycles, le revêtement hybride est totalement utilisé et le coefficient de frottement se stabilise à 0,9, ce qui correspond au frottement sur l'acier inoxydable 15-5PH mis à nu.

La courbe de frottement du revêtement chargé à 10 g/L en talc montre un coefficient de frottement d'environ 0,6 pendant les 1000 premiers cycles. Entre 1000 et 1600 cycles, il se produit une légère diminution du coefficient de frottement à environ 0,5. A partir de 1600 et jusqu'à 2000 cycles, le coefficient de frottement augmente jusqu'à une valeur de 0,9. Dans ce même domaine, nous observons une fluctuation du coefficient de frottement entre 0,6 et 0,9. Les fluctuations observées entre 1600 et 2000 cycles sont d'après les travaux de Suh et Sin [18] caractéristiques de l'élimination de débris d'usure de la zone de contact. Par rapport au revêtement traité à 110°C sans particules l'apparition de fluctuations du coefficient de frottement pourrait être liée à la grande quantité de débris d'usure formée due à

l'augmentation d'épaisseur. En effet, on rappelle que l'incorporation de particules de talc à 10 g/L engendre une augmentation d'épaisseur, qui passe d'environ 3,7 à 5,5 μm .

Les courbes de frottement des revêtements chargés à 20, 30 et 40 g/L sont présentées à la Figure 49. Dans ces conditions de test, nous considérons que l'augmentation du coefficient de frottement à 0,9 indiquant le frottement avec l'acier inoxydable sous-jacent permet de déterminer la durée de vie des revêtements. Nous observons qu'avec l'augmentation de la concentration en talc l'augmentation du coefficient de frottement de 0,6 à 0,9 intervient après un plus grand nombre de cycles. Comme le montre la Figure 50, l'incorporation de talc dans le revêtement engendre donc une augmentation de la durée de vie des revêtements. Notons la présence d'un optimum de concentration de 30 g/L qui peut être lié à la fois à l'épaisseur du revêtement et probablement à l'état de surface. En effet, même si le revêtement chargé à 40 g/L présente l'épaisseur la plus importante de la série d'échantillons préparés, sa surface comporte de nombreux défauts de surface qui pourraient altérer la résistance à l'usure. L'absence d'effet lubrifiant du talc sur le revêtement peut être liée à l'état de dispersion du talc dans la matrice ou à des conditions de tests défavorables. En effet, nous pouvons citer les travaux de Zhao et al. [17] sur un matériau composite polyuréthane/talc, où l'apport lubrifiant du talc devient significatif pour des tests tribologiques réalisés avec des charges normales et des vitesses de glissement élevées. En effet, par exemple pour une charge en talc de 7% mass, ils mesurent un coefficient de frottement de 0,95 lorsque les tests sont conduits avec une charge normale de 20 N. Le coefficient de frottement diminue à 0,4 lorsque les tests sont effectués avec une charge normale de 100 N.

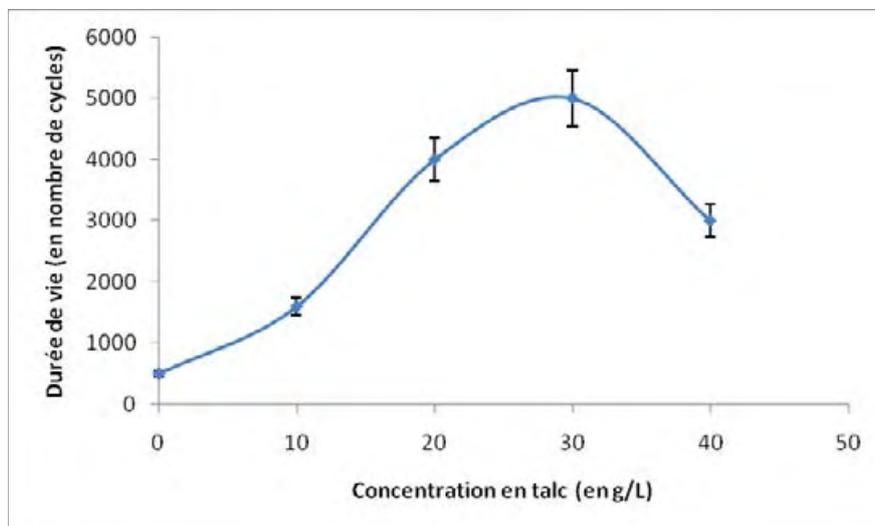


Figure 50 : Durée de vie des revêtements traités à 110°C en fonction de la charge en talc

La Figure 51 présente les micrographies optiques des faciès d'usure de la bille et des revêtements après les tests tribologiques.

Concentration en talc (g/L)	bille	plan
10	Après 2000 cycles	
		
20	Après 4500 cycles	
		
30	Après 6000 cycles	
		
40	Après 4000 cycles	
		

Figure 51 : Faciès d'usure des billes et des plans après les tests tribologiques

Pour toutes les concentrations en talc, nous observons des éléments similaires sur les faciès d'usures (Figure 51). Les traces d'usures des billes présentent des débris ou de la matière triboformée indiquant du transfert de matière et donc de l'usure par adhésion. Les stries et la présence de débris autour des traces de frottement sur les plans indiquent de l'usure par abrasion.

Discussion :

Si l'incorporation de particules de talc ne semble pas modifier le coefficient de frottement des revêtements, en revanche elle permet d'améliorer significativement leurs résistances à l'usure. En effet, par rapport au revêtement sans particules, l'incorporation de 30 g/L de talc permet de passer d'une durée de vie de 400 à 5000 cycles. Cette amélioration est corrélée à l'augmentation d'épaisseurs mesurée. L'existence de l'optimum à 30 g/L est certainement lié à l'importante épaisseur de revêtement, mais aussi probablement à l'état de surface, moins accidentée que celle du revêtement chargé à 40 g/L qui comporte de nombreux défauts de grande dimension qui contribuent probablement à la dégradation de son comportement en frottement.

IV.D.3.2. Revêtements chargés en talc et traités à 250°C

La Figure 52 présente l'évolution du coefficient de frottements des revêtements chargés en talc à différentes concentrations et traités thermiquement à 250°C.

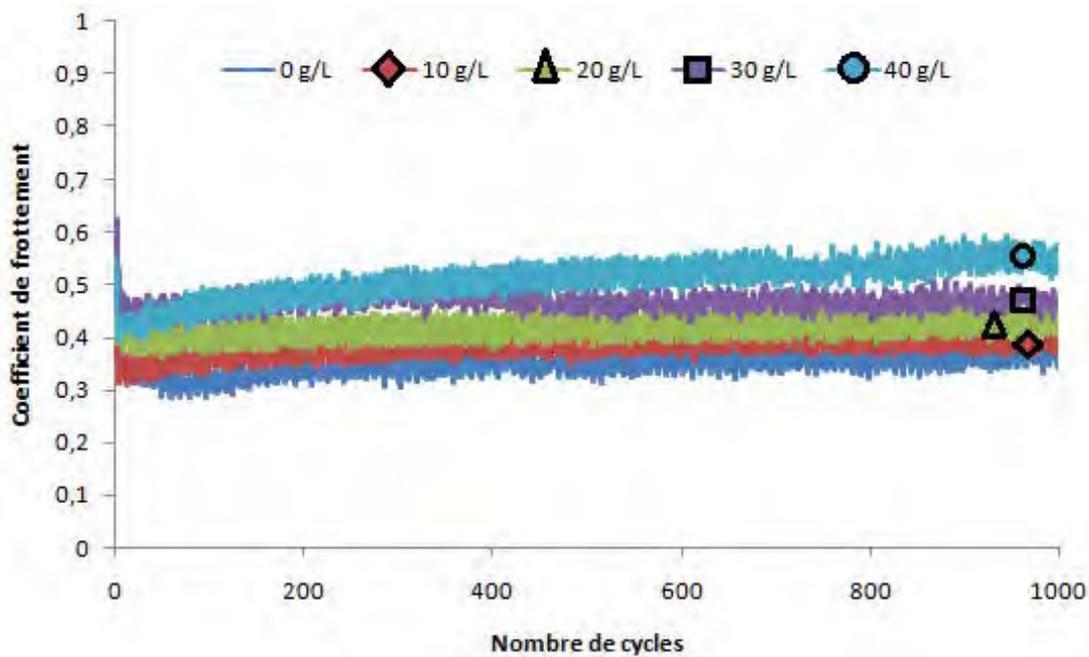


Figure 52 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements chargés en talc à différentes concentrations et traité thermiquement à 250°C ($F_N = 1N$, contreface alumine $\varnothing = 6\text{ mm}$, débattement = 6 mm, 1000 cycles, $v = 3,77\text{ cm/s}$)

Les courbes de la Figure 52 montrent une augmentation du coefficient de frottement avec la concentration en talc, passant d'environ 0,38 avec une charge de 10 g/L à 0,55 pour une charge de 40 g/L dans le revêtement. Cette augmentation est corrélée au décalage thermique de la transformation du revêtement hybride en composite due à l'incorporation de talc. En effet, les analyses spectroscopiques menées sur les poudres associées (cf III.E.) ont montré

que sous air, plus la concentration en talc dans le revêtement est élevée plus la formation de C_{AG} au cours d'un traitement à 250°C est limitée.

La Figure 53 présente les micrographies optiques des faciès d'usure des billes et des plans après 1000 cycles de tests tribologiques.

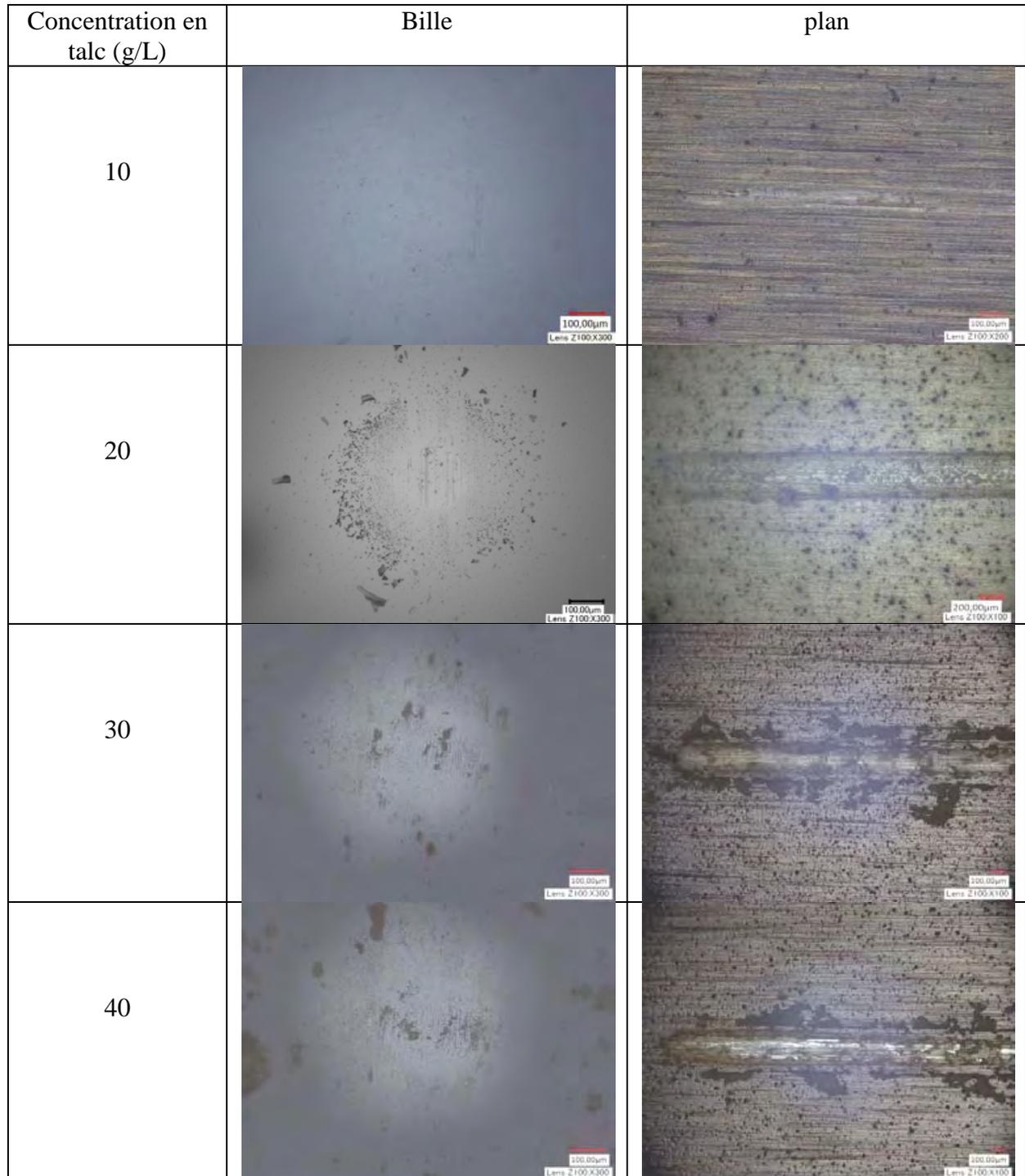


Figure 53 : Micrographies optiques des faciès d'usure des billes et des plans après 1000 cycles de tests de glissement

Les Figures 54 et 55 présentent respectivement les diamètres et profondeurs de trace mesurés après 1000 cycles de test tribologique. Les volumes utilisés des différents revêtements chargés

en talc et traités à 250°C sont présentés sur la Figure 56. Nous observons une augmentation de l'usure avec la concentration en talc, probablement liée au décalage thermique de la formation du C_{AG} dans le revêtement qui induit une plus faible proportion formée à 250°C.

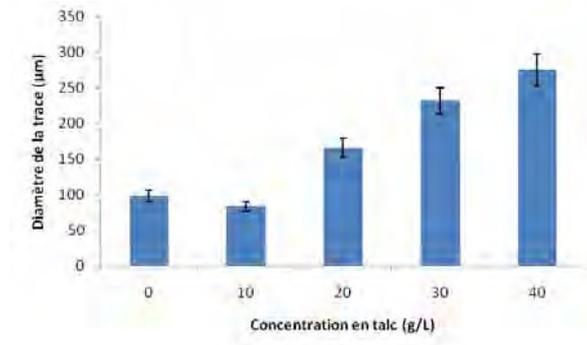


Figure 54 : Diamètre de la trace après 1000 cycles pour les revêtements chargés en talc à différentes concentrations et traités thermiquement à 250°C sous air

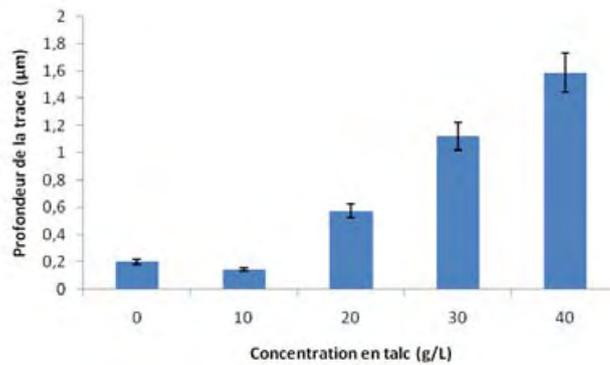


Figure 55 : Profondeur de la trace après 1000 cycles pour les revêtements chargés en talc à différentes concentrations et traités thermiquement à 250°C sous air

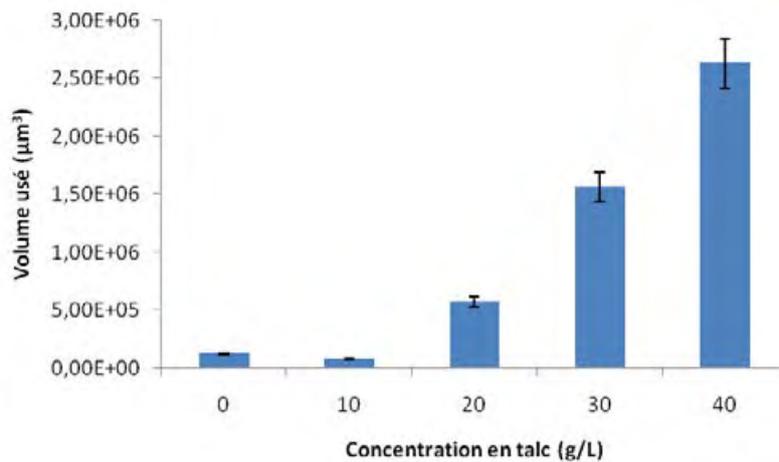


Figure 56 : Volume utilisé après 1000 cycles pour les revêtements chargés en talc à différentes concentrations et traités thermiquement à 250°C sous air

L'incorporation de particules de talc permet d'améliorer la stabilité thermique en décalant les différentes réactions de pyrolyse et d'oxydation vers de plus hautes températures, mais abaisse probablement la proportion de C_{AG} formée in situ et une augmentation du coefficient de frottement. Dans le but de favoriser la formation de C_{AG} dans la matrice oxyde et de conserver la lubrification des revêtements nous avons entrepris de modifier la température de traitement thermique des revêtements comportant une importante charge de talc (30 et 40 g/L).

La Figure 57 présente l'évolution du coefficient de frottement des revêtements chargés à 30 et 40 g/L en talc et traité à 250 et 300°C sous air.

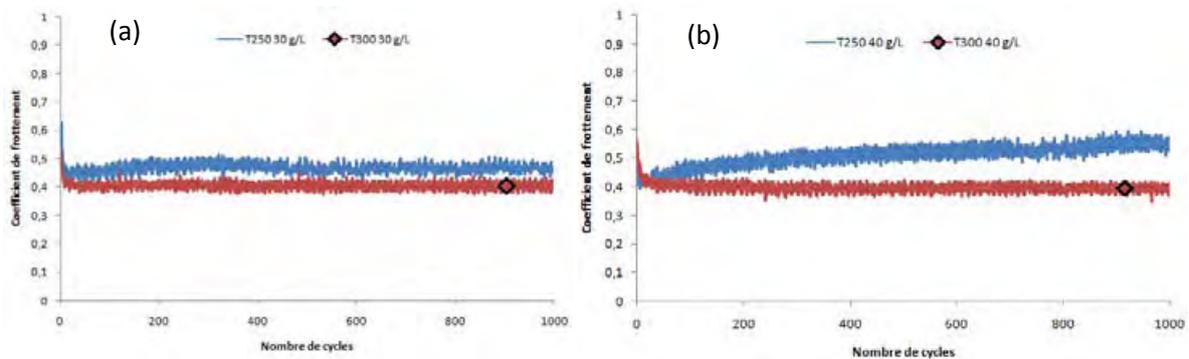


Figure 57 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements chargés en talc à 30 (a) et 40 g/L (b) et traités à différentes températures (250°C bleu, 300°C rouge)

Nous observons que l'augmentation de la température de traitement thermique à 300°C permet de diminuer le coefficient de frottement des revêtements chargés en talc. Cette diminution du frottement est d'autant plus importante que la concentration en talc dans le revêtement est grande. Comme le montre la Figure 58, le traitement thermique à 300°C du revêtement chargé à 40 g/L permet de diminuer le coefficient de frottement à un niveau très proche du revêtement sans talc traité à 250°C.

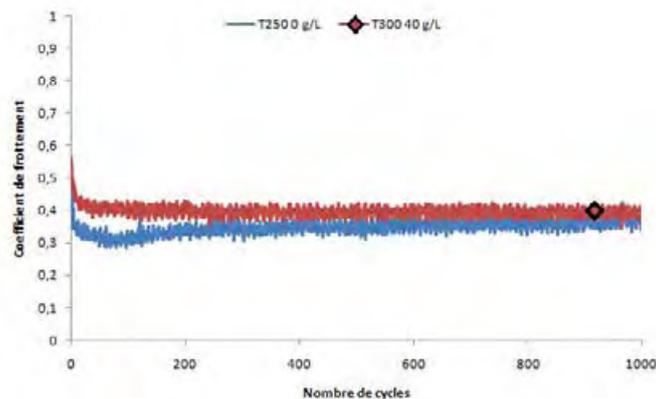


Figure 58 : Evolution du coefficient de frottement du revêtement chargé à 40 g/L et traité à 300°C et du revêtement sans talc traité à 250°C

Les Figures 59 et 60 présentent respectivement les micrographies optiques des faciès d'usure des billes et des revêtements chargés à 30 et 40 g/L et traité thermiquement à 300°C. Celles-ci montrent qu'une augmentation de la température de traitement thermique permet non seulement de diminuer le frottement mais semble également diminuer l'usure comme l'illustre la Figure 61.



Figure 59 : Micrographies optiques des faciès d'usure de la bille et du revêtement chargé à 30 g/L et traité thermiquement à 300°C après 1000 cycles de tests tribologiques



Figure 60 : Micrographies optiques des faciès d'usure de la bille et du revêtement chargé à 40 g/L et traité thermiquement à 300°C après 1000 cycles de tests tribologiques

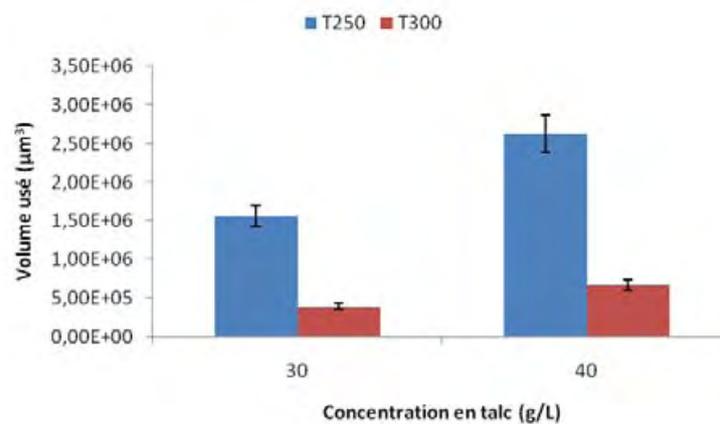


Figure 61 : Volume usé après 1000 cycles pour les revêtements chargés en talc à différentes concentrations et traités thermiquement à 250 et 300°C sous air

Discussion :

L'incorporation de charge de talc a permis d'améliorer la stabilité thermique des revêtements (cf III.E.), notamment pour les hautes concentrations (30 et 40 g/L), ce qui engendre une hausse du coefficient de frottement après un traitement thermique à 250°C. L'augmentation de la température de traitement thermique à 300°C apparaît comme une bonne alternative afin d'allier l'apport lubrifiant du C_{AG} et le caractère réfractaire apporté par le talc. La concentration de 30 g/L semble être un bon compromis, entre le comportement en frottement, la résistance à l'usure et la stabilité thermique des revêtements. Cependant, en perspective de ce travail, une étude approfondie de la dispersion et de l'orientation des feuillets de talc devrait être menée afin de combiner l'effet lubrifiant du talc et du C_{AG}. En effet, dans notre cas l'incorporation du talc submicronique sous forme d'agglomérats et donc d'une orientation aléatoire des feuillets de talc, n'a pas permis de diminuer le coefficient de frottement des revêtements traités à 110 et 250°C. Une orientation des feuillets parallèle à la surface de frottement pourrait améliorer le comportement en frottement des revêtements.

IV.E. Conclusions

En conclusion de ce chapitre nous avons vu que le revêtement hybride présente des caractéristiques mécaniques basses (H et E). D'un point de vue tribologique, il présente un coefficient de frottement moins élevé que le substrat (0,55 contre ~0,9) mais une faible durée de vie (400 cycles). La transformation du revêtement hybride en composite matrice aluminosilicate-carbone amorphe graphitique (SiAlO_x-C_{AG}) après un traitement thermique à 250°C sous air engendre des modifications significatives des caractéristiques mécaniques et tribologiques. En effet, la dureté et le module d'élasticité augmente du fait de la décomposition thermique du réseau organique. Tandis que la présence de C_{AG} permet de diminuer le frottement (0,3) et d'améliorer nettement la durée de vie (supérieur à 10 000 cycles). En revanche, à plus haute température (400 et 500°C), la formation d'un revêtement de type SiAlO_x n'améliore pas le frottement par rapport au revêtement hybride, mais montre une usure moins importante. Lors des traitements thermiques sous azote, nous avons vu que le décalage en température (~+50°C) de la décomposition thermique du réseau organique en C_{AG} mis en évidence dans la section III.D. s'illustre par un décalage des températures auxquelles sont obtenues les meilleures propriétés lubrifiantes des revêtements. L'absence de réaction d'oxydation permet aux revêtements traités sous azote de présenter des caractéristiques tribologiques sensiblement supérieures à celles des revêtements traités sous air.

L'introduction de talc dans la matrice hybride permet d'augmenter significativement la durée de vie des revêtements lors des tests tribologiques. Cependant, l'introduction de talc dans le revêtement traité à 250°C engendre une dégradation du comportement tribologique liée à un décalage thermique de la formation de C_{AG}. En outre, un traitement thermique à 300°C permet de ramener le frottement à un niveau similaire à celui du revêtement sans talc traité à 250°C. Finalement, les différentes caractérisations mécaniques et tribologiques ont montré une

corrélation entre les transformations du revêtement hybride mises en évidence dans le chapitre III et les modifications des caractéristiques mécaniques et tribologiques.

Références bibliographiques

- [1] J-B. Cambon, J. Esteban, F. Ansart, J-P. Bonino, V. Turq, *Mater. Res. Bull.*, 47 (2012) 3170-3176
- [2] S. Nemeth, Y.C. Liu, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4888-4891
- [3] A.J. Atanacio, B.A. Latella, C.J. Barbé, M.V. Swain, *Surf. Coat. Tech.*, 192 (2005) 354-364
- [4] S. Yaacoub, S. Calas, J. Jabbour, R. Tauk, D. Zaouk, A. Khoury, P. Etienne, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 3036-3041
- [5] J. Ballarre, E. Jimenez-Pique, M. Anglada, S.A. Pellice, A.L. Cavalieri, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3325-3331
- [6] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 447-453
- [7] C. Belon, M. Schmitt, S. Bistac, C. Croutxé-Barghorn, A. Chemtob, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6618-6625
- [8] S. Kurugöl, L. Tanaçan, H. Ersoy, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 1019-1028
- [9] W. Que, X. Hu, *Optical Materials* 22 (2003) 31-37
- [10] H.D. Wang, B.S. Xu, J.J. Liu, D.M. Zhuang, *Letters to the Editor, Carbon* 43 (2005) 2013-2032
- [11] I. Piwonski, K. Soliwoda, *Ceramics International* 36 (2010) 47-54
- [12] B. Suresha, B.N. Ravi Kumar, M. Venkatarameredy, T. Jayaraju, *Materials and Design* 31 (2010) 1993-2000
- [13] L. Castillo, O. Lopez, C. Lopez, N. Zaritzky, M. Alejandra Garcia, S. Barbosa, M. Villar, *Carbohydrate Polymers* 95 (2013) 664-674
- [14] M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, C. Le Roux, J. Crépin-Leblond, M. Greenhill-Hooper, J. Duchet-Rumeau, *Journal of Colloid and Interface Science* 403 (2013) 29-42
- [15] K. Wang, N. Bahlouli, F. Addiego, S. Ahzi, Y. Rémond, D. Ruch, R. Muller, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 1275-1286
- [16] H. Unal, *Materials and Design* 25 (2004) 483-487
- [17] G. Zhao, T. Wang, Q. Wang, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3557-3564
- [18] N.P. Suh, H.C. Sin, *Wear* 69 (1981) 91-114
- [19] B. Etcheverry, these de doctorat (2006), Institut Nationale Polytechnique de Toulouse

Conclusions et perspectives

Dans le cadre du projet INNOLUB et plus précisément dans le cadre des travaux menés au cours de cette thèse, un programme de recherche a été établi sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements par voie sol-gel en vue d'applications tribologiques en température (jusqu'à 500°C). Les propriétés tribologiques des revêtements issus de la voie sol-gel étaient à ce jour relativement peu connues et constituaient donc une voie de recherche innovante.

Pour atteindre cet objectif, nous avons donc choisi d'élaborer un revêtement composite lubrifiant en nous appuyant dans une première étape sur la synthèse et le dépôt par voie sol-gel d'un matériau hybride. Le principal enjeu de l'étude portait sur l'étape suivante qui concernait l'étude des conditions de synthèse in situ de particules de carbone amorphe graphitique, par décomposition thermique du réseau organique constituant le revêtement hybride déposé.

Nous avons mis en œuvre un revêtement hybride référence « base époxyde », en nous basant sur les travaux de J. Esteban [1] et O. Jaubert [2], et que J-B. Cambon [3] a développé pour des applications anticorrosion sur acier martensitique. La rhéologie du sol mis en œuvre et la « plasticité » propre aux matériaux hybrides permettent d'obtenir un caractère couvrant, homogène et un effet barrière contre la corrosion que ces auteurs ont bien mis en évidence. Cependant le comportement tribologique du revêtement n'est pas satisfaisant puisqu'il présente un coefficient de frottement élevé (0,55), une faible durée de vie et une stabilité thermique limitée (<200°C). En repartant des travaux de synthèse de carbone amorphe par décomposition thermique d'un polymère [4-6], nous avons étudié l'influence des conditions de température favorables à la synthèse de composé carboné à partir du matériau hybride. Nous avons effectué des analyses thermiques (ATG/ATD) qui ont mis en évidence la présence de plusieurs phénomènes dans la gamme de température étudiée (20-500°C), notamment un pic exothermique associé à une importante perte de masse dans un domaine de température qui va de 200 à 350°C. Dans le but d'analyser ce phénomène exothermique, nous avons suivi les transformations du matériau à l'aide notamment de la spectroscopie IR et RMN du solide, et analysé les dégagements gazeux. Nous avons montré qu'il résulte de trois réactions : la décomposition thermique du réseau organique de l'hybride par *fragmentation*, l'*oxydation* des fragments et/ou la *recombinaison* de ces derniers in situ permettant ainsi la formation de carbone amorphe. Les observations par HRMET ont permis de mettre en évidence la présence de particules nanométriques de carbone amorphe et sa structure lamellaire dans une matrice oxyde. Si ces réactions engendrent une diminution d'épaisseur et l'apparition de fissures dans les revêtements sans en altérer l'adhérence, la décomposition thermique du réseau organique conduisant à la formation du carbone amorphe graphitique (C_{AG}) et à celle d'une matrice aluminosilicate (SiAlO_x) qui permet une augmentation des caractéristiques mécaniques (H et E) et une diminution significative du frottement et de l'usure des revêtements. Nous avons ainsi montré une corrélation entre les transformations structurales du revêtement et ses caractéristiques mécaniques et tribologiques.

En raison des réactions d'oxydation qui ont lieu sous air, et afin d'accroître la quantité de C_{AG} formée, une des voies d'optimisation que nous avons approfondie est le traitement thermique des revêtements sous atmosphère inerte (N₂). En inhibant les réactions d'oxydation et de

combustion, un traitement thermique sous azote permet non seulement de mieux contrôler les réactions, mais aussi de favoriser la formation de C_{AG} entraînant ainsi une diminution du frottement et de l'usure des revêtements.

Nous avons ensuite cherché à savoir si l'incorporation de talc, minéral réfractaire utilisé comme charge de renforcement des polymères, pouvait présenter un intérêt pour les applications visées dans le cadre du projet INNOLUB. Nous avons montré dans un premier temps que l'incorporation de talc dans le revêtement hybride n'entraîne pas de modifications significatives de la structure chimique de l'hybride, en revanche elle engendre une augmentation de viscosité du sol et de l'épaisseur des dépôts. Nous avons également mis en évidence sur la surface des revêtements la présence de défauts, constitués d'agglomérats de particules submicroniques, dont la dimension augmente avec la teneur en talc. L'apport de talc ne modifie pas le coefficient de frottement, mais permet de rallonger considérablement la durée de vie des revêtements lors des tests tribologiques. D'un point de vue thermique, l'incorporation de talc agit comme un retardateur des réactions de fragmentation-recombinaison. Il permet surtout d'augmenter la stabilité thermique du revêtement composite en décalant l'oxydation du carbone de 470 à 550°C. L'ajout de talc, en retardant les réactions de fragmentation-recombinaison qui conduisent à la formation de C_{AG} , limite donc l'effet lubrifiant des revêtements traités à 250°C. Cependant, un traitement thermique à 300°C permet de ramener le frottement à son niveau le plus faible.

L'ensemble des travaux réalisés nous a donc permis d'obtenir des résultats prometteurs notamment sur la synthèse de carbone amorphe lubrifiant in situ à l'aide d'un traitement thermique à 250°C sous air ou 300°C sous azote, pour lesquelles nous avons obtenu les meilleurs comportements tribologiques. Cependant, certains aspects restent encore à améliorer. En effet, dans nos conditions d'élaboration l'incorporation de talc n'a pas permis de diminuer le frottement, ce qui est probablement dû à l'orientation aléatoire et/ou à une dispersion insuffisante des feuillets dans le revêtement. Une orientation des feuillets de talc parallèlement à la surface de frottement permettrait à la fois d'améliorer le comportement thermique et d'abaisser le frottement des revêtements.

Une autre piste de travail pourrait porter sur les conditions de traitement thermique. En modifiant les pressions partielles de dioxygène et d'azote, cela pourrait permettre un meilleur contrôle de la morphologie et de la quantité de carbone formée, mais également de la stœchiométrie de la phase oxyde non évaluée dans ce travail. L'idéal serait de rechercher les conditions d'élaboration optimales permettant de limiter la fissuration, néfaste pour la tenue en corrosion des revêtements et d'accroître le comportement en frottement dans des environnements chimiques agressifs.

Références bibliographiques

- [1] J. Esteban, Thèse de doctorat (2011), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [2] O. Jaubert, Thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [3] J.B. Cambon, Thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [4] G.T. Visscher, D.C. Nesting, J.V. Badding, P.A. Bianconi, *Science* 260 (1993) 1496
- [5] Z. Sun, Y. Sun, Q. Yang, X. Wang, Z. Zheng, *Surf. Coat. Technol* 79 (1996) 108-112
- [6] S. Wan, Y. Yu, J. Zhang, L. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4873-4878

Annexe

Synthèse de talc

Le protocole de synthèse de particules de talc que nous avons utilisé s'inspire des travaux de C. Lèbre [1] et de D. Maury [2]. Il se décompose en deux étapes : la co-précipitation des sels précurseurs et la synthèse hydrothermale.

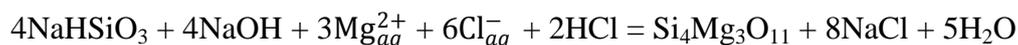
- Co-précipitation

Afin de synthétiser les particules submicroniques de talc de formule chimique $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, les éléments Mg et Si sont introduits en proportion stoechiométrique dans le milieu réactif par deux sels précurseurs désignés Si* et Mg*, respectivement le métasilicate de sodium pentahydraté ($Na_2SiO_3, 5H_2O$) et le dichlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2, 6H_2O$). Les précurseurs sont dissouts à la température ambiante et sous agitation dans de l'eau déminéralisé pour le Si* et dans une solution d'acide chlorhydrique 1M pour le Mg*, puis agitées 12h avant d'effectuer la co-précipitation. Les concentrations indiquées dans le Tableau 1 sont donné pour l'élaboration de 750g de précipité ou « prototalc ».

	<i>Solution 1 : Si*</i>		<i>Solution 2 : Mg*</i>	
Concentration	169,7 g/L		298,2 g/L	
Réactifs	$Na_2SiO_3, 5H_2O$	H_2O	$MgCl_2, 6H_2O$	HCl
Pureté	99,7% mass.	déminéralisée	99,7% mass.	1 M
Masses de réactifs	254,56 g	1500 g	182,97 g	612,12 g

Tableau 1 : Composition et masses de réactifs constituant les deux solutions de sels précurseurs en vue d'obtenir 750g de « prototalc »

La réaction de co-précipitation génère la formation d'un « prototalc » de formule chimique $Si_4Mg_3O_{11}$ dans de l'eau et du NaCl :



Dans le cas de volumes importants, les 2 solutions sont mélangées à l'aide d'un homogénéisateur Ultra-turax T50 basic, muni d'une turbine ($\theta=45$ mm) tournant à 10 000 tpm. La suspension de prototalc est ensuite centrifugée à 3500 tpm pendant 20 min puis redispersée. dans de l'eau déminéralisée. Le cycle centrifugation-lavage est répété trois fois.

- Synthèse hydrothermale

Transformation du prototalc en phyllosilicates est réalisée par synthèse hydrothermale dans un autoclave en acier inoxydable de 6 L. Le volume de prototalc placé dans l'auto clave est d'environ 75% du volume utile et le rapport solide/liquide doit être ajusté. La vitesse de montée et de descente en température est de 70°C/h et la température de palier est de 300°C pendant 40h, la pression dans l'autoclave est de 100 bar. Le produit final se présente sous la forme d'une pâte constituée du talc hydraté à 90%mass.

- Caractérisations du talc de synthèse

La caractérisation structurale des poudres de talc a été effectuée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme du talc synthétique est présenté à la Figure 1.

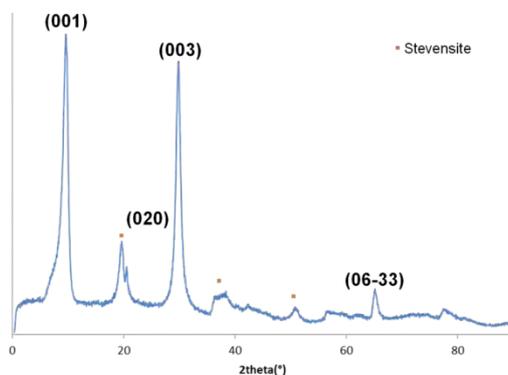


Figure 1 : Diffractogramme de rayons X indexé du talc synthétique (θ - 2θ , $\lambda_{K\alpha} = 1,78897 \text{ \AA}$)

Les différents pics indexés correspondent aux plans (001), (020), (003) et (06-33) caractéristiques du talc [1-3]. Nous observons également la présence de pics caractéristiques de la stevensite. Les distances interréticulaires calculées (Tableau 2) montre que le phyllosilicate synthétisé présente une structure proche de celle du talc naturel. La différence de distance interréticulaire obtenue pour les plans (001), étant attribuable à l'état d'hydratation du talc synthétique [1-3].

	$d_{hkl} (\text{\AA})$			
	(001)	(020)	(003)	(06-33)
Talc synthétique	9,85	4,53	3,15	1,51
Talc naturel	9,35	4,55	3,14	1,52
Stevensite	-	4,77	2,54	1,91

Tableau 2 : Distances interréticulaires du talc synthétique et naturel et de la stevensite

La micrographie MEB-FEG (Figure 3a) montre un ensemble d'agglomérats de particules microniques de morphologie plaquettaire, constituées de particules submicroniques (<200nm) de talc synthétique mise en évidence par MET (Figure 3b).

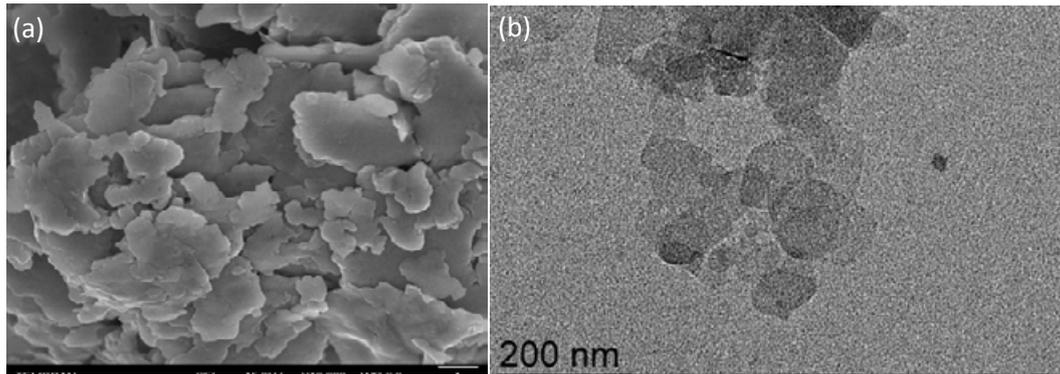


Figure 3 : Micrographies MEB-FEG (a) et MET (b) du talc synthétique

L'analyse thermique ATG-ATD du talc synthétique (Figure 4) permet d'évaluer la quantité d'eau physisorbée (entre 25 et 140°C) et de l'eau se trouvant entre les surfaces basales (entre 150 et 600°C). La courbe ATD confirme la stabilité thermique de phases cristallines obtenues jusqu'à 740°C, température de déshydroxylation du talc suivi à 760°C de la cristallisation de l'enstatite ($MgSiO_3$).

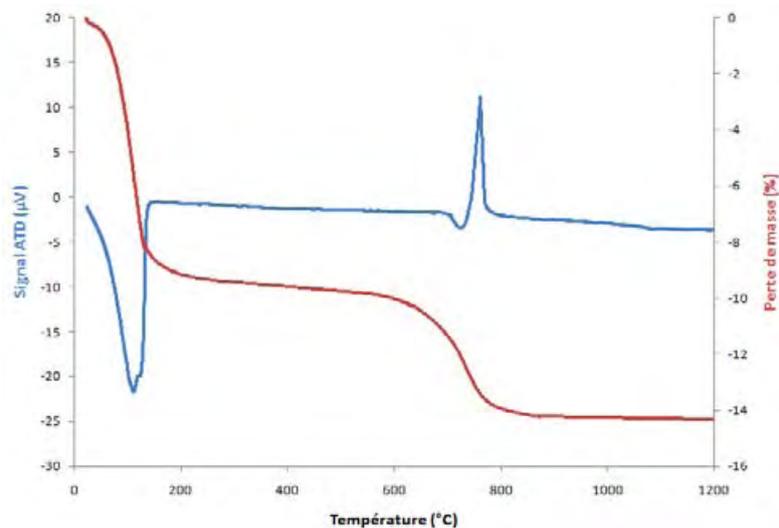


Figure 4 : Courbes ATG/ATD du talc synthétique, réalisées avec une vitesse de montée de 10°C/min sous air.

Références bibliographiques

- [1] C. Lèbre, these de doctorat (2007), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [2] D. Maury, thèse de doctorat (2012), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [3] K. Chabrol, thèse de doctorat (2011), Université Paul Sabatier, Toulouse

Résumé : Ces travaux de thèse portent sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements lubrifiants issus de la voie sol-gel déposés sur l'acier inoxydable 15-5PH, pour des applications aéronautiques en température. L'objectif est de rechercher les conditions d'élaboration d'un revêtement composite lubrifiant par la synthèse in situ de carbone amorphe dans une matrice oxyde. La première partie expérimentale de ces travaux présente une étude sur l'influence des conditions de synthèse puis de transformation par traitement thermique du revêtement hybride initial sur ses caractéristiques physicochimiques et structurales. L'investigation de l'évolution de la structure chimique des matériaux déposés par des techniques spectroscopiques (notamment RMN et IR) permet de comprendre les phénomènes se produisant lors des traitements thermiques. Nous exposons notamment quel est l'influence de la température et de l'atmosphère de traitement thermique sur les transformations physico-chimiques des revêtements et sur les réactions de fragmentation, d'oxydation et de recombinaison ayant lieu. Nous montrons ensuite quel est l'effet de l'introduction d'un renfort lamellaire tel que le talc sur ces réactions et sur les caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des revêtements. La deuxième partie expérimentale concerne les caractérisations sclérométriques, mécaniques et tribologiques des différents revêtements déposés sur l'acier inoxydable 15-5PH. Nous déterminons les propriétés d'adhérence des revêtements par essais de rayure, ainsi que leurs caractéristiques mécaniques (dureté et module élastique) par nanoindentation et leurs comportements tribologiques par essais en configuration bille/plan avec une contreface en alumine. Des corrélations sont proposées entre les évolutions de la structure chimique et les performances tribologiques des revêtements. Des conditions d'élaboration et de traitement thermique optimales, à 250°C sous air ou à 300°C sous azote, conduisant à la synthèse de carbone amorphe lubrifiant in situ, et associées aux meilleurs comportements tribologiques des revêtements sont ainsi déterminées.

Mots clés : acier inoxydable, revêtement par voie sol-gel, tribologie, carbone amorphe

Abstract : These works focus on the development and characterization of lubricating coatings deposited by sol-gel route on 15-5PH stainless steel, for aeronautic applications at high temperature. The aim of this study is to determine the conditions leading to the development of a composite lubricating coating containing in situ-synthesized amorphous carbon in an oxide matrix. The first experimental part presents a study of the influence of synthesis and thermal treatment conditions on the physicochemical and structural characteristics of the initial hybrid coating. The investigation of the chemical structure evolution of the deposit by spectroscopic techniques (especially NMR and IR) allows the phenomena occurring during thermal treatments to be understood. We explain the influence of thermal treatment temperature and atmosphere on the coatings physicochemical transformations and on the occurring fragmentation, oxidation and recombination reactions. Then, the effect of a lamellar reinforcement as talc particles, on physicochemical microstructural coating properties is studied. The second experimental part of these works deals with the scratching, mechanical and tribological characterizations of different coatings deposited on 15-5PH stainless steel. We determine coating adhesive properties by scratch test as well as mechanical characteristics (hardness and elastic modulus) by nanoindentation technique and tribological behavior with an alumina ball on plane test configuration. Correlations between changes in the chemical structure and coating tribological performances are being proposed. Thus optimal synthesis and thermal treatment conditions are determined, at 250°C in air or at 300°C in N₂ gas, leading to the amorphous carbon in situ-synthesis and associated to the best coating tribological behavior.

Keywords : stainless steel, coating deposited by sol-gel route, tribology, amorphous carbon