UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

00INPL127N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THESE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Laboratoire de **P**hysique et de **M**écanique des **M**atériaux
Equipe de **R**echerche en **M**écanique et **E**nergétique des **S**urfaces

En vue d'obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'INPL
Spécialité Mécanique et Energétique

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

par

Marjorie SCHMITT

Etude du comportement tribologique de revêtements diamants obtenus par procédé flamme

Jury : J. FRENE Professeur à l'Université de Poitiers, rapporteur
H. ZAHOUANI Professeur à l'ENISE, rapporteur
H. SPIKES Professeur à Imperial College à Londres
A. ELEOD Professeur à l'Université de Budapest
J-B DONNET Professeur à l'Université de Mulhouse
H. ZAIDI Professeur à l'Université de Poitiers
Professeur à l'INPL

D 136 025836 4

18 décembre 2000

136025 8364

00INPL127N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 2000 SCHMITT, M.

THESE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Laboratoire de **P**hysique et de **M**écanique des **M**atériaux
Equipe de **R**echerche en **M**écanique et **E**nergétique des **S**urfaces

En vue d'obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'INPL
Spécialité Mécanique et Energétique

par

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Marjorie SCHMITT

Etude du comportement tribologique de revêtements diamants obtenus par procédé flamme

Jury : J. FRENE Professeur à l'Université de Poitiers, rapporteur
H. ZAHOUANI Professeur à l'ENISE, rapporteur
H. SPIKES Professeur à Imperial College à Londres
A. ELEOD Professeur à l'Université de Budapest
J-B DONNET Professeur à l'Université de Mulhouse
H. ZAIDI Professeur à l'Université de Poitiers
D. PAULMIER Professeur à l'INPL

18 décembre 2000

Remerciements

Ce mémoire représente le travail effectué durant trois années au sein de l'Equipe de Recherche en Mécanique et Energétique des Surfaces du Laboratoire de Physique et de Mécanique des Matériaux, CNRS-UMR 7554, à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, sous la direction de Monsieur Daniel PAULMIER.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Daniel PAULMIER pour sa confiance et son soutien, ainsi que pour l'ensemble des précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer durant ces trois années.

Je remercie sincèrement Monsieur Jean FRENE, Professeur à l'Université de Poitiers, qui, en dépit des nombreuses responsabilités qu'il assume, a accepté de faire parti de ce jury et d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Hassan ZAHOUANI, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne, qui a bien voulu examiner ce travail.

I sincerely thank Sir Hugh SPIKES, Professor at the Imperial College of London, for having accepted to be a member of this examining board ; I am profoundly grateful to him for taking part into my PhD defense.

Que Monsieur Andras ELEOD, Professeur à l'Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour son aide précieuse durant nos travaux communs ; sa présence dans ce jury m'honore particulièrement.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Jean-Baptiste DONNET, Professeur à l'Université de Mulhouse, pour avoir accepté d'officier parmi les membres du jury.

Je remercie profondément Monsieur Hamid ZAIDI, Professeur à Poitiers, de participer à ce jury ; ses conseils et son aide durant ce travail m'ont été particulièrement bénéfiques.

Je remercie enfin tous les chercheurs de l'Equipe pour leur soutien et leur sympathie qui ont rendu ces trois années si agréables.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Les différentes formes de carbone 1

I) Généralités sur le carbone 1

1) Les liaisons carbone-carbone 1

2) Rappels sur les différents modèles de l'atome 2

a) Le modèle de Rutherford 2

b) Le modèle de Bohr 2

c) Rappels sur l'organisation électronique des atomes 3

d) Le modèle ondulatoire 5

α) Notion de probabilité de présence 5

β) Dualité onde/particule ; fonction d'onde 6

3) La liaison dans le modèle ondulatoire 8

a) Le modèle de Lewis de la covalence 8

b) L'orbitale moléculaire 9

4) L'hybridation des orbitales atomiques 11

II) Le graphite 13

III) Le carbone amorphe, le DLC 14

IV) Le diamant 15

V) Les propriétés du diamant 18

VI) Applications du diamant 18

1) dans le domaine optique 19

2) dans le domaine électronique 19

3) dans le domaine médical 20

VII) Autres formes de carbone 20

VIII) Conclusion 26

Chapitre II : Méthodes de déposition du diamant 27

I) Synthèse du diamant par processus à l'équilibre thermodynamique 27

II) Synthèse du diamant par processus hors équilibre thermodynamique 27

1) Méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) 28

2) Méthode CVD plasma à courant continu 30

a) Dispositif expérimental 30

b) Principe de déposition 31

3) Méthode flamme 33

a) Dispositif expérimental 34

b) Principe de déposition 34

4) Améliorations du procédé flamme ; influence de divers paramètres 37

a) Méthode flamme avec chambre de combustion 37

b) Modifications du chalumeau 39

c) Position du substrat dans le panache 39

d) Préparation du substrat 40

e) Application d'une tension électrique entre la buse du chalumeau et l'échantillon à recouvrir 41

f) Les différents types d'hydrocarbures 41

g) Quantité de gaz restant dans la bouteille d'acétylène 42

h) Les différents régimes de la flamme 42

i) Modification de la morphologie 43

j) Température du substrat et rapport O_2/C_2H_2 44

k) Obtention de dépôts de grande taille 44

III) Conclusion 45

Chapitre III : Tribologie du diamant 46

I) Diamant naturel et revêtement diamant 46

1) Morphologie et orientation 46

2) Charge normale et nature de la contreface 48

3) Rugosité 49

4) Polissage 50

5) Les revêtements diamant nanocristallins 53

6) L'implantation d'ions 54
7) Température 56
8) Environnements 57
a) Diamant naturel 57
b) Les revêtements diamant 60
9) Les fullerènes 61
II) Diamond Like Carbon, DLC 61
1) Morphologie et structure 62
2) Teneur en hydrogène 62
3) Dopage 63
4) Charge normale, vitesse, contreface 63
5) Température 64
6) Environnements 65
III) Conclusion 67

Chapitre IV : Dispositif expérimental Méthodes d'analyses 68
I) Tribomètre sous atmosphère contrôlée 68
1) Le bras 69
2) Disque et pion 71
3) Groupe de pompage 72
4) Atomisation des gaz 73
II) Méthodes de caractérisation des surfaces de frottement 73
1) Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 73
2) Analyse X à énergie dispersive 74
3) La spectroscopie Raman 75
a) Nature de la liaison carbone-carbone 76
b) Qualité du revêtement, morphologie 77
c) Contraintes internes 78

Chapitre V : Résultats expérimentaux et discussion 81

I) Analyses, avant frottement des revêtements 81

1) Observations MEB et analyses EDS 81

2) Imagerie Raman d'un revêtement diamant orienté {100} 83

3) Imagerie Raman d'un revêtement diamant orienté {111} 87

4) Scratch tests des revêtements DLC 92

II) Comportement tribologique de revêtements diamant déposés par procédé flamme: résultats et discussion 97

1) Etude préliminaire 97

2) Couple diamant/HSS 102

a) Couple diamant/HSS sous faible charge (0.37 N) 102

b) Couple diamant/HSS sous forte charge (1.6 N) 104

α) Influence de l'oxygène 104

β) Influence de la vapeur d'eau 106

δ) Influence de l'air 108

γ) Influence de l'argon 110

III) Influence de l'orientation cristalline 110

1) Etudes préliminaires 111

a) Observations générales 111

b) Sous vide primaire 114

c) Sous oxygène 115

d) Sous vapeur d'eau 116

2) Les transferts préférentiels 118

a) Le chrome 118

b) Le cobalt 119

3) L'indentation sous oxygène 119

4) Les mécanismes de frottement 121

5) Les modifications des revêtements diamant 125

a) Sous vapeur d'eau 125

b) Sous oxygène 129

IV) Couples diamant/alliages aluminium 130

1) Sous oxygène 132

2) Sous vapeur d'eau 135

3) Tests sous vide 138
a) Influence de la charge normale appliquée 138
b) Influence de la dureté de la contreface 141
4) Tests sous air 143
a) Essais préliminaires 143
b) Définition des zones étudiées 144
c) Région située devant la lunule de frottement 147
d) Zone d'usure 150
e) Analyses de grains particuliers 153
f) Analyses de grains de la zone d'usure 161
V) Couple diamant/DLC 165
VI) Conclusion 166

Chapitre VI : Simulation du comportement tribologique du couple diamant/acier 168
I) Mise au point du modèle 168
1) Géométrie du contact 168
2) Relevé topographique des surfaces 170
3) Filtrage des données 174
4) Maillage 177
5) Propriétés mécaniques et tribologiques 178
II) Résultats 180
III) Couple pion revêtu diamant/disque HSS revêtu DLC 182
1) Topographie des surfaces 183
2) Construction du modèle et maillage 185
3) Résultats 186
4) Discussion 187
IV) Conclusion 187

Conclusion générale
Références
Publications et communications
Annexes

Introduction générale

Les développements industriels et technologiques de ces dix dernières années ont mis en évidence l'importance de l'usinage ; afin d'en réduire le coût, il devenait nécessaire de produire des pièces à très grande vitesse et directement dans l'état de surface final. Ceci est valable pour des applications aussi variées que les paliers, les joints, les revêtements destinés à protéger un substrat, et plus particulièrement les outils de coupe.

Il est bien connu que les métaux mous ne peuvent être rectifiés après tournage ; le polissage électrolytique a d'abord été envisagé comme une solution possible, mais il s'est avéré qu'il arrondissait les angles et conduisait à des surfaces lisses à l'échelle macroscopique, mais non planes à l'échelle microscopique. Des outils en carbonitrure de bore sont depuis peu utilisés pour les matériaux ferreux, mais pour les matériaux mous nécessitant un usinage ultra-précis à très grande vitesse, le diamant est apparu comme un candidat idéal ; il est en particulier très intéressant pour recouvrir les outils de coupe d'une part en raison de son efficacité de coupe, et d'autre part car il permet au copeau de glisser sur la surface de l'outil.

Les procédés d'obtention des revêtements diamant ont par conséquent été développés. Il est maintenant courant en laboratoire de déposer des revêtements diamant par déposition chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) : dans ce cas, l'utilisation d'hydrogène et d'un hydrocarbure entraîne une saturation des liaisons pendantes par de l'hydrogène, alors que pour le procédé flamme, utilisé au Laboratoire, le mélange oxygène-acétylène conduit à des liaisons terminales majoritairement saturées en oxygène. En raison des nombreux avantages qu'elle offrait, comme par exemple une vitesse de croissance élevée (1 µm/min au lieu de moins d'1 µm/h pour la CVD) et une déposition sous air ambiant, ce procédé a été choisi et développé par l'Equipe [1,2]. Il était donc naturel d'étudier le comportement tribologique des revêtements diamant ainsi obtenus.

Divers travaux concernant le frottement et l'usure de films de carbone durs, en fonction de divers paramètres tels l'environnement, la vitesse, le rôle de l'hydrogène, ont déjà été menés au Laboratoire [3-8] ; les essais réalisés ici s'inscrivent dans la continuité des travaux précédents, et portent en particulier sur les phénomènes de transfert, l'objectif à terme étant la caractérisation, au moins en partie, du comportement tribologique du diamant déposé par procédé flamme.

Il existe en réalité deux mouvements de recherche en physique : la conceptualisation, destinée à l'établissement de modèles simples pour les lois et processus physiques, et la taxinomie, ou classification des phénomènes ; c'est dans cette seconde voie que le présent travail s'inscrit.

Le problème étudié, à savoir le comportement tribologique d'un revêtement diamant, est extrêmement complexe, aucun modèle permettant sa description précise n'a pu jusqu'à présent être établi ; il est donc nécessaire, dans l'état actuel des recherches, de rassembler un grand nombre de résultats, mettant en particulier en avant les paramètres importants, afin de pouvoir ultérieurement fournir des interprétations et définir un modèle généralisé. L'ensemble des résultats présentés ici ne représente qu'une modeste contribution à ce vaste projet.

Le premier chapitre de ce mémoire traite des différentes formes de carbone, de leurs caractéristiques ainsi que de leurs applications en fonction de leurs propriétés physiques et mécaniques.

Ce travail étant consacré aux revêtements diamant et Diamond Like Carbon (carbone adamantin), il était donc naturel, dans un second chapitre, d'évoquer les diverses méthodes aboutissant à leur synthèse, en s'attardant plus particulièrement sur les deux procédés utilisés au Laboratoire que sont la CVD et la déposition par flamme.

Le chapitre III présente ensuite une analyse bibliographique des comportements tribologiques du diamant naturel et des revêtements diamant et DLC dans différentes conditions ; il s'agit là d'une revue non exhaustive mettant en avant le rôle des propriétés intrinsèques et de certains paramètres expérimentaux sur les résultats en frottement et usure des ces revêtements, et destinée à situer les résultats obtenus lors de ce travail.

Après une description, dans le chapitre IV, du dispositif expérimental et des techniques d'analyses utilisées, le chapitre V présente des résultats obtenus à la suite des essais en frottement de revêtements diamant, et concernant en particulier l'influence de l'orientation cristalline, de la charge normale et de l'environnement sur les phénomènes de transfert.

Enfin, une simulation numérique du contact pion revêtu diamant – contreface, basée sur les essais expérimentaux, est décrite dans le chapitre VI.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont en propre fait l'objet de 5 publications dans des revues internationales et de 12 communications dans des congrès scientifiques internationaux ; leur liste figure en fin de cet ouvrage.

Chapitre I

Les différentes formes de carbone

Les différentes formes de carbone

I) Généralités sur le carbone

Le carbone, constituant de base des matières organiques, se trouve naturellement sous de nombreuses formes amorphes (ex : anthracite) ou cristallines ; on distingue dans cette dernière catégorie deux allotropes bien connus : *le graphite et le diamant.*

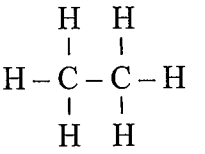
Grâce à son aptitude exceptionnelle lui permettant de se structurer en longues chaînes (concaténation), en réseaux ou encore sous forme tridimensionnelle, le carbone génère des ensembles dont les propriétés physiques et chimiques sont très variées [9].

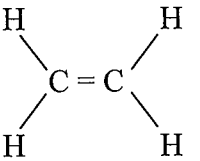
A haute pression et haute température, le carbone à l'état liquide existe sous deux formes: l'une dans laquelle sa densité est plus élevée que celle du graphite, et l'autre où elle est plus faible.

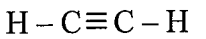
Pour bien comprendre le comportement et les propriétés des nombreuses formes carbonées, il est nécessaire d'avoir une image claire de la configuration atomique du carbone ainsi que des différentes façons dont il se lie à d'autres carbones.

1) Les liaisons carbone-carbone

Il existe trois types de liaisons carbone-carbone :

❖ liaison *simple ou* σ (type alcane) :  0.154 nm, 344 kJ/mol

❖ liaison *double* (type alcène) :  0.135 nm, 615 kJ/mol

❖ liaison *triple* (type alcyne) :  0.120 nm, 812 kJ/mol

2) Rappels sur les différents modèles de l'atome

a) Le modèle de Rutherford

Ce modèle, bâti en 1911 après la découverte de l'existence de noyaux atomiques, décrit l'atome en faisant intervenir les trois particules fondamentales (électrons, protons, neutrons) ; l'atome est donc constitué :

- d'un noyau formé de protons et neutrons ; il est chargé positivement et concentre la quasi totalité de la masse atomique,
- d'électrons évoluant autour du noyau, à des distances très grandes par rapport à la taille de ce dernier ; ils se regroupent en couches d'énergies voisines, formant ainsi un nuage électronique autour de l'atome.

Ce modèle pose cependant problème : en effet, lorsqu'une charge électrique est soumise à une accélération, elle émet un rayonnement magnétique ; dans ce cas, l'accélération centripète de l'électron induit donc l'émission continue d'un rayonnement, et par conséquent une diminution progressive de son énergie aboutissant ainsi à son rapprochement du noyau jusqu'à ce qu'il le heurte. Or ceci est en contradiction avec ce qui est observé : les atomes sont stables, ont une durée de vie illimitée, et n'émettent de rayonnement que s'ils sont au préalable excités.

Grâce à la théorie des quanta, Bohr en 1913 a proposé un modèle permettant de résoudre le problème précédent.

b) Le modèle de Bohr

La théorie des quanta, imaginée par Planck et Einstein, est basée sur l'idée que les échanges d'énergie (absorption ou émission) ne sont possibles que par multiples entiers d'une quantité minimale d'énergie appelée quantum :

$$\text{un quantum (photon)} = h\nu \text{ (joules)},$$

avec ν = fréquence du rayonnement et $h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s = constante de Planck

L'énergie est donc discontinue. Un atome émettant un rayonnement de fréquence ν voit son énergie diminuer par quanta $h\nu$.

Le modèle de Bohr présente donc les caractéristiques suivantes :

- l'énergie des électrons est quantifiée : elle ne peut prendre que certaines valeurs, définissant ainsi des niveaux d'énergie entre lesquels se répartissent les électrons ; les

changements d'énergie d'un électron ne sont possibles que par sauts discontinus d'un niveau d'énergie à un autre,

- ❖ les électrons se déplacent suivant des trajectoires, ou orbites, stables et bien définies géométriquement : mouvement circulaire (Bohr) ou elliptique (Bohr-Sommerfeld) ; à chaque trajectoire correspond une valeur de l'énergie d'un électron.

c) Rappels sur l'organisation électronique des atomes

L'état d'un électron dans un atome (énergie et géométrie) est défini par les quatre nombres quantiques n, ℓ, m et s ; ce résultat, valable pour le modèle de Bohr, sera également conservé dans le modèle ondulatoire.

Les trois premiers nombres, toujours entiers, définissent un niveau d'énergie, et le quatrième, s, correspond au spin (sens de rotation) de l'électron ; il ne peut prendre que deux valeurs, - ½ et ½. n et s sont des variables indépendantes alors que ℓ et m dépendent de la valeur de n :

	Dénomination	*Valeurs*
n	principal	$n \geq 1$
ℓ	secondaire	$0 \leq \ell \leq n-1$
m	magnétique	$-\ell \leq m \leq \ell$
s	spin	- ½ , ½

Tableau 1 : Les quatre nombres quantiques

Les niveaux d'énergie dans le nuage électronique s'organisent de la même façon pour tous les atomes (sauf l'hydrogène) :

- ❖ le nombre n définit la couche électronique, désignée par un symbole :

  n = 1 ⇔ couche K ; n = 2 ⇔ couche L ; n = 3 ⇔ couche M ; …

  Les électrons situés dans la couche à n le plus élevé pour l'atome dans l'état fondamental jouent un rôle primordial dans les réactions chimiques, en particulier lors de la formation de liaisons ; cette couche externe est également appelée couche de valence. La valence d'un atome définit le nombre d'atomes auxquels cet atome peut se lier : un atome tétravalent peut se lier à quatre autres atomes.

- ❖ dans une couche n, les électrons possédant le même nombre ℓ définissent une sous-couche :

  $\ell = 0$ ⇔ sous-couche s ; $\ell = 1$ ⇔ sous-couche p ; $\ell = 2$ ⇔ sous-couche d ; …

Lorsque l'on désigne une sous-couche, on indique également à quelle couche elle appartient :

2p = sous-couche p de la couche L (n = 2) ; 6d = sous-couche d de la couche P (n = 6)

- ❖ les électrons d'une sous-couche ayant le même nombre m appartienne à la même case quantique.

Les notions de couches, sous-couches et cases quantiques sont définies comme des ensembles (ou sous-ensembles) accessibles aux électrons ; elles peuvent également qualifier les états possibles des électrons, par exemple, une couche peut-être définie comme l'ensemble des états caractérisés par une même valeur de n.

La capacité d'accueil des niveaux d'énergie n'est pas aléatoire ;en effet, les électrons suivent la statistique de Fermi-Dirac régie par le ***principe d'exclusion de Pauli*** : les états des électrons d'un atome diffèrent les uns des autres au moins par la valeur de l'un des nombres quantiques, c'est à dire que deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Une case quantique, définie par n, ℓ et m, contient des électrons dont l'état ne peut différer que par la valeur de s ; sachant que ce dernier ne peut prendre que deux valeurs (½ et – ½), une case quantique est occupée au maximum par deux électrons. Par conséquent, une sous-couche s (une case) ne peut comporter plus de deux électrons, une sous-couche p (trois cases) plus de six, une sous-couche d (cinq cases) plus de dix, et une sous-couche f (sept cases) plus de quatorze : le nombre maximal d'électrons par couche est égal à $2n^2$, n = nombre quantique principal.

Un atome est dans son état fondamental (T = 0 K) si son énergie électronique est minimale ; dans le cas des 18 premiers éléments, il suffit de remplir progressivement les sous-couches dans l'ordre croissant de leur niveau d'énergie (sous-couche s = la moins énergétique), en ne passant à une nouvelle sous-couche que lorsque la précédente est remplie.

Lorsque le nombre d'électrons est supérieur à 18, il peut se produire des inversions dans le remplissage des sous-couches en raison de l'interaction entre les électrons ; il suffit alors de suivre la ***règle de Klechkowski*** (l'ordre de remplissage est indiqué par le sens des flèches) (figure 1).

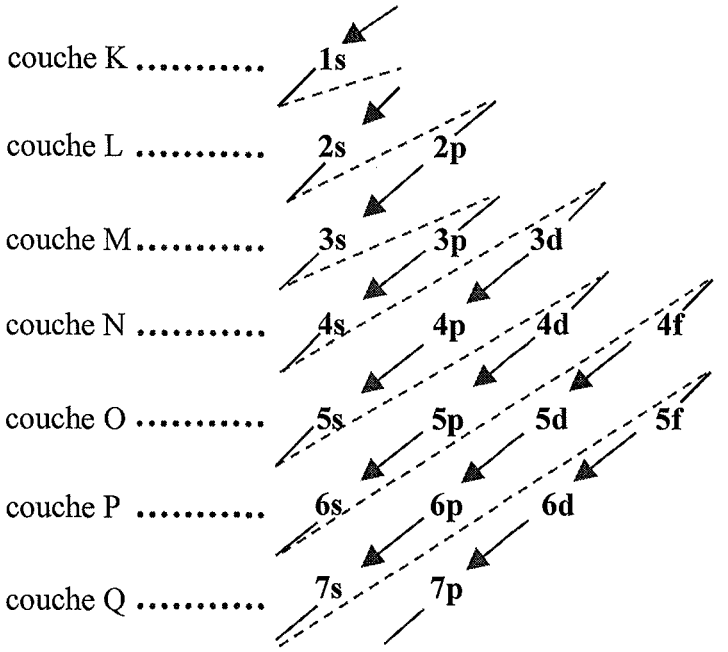
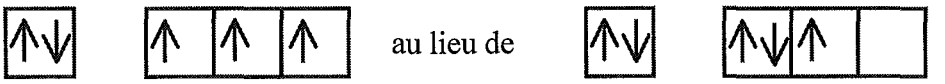


Figure 1 : Règle de Klechkowski

Enfin, la distribution des électrons dans les cases quantiques d'une sous-couche est régie par la ***règle de Hund*** : les électrons se répartissent d'abord un par case, et ne s'apparient en doublets que s'ils sont plus nombreux que les cases (un électron est représenté par une flèche, le sens de cette dernière indique l'orientation du spin) :



Il est donc possible, à l'aide de ces trois règles de définir l'organisation électronique de n'importe quel atome :

- le magnésium (12 électrons) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
- le carbone (6 électrons) : $1s^2 2s^2 2p^2$

d) Le modèle ondulatoire

α) Notion de probabilité de présence

Le modèle quantique de Bohr était basé sur deux idées :

- la quantification de l'énergie de l'électron, conservée dans le modèle ondulatoire,
- le déplacement des électrons selon des trajectoires ; cette notion sera ici remplacée par celle de probabilité de présence : une trajectoire précise n'est plus associée à un électron, seule

la probabilité de présence de chacun des électrons dans l'espace entourant le noyau peut être définie. Cette probabilité de présence est fonction de la distance au noyau ainsi que de la direction (pour une distance noyau-électron donnée) : le nuage électronique entourant le noyau est donc à densité variable.

Ceci est en accord avec le Principe d'incertitude d'Heisenberg (1927) : si l'on considère une masse m en mouvement à la vitesse v, il n'est pas possible de connaître précisément en même temps sa position et sa quantité de mouvement. Si Δx est l'incertitude sur la position et $\Delta p = m.\Delta v$ celle sur la quantité de mouvement, l'inégalité d'Heisenberg s'écrit :

$$\Delta x.\Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \Leftrightarrow \Delta x.\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (h = \text{constante de Planck})$$

Si m est grand, le produit des incertitudes est faible (mécanique classique), mais si m est très petit, de l'ordre de la masse de l'électron, Δx et Δv ne peuvent plus être négligés ; d'où la nécessité d'introduire la notion de probabilité de présence.

β) Dualité onde/particule ; fonction d'onde

Ce concept est basé sur l'idée de De Broglie, en 1924, qui à toute particule en mouvement, et en particulier aux électrons, associe une onde dont la longueur d'onde est définie par :

$\lambda = \frac{h}{mv}$, h = constante de Planck, m = masse de la particule, v = vitesse de la particule

L'électron peut alors aussi bien être décrit comme une onde que comme une particule.

A la différence du modèle de Bohr qui considérait l'électron comme une particule obéissant aux lois de la mécanique classique, le modèle ondulatoire associe une onde stationnaire à chaque électron ; son amplitude est donnée par une fonction d'onde ou orbitale, ψ, fonction mathématique dépendant uniquement de trois coordonnées d'espace par rapport au noyau (indépendance par rapport au temps).

Si la fonction d'onde elle-même n'a pas grande signification physique, la valeur de son carré, en un point quelconque, présente au contraire un grand intérêt : ψ^2 représente la densité de probabilité de présence en un point de l'électron, c'est à dire la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dV autour de ce point ($dP/dV = \psi^2$) ; elle vérifie systématiquement deux propriétés, et ce quel que soit le type d'orbitale :

❖ elle diminue au delà d'une certaine distance de l'ordre du rayon atomique,

❖ la probabilité de trouver l'électron recherché dans l'espace entier est une certitude :

$$\int_{espace} \psi^2 dV = 1 \text{ , condition de normation}$$

Les fonctions d'onde ne peuvent être obtenues que par le calcul, en tant que solution de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

E = énergie totale de l'électron, V = énergie potentielle de l'électron, m = masse de l'électron, h = constante de Planck

La fonction ψ solution de cette équation est unique, finie, continue par rapport à x, y, z, et doit satisfaire la condition de normalisation précédente.

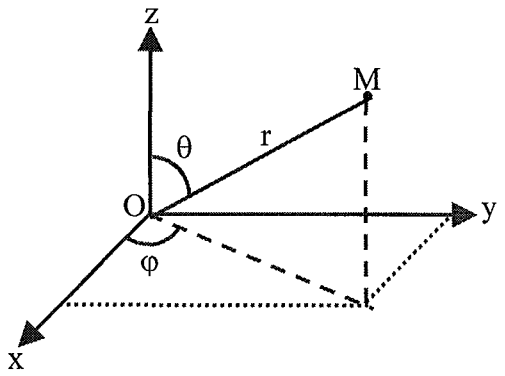
La résolution de cette équation n'est possible que pour des systèmes possédant un unique électron ; au delà, il est nécessaire de prendre en compte les interactions électron-électron en plus de celle électron-noyau : il est alors indispensable d'utiliser des approximations faisant appel à la notion d'orbitale atomique.

Une orbitale atomique définit un état d'un électron : une orbitale correspond à une case quantique du modèle de Bohr, et réciproquement ; les mêmes notations sont utilisées pour désigner les cases quantiques et les orbitales atomiques. De même, le principe de Pauli s'applique ici : un atome ne peut contenir plus de deux électrons dans une même orbitale, l'état de ces deux électrons est décrit par la même fonction d'onde mais leurs spins sont opposés. La différence fondamentale entre case quantique et orbitale atomique c'est que cette dernière définit un niveau d'énergie ainsi que la géométrie de l'espace dans lequel se situe le plus souvent l'électron.

Même si dans l'équation de Schrödinger ψ est fonction de x, y et z, il est plus pratique d'utiliser les coordonnées sphériques r, θ et φ pour étudier les orbitales (figure 2) :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r).Y(\theta, \varphi)$$

R(r) = composante radiale, $Y(\theta, \varphi)$ = composante angulaire



r = distance à l'origine, OM ;

θ = angle entre OM et l'axe Oz ;

φ = angle de la projection de OM dans le plan Oxy avec l'axe Ox

Figure 2 : Coordonnées cartésiennes et sphériques

❁ *Orbitale s*

Il a été montré par le calcul que la fonction angulaire, dans ce cas, est une constante, ce qui signifie que ψ ne dépend que de r ; sa valeur est la même, quelle que soit la direction pour un r donné, ou en tout point d'une sphère de centre O et rayon r : les orbitales s présentent donc une symétrie sphérique.

❁ *Orbitale p*

L'étude de ce type d'orbitale est plus complexe ; les points essentiels sont le suivants :

- la probabilité de présence d'un électron 2p est maximale dans une direction de l'espace, de part et d'autre du noyau, et nulle dans le plan perpendiculaire à cette direction et passant par le noyau,
- les trois orbitales d'une sous-couche 2p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) sont respectivement orientées selon les trois axes orthogonaux x, y et z.

3) La liaison dans le modèle ondulatoire

a) Le modèle de Lewis de la covalence

Ce modèle, basé sur la représentation de Bohr des atomes, est repris et complété dans le modèle ondulatoire ; l'idée de base de Lewis réside dans le fait que la liaison de covalence, ou liaison par électrons partagés, est réalisée grâce à un doublet d'électrons communs aux deux atomes. Ce doublet peut se former de deux façons différentes :

- chaque atome fournit un électron impair ou célibataire (c'est à dire occupant seul une case quantique) de sa couche externe ; ces deux électrons s'apparient et forment ainsi le doublet commun aux deux atomes : il s'agit alors de ***covalence***.

❖ l'un des deux atomes (le donneur) fournit un doublet déjà constitué au niveau de sa couche externe ; le second atome, ou accepteur, reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe ; il s'agit dans ce cas de ***coordinence***.

Le modèle de Lewis, relativement simple, est cependant limité : s'il est tout à fait suffisant pour décrire les liaisons simples, doubles et même triples, il ne peut pas être utilisé dans le cas de structures plus complexes comme le benzène ; de plus, il ne permet pas d'obtenir d'information sur l'orientation géométrique des liaisons ou encore sur l'équivalence entre les quatre liaisons C-H observée expérimentalement dans le cas du méthane. C'est pour répondre à ces questions que le modèle ondulatoire a été construit.

b) L'orbitale moléculaire

L'idée de base de Lewis, à savoir la mise en commun d'une paire d'électrons par deux atomes, est conservée ; elle est simplement complétée par l'attribution à ces électrons communs d'une fonction d'onde, ou orbitale moléculaire. Il s'agit en réalité du recouvrement de deux orbitales atomiques, chacune appartenant à l'un des deux atomes se liant, qui fusionnent pour former une orbitale moléculaire ; cette dernière contient les deux noyaux et décrit l'état du doublet mis en commun. Les orbitales moléculaires ont les mêmes propriétés que les orbitales atomiques :

❖ elles sont définies par une fonction d'onde ψ,

❖ ψ^2 représente la densité de probabilité de présence des électrons qui l'occupent,

❖ elles peuvent être occupées au plus par deux électrons dont les spins sont opposés,

❖ elles sont solutions de l'équation de Schrödinger ; le système à résoudre étant trop compliqué, il est impératif d'utiliser des méthodes d'approximation comme par exemple la méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) basée sur le fait que dans le cas d'une molécule diatomique AB, la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire ψ peut être décrite comme une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde ψ_A et ψ_B mises en commun par les atomes A et B : $\psi = a.\psi_A + b.\psi_B$, a et b sont tels que ψ satisfasse les propriétés des fonctions d'onde.

Il existe deux orbitales moléculaires particulières :

❖ ***les orbitales σ,*** obtenues par un recouvrement conservant une symétrie axiale ; ces liaisons sont très stables car la zone de recouvrement peut être importante. La nature même de la

symétrie permet aux deux atomes ainsi liés de tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de liaison (figure 3).

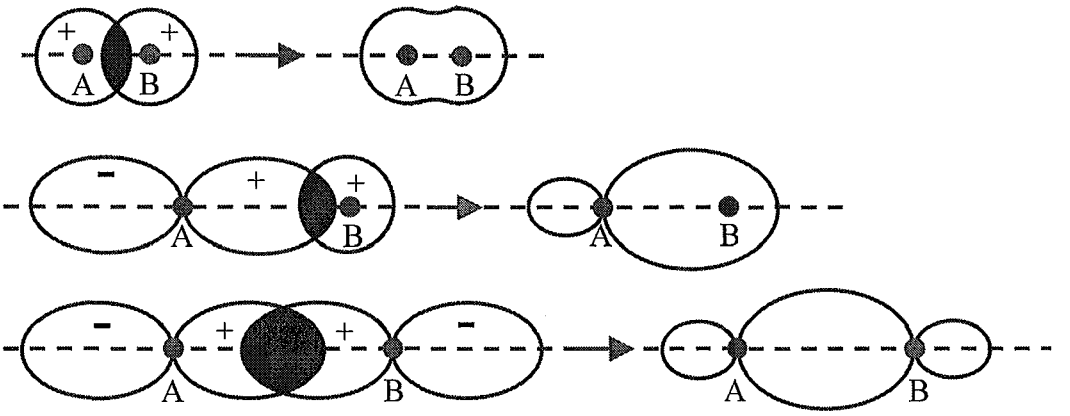


Figure 3 : Modes de formation d'une liaison σ

(les signes indiqués sont ceux de la fonction d'onde ψ dans la région concernée)

❖ ***les orbitales Π,*** issues d'un recouvrement conservant une symétrie de réflexion par rapport à un plan. Contrairement aux orbitales σ, le recouvrement est ici peu important, entraînant des liaisons relativement faibles ; aucune rotation des atomes n'est permise (figure 4).

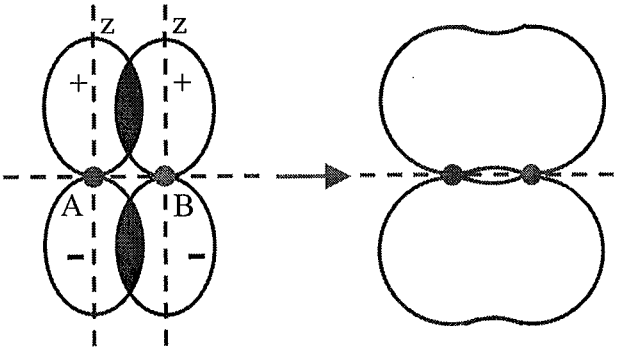


Figure 4 : Mode de formation d'une liaison Π

Ce modèle ondulatoire présente néanmoins deux faiblesses lorsqu'il est appliqué à des molécules polyatomiques :

❖ les problèmes mathématiques posés sont insolubles,

❖ il ne peut expliquer la géométrie de certaines molécules obtenue par l'expérience.

Le premier problème est résolu en appliquant la théorie de la liaison de valence : il s'agit d'une simplification consistant à considérer la molécule comme une succession de

liaisons indépendantes, chacune de ces liaisons étant issue du recouvrement de deux orbitales atomiques : il s'agit alors de traiter des orbitales moléculaires localisées.

Quant au second problème, il a aboutit à la création d'une nouvelle notion : l'hybridation.

4) L'hybridation des orbitales atomiques

La théorie des orbitales moléculaires ne reflète pas la réalité observée expérimentalement, en particulier au niveau des angles formés lors de la création de liaisons entre atomes ; c'est le cas de l'atome de carbone dans le méthane.

L'état de valence du carbone est $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$: étant données les propriétés des orbitales s et p, les trois orbitales 2p devraient donner trois liaisons C-H formant un trièdre trirectangle, et la quatrième liaison C-H issue de l'orbitale 2s devrait être plus faible et orientée indépendamment des trois autres. Or les quatre liaisons C-H de la molécule de CH_4 sont indiscernables et forment un tétraèdre régulier. Pour faire coïncider la théorie avec ce qui est observé, il faudrait que l'atome central contienne des orbitales présentant la même symétrie que celle de la molécule à créer, ce qui n'est le cas ni des orbitales s, ni des orbitales p. Les orbitales naturelles ne satisfaisant pas toutes les conditions, il faut donc en créer de nouvelles qui seront qualifiées d'hybrides.

D'un point de vue mathématique, toute combinaison linaire de fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger est également solution de cette équation ; par conséquent, l'hybridation d'orbitales consiste à chercher des combinaisons linéaires de leurs fonctions d'onde telles que les orbitales ainsi obtenues remplissent l'ensemble des conditions d'équivalence et d'orientation dans l'espace.

Ainsi, l'hybridation de l'orbitale 2s et des trois orbitales 2p du carbone donne quatre orbitales nouvelles dites ***sp*^{3}** dont les propriétés sont intermédiaires entre celles d'une orbitale s et celles d'une orbitale p; il s'agit alors d'hybridation tétragonale. Les axes de ces quatre orbitales sp^3 forment des angles de 109°28' et sont orientés vers les sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est représenté par l'atome de carbone (figure 5).

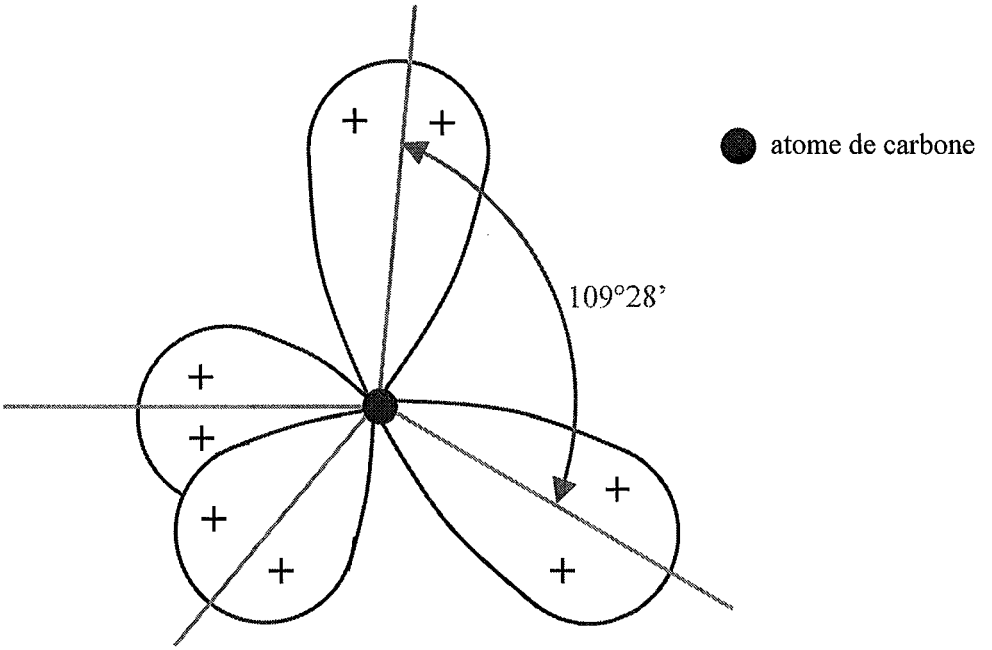


Figure 5 : Atome de carbone hybridé sp^3 [10]
(les zones négatives ne sont pas représentées pour plus de clarté)

A cette hybridation sp^3 du carbone (type diamant), s'ajoutent deux autres formes :

❖ ***l'hybridation sp^2***, caractéristique des structures graphitiques, résultant de l'hybridation de deux orbitales 2p et d'une orbitale 2s. Cette hybridation trigonale aboutit à la formation de liaison de type σ. Les trois orbitales sp^2 se trouvent dans un même plan, séparées par un angle de 120° ; la quatrième orbitale, correspondant à l'électron de type p non hybridé, est perpendiculaire au plan précédant et peut former une interaction de type Π avec un électron délocalisé provenant d'un autre atome hybridé sp^2 (figure 6).

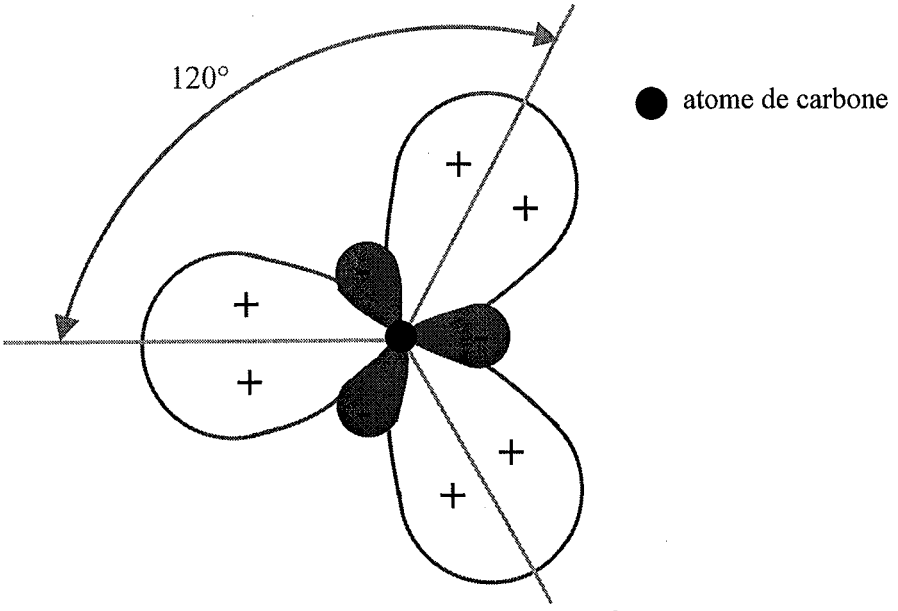


Figure 6 : Atome de carbone hybridé sp^2 [10]

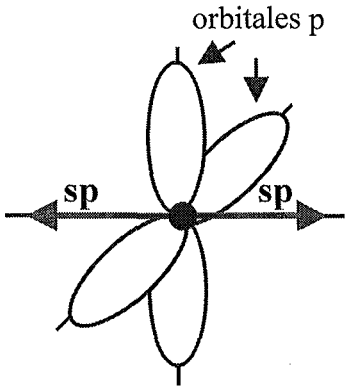


Figure 7 : Atome de carbone hybridé sp

❖ ***l'hybridation sp***, combinaison d'une orbitale 2s et d'une autre 2p ; cette hybridation digonale permet de créer deux nouvelles orbitales possédant une symétrie de révolution autour de deux axes colinéaires (ceux de l'orbitale p utilisée). Les deux autres orbitales p subsistent avec leur orientation normale (figure 7).

II) Le graphite

Le graphite, allotrope cristallin du carbone, représente sa forme stable à haute température et sous pression atmosphérique ; il en existe différents types : hexagonal, rhomboédrique ou encore cubique.

Sa structure cristalline est bien sûr directement liée à la nature de l'hybridation du carbone : chaque atome de carbone est lié à trois autres (liaison sp^2 trigonale) situés dans un même plan ; la répétition de ce motif de base aboutit à la formation de plans constitués d'anneaux hexagonaux.

Le graphite est donc le résultat d'un empilement de plans parallèles, la forme la plus commune étant le graphite hexagonal de type ABAB (figure 8).

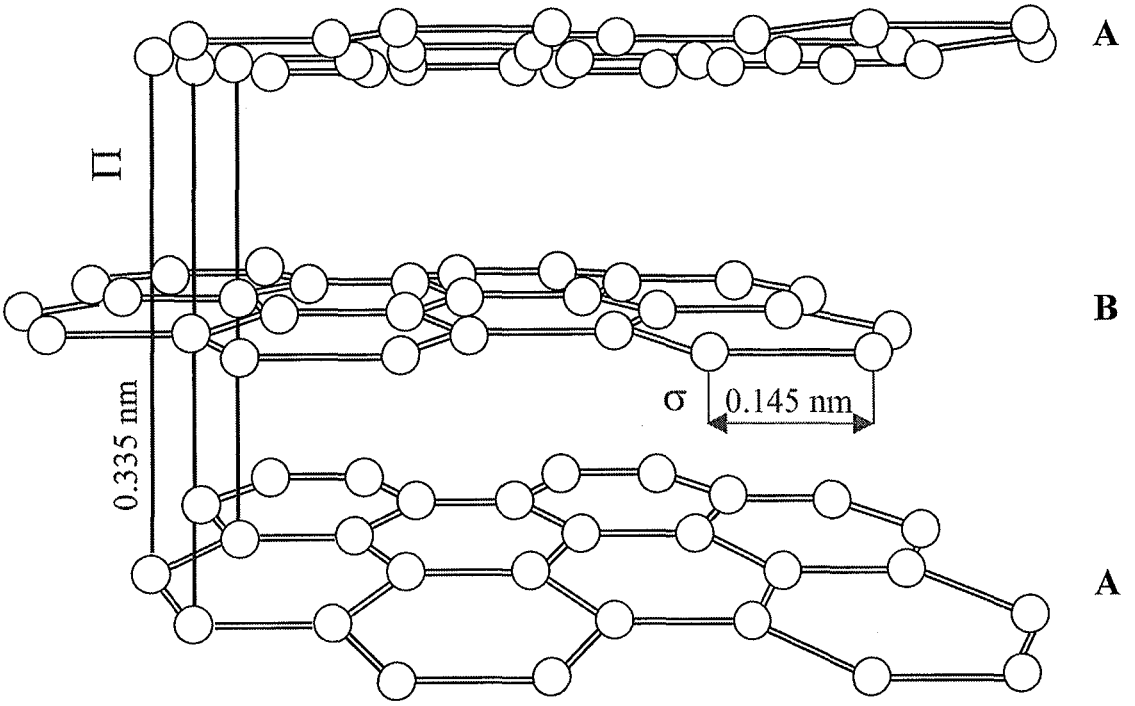


Figure 8 : Structure du graphite

La liaison covalente sp^2 intraplanaire est forte (524 kJ/mol ; 0.145 nm), et confère au graphite une grande résistance, une grande dureté ainsi qu'une bonne conductibilité électrique (grâce à la présence des électrons délocalisés) dans la direction du plan basal.

Le quatrième électron non utilisé gravite dans un plan perpendiculaire à ce plan de base ; il constitue alors avec un autre électron délocalisé une interaction plus faible (7 kJ/mol ; 0.335 nm) de type Van der Waals (encore appelée liaison Π). Cette faible interaction interplanaire fait du graphite un matériau fragile et mauvais conducteur dans la direction perpendiculaire au plan basal, d'où l'anisotropie évidente des propriétés du graphite.

III) Le carbone amorphe, le DLC

Ce type de carbone est caractérisé par une structure désordonnée, et se présente sous diverses formes pour lesquelles la distinction état amorphe, état cristallin n'est pas toujours évidente : il peut s'agir d'un mélange de structure sp^2 (graphite) et de structure discontinue sp, ou encore d'un mélange de structures sp^2, sp^3 ; dans tous les cas, il ne présente d'ordre qu'à très courte distance. Les propriétés de ces revêtements sont liées aux rapports sp^2/sp ou sp^2/sp^3.

En raison de leur relativement grande dureté (toutefois nettement moins élevée que celle du diamant), de leur bonne résistance à l'usure et de leur faible coefficient de frottement, les revêtements de carbone amorphe prennent souvent le nom de DLC (Diamond Like Carbon) ; ils sont divisés en deux catégories : les mélanges graphite-diamant de très petites tailles, et les structures mixtes de cristaux de diamant (liaisons tétragonales sp^3) et de graphite (liaisons trigonales sp^2) de plus grandes tailles.

Les différents types de revêtements DLC peuvent être représentés sur un diagramme de phase ternaire (figure 9) :

- les phases dont la teneur en hydrogène est trop élevée ne peuvent créer un réseau « interconnecté », et donnent des molécules liquides ou gazeuses,
- les films non hydrogénés se divisent en deux catégories :
  - ceux constitués de carbone amorphe pulvérisé, à dominante sp^2 (a-C),
  - ceux formés en majorité de carbone hybridé sp^3 (jusqu'à 85 %), et appelés carbone amorphe tétragonal ou ta-C
- les revêtements hydrogénés a-C:H, dont la teneur en sp^3 est peu importante, mais contenant environ 50 % d'hydrogène,
- les films ta-C:H qui sont en réalité des revêtements ta-C légèrement hydrogénés.

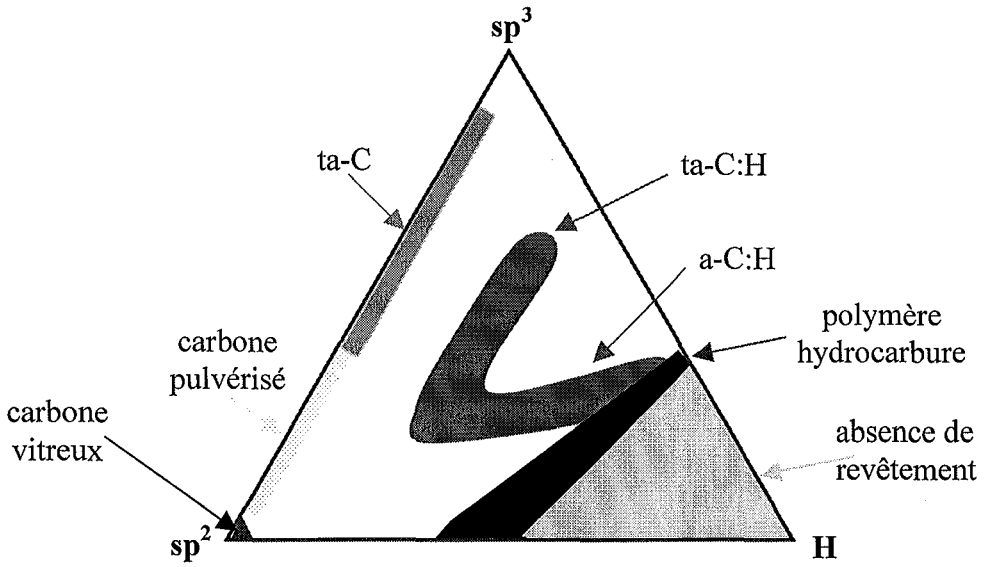


Figure 9 : Diagramme de phase ternaire des différentes formes de DLC [11]

IV) Le diamant

Le diamant, comme le graphite, est un allotrope cristallin du carbone, mais représente sa forme stable à haute pression (figure 10).

Actuellement, on distingue quatre types de diamants : naturels, obtenus par synthèse à haute pression, déposés en phase vapeur chimique et les diamond-like carbons (DLC) précédemment cités.

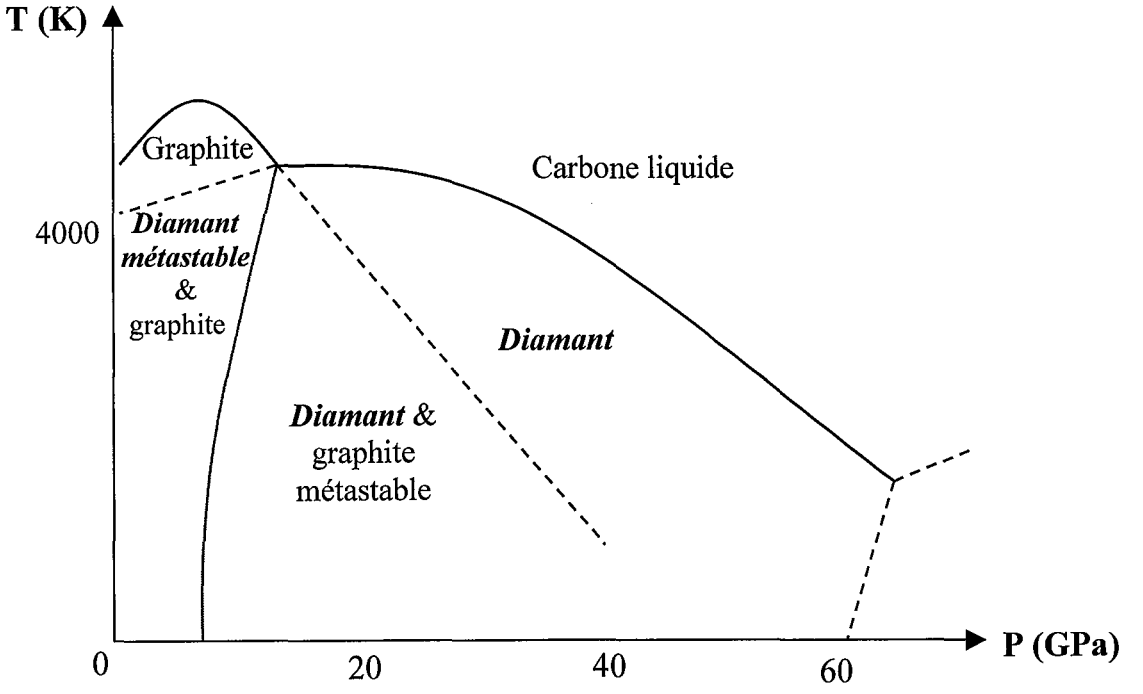


Figure 10 : Diagramme de phase de Bundy [12]

Dans le diamant, chaque tétraèdre correspondant à un atome de carbone hybridé sp^3 se combine avec quatre autres atomes du même type, formant ainsi un réseau cristallin en trois dimensions, fortement lié et parfaitement covalent ; les liaisons ainsi générées conduisent à des distances interatomiques de petite taille (0.154 nm) mais sont très énergétiques (711 kJ/mol) (figure 11).

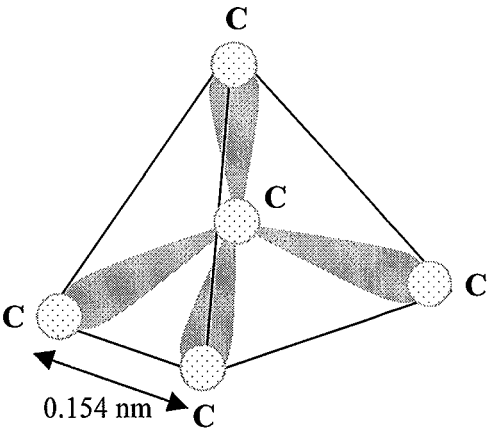


Figure 11 : Motif de base de la structure du diamant

La structure cristalline du diamant, de type cubique à faces centrées, est le résultat de l'empilement de plans présentant des ondulations dues à la forme tridimensionnelle de la cellule de base ; contrairement au graphite, l'empilement de ces plans est ici de type ABCABC. La résistance des liaisons inter et intraplanaires est à l'origine de la très grande dureté ainsi que de la haute résistivité du diamant (figure 12).

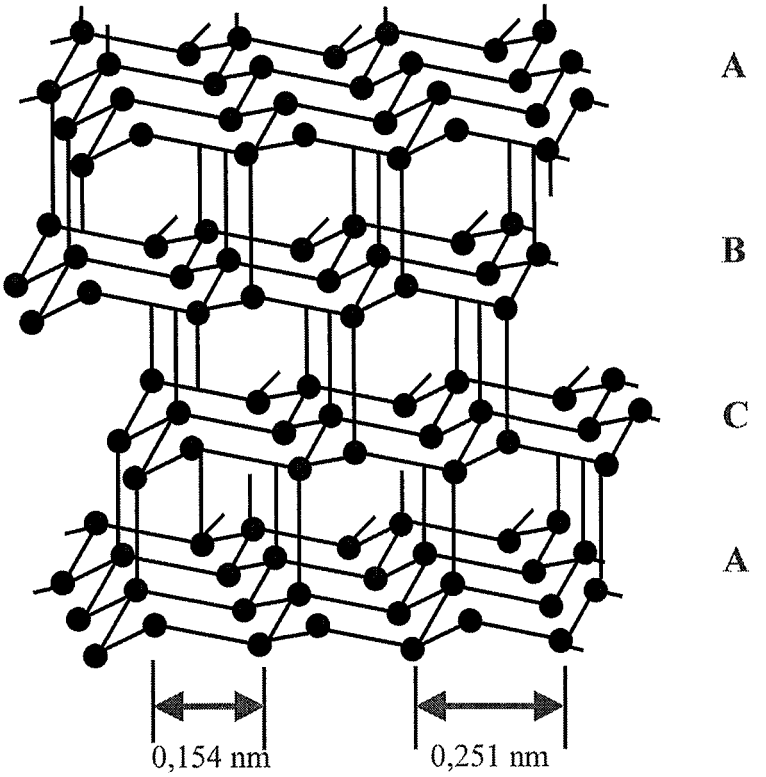


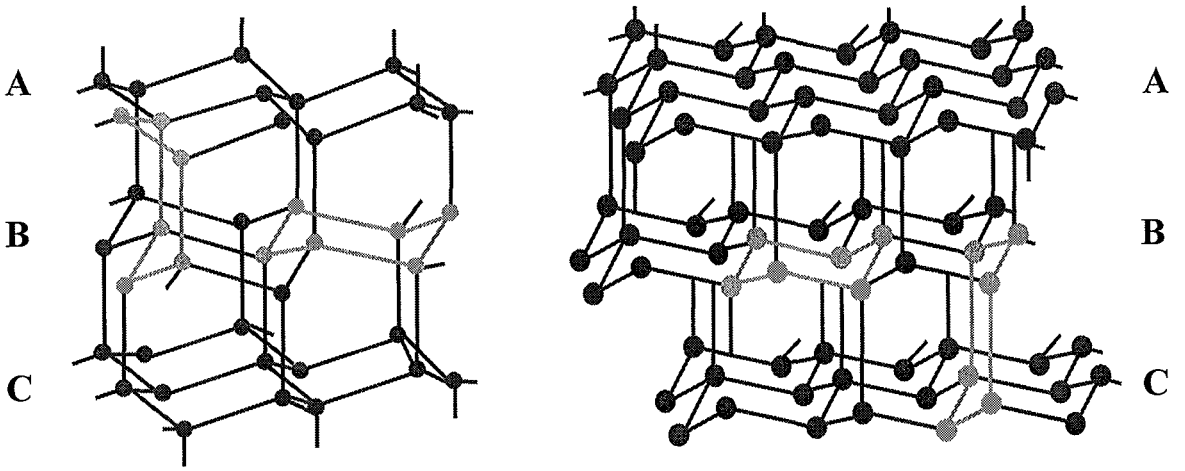
Figure 12 : Structure du diamant

Les diamants peuvent être classés en fonction de la nature et de la quantité d'impuretés contenues dans leurs structures ; on distingue deux principaux types d'impuretés :

- ❖ *les impuretés du réseau ou de substitution*, type I : il s'agit d'atomes étrangers incorporés au réseau cristallin, remplaçant les atomes de carbone (essentiellement l'azote),
- ❖ *les inclusions*, type II : ce sont des particules indépendantes, ne faisant pas parties du réseau cristallin (aluminium, magnésium, calcium).

Les différents groupes de diamants sont donc les suivants :

- ❖ *Type Ia* : cette forme contient une grande quantité d'azote (2000 ppm en moyenne), et regroupe la plupart des diamants naturels,
- ❖ *Type Ib* : les quantités d'azote sont moindres ; la majorité des diamants synthétiques peut être classée dans cette catégorie,
- ❖ *Type IIa* : ces diamants, très rares dans la nature, ne contiennent pratiquement pas d'azote ; ils offrent d'excellentes propriétés optiques et thermiques,
- ❖ *Type IIb* : il s'agit de diamants naturels, rares et d'une très grande pureté ; leurs propriétés semi-conductrices sont excellentes,
- ❖ *Type III* : ce sont des diamants de structure hexagonale (figure 13), aussi appelés *lonsdaélites* ; ils peuvent être obtenus par synthèse mais ont également été observés dans plusieurs météorites.



(a) (b)

Figure 13 : Différences de structure entre :
(a) la lonsdaélite ; (b) le diamant cubique-face-centrée

Enfin, il existe des diamants naturels polycristallins, extrêmement rares, appelés *ballas* et *carbonados*.

V) Propriétés du diamant

Le diamant offre une combinaison unique de propriétés : une grande dureté, une excellent conductivité thermique, une inertie chimique et thermique, une bonne résistance à l'abrasion, une transparence dans une large gamme de longueurs d'onde, une haute résistivité électrique et même des propriétés semi-conductrices s'il est dopé.

Les principales grandeurs physiques du diamant sont résumées dans le tableau suivant (tableau 2) :

Densité, g.cm^{-3}	3.52
Module d'Young, GPa	910 – 1250
Coefficient de Poisson	0.1 – 0.29
Résistance à la compression, GPa	8.68 – 16.53
Dureté Vickers, GPa	60 – 100
Conductivité thermique à 25°C, W.m^{-1}C^{-1}	600 – 1000 (type Ia) 2000 – 2100 (type II)
Coefficient d'expansion thermique de 25 à 200°C, 10^{-6}.C^{-1}	0.8 – 4.8
Chaleur spécifique à 25°C, kJ.kg^{-1}K^{-1}	0.502 – 0.519

Tableau 2 : Propriétés physiques du diamant [10]

Les propriétés tribologiques du diamant seront traitées dans le chapitre III.

VI) Applications du diamant

Les domaines d'applications du diamant sont variés en raison de ses nombreuses propriétés exceptionnelles qui font de lui un élément idéal pour bon nombre d'utilisations.

Le diamant naturel un fois taillé, outre son exploitation en joaillerie, est essentiellement destiné à l'usinage et au polissage de matériaux durs (céramiques, alumine). Les revêtements diamant, même si leurs propriétés diffèrent légèrement de celles du diamant naturel, sont également particulièrement bien adaptés à de nombreuses applications.

En général, les revêtements diamant sont utilisés en tant que couche protectrice par exemple dans les industries chimiques (vannes soumises à de très hautes températures) ou énergétiques (forage pétrolier), mais leur application principale est le domaine des outils de coupe : ils offrent en effet une excellente efficacité de coupe, permettent l'évacuation des copeaux de la surface usinée, augmentent la durée de vie des outils (protection de la surface de coupe) et peuvent être utilisés pour l'usinage de matériaux variés en raison de leur inertie chimique. Les couteaux revêtus de diamant se trouvent dans des domaine aussi divers que la métallurgie, la chirurgie et même la préparation de spécimens biologiques [13]. Pour les applications futures, s'il était possible de déposer des films diamants sur de grandes surfaces, relativement épais et offrant une bonne adhérence, il serait alors réellement intéressant de revêtir les parties métalliques des outils de labour afin de les protéger de la corrosion importante par le sol. Quelques types d'utilisation sont résumés dans les paragraphes suivants :

1) dans le domaine optique

Le diamant, transparent et possédant d'excellentes capacités réflectives dans une large gamme de longueurs d'onde, est fréquemment utilisé en optique : miroirs légers chirurgicaux, fenêtres pour des lasers de grande puissance, fibres optiques.

2) dans le domaine électronique

Le diamant pur est un excellent isolant électrique ; sa résistance électrique décroît rapidement avec la présence d'impuretés graphitiques. Il présente les propriétés d'un semi-conducteur s'il est dopé (bore, phosphore) ; il peut alors être utilisé comme élément de radiateur pour microcomposants (diamant libre rapporté sur un support) en raison de sa très haute résistance électrique et de son excellente conductivité thermique, ou encore en tant que composants de transistors grâce à sa capacité à supporter des températures élevées et des fréquences et puissances importantes.

Il est également possible d'utiliser le diamant pour la fabrication de puces pour satellites ; ceci entraîne une baisse du nombre et de la taille des systèmes de refroidissement embarqués, par conséquent une diminution de poids et finalement une réduction de coût de bons nombres d'équipements pour l'aérospatial.

3) dans le domaine médical

Initialement destiné au revêtement des valves cardiaques ou autres implants orthopédiques, le diamant a dû être abandonné au profit de films de carbone hydrogénés offrant un niveau important de lubrification et une meilleure résistance à la corrosion par les différents fluides corporels. Néanmoins, il reste le candidat idéal pour le recouvrement des lames de bistouris : les coupes obtenues avec de tels instruments sont précises et nettes, les tissus ne sont ni déchiquetés ni souillés. Ceci présente un triple avantage :

- ❖ les lames recouvertes peuvent être utilisées pour des opérations nécessitant une très grande précision (chirurgie cardiaque ou oculaire) [14],
- ❖ en se servant de la transparence du diamant, il est possible d'illuminer la zone à opérer : le porte-lame, raccordé à des fibres optiques, sert donc de conducteur de lumière,
- ❖ la guérison est plus rapide puisque le geste chirurgical est moins traumatisant pour les tissus.

Des essais sont actuellement en cours pour tenter de remplacer les guides en acier inoxydable destinés à l'introduction de cathéters dans le corps, par des guides d'acier recouverts de DLC [15] ; les résultats obtenus semblent indiquer que ces instruments renforcés présentent des propriétés similaires, voire dans certains cas supérieures, à celles des matériaux classiquement utilisés.

L'utilisation de ces revêtements dans le domaine médical n'est pas limitée au seul milieu hospitalier : en pharmacie, certaines machines à estamper les pilules disposent de matrices revêtues de diamant, ce qui augmente jusqu'à quatre fois la durée de vie des outils.

VII) Autres formes de carbone

Les carbones dits *paradiamants* sont constitués de structures hybrides sp^2 et sp^3 ; de même que pour le carbone amorphe, c'est le rapport sp^2/sp^3 qui détermine les propriétés du matériau : plus la teneur en carbone hybridé sp^3 augmente, plus ses propriétés tendent à se rapprocher de celles du diamant.

Les *carbynes* α *et* β se développent à partir d'une nucléation de type hexagonale et se présentent sous forme de chaînes linéaires réticulées ; six formes différentes ont été

observées, mais aucune ne semble être stable quelle que soit la pression et la température. Le carbyne α, chimiquement inerte, est plus dense que le carbyne β.

Le produit issu du mélange de carbynes α et β se nomme *chaoite* ; il s'agit d'une forme de couleur blanc-argenté, plus dense que le graphite. Ce matériau pourrait avoir pour origine le graphite haute pression et haute température que l'on retrouve dans les météorites.

Les *fullerènes*, troisième phase cristalline du carbone, sont des molécules de formule chimique C2n, avec $20< n < 50$, dont la caractéristique la plus remarquable est leur structure en cage fermée. Les « petits fullerènes », constitués de peu d'atomes de carbone, présentent des propriétés similaires à celles du diamant, alors que les « grands fullerènes » sont plus proches du graphite.

Découverte en 1985 par Smalley et Kroto, cette nouvelle forme allotropique du carbone a été baptisée fullerène en hommage à l'architecte Buckminster Fuller, inventeur de la géométrie géodésique (dôme géodésique = structure à base polygonale englobant de grands volumes hémisphériques) dont les règles sont respectées dans la structure de ces molécules.

Les fullerènes, comme n'importe quel autre polyèdre élémentaire, vérifient la règle des 12 pentagones ou théorème d'Euler :
si s est le nombre de sommets du polyèdre (ici les atomes de carbone), a le nombre de ses arêtes (les liaisons carbone-carbone), et f le nombre de ses faces, alors $s - a + f = 2$.
Si p est le nombre de pentagones, $f - p$ étant par conséquent le nombre de faces hexagonales, le double du nombre d'arêtes est égal à $5p + 6(f - p)$, car chaque arête est commune à deux faces ; ceci représente également le triple du nombre de sommets. Donc :

$$\left.\begin{array}{l} s - a + f = 2 \\ 5p + 6(f - p) = 2a = 3s \end{array}\right\} \Rightarrow \quad p = 12$$

Ces structures contiennent donc toujours 12 pentagones.

Si lors de leur première observation en 1985 la quantité de fullerènes produite n'était que de quelques microgrammes, depuis 1990 les méthodes de synthèse, comme par exemple le procédé arc, permettent la formation d'ensembles de plusieurs grammes : un arc est obtenu par application d'une tension entre deux tiges de carbone ; s'il est maintenu dans de l'hélium ou de l'argon, des nuages noirs de suie de carbone se forment. Il s'avère qu'à des température et pression de gaz adéquates, jusqu'à 10% de cette suie sont constitués de carbone 60 ; il s'y

trouve également 1% de carbone 70 et des quantités plus faibles de fullerènes de plus grande taille.

L'énergie solaire, en sublimant du graphite, ou un mélange graphite-catalyseurs, est également une source de production des fullerènes.

Le plus connu des fullerènes est le C_{60} (buckminsterfullerene ou buckyball), facilement reconnaissable grâce à sa structure en ballon de football ; cette minuscule cage moléculaire (1 nm de diamètre) a la forme d'un icosaèdre tronqué constitué de 12 pentagones n'ayant jamais un côté commun entre eux, et de 20 hexagones. Ses 60 atomes de carbone forment 90 liaisons dont 60 simples et 30 doubles (figure 14).

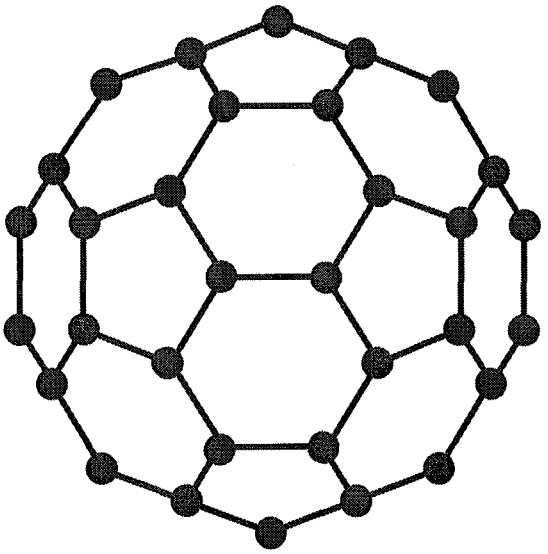


Figure 14 : Structure du carbone 60

La structure du C_{60} est la plus symétrique et la plus stable ; c'est pour cette raison qu'il est synthétisé avec le meilleur rendement, même si d'autres molécules comme le C_{70} (forme de ballon de rugby) sont également produites en quantité.

D'autres structures carbonées composées de pentagones et d'hexagones ont aussi été mises en évidence à la suite de la découverte des fullerènes, comme le carbone oignon constitué de cages de carbone imbriquées les unes dans les autres à l'image des poupées gigognes russes.

Les *nanotubes* de carbone sont issus de la recherche sur les fullerènes ; ils ont été découverts en 1991 par Iijima alors qu'il étudiait les matériaux déposés sur la cathode lors de la synthèse de fullerènes par arc-évaporation : il s'est avéré que la partie centrale de ces

matériaux contenait de nombreuses structures proches de celle du graphite, dont certaines (les nanoparticules et nanotubes) n'avaient jamais été observées auparavant. Quelques temps plus tard, Ebbesen et Ajayan, chercheurs dans le même laboratoire que Iijima, ont réussi à produire des nanotubes en grande quantité en modifiant les conditions expérimentales du procédé arc-évaporation.

Un autre évolution marquante dans la recherche concernant ces structures a été en 1993 la synthèse de nanotubes en couche unique ; jusqu'à présent, seuls des tubes multicouches avaient pu être réalisés, mais l'ajout de métaux, comme le cobalt, aux électrodes de graphite a rendu possible la formation de tubes extrêmement fins et monocouches. Smalley en 1996 a également obtenu des nanotubes monocouches en utilisant un procédé laser pour vaporiser une cible de graphite chauffée.

D'autres procédés utilisant des catalyseurs métalliques chauds et faisant intervenir l'acétylène, l'éthylène ou le méthane en tant que source de carbone aboutissent à la synthèse de nanotubes en grande quantité ; ils présentent cependant un inconvénient majeur : la qualité des structures ainsi déposées est inférieure à celle de tubes obtenus par ailleurs.

Les nanotubes, éléments 50 000 fois plus fins qu'un cheveu, sont constitués d'un cylindre, formé par un plan de structure graphitique hexagonale enroulé sur lui-même (graphène), fermé en ses deux extrémités par deux demi-fullerènes contenant chacun 6 pentagones (figure 15).

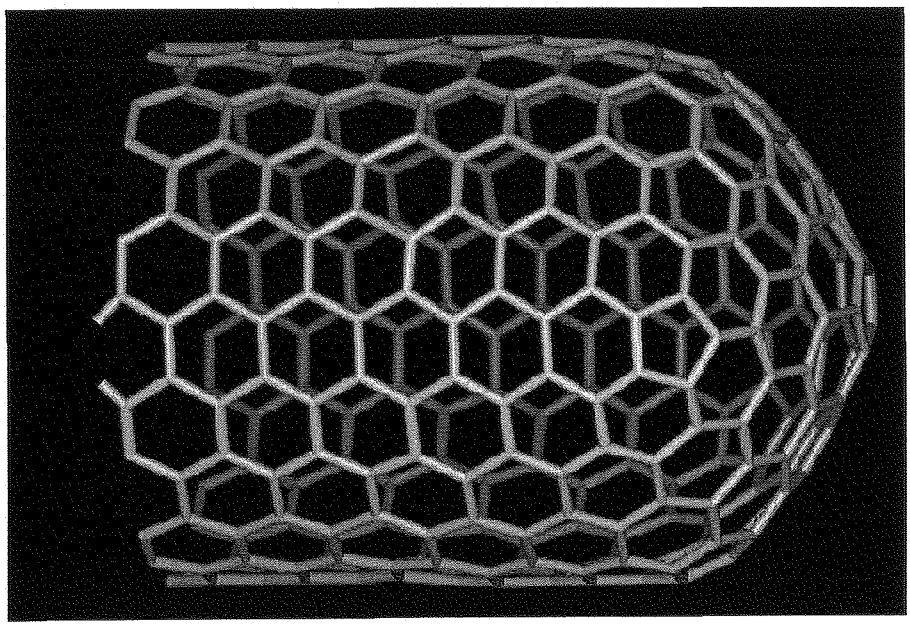


Figure 15 : Nanotube de carbone

Il existe trois types de nanotubes, armchair, zigzag et chiral, dépendant de la façon dont le feuillet graphitique s'enroule sur lui-même ; considérons une cellule de base d'un plan de graphène, c'est à dire le plus petit ensemble d'atomes permettant de définir la structure d'un nanotube. Le vecteur chiral est défini dans le réseau hexagonal par :

$C_h = n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2$, avec $\bar{a}_1$ et $\bar{a}_2$ vecteurs unitaires, et n et m deux entiers ; l'angle chiral θ est défini par le vecteur chiral et le vecteur unité $\bar{a}_1$ (figure 16).

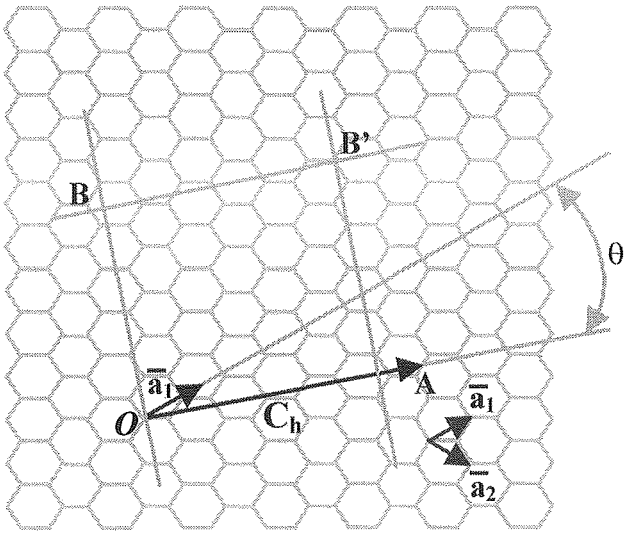


Figure 16 : Cellule unité d'un nanotube, vecteur chiral

OAB'B constitue la cellule de base du nanotube ; pour former ce dernier, il suffit d'imaginer que le graphène s'enroule sur lui-même de telle sorte que O se retrouve en A et B en B'.

Les nanotubes zigzag correspondent au doublet (n, 0) ou (0, m) et ont un angle chiral de 0°, alors que les nanotubes armchair définis par le couple (n, n) ont un angle chiral de 30°. Quant au doublet (n, m) quelconque, il permet la formation de nanotubes chiral dont l'angle chiral varie entre 0 et 30° (figure 17).

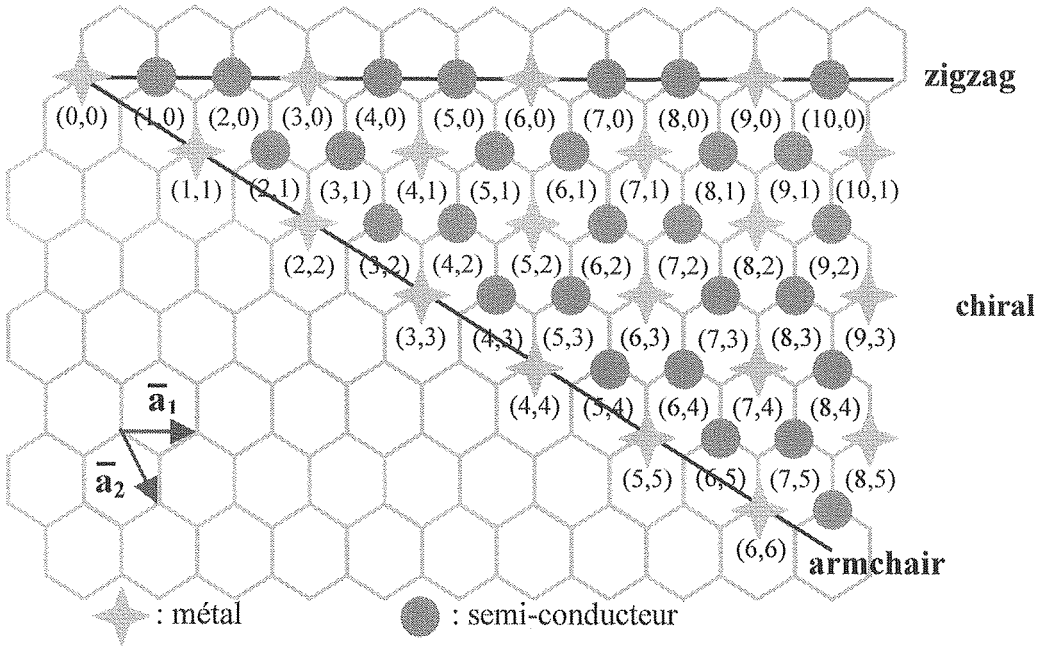


Figure 17 : Les différents types de nanotubes

Les propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques des nanotubes dépendent de leur diamètre, de leur longueur et de leur angle chiral : ils sont inertes chimiquement, excellents conducteurs de la chaleur, exceptionnellement résistants, et, en fonction de leur arrangement atomique, se comportent comme des métaux ou des semi-conducteurs (figure 17).

Les nanotubes sont utilisés pour des applications relativement variées :

- ❖ des écrans plats d'affichage dans lesquels les électrons proviennent des pointes de nanotubes au lieu des tubes cathodiques classiques,
- ❖ un « stylo atomique », utilisant la capacité qu'à le nanotube de pouvoir se séparer de son extrémité de fullerène : le tube peut ainsi être rempli d'atomes qui jouent alors le rôle d'encre ; deux lasers contrôlent le débit de cette encre atomique, ce qui permet de placer un électron à un endroit précis. Ce système pourrait être utilisé pour la réalisation, atome par atome, de micromachines.
- ❖ des « nez artificiels », destinés à la détection de substances chimiques dangereuses, sont réalisés en utilisant la variation des propriétés électriques des nanotubes en fonction de la présence de certaines molécules,
- ❖ en chimie, ils sont utilisés en tant que plus petits tubes à essai jamais créés : il suffit, une fois que l'embout de fullerène a été retiré, d'introduire les réactifs à l'intérieur du nanotube et de les manipuler pour pouvoir engendrer une réaction chimique,

- ❖ en biologie, ils pourraient jouer le rôle de muscles artificiels puisqu'ils sont capables de s'étendre et se contracter (variation de longueur de l'ordre de 1%) lorsqu'un courant électrique est appliqué puis stoppé.

VIII) Conclusion

Le carbone se présente sous diverses formes, chacune caractérisée par des propriétés différentes ; le graphite offre bien sûr de nombreux avantages, mais c'est surtout le diamant qui présente un intérêt particulier en raison de ses capacités mécaniques, chimiques et thermiques pour l'instant inégalées. Il était donc naturel qu'il fasse l'objet de nombreuses études, que ce soit pour en comprendre les propriétés tribologiques, ou mettre au point des procédés permettant de le synthétiser.

Chapitre II

Méthodes de déposition du diamant

Méthodes de déposition du diamant

I) Synthèse du diamant par processus à l'équilibre thermodynamique [16]

Le diamant naturel est formé dans les conditions d'équilibre thermodynamique, essentiellement dans d'anciennes zones volcaniques ; cependant, certains procédés de fabrication industriels du diamant entrent dans cette catégorie.

La société General Electric (Etats-Unis) a été la première, en 1955, à synthétiser du diamant stable en travaillant à haute pression (4.5-6 GPa) et haute température (1623-1873°K) ; il s'agissait d'une méthode d'obtention directe, donnant un diamant thermodynamiquement stable, mais qui présentait néanmoins une difficulté majeure : il fallait que le dispositif expérimental soit capable de résister à de telles conditions de pression et température. Il existe également un procédé haute pression–haute température faisant intervenir des solvants métalliques.

En 1961, un procédé de fabrication permettant le passage direct du graphite au diamant en utilisant des ondes de choc a été mis au point par Decarli et Jamison : ces ondes de choc, induites par une explosion, comprimaient puis chauffaient le graphite, donnant ainsi de la poudre de diamant destinée au polissage.

Actuellement, ces techniques sont bien maîtrisées, et sont utilisées pour la production de diamants en grandes quantités.

II) Synthèse du diamant par processus hors équilibre thermodynamique

Ces procédés de synthèse sous faible pression ont fait leur apparition au début des années 1980, d'abord dans des laboratoires russes [17] puis japonais [18] ; ils ont depuis été constamment améliorés et de mieux en mieux contrôlés. Ils sont scindés en deux groupes : ceux qui utilisent un gaz hydrocarbure comme source de carbone, et les autres faisant intervenir du carbone sous forme solide ; néanmoins, ils présentent tous le même point commun, à savoir l'utilisation d'espèces intermédiaires très énergétiques (de 50 à 500 eV) afin d'assurer la création de liaisons types sp^3.

Il n'existe globalement que trois procédés de déposition, et ce quelle que soit la source de carbone utilisée : synthèse par faisceaux d'ions, par plasmas réactifs et par abrasion laser.

1) Méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) [9,16]

Ces techniques sont bien sûr caractérisées par un mode opératoire réalisé à basse pression, et consistent à utiliser des méthodes thermiques ou sous plasma pour activer les espèces gazeuses.

L'un des impératifs de ces procédés de déposition est l'utilisation d'un gaz précurseur contenant du carbone ; en général il s'agit du méthane, de l'acétylène, de l'acétone, de l'éthanol (ou du méthanol) et du tétrachlorure de carbone.

Il est également important d'introduire en même temps que le gaz précurseur de l'hydrogène ou un mélange hydrogène/oxygène ; en effet, les méthodes CVD induisent un dépôt conjoint de diamant et graphite, la quantité de graphite déposée étant bien supérieure à celle du diamant : il faut donc éliminer ce graphite au fur et à mesure de sa formation. Or, il a été montré [19] qu'une sursaturation en hydrogène atomique conduisait à une attaque du graphite bien plus rapidement que celle du diamant : la perte en masse du graphite est environ vingt fois supérieure à celle du diamant, dans des conditions expérimentales identiques [20]. L'hydrogène (ou le mélange hydrogène/oxygène) joue donc le rôle d'agent d'attaque, dans la phase gazeuse simultanément activée, détruisant ainsi les espèces co-déposées indésirables.

Le processus simplifié de déposition par CVD est résumée par les équations suivantes :

❖ *réaction de décomposition pyrolitique de l'hydrocar*bure :

$$C_xR_{y\ gaz} \Leftrightarrow (x - x')\ C_{graphite} + x'\ C_{diamant} + yR \quad \text{avec } x' << x$$

Cette décomposition se déclenche lors de l'activation de la phase gazeuse ; la déposition de carbone solide sous forme de graphite est, thermodynamiquement, favorisée car l'énergie nécessaire pour la formation du diamant est supérieure à celle du graphite de 0.7 cal/mol.

❖ *attaque du graphite par l'hydrogène atomique* :

$$y\ H^\circ + z\ C_{graphite} \Leftrightarrow C_zH_{y\ gaz}$$

Le choix judicieux d'un agent d'attaque E* [21], dont l'action, rapide sur le graphite, mais au contraire très lente sur le diamant, permet donc l'élimination de la phase graphitique en cours de déposition :

$$n\ C_{graphite} + m\ E^* \Leftrightarrow C_nE_{m\ gaz} \qquad \textit{réaction } \textbf{\textit{rapide}}$$

mais,

$$n\ C_{diamant} + m\ E^* \Leftrightarrow C_nE_{m\ gaz} \qquad \textit{réaction } \textbf{\textit{lente}}$$

De façon générale, on note les points suivants lors de l'utilisation des procédés CVD :

- ❖ il est recommandé d'activer le précurseur afin d'obtenir des vitesses de croissance rapides,
- ❖ la présence d'hydrogène atomique en très forte concentration est nécessaire à la destruction du graphite déposé ainsi qu'à une croissance efficace du diamant,
- ❖ le développement du revêtement diamant peut être favorisé par la présence d'oxygène,
- ❖ la nucléation du diamant dépend de l'état de surface du substrat.

Grâce à la constitution d'un diagramme de phases concernant le développement du diamant [22], il est possible de déterminer selon les teneurs en carbone, oxygène et hydrogène les conditions propices à la déposition du carbone en phase diamant (figure 1).

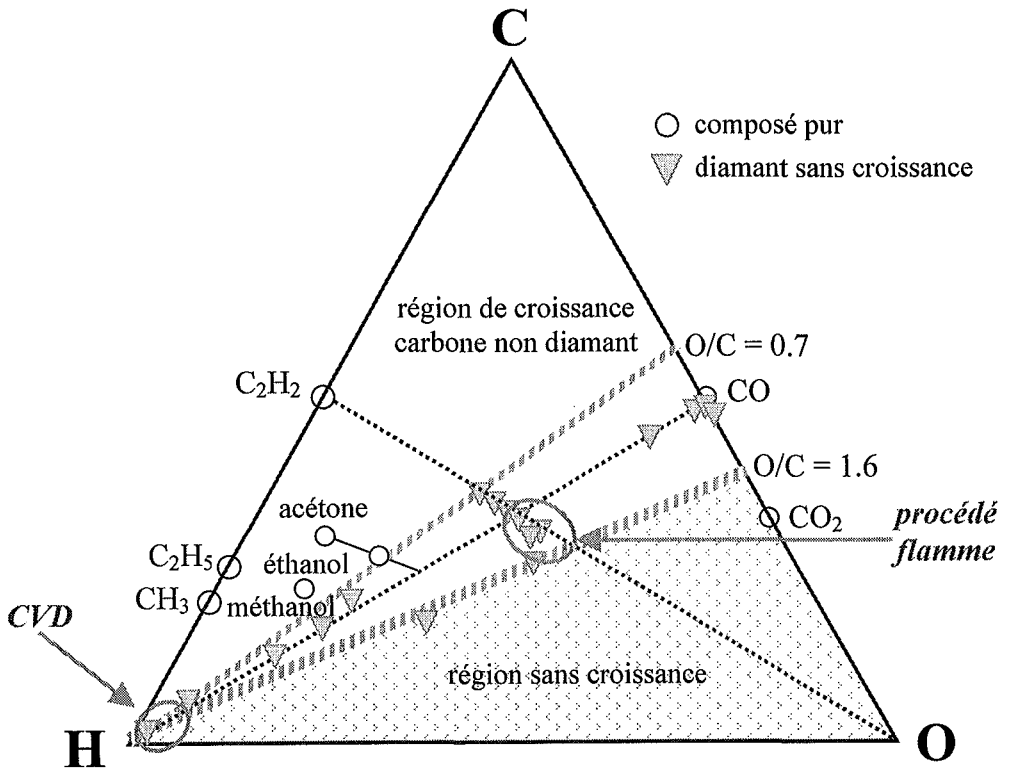


Figure 1 : Diagramme de Bachmann

Il existe un grand nombre de procédés CVD qui peuvent se classer en trois grandes catégories :

- ❖ CVD à *activation thermique* :

  filament chaud, chauffage par laser, flamme de gaz à haute température et à induction chimique,

❖ CVD *activée par énergie électromagnétique* :

décharge de micro-onde, déclenchée par radio fréquence (RF), décharge incandescente (courant continu ou alternatif), jet de plasma déclenché par RF, micro-onde et en courant continu, système à confinement magnétique

❖ CVD *hybride*, utilisant les avantages des deux catégories précédentes :

filament chaud + micro-onde, filament chaud + décharge en courant continu, assistée par électrons, assistée par laser, excitée par laser, combustion assistée par laser.

La méthode CVD plasma activée par micro-ondes a été particulièrement développée par A. Gicquel au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions [23].

La méthode CVD plasma à courant continu, utilisée au Laboratoire, est plus particulièrement étudiée dans le paragraphe suivant.

2) Méthode CVD plasma à courant continu

a) Dispositif expérimental

La déposition se déroule dans une enceinte, sous atmosphère contrôlée, évacuée par une pompe à palettes ; les débits des gaz sont régulés par des débitmètres numériques et l'ensemble est piloté par ordinateur (figure 2).

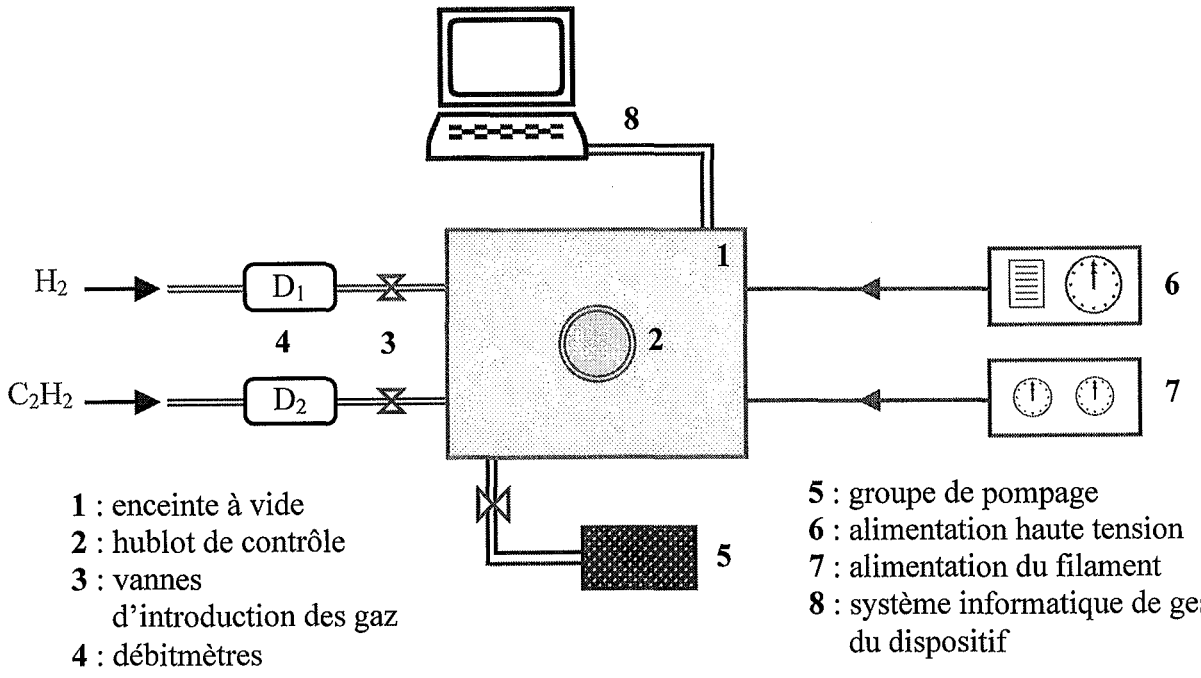
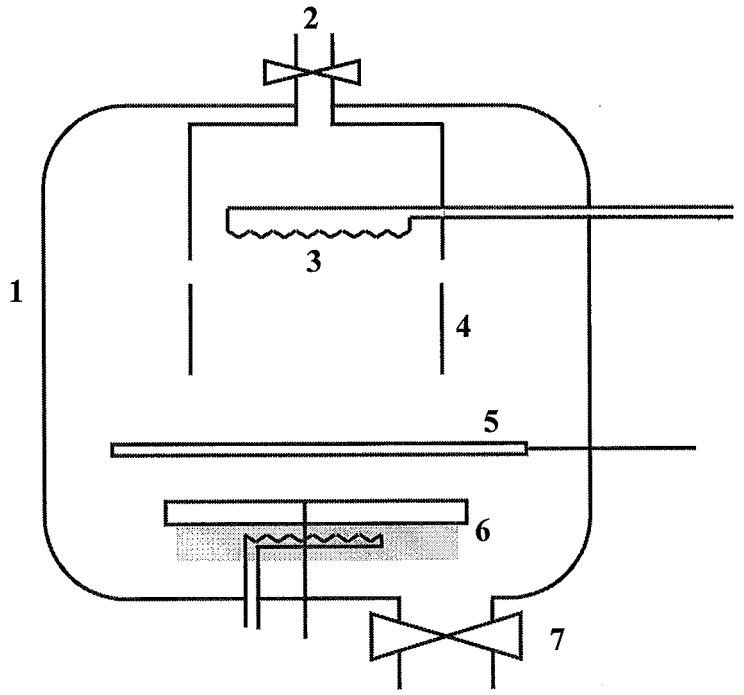


Figure 2 : Schéma du dispositif expérimental

b) Principe de déposition

L'état de surface du substrat jouant un rôle fondamental dans le bon déroulement de la déposition de revêtements, il est donc nécessaire de le préparer avec grand soin : le substrat subit d'abord un polissage mécanique (papier de verre, 4000 grains.cm^{-2}) avant d'être nettoyé à l'alcool. Il est ensuite placé dans l'enceinte à vide où un bombardement ionique à l'argon élimine la couche d'oxyde ; les impuretés sont donc évacuées, et la surface prend un caractère amorphe.

Lorsque cette étape de nettoyage est achevée, la déposition proprement dite peut commencer : la chambre est tout d'abord évacuée jusqu'à 10^{-2} Pa, puis le filament de tungstène est chauffé (effet Joule) jusqu'à 1200°C ; les électrons ainsi émis sont extraits au niveau de la grille (figure 3).



1 : enceinte
2 : arrivée des gaz
3 : filament de tungstène
4 : grille d'extraction
5 : cathode
6 : substrat avec système de chauffage
7 : évacuation des gaz

Figure 3 : Dispositif de déposition

L'acétylène et l'hydrogène, dont les débits sont contrôlés et régulés, traversent l'enceinte sous une pression de 30 Pa ; le choix de l'acétylène en tant que gaz précurseur présente un double intérêt : il contient le carbone nécessaire à la formation du diamant, mais également l'hydrogène indispensable pour l'attaque des phases graphitiques.

La cathode est alors portée à – 3.5 kV, ce qui entraîne la formation d'un plasma dans le mélange gazeux ; les ions générés dans ce plasma sont accélérés et viennent frapper violemment la cathode. Le substrat, situé en face de la cathode, se retrouve baigné dans un

plasma nettement plus condensé que celui de l'enceinte : il s'entoure d'un halo blanchâtre, d'une épaisseur de quelques millimètres. Le champ électrique qui y règne accélère les électrons, et l'énergie dégagée lors de leurs collisions dissocie les gaz.

L'ensemble des mécanismes est résumé dans la figure suivante (figure 4) :

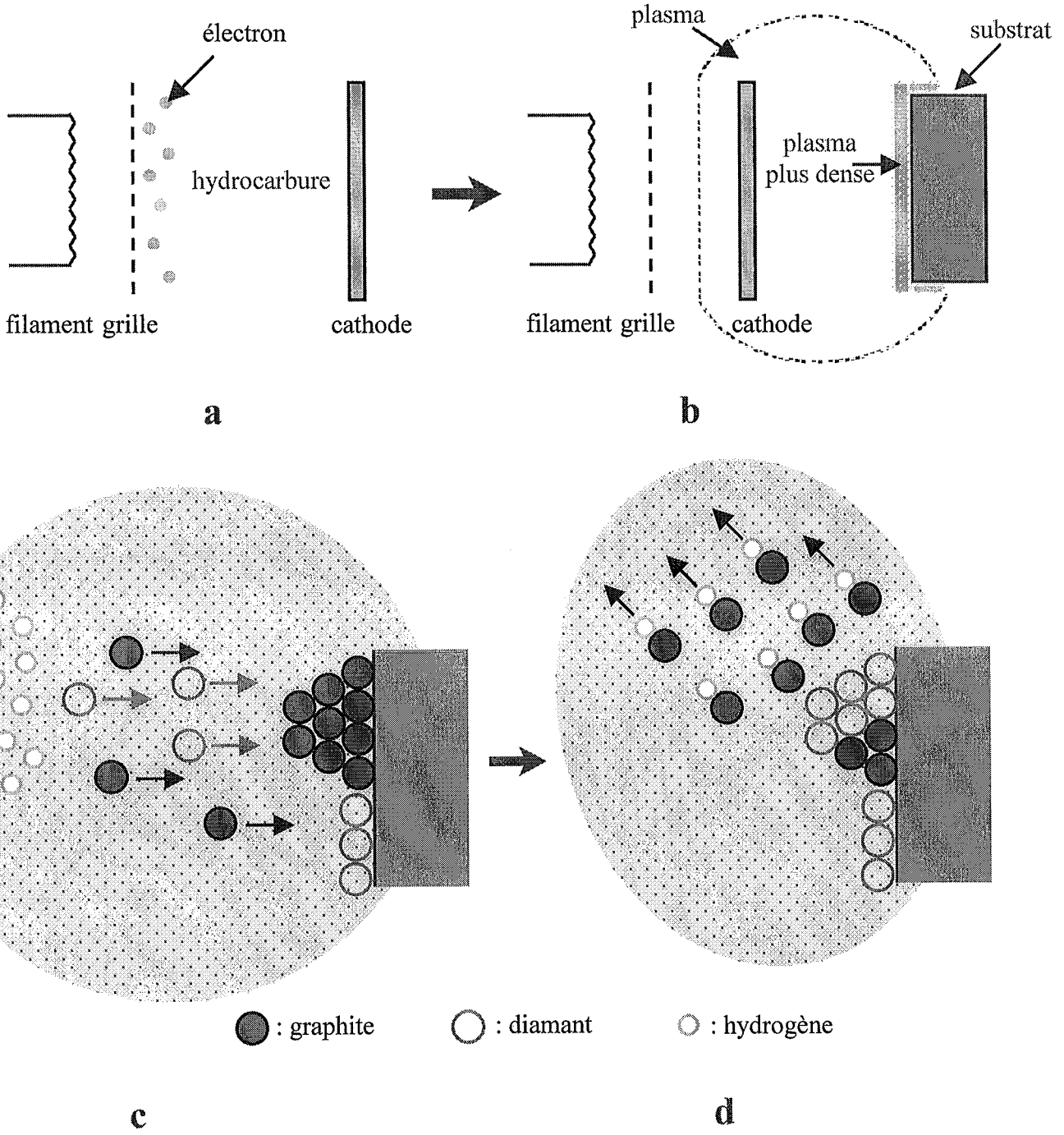


Figure 4 : Mécanismes de déposition du graphite et du diamant

a : extraction des électrons par la grille ; b : formation du plasma ;

c : agrandissement de la surface du substrat de la zone b ;

d : attaque du graphite par l'hydrogène, enrichissement en diamant

Ce procédé permet d'obtenir des revêtements de carbone durs sur une large gamme de substrats : grande taille, géométrie complexe (même tridimensionnelle), et également pour des compositions chimiques variables (aciers XC48, 304L).

Il se forme des films de diamant si le substrat est fixé à l'anode, ou au contraire des films de graphite s'il est au voisinage de la cathode ; en réalité, il s'agit souvent de co-nucléation de carbone amorphe et de diamant.

De nombreux paramètres jouent un rôle significatif sur la nature des revêtements, en particulier le substrat :

- *son état de surface* influe sur la vitesse de croissance et la densité de nucléation ; il a par exemple été montré qu'une surface polie offrait une densité de nucléation plus importante qu'en l'absence de ce traitement [24],
- *sa température* a une influence sur la taille et l'orientation des cristaux de diamants ainsi que sur la vitesse de croissance et l'adhérence revêtement-substrat ; la gamme de température permettant l'obtention de diamants est relativement large, de 300 à 1150°C [25],
- *sa nature* peut modifier la densité de nucléation et la vitesse de croissance des cristaux [26].

La composition du plasma, en particulier *la valeur du rapport* C_2H_2/H_2, a une grande importance sur la forme des structures obtenues [16] :

- *concentration d'acétylène inférieure à 1 %* : la vitesse de croissance est faible ; les cristaux, s'ils sont bien structurés, sont peu nombreux et de petite taille,
- *augmentation de la concentration en acétylène* : la croissance s'accélère (C_2H_2/H_2 = 1 – 5 %) ; si la concentration augmente trop, des films à l'état pâteux, contenant beaucoup de graphite, se forment (C_2H_2/H_2 = 5 – 10 %).

3) Méthode flamme

Les procédés d'obtention du diamant par CVD présentent, comme cela a été vu précédemment, un inconvénient majeur : ils nécessitent une enceinte à vide, matériel relativement coûteux, ainsi que des éléments capables de résister aux hautes températures.

Pour remédier à ces problèmes matériels et financiers, Hirose et Kondoh en 1988 ont mis au point la méthode flamme, partant de l'idée que la flamme n'est en fait qu'un plasma

sous air, et qu'elle peut parfaitement jouer le rôle de chambre de réaction et fournir la chaleur nécessaire à la création des radicaux intervenant dans la formation et la croissance du diamant [27,28].

a) Dispositif expérimental

Cette technique, basée sur la dissociation du carbone de l'acétylène lors de sa combustion dans l'oxygène, nécessite un montage relativement simple et peu onéreux :

- ❖ un poste à soudure oxy-acétylénique muni d'un système de déplacement,
- ❖ deux débitmètres de précision pour réguler les flux du combustible et de l'oxygène,
- ❖ un support en cuivre équipé d'un système de refroidissement pour le substrat,
- ❖ un pyromètre destiné au contrôle de la température de l'échantillon (figure 5).

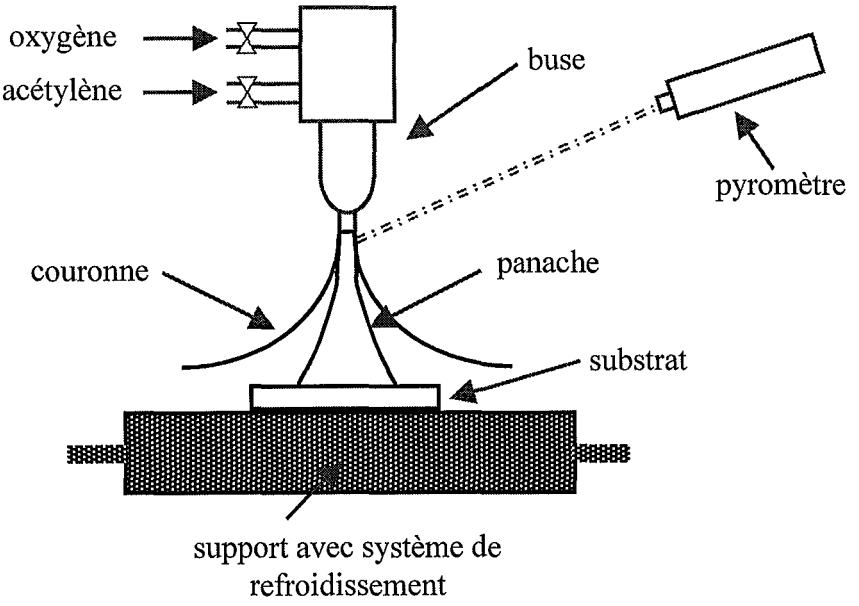


Figure 5 : Dispositif de déposition par flamme

Ce montage, peu compliqué en apparence, nécessite cependant la maîtrise d'un grand nombre de paramètres pour parvenir à la déposition d'un revêtement diamant satisfaisant les conditions de pureté, cristallinité et morphologie imposées.

b) Principe de déposition

Ce procédé est directement lié à la configuration de la flamme ; trois zones y sont définies (figure 6) :

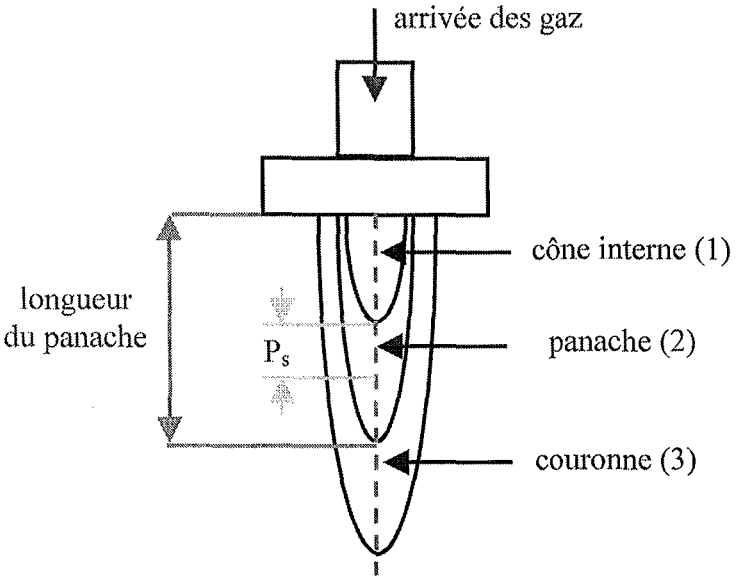


Figure 6 : Structure de la flamme

❖ *zone 1 : le cône interne ou noyau*

Cette région brillante, de forme relativement pointue, est la plus chaude de la flamme : des températures de l'ordre de 3160°C y ont été mesurées [29] ; sa température élevée au voisinage de la base ionise le gaz hydrocarbure par plasma thermique, générant ainsi des espèces en phase chimique vapeur utiles à la déposition du diamant.

Le carburant et l'oxygène y brûlent dans des conditions stœchiométriques :

$$C_2H_2 + O_2 \rightarrow 2\,CO + H_2 + 107.2\,\text{kcal/mol} \qquad (1)$$

❖ *zone 2 : le panache*

Cette partie se forme en présence d'un excès d'acétylène ; elle contient du monoxyde de carbone, de l'hydrogène ainsi que des radicaux produits à la suite de la dissociation de l'hydrocarbure gazeux : $C^o, C_2^o, CH^o, CH_3^o, C_2H^o$.

C'est dans cette zone que l'on place le substrat afin que le carbone atomique précédemment généré forme des structures carbonées comme le diamant.

❖ *zone 3 : la couronne ou flamme secondaire*

Le monoxyde de carbone et l'hydrogène qui n'ont pas été entièrement consommés durant la combustion primaire dans la zone 1, réagissent avec l'atmosphère (oxydation) pour former du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau :

$$2\,CO + H_2 + 3/2\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 203.7\,\text{kcal/mol} \qquad (2)$$

Une zone périphérique (bouclier) s'ajoute parfois aux trois régions précédentes, lorsque de l'argon est utilisé dans le mélange hydrocarbure-oxygène ; ce gaz qui n'a aucun effet sur les réactions précédentes est destiné à limiter les phénomènes d'oxydation à la périphérie du jet en focalisant la flamme.

Cette méthode d'obtention de revêtements diamant, outre son coût peu élevé, diffère de la méthode CVD essentiellement sur quatre points :

- ❖ l'ensemble des réaction a lieu sous air ambiant, ce qui fait que l'oxygène de l'atmosphère environnant pourrait diffuser à travers la périphérie de la flamme jusqu'au cône interne ; or, il semblerait [30] que les capacités d'attaque du graphite par l'oxygène atomique (et les radicaux OH) soient deux à trois fois supérieures à celles de l'hydrogène atomique : une concentration élevée en oxygène atomique (et en radicaux OH) à la périphérie de la flamme contribueraient donc à l'obtention de revêtements diamant de grande qualité [31].
- ❖ les liaisons pendantes des cristaux de diamant ne sont pas forcément saturées par de l'hydrogène [32] comme c'est le cas pour les diamants déposés par CVD.
- ❖ la vitesse de croissance des cristaux est élevée, 100 à 200 µm/h, pouvant atteindre 600 voire 900 µm/h, mais incluant alors des impuretés graphitiques.
- ❖ l'énergie thermique nécessaire à la synthèse du diamant est directement apportée par l'énergie de combustion du précurseur.

Le procédé flamme présente néanmoins quelques inconvénients, notamment si l'on cherche à recouvrir une grande surface et que le substrat est entièrement placé dans la flamme :

- ❖ dans cette disposition, les bords du substrat sont surchauffés ; des tourbillons dans l'atmosphère y sont alors générés, ce qui altère la qualité et l'homogénéité des revêtements,
- ❖ des turbulences peuvent apparaître dans la flamme lorsque les gaz passent sur le substrat, ce qui ramène l'atmosphère environnant au niveau du substrat.

Cependant, de nombreuses études ont déjà été menées afin de perfectionner ce procédé, et d'optimiser les conditions de déposition.

4) Améliorations du procédé flamme ; influences de divers paramètres

a) Méthode flamme avec chambre de combustion [33,34]

Dans ce dispositif mis au point par Murakawa, le substrat et les buses d'alimentation en mélange gazeux sont placés dans une enceinte (figure 7) ; la pression à l'intérieur de cette chambre de combustion est maintenue à une valeur légèrement inférieure à celle de la pression ambiante.

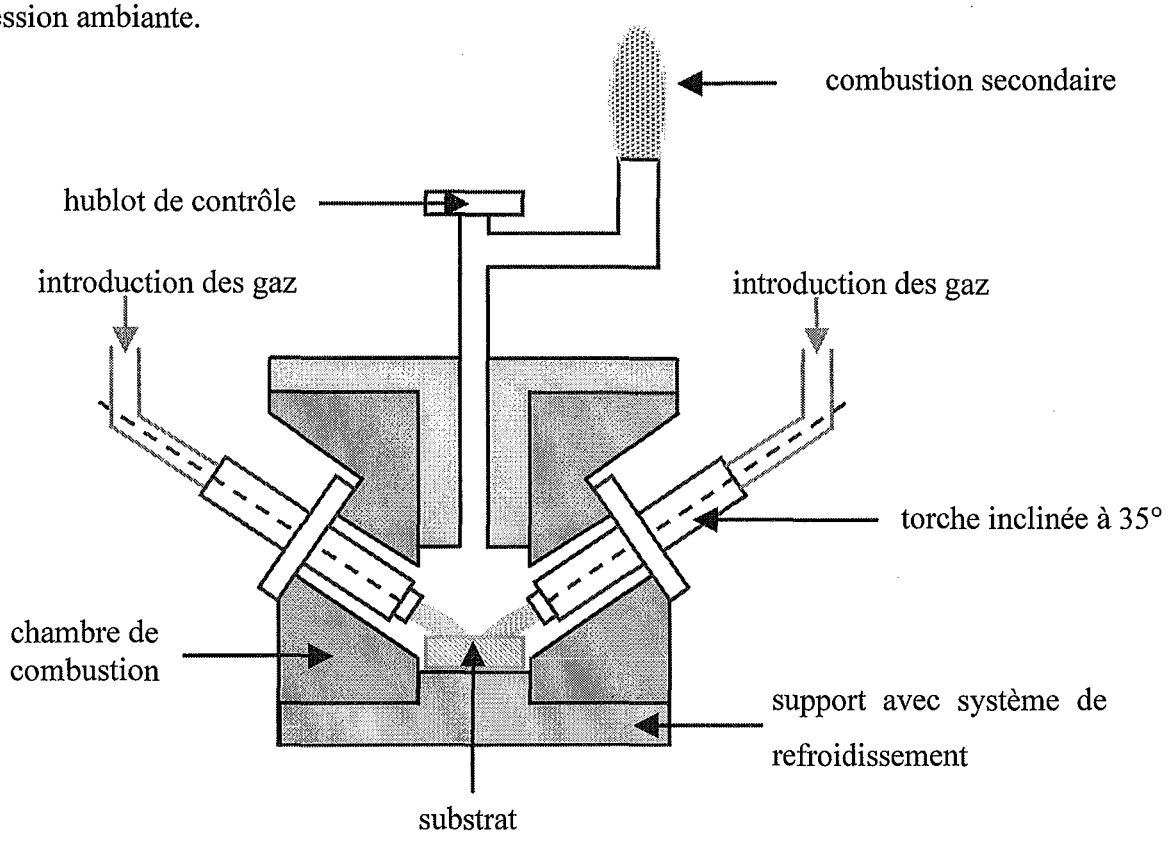


Figure 7 : Dispositif flamme avec chambre de combustion

Durant la déposition par flamme classique, le monoxyde de carbone et l'hydrogène qui n'ont pas été brûlés durant la combustion primaire (1) sont utilisés dans une combustion secondaire (2) ; or ici, l'oxygène nécessaire à cette seconde combustion n'est pas introduit dans la chambre, et l'oxygène initial ayant déjà servi à la combustion primaire, il faut utiliser l'oxygène atmosphérique pour continuer la chaîne de réaction. Par conséquent, dans le cas de la méthode flamme avec chambre, la combustion secondaire a lieu à l'extérieur de l'enceinte, lorsque les gaz produits durant la première combustion auront été évacués par un tube à cet effet.

Ce procédé de déposition permet d'obtenir une réaction chimique idéale dans une atmosphère réduite de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

Les premiers revêtements obtenus par cette méthode présentaient une rugosité apparente trop élevée pour être utilisés dans n'importe quelle application tribologique; ce problème a été résolu en établissant un protocole de déposition en deux temps. Avant de débuter la déposition proprement dite, il était d'abord nécessaire d'appliquer un traitement de surface au substrat : sachant que la nucléation du diamant est difficile sur une surface rugueuse (les sites préférentiels de nucléation sont plutôt les pentes des parties convexes des aspérités), de la poudre de diamant (particules de 5 nm de diamètre) est répartie sur le substrat préalablement poli par procédé électrolytique ; les petites cavités surfaciques ainsi partiellement comblées par ces amas de diamant deviennent donc des sites plus favorables à la nucléation.

La modification du procédé réside dans l'ajout d'une étape durant la croissance des cristaux, étape dans laquelle le rapport C_2H_2/O_2 est modifié : en effet, dans le cas de la flamme classique, un excès d'acétylène ou une température de substrat trop faible entraîne une diminution de l'attaque des espèces non-diamant, ce qui aboutit à la formation d'une fine couche de DLC au dessus d'un revêtement de diamant pur. L'idée de la croissance par étape réside donc dans l'utilisation de cette fine couche de DLC comme un nouveau site de nucléation pour le diamant ; ceci stoppe la formation de gros cristaux, diminuant par conséquent la rugosité finale du revêtement diamant.

Le processus débute donc par une déposition de 25 minutes avec un rapport C_2H_2/O_2 de 1.13 ; puis ce rapport est augmenté à 1.43 pendant 30 secondes avant de revenir à sa valeur initiale, et ce jusqu'à la fin de l'essai (40 minutes au total). Les revêtements ainsi obtenus sont constitués de cristaux de petite taille, et leur rugosité est similaire à celle des films diamant obtenus par CVD à filament chaud, tout en gardant une vitesse de croissance de 30 µm/h.

Toujours dans le but d'améliorer ces revêtements, Murakawa a voulu en augmenter l'épaisseur ; il s'est alors avéré que le dispositif précédent, s'il permettait d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de 300 µm, donnait des couches non uniformes. Le montage a alors été modifié : le substrat pouvait être mis en rotation, et les torches, inclinées, étaient soumises à de petites oscillations (mouvement de balancier). L'uniformité de revêtements a bien été améliorée, mais à cette épaisseur (300 µm) la qualité du diamant était altérée (alors qu'elle est excellente pour des films de 30 à 50 µm), montrant ainsi que cette modification apportée au dispositif flamme avec chambre de combustion devait encore être améliorée.

b) Modifications du chalumeau

Le chalumeau étant l'organe de base du procédé flamme, toute modification qui y sera apportée aura nécessairement des conséquences sur l'aspect des revêtements diamant :

- Une augmentation du diamètre de la torche accompagnée d'un accroissement de la vitesse des gaz donne une flamme en régime turbulent ; mais si les proportions entre les tailles du cône interne et du panache sont maintenues constantes, des diamants de très grande qualité sont déposés, même si la vitesse de croissance est plus faible [35,36].
- Une inclinaison de la torche entraîne des variations de la morphologie des revêtements diamant [37] : pour un angle d'incidence (angle entre la surface du substrat et l'axe de la torche) de 90°, les revêtements sont formés de faces {111} alors qu'à 60° ce sont plutôt les faces {100} qui dominent ; si cet angle est diminué jusqu'à 45°, les dépôts denses et homogènes sont constitués d'un mélange de faces {111} et {100}. Enfin, des cristaux polyédriques de grande qualité sont synthétisés lorsque cet angle vaut 30°.

Cependant, l'inclinaison de la torche n'est pas sans poser de problème [31] : les revêtements déposés par ces dispositifs présentent des délaminations et cassures, essentiellement à cause de la mauvaise adhérence entraînée par la baisse de la vitesse des flux gazeux perpendiculaires au substrat (plus la quantité de mouvement des particules frappant contre la surface est faible, plus la probabilité de diffusion de ces particules dans le substrat diminue) ; de plus, les vitesses de croissance observées dans ces conditions sont inférieures à celles que l'on observe en utilisant le dispositif classique de la flamme .

Il est également possible d'obtenir, grâce à des dispositifs à torches multiples [38], des revêtements de bonne qualité, uniformes, sur des surfaces de 12 mm de diamètre ; néanmoins, la présence de petites zones contenant des espèces non-diamant indiquait que ce dispositif tendait à être amélioré. Plus récemment, Hollman a obtenu des revêtements diamant de grande qualité au moyen d'un appareil à neuf buses [39].

c) Position du substrat dans le panache

En théorie, il est possible de déposer du diamant dans toute la zone 2 (panache) ; cependant, si la distance (P_s) entre la pointe du cône interne et le substrat augmente, l'uniformité du revêtement ainsi que la qualité du diamant varient [40]. Au contraire, si cette distance diminue, la vitesse de croissance augmente et la qualité du diamant s'améliore ; la meilleure distance semble être aussi près que possible du noyau de la flamme [41].

d) Préparation du substrat

Les revêtements diamant sont en majorité destinés à recouvrir des outils de coupe en carbure de tungstène allié au cobalt ; or, si la concentration en cobalt à la surface du substrat est supérieure à quelques pourcents, du carbone amorphe se forme à l'interface diamant/substrat durant la déposition : ceci affecte non seulement l'adhésion au substrat, mais également la croissance et la cristallinité du diamant [42]. Il est donc indispensable d'appauvrir la surface en cobalt grâce à des attaques sélectives par des solutions acides, ou même par une attaque directe lors de la déposition du diamant [43,44]. D'autres traitements de surface pour des carbures alliés (6% de cobalt) ont été testés, et leurs influences sur le dépôt comparées [45] :

- *Prétraitement dans une flamme oxydante* ($C_2H_2/O_2 < 1$) : ceci entraîne une oxydation du carbure de tungstène qui conduit à un accroissement de la densité des particules de diamants d'où une meilleurs adhérence et un état de surface relativement lisse en fin de déposition ; cependant, si le cobalt n'a pas été préalablement retiré, il se forme au contact de la flamme oxydante du Co_2P et du CoO qui se lient aux grains de carbure de tungstène, créant ainsi une couche protectrice empêchant l'action précédemment évoquée de la flamme.
- *Le rayage par ultrasons avec des particules de diamant et de fer* entraîne une rugosité excessive de la surface, induisant une adhésion diamant/substrat relativement faible.
- Un *ensemencement* avec des particules de diamant (5 nm) en solution dans de l'acétone donne la densité de diamant la plus élevée, ce qui par conséquent améliore l'adhésion et diminue la rugosité du revêtement.
- Les meilleurs résultats (rugosité minimale, adhésion maximale) sont obtenus lorsque le substrat est d'abord passé dans une flamme oxydante, puis attaqué à l'acide et enfin ensemencé de particules de diamant.

D'autres types de substrats, notamment le silicium, ont été prétraîtés pour accroître la densité de nucléation, par flamme oxydante [46] ou encore en appliquant une tension (Bias Enhanced Nucleation) [47].

e) Application d'une tension électrique entre la buse du chalumeau et l'échantillon à recouvrir

Une tension négative appliquée au substrat durant la déposition entraîne l'apparition d'un champ électrique dans le plasma qui influence la croissance des cristaux : cela permet par exemple d'obtenir des diamant monocristallins de grande taille [48].

La nature de la croissance est également modifiée [49] : l'application d'un potentiel entraîne le passage d'une croissance de type colonnaire à un développement en grains de petite taille, puis lorsqu'une tension seuil est atteinte, des diamants nano-cristallins se développent. Les mécanismes expliquant ces changements ne sont pas encore bien clairement définis ;

- d'une part, lors de l'application de la tension, la distribution des espèces réactives dans la flamme est modifiée, et plus particulièrement à la surface du substrat, comme peut le laisser supposer la couleur plus brillante de la flamme en présence de cette tension.
- d'autre part, il est également possible que la tension entraîne un bombardement d'ions à la surface du substrat, ce qui y introduirait des défauts qui agiraient comme de nouveaux sites de nucléation ; ceci pourrait expliquer la nucléation secondaire observée.

Un des avantages évident de l'application d'une tension électrique est la formation de revêtements de diamant lisses, en une seule étape (pas de pré ou post-traîtement) avec toujours un taux de croissance élevé (50 µm/h), semblable à celui du procédé flamme classique.

Enfin, l'utilisation d'une tension permet la formation de multicouches et couches en gradient combinant les propriétés des revêtements diamant conventionnels (sans application de la tension) à celles des revêtements aux grains de petite taille (avec tension).

f) Les différents types d'hydrocarbures

De façon générale, l'acétylène est l'hydrocarbure le plus répandu dans l'utilisation du procédé flamme ; l'une des principales raisons de ce choix réside dans le fait que la vitesse de flamme de ce combustible est de l'ordre de 150 cm/s sous air ambiant (alors qu'elle n'est que de 75 cm/s pour l'éthylène (C_2H_4) et 40 cm/s pour le méthane (CH_4) [50]), et qu'il est nécessaire que cette grandeur soit élevée pour obtenir des conditions de croissance favorables près du substrat. Cependant, l'acétylène est un gaz relativement cher ; c'est pourquoi l'éthylène et le méthane ont néanmoins été testés et comparés à l'acétylène [51] :

- ❖ pour ces trois hydrocarbures, les diamants déposés sont de bonne qualité, et se développent à un taux de croissance raisonnable (1 μm/h),
- ❖ la gamme de valeurs du rapport oxygène/hydrocarbure permettant d'obtenir du diamant est plus grande pour l'éthylène que pour l'acétylène,
- ❖ les premiers essais réalisés avec le méthane semblent indiquer qu'il pourrait donner des résultats comparables à ceux de l'acétylène et l'éthylène.

D'autres sources de carbone ont également été testées :

- ❖ le MAPP, mélange commercial de méthyl-acétylène et propadiène dans du gaz LPG (propylène) à 70-180 torr, permet de déposer des revêtements diamant continus [52],
- ❖ le propylène seul, à 180 torr, donne des films diamant bien cristallisés [53].

g) Quantité de gaz restant dans la bouteille d'acétylène

L'acétylène en bouteille est dissout dans l'acétone et en présence d'un corps poreux ; ceci permet de stocker une quantité appréciable d'acétylène sous une pression raisonnable, de l'ordre de 2 MPa. Durant l'utilisation, la pression du gaz diminue, mais a une nette influence sur la structure de la flamme, et par conséquent sur le revêtement déposé [54] :

- ❖ si la bouteille d'acétylène est pleine, il faut que le rapport O_2/C_2H_2 soit inférieur à 0.9 pour obtenir la flamme à trois zones indispensable à la formation du diamant,
- ❖ à l'opposé, si la pression dans la bouteille est inférieure à 500 kPa, le débit gazeux prédéterminé ne peut être maintenu avec suffisamment de stabilité, ce qui entraîne des fluctuations de la flamme.

h) Les différents régimes de la flamme [55]

L'étude de la flamme en régime turbulent a montré que, outre l'hydrogène, le monoxyde de carbone, l'azote et l'acétylène déjà présents en régime laminaire, de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau étaient détectés, indiquant un phénomène d'oxydation.

Le passage du régime laminaire au turbulent se fait par augmentation des débits gazeux dans la flamme, et bien que la chimie de la flamme soit modifiée dans la région de déposition du diamant, la quantité d'air impliquée ne semble pas être changée.

La déposition par flamme en régime turbulent est une méthode compétitive de développement du diamant, car la croissance y est élevée et les cristaux de bonne qualité.

Le mécanisme de développement en régime turbulent est en fait la combinaison de deux types de croissance, et plus précisément du passage répété de l'un à l'autre :

❖ *Premier type de croissance* ⇔ quantité d'hydrocarbure supérieure à la normale :

les taux de croissance des formes diamant et non-diamant augmentent de façon significative, alors que les vitesses d'attaque de ces deux espèces ne sont que très peu affectées par la modification du mélange gazeux ; il en résulte une croissance nette à la fois du diamant et des autres composés carbonés, ce qui diminue naturellement la qualité du revêtement,

❖ *Second type de croissance* ⇔ quantité d'oxygène supérieure à la normale :

la flamme est oxydante, les vitesses d'attaque sont supérieures aux vitesses de déposition, ce qui entraîne une attaque de la surface.

En régime turbulent, l'oscillation entre ces deux types de croissance entraîne, dans la flamme oxydante, la destruction des formes non-diamant (observées dans des conditions de déposition en présence d'excès d'hydrocarbure), alors que le diamant qui y est moins vite attaqué, se développe globalement durant toute la déposition.

i) Modification de la morphologie

Dans un même dépôt, la morphologie n'est pas la même en tous les points du revêtement diamant [38] :

❖ de 0 à 3.5 mm du centre, les cristaux présentent des faces de type {111},

❖ à partir de 4 mm (zone de transition), il s'agit plutôt de faces {100} aux sommets de pyramide {111},

❖ à la périphérie (c'est à dire à partir de 5.5 mm) le film est dominé par les surfaces {100}.

Ces observations, réalisées sur un revêtement diamant obtenu par procédé flamme à buses multiples, sont exactement opposées à ce que ces mêmes auteurs avaient remarqué dans le cas d'une buse unique [56]. Ce genre d'opposition est relativement courante dans la littérature : pour Kobashi [57], une augmentation de la concentration de méthane dans l'hydrogène modifie l'orientation cristalline de {111} en {100}, et si la concentration continue de croître, elle entraîne la formation de DLC ; Spitsyn [17] a obtenu des revêtements diamant orientés {111} sous des concentrations de méthane élevées, et des films de type {100} dans le cas contraire.

La déposition de diamant par procédé flamme a lieu dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique, ce qui implique que le moindre changement dans le processus d'obtention a un effet significatif sur le dépôt, d'où la disparité des résultats présentés.

j) Température de substrat et rapport O_2/C_2H_2

La température du substrat (T_s) joue un rôle important sur le taux de croissance, la nucléation et la qualité des cristaux de diamant, mais également sur l'adhérence au revêtement ; selon les expérimentateurs, la gamme idéale de température de substrat est comprise entre 500 et 1300°C [58] ou 700 et 900°C [40] (en fonction des conditions expérimentales).

Le rapport $R = O_2/C_2H_2$ doit se situer dans une gamme relativement restreinte (0.85 – 0.95) [39] pour obtenir des diamants de bonne qualité, sans contamination par des phases non-diamant ; il joue également un rôle sur les orientations cristallines [41,59].

Une gamme idéale de valeurs pour R et T_s donnant des films polycristallins avec le minimum de carbone amorphe et de graphite serait : $R > 0.95$ et T_s comprise entre 950 et 1050°C [60].

En général, le rapport O_2/C_2H_2 est maintenu constant durant toute la durée de la déposition ; cependant, une modification de ce ratio en cours d'essai a des incidences sur les caractéristiques des revêtements.

Ravi [61,62] a montré qu'une diminution de ce rapport induisait la formation préalable d'un film de DLC, ce qui a un effet marqué sur la densité de nucléation des cristaux de diamant qui s'y développent ainsi que sur leur morphologie. De même, en diminuant ce rapport O_2/C_2H_2 de 0.9 à 0.7 après 5 minutes de déposition, et ce pendant 30 secondes avant de reprendre la valeur de 0.9 (durée totale : 15 minutes), la densité de nucléation et l'adhérence augmentent de façon évidente [54] ; néanmoins, la sensibilité à la rugosité de la surface du substrat est diminuée par rapport à celle observée lors d'une déposition à O_2/C_2H_2 constant, et les revêtements obtenus sont en fait plutôt des mélanges dans lesquels la teneur en sp^3 est inférieure à celle des processus classiques.

Murakawa, en 1997, a synthétisé des revêtements diamant de bonne qualité en procédant à une déposition en deux temps et en utilisant le procédé flamme en chambre de combustion [33].

k) Obtention de dépôts de grande taille

Plusieurs auteurs ont déjà réussi la synthèse de cristaux de grande taille [63,64] ; la déposition de revêtements sur des substrats de grande taille est fondamentale pour bon nombre d'applications tribologiques.

Murakawa [65] a obtenu deux types de revêtements (« ball-like » et « well-cristallised ») de 10 mm sur 50 mm en déplaçant la torche le long du substrat. Ce dispositif a ensuite été amélioré [66] : la torche est toujours en déplacement, mais cette fois un cache est placé autour de la buse, au niveau de la surface du substrat, afin d'empêcher l'air d'entrer dans la zone et ainsi éviter la combustion secondaire ; ceci stoppe donc la formation d'un film d'oxyde. De plus, les phases non-diamant sont éliminées par recouvrement lors des passages successifs de la torche ; les revêtements ainsi déposés atteignent des tailles de 50x50 mm^2.

Plus récemment [40], un dispositif a été mis en place permettant de déposer des films de grande taille sur une large gamme de substrats (composition et géométrie) : la torche y est inclinée et la flamme entourée d'un bouclier d'argon, le substrat est en rotation et refroidi par un échangeur de chaleur. Les revêtements ainsi obtenus sont effectivement de grande taille (1 cm^2 sur un triangle de Si_3N_4), mais leur taux de croissance est globalement plus faible que celui des dépôts obtenus par le dispositif classique ; en effet, en raison de sa rotation, le substrat se trouve pendant les deux tiers du temps hors de la zone de déposition de la flamme, ce qui entraîne un cycle de « croissance/attaque » du diamant lorsque ce dernier est en contact avec l'oxygène de l'air ambiant.

III) Conclusion

La déposition de revêtements diamant par procédé flamme, si elle est peu onéreuse par rapport aux techniques par CVD, est néanmoins véritablement complexe en raison des nombreux paramètres qui jouent sur la nucléation, la croissance et la morphologie des diamants, et qui varient dans des gammes de valeurs très étroites. L'intérêt croissant ces dernières années pour les nanocristaux de diamant semble avoir stimulé les chercheurs dans leur quête de procédés de synthèse toujours plus performants et de coût modéré ; ainsi, la déposition de revêtements de structure nanocristalline par micro-ondes utilisant un mélange gazeux contenant 0.5 à 1.5 % de méthane, 0 à 6 % d'hydrogène, le reste étant constitué d'argon, semble donner l'avantage, pour le moment, aux méthodes CVD.

Chapitre III

Tribologie du diamant

Tribologie du diamant

S'il est facile de classer les diamants en trois catégories : diamants naturels, revêtements diamants et films diamondlike carbon (DLC), il est en revanche relativement difficile d'effectuer une classification précise de leurs propriétés tribologiques en raison de leur grande sensibilité à de nombreux paramètres. Leur dépendance marquée à la méthode de déposition, et par conséquent à leurs propriétés intrinsèques, ainsi qu'aux divers paramètres expérimentaux induit pour chaque couple revêtement de carbone / contreface des propriétés tribologiques quasiment uniques ; il est seulement possible de situer un coefficient de frottement ou un taux d'usure dans une gamme de valeurs, connaissant les conditions d'obtention et d'essai. Les variations induites à la suite d'une modification minime d'un seul paramètre sont telles que leur comportement a été qualifié de « caractère de type Jekyll et Hide » [67].

Le rôle des paramètres intrinsèques tels la morphologie, l'orientation cristalline et la rugosité, ainsi que l'influence des facteurs expérimentaux (nature de la contreface, charge normale appliquée, vitesse, température, environnement) sur le coefficient de frottement, μ, et le taux d'usure, w, est étudié dans cette partie ; les modifications induites par des traitements post-croissance (polissage, implantation d'ions) sont également abordées.

I) Diamant naturel et revêtements diamant

Les premières études tribologiques sur le diamant ont mis en évidence sa capacité à induire un frottement faible, phénomène qui a été attribué à sa dureté et à la nature extrêmement inerte et passive des surfaces en contact [68,69] : des gaz adsorbés tels que l'hydrogène, l'oxygène ou la vapeur d'eau provenant de l'atmosphère saturent les liaisons pendantes, entraînant ainsi une diminution de l'énergie superficielle, donc de l'adhésion et/ou du frottement. Cette hypothèse a par la suite été confirmée et approfondie, en essayant notamment de prendre en compte un nombre croissant de paramètres.

1) Morphologie et orientation

Dès 1979, Tabor a montré que les propriétés mécaniques et tribologiques d'un cristal de diamant naturel sont fortement liées aux directions et plans cristallographiques [70] ;

l'anisotropie clairement marquée du frottement dépend quant à elle de la direction de glissement sur chaque face cristalline [71,72].

Il est bien connu que des revêtements diamant (CVD) présentant une grande cristallinité et peu de carbone non diamant au niveau des joints de grains sont beaucoup plus résistants à l'usure (sous air ambiant) que des films dont la cristallinité est inférieure, et le taux de carbone non diamant plus élevé [73].

Casey et Wilks ont obtenu, dans le cas de faibles vitesses (quelques $mm.s^{-1}$), des coefficients de frottement relativement bas, de l'ordre de 0.1, pour le couple diamant naturel / diamant naturel sous air ; ces valeurs sont cependant fortement liées à la direction cristallographique de glissement, pouvant même être multiplié par trois pour les faces {100}. Sur une face (001), le plus fort coefficient de frottement est observé dans les directions <100> et le plus faible dans les directions <110> [74].

Gangopadhyay et Tamor ont testé des revêtements diamant déposés par CVD et présentant trois morphologies différentes (faceted = facetté, cauliflower = aspect chou-fleur, smooth = lisse), contre différentes contrefaces sous air ambiant [75] ; les coefficients de frottement varient dans une gamme relativement large (0.38-0.9), les valeurs les plus élevées étant obtenues avec les films « faceted » alors que les plus faibles le sont lors de l'utilisation de revêtements « smooth ». Ces résultats indiquent combien l'orientation cristalline, la morphologie ainsi que l'épaisseur des revêtements influent sur le comportement en frottement et usure de ces diamants polycristallins.

Liu & al ont évalué le comportement tribologique d'un revêtement diamant obtenu par dc-plasma jet en frottement contre une sphère de corundum sous air ambiant : il est caractérisé par un coefficient de frottement initial relativement élevé, alors que celui en régime établi est plus faible [76]. En effet, au début du test, les surfaces originales sont en contact ; ce sont donc leur morphologie ainsi que la taille et l'orientation des cristaux qui dirigent le frottement, alors que dans la période suivante, ce sont plutôt les débris d'usure et l'augmentation de l'aire de contact qui sont responsables de la nature du glissement.

En général, les revêtements diamant dont les grains sont de grande taille et les surfaces bien facettées conduisent à un frottement et une usure élevés [77,78]. Les dépôts de diamant caractérisés par une direction de croissance <111> et des grains irréguliers, très rugueux, conduisent à une usure sévère ; au contraire, ceux qui se sont développés selon la direction <100> sont particulièrement intéressants du point de vue tribologique, et peuvent être obtenus en contrôlant les paramètres de déposition ainsi qu'en traitant les substrats avant dépôt [47,79].

2) Charge normale et nature de la contreface

La valeur de la charge normale appliquée au couple diamant naturel / diamant naturel modifie son comportement en frottement : en général, un accroissement de la charge normale entraîne une augmentation du coefficient de frottement, cette variation coïncidant avec les premiers endommagements de la surface du diamant [72]. De même, l'anisotropie du frottement ne s'observe que lorsque la pression hertzienne de contact est élevée (supérieure à 20 GPa), ce qui laisse supposer que la hausse du coefficient de frottement est due à la formation de microcassures dans différentes zones du diamant : en effet, lorsque la pression de contact est faible, aucun endommagement n'est détecté (frottement bas et uniforme), mais dès que cette pression de contact devient trop importante, des cassures apparaissent dans certaines directions de glissement (frottement anisotrope et élevé). En revanche, Casey et Wilks n'ont observé aucune modification du coefficient de frottement lorsque la charge normale variait [74]. Ces résultats contradictoires ont été expliqués en tenant compte du fait que le diamant servant de contreface n'offrait pas dans les deux études la même orientation cristalline ni le même sens de polissage [80].

Samuels et Wilks ont mis en évidence une influence nettement plus complexe de la charge normale [81] : en fonction de la direction de glissement, et par conséquent de la direction de polissage du diamant tenant lieu de contreface, une augmentation de la pression de contact entraînait soit une diminution du coefficient de frottement, soit une diminution suivie d'un accroissement de μ.

La nature de la contreface utilisée lors des essais, que ce soit contre du diamant naturel ou un revêtement diamant, modifie le coefficient de frottement mesuré ; comme l'ont montré Miyoshi [82] et Hayward [83], les couples diamant/(diamant ou revêtement diamant) ont généralement des coefficients de frottement inférieurs à ceux des couples diamant / contreface autre que diamant (naturel ou non).

Lorsque les surfaces en contact avec les diamants sont des métaux mous, des alliages ou encore des céramiques, le frottement et l'usure en régime établi sont à la fois dirigés par la rugosité du diamant et par la tendance de la contreface à former un film de transfert : par exemple, dans le cas d'un revêtement particulièrement rugueux, le diamant entraîne un labourage ainsi qu'une usure abrasive relativement importante des métaux mous et des céramiques [75]. Le transfert des particules d'usure sur les traces de frottement est facilité, les éléments de plus petite taille peuvent alors combler les vallées existant entre les aspérités du diamant, modifiant ainsi la nature du contact.

3) Rugosité

De façon générale, plus la rugosité des revêtements est élevée, plus le coefficient de frottement et l'usure seront importants [77,83] ; l'influence de la rugosité devient moindre au fur et à mesure du frottement, en raison de l'augmentation de l'aire de contact et de l'adoucissement de la surface (arrondissement ou fracture des aspérités) [84,85].

Ceci est également valable pour les diamants déposés par procédé flamme comme l'ont démontré Hogmark et son équipe [86] : des revêtements de faible rugosité conduisent à un frottement peu élevé et n'entraînent qu'un transfert peu important de la contreface. En revanche, contrairement à d'autres méthodes de déposition, il est possible avec le procédé flamme d'obtenir des revêtements épais présentant des surfaces relativement lisses (film de 140 µm d'épaisseur avec une rugosité de 25 nm) en raison de l'effet lissant induit par cette méthode [49].

De nombreux modèles ont été développés afin de prendre en compte l'influence de la rugosité sur les variations du coefficient de frottement. La plupart d'entre eux considèrent l'abrasion ou le labourage du plus mou des matériaux par le plus dur [87] ; il est peu probable que le labourage (déformation plastique) soit le mécanisme dominant dans le cas des revêtements diamants en raison de leur très grande dureté [88]. Une modélisation résultant de la combinaison de l'adhésion et du franchissement des aspérités a été proposée par Tabor [70] : en utilisant une représentation triangulaire pour les aspérités, il a défini un coefficient de frottement moyen mesuré par : $\mu_{\text{moyen}} = \dfrac{\mu_{\text{réel}}\left(1+\text{tg}^2\theta\right)}{1-\mu_{\text{réel}}^2 tg^2\theta}$,

$\mu_{\text{réel}}$ = frottement entre deux surfaces lisses, et θ = pente des aspérités que le stylet parcourt ; ce modèle prévoit un accroissement important du coefficient de frottement si les angles augmentent. Seal a étendu cette étude bidimensionnelle au cas 3D, en conservant le même type de comportement [71]. Enfin, Samuels et Wilks ont élaboré un modèle de frottement du diamant prenant en compte le mécanisme d'encliquetage, les déformations élastiques et les fractures des aspérités [81].

Les revêtements dont la rugosité est importante ne peuvent pas être utilisés tels quels pour des applications tribologiques, car leur état de surface entraîne un frottement élevé ainsi qu'un endommagement important de la contreface ; il est donc nécessaire de modifier la rugosité après déposition, et ceci s'effectue dans la plupart des cas par polissage.

4) Polissage

Il existe différentes techniques de polissage : par laser, mécanique à l'aide de poudre de diamant, par bombardement dans un plasma, ou encore thermomécanique.

Le procédé mécanique est l'un des plus courants, il permet de polir des surfaces de relativement grandes tailles et améliore les performances tribologiques des revêtements [89].

De nombreuses études ont été réalisées concernant *le polissage par laser excimer*, en particulier concernant l'influence du mode opératoire sur l'état de surface et le comportement tribologique des revêtements ainsi obtenus. Deux types de difficultés se posent lors de l'utilisation de cette méthode :

- ❖ durant l'ablation par laser, la surface du diamant se couvre d'un mince film de graphite,
- ❖ l'objectif du polissage est la réduction de la rugosité ; or la rugosité finale obtenue par laser est liée à la taille originale des grains de diamant : seuls des grains fins permettent d'atteindre une rugosité minimale [90]. Il est donc nécessaire d'utiliser des revêtements dont les grains sont de petite taille, ce qui signifie par conséquent de faible épaisseur. Cependant, l'utilisation de laser sur des films de quelques microns peut entraîner des problèmes au niveau de l'adhésion revêtement/substrat, et même causer un endommagement du film ; un faisceau laser sous forte incidence combiné à un mouvement du substrat permet de palier ces inconvénients [91-93].

Deux procédés de polissage laser ont en particulier été traités par l'équipe russe de Pimenov [94] :

- ❖ passages successifs avec un faisceau laser rasant (80° par rapport à la normale au revêtement), rotation de l'échantillon de 90°, puis reprise des mouvements du faisceau laser,
- ❖ rotation continue de l'échantillon, toujours avec un faisceau laser à 80°.

Quant à l'état de surface obtenu, deux points importants sont observés :

- ❖ la rugosité après traitement laser dépend de la rugosité initiale qui est elle-même une fonction croissante de l'épaisseur ; nous avons remarqué que ceci est vrai surtout pour les directions de croissance {111} et pour des revêtements à faible contrainte résiduelle. De façon analogue à l'amincissement pratiqué pour les lames destinées à l'observation au microscope électronique à transmission, des films de très faible épaisseur ont pu être polis : la rugosité la plus basse (10 nm) a été obtenue à partir d'un revêtement mesurant 2 µm,
- ❖ la puissance des pulses ainsi que le nombre d'impacts du laser (dépendant du temps de polissage) sont des paramètres fondamentaux : ils influencent l'épaisseur du film de graphite formé à la surface du diamant, ainsi que sa faculté à adsorber l'oxygène ; plus la

durée de polissage est grande, plus cette capacité d'adsorption augmente, ce qui a des conséquences évidentes sur le comportement tribologique des revêtements.

Ces revêtements polis au laser ont ensuite été testés contre des sphères de rubis sous air ambiant ; en régime permanent, les coefficients de frottement varient entre 0.19 et 0.37 (dépendance non linéaire par rapport à la rugosité) : les différences observées sont dues aux effets combinés de la rugosité et de la morphologie des surfaces après passage du laser. Dans les mêmes conditions expérimentales, Bhushan obtient un coefficient de frottement de 0.08 [95] ; un phénomène important permettrait d'expliquer la différence de résultats : lors d'essais sous air ambiant, la formation de films adsorbés (vapeur d'eau ou oxygène) qui entraînent une passivation des surfaces. Cette saturation par adsorption pourrait être un facteur limitant dans la réduction du coefficient de frottement, mais ceci n'a pas encore été prouvé de façon certaine. Quant aux résultats obtenus par Bhushan, sachant que lors de traitement laser, la capacité des surfaces à adsorber de l'oxygène dépend du temps de polissage, et que cet effet est plus prononcé si ce polissage est opéré sous oxygène pur, les valeurs observées sont cohérentes puisqu'un laser ArF excimer sous oxygène pur a été utilisé.

Pimenov & al ont également comparé les propriétés tribologiques de ces revêtements polis par laser à celles de divers revêtements [96-98] :

- nanodiamants (0.2 à 2 μm d'épaisseur) lisses,
- diamants polis par bombardement en présence de plasma,
- diamants polis mécaniquement à l'aide de poudre de diamant.

Il ressort de cette étude que :

- *les revêtements diamant ultrafins* offrent une excellente adhérence au substrat (silicium) et présentent une très bonne résistance à l'usure ; leur comportement tribologique est fortement dépendant de leurs rugosité et morphologie. Le coefficient de frottement diminue lorsque la rugosité augmente, essentiellement en raison d'une modification de la surface : un angle d'aspérité élevé combiné à une densité de cristallites faible entraîne un frottement peu important.

  En raison du transfert de débris de rubis sur la surface du diamant (usure abrasive de la contreface molle), les conditions de frottement sont modifiées au fur et à mesure de l'avancée des tests : dans le cas du plus lisse des films, un coefficient de frottement initial élevé est suivi, en régime établi, d'une période caractérisée par une usure quasi inexistante et un frottement faible (0.1) ; ces revêtements diamant montrent donc des propriétés autolubrifiantes lorsqu'ils sont en frottement contre une contreface en rubis, ceci résultant de l'autorégulation des modifications de surface.

- *les revêtements polis par bombardement en présence d'un plasma* se comportent de façon similaire aux films polis par laser : ils entraînent une diminution du coefficient de frottement et de l'usure de la contreface ; ils doivent cependant être plus lisses que les films passés au laser pour induire une usure comparable.
- *les films polis mécaniquement* offrent les plus faibles coefficients de frottement et taux d'usure ; néanmoins, ils ne sont pas forcément les plus économiques dans certains types d'applications, car ce type de traitement nécessite un temps opératoire très long.

Le polissage thermomécanique est également fréquemment utilisé : un disque de fer pur, poli, est placé face au revêtement diamant ; il est ensuite chauffé sous vide et mis en rotation avec application d'une charge normale. La diminution de la rugosité est significative (0.02 μm au lieu de 0.83 μm avant traitement) ; il se produit cependant une graphitisation de la région proche de la surface du diamant [99]. Etant donné que cette technique entraîne une température élevée de l'échantillon, *le polissage chimiomécanique* lui est préféré [100-101].

Bhushan & al ont ainsi traités des revêtements déposés par CVD en utilisant du nitrate de potassium (KNO_3) fondu, oxydant choisi parce qu'il offre une relativement bonne capacité d'attaque du diamant [102] : leurs aspérités pointues ont été arrondies, mais la structure du diamant n'est pas modifiée. Ces revêtements ont ensuite été testés contre des billes d'alumine, sous différentes conditions expérimentales ; les résultats observés sont les suivants :

- les effets du polissage sont évidents : une réduction de la rugosité de 500 à 170 nm entraîne une diminution du coefficient de frottement de 0.4 à 0.09. Les phénomènes d'encliquetage et d'adhésion n'intervenant pas ici, le labourage contribue donc en grande partie au frottement : grâce à l'adoucissement des aspérités effilées du diamant et à la réduction de leurs pentes, l'endommagement de la contreface est moindre, ce qui par conséquent diminue le frottement.
- le sens de glissement par rapport aux traces de polissage modifie également le frottement : un déplacement de la bille de rubis perpendiculairement aux marques de polissage entraîne un coefficient de frottement plus grand ($\mu = 0.25$, $R_a = 200$ nm) que si le glissement a lieu parallèlement à ces traces ($\mu = 0.12$, $R_a = 125$ nm), toujours en raison des différences de rugosité.

Il faut cependant noter qu'un minimum de rugosité au niveau de la surface peut être bénéfique, en particulier lors de frottement en présence d'un lubrifiant, les vallées pouvant lui servir de réservoirs.

Ces différentes études ont montré que les revêtements diamant polis pouvaient présenter un coefficient de frottement comparable à celui du diamant naturel [96,100,101] ; cependant, les procédés de polissage sont pénibles, demandent beaucoup de temps, et si la géométrie est complexe, s'avèrent irréalisables. L'idéal serait d'obtenir des revêtements diamant dont les surfaces, après déposition, ne nécessiteraient aucun traitement pour en diminuer la rugosité : les revêtements nanocristallins, très lisses, offrent cet avantage.

5) Les revêtements diamant nanocristallins

La synthèse de nanodiamants par ondes de choc à partir de précurseurs carbonés a été développée par J-B Donnet à Mulhouse [103,104].

De tels revêtements ont été développés à l'Argonne National Laboratory dans un plasma micro-onde formé d'argon, de deux à dix pourcents d'hydrogène, et d'une source de carbone (fullerène C_{60} ou méthane CH_4) [105-107].

Lors d'essais en frottement contre des sphères de Si_3N_4 sous air ambiant et azote sec, ils ont montré des taux d'usure peu élevés ainsi que des coefficients de frottement très faibles. Ces frottements très bas sont attribués :

- ❖ d'une part à la nature hautement passive des surfaces en contact [69,108] : différents adsorbats ont saturé les liaisons pendantes du diamant, les rendant ainsi inertes (non réactives) et chimiquement insensibles au matériau de la contreface,
- ❖ d'autre part, au phénomène d'autopolissage au cours du frottement de ces revêtements déjà très lisses.

Si le coefficient de frottement est relativement constant sous air (de l'ordre de 0.13), il augmente sous azote au delà de 15000 cycles (accroissement de 0.06 à 0.55) [106,107] ; ce comportement peut être interprété de la façon suivante : durant le glissement dynamique, le film adsorbé peut être désorbé à la suite de l'élévation de température due à la dissipation d'énergie lors du frottement ou par effet mécanique (microfracture, usure). Les liaisons pendantes à la surface du diamant sont alors actives ; sans passivation continue, elles vont devenir de plus en plus réactives, exerçant des forces adhésives au niveau de l'interface, conduisant ainsi à une augmentation du frottement. Une énergie élevée induite par frottement couplée à des contraintes de contact importantes au niveau des extrémités des aspérités peut entraîner une graphitisation graduelle de ces aspérités lors de tests relativement longs ; la présence de graphite a pu être détectée uniquement sous azote sec. En se basant sur des observations analogues récents de Gardos et Ravi [109], il semble fort probable que la micro-graphitisation de la surface joue un rôle significatif lors du frottement de longue durée du

diamant sous azote sec. Au vue de ces résultats, il s'avère important de prendre en compte le facteur temps afin de définir plus précisément le comportement tribologique des revêtements diamant.

Erdemir & al ont également comparé les performances tribologiques de ces revêtements nanocristallins lisses à celles de films diamant obtenus par CVD, puis polis au laser [110] : les deux types de revêtements présentaient des comportements similaires.

La déposition de revêtements diamant dont l'état de surface extrêmement lisse ne nécessite aucun traitement est donc possible ; les essais tribologiques donnent des résultats tout à fait satisfaisants, tant sur le plan frottement qu'au niveau de l'usure.

6) L'implantation d'ions

L'implantation d'ions C^+ et N^+ réalisée par Miyoshi & al sur des revêtements diamants déposés par CVD peut entraîner une modification de surface, et ce quel que soit l'état initial du revêtement (grains irréguliers ou fins, polissage à la meule diamant) [111] : endommagement significatif du réseau du diamant et formation d'une fine couche de carbone non diamant sont observés ; de plus, la rugosité de surface augmente dans de tels cas. La morphologie, en revanche, ne semble pas être affectée par ces traitements.

Le comportement tribologique de ces revêtements bombardés, évalué sous plusieurs environnements, diffère en fonction de l'état de surface initial [111] (tableau 1) :

	Après déposition			***Après implantation***		
	Ultra vide	*Azote sec*	*Air humide*	*Ultra vide*	*Azote sec*	*Air humide*
Gros Grains (implantation C^+)	0.98 ± 0.08	0.22 ± 0.05	0.12 ± 0.02	0.4 ± 0.15	0.12 ± 0.02	0.23 ± 0.03
Grains fins (implantation C^+)	0.25 ± 0.05, puis 0.5 ± .23	0.07 ± 0.02	0.11 ± 0.03	0.1 ± 0.02, puis 0.4	0.06 ± 0.02	0.09 ± 0.03
Polissage (implantation N^+)	0.2 ± 0.05, puis 0.6 ± 0.3			0.06 ± 0.02		

Tableau 1 : Coefficients de frottement des différents types de revêtements, avant et après implantation, en fonction de l'environnement

En résumé :

- *diamants formés de grains fins* : l'implantation d'ions entraîne une diminution du coefficient de frottement, relativement faible sous azote sec et air humide, mais significative sous ultra vide,
- *diamants constitués de gros grains* : le coefficient de frottement, une fois l'implantation réalisée, baisse sous vide et azote sec, alors qu'il est plus élevé sous air humide que celui des films après simple déposition,
- *diamants polis* : sous ultra vide, l'implantation permet de réduire de façon importante le coefficient de frottement.

Les études concernant le traitement post-déposition par implantation d'ions C^+ sur des revêtements diamant obtenus par CVD ont été poursuivies par Miyoshi dans le but de déterminer si ces revêtements pouvaient être définis comme étant autolubrifiants et résistants à l'usure [112] ; un matériau peut être considéré comme tel si son coefficient de frottement est inférieur à 0.1 et son taux d'usure inférieur à 10^{-6} mm^3/Nm. Les mêmes essais que dans l'étude précédente sont réalisés, et les résultats obtenus sont les suivants :

- *les revêtements diamant formés de grains fins et n'ayant pas subi d'implantation* ont des coefficients de frottement (0.02-0.04) et des taux d'usure (10^{-7}-10^{-8} mm^3/Nm) suffisamment faibles *sous air humide et azote sec* pour être considérés comme autolubrifiants et résistants à l'usure ; en revanche, les valeurs trop élevées obtenues *sous ultra vide* ($\mu \in [1.5\text{-}1.7]$, $w = 10^{-4}$ mm^3/Nm) ne leur permettent pas d'entrer dans ces catégories.
- *le bombardement ionique des deux types de films* (grains gros et fins) conduit, *sous air humide et azote sec*, à un coefficient de frottement faible, de l'ordre de 0.1 et à un taux d'usure peu élevé (10^{-7} mm^3/Nm) ; *sous ultra vide*, la présence de la fine couche de carbone non diamant entraîne une réduction du coefficient de frottement jusqu'à 0.1 (et même inférieur) et du taux d'usure jusqu'à 10^{-6} mm^3/Nm dans le cas des revêtements formés de grains fins. Par conséquent, seuls les revêtements diamant constitués de grains de petite taille et implantés d'ions C^+ peuvent être considérés comme autolubrifiants et résistants à l'usure, non seulement sous air humide et azote sec, mais également sous ultra vide (tableau 2).

Grains fins, sans implantation			***Gros grains, avec implantation***			***Grains fins, avec implantation***		
Air humide	N_2 sec	UHV	Air humide	N_2 sec	UHV	Air humide	N_2 sec	UHV
oui	oui	non	oui	oui	non	**oui**	**oui**	**oui**

Tableau 2 : Caractère autolubrifiant et résistant à l'usure de divers revêtements en fonction de l'environnement

Une classification analogue (autolubrifiant et résistant à l'usure) a été établie, toujours par Miyoshi, sous ultravide, air humide, azote sec et vapeur d'eau pour des revêtements variés [67] :

- ❖ DLC déposés par faisceau ionique,
- ❖ diamant obtenus par CVD, constitués de grains fins,
- ❖ diamant obtenus par CVD, constitués de grains grossiers et polis,
- ❖ diamant obtenus par CVD, constitués de grains grossiers, polis et fluorés,
- ❖ diamant obtenus par CVD, implantés d'ions N^+.

Il a alors été conclu que :

- ❖ les revêtements DLC et diamant implantés N^+ sont autolubrifiants et résistants à l'usure quelle que soit la nature de l'environnement,
- ❖ les revêtements diamant formés de grains fins, ceux constitués de gros grains et polis, et enfin ceux ayant en plus été fluorés sont considérés comme résistants à l'usure et autolubrifiants sous air humide, azote sec et vapeur d'eau, mais ne peuvent l'être sous vide.

7) Température

Les modifications du comportement tribologique du diamant à la suite de variations de température dépendent de la gamme de valeurs dans laquelle celle-ci se trouve.

Lors de leurs essais sous hydrogène atomique, Feng & al ont voulu s'assurer que les changements qu'ils observaient dans le frottement du diamant naturel étaient indépendants du chauffage du filament de tungstène à 2000°C [113] ; ils ont donc effectués des tests sous vide, avec le filament allumé, et bien que la température exacte au voisinage de l'aire de frottement n'ait pas été mesurée, ils n'ont noté aucun changement significatif du coefficient de frottement. Ceci est tout à fait cohérent avec le fait que le diamant est capable de supporter des températures de l'ordre de 900°C avant de se transformer en graphite, d'où le comportement pratiquement constant du diamant aux températures imposées durant ces essais.

Afin de déterminer les possibilités d'utilisation du diamant dans certaines applications cryogéniques, Iwasa & al ont mené des expériences avec des températures variant de 4.2 à 293 K [114] ; il s'avère que le coefficient de frottement du couple diamant naturel/diamant déposé par CVD est maximal à 4.2 K, puis diminue lorsque la température augmente : il reste relativement constant entre 75 et 225 K (0.06), et se stabilise à environ 0.05 à 293 K. Le coefficient de frottement du couple diamant/acier inoxydable augmente graduellement, au delà de 77 K, lorsque la température croît, ce qui est tout à fait logique sachant que μ est

inversement proportionnel à la dureté de l'acier, et que cette dernière diminue lorsque la température augmente ; μ est donc plus grand aux températures élevées.

L'influence de la température sur le comportement tribologique de revêtements diamant déposés par CVD, avant et après polissage chimiomécanique, en frottement contre de l'alumine a également été étudiée, mais dans une toute autre gamme de valeurs : Gupta & al ont pratiqué quatre cycles de chauffage consécutifs, chacun de 25 à 500°C avec ensuite retour à 25°C [101]. Il s'avère que le coefficient de frottement des revêtements après déposition passe de 0.29 à 0.45 lorsque la température augmente, alors que dans le même temps, celui des revêtements polis, initialement à 0.11, atteint 0.28 à 500°C. Cet accroissement de μ, parfaitement reproductible, aux hautes températures est attribué à la combinaison de différents effets :

- ❖ desorption de l'hydrogène de la surface du diamant,
- ❖ formation au cours du frottement de tribocouches sur la surface en alumine,
- ❖ augmentation des fractures de l'alumine au voisinage de l'aire de contact.

Une diminution significative du coefficient de frottement a également été observée à la fin du premier cycle de chauffage : μ passait de 0.29 à 0.20 pour les revêtements après dépôt, et baissait de 0.11 à 0.09 dans le cas des revêtements polis. Deux phénomènes peuvent expliquer ces variations :

- ❖ d'une part, la présence de débris d'alumine sur les traces d'usure, l'épaisseur de ce film de transfert est d'ailleurs plus importante à haute température,
- ❖ d'autre part, la graphitisation intervenant au niveau des micro-contacts : les températures flash atteintes au niveau des aspérités sont supérieures à la température limite de graphitisation.

8) Environnements

a) Diamant naturel

Il est délicat d'établir une définition précise du comportement tribologique du diamant naturel dans un environnement donné ; quelques tendances générales se dégagent cependant :

- ❖ *sous air*, le coefficient de frottement est relativement faible, même s'il varie selon les auteurs : il est compris entre 0.05 et 0.10 [73,115-118] voir 0.04-0.20 [72],
- ❖ il atteint en revanche des valeurs élevées *sous vide*, de l'ordre de 0.6 [119], et a même été mesuré à 1 par Feng & al sous *ultra vide* à 4.10^{-9} torr [113],

Ces coefficients importants *sous vide* peuvent être réduits avec l'introduction *d'hydrogène et d'oxygène* à des pressions relativement faibles ; ceci a clairement été démontré

par Feng & al en 1992 [113] : les auteurs ont mené deux séries d'essais, toujours avec le couple diamant naturel/diamant naturel :

- des frottements répétés sur la même trace,
- des tests avec arrêts durant un certain temps puis reprise du glissement, ceci afin de permettre l'adsorption des molécules ou atomes sur les surfaces des diamants.

L'oxygène et l'hydrogène sont introduits à des pressions de 10^{-5} torr, que les filaments soient allumés ou non. Il en résulte que les diminutions du coefficient de frottement sont plus importantes lorsque les espèces sont à l'état atomique, et que dans ce cas, l'hydrogène excité est plus efficace que l'oxygène excité. En revanche, les réductions observées à l'état moléculaire sont plus significatives en présence d'oxygène ; ces résultats sont accord avec ceux de Field et Tabor [120,121], et peuvent être résumés ainsi :

H atomique > O atomique > O_2 moléculaire > H_2 moléculaire

efficacité dans la réduction de μ ←

- Feng & al ont également testé l'influence de *l'azote* : son introduction dans l'enceinte n'entraîne pas de modification flagrante du coefficient de frottement par rapport aux valeurs observées sous ultra vide [113].
- Quant au *degré hygrométrique*, les essais réalisés par Miyoshi & al tendent à prouver que le diamant naturel ne semble pas être sensible à l'humidité [122].

Différentes interprétations ont été proposées pour tenter d'expliquer les phénomènes observés.

Lors des premières études, deux théories s'opposaient pour justifier les résultats obtenus *sous air*, l'une portant sur la rugosité et l'autre concernant l'adhésion.

La théorie de la rugosité explique l'augmentation du coefficient de frottement par les interactions élastiques existant entre les aspérités de surface des diamant (chevauchement et repoussement) [73,117] ; or les valeurs observées pour μ sous air mettraient en jeu un perte d'énergie élastique de dix pourcents, ce qui est trop important pour le diamant [69], mettant ainsi en défaut cette hypothèse.

Quant à la théorie de l'adhésion, elle se base sur la nature des liaisons existant, à l'échelle atomique, entre les surfaces de diamant ; cette idée de l'adhésion avait initialement été proposée pour justifier les valeurs élevées de μ observées lors du frottement du couple diamant/diamant sous ultra vide [69]. Or cette explication ne semblait pas être transposable sous air, car des essais complémentaires menés par Casey, Wilks et Seal, faisant intervenir de l'huile au niveau du contact diamant/diamant sous air, ne laissaient apparaître aucune

modification du comportement en frottement, suggérant ainsi que l'adhésion ne jouait pas ou peu sur le frottement dans ces conditions [74,123].

Cependant, Feng et Field en 1991 ont démontré grâce à des essais au cours desquels variaient la température et l'environnement que l'adhésion était bien une composante à part entière du frottement du couple diamant/diamant sous air ambiant [115].

L'adhésion joue également un rôle primordial durant le frottement diamant-diamant *sous ultra vide* [113] ; ainsi que l'explique Hayward, après un temps de glissement relativement court, l'oxygène et l'hydrogène chimisorbés sur les surfaces sont évacués (phénomène d'usure), induisant alors la formation de liaisons fortes entre les deux contrefaces, d'où un frottement élevé [76]. Chandrasekar et Bhushan ont observé de même un accroissement rapide du coefficient de frottement, de 0.2 à 0.8, après quelques passages du stylet [124] : avant chaque frottement, les échantillons étaient soumis à un chauffage important, entraînant un nettoyage de la surface (desorption des contaminants) ; la quantité de contaminants au début du glissement étant relativement peu importante, leur élimination s'opérait assez rapidement, ce qui se traduisait par un accroissement de μ.

Le rôle de *l'hydrogène atomique* sur le frottement a également fait l'objet de nombreuses théories.

Pepper en 1982 avait déjà montré que la faculté d'adsorption de l'hydrogène excité sur la surface (111) du diamant était particulièrement importante, d'où une saturation des liaisons pendantes qui, d'une part induisait la formation d'un film fortement lié, et d'autre part une diminution de μ en raison des faibles liaisons existant entre les contrefaces [125,126].

Dans le même ordre d'idée, Pate en 1986 avait expliqué que la surface du diamant était saturée par une monocouche d'hydrogène moléculaire, et que si cet hydrogène était désorbé, l'introduction d'hydrogène atomique permettait la formation d'un film chimiquement adsorbé, même à température ambiante [127].

Lors d'essais sous hydrogène atomique, Chandrasekar et Bhushan obtiennent un coefficient de frottement proche de celui de l'air (0.094) [124] ; ce coefficient diminue lorsque la pression de gaz introduit augmente de 10^{-6} à 10^{-4} torr. Selon les auteurs, ce phénomène serait lié au temps de formation d'une monocouche : ils estiment en effet qu'à température ambiante et sous 10^{-6} torr, une telle couche se formerait en quatre secondes, en admettant que la probabilité de collage par collision des molécules est de 1 ; la couche formée

à 10^{-4} torr serait donc « plus épaisse » qu'à 10^{-6} torr, entraînant ainsi une diminution plus importante de μ à 10^{-4} torr.
Il semble cependant plus probable que cette baisse du coefficient de frottement soit liée au temps entre deux passages du pion, et par conséquent à la vitesse de reconstruction de la monocouche adsorbée entre ces deux instants.

Quant au faible coefficient de frottement observé en présence *d'eau*, il a été considéré par Feng et Fiel comme une conséquence de la « cicatrisation » de la surface, même si le rôle des débris d'usure n'est pas à négliger dans ce cas [115].

b) Les revêtements diamant

Le coefficient de frottement du diamant naturel contre un revêtement diamant déposé par CVD est deux à trois fois supérieur à celui observé dans le cas du frottement diamant naturel/diamant naturel poli [115] ; d'après Feng et Field, ces valeurs plus élevées sont liées à la rugosité de surface plus grande dans le cas des revêtements CVD.

Les études réalisées par Miyoshi & al ont montré que le comportement tribologique du couple diamant naturel/diamant CVD n'est pas modifié de façon significative par la présence *d'eau* ; les coefficients de frottement observés pour ce même couple en présence *d'air humide et d'azote sec* sont semblables à ceux obtenus lorsque la contreface est constituée de diamant naturel [111]. *Sous air ambiant*, μ varie entre 0.1 et 0.5 [128], et est compris entre 0.5 et 1.8 *sous vide* [129].

Gardos et Soriano ont étudié l'évolution du comportement tribologique de diamants polycristallins (obtenus par CVD) contre une surface de même nature, en fonction des gaz ambiants [130] : le frottement est là encore contrôlé par la chimie des surfaces, et plus particulièrement par la desorption des gaz, essentiellement l'hydrogène.

- *Sous vide*, ce phénomène entraîne la formation de liaisons pendantes à la surface ; si ces liaisons ne sont pas reconstruites ou saturées par de l'hydrogène ou un autre adsorbat, elles agissent avec la contreface créant ainsi des forces de frottement importantes.
- *Sous air ambiant et à température élevée*, le coefficient de frottement de ce couple est inférieur à celui observé sous vide ; ceci s'explique par la combinaison de deux phénomènes :
  - d'une part, la formation de produits d'oxydation solides et gazeux,
  - d'autre part, la graphitisation au niveau des aspérités de contact.

Les « nouvelles » surfaces ainsi formées ont des contraintes de cisaillement plus faibles, ce qui explique la diminution de μ.

Blau & al ont testé, sous air, différentes contrefaces solides contre des revêtements diamants obtenus par CVD : les coefficients de frottement ainsi mesurés pouvaient être jusqu'à dix fois supérieurs à ceux obtenus lors d'un contact avec un diamant naturel [131]. Des résultats plus contrastés ont été remarqués lors du frottement revêtement diamant/SiC : si le diamant est déposé par CVD, le coefficient de frottement vaut 0.08 [132], alors que s'il est obtenu par dc plasma, μ atteint 0.7 [133].

Le pH de l'eau est également un facteur modifiant le comportement du couple diamant naturel/diamant CVD [134] : μ décroît lorsque le pH augmente de 2 à 7, il atteint son minimum lorsque la solution est neutre, puis croît continuellement jusqu'à un pH de 14 ; cet effet est d'autant plus marqué que les charges normales appliquées et les vitesses de glissement utilisées sont faibles.

9) Les fullerènes

Les fullerènes présentent des propriétés proches de celles du diamant s'ils sont constitués de peu d'atomes de carbone, alors que dans le cas contraire, ils ont plutôt tendance à se rapprocher du graphite.

Les tests mettant en contact des fullerènes (en solution ou évaporés sur un substrat) avec différentes contrefaces ont mis en évidence un coefficient de frottement élevé : 0.6 contre de l'aluminium [135], et 0.5 puis 0.3 en régime stabilisé contre du nitrure de silicium [136] ; en revanche, après bombardement d'ions argent, ce coefficient se stabilise à une valeur inférieure à 0.1. Le couple diamant naturel / revêtement fin de fullerène présente également un coefficient de frottement relativement élevé, 0.7. Les fullerènes purs ne semblent donc pas particulièrement intéressants en tant que lubrifiants solides ; néanmoins, s'ils sont dopés ou ajoutés à des lubrifiants liquides classiques, ils peuvent offrir certains avantages dans différentes applications tribologiques [137].

II) Diamond Like Carbon, DLC

Les revêtements DLC, en dépit de leur structure relativement amorphe, se comportent par certains aspects de façon similaire aux revêtements diamant polycristallins et au diamant

naturel [138] ; ils peuvent être utilisés dans des applications tribologiques variées pour deux raisons :

- ❖ leur coefficient de frottement peut être extrêmement faible (0.02) dans des conditions de frottement favorables, et ce contre une grande variété de contrefaces, y compris l'acier,
- ❖ leur déposition se fait à une température relativement basse, ce qui fait d'eux des revêtements idéaux pour bons nombres de substrats [139].

Tout comme pour le diamant naturel et les revêtements diamant, de nombreux paramètres influencent le comportement tribologique des DLC.

1) Morphologie et structure

Liu & al ont réalisé trois types de DLC différents dans le but de comparer le rôle de leur morphologie respective sur le frottement : un revêtement a-C déposé par arc sous vide, un autre a-C:H obtenu par CVD, et un film ta-C également formé par arc sous vide ; ces revêtements ont ensuite été testés par fretting, sous air ambiant, contre une sphère de corundum [140]. Il en résulte que quel que soit le revêtement utilisé, le coefficient de frottement initial élevé est lié à la morphologie originale des surfaces en contact, alors que la diminution observée en régime établi est due à la structure du revêtement, à l'accroissement des aires de contact, et très probablement à la présence de débris d'usure.

Dans les mêmes conditions expérimentales, le coefficient de frottement du revêtement a-C:H est supérieur à ceux des films a-C et ta-C, vraisemblablement en raison de sa concentration en hydrogène plus élevée. Les différences observées entre les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements a-C et ta-C sont liées à la teneur en sp^3 ; en effet, le film ta-C, contenant jusqu'à quatre-vingt cinq pourcents de carbone hybridé sp^3, a plutôt tendance à se comporter comme un revêtement diamant brut.

2) Teneur en hydrogène

Les revêtements DLC hydrogénés ont une dureté, un module d'Young, une densité, une stabilité thermique et des contraintes de compression inférieurs à ceux des films non hydrogénés. Une augmentation de la teneur en hydrogène accentue la baisse des caractéristiques précédantes. Cependant, la concentration en hydrogène n'est pas seule responsable de ces propriétés car la plupart d'entre elles dépendent également de la fraction d'hydrogène lié au carbone.

Afin de contrôler la teneur en hydrogène de leurs revêtements, Yun & al ont déposé divers films DLC par pulvérisation d'une cible de carbone en présence d'un mélange variable

H_2/Ar ; ces revêtements ont ensuite été testés sous ultra vide [141]. Il s'avère que le coefficient de frottement en régime établi diminue de 0.4 à 0.2 lorsque la teneur en hydrogène augmente de dix à quarante pourcents.

Wang & al ont également montré que l'efficacité des revêtements DLC utilisés lors de tests dits « Contact Start Stop » était améliorée lorsque la teneur en hydrogène augmentait de douze à trente-six pourcents [142] ; toujours durant ces mêmes essais, une diminution de trois pourcents de l'humidité relative entraînait l'apparition de fissures dans le revêtement contenant le moins d'hydrogène, alors que celui dont la concentration était la plus élevée est resté stable.

D'autres essais comparatifs ont été menés par Miyake & al, sans que la teneur exacte en hydrogène ne soit précisée [143] ; il s'avère que sous *ultra vide*, le DLC le moins hydrogéné a un coefficient de frottement élevé (0.4) alors qu'avec une teneur en hydrogène plus importante, ce coefficient n'atteint que 0.01 ; le phénomène contraire s'observe sous *air humide* : dans ce cas, le coefficient de frottement passe de 0.15 à 0.25 lorsque la concentration en hydrogène augmente.

3) Dopage

L'ajout d'éléments aux revêtements permet d'améliorer certaines propriétés spécifiques des DLC comme l'adhérence (par exemple avec un film intermédiaire de TiC [144]), le faible frottement ou encore la stabilité [145]. Des revêtements DLC contenant du fluor et du silicium offrent des propriétés de résistance à l'usure semblable à celles des DLC hydrogénés [146,147]. L'addition de métaux dans des concentrations très élevées peut augmenter le coefficient de frottement jusqu'à 0.6 [147]. Certains revêtements DLC présentent une grande sensibilité à l'humidité, sensibilité qu'il est possible de réduire par l'addition de certains composants dopants (Si ou autres) [147-149].

4) Charge normale, vitesse, contreface

Afin d'évaluer l'influence des paramètres expérimentaux que sont la charge normale, la vitesse de glissement ainsi que la durée des tests, Ronkainen & al ont déposé des revêtements DLC par arc sous vide qu'ils ont ensuite testés sous air ambiant contre des pions en alumine et en acier [150]. Les coefficients de frottement ainsi obtenus sont de l'ordre de 0.2 ; ils augmentent cependant légèrement lorsque la vitesse de frottement croît et la charge normale diminue. La hausse du coefficient de frottement est particulièrement significative lors de tests de longue durée, et plus spécialement lorsque le pion est en acier.

Holmberg & al ont réalisé des tests analogues avec des revêtements a-C et a-C:H [144] : le comportement tribologique du film a-C est demeuré remarquablement stable dans la gamme de vitesse et charge normale utilisée, alors que le film a-C:H a montré une sensibilité plus nette aux variations de vitesses et charges.

La nature de la contreface est également un paramètre important dans le comportement en frottement du DLC. Pour être utilisé en tant que revêtements tribologiques, les films DLC doivent adhérer parfaitement au substrat, l'effet des forces adhésives devant être supérieur à celui des contraintes internes afin d'éviter tout risque de délamination.

Des contrefaces en acier, nitrure de silicium et DLC ont été utilisées par Jia & al pour tester leurs revêtements DLC hydrogénés, déposés par CVD, sous air humide et sec [151] ; dans tous les cas, le coefficient de frottement est voisin de 0.05, alors que des variations relativement importantes des taux d'usure des différentes contrefaces sont observées. En effet, sous air sec, en raison de la formation d'un film de transfert protecteur, les usures du nitrure de silicium et celle de l'acier n'ont pas été mesurables. Sous air humide, le film de transfert adhérant mal aux surfaces, les taux d'usure du nitrure de silicium et de l'acier sont plus importants que précédemment ; l'usure du DLC (en frottement contre du DLC) n'a pu être déterminée, car trop faible.

5) Température

Les performances tribologiques des revêtements DLC peuvent être modifiées par des variations de température.

Erdemir et Fenske ont comparé le rôle de la température sur les couples diamant CVD/SiC et DLC/SiC sous air ambiant, la température variant de l'ambiante à 400°C [152] ; deux points essentiels ressortent de cette étude :

- ❖ les revêtements DLC, grâce à leur état de surface lisse et leur frottement intrinsèquement faible, réduisent deux à trois fois (en fonction de la température) le taux d'usure des pions SiC par rapport à celui du couple SiC/SiC ; néanmoins, au delà de 300°C, les DLC se transforment en carbone de type graphite qui est ensuite évacué durant le frottement,
- ❖ les revêtements diamant supportent bien évidemment des températures supérieures à 300°C, mais leurs rugosités élevées entraînent des pertes par usure non négligeables.

Le choix revêtement diamant ou DLC doit se faire en fonction de l'application tribologique envisagée, mais en gardant présent à l'esprit les limites en températures du DLC ainsi que les inconvénients inhérents à la rugosité du diamant.

Liu, Erdemir et Meletis ont également étudié les effets d'une diminution de la température jusqu'à – 10°C sur le frottement du couple DLC/ZrO_2 [153] : à cette température, le revêtement DLC est arraché après une faible distance de frottement, entraînant une usure très élevée. Des tests réalisés dans les mêmes conditions, mais à température ambiante, ont mis en évidence un phénomène de graphitisation [154], ce qui semble indiquer d'une part que la température joue un rôle important dans le comportement tribologique, et que d'autre part les basses températures empêchent la graphitisation du DLC.

6) Environnement

Les comportements tribologiques des différents types de revêtements DLC présentent des similitudes dans leur façon de réagir à l'environnement, ainsi que l'a résumé Grill [155] :

- ils se comportent de façon similaire au diamant sous *ultra vide*, mais pas en présence d'*atmosphère humide*, leur sensibilité au degré hygrométrique étant grande,
- les revêtements DLC hydrogénés présentent un coefficient de frottement faible sous *oxygène ou azote humide*, extrêmement faible sous *azote sec* ou *ultra vide*, mais très élevé sous *oxygène sec*,
- la perte d'hydrogène après chauffage à haute température entraîne une augmentation importante du coefficient de frottement sous *ultra vide*, mais pas sous *atmosphère humide*,
- la formation d'un film de transfert durant le glissement modifie aussi bien le coefficient de frottement que le taux d'usure.

En l'absence d'espèces oxydantes, comme par exemple sous *ultra vide*, le coefficient de frottement des DLC varie dans une large gamme de valeurs, de 0.01 à 0.3 et plus comme l'a démontré Gardos [156] ; les valeurs extrêmement faibles observées sous atmosphère inerte dans le cas de revêtements DLC lisses sont dues à un état de surface de grande qualité ainsi qu'à la présence de films fins d'hydrocarbures de type polymères dont les interactions entre chaînes carbonées hydrogénées sont de type Van der Waals.

Les mécanismes de frottement en présence *d'oxygène et d'humidité* sont également complexes ainsi que le montre cette étude de Kim & al concernant le frottement de revêtements DLC contre des sphères de nitrure de silicium sous *argon et air à humidités variables* [157] : les films DLC s'oxydent en présence d'air et d'argon humides suivant une réaction tribochimique similaire à celle de l'oxydation des polymères hydrocarbures, et aboutissant à la formation de liaisons C=O [158]. Le frottement des DLC dans ce cas est régi par les films de transfert constitués de débris d'usure ; l'usure quant à elle est dirigée par la tribochimie sous air et environnement humide, tandis qu'elle l'est uniquement par adhésion

sous argon sec. Par conséquent, en l'absence d'éléments oxydants, le coefficient de frottement est faible (0.06 sous argon sec), alors que la formation de DLC oxydé sous air et argon humide entraîne un accroissement du coefficient de frottement.

La plupart des revêtements DLC a un comportement tribologique similaire à celui du MoS_2, de l'ultra vide à l'air ambiant, alors que le diamant et le graphite présentent des coefficients de frottement bien plus élevés sous ultra vide, mais du même ordre de grandeur sous air ambiant [159].

Le processus de frottement du couple DLC / ZrO_2, sous air ambiant, a particulièrement été étudié à l'Argonne National Laboratory, permettant de mettre en évidence un frottement en trois étapes [160,161]:

- au départ, *une période dite de rupture (« break-in »)* durant laquelle des distorsions importantes se produisent au niveau de la structure du DLC, probablement dues à des phénomènes thermiques ou de tension ; le DLC commence alors à se transformer en graphite, d'ailleurs une partie non négligeable du film de transfert est formée de cette structure de DLC distordue,
- suit une *période intermédiaire*, caractérisée par un frottement constant (plateau) durant un temps relativement court ; cette phase est attribuée à la formation du film de transfert,
- enfin, *la période de régime établi* (coefficient de frottement faible) correspondant à la formation d'un film de graphite dû à un phénomène de « wear-induced graphitization », c'est à dire à la formation d'une couche tribologique graphitique de faible frottement [158,159].

  Cette graphitisation induite par l'usure débute lorsque les températures flash atteintes au niveau des points de contact entraînent la libération d'hydrogène prisonnier du réseau cristallin, induisant ainsi une relaxation de la structure rigide du DLC. Grâce à cet état de relaxation, l'application d'une charge normale provoque un cisaillement de la structure du DLC, ce qui accroît sa déformation. Les zones de contact à température élevée sont refroidis sous l'effet de conduction et convection entre deux passages du pion : la libération des atomes d'hydrogène de la structure du DLC dépend donc de l'accumulation de chaleur durant un grand nombre de contact (ce qui explique l'absence de graphitisation à basse température). Un film de graphite peut alors se former à partir de cette zone appauvrie en hydrogène et résistant peu au cisaillement.

Ce processus de graphitisation dépend à la fois de la vitesse de glissement et de la charge normale appliquée, mais il semblerait que dans la gamme de valeurs étudiées par

Erdemir & al, l'influence de la vitesse soit prépondérante ; ceci s'explique par l'importance qu'a la fréquence des contacts sur l'augmentation de la température au niveau des aspérités de contact.

III) Conclusion

La diversité des comportements tribologiques observés pour les revêtements diamant et DLC rend très délicate toute tentative de classification.

Des progrès importants ont été réalisés durant ces vingt dernières années, aussi bien concernant les procédés de déposition que la caractérisation en frottement et usure des revêtements diamant et DLC ; leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques exceptionnelles font d'eux des candidats idéaux pour bons nombre d'applications tribologiques. Cependant, les revêtements diamant sont encore peu utilisés dans l'industrie : jusqu'à présent, seuls des pièces rapportées pour outils de coupe et des forets ont été recouverts.

Une rugosité relativement élevée de la surface en fin de dépôt, un coût de fabrication important, mais surtout une fiabilité et une reproductibilité insuffisantes dans l'état actuel des choses expliquent la commercialisation relativement lente des revêtements diamant ; en revanche, le DLC, moins coûteux et plus facilement réalisable, est plus largement utilisé.

Chapitre IV

Dispositif expérimental Méthodes d'analyses

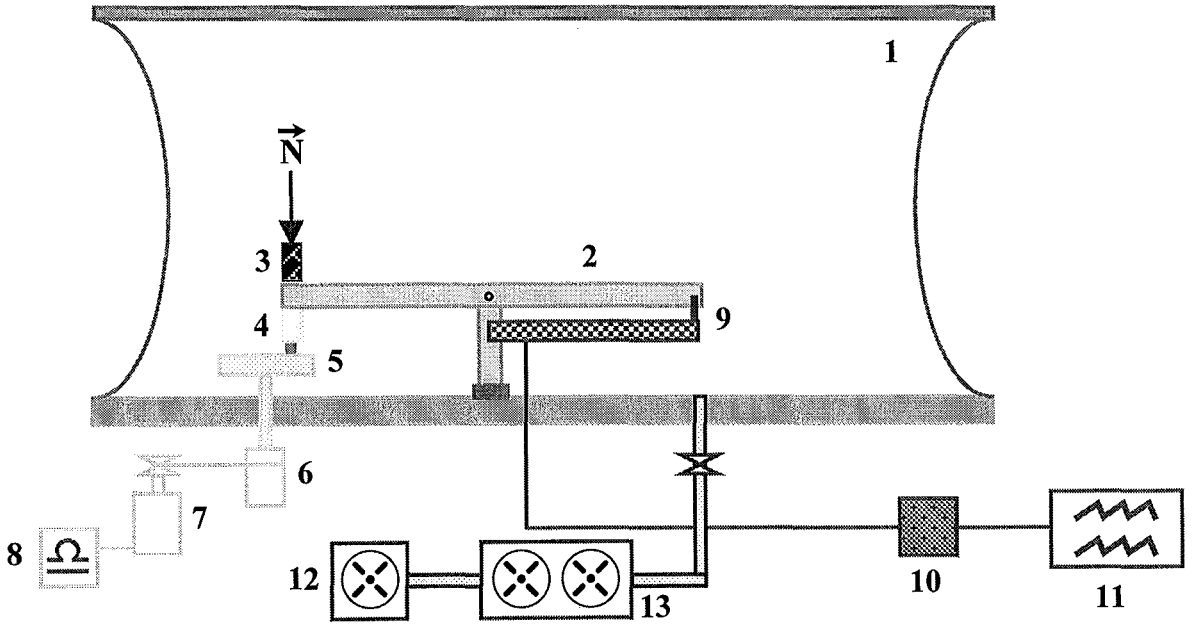
Dispositif expérimental - Méthodes d'analyses

Le dispositif expérimental doit permettre d'obtenir des résultats exploitables et reproductibles ; il est donc nécessaire qu'il prenne en considération différents aspects :

- ❖ les impératifs géométriques au niveau du contact,
- ❖ le contrôle des paramètres mécaniques,
- ❖ la maîtrise de l'environnement gazeux.

I) Tribomètre sous atmosphère contrôlée

Les essais en frottement sont réalisés sur un tribomètre classique de type pion-disque placé dans une enceinte à vide dans laquelle les différents gaz sont introduits, de façon continue et progressive, au moyen de vannes de fuite ; l'ensemble du dispositif de frottement repose sur un bâti métallique cylindrique conçu de telle sorte que son poids assure l'inertie nécessaire à l'isolement des perturbations extérieures (figure 1).



1 : enceinte à vide
2 : bras
3 : charge normale
4 : pion et porte-pion
5 : disque et support
6 : passage magnétique
7 : moteur électrique
8 : alimentation du moteur
9 : jauge de contraintes
10 : coffret de jauge
11 : traceur
12 : pompe à palettes
13 : pompe à diffusion

Figure 1 : Schéma du tribomètre pion-disque

1) Le bras

Il s'agit de l'organe essentiel du tribomètre ; il est équipé de contrepoids localisés en différents points qui lui assurent un équilibre indifférent hors charge : ainsi, lorsque la charge normale est appliquée à la verticale du pion, au moyen de masses parfaitement déterminées, aucun poids parasite ne vient s'y ajouter (figure 2).



Figure 2 : Bras du tribomètre

A la verticale de la zone d'application de la charge normale se trouve le porte-pion ; grâce à une combinaison de rotation et glissement, il est possible d'obtenir sur un seul pion revêtu quatre traces de frottement différentes : une fois le support incliné, il suffit de tourner le pion (selon son axe) pour changer de zone de frottement, et de faire glisser la pièce dans une goulotte à cet effet afin de placer la nouvelle zone de contact à la verticale de la charge normale appliquée. Ceci permet d'effectuer des essais de reproductibilité en gardant le même échantillon, ce qui limite au mieux les différences de morphologie et rugosité qui risquent de se produire lorsqu'on utilise des revêtements différents (figure 3).

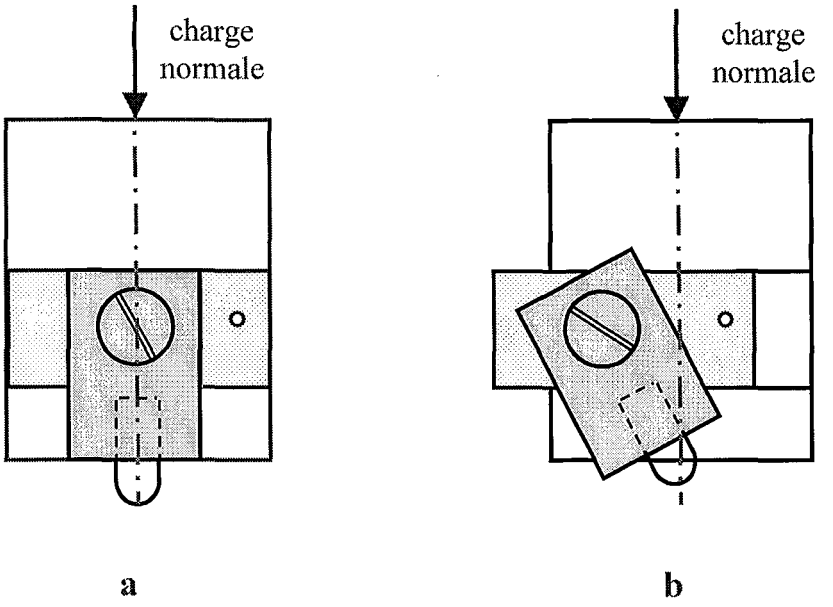


Figure 3 : Porte-pion orientable
a : position verticale ; b : position inclinée

Le bras peut se déplacer en translation et suivant deux rotations (figure 4) :

- *translation dans le plan horizontal* : ceci permet de modifier le contact pion-disque, et par conséquent de multiplier les pistes de frottement sur un même disque,
- *rotation autour de l'axe D_1 passant par O* : ce mouvement assure la mise en contact du pion sur le disque ainsi que l'application de la charge normale ,
- *rotation autour de l'axe D_2, perpendiculaire à D_1 et passant par O* : la force tangentielle est ainsi déterminée ; en effet, une jauge de contraintes a été fixée face à l'extrémité du bras, cette dernière étant munie d'une pointe. Lorsque la force tangentielle varie, la pointe s'appuie sur la lame, déséquilibrant ainsi le pont de jauge ; une tension, proportionnelle à la force appliquée est alors mesurée : le coefficient de frottement dynamique, rapport entre la force tangentielle et la charge normale appliquée, est donc parfaitement déterminé.

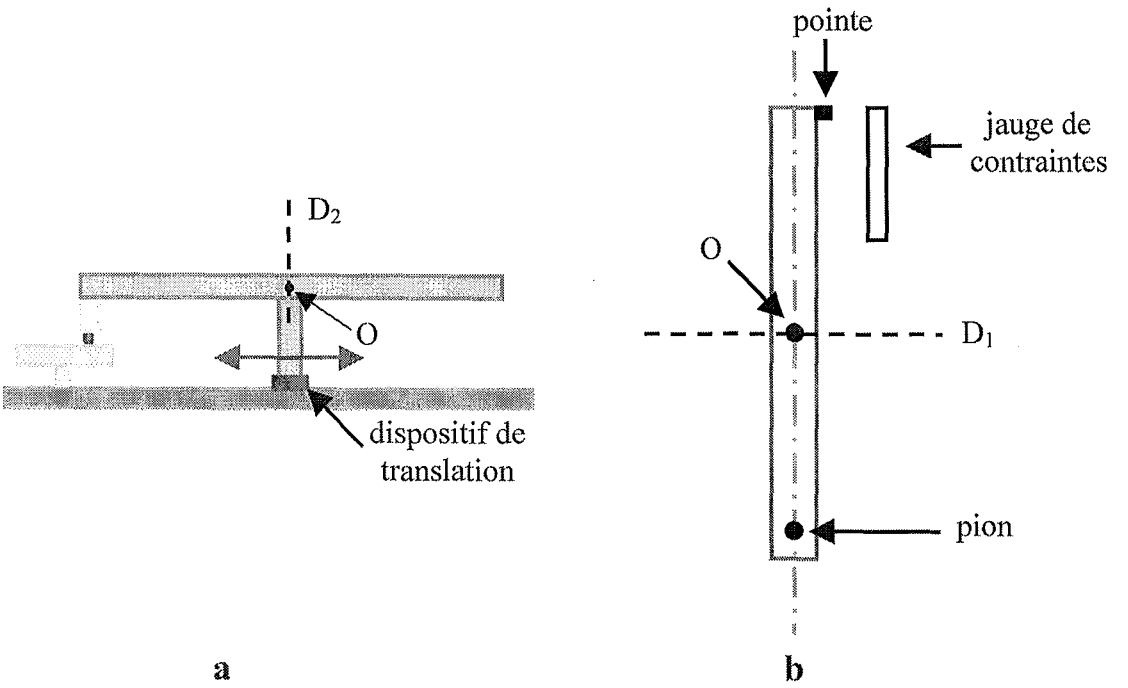


Figure 4 : Axes de rotation du bras
a : vue de droite ; b : vue de dessus

2) Disque et pion

Les disques (58 mm de diamètre, 6 mm d'épaisseur) sont usinés dans différents matériaux : cuivre, aluminium et ses alliages, acier XC48, acier rapide HSS ; leurs compositions chimiques sont résumées dans le tableau suivant (tableau 1) :

	Composition chimique (%)
Cuivre	99.99
Alliage Al-Zn-Mg (7075)	Si< 0.40 ; Fe<0.50 ; Cu<2.00 ; Mn<0.30 ; Mg<2.90 ; Cr<0.35 ; Zn<6.10 ; Ti<0.20 et Al
Alliage Al-Cu (2017A)	Si< 0.80 ; Fe<0.70 ; Cu<4.50 ; Mn<1.00 ; Mg<1.00 ; Cr<0.10 ; Zn<0.25 et Al
Acier XC48	C = 0.48 ; Mn = 0.50-0.80 ; Si = 0.10-0.40 ; S<0.035 ; P<0.035
Acier HSS	C, V, Cr, Fe, W, Fe, Mn, Co, Mo, en fonction du traitement de surface

Tableau 1 : Composition chimique des différentes contrefaces utilisées

Le porte-disque est solidaire d'un axe vertical entraîné par un passage magnétique fixé à la base de l'enceinte ; à l'extérieur, une courroie de transmission le relie à un moteur électrique à courant continu équipé d'une dynamo tachymétrique : la vitesse de rotation, proportionnelle à la différence de potentiel mesurée (ici, 2.43 V $\Leftrightarrow$ 207 tr/min), est donc réglée avec précision.

Avant essai, les disques sont d'abord polis mécaniquement à l'aide de papier émeri (SiC) de grade variant entre 600 et 1200 ; l'état de surface est ensuite affiné par polissage à la pâte diamant dont la granulométrie est comprise entre 7 et 1/10 µm. La durée de ces deux étapes de polissage dépend de la qualité de surface que l'on désire obtenir. Les disques sont finalement nettoyés à l'alcool puis rapidement séchés afin d'éviter la formation de gouttelettes risquant de marquer la surface après évaporation.

Le pion est un cylindre de carbure de tungstène (10 mm de diamètre) dont l'un des embouts est hémisphérique, et recouvert de diamants obtenus par procédé flamme. Deux caractéristiques intrinsèques font du carbure de tungstène un substrat idéal pour la déposition du diamant :

- il offre une excellente adhérence au diamant,
- son coefficient d'expansion thermique proche de celui du diamant permet la déposition des cristaux dans un état virtuellement libre de toute contrainte, aussi longtemps que les cristaux ne sont pas jointifs sur le substrat [162].

3) Groupe de pompage

Destiné à l'évacuation de l'enceinte, il est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile ; le prévide de l'enceinte se fait uniquement à travers le circuit primaire (le circuit secondaire est isolé grâce à un by-pass). Lorsque la pression intérieure est de l'ordre de 10^{-3} torr, le circuit secondaire est ouvert (fermeture du by-pass) : le pompage est effectué par la pompe à diffusion reliée à la pompe à palettes ; il est alors possible d'obtenir un vide secondaire de 10^{-6} torr. Afin d'éviter toute rétrodiffusion d'huile, un piège à azote liquide est placé entre la pompe à diffusion et l'enceinte.

Le vide primaire, jusqu'à 10^{-3} torr, est mesuré grâce à une jauge à thermocouple : elle utilise les variations de la conductivité thermique d'un fil en fonction de la pression et de la nature des gaz. Une jauge à ionisation de type Bayard-Alpert est utilisée pour la mesure du vide secondaire.

4) Atomisation des gaz

Le dispositif est relativement simple : il suffit de placer un filament au voisinage de la surface du disque, et son échauffement par effet Joule entraînera la dissociation partielle du gaz donc son atomisation (figure 5).

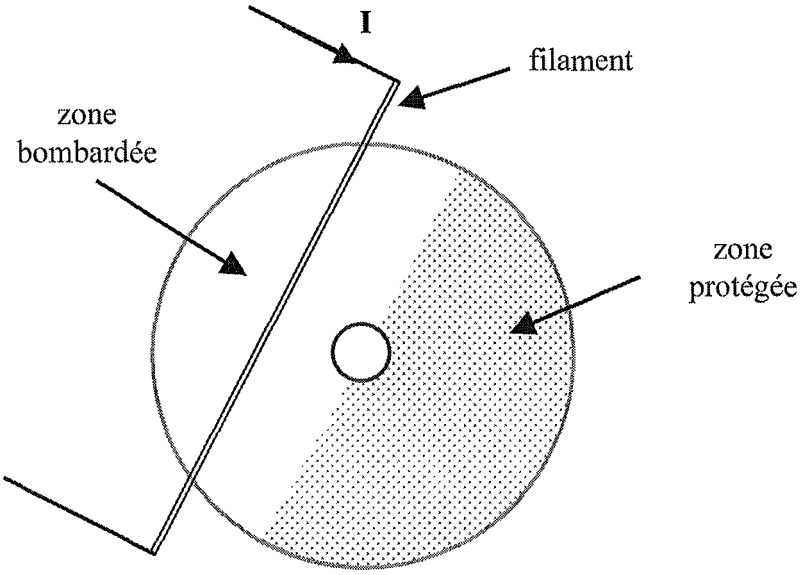


Figure 5 : Dispositif permettant l'atomisation des gaz

L'hydrogène atomique est obtenu par choc de l'hydrogène moléculaire sur un filament de tungstène chauffé, et dont la température est limitée à 1800°C pour éviter une trop forte sublimation et la formation d'un dépôt de tungstène sur le disque ; la fraction d'hydrogène dissociée croît avec la température du tungstène. Cette quantité d'hydrogène dissociée est proportionnelle à la pression de l'hydrogène dans l'enceinte. La fraction de l'hydrogène atomique qui frappe le disque est proportionnelle à l'angle solide sous lequel il est vu, tant que l'on se trouve en régime de Knudsen, c'est à dire, lorsque la pression totale reste inférieure à 10^{-1} Pa. Au delà de cette pression, les chocs de l'hydrogène atomique avec l'hydrogène moléculaire diminuent sa probabilité d'atteindre le disque.

L'oxygène atomique se forme en présence d'un filament de platine dont la température est limitée à 1300°C pour éviter la fusion.

II) Méthodes de caractérisation des surfaces de frottement

1) Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [163]

Cette méthode d'analyse non destructive permet d'obtenir des informations concernant la morphologie et la topographie de l'échantillon ; elle ne nécessite pas de préparation

particulière, sauf si l'échantillon n'est pas conducteur, auquel cas il suffit simplement de le métalliser.

Cette technique est pratiquée sous vide secondaire. Un pinceau très fin d'électrons balaye la surface de l'échantillon : les électrons secondaires émis par l'échantillon viennent frapper la première plaque d'un multiplicateur d'électrons recouverte d'une couche photosensible ; les photons émis sont conduits grâce à un guide de lumière vers un photomultiplicateur. Deux types d'images peuvent être obtenus :

- *en mode secondaire* : elles sont essentiellement formées par des électrons de basse énergie, la partie la plus importante de l'émission se produisant à une énergie inférieure à 20 eV ; ces électrons sont en général postaccélérés afin d'obtenir un coefficient de multiplication important,
- *en mode rétrodiffusé (contraste de numéro atomique)* : la postaccélération n'est ici pas nécessaire, mais il faut, en revanche, augmenter le courant de sonde.

2) Analyse X à énergie dispersive [163]

Lorsqu'un faisceau d'électrons suffisamment énergétique frappe une surface métallique, des rayons X, caractéristiques des atomes constituant la cible sont émis : l'étude de ces rayons constitue le principe de base de l'analyse X.

Cette technique permettant d'obtenir la composition chimique d'un échantillon est en général couplée au MEB, à condition que ces appareils soient équipés de dispositifs capables d'analyser les émissions de rayons X.

Deux types d'analyses peuvent être effectués :

- *en fonction de la longueur d'onde* ; on parle alors de spectrométrie dispersive en longueur d'ondes (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy),
- *en fonction de l'énergie* : il s'agit alors de spectrométrie dispersive en énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy), méthode qui sera utilisée ici.

Un dispositif EDS fonctionne de la façon suivante : les photons émis par l'échantillon viennent heurter un cristal détecteur, créant ainsi un nombre de paires électron-trou proportionnel à leur énergie incidente ; un histogramme portant en abscisses l'énergie des événements détectés et en ordonnées leur nombre peut ainsi être tracé. Connaissant l'énergie correspondant à chacun des pics enregistrés, il est aisé, à l'aide d'un programme d'identification, de remonter à la composition du matériau étudié.

Cette méthode, indispensable si l'on veut connaître la composition chimique d'un échantillon, présente néanmoins trois inconvénients :

- ❖ il n'est pas possible de détecter les éléments légers ; en général, la résolution de l'appareillage ne permet pas de mettre en évidence la présence d'éléments précédant le carbone dans la classification périodique,
- ❖ les spectres sont tracés à partir des analyses des raies K des éléments ; cependant, il est possible que la raie K de certains composés corresponde à la raie L d'autres corps, d'où une confusion possible du logiciel (par exemple entre la raie K de l'oxygène et la raie L du chrome et du vanadium),
- ❖ s'il est possible de déterminer la nature des éléments présents, il est en revanche impossible de connaître le type des liaisons entre ces éléments ; en pratique, à un revêtement de carbone correspondra un spectre mettant en évidence le pic C, mais il n'est pas possible de savoir s'il s'agit de diamant (hybridation sp^3) ou de graphite (hybridation sp^2).

3) La spectroscopie Raman

Cette méthode d'analyse, également non destructive en général, applicable dans l'air sans préparation particulière, permet de palier l'inconvénient précédemment cité de l'EDS.

Le principe de l'effet Raman est résumé sur la figure suivante (figure 6) :

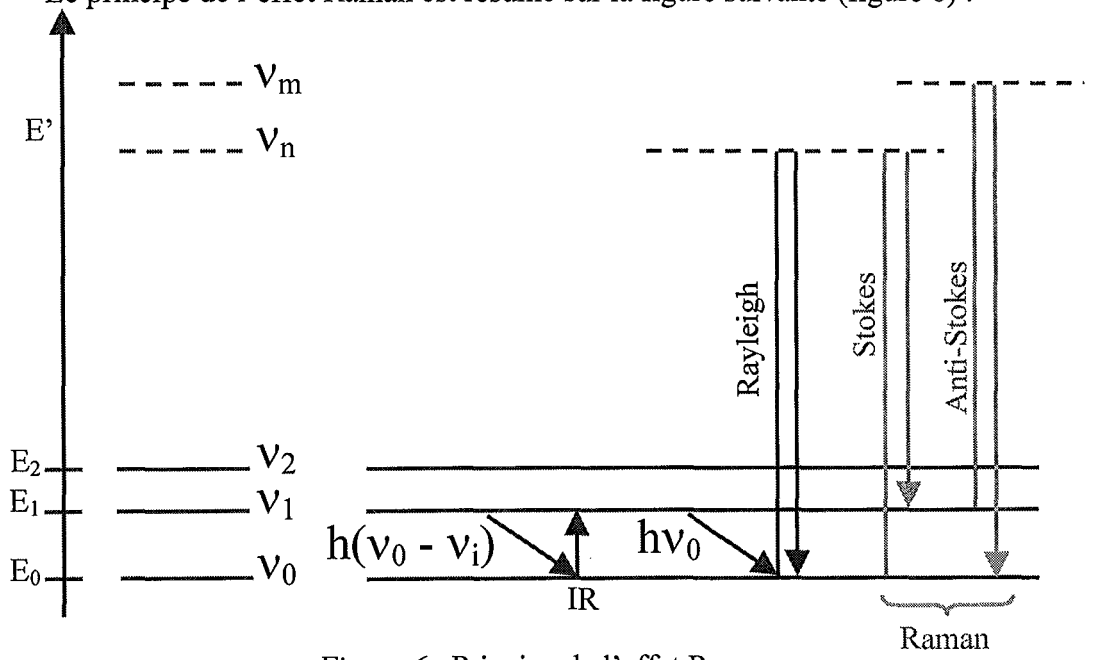


Figure 6 : Principe de l'effet Raman

Lorsqu'un échantillon est éclairé par une radiation lumineuse appartenant au domaine visible, les molécules passent d'un niveau de vibration moléculaire stable (E_0) à un

niveau transitoire d'énergie nettement plus élevé (E'). La désexcitation peut se produire selon trois modes :

- la plupart des molécules excitées retournent à leur niveau de vibration initial : c'est le phénomène de diffusion de Rayleigh, sans changement de fréquence,
- un très petit nombre de molécules retombe en émettant un photon d'énergie différente ; si le niveau final est supérieur au niveau de départ, il s'agit de diffusion Stokes,
- dans le cas contraire, la diffusion est de type anti-Stokes.

Ce sont ces deux derniers modes de diffusion qui constituent le spectre Raman.

Les fréquences de vibrations moléculaires dépendent des masses des atomes intervenant ainsi que de la nature de leur liaison : un spectre Raman indique donc sans ambiguïté à la fois la composition chimique d'un matériau et son organisation cristalline.

La spectroscopie Raman présente cependant deux inconvénients :

- pour un composé organique, un domaine de fréquences déterminées correspond à chaque type de groupement fonctionnel, le pic s'y déplaçant plus ou moins en fonction des autres éléments présents. En revanche, rien n'a été établi avec précision pour les composés minéraux.
- s'agissant d'un effet modeste, l'effet Raman nécessite des lasers puissants.

Un spectre Raman contient de nombreuses informations : outre la composition chimique, il est possible, en particulier pour les revêtements de carbone dur, de connaître la nature des liaisons carbone-carbone, l'état de contraintes internes ainsi que des données sur la morphologie des cristaux.

a) Nature de la liaison carbone-carbone

A chaque type de liaison correspond une longueur d'onde ou une bande de longueur d'onde :

- *le diamant* : son pic caractéristique se trouve au voisinage de 1332 cm^{-1} ; il a parfois été observé un pic à 1140 cm^{-1} attribué à des diamants nano-cristallins (ou semi-amorphes) [164],
- *le graphite* : son spectre contient en général deux bandes, la ligne G à 1580 cm^{-1}, et la ligne D à 1357 cm^{-1} ; son intensité est inversement proportionnelle à la dimension du cristal dans le plan basal. Le spectre s'élargit au fur et à mesure que la taille des cristaux diminue ; en

revanche, l'orientation cristalline (par rapport au faisceau incident) n'a pas d'influence sur son aspect.

- le spectre du *graphite hexagonal* présente deux bandes relativement larges, autres que la raie G omniprésente : une bande G_1 à 2700 cm^{-1} et une bande G_2 à 2732 cm^{-1} [165],
- le spectre du *DLC* contient deux pics principaux [166] situés à :
  - 1540 cm^{-1}, caractéristique du carbone lié sp^2, de type graphite-like,
  - 1360 cm^{-1}, correspondant à une liaison sp^3 et probablement à une contribution de la bande D du graphite [167].
- *le carbone amorphe* est représenté par une large bande centrée à 1550 cm^{-1}, l'hybridation sp^2 étant généralement caractérisée par deux pics à 1580 et 1330 cm^{-1}.

Lors de l'analyse d'un spectre Raman réalisé à partir d'un revêtement carboné, il est important de garder en mémoire le fait que ce type de traitement est 50 fois plus sensible au graphite qu'au diamant ; autrement dit, une petite quantité de graphite noyée dans un film diamant sera détectée, alors que dans le cas contraire, le diamant passera inaperçu dans la masse de graphite [168].

b) Qualité du revêtement, morphologie

Différentes grandeurs permettent d'apprécier l'état d'un revêtement diamant :

- *l'aspect du pic* lui-même : un diamant endommagé est caractérisé par un pic déchiqueté et asymétrique ; la largeur de ce pic asymétrique peut être attribuée à différents phénomènes [168] :
  - présence de diamant imparfait,
  - dispersion importante de l'orientation des cristallites,
  - champ de contraintes très hétérogène, à des dimensions supérieures au micron.
- *l'intensité du pic* : l'augmentation de sa hauteur est directement liée à l'accroissement de l'épaisseur du revêtement [169] ; il a également été montré que cette intensité diminuait avec la taille de grains, et que lorsque ces derniers étaient de l'ordre de 0.1 µm, leur signal se trouvait confondu avec celui du bruit [170].
- la qualité du revêtement peut également être estimée en calculant le rapport entre l'aire du pic diamant à 1332 cm^{-1} et l'aire de la bande plus large, comprise entre 1400 et 1700 cm^{-1}, qui contient les autres formes carbonées [41,60].

❖ *la largeur à mi-hauteur* (Full Width at Half Maximum : FWHM) est directement liée à la qualité du diamant : plus le pic est large, plus le revêtement est mauvais ; elle est en général comparée à celle du diamant naturel qui varie entre 1.65 et 2.00 cm^{-1} [171,172].

c) Contraintes internes

Différentes formules ont été mises au point pour caractériser l'état de contrainte d'un revêtement diamant en utilisant son spectre Raman ; elles sont en général basées sur le déplacement du pic diamant observé par rapport au pic du diamant naturel : un décalage positif caractérise un film en compression alors qu'un déplacement négatif est significatif d'un état de traction [173]. Les calculs les plus utilisés sont les suivants :

❖ *contraintes parallèles à l'axe <100> du diamant [174]*

$$X = - 1.08 \times \delta (k_1)$$

avec X, contraintes en GPa et $\delta (k_1)$, déplacement du pic en cm^{-1}

❖ *tension biaxiale dans le film diamant [175]*

$$\varepsilon = - 5.46 \times 10^{-4} (\nu_s - \nu_0)$$

avec ε, tension ; ν_0, position du pic diamant non contraint en cm^{-1} ; ν_s, position du pic diamant contraint (cm^{-1})

❖ *contraintes internes [176]*

$$\sigma = - \Delta w / S$$

avec σ, contraintes internes (GPa) ; Δw, différence entre la position du pic diamant observé (en cm^{-1}) et celle du pic du diamant « bulk », c'est à dire 1332.6 cm^{-1} ; S = 2.16 $cm^{-1}.GPa^{-1}$, constante liant le déplacement et les contraintes.

La spectroscopie Raman est donc d'une aide très précieuse, que ce soit pour caractériser des dépôts ou suivre le comportement de revêtements durant le frottement [177].

Cependant, cette technique présente un inconvénient de taille : il n'est pas possible de percevoir la différence de structure entre la surface et la masse du revêtement. Il est possible de remédier à ceci en déposant sur l'échantillon à analyser un film d'argent : il s'agit de la technique dite SERS, *Surface Enhanced Raman Scattering*. L'application de cette méthode à des revêtements de diamants polycristallins obtenus par flamme a mis en évidence la présence de deux pics à 1580 et 1355 cm^{-1} qui n'étaient pas visibles en spectroscopie Raman classique [178] ; ceci indiquerait donc que la surface du revêtement a une structure de type sp^2, différente de l'hybridation sp^3 de la masse.

Il est également possible de palier cet inconvénient en utilisant une technique d'imagerie Raman analogue à celle développée par Mermoux et son équipe au LEPMI : il s'agit d'une méthode permettant de faire des analyses sur des surfaces de taille relativement importante, et non plus ponctuellement comme c'est le cas de la spectrométrie Raman classique, ainsi qu'à divers profondeurs.

L'acquisition des données peut se faire de deux manières différentes :

- l'échantillon est fixé à un support pouvant se déplacer suivant un pas très faible (pas minimum de 0.1 μm) : le spectre est enregistré en un point, puis l'échantillon est translaté,
- l'échantillon est immobile, et le faisceau laser balaye la surface à analyser ; dans ce cas, les données sont stockées ligne par ligne, chaque ligne constituant un fichier image.

Quelle que soit la méthode choisie, la surface étudiée est représentée par un fichier image constitué de m x n spectres auxquels il est possible d'accéder point par point.

Le spectromètre utilisé (DILOR, XY) est équipé d'un microscope confocal et d'un détecteur CCD refroidi par azote liquide : ceci permet donc de visualiser la zone à étudier, d'en obtenir des images en électrons secondaires ainsi que des analyses X.

Les spectres ont été enregistrés avec les raies verte ou bleue d'un laser argon (respectivement 514.5 nm et 488 nm) ; les allures des spectres obtenus avec ces deux longueurs d'onde sont similaires. Les puissances laser mises en jeu sont relativement fortes (20 mW maximum sur l'échantillon) afin de faciliter l'enregistrement d'un grand nombre de spectres ; elles ne sont cependant pas suffisantes pour induire des déplacements de raies ou des modifications de spectres.

Le microscope est équipé de plusieurs objectifs dont le choix dépend essentiellement de la rugosité de l'échantillon ; deux paramètres importants sont à connaître pour chacun des objectifs :

- *le diamètre du spot laser en surface (résolution latérale)* : il est de l'ordre de 0.7 μm pour un grandissement 100, et de 1 à 2 μm pour les zooms les plus faibles,
- *la profondeur de pénétration (résolution axiale)* qui peut être réglée à l'aide d'un diaphragme situé dans le plan image de l'objectif ; pour les faibles grandissements, cette profondeur est grande, toujours supérieure à 8–10 μm, c'est à dire qu'il est possible de sonder l'épaisseur d'un cristal ou d'un revêtement. Par contre, dans le cas d'un grandissement 100, elle peut être réglée entre 2 et 4 μm, ce qui signifie qu'il est possible de faire des analyses en surface ou de regarder un matériau transparent en coupe. La profondeur sondée est bien sur également dépendante des propriétés optiques du matériau : il est possible d'atteindre 500-1000 Å dans du graphite, et quelques microns dans du DLC.

Le temps d'acquisition des données est fonction du nombre de points de mesure, de la puissance laser appliquée ainsi que du rapport signal/bruit choisi ; il varie, dans le cas de nos échantillons, de une heure trente à une dizaine d'heures.

Il existe trois traitements possibles pour les données ainsi obtenues :

- trois jeux de deux curseurs permettent de se placer au voisinage de la raie à étudier ; les résultats sont alors exprimés soit en terme d'intensité intégrée de la raie (mode Raman), soit en fonction de l'intensité intégrée de la raie à laquelle s'ajoute un fond (mode fluorescence). Ce procédé est le plus simple et le plus rapide.
- des bibliothèques de spectres sont utilisées pour exprimer chaque spectre étudié comme une combinaison linéaire de ces spectres modèles,
- le profil d'une (ou de plusieurs) raie(s) est ajusté à une ou plusieurs fonctions gaussiennes, lorentziennes ou autres ; cette méthode relativement complexe est également la plus longue.

Diverses informations sont obtenues grâce à cette méthode :

- spectres Raman classiques,
- cartographies des intensités des différentes raies, de leurs fréquences et largeurs.

Les résultats concernant les revêtements diamants, déposés au Laboratoire par procédé flamme, avant et après frottement sont présentés dans le chapitre V.

Chapitre V

Résultats expérimentaux et discussion

Résultats expérimentaux et discussion

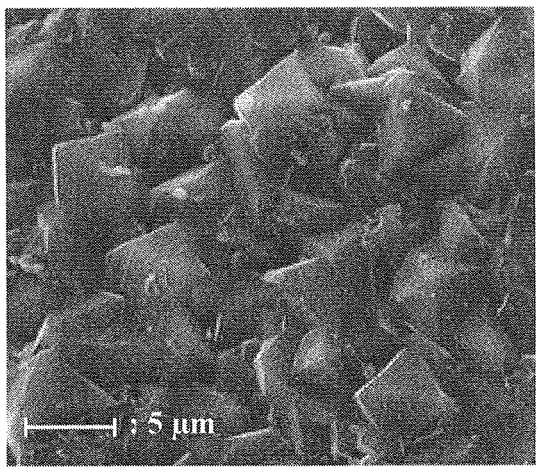
La connaissance des caractéristiques (morphologie, propriétés mécaniques et chimique) des revêtements diamant et DLC utilisés lors des essais est nécessaire à la bonne interprétation des résultats obtenus. Des observations MEB, analyses EDS et Raman, ainsi que des tests de rayure ont donc été préalablement réalisés.

D'autres essais préliminaires ont été menés afin de sélectionner une contreface permettant d'atteindre un double objectif : d'une part un éclaircissement du comportement propre du diamant (application de faible charge), et d'autre part la mise en évidence du rôle fondamental des transferts dans le processus de frottement (utilisation d'une charge plus importante) ; le rôle de l'orientation cristalline sur les deux phénomènes précédents a particulièrement été traité. Le contact revêtement diamant – alliage aluminium a ensuite été étudié, dans le but d'une application aux outils de coupe. Enfin, une première série d'essais concernant le frottement de revêtements diamant déposés par procédé flamme contre un disque d'acier recouvert de DLC (obtenu par CVD) est présentée.

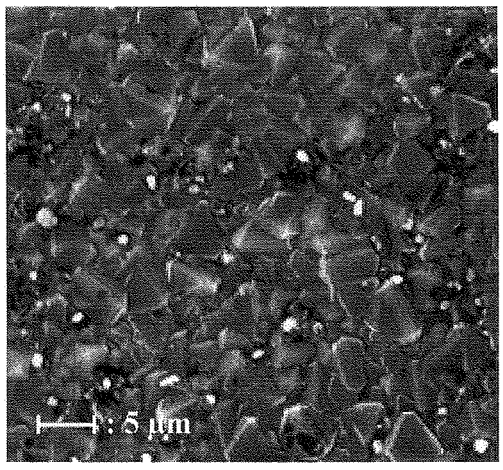
I) Analyses, avant frottement des revêtements

1) Observations MEB et analyses EDS

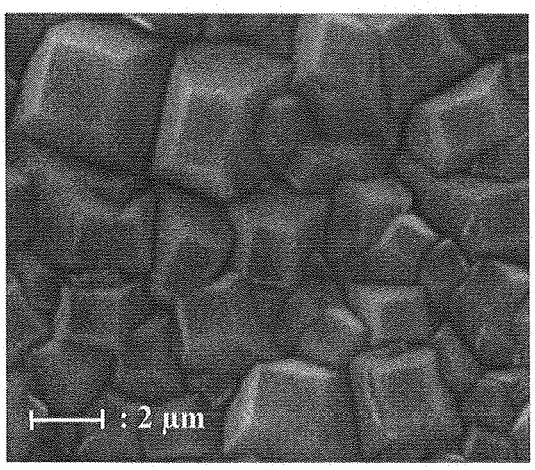
Les revêtements diamant utilisés durant les expériences présentent trois directions de croissance différentes : {111}, caractérisée par une structure pyramidale, {110} et {100} dont les faces sont planes (figures 1a,b,c). Les images MEB indiquent que les revêtements sont homogènes et les cristaux jointifs.



a



b



c

Figure 1 : Images MEB de revêtements diamant orientés (a) {111}, (b) {110}, (c) {100}

La haute cristallinité et la pureté (absence de graphite) de ces revêtements sont mises en évidence par les analyses EDS (pic carbone important) et Raman (figure 2).

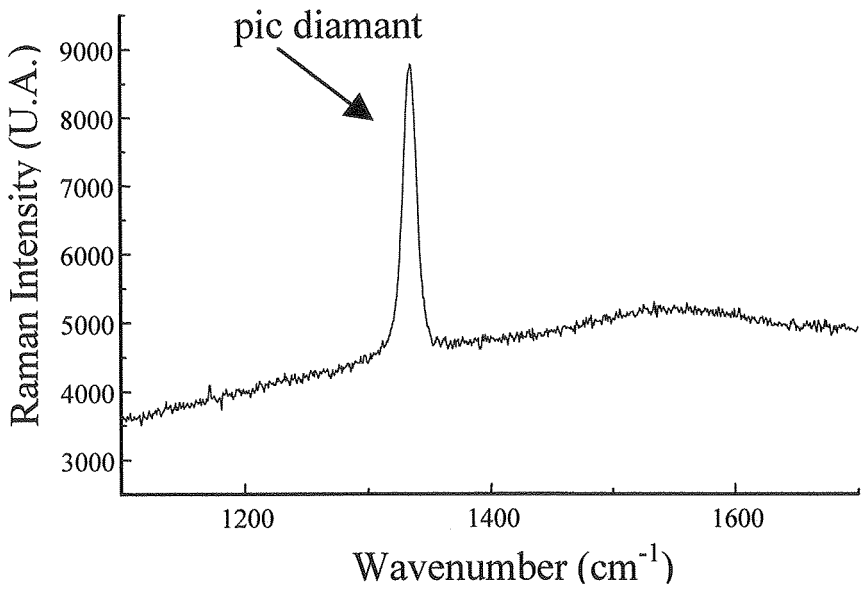
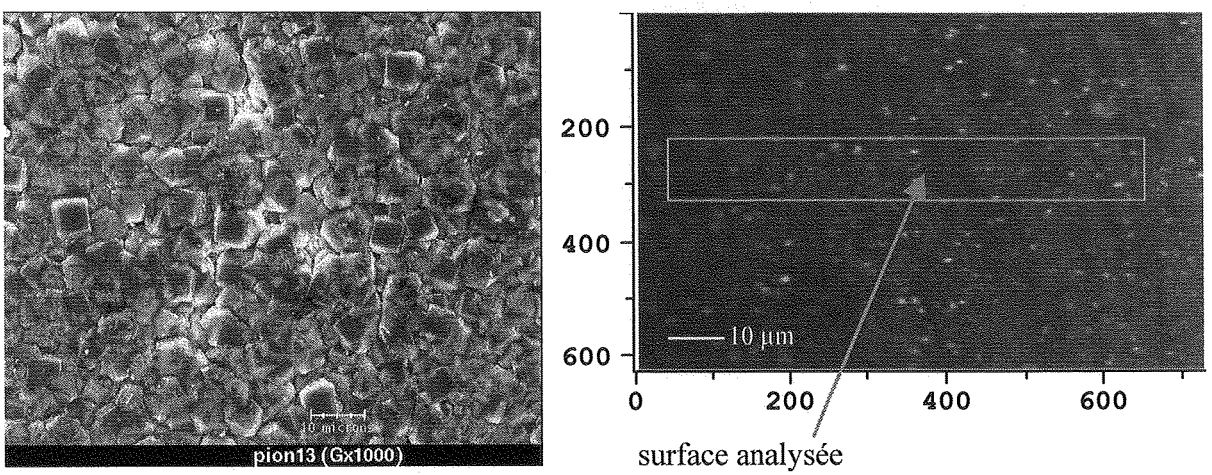


Figure 2 : Spectre Raman d'un revêtement diamant

La spectroscopie Raman sur de grande zones a également été utilisée pour caractériser les films diamant.

2) Imagerie Raman d'un revêtement diamant orienté {100}

Les premières analyses ont été réalisées à faible grandissement, et sur une surface importante (600 x 100 µm) afin d'obtenir une information globale sur le revêtement (figure 3).



(a) (b)

Figure 3 : Images MEB du revêtement diamant orienté {100}
(a) grandissement 1000 ; (b) grandissement 10

Les spectres individuels obtenus sur l'ensemble de la surface sont similaires au spectre moyen de la figure 4 :

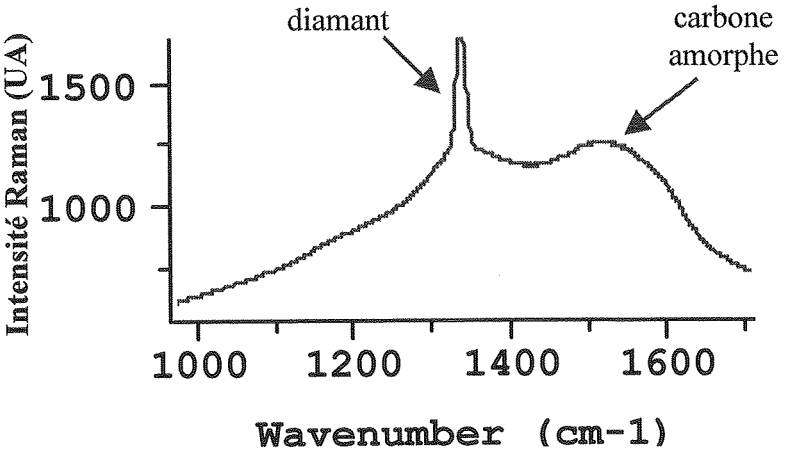


Figure 4: Spectre Raman moyen

Les signaux représentant l'intensité de la raie diamant et le rapport entre les intensités de carbone amorphe et de diamant sont relativement homogènes sur l'ensemble de la surface traitée (figure 5). Ces images ont été obtenues à partir de l'ensemble des spectres qui ont préalablement été normalisés : les deux spectres de « référence » utilisés ici sont ceux du

diamant et du carbone amorphe ; chaque spectre ponctuel est alors considéré comme une combinaison linéaires de ces deux spectres, les valeurs proportionnelles aux coefficients intervenant dans cette combinaison sont reportées en ordonnées sur les diverses cartographies.

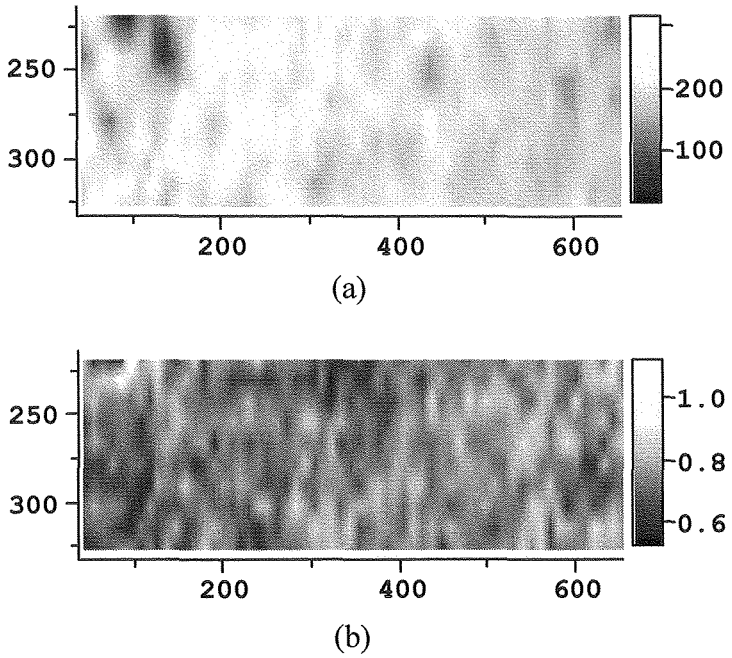


Figure 5 : (a) intensité de la raie diamant ; (b) $I_{carbone\ amorphe}$ / $I_{diamant}$

Le décalage en fréquence est assez important, toujours supérieur à 2 cm^{-1}, cette variation est d'autant plus grande que l'on s'éloigne du centre du dépôt. De même, la largeur de la raie diamant, supérieure à 10 cm^{-1} sur toute la surface, s'élargit au fur et à mesure que l'on se rapproche du bord du revêtement (figure 6), indiquant une certaine baisse de la qualité des cristaux.

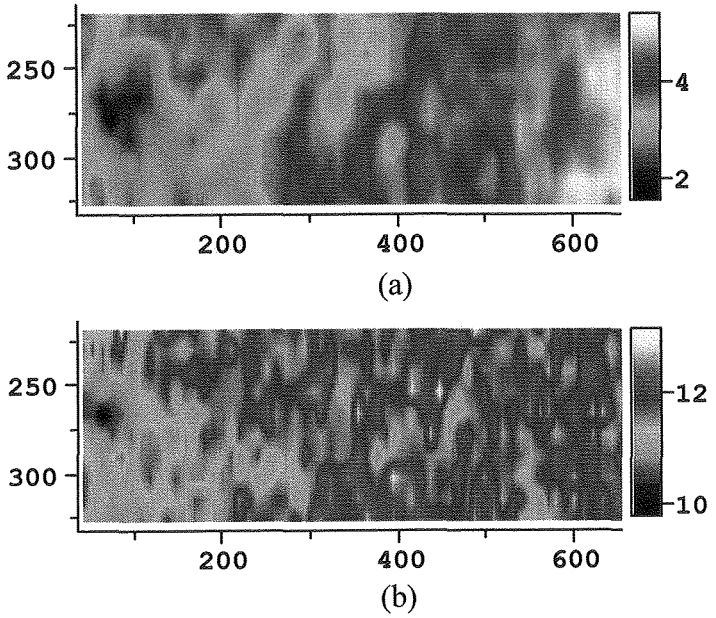


Figure 6 : Fréquence (a) et largeur (b) de la raie diamant

Ces changements sont liés aux conditions d'élaboration : gradient d'épaisseur induit par un gradient de température ou encore de composition de flamme.

Des mesures à fort grandissement, diaphragme fermé, ont ensuite été menées afin d'étudier certains cristaux sur une épaisseur d'environ 2 µm, les cristaux choisis présentant une morphologie bien définie (figure 7) ; le contraste visible sur la troisième image peut être attribué à la présence de marches sur la surface.

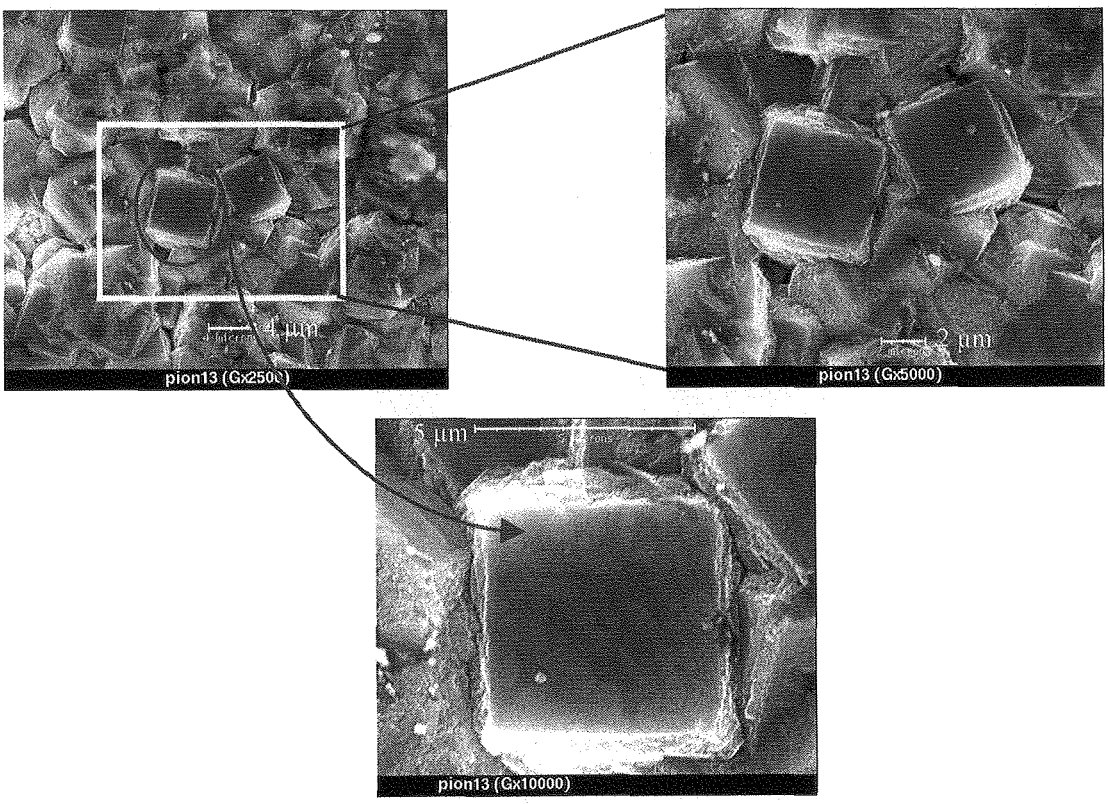


Figure 7 : Images MEB des deux cristaux sélectionnés pour les analyses à faible épaisseur

Ces cristaux sont parfaitement reconnaissables sur les images en intensité de la raie diamant et rapport d'intensités carbone amorphe/diamant (figure 8) : les variations observées au niveau des intensités des raies diamant des deux cristaux sont dues à un effet d'orientation. Le centre des faces ne contient pratiquement pas de carbone amorphe, et semble plus comprimé que la périphérie des grains ; ce phénomène est particulièrement visible sur le cristal de droite où il existe une différence de 2 cm^{-1} entre le centre et le bord du grain. Enfin, la raie diamant est large (supérieure à 8 cm^{-1}) sur l'ensemble de la surface traitée.

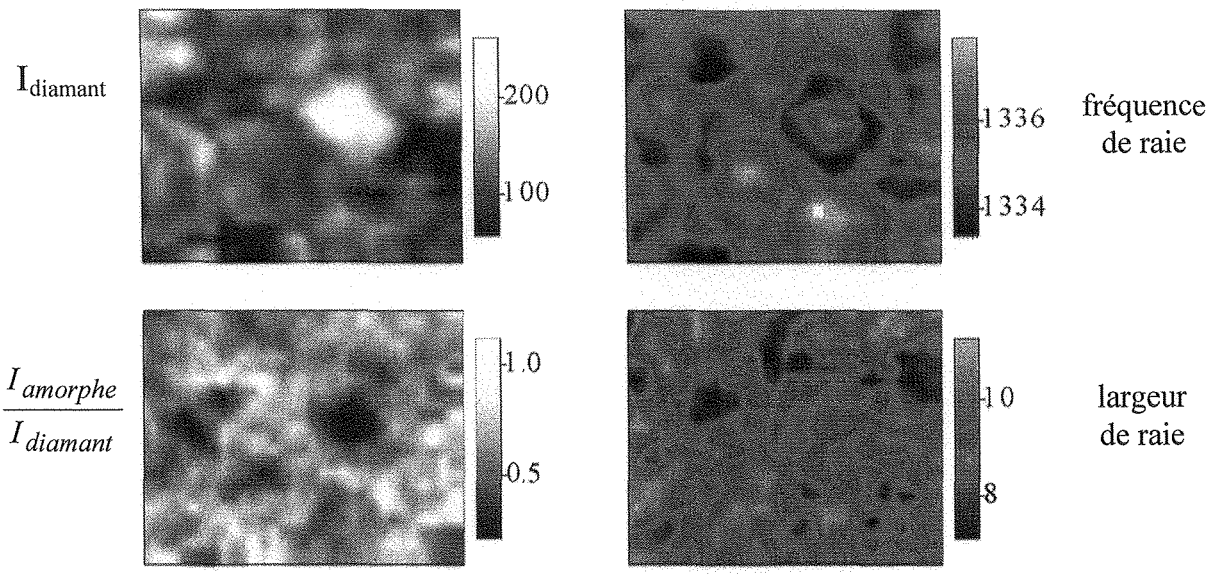


Figure 8 : Cartographie de l'intensité de la raie diamant, de l'intensité $I_{amorphe}/I_{diamant}$, de la fréquence et de la largeur de la raie diamant

L'évolution des spectres en fonction de la profondeur dans le revêtement est également étudiée pour ces deux cristaux : les raies diamant évoluent de la même façon dans les deux cas (figure 9).

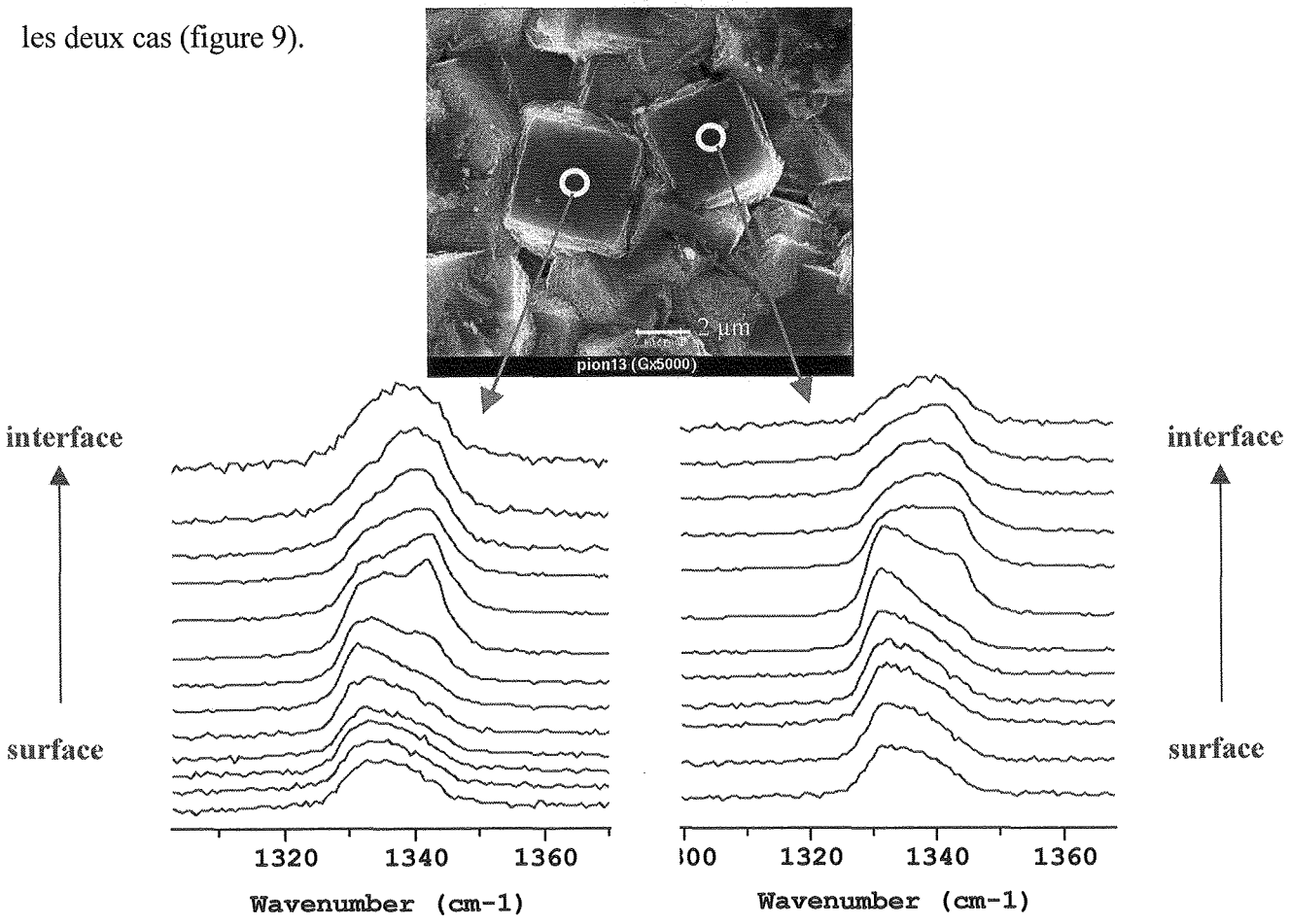


Figure 9 : Raies diamant des deux cristaux en fonction de la profondeur

Deux voire trois composantes sont visibles, leur rapport d'intensité évoluant avec la profondeur ; il semble cependant que les fréquences de ces composantes ne soient pas sensiblement modifiées par la profondeur.

Du carbone amorphe est détecté sur la surface supérieure des cristaux ainsi qu'au voisinage de l'interface ; l'intérieur des grains est relativement « propre » (figure 10).

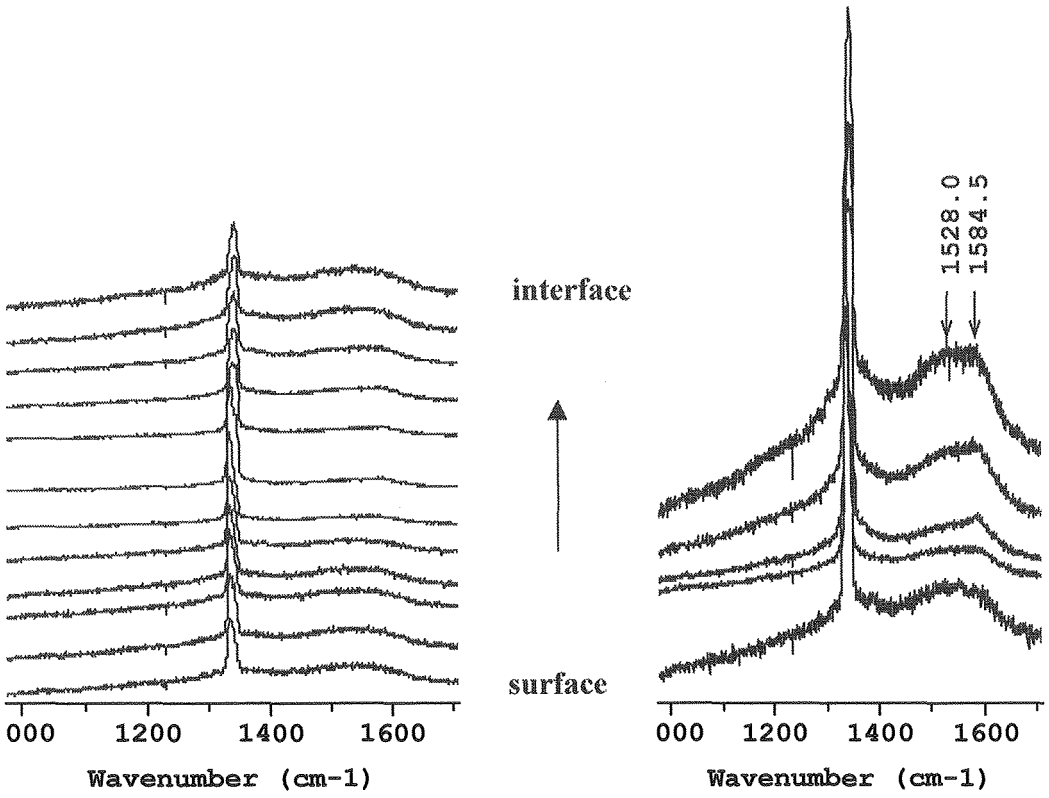


Figure 10 : Spectres Raman des cristaux en fonction de la profondeur

Ce revêtement est donc globalement homogène, mis à part les quelques variations induites par un gradient d'épaisseur.

3) Imagerie Raman d'un revêtement diamant orienté {111}

Comme pour le revêtement {100}, des mesures à faible grandissement sur une grande surface ont d'abord été menées ; comme l'indiquent les spectres moyens réalisés de gauche à droite dans la zone, le carbone amorphe est plus présent à la périphérie du dépôt (figure 11), résultat confirmé par les variations du signal $I_{amorphe}/I_{diamant}$ (figure 12). Le contraste observé sur l'image en intensité de la raie diamant est dû à un décalage de la mise au point en raison de la forme sphérique du substrat.

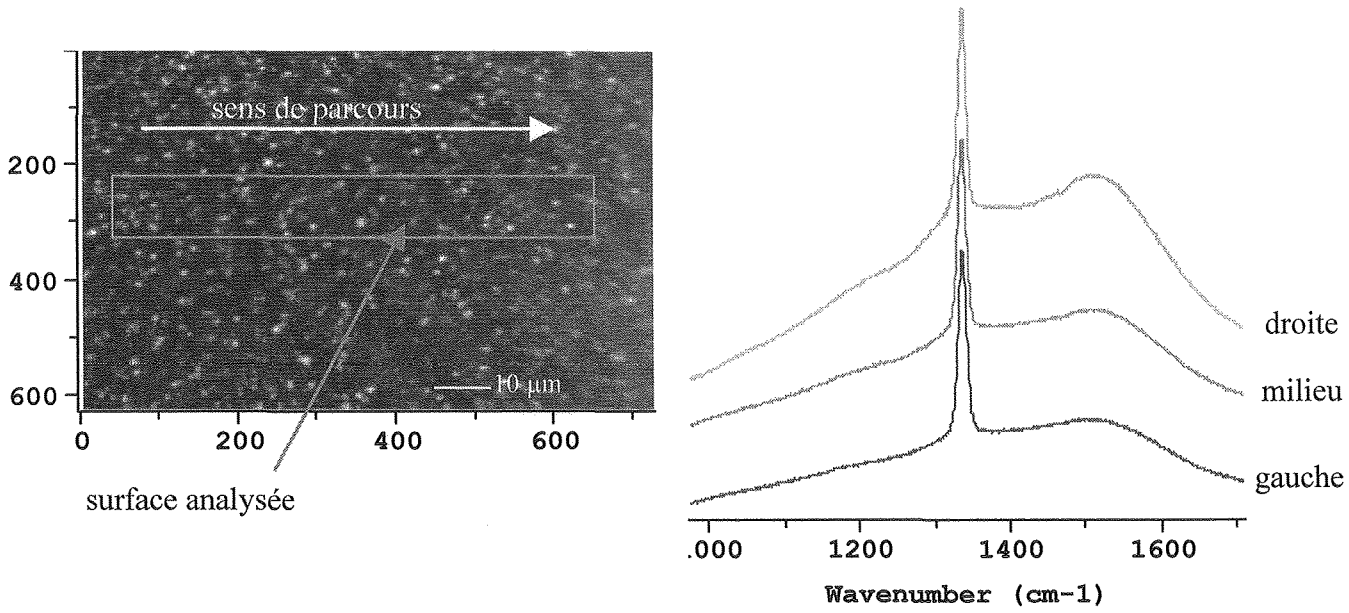


Figure 11 : Image MEB et spectres Raman moyens de la zone analysée

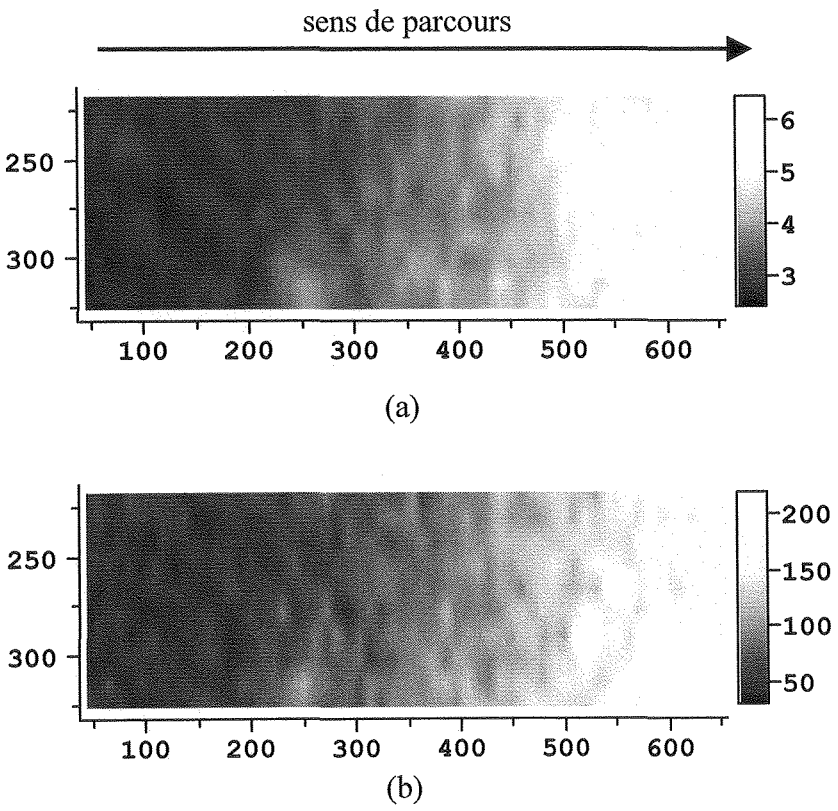
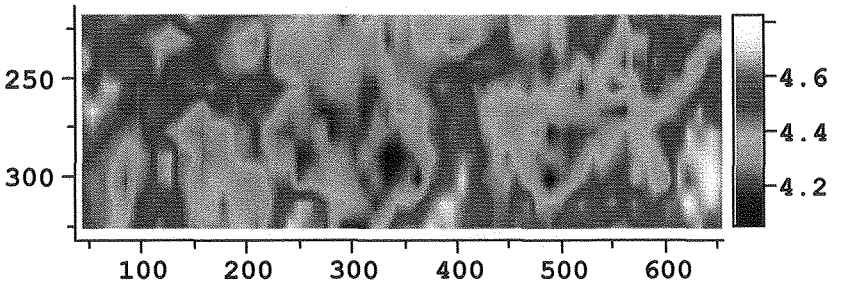
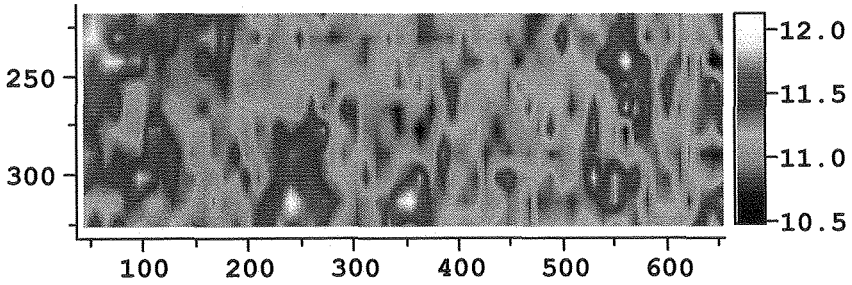


Figure 12 : (a) intensité de la raie diamant ; (b) $I_{carbone\ amorphe}$ / $I_{diamant}$

Les fréquences et largeurs de la raie diamant sont quasiment constantes sur l'ensemble de la surface, mais restent importantes, 4 cm^{-1} pour le décalage, et toujours supérieure à 10 cm^{-1} pour la largeur à mi-hauteur (figure 13). Les contrastes observés sur l'image en fréquence sont attribués à la présence d'îlots dont la taille est bien supérieure à celle des facettes, ce qui pourrait être lié à un contraste d'épaisseur.



(a)



(b)

Figure 13 : Fréquence (a) et largeur (b) de la raie diamant

Les deux facettes triangulaires sont parfaitement identifiables sur une image à fort grossissement (figure 14).

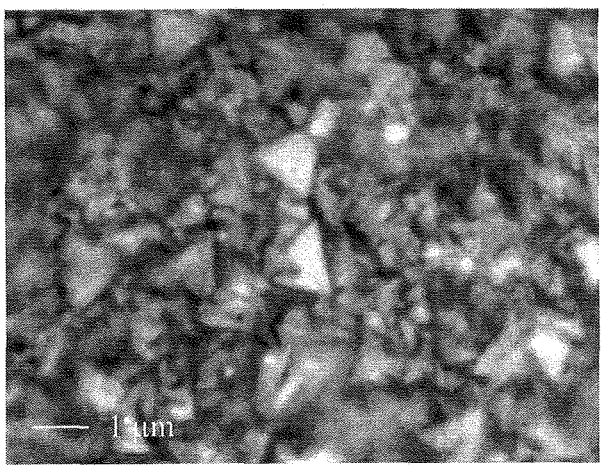


Figure 14 : Image MEB au grandissement 100 du revêtement {111}

Les images en intensité des raies montrent une répartition superficielle du carbone amorphe généralement constante, en particulier dans les facettes ; les images en fréquence et largeur de raies sont quant à elles très contrastées (figure 15), l'échelle s'étend dans les deux cas sur plus de 5 cm^{-1}. Le profil de la raie diamant demeure, pour les deux facettes, relativement constant en fonction de la profondeur ; seule la fréquence varie, indiquant la présence d'un fort gradient de contrainte le long de l'épaisseur du dépôt, gradient traduisant une température de déposition relativement élevée.

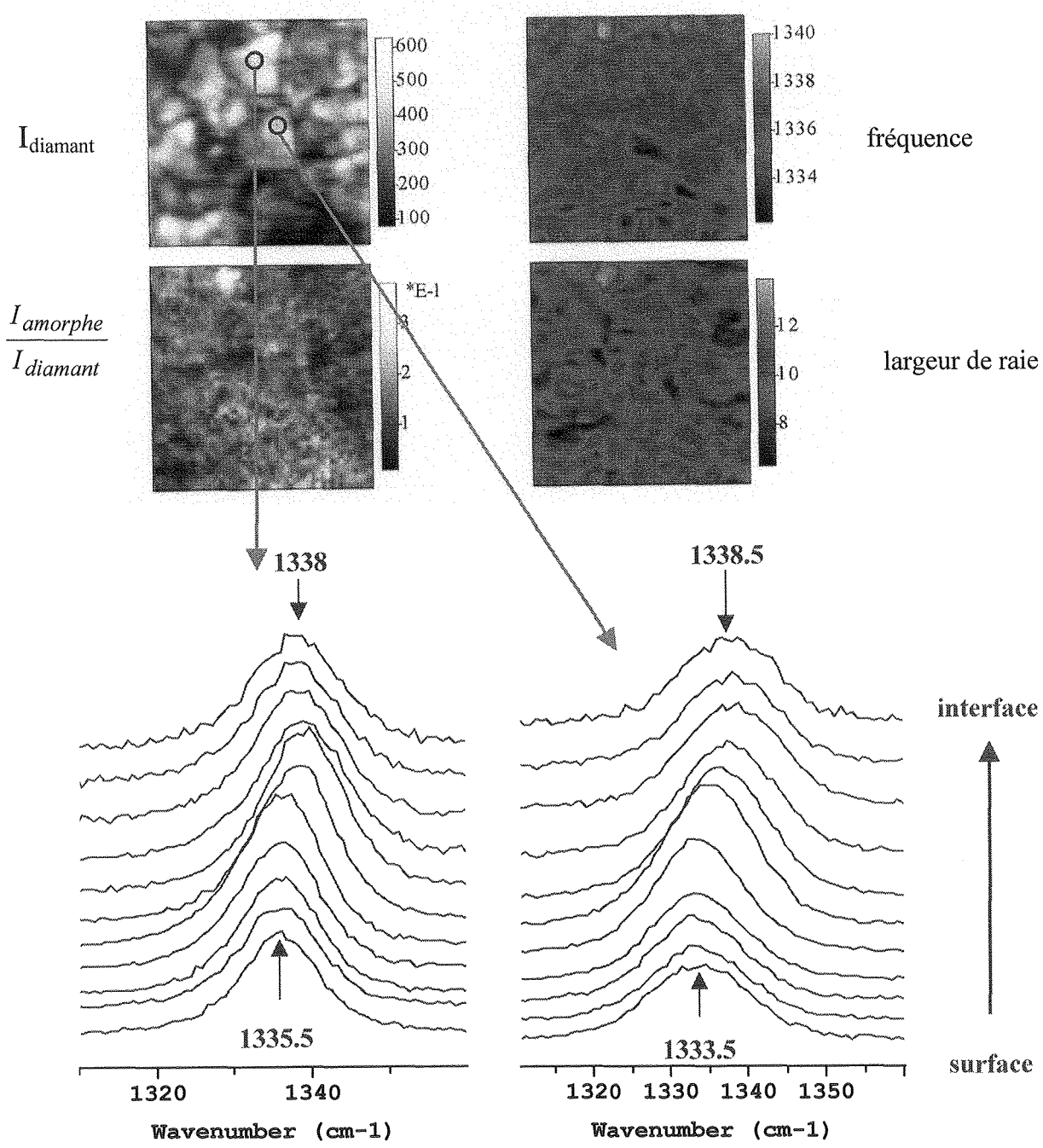


Figure 15 : $I_{diamant}$, $I_{amorphe}/I_{diamant}$, fréquence, largeur et profil en fonction de la profondeur de la raie diamant

Enfin, l'intensité de la raie amorphe est légèrement plus importante au voisinage de l'interface (figure 16).

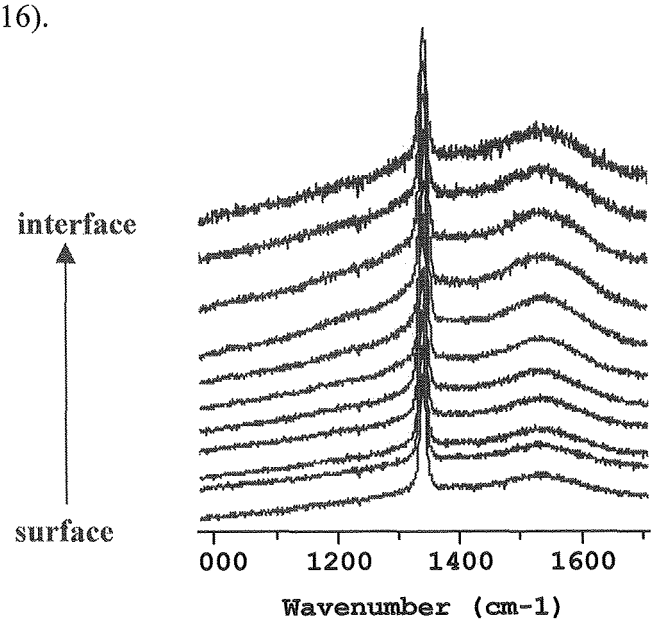


Figure 16 : Spectres Raman en fonction de la profondeur

L'intensité du signal amorphe, la largeur de la raie diamant ainsi que les images en fréquence semblent indiquer que le revêtement {111} est plus défectueux que le dépôt orienté {100}.

L'adhérence et la résistance à la rupture des revêtements DLC ont également été évaluées.

4) Tests de rayures sur les revêtements DLC

Les revêtements DLC, déposés par CVD, sont testés en solidité et adhérence au substrat avant et après bombardement par de l'hydrogène atomique. Les essais sont réalisés au Laboratoire de Mécanique des Solides de Poitiers, à l'aide d'un appareil TEER ST3001 équipé d'un détecteur d'émission acoustique (figure 17).

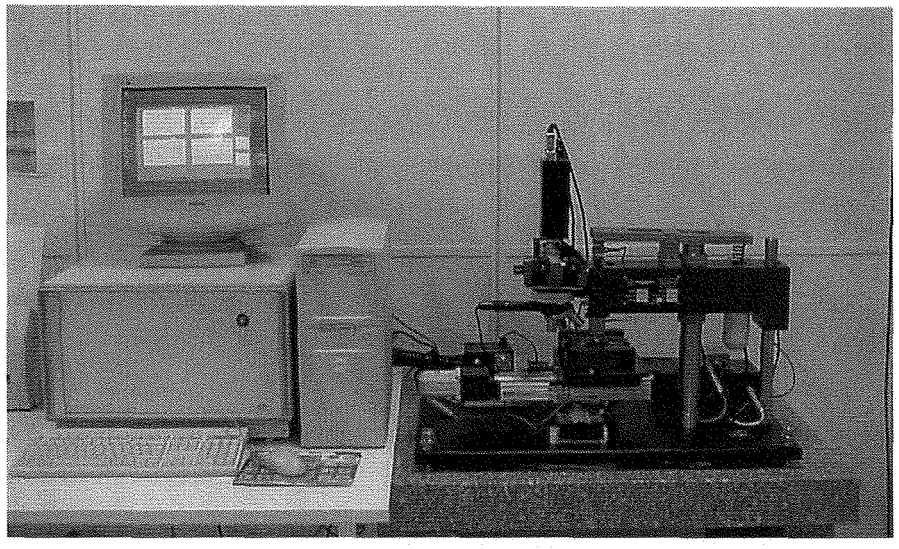


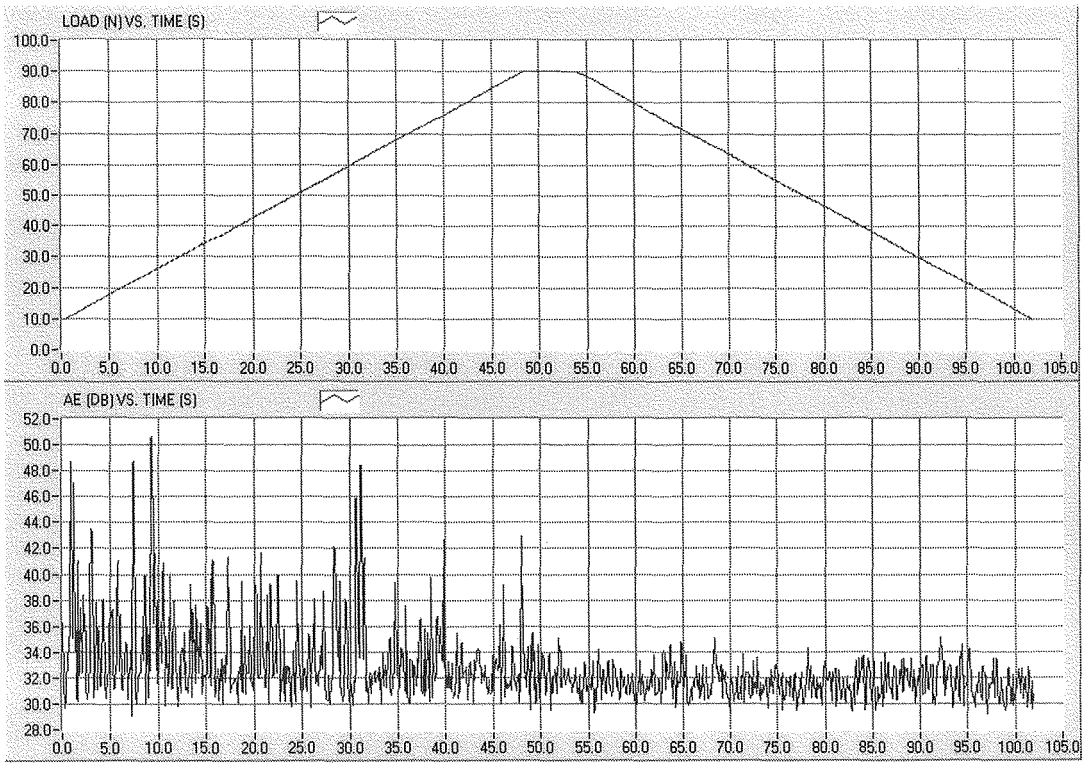
Figure 17 : Dispositif de rayure TEER ST 3001

Les forces normalisées et de frottement sont mesurées à l'aide de transducteurs piézo-électriques, le signal de l'émission acoustique est enregistré durant le test grâce à un système informatique. Les variations du taux d'accroissement des forces de frottement sont liées à l'apparition de fissures dans le revêtement durant le test ; ces modifications sont mises en évidence sur les courbes représentant la dérivée de la force de frottement par rapport à la charge normale et de l'émission acoustique en fonction de cette même charge.

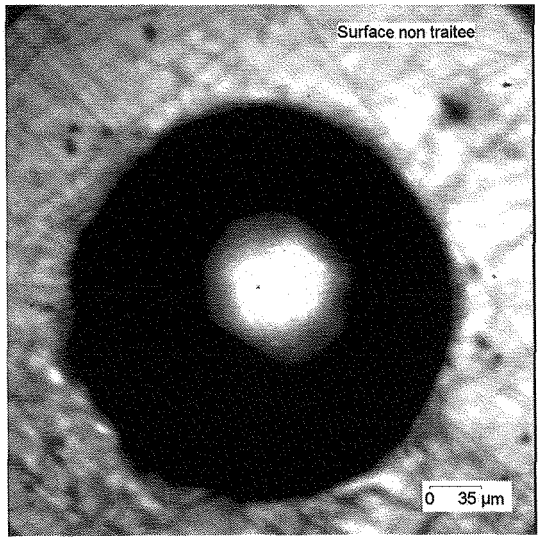
Différentes mesures sont réalisées :

- ❖ indentation statique sous chargement progressif continu,
- ❖ test de rayure (un seul passage) sous chargement progressif continu,
- ❖ tests de rayure à charge constante.

Les différents résultats sont présentés sur les figures suivantes (figures 18-21).



a



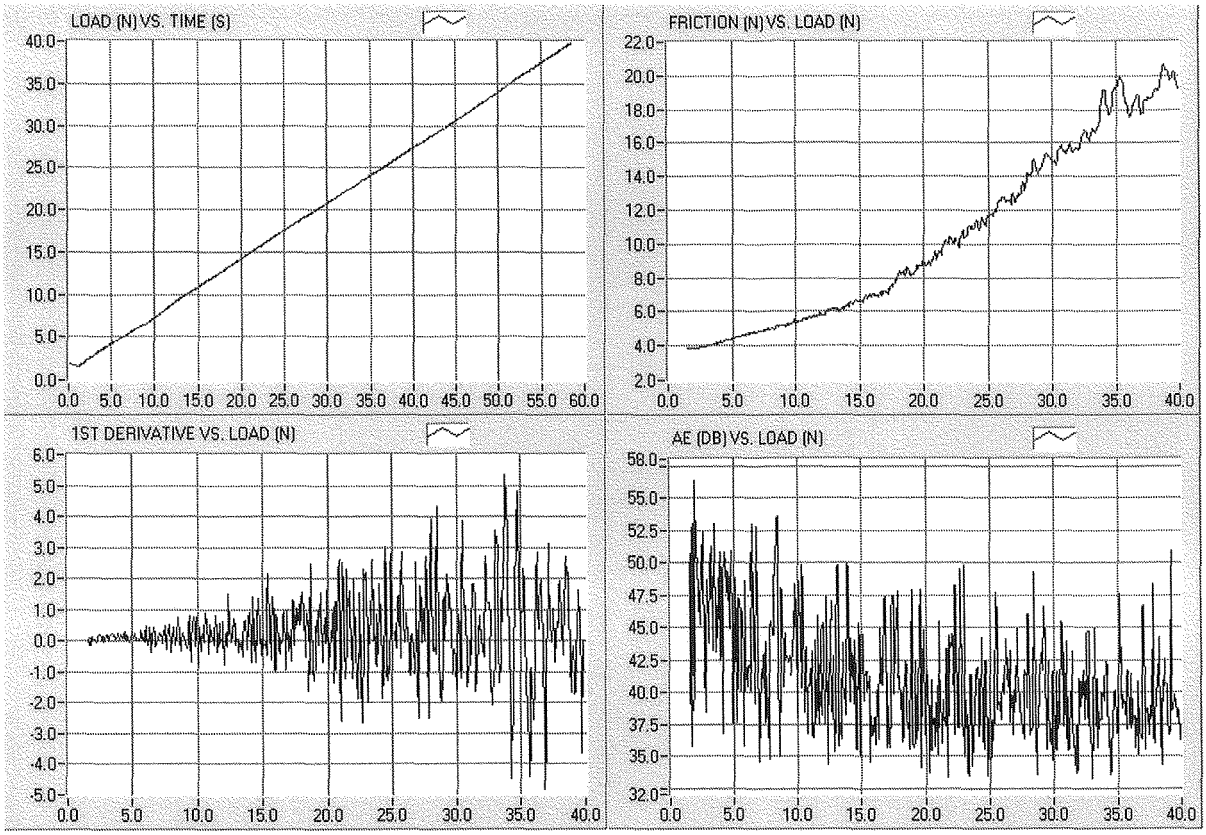
b

Figure 18 : Indentation statique sous chargement continu progressif d'un revêtement DLC

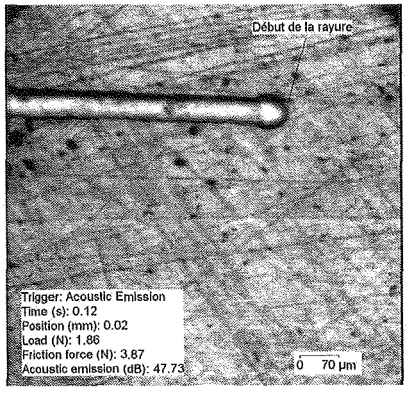
(a) Charge normale et émission acoustique en fonction du temps

(b) Image MEB de la trace d'indentation

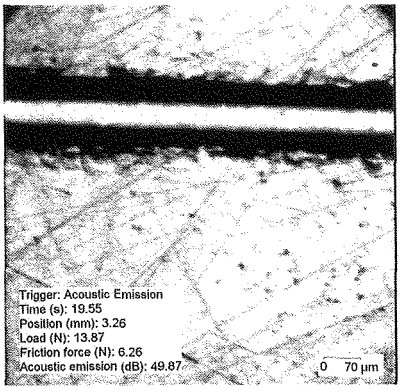
(charge initiale : 10 N, charge finale : 90 N, taux de chargement et de déchargement : 100 N/min ; pause : 5 s)



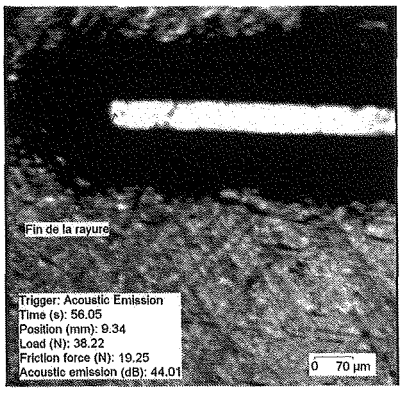
a



b

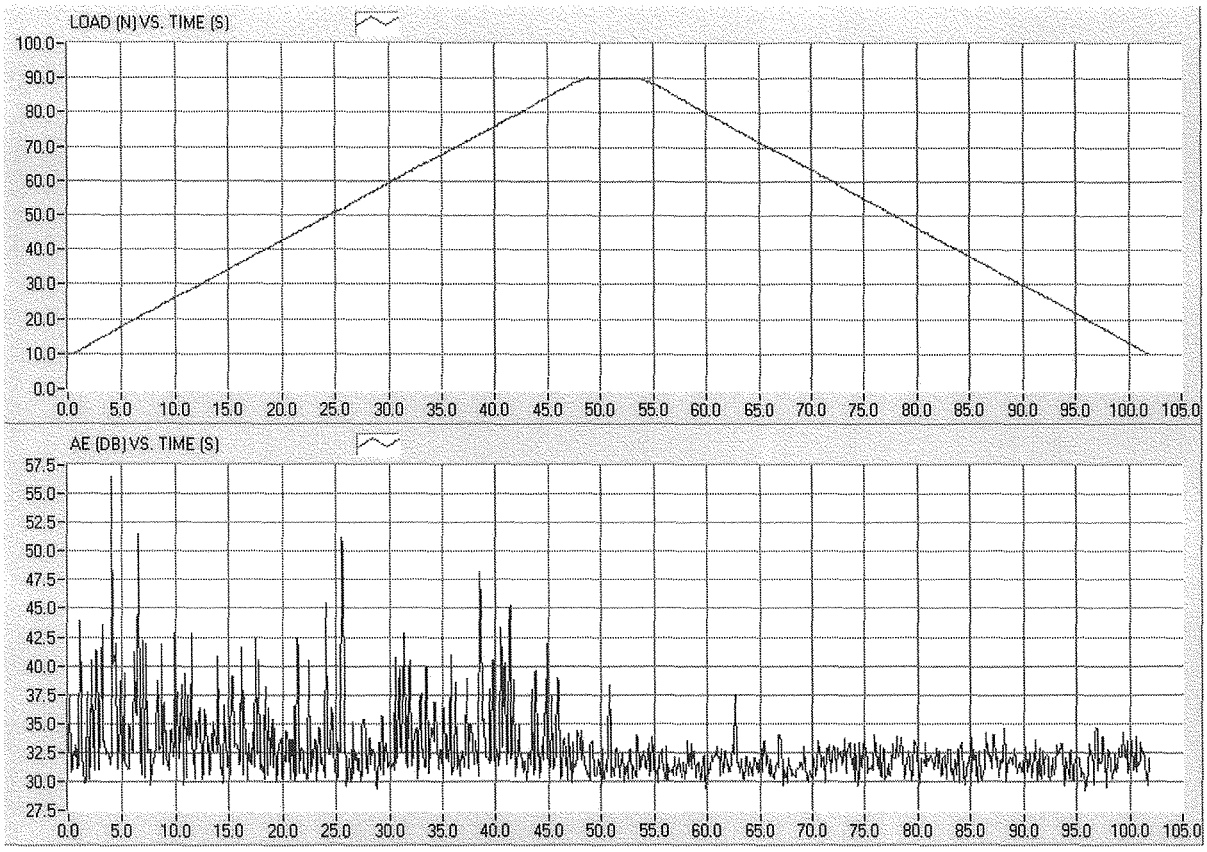


c

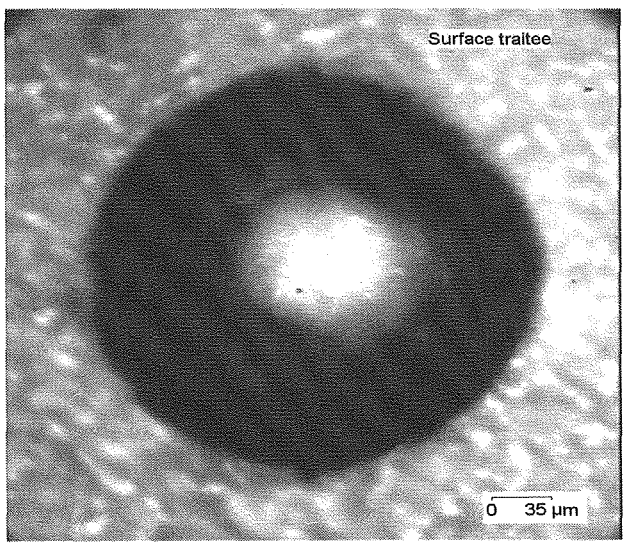


d

Figure 19 : Tests de rayure sous chargement progressif continu d'un revêtement DLC (a) : charge normale en fonction du temps ; Force de frottement, première dérivée et émission acoustique en fonction de la charge normale – (b) : Image MEB du début de la rayure ; (c) : Image MEB du centre de la rayure ; (d) : Image MEB de la fin de la rayure (charge initiale : 1 N, charge finale : 40 N, taux de chargement : 40 N/min ; vitesse linéaire : 10 mm/min)



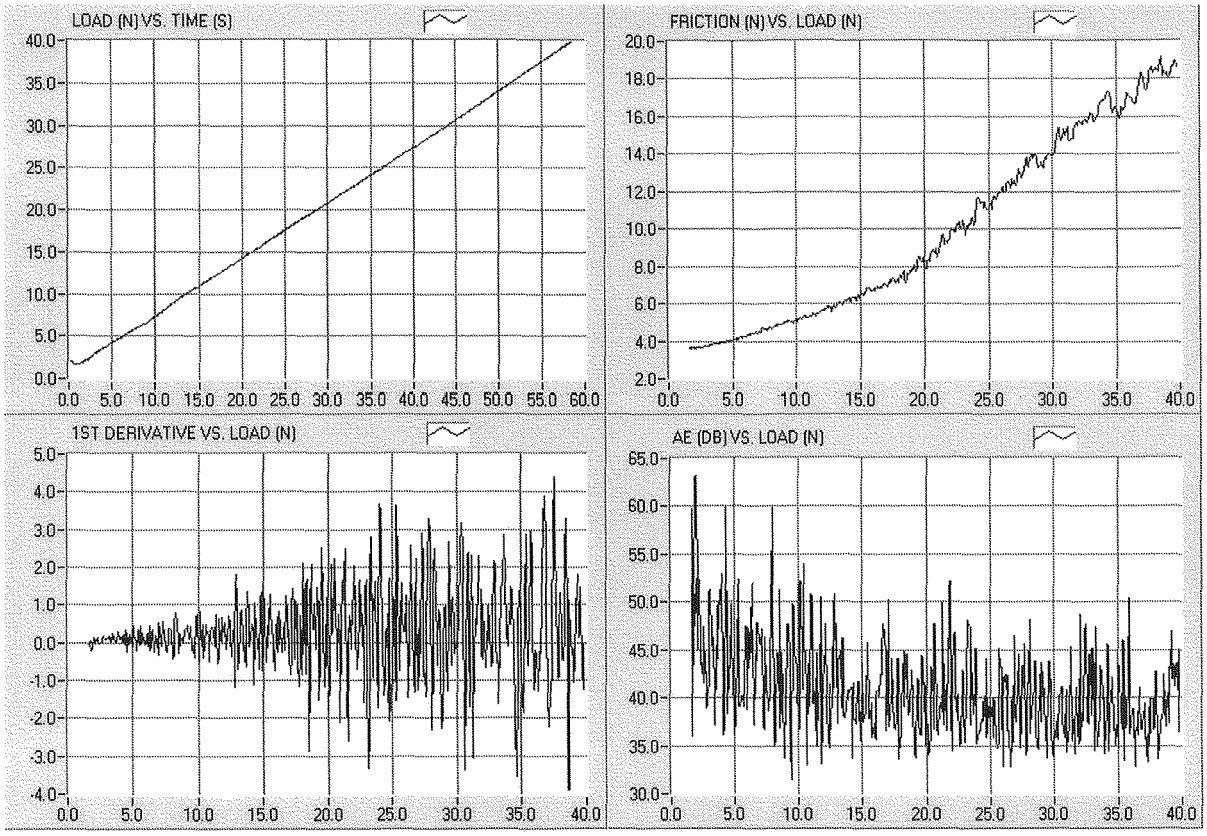
a



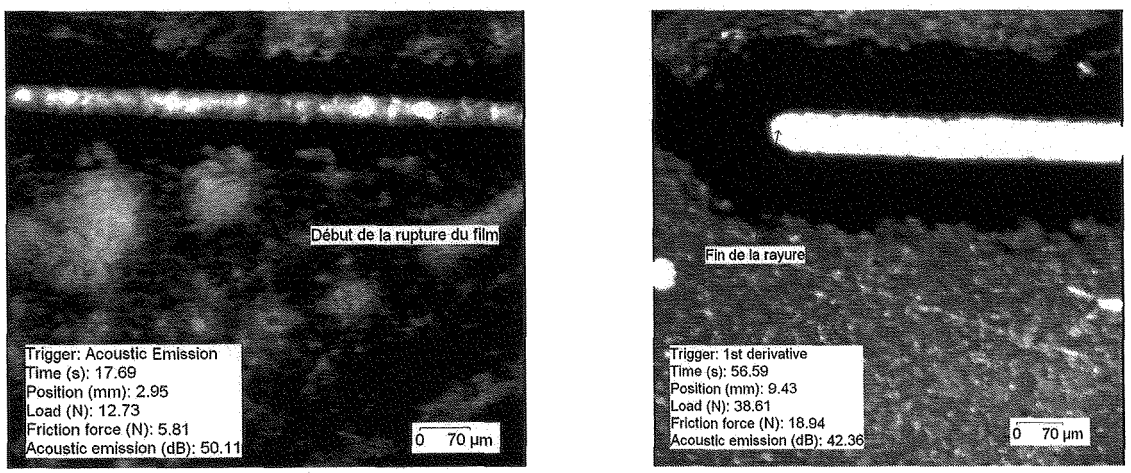
b

Figure 20 : Indentation statique sous chargement continu progressif d'un revêtement DLC soumis à un bombardement d'hydrogène atomique

(a) Charge normale et émission acoustique en fonction du temps (b) Image MEB de la trace d'indentation (charge initiale : 10 N, charge finale : 90 N, taux de chargement et de déchargement : 100 N/min ; pause : 5 s)



a



b **c**

Figure 21 : Tests de rayure sous chargement progressif continu d'un revêtement DLC soumis à un bombardement d'hydrogène atomique

(a) : charge normale en fonction du temps ; Force de frottement, première dérivée et émission acoustique en fonction de la charge normale – (b) : Image MEB du centre de la rayure ; (d) : Image MEB de la fin de la rayure

(charge initiale : 1 N, charge finale : 40 N, taux de chargement : 40 N/min ; vitesse linéaire : 10 mm/min)

Ces tests de microrayure réalisés sur les revêtements DLC avant et après bombardement à l'hydrogène atomique indiquent que ces films ne présentent pas une fragilité prononcée ; l'adhérence au substrat est forte, la charge critique d'indentation Brinell de rupture du film est de l'ordre de 12-15 N. La charge critique de rupture de rayage est également comprise dans la même gamme de valeurs, indiquant la bonne qualité de ces revêtements.

II) Comportement tribologique de revêtements diamant déposés par procédé flamme : résultats et discussion

1) Etude préliminaire [179-182]

Des contrefaces en cuivre, aluminium et acier XC48 ont, dans un premier temps, été testées contre des revêtements diamant obtenus par procédé flamme ; les cristaux de diamant sont de l'ordre de 5 µm, et se sont principalement développés selon la direction {111}. Après chaque essai, le pion revêtu est immergé dans des solutions d'acide sulfurique et chlorhydrique puis dans un bain d'ultrasons pour retirer les particules de transfert insérées entre les grains de diamant ; ceci lui redonnait son aspect initial, permettant ainsi d'utiliser le même revêtement pour différents tests, facilitant par conséquent la comparaison des résultats.

Afin de limiter l'échauffement du pion et du disque, la vitesse de glissement est maintenue constante et égale à 0.15 m/s.

La charge normale appliquée est relativement faible, 0.16 N, ce qui évite une indentation trop profonde des disques.

Différents gaz, hydrogène, oxygène et vapeur d'eau, ont été introduits dans l'enceinte pour évaluer l'influence de l'environnement sur les performances tribologiques du diamant ; les expériences ont été menées jusqu'à ce que le régime établi soit atteint, c'est à dire durant 15 à 30 minutes.

Les résultats obtenus pour chacun des couples étudiés, coefficients de frottement et analyses qualitatives des surfaces (figures 22-24), sont résumés dans les tableaux suivants (tableaux 1 à 3).

Acier XC48	*Vide*	*Oxygène*	*Vapeur d'eau*	*Hydrogène*
Aspect du pion	Film d'acier transféré pointes des cristaux toujours visibles	Fines particules d'oxyde transférées ; particules d'acier	Particules noires d'hydroxydes, diamants toujours visibles	Film d'acier transféré ; taches de couleur argentée
Aspect du disque	Pistes fines, pas de transfert	Traces profondes, particules d'oxyde	Traces d'hydroxyde	Fine trace noire et grise
Coefficient de frottement	$\mu = 0.21$	$\mu = 0.21$-0.60 avec fluctuations	$\mu = 0.21$-0.80 avec augmentation	$\mu = 0.30$-0.11

Tableau 1 : μ et analyses de surface du couple diamant/XC48, en fonction de l'environnement

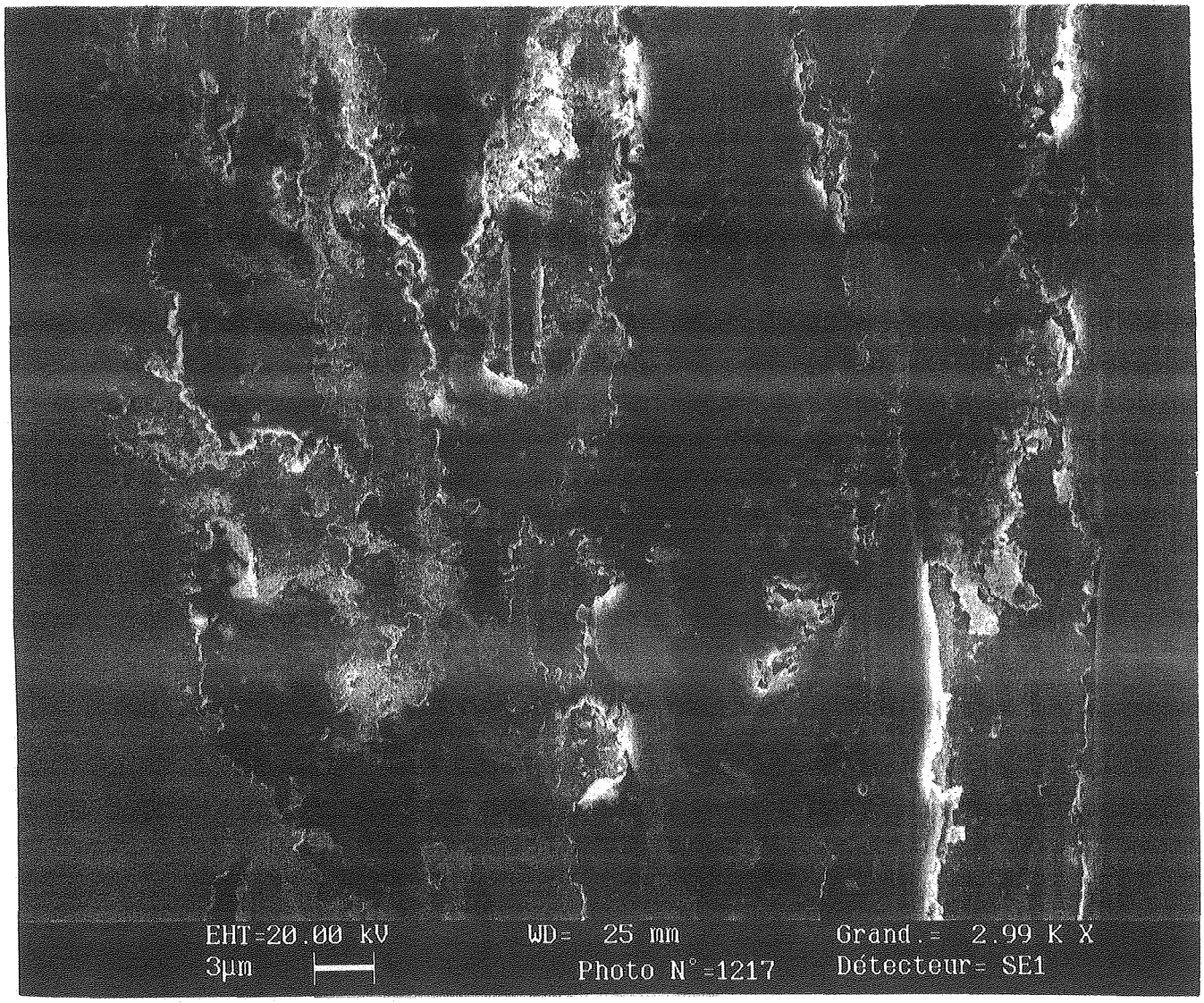


Figure 22 : Image MEB du disque d'acier XC48 après frottement sous oxygène

Aluminium	*Vide*	*Oxygène*	*Vapeur d'eau*	*Hydrogène*
Aspect du pion	Particules d'aluminium transférées	Trace couverte d'Al_2O_3	Poussière noire en grande quantité ; pointes des diamants toujours visibles	Particules de couleur argentée
Aspect du disque	Traces fines	Pistes plus larges que sous vide	Trace noire constituée de particules d'hydroxyde	Large trace noire et grise avec des traînées de couleur argentée
Coefficient de frottement	$\mu = 0.25\text{-}0.30$	$\mu = 0.40$	$\mu = 0.50\text{-}0.70$	$\mu = 0.30$

Tableau 2 : μ et analyses de surface du couple diamant/aluminium, en fonction de l'environnement

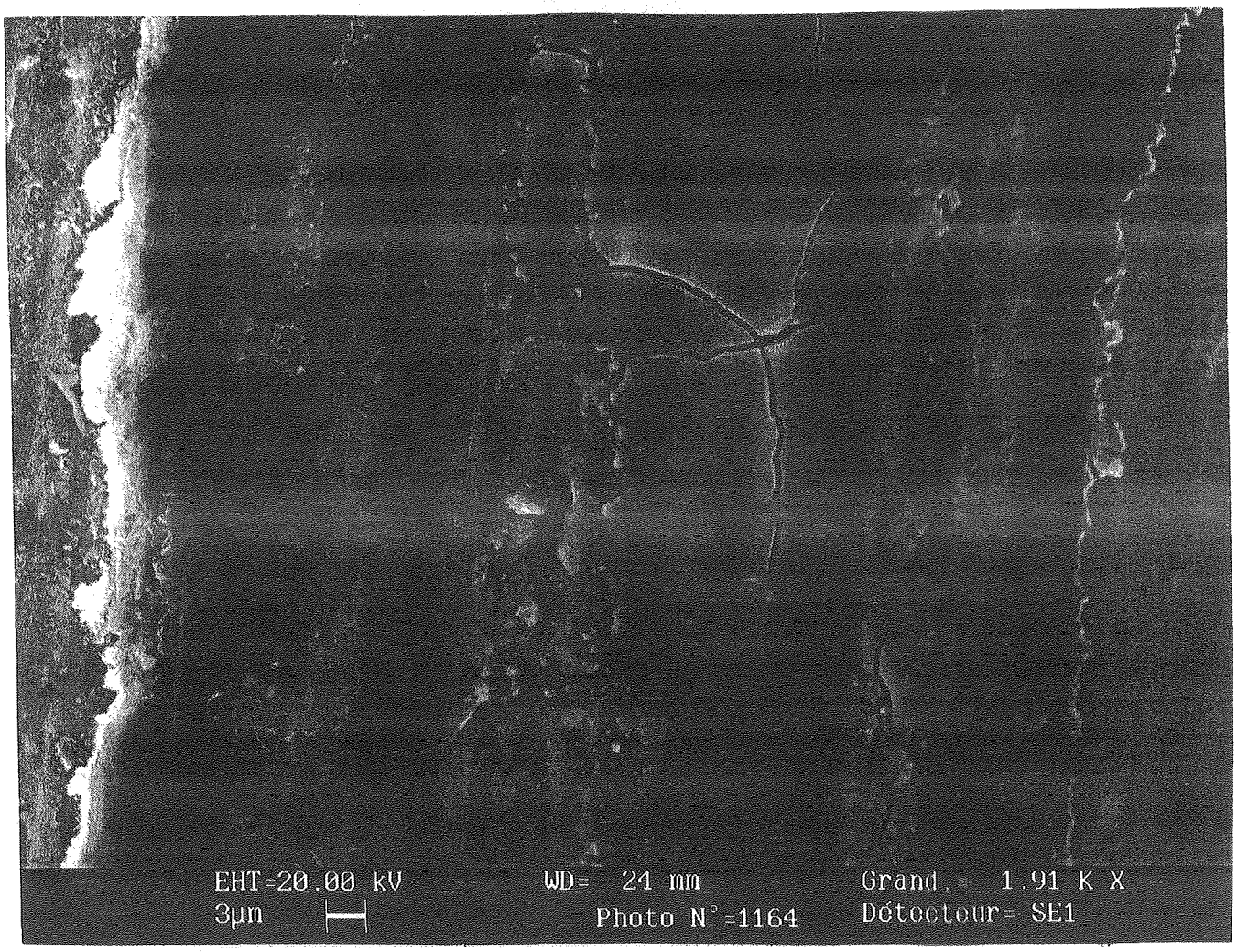


Figure 23 : Image MEB du disque d'aluminium après frottement sous vapeur d'eau

Cuivre	*Vide*	*Oxygène*	*Vapeur d'eau*	*Hydrogène*
Aspect du pion	Petites particules de transfert, amas de métal près des plus gros diamants	Pas de transfert mais amas noir, comme si un film fin d'oxyde couvrait les diamants	Accumulation orangée importante, mais les diamants sont toujours visibles	Film brillant couvrant pratiquement les diamants
Aspect du disque	Traces profondes	Alternance de lignes noires et claires	Bande noire accompagnée de petites particules sombres	Trace noire avec amas sombre
Coefficient de frottement	$\mu = 0.30\text{-}0.45$	$\mu = 0.50\text{-}0.70$	$\mu = 0.90$	$\mu = 0.30\text{-}0.60$

Tableau 3 : μ et analyses de surface du couple diamant/cuivre, en fonction de l'environnement

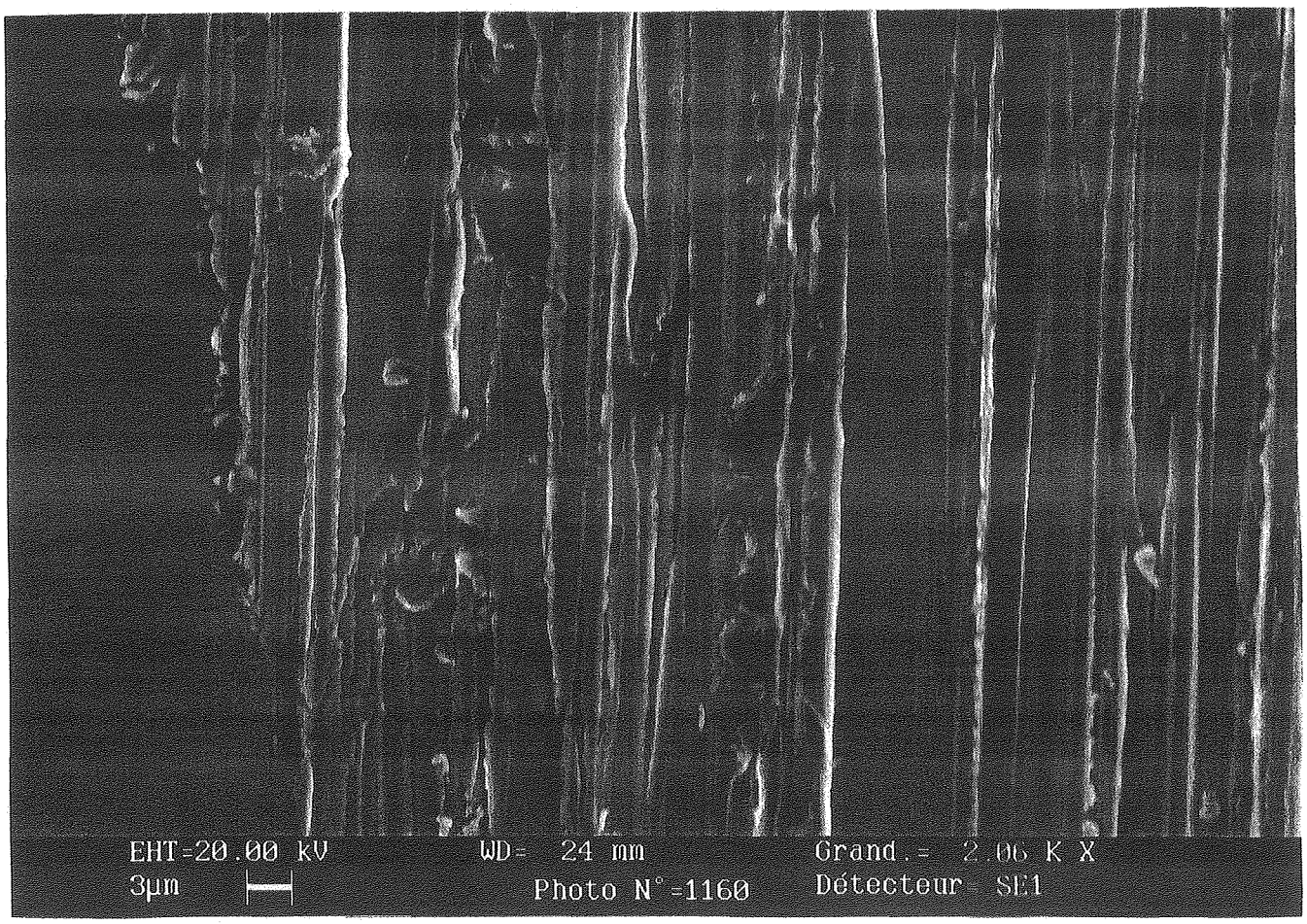


Figure 24 : Image MEB du disque de cuivre après frottement sous oxygène

Les comportements en frottement des différentes contrefaces présentent certaines analogies :

- ❖ sous vide, le transfert de métal du disque vers le pion est systématiquement observé,
- ❖ la profondeur des pistes est logiquement liée à la dureté du métal,
- ❖ après un temps relativement court, le contact entre le pion et le disque, initialement diamant-métal, devient de type métal-métal,
- ❖ la présence d'*hydrogène* n'entraîne pas de modification significative du coefficient de frottement.

Sous oxygène et vapeur d'eau, les particules de transfert, essentiellement constituées de métaux oxydés voir parfois d'hydroxydes apparaissent en dépit de la faible charge appliquée ; les coefficients de frottement mesurés, en particulier dans le cas de l'acier XC48, ne sont pas typiques du couple revêtement diamant/métal, mais sont le résultat de la combinaison de deux phénomènes complexes :

- ❖ l'indentation du disque par les pointes des cristaux de diamant,
- ❖ le frottement couplé des cristaux de diamant et des débris transférés qui s'y sont insérés, contre la surface du disque composée en alternance de zones contaminées et d'autres « propres ».

Cette étude préliminaire a montré que dans tous les cas, la présence de transfert modifiait radicalement la nature du contact revêtement-disque : le coefficient de frottement observé n'est pas caractéristique du couple diamant/métal, mais correspond plutôt au contact *(diamant + débris d'usure)-contreface*. Le coefficient de frottement mesuré n'est donc qu'un coefficient apparent, n'illustrant pas le frottement réel entre le diamant et la contreface.

Le but initial de ces essais étant l'étude des propriétés tribologiques propres du diamant, il était alors évident que l'application d'une charge normale plus importante ne ferait qu'accentuer les phénomènes précédents, sans pour autant permettre une meilleure connaissance du comportement tribologique du diamant.

Afin d'éviter les phénomènes de « beurrage », induits par le glissement contre un matériau trop tendre, et qui masquent le frottement réel du diamant, les expériences ont été poursuivies avec un acier rapide, nettement plus dur, qui devrait permettre une meilleure approche du frottement propre du diamant.

2) Couple diamant/HSS

Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment, mais en raison de la grande dureté de la contreface, la charge normale dite « faible » est sensiblement augmentée (0.37 N au lieu de 0.16 N) afin d'obtenir des observations significatives, tout en évitant une indentation profonde de la contreface.

Une charge plus élevée, 1.6 N, (dite « forte » charge) est ensuite appliquée pour étudier les phénomènes de transfert.

a) Couple diamant/HSS sous faible charge (0.37 N)

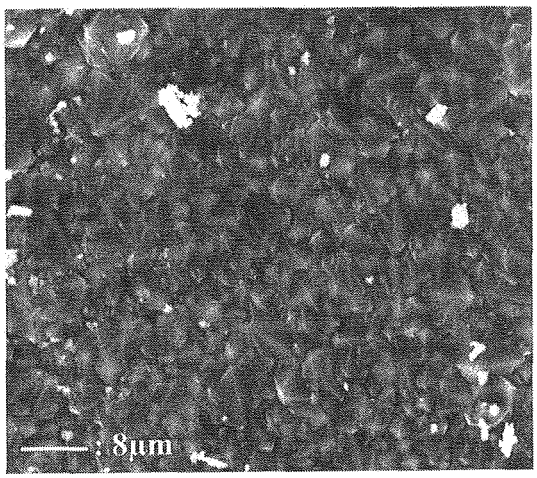
Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant (tableau 4) :

Vide	*Air*	*Oxygène*	*Vapeur d'eau*
$\mu = 0.07$	$\mu = 0.12\text{-}0.20$, avec fluctuations	$\mu = 0.09$	$\mu = 0.13\text{-}0.25$, avec augmentation

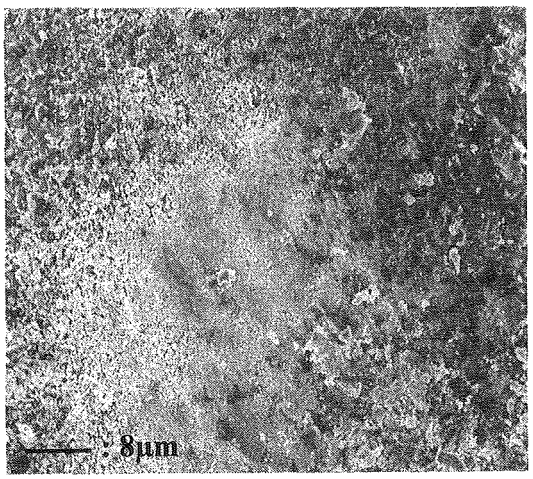
Tableau 4 : μ du couple diamant/HSS, en fonction de l'environnement, à faible charge

Les observations MEB montrent, ainsi que l'on pouvait s'y attendre, que quel que soit l'environnement, la quantité de particules transférée est plus faible que lors de l'utilisation des contrefaces plus tendres.

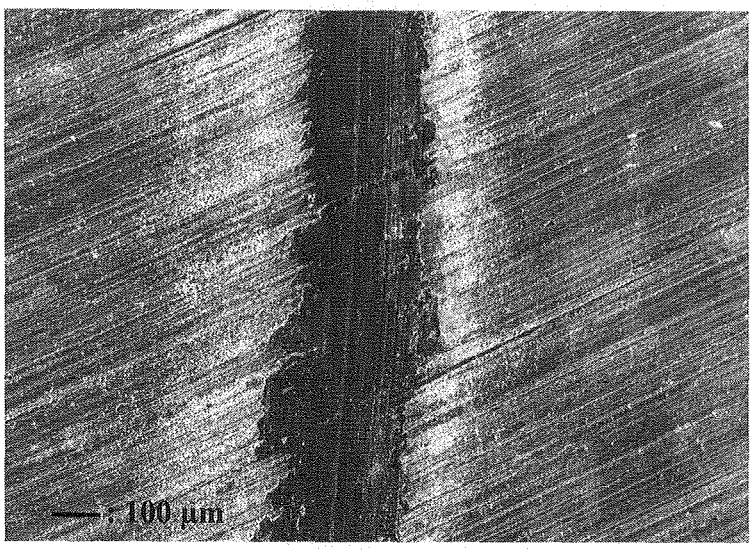
Les résultats obtenus sous *air sec et oxygène* sont similaires, et indiquent que le rayage du disque par les pointes des diamants a bien lieu, en dépit de la faiblesse de la charge appliquée (figure 25), ce qui atteste d'une pression hertzienne très élevée dans les zones de contact.



a



b



c

Figure 25 : Images MEB du pion revêtu diamant, (a) avant et (b) après frottement (c) du disque HSS après frottement sous oxygène à faible charge (0.37 N)

En présence de *vapeur d'eau*, le transfert observé est également plus faible, et un phénomène de graphitisation se produit, comme le prouve la présence de particules de graphite sur l'aire de contact du revêtement diamant ainsi que sur les bords des pistes de frottement du disque. Cependant, au lieu de diminuer en raison de l'effet lubrifiant du graphite en présence de vapeur d'eau, le coefficient de frottement augmente jusqu'à 0.25.

Un tel accroissement peut s'expliquer de la façon suivante : ces essais ont été réalisés à faible charge normale et sous une pression de vapeur d'eau proche de la pression de vapeur saturante ; ceci conduit à une probable coexistence entre des phases gazeuses et pseudo-liquide adsorbées (multicouches). Dans ce cas, les forces de tension superficielles ne peuvent plus être négligées par rapport aux forces de frottement classiques. Or, le coefficient de frottement apparent est égal au rapport entre la force de frottement mesurée et la charge normale appliquée :

$$\mu_{apparent} = \frac{F_{mesurée}}{N}$$

Cette force de frottement mesurée résulte de la combinaison de deux termes, l'un dû à la force de frottement classique et l'autre attribué aux forces de tension superficielles :

$$F_{mesurée} = F_{classique} \quad \text{combinée à} \quad F'_{\text{tension superficielles}}$$

Le coefficient de frottement apparent est par conséquent un coefficient de frottement classique auquel s'ajoute un terme lié à ces forces de tension superficielles :

$$\mu_{\text{apparent}} = \mu_{\text{classique}} \text{ combiné à } \frac{F'_{\text{tension superficielles}}}{N}$$

Une diminution de la charge normale entraîne donc une augmentation de l'influence du facteur lié aux tensions superficielles, ce qui finalement accroît le coefficient de frottement apparent (le $\mu_{\text{classique}}$ ne subissant dans ce cas aucune modification), d'où la variation observée.

Afin d'éviter ces phénomènes, le même couple tribologique a été testé en appliquant une charge normale supérieure.

b) Couple diamant/HSS sous forte charge (1.6 N)

Les coefficients de frottement, toujours en fonction de l'environnement, sont indiqués tableau 5 (le coefficient de frottement initial après exposition à l'air est de 0.10) :

Vide	*Air*	*Oxygène*	*Vapeur d'eau*
μ = 0.10-0.50	μ = 0.12-0.20	μ = 0.15-0.18, augmentation lente	μ = 0.12-0.20, augmentation rapide

Tableau 5 : μ du couple diamant/HSS, en fonction de l'environnement, à forte charge (1.6 N)

Sous oxygène, le coefficient de frottement augmente doucement jusqu'à 0.15-0.18, alors qu'en présence de vapeur d'eau, il atteint rapidement 0.15-0.20.

α) Influence de l'oxygène

Après frottement sous vide, le coefficient de frottement se stabilise à 0.09-0.10, les aspérités de la surface du HSS ont été émoussées, et une piste relativement lisse s'y est formée. De l'oxygène est introduit, à une pression relativement faible (1-10 Pa), sans entraîner de modification de μ ; cette pression est ensuite progressivement augmentée jusqu'à 10^5 Pa, sans qu'il y ait d'influence particulière sur μ. Cependant, après 20 minutes de glissement à 10^5 Pa d'oxygène, le coefficient de frottement croit jusqu'à 0.15-0.18, ceci s'accompagnant d'importantes fluctuations.

Cette variation trouve son explication dans les observations (MEB et EDS) réalisées après les essais ; lors du frottement sous vide (10^{-2} Pa) précédant l'introduction d'oxygène dans l'enceinte, le contact s'est établi entre :

- une trace lisse, initialement recouverte d'un film d'oxyde très fin, sur le disque,
- la surface du pion, composée de cristaux de diamant émergeant entre les particules transférées.

Lors de ce contact, le coefficient de frottement est de l'ordre de 0.10.

L'oxygène est ensuite introduit dans l'enceinte : il se forme alors sur la surface du disque une fine couche d'oxyde, dont l'épaisseur croit lentement, mais dont la présence n'a pas de conséquence directe sur μ. Cependant, lorsque cette couche d'oxyde a atteint une épaisseur critique, et également en raison de la fragilité de certains oxydes (en particulier l'oxyde de chrome), des fissures s'y forment, des débris sont arrachés (figure 26), entraînant par conséquent un accroissement de μ accompagné de fluctuations liées à l'endommagement du film.

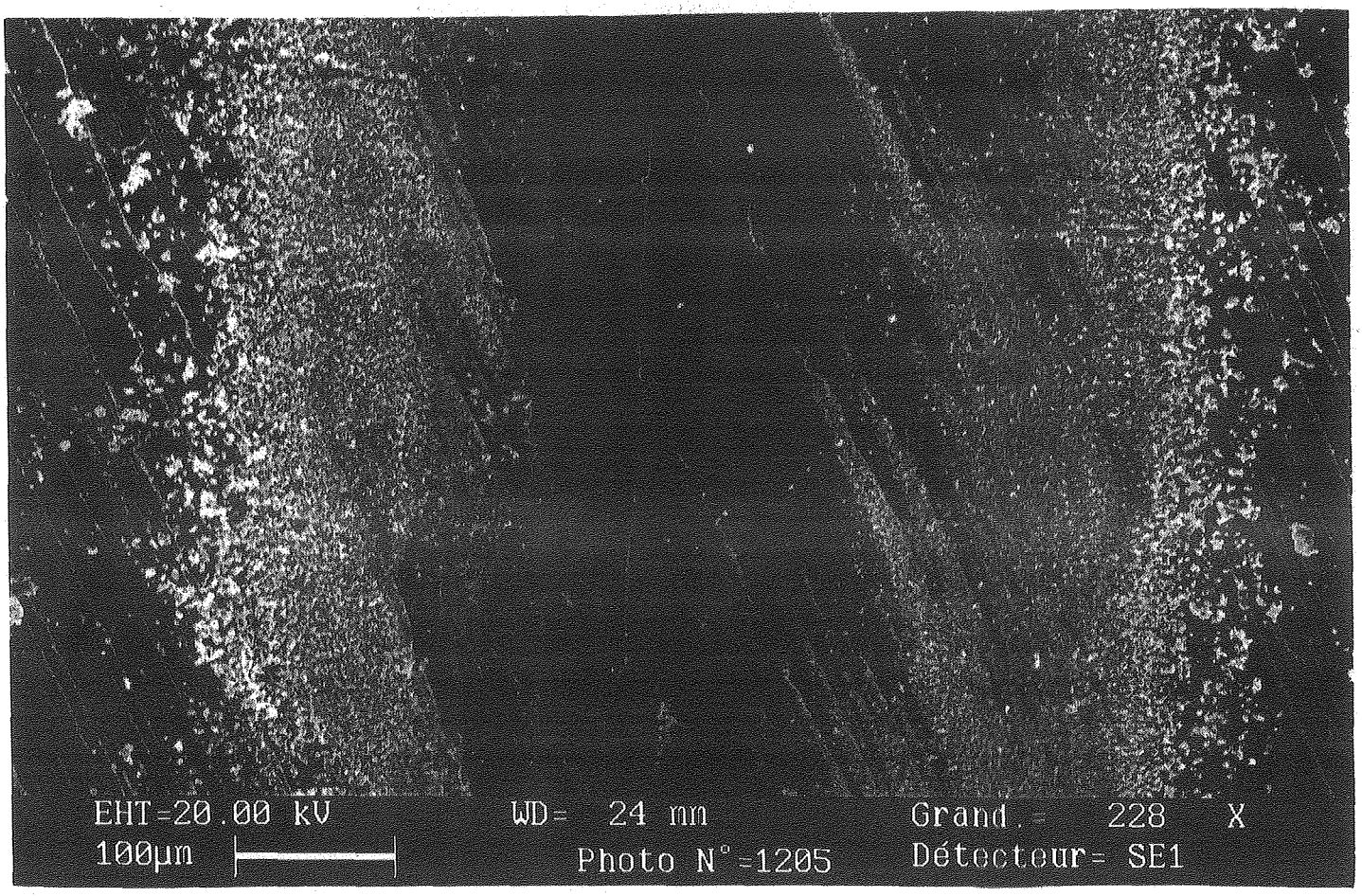


Figure 26 : Image MEB du disque HSS après frottement sous oxygène à forte charge (1.6 N)

La comparaison des spectres Raman du revêtement diamant avant et après frottement en présence d'oxygène sous forte charge (figure 27) met en évidence un phénomène de graphitisation ; l'apparition de la bande représentative du graphite après frottement indique que la transformation sp^3 ➔ sp^2 a bien eu lieu, probablement à la suite de pics de température élevés (de l'ordre de 900°C) au niveau des pointes des aspérités des diamants.

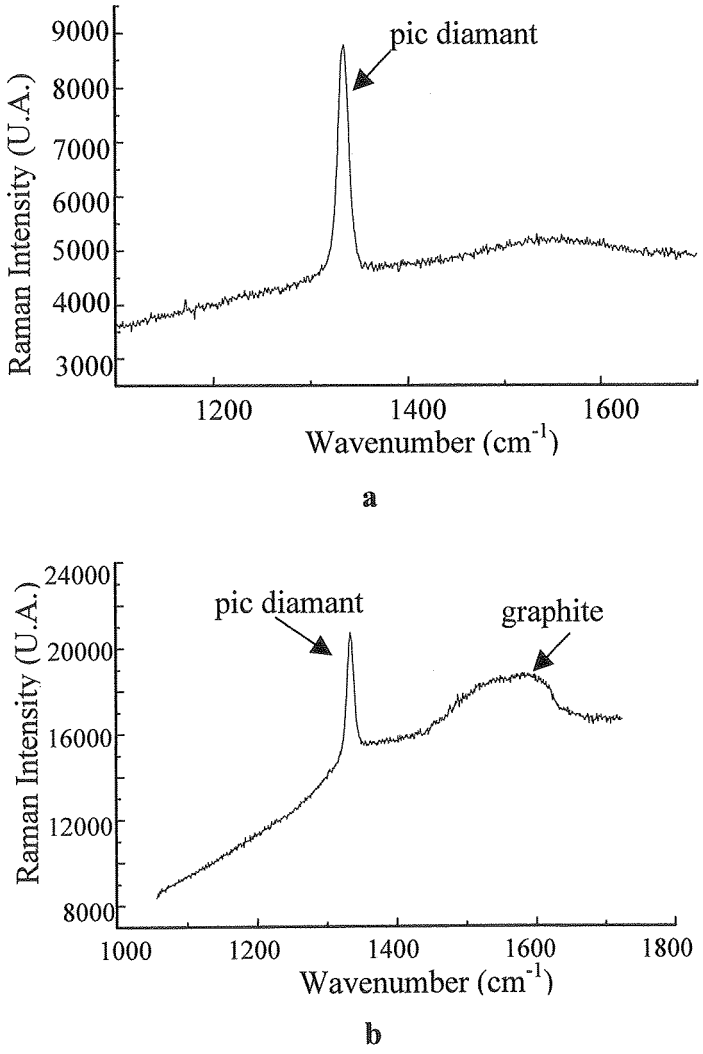
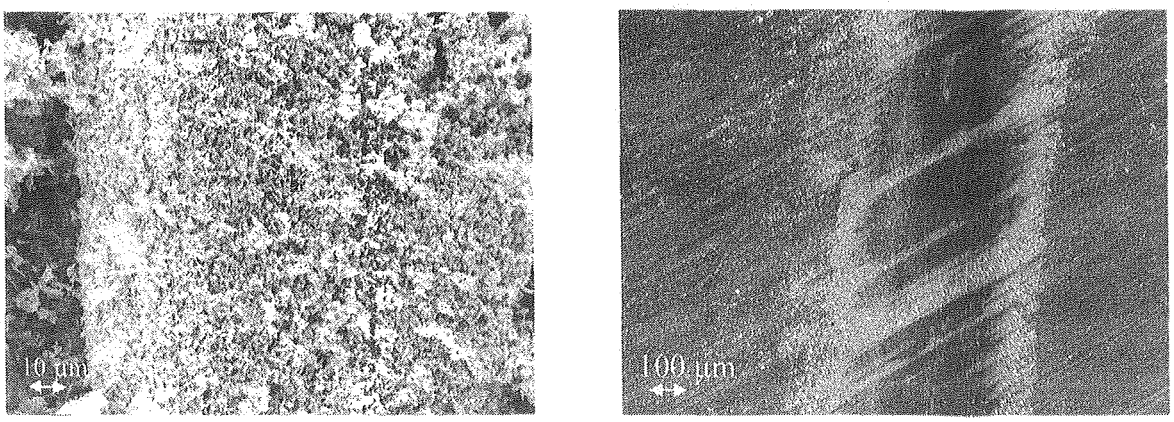


Figure 27 : Spectres Raman du revêtement diamant (a) avant et (b) après frottement contre le disque d'acier HSS, sous oxygène à forte charge

β) Influence de la vapeur d'eau

L'introduction de vapeur d'eau dans l'enceinte conduit à des résultats similaires à ceux observés sous oxygène (figure 28), probablement en raison de l'oxygène dissout dans la vapeur d'eau et qui se libère durant son évaporation : au début de l'essai, μ vaut 0.09, puis atteint rapidement 0.15-0.20 au fur et à mesure du frottement.



a **b**

Figure 28 : Images MEB (a) du pion et (b) du disque HSS après frottement sous vapeur d'eau à forte charge (1.6 N)

La vapeur d'eau favorise l'oxydation du métal, et, en dépit de la faible teneur en oxygène, la surface du disque est oxydée comme le prouvent les analyses EDS des débris présents sur la trace de frottement du disque (figure 29) ; quant au pion revêtu, il est couvert d'un film de métal oxydé transféré d'où émergent des cristaux de diamant (figure 30) ; le revêtement après nettoyage retrouve son aspect initial.

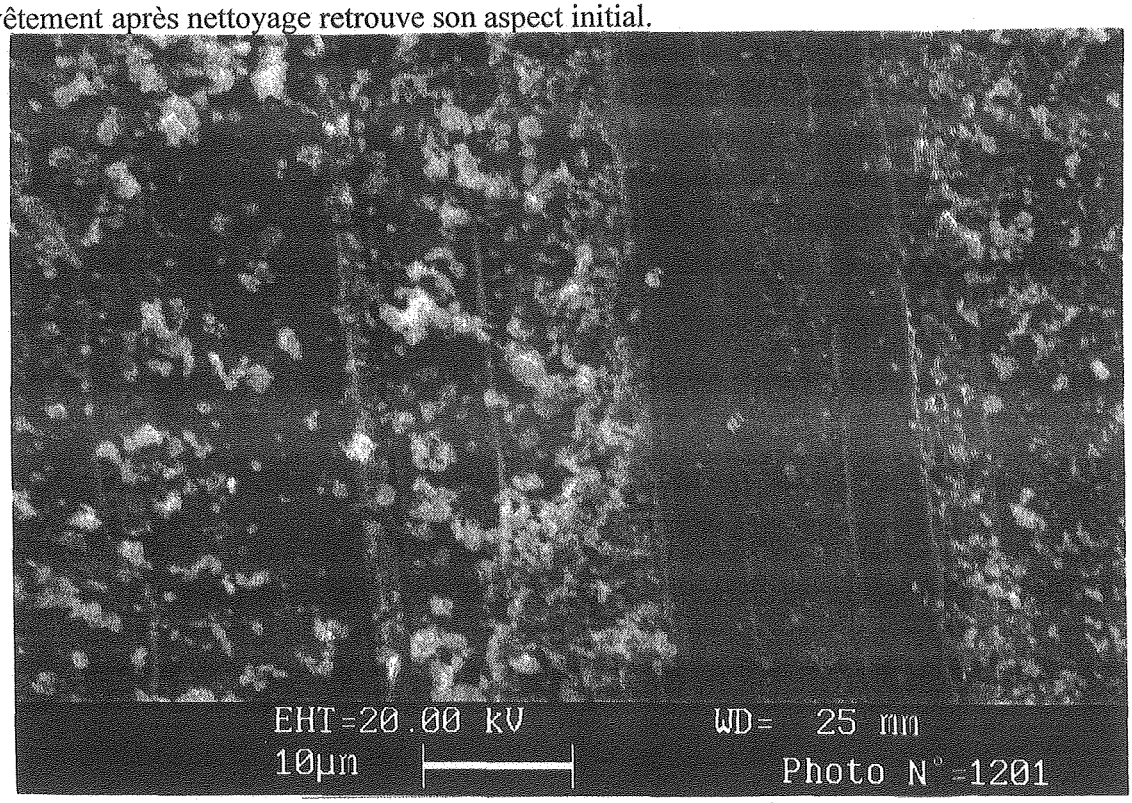
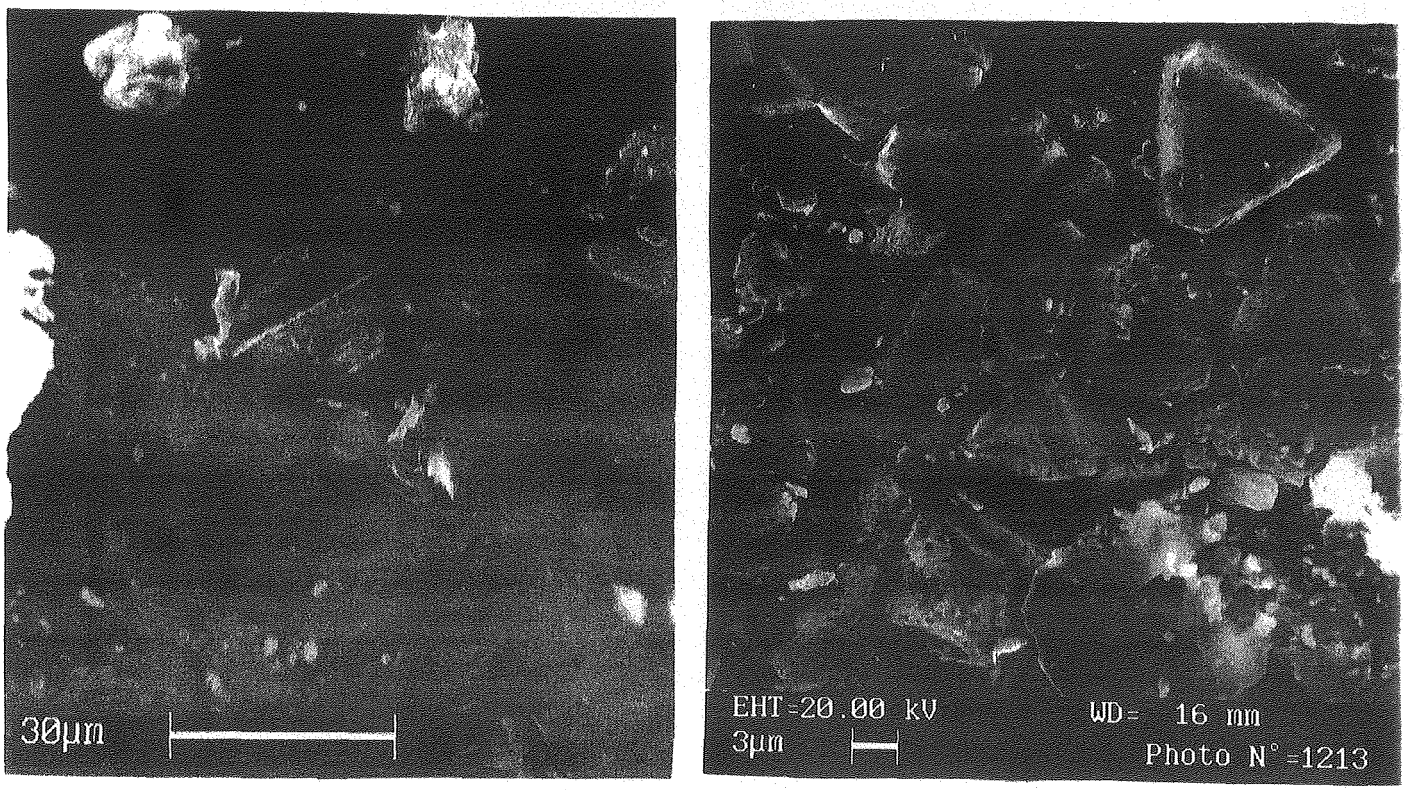


Figure 29 : Image MEB du disque HSS après frottement sous vapeur d'eau, à forte charge



a b

Figure 30 : Images MEB du pion (a) après frottement contre le disque HSS sous vapeur d'eau à forte charge ; (b) après nettoyage

Le comportement sous vapeur d'eau est semblable à celui se produisant sous oxygène, mais l'ensemble des phénomènes se déroule plus rapidement en raison de l'activation due à la vapeur d'eau.

δ) Influence de l'air

Les résultats obtenus sous cet environnement sont issus de l'influence combinée de l'oxygène et de la vapeur d'eau, mais dépendent également de l'état de surface initial du disque :

- lorsque les tests sous air sont préalablement précédés d'un frottement sous vide, la plupart de l'oxyde superficiel initial du disque est retirée ; lorsque l'air est introduit, le coefficient de frottement fluctue entre 0.10 et 0.50, en raison du processus continu de formation – arrachage de l'oxyde de la contreface entre les passages du pion,
- lorsque le frottement débute directement sous air, le film d'oxyde initial à retirer est plus épais que dans le cas précédent : son évacuation entraîne d'importante variations couplées à des valeurs initiales élevées de μ (0.20-0.30) ; μ se stabilise ensuite entre 0.12 et 0.20.

L'aspect des pistes de frottement du disque confirme ceci : les débris d'oxyde formés sous air semblent être évacués de la trace (figure 31a), alors que ceux correspondant au film d'oxyde superficiel initial, créé lors du « pré-frottement » sous vide, sont incrustés dans le métal (figure 31b). Le pion de la figure 31c a frotté sous air (zone de droite) et sous vide (zone gauche) : les deux transferts constitués d'éléments du film d'oxyde initial présentent le même aspect, indiquant par conséquent que le phénomène d'oxydation apparaît dès le début du frottement.

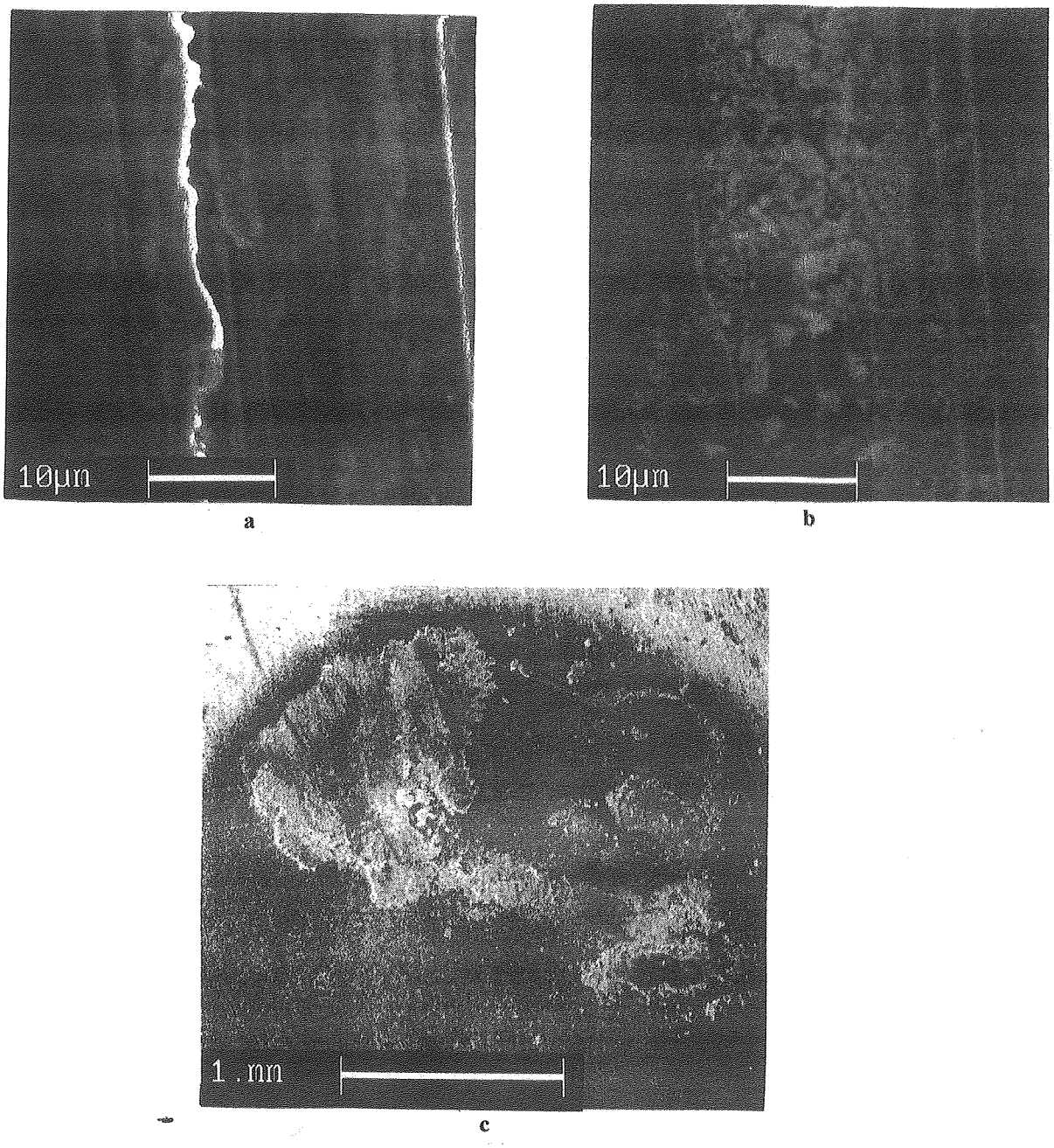


Figure 31 : Images MEB du disque HSS (a) après frottement sous air (1.6 N), (b) sous vide ; (c) du pion après tests sous air et vide

γ) Influence de l'argon

En présence d'un gaz inerte, les liaisons pendantes des cristaux de diamant ne pourraient être saturées, la surface du disque devrait être exempte de tout contaminant, ce qui devrait induire une modification de μ ; cependant, aucune variation significative n'a été observée durant le frottement, probablement en raison de la présence de gaz résiduels et d'impuretés dans l'argon.

Au vue de ces essais, il est clair que le transfert joue un rôle prépondérant dans le processus de frottement, et que par conséquent le coefficient de frottement étudié est celui du couple (diamant + film de transfert) / (métal ou oxyde), et non pas celui du couple diamant/contreface ; le frottement apparaît donc comme un problème à multiples facettes, nécessitant une définition très précise des conditions de travail.

Ces expériences ont également permis de mettre en évidence différents phénomènes :

- ❖ l'existence de rayures dues au passages du diamant, même à faible charge normale,
- ❖ l'apparition du transfert d'oxyde sur le pion dès le début du frottement,
- ❖ une graphitisation en présence d'oxygène, à forte charge,
- ❖ l'influence spécifique de la vapeur d'eau à faible charge.

La connaissance précise du comportement tribologique du diamant nécessiterait une étude à l'échelle du cristal, ce qui peut être réalisé grâce à un microscope à effet de force atomique (AFM) muni d'un système de mesure de force latérale sous ultra vide ; cependant, l'étude précédente peut être affinée en utilisant des revêtements présentant un meilleur état de surface (polissage) ou encore en déterminant le rôle que jouent certains paramètres durant le frottement, comme par exemple l'orientation cristalline.

III) Influence de l'orientation cristalline [183-187]

Les propriétés intrinsèques d'un revêtement diamant dépendent des conditions de déposition, et ce quelle que soit la méthode utilisée : la température du substrat, le rapport méthane/hydrogène ont, entre autres choses, une grande influence sur l'orientation cristalline de films obtenus par CVD [57,17]. En 1988 est apparu le procédé flamme, initialement mis au point par Hirose et Kondoh [27] : dans ce cas également, la température du substrat, mais aussi le rapport oxygène/acétylène, la distance buse-substrat ou encore l'utilisation d'une buse

multiple jouent un rôle important sur la composition, la morphologie et les propriétés des revêtements diamant [56-188].

Les valeurs obtenues pour μ dans la littérature se situent dans une large gamme [Chapitre III], variant aussi bien en fonction des conditions expérimentales que des propriétés intrinsèques des revêtements ; afin de mieux comprendre le rôle de ces dernières, l'influence de l'une d'entre elles est étudiée ici : l'orientation cristalline.

Une étude préliminaire a d'abord été menée afin d'évaluer l'importance de ce paramètre sur le comportement tribologique du diamant.

1) Etudes préliminaires

Des revêtements diamant, déposés par flamme, et présentant deux directions de croissance différentes, {111} et {100} ont d'abord été utilisés ; dans les deux cas, la taille des grains variait de 3 à 7 μm.

Des disques d'acier rapide HSS, rectifiés (rugosité moyenne arithmétique résiduelle, R_a : 0.3 μm) ont à nouveau servi de contrefaces, bien qu'ils ne soient pas en pratique usinés par des diamants ; cependant, leur dureté et leur état de surface limitent le transfert sur le revêtement, permettant ainsi une étude nettement plus précise du frottement du diamant.

Les expériences ont été réalisées sous vide, oxygène et vapeur d'eau ; trois couples pion/disque différents ont été utilisés (un par environnement), les trois pions étant systématiquement nettoyés entre chaque test pour obtenir des résultats comparables.

Deux charges normales ont été appliquées, en fonction des phénomènes étudiés : une relativement faible (0.2 N) pour éviter une indentation profonde des disques, et une autre plue élevée (1.4 N) pour mettre en évidence les phénomènes de transfert.

La vitesse linéaire de glissement est limitée à 0.17 m/s.

a) Observations générales

Les expériences ont été effectuées trois fois, dans les mêmes conditions afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus : la tendance et l'évolution des couples tribologiques sont toujours les mêmes, mais le coefficient de frottement varie jusqu'à 15 %, indiquant que certains paramètres particulièrement influençant ne sont pas clairement identifiés et contrôlés, comme par exemple la taille des grains des revêtements. L'état des contraintes des cristaux peut également jouer sur le comportement tribologique et l'activité chimique des facettes : si durant la déposition, le diamant peut être considéré comme virtuellement libre de toute contrainte aussi longtemps que les cristaux ne sont pas jointifs sur le substrat (le coefficient

d'expansion thermique du carbure de tungstène est proche de celui du diamant [162]), lorsqu'ils se touchent durant leur croissance, des contraintes apparaissent et conduisent à la formation de macles qui modifient l'énergie superficielle des facettes.

Les observations MEB et analyses EDS menées après chaque essai sur le pion et le disque ont mis en évidence les points suivants :

- ❖ dans tous les cas, il y a transfert, du disque vers le pion, de métal et de métal oxydé, en particulier de chrome,
- ❖ l'apparence des pistes de frottement des disques n'est pas particulièrement affectée par les conditions expérimentales : le revêtement {111} induit une indentation plus profonde que celui orienté {100}, et l'application de la forte charge entraîne la formation de traces plus profondes et plus larges qu'à faible charge (figures 32-43) ; néanmoins, les états physico-chimiques des surfaces sont pratiquement les mêmes. Les différences apparaissent en réalité au niveau des revêtements diamant et dans le comportement tribologique des couples.

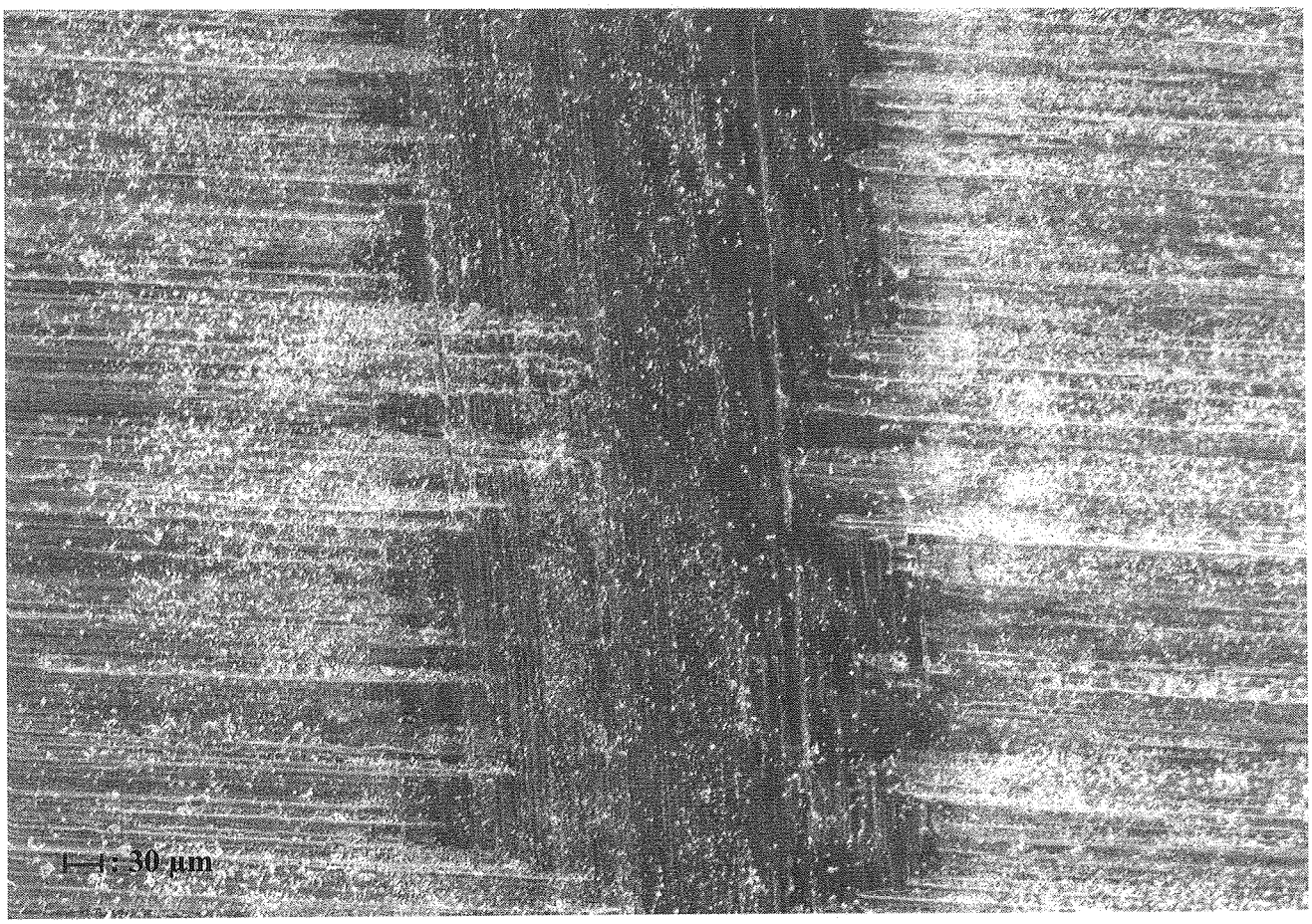


Figure 32 : Image MEB du disque HSS après frottement contre le revêtement {111}, sous oxygène à forte charge (1.4 N)

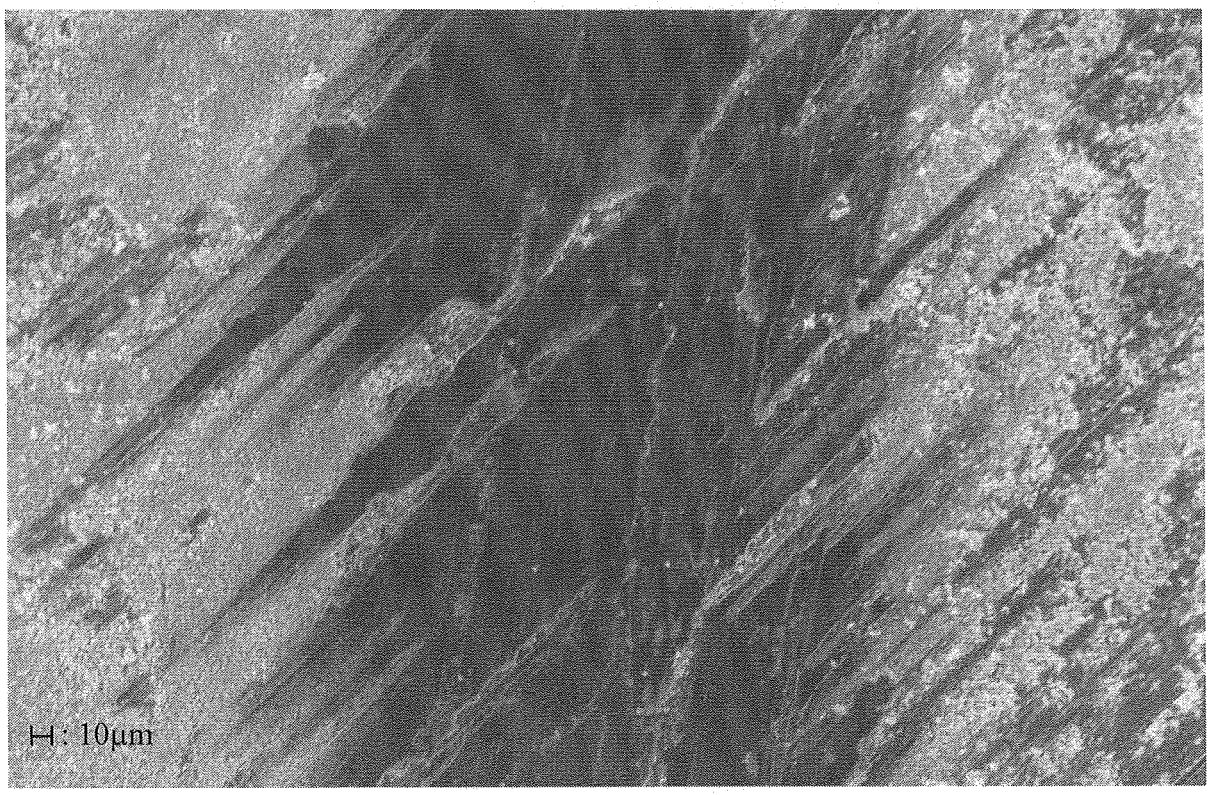


Figure 33 : Image MEB du disque HSS après frottement contre le revêtement {100}, sous oxygène à forte charge (1.4 N)

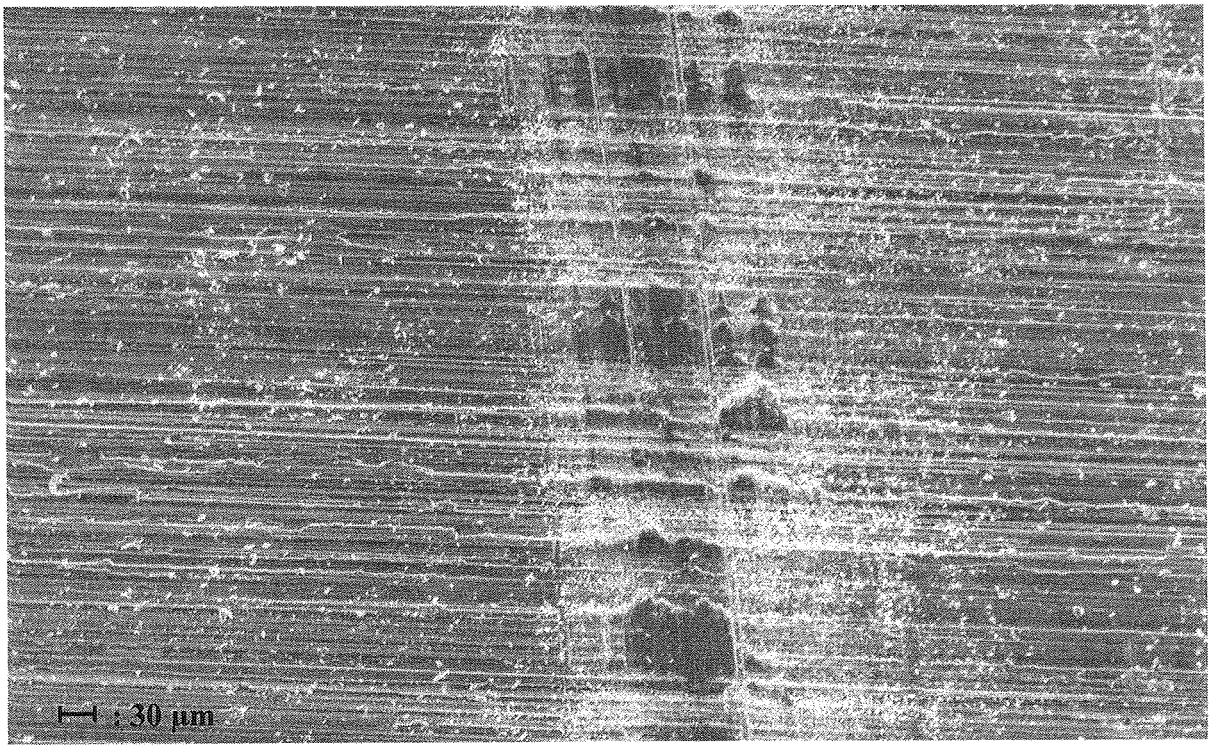


Figure 43 : Image MEB du disque HSS après frottement contre le revêtement {100}, sous oxygène à faible charge (0.2 N)

b) Sous vide primaire

Des résultats similaires sont obtenus à faible et forte charges, la quantité de matière transférée étant cependant supérieure à forte charge.

Les particules transférées sur *le revêtement diamant {111}* sont essentiellement constituées de métal et de très peu d'oxyde, ce qui est significatif d'un labourage relativement profond. Le film de transfert est dense (figure 35) et en raison de la faible énergie de surface des faces {111}, il est fixé au revêtement par effet mécanique, la cohésion du film étant par ailleurs assurée par la présence de cristaux de diamant.

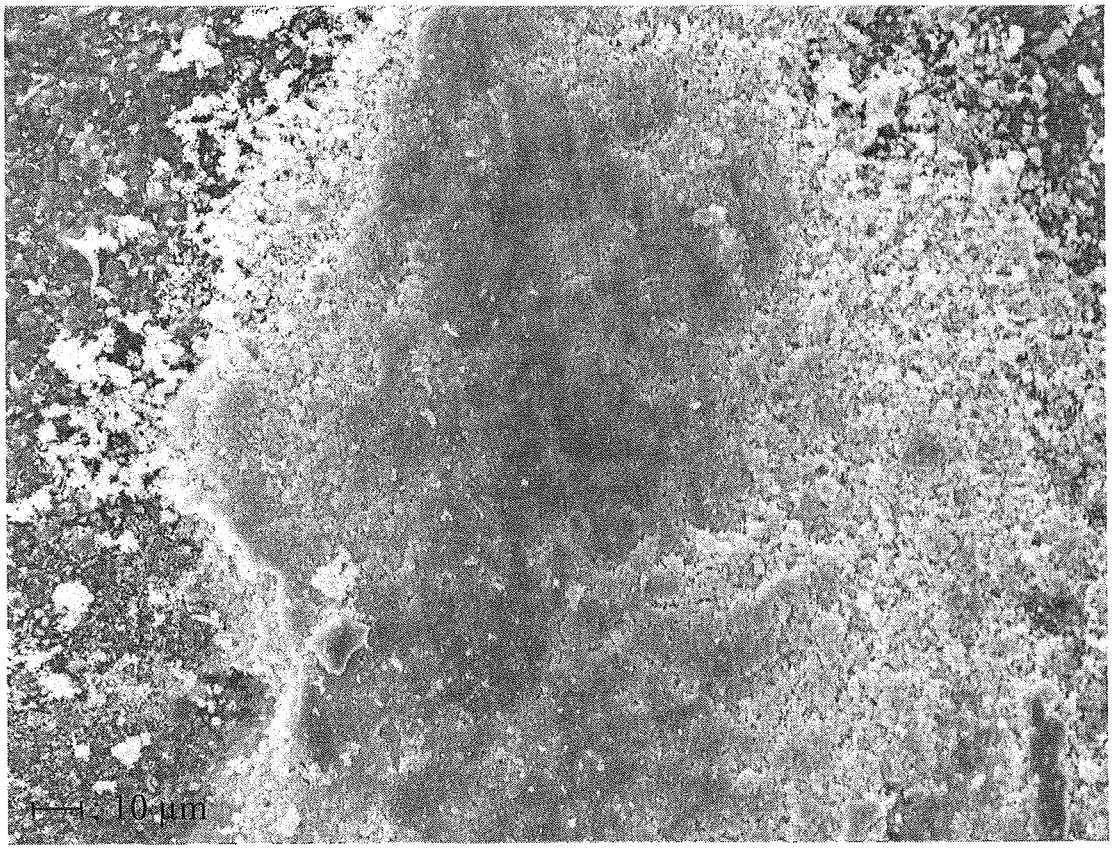


Figure 35 : Image MEB du revêtement diamant {111} après frottement contre le disque HSS sous vide à faible charge (0.2 N)

Quelques extrémités de pyramides de diamant sont toujours visibles, mais la majeure partie du revêtement est couverte par le film de transfert. Le contact est donc essentiellement assuré entre le transfert et le disque ($\mu = 0.17$).

Le transfert sur *le revêtement diamant {100},* en particulier à faible charge, est formé de particules d'oxyde métallique en faible quantité, comme le confirme le labourage peu important du disque par les diamants. Ces particules sont relativement indépendantes, et leur adhésion au revêtement est faible (figure 36) : elles jouent alors le rôle de lubrifiant, induisant ainsi un coefficient de frottement peu élevé ($\mu = 0.14$).

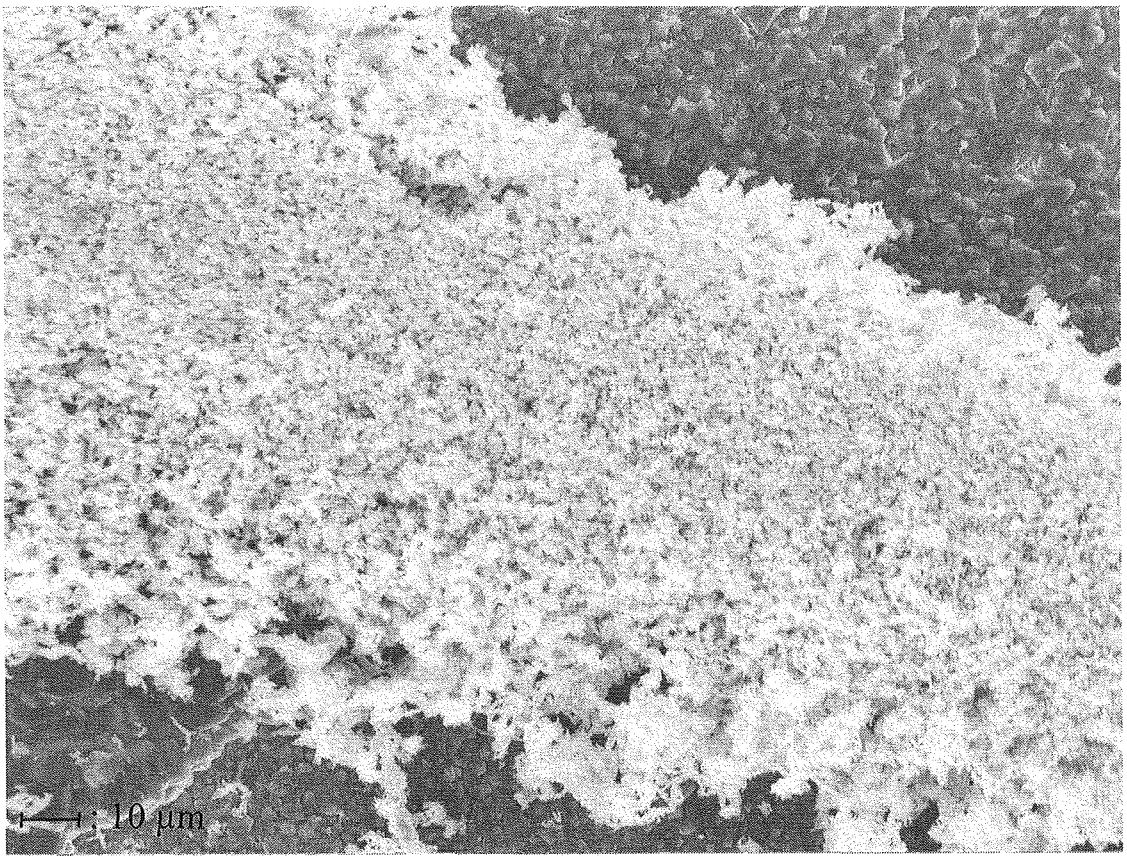


Figure 36 : Image MEB du revêtement diamant {100} après frottement contre le disque HSS sous vide à faible charge (0.2 N)

c) Sous oxygène

A forte charge, seuls des oxydes sont transférés sur les deux types de revêtements diamant, comme l'indiquent les pourcentages atomiques en oxygène importants détectés lors des analyses EDS ({111} : 45 % at O_2, {100} : 47 % at O_2). Les oscillations observées durant le frottement sont attribuées aux cassures du film d'oxyde se développant sur le disque. Le phénomène analogue se produit à faible charge, mais à une échelle moindre : les analyses EDS ne révèlent que très peu d'oxydes transférés.

d) Sous vapeur d'eau

La teneur en oxygène mesurée dans les transfert (28 % at O_2) indique que le métal et les oxydes se sont transférés en quantité à peu près égale sur *le revêtement {111}* en présence d'une forte charge, alors que seuls les oxydes sont transférés *lorsque les revêtements diamant orientés {100}* sont ainsi sollicités.

Le cas des faibles charge est particulièrement intéressant : la présence de vapeur d'eau conduit à la formation d'oxydes plus mous, voir d'hydroxydes ; ils sont facilement transférés vers le pion recouvert de diamants orientés {111} où il se forme un film dense (figure 37).

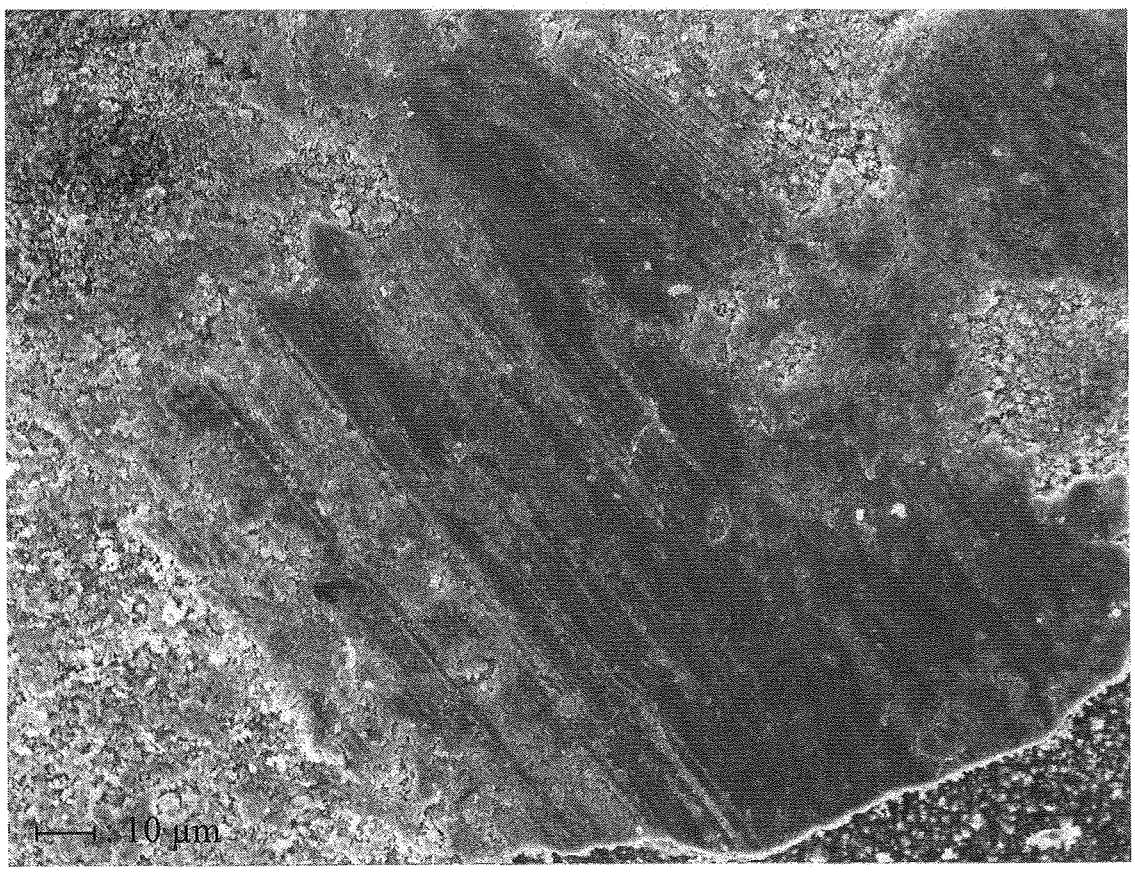


Figure 37 : Image MEB du revêtement {111} après frottement contre le disque HSS, sous vapeur d'eau à faible charge (0.2 N)

Comme cela a déjà été observé pour les couples tribologiques précédemment utilisés, une charge normale appliquée peu importante combinée à une pression de vapeur d'eau proche de la pression de vapeur saturante entraîne la formation d'une phase adsorbée puis condensée sur le pion : les forces de tension superficielles sont à nouveau non négligeables par rapport aux forces de frottement classiques, ce qui explique le coefficient de frottement élevé ($\mu = 0.25$).

Des oxydes et hydroxydes sont également transférés, en petite quantité, sur *les revêtements orientés {100}* (figure 38) ; ces particules fines et indépendantes présentes dans le contact jouent le rôle de « petites billes » au niveau de l'interface, induisant ainsi un effet lubrifiant, d'où une diminution de μ ($\mu = 0.04$).

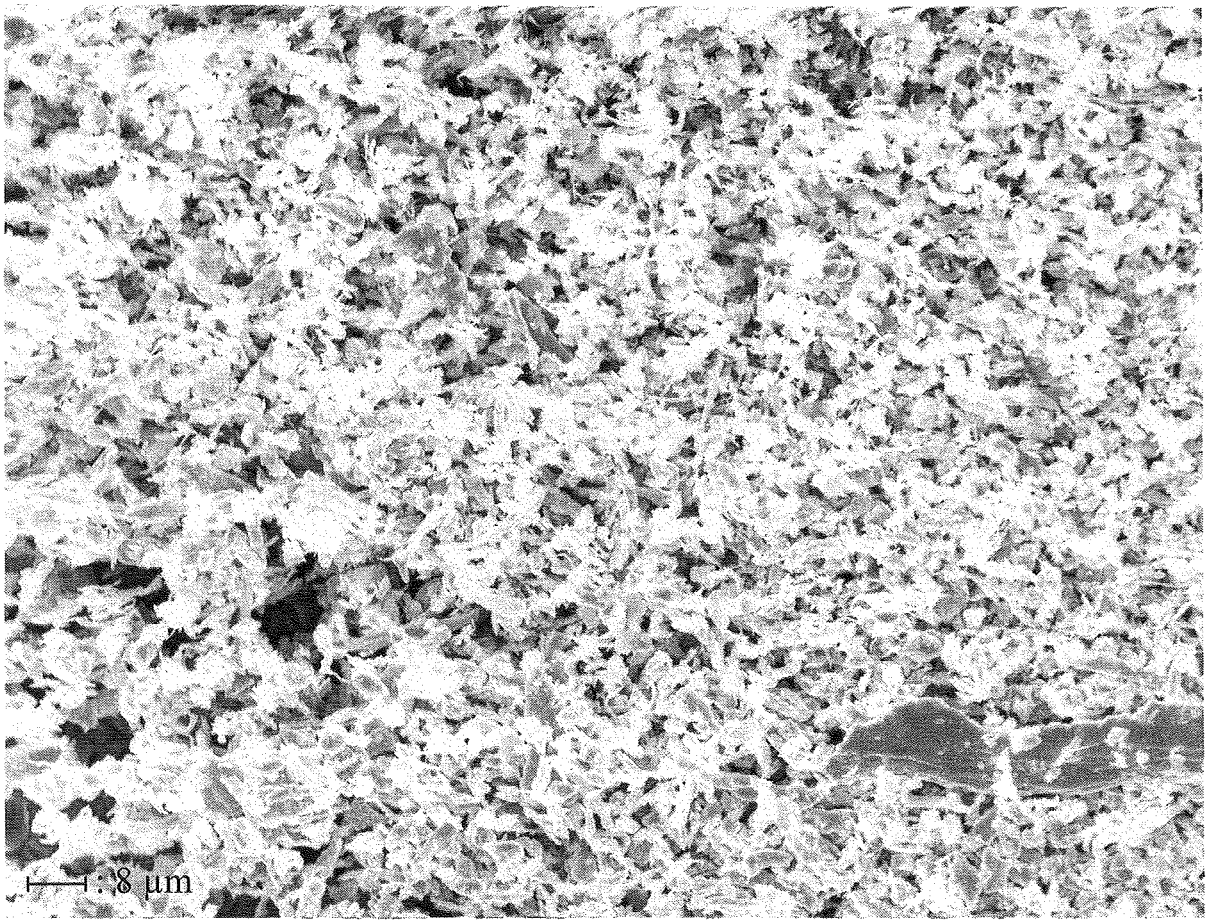


Figure 38 : Image MEB du revêtement {100} après frottement contre le disque HSS, sous vapeur d'eau à faible charge (0.2 N)

Cette série d'essais a mis en évidence les contributions relativement complexes de nombreux paramètres dans le comportement tribologiques des couples étudiés ; bien que la contreface choisie ait été de dureté relativement élevée, les transferts induits au cours du glissement jouent un rôle important dans le frottement.

La nature et la quantité des métaux et oxydes transférés, leur adhésion au revêtement diamant ainsi que la présence de phases adsorbées ou condensées peuvent en partie expliquer la gamme relativement large de valeurs publiées pour μ.

Afin de compléter et approfondir ce travail préliminaire concernant en particulier l'influence de la charge normale et de l'environnement pour une orientation donnée, une seconde série d'essais a été menée dans les conditions suivantes :

- ❖ en modifiant les paramètres de déposition, des revêtements diamant présentant trois orientations différentes ont pu être réalisés : {111}, {110} et {100} ; leur taille de grains varie de 2 à 8 μm,
- ❖ deux contrefaces en acier HSS ont été sélectionnées, l'une dont la dureté vaut 43 HCR, l'autre 63 HCR,
- ❖ les expériences sont réalisées sous vide primaire (10^{-1} Pa), oxygène (75.10^2 Pa) et vapeur d'eau (20.10^2 Pa) ; les tests durent 1.5 h sous vide et 1 h sous oxygène et vapeur d'eau. Dans les deux derniers cas, l'introduction des gaz a lieu 10 minutes avant le début du frottement, afin d'atteindre l'équilibre entre les phases adsorbées et gazeuses.
- ❖ la vitesse de glissement est maintenue constante à 0.1 m/s afin de limiter un éventuel échauffement macroscopique qui pourrait provoquer une carburation superficielle du disque,
- ❖ les charges normales appliquées sont les mêmes que lors des essais préliminaires.

Les résultats obtenus en fin de tests sont relativement nombreux, mais quatre phénomènes essentiels se détachent :

- ❖ les transferts préférentiels,
- ❖ l'indentation sous oxygène,
- ❖ les mécanismes de frottement,
- ❖ l'évolution des revêtements.

2) Les transferts préférentiels

Les analyses EDS réalisées après les essais en frottement des trois revêtements différents, ont montré que deux éléments, à l'exception du fer, principal composant du disque, sont transférés de façon particulière : le chrome et le cobalt.

a) Le chrome

Durant tous les tests, des particules de métal et de métal oxydé sont retirées du disque, en particulier le chrome ; cet élément, facilement oxydable, forme un oxyde dur mais particulièrement fragile, qui est facilement cassé par les pointes de diamants en glissement. Il y a alors transfert de ces particules arrachées du disque vers le pion où elles s'accrochent sans

difficulté entre les cristaux de diamant au niveau de la zone de frottement. Dans le même temps, le taux de chrome à la surface du disque diminue de 6 % at (avant le début du test) à 4 % at.

b) Le cobalt

Le transfert de cobalt est clairement dépendant de la nature de l'environnement : si le cobalt est pratiquement absent du pion après les tests sous oxygène, et très peu présent sur le revêtement {100} après frottement sous vapeur d'eau (0.07 % at), sa concentration atteint des valeurs plus élevées sous vide (0.29-1.15 % at), en fonction de l'orientation cristalline. Le revêtement {110} induit le transfert le plus important, alors que le revêtement {111} conduit au plus faible ; ces valeurs peuvent s'expliquer par la capacité du cobalt à diffuser facilement lorsque la température des matériaux augmente.

Lors du glissement des revêtements {110} sous vide, l'augmentation de température facilitant la diffusion du cobalt vers la surface est favorisée d'une part par la taille de l'aire de contact, et d'autre part par la nature de l'environnement (présence de liaisons pendantes qui sont difficilement saturées par les gaz résiduels environnants, et qui par conséquent sont très réactives par rapport au disque). Le cobalt qui se retrouve alors à la surface du disque est transféré vers le pion, au niveau de l'aire de contact dans un premier temps, puis évacué autour de la zone de frottement par le biais d'un phénomène d'emprisonnement des particules.

Le revêtement {111} conduit également à un processus similaire, mais d'une façon moins marquante : en effet, comme il est nécessaire que l'espace entre les pyramides de diamant soit comblé par les premiers débris transférés afin que l'aire de contact soit suffisamment large pour permettre l'accroissement de température nécessaire au mouvement du cobalt, le transfert du cobalt débute donc plus tardivement que dans le cas du revêtement {110}. Ceci est confirmé par le frottement à faible charge durant lequel le taux de cobalt observé au niveau de l'aire de contact du pion est relativement important : comme le transfert n'apparaît qu'après une période « d'adaptation des surfaces », le cobalt n'est pas encore dispersé hors de la zone de contact à la fin des essais.

3) L'indentation sous oxygène

Trois facteurs peuvent modifier la nature de l'indentation induite par le glissement d'un revêtement diamant sur une contreface :

- la morphologie des cristaux de diamant,
- la valeur de la charge normale appliquée,
- la dureté de la contreface.

Leur influence sur le transfert de l'oxygène, sous oxygène est étudiée ici ; les coefficients de frottement ainsi que les teneurs en oxygène des transferts, en fonction de la dureté de l'acier, de la charge normale et de l'orientation cristalline sont donnés dans le tableau 6 :

	Disque dur 63 HCR		***Disque tendre 43 HCR***	
	O_2, % at	*μ*	*O_2, % at*	*μ*
Revêtement {111}, 1.4 N	45	0.30	15	0.10
Revêtement {111}, 0.2 N	peu	0.12	28	0.40
Revêtement {100}, 1.4 N	47	0.11	29	0.09
Revêtement {100}, 0.2 N	peu	0.17	43	0.30

Tableau 6 : μ et teneur en O_2, en fonction de la contreface, de l'environnement et de l'orientation cristalline

❁ *Pour une charge normale donnée (0.2 ou 1.4 N)*

La quantité d'oxygène présent sous forme d'oxydes est plus importante après frottement du revêtement {100} qu'après le passage du revêtement {111}, aussi bien pour la contreface dure que pour la plus douce. La morphologie du diamant est, dans ce cas, le facteur prépondérant : en effet, les pyramides du revêtement {111} induisent une indentation plus profonde que les surfaces planes du diamant {100}, et ce quelle que soit la contreface. Il en résulte donc un transfert de l'oxyde superficiel et du métal situé sous ce film sur le revêtement {111}, alors que les diamants {100} sont essentiellement couverts par des oxydes (très peu de métal non oxydé est transféré).

❁ *Pour une orientation cristalline donnée ({111} ou {100})*

Lors de l'application de la charge normale la plus élevée (1.4 N), la quantité d'oxygène transférée est plus importante après le frottement contre le disque le plus dur ; il s'avère que l'indentation induite par l'application d'une charge normale importante est plus profonde dans le disque doux (par rapport au disque dur), ce qui entraîne le transfert à la fois de l'oxyde superficiel et du métal situé dessous, ce qui finalement conduit à un taux d'oxygène plus faible. Le processus opposé s'observe à faible charge : le transfert issu du disque doux est le plus riche en oxygène. Un autre phénomène intervient également à faible charge : le rôle de la température de contact dans la croissance de l'oxyde. Le coefficient de frottement le plus élevé résulte du frottement contre le disque doux : l'augmentation de la

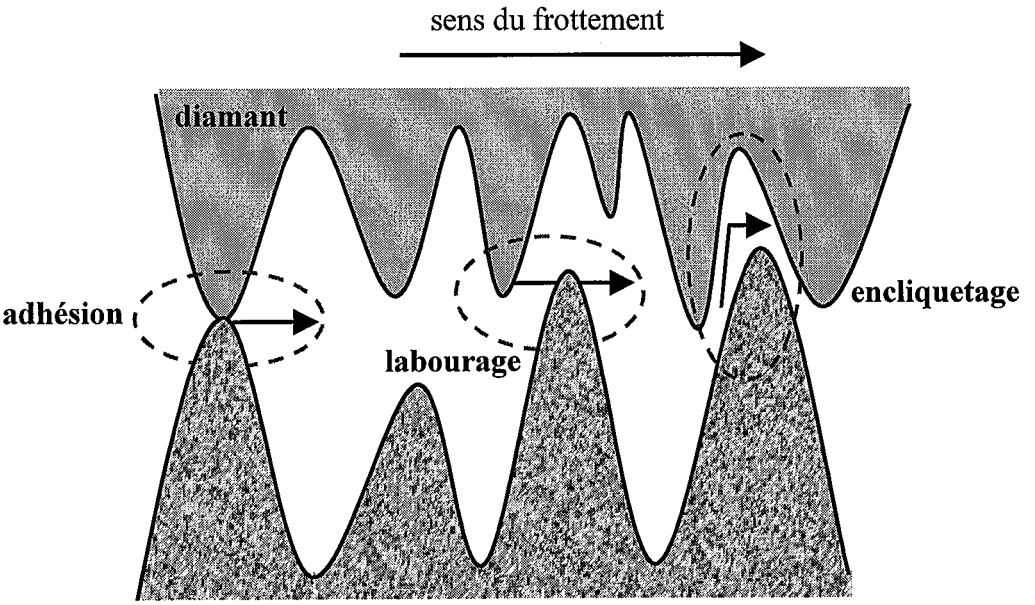
température ainsi générée entraîne à son tour un accroissement de la croissance de l'oxyde sur le disque, induisant ainsi un transfert d'oxyde plus important sur le diamant.

4) Les mécanismes de frottement

Durant le processus de frottement, trois mécanismes interviennent : l'adhésion, le labourage et l'encliquetage [101].

Lorsque deux surfaces rugueuses glissent l'une contre l'autre, leurs aspérités entrent en contact soit au niveau de leurs extrémités (ce qui peut conduire à l'adhésion), soit au niveau de leurs pentes. Le glissement, dans ce dernier cas, est gêné par ces collisions, ce qui induit alors une augmentation des forces de frottement. Il existe seulement deux possibilités pour que le glissement continue (figure 39) : les flans des aspérités entremêlées glissent les uns sur les autres en éloignant les contrefaces, l'une d'entre elles se brisant parfois (fracture, labourage), et se chevauchant l'une l'autre (encliquetage).

Ces mécanismes peuvent se produire ensemble ou séparément ; il s'agit ici de définir ceux qui interviennent durant le frottement des revêtements orientés {111} et {100}.



a

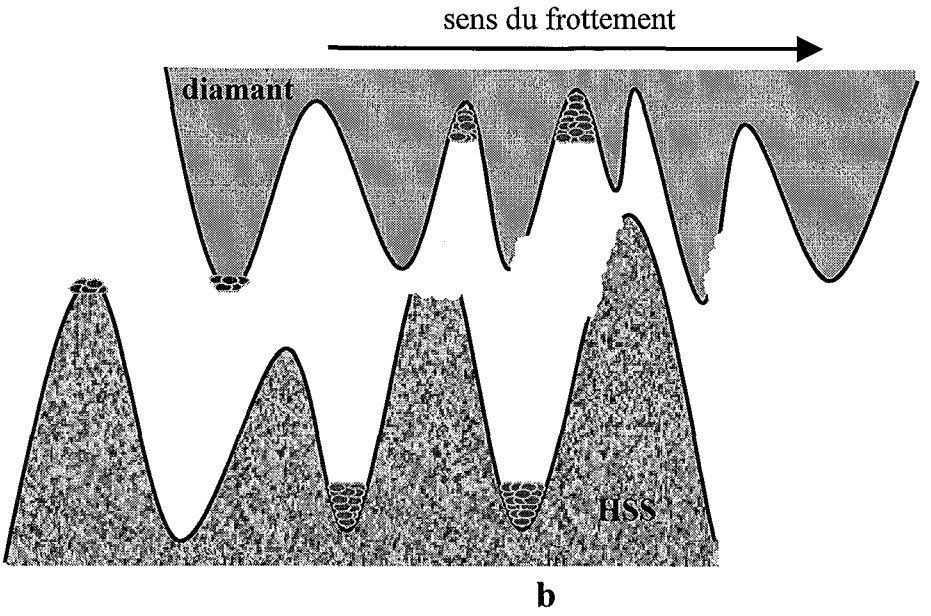


Figure 39 : Les différents mécanismes intervenant durant le frottement de deux contrefaces rugueuses (a) avant frottement, (b) après frottement

Le mécanisme d'encliquetage

Tabor a montré que ce mécanisme dépendait de la pente des aspérités de la surface présentant la pente la plus faible [70]. Comme lors des essais, les pentes des aspérités les plus faibles sont celles du disque, ce sont ces aspérités de la contreface qui dominent un éventuel mécanisme d'encliquetage.

Durant nos essais, étant donné que le but principal était l'étude du rôle de l'orientation des cristaux de diamant, différents revêtements diamant ont été utilisés, créant des pistes différentes sur le même disque d'acier ; les tests ont donc été menés avec une contreface dont la rugosité demeurait constante alors que celle des revêtements diamant variait. Par conséquent, le mécanisme d'encliquetage, dépendant essentiellement de la surface présentant la plus faible rugosité, ici le disque en acier, ne peut expliquer dans le cas présent les variations observées durant le frottement.

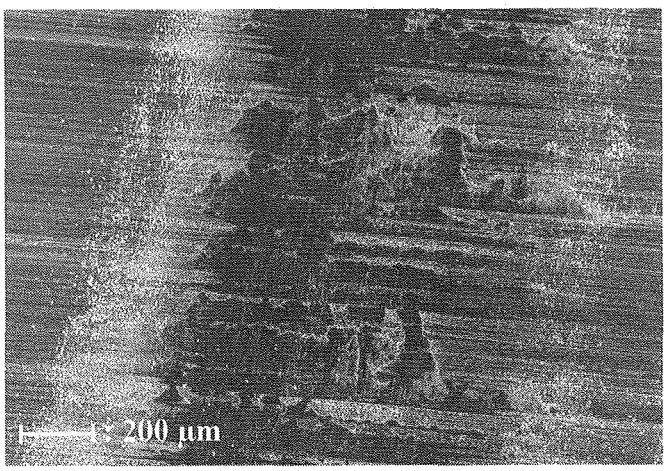
L'adhésion est le mécanisme dominant sous vide. Durant le frottement, le film adsorbé est évacué par désorption, soit en raison d'une chaleur de frottement élevée, soit par microfracture et usure (effet mécanique) ; les liaisons pendantes ainsi exposées sont actives. Mais, étant donné que sous vide elles ne sont que très lentement saturées et continûment renouvelées, une force adhésive est finalement induite, ce qui conduit à une augmentation du

coefficient de frottement observé sous vide pour les deux orientations {111} et {100}. Ce mécanisme d'adhésion est d'importance bien moindre sous oxygène et vapeur d'eau puisque les liaisons pendantes sont rapidement saturées par les gaz environnants.

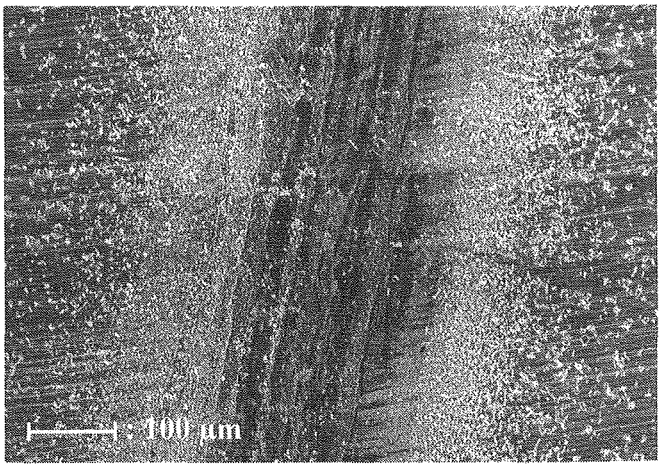
Le mécanisme de labourage

Après le passage du revêtement {111}, sous les trois environnements, la contreface est marquée par une indentation profonde accompagnée par des traces de glissement relativement larges ; ce phénomène est plus prononcé en présence d'une forte charge.

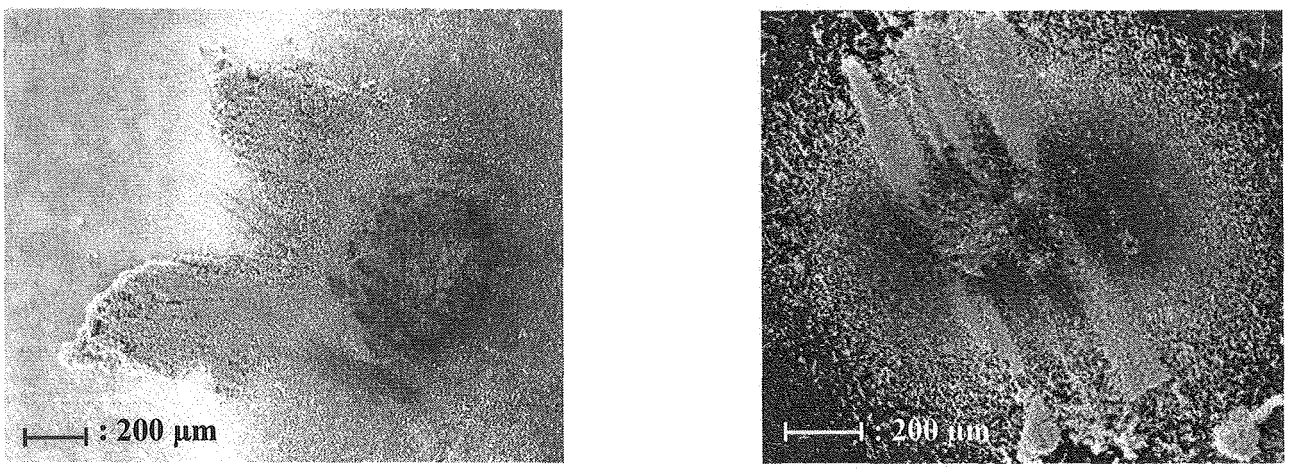
L'indentation liée au glissement du revêtement {111} est une combinaison d'abrasion et de microcoupures de la surface du disque par les pointes des pyramides ; la majeure partie des débris d'usure ainsi formés est transférée sur le pion où se déroule un phénomène de « prise au piège ». Seuls quelques débris demeurent sur les bords des traces d'usure. Le phénomène contraire est observé après le passage du revêtement {100} sous les trois environnements : l'indentation est peu profonde, et les traces de frottement (incluant les bords couverts par les débris d'usure) sont plus larges qu'après le glissement d'un revêtement {111}. En fait, les surfaces planes {100} ne peuvent pas rayer la contreface comme le font les pyramides des diamants orientés {111}, et les matériaux issus de la trace du disque sont plutôt transférés sur les bords des pistes du disque. Il se produit donc ici un réel phénomène de labourage (peu profond) ; en d'autres termes, le mouvement du pion revêtu entraîne la formation d'un copeau devant lui, induisant ainsi la création de débris d'usure, provenant des matériaux repoussés, et évacués sur les bords des pistes (40a,40b). Ceci est confirmé par l'aspect des revêtement diamant : il y a moins de débris transférés sur le revêtement {100} que sur celui orienté {111} (40c,40d).



a



b



c **d**

Figure 40 : Images MEB du couple diamant/HSS couples après frottement sous vapeur d'eau à forte charge (1.4 N) ; (a) piste du disque HSS après glissement contre le revêtement {111} , (b) piste du disque HSS après glissement contre le revêtement {100}, (c) revêtement {111} après frottement contre le HSS, (d)) revêtement {100} après frottement contre le HSS

D'autres phénomènes ont lieu, en plus de ces trois mécanismes fondamentaux.

L'action ***des forces de tension superficielles***, précédemment évoquées, qui sous certaines conditions induisent une augmentation du coefficient de frottement apparent.

La graphitisation

Elle n'apparaît clairement que pour les revêtement {100}, frottant sous l'application d'une faible charge en présence de vapeur d'eau ; ceci signifie que localement, aux niveaux des pointes des aspérités, la température s'élève suffisamment élevée (température flash) pour entraîner la transformation sp^3 ➔ sp^2 induisant la formation de graphite. Il n'y a pas d'autres graphitisation apparente durant les divers essais, mais il est important de savoir que la formation de graphite est possible sous environnement inerte comme le vide ou l'azote sec : au fur et à mesure que les tests deviennent plus longs, une température élevée (induite par le frottement), associée à des contraintes de contact importantes peut être atteinte au niveau des pointes de diamants. Il est alors possible que la combinaison de ces deux phénomènes conduise à une graphitisation progressive. Par conséquent, du graphite apparaît, devient un troisième corps au niveau du contact, et peut petit à petit dominer le processus de frottement, essentiellement grâce à ses propriétés de cisaillement [106].

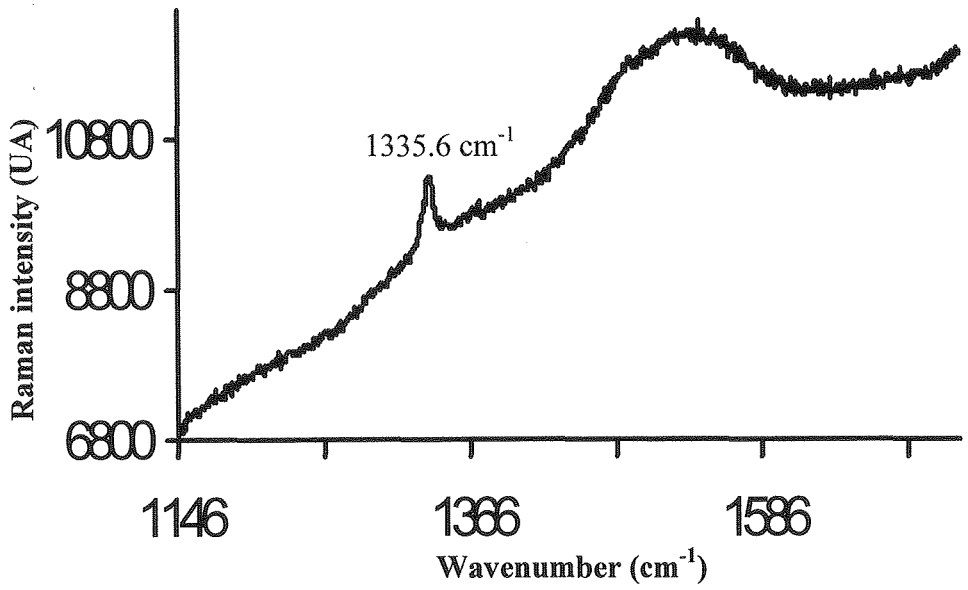
5) Les modifications des revêtements diamant

Cette partie de l'étude est basée sur les spectres Raman réalisés sur les revêtements {111} et {100} après frottement sous oxygène et vapeur d'eau ; grâce à cette méthode d'analyses non destructive, différentes informations concernant le diamant, le carbone amorphe ainsi que le graphite sont obtenues ; il faut cependant garder en mémoire le fait que la spectroscopie Raman est jusqu'à 50 fois plus sensible au graphite qu'au diamant [169].

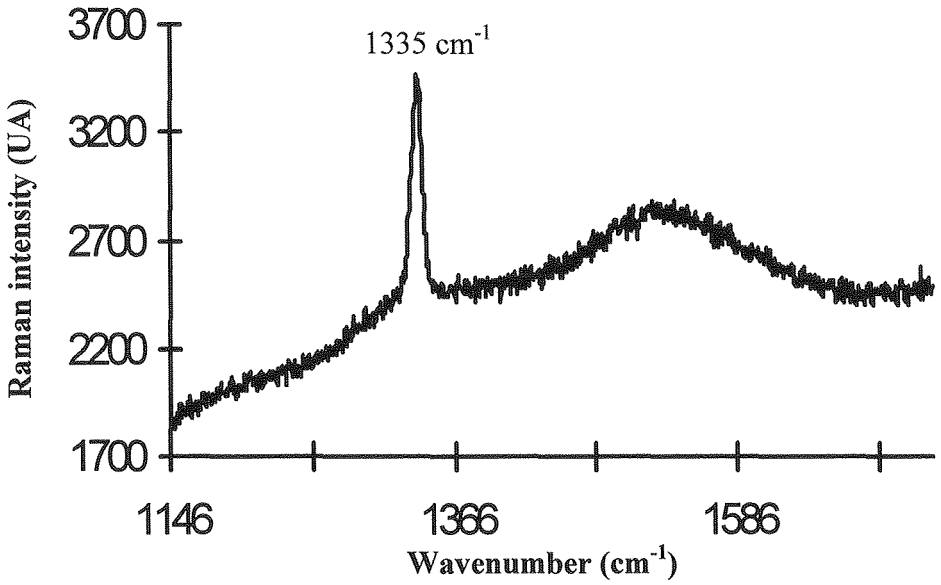
a) Sous vapeur d'eau

Les caractéristiques suivantes sont observées sur les spectres Raman des revêtements {111} après frottement à faible et forte charge : l'intensité du pic diamant est inférieure à celle de la bande amorphe qui est d'ailleurs la plus large observée ; ces pics diamants, « déchirés » et asymétriques, présentent également la plus grande largeur à mi-hauteur.

Le phénomène contraire est observé pour les revêtement {100} sous faible et forte charge (figures 41a,b) ; un pic de graphite est d'autre part visible pour le pion soumis à une faible charge (figure 42). Même s'il s'agit de la seule graphitisation apparente, il est néanmoins possible que dans d'autres cas, le pic de graphite soit noyé dans la large bande amorphe.



a



b

Figure 41 : Spectres Raman de revêtements diamant après frottement sous vapeur d'eau à forte charge (1.4 N) ; (a) revêtement {111}, (b) revêtement {100}

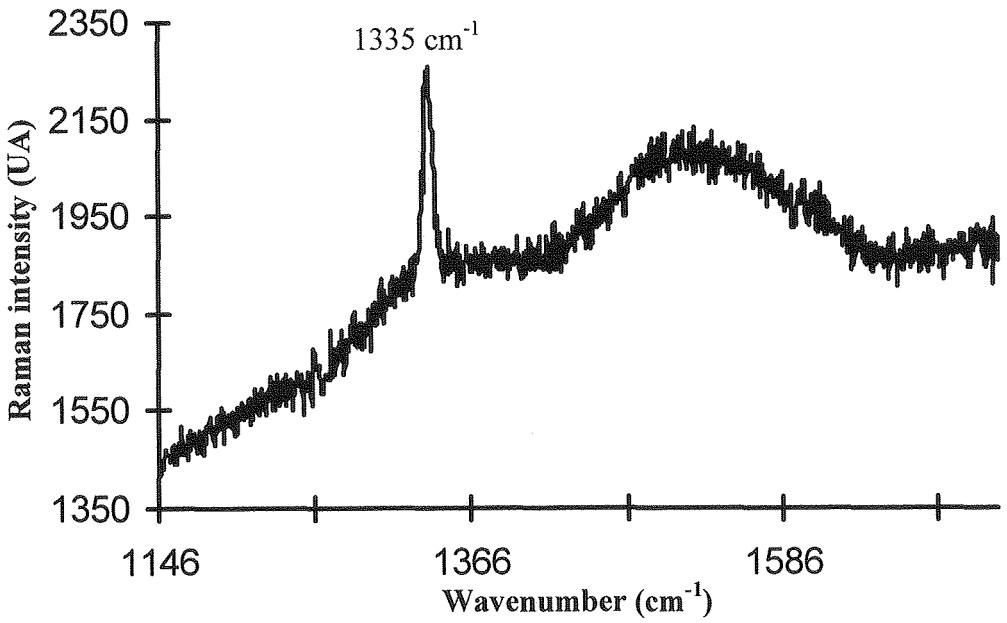


Figure 42 : Spectre Raman du revêtement {100} après frottement sous vapeur d'eau à faible charge (0.2 N)

L'état de contrainte interne du revêtement diamant peut être estimé à l'aide des spectres Raman, en utilisant l'équation suivante [176] :

$\sigma = - \Delta w / S$, déjà signalée au Chapitre IV

σ est la contrainte interne (GPa), Δw (cm^{-1}) représente la différence entre la longueur d'onde du pic diamant observé et celle du diamant naturel (1332.6 cm^{-1}), et S = 2.16 $cm^{-1}.GPa^{-1}$ représente la dépendance de la contrainte au déplacement Raman.

Les contraintes ainsi calculées sont résumées dans le tableau 7 ; le signe négatif indique un état de compression.

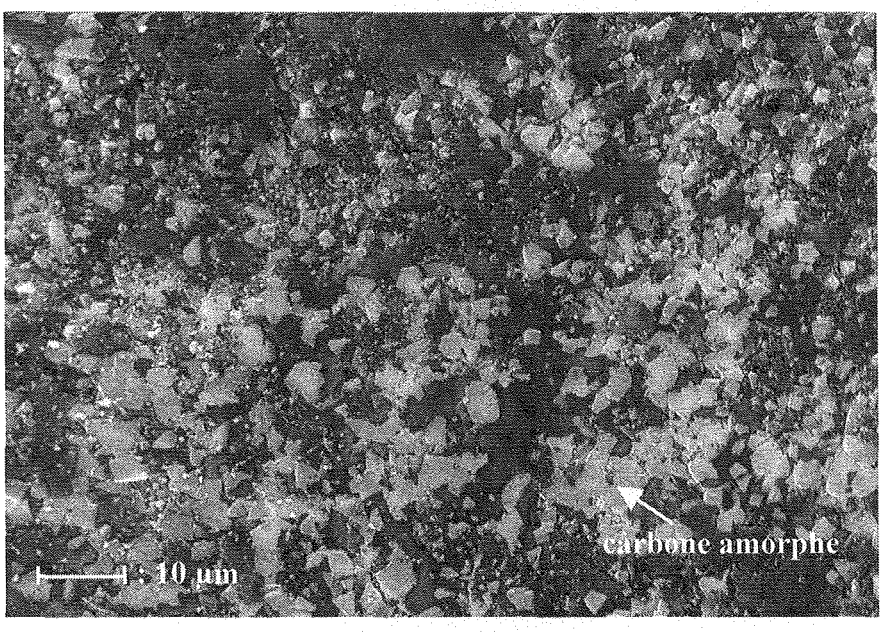
	Oxygène		***Vapeur d'eau***	
	Faible charge	*Forte charge*	*Faible charge*	*Forte charge*
Revêtement {111}	- 0.648 GPa	- 0.648 GPa	- 1.574 GPa	- 1.389 GPa
Revêtement {100}	- 2.037 GPa	- 1.574 GPa	- 1.111 GPa	- 1.111 GPa

Tableau 7 : Contraintes internes dans les revêtements diamant, en fonction de la charge normale et de l'environnement

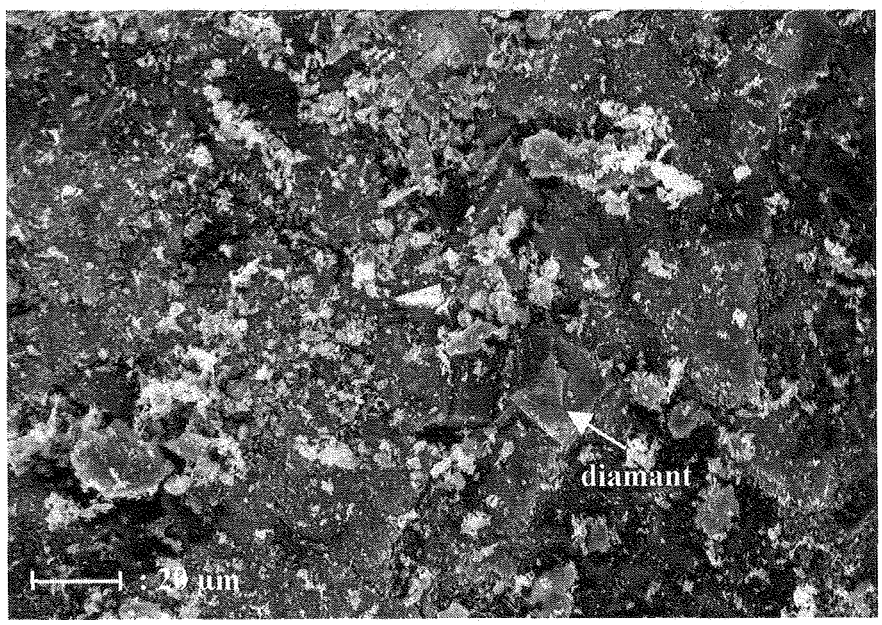
Ces valeurs sont des moyennes obtenues avec quatre mesures ; elles donnent des informations sur l'état de contrainte du revêtement, mais uniquement du point de vue local, et ne peuvent représenter l'état de contraintes internes de l'ensemble du revêtement diamant.

Deux tendances peuvent alors être déduites de ces observations, en fonction de l'orientation cristallines : les revêtements {111} sont plutôt soumis à ***une détérioration du diamant***, parfois importante, qui conduit à la formation de carbone amorphe désordonné (figure 43a).

C'est également le cas pour le revêtement {100}, mais de façon plus atténuée (figure 43b) : du carbone amorphe est aussi observé, mais les cristaux de diamant sont toujours visible. De plus, ***une transformation sp^3 → sp^2*** aboutissant à la formation de graphite a lieu à faible charge.



a



b

Figure 43 : Images MEB du revêtement diamant après frottement sous vapeur d'eau à forte charge ; (a) revêtement {111}, (b) revêtement {100}

Les différences remarquées dans les modifications des revêtements peuvent être expliquées par la morphologie des cristaux qui influe sur la façon dont ces films sont sollicités.

L'indentation du disque induite par le passage du revêtement {111} est due à des microcoupures combinées à une abrasion par les pointes des pyramides : ce double procédé conduit à la dégradation de la structure pyramidale. Au contraire, les revêtements plans {100}, qui sont probablement plus difficilement détériorés, génèrent un mécanisme réel de repoussage, sans rayure de la contreface. De plus, la charge normale appliquée est mieux répartie sur ces surfaces planes, réduisant ainsi les efforts à supporter, alors que les faces {111} sont plus sollicitées, et par conséquent plus endommagées. Toutes ces détériorations sont localisées sur une faible profondeur ; l'usure des revêtements diamant due à ces modifications n'est bien sur pas mesurable.

b) Sous oxygène

Tous les tests présentent des résultats similaires : les pics diamant sont effilés, et leur intensité est supérieure à celle de la bande amorphe ; leur largeur à mi-hauteur est plus faible que celle remarquée sous vapeur d'eau, et les bandes amorphes plus petites que précédemment. Il n'y a pas de graphitisation apparente. La seule exception est le revêtement {111} soumis à une faible charge, pour lequel les intensités de la bande amorphe et du pic diamant sont sensiblement les mêmes.

L'oxygène induit également une ***détérioration du diamant*** plutôt qu'une transformation du diamant. Il existe cependant une différence par rapport aux résultats obtenus sous vapeur d'eau : dans les mêmes conditions expérimentales et durée de tests, les détériorations observées sont moins importantes que sous vapeur d'eau.

En effet, au fur et à mesure du glissement, les contraintes dues au frottement s'accumulent dans l'épaisseur du revêtement : il s'agit là d'un processus similaire à la période d'induction observée par Crompton [189], cela signifie qu'il s'agit du temps nécessaire à la surface pour emmagasiner suffisamment d'endommagements pour induire le détachement du matériau (usure par fatigue). Mais lorsque la valeur critique de la sollicitation est atteinte, la surface est altérée, entraînant une détérioration du diamant. Par conséquent, les contraintes internes diminuent, puis le processus d'accumulation reprend au début. Etant donné que la sollicitation critique doit être atteinte plus tardivement sous oxygène, les détériorations observées se déroulent plus lentement que sous vapeur d'eau. Ceci peut être lié à l'activation chimique due à la vapeur d'eau [190].

Cette étude portant sur le frottement du couple revêtement diamant/HSS a mis en évidence l'importance de l'orientation cristalline sur le comportement du diamant, et plus particulièrement sur la façon dont les revêtements sont modifiés au cours du glissement : sous vapeur d'eau, il apparaît une détérioration du diamant qui conduit à la formation de carbone amorphe désordonné pour les revêtements {111} et {100}, mais d'une façon moins significative pour la seconde orientation ; il se produit de plus dans le deuxième cas un phénomène de graphitisation (transformation sp^3 ➔ sp^2). Des résultats analogues sont obtenus sous oxygène, mais les processus se déroulent plus lentement. Ceci tendrait à indiquer que l'utilisation de revêtements diamant orientés {100}, en l'absence de vapeur d'eau, pourrait être indiquée pour une application aux outils de coupe.

Les transferts préférentiels du disque vers le pion sont observés lors de l'utilisation du HSS en tant que contreface, mais devraient probablement également se produire en présence d'autres matériaux, et plus particulièrement avec les alliages usinés par des outils de coupe revêtus de diamant.

Ce travail ne représente qu'une partie modeste de l'étude du comportement tribologique du diamant ; ceci nécessiterait une étude approfondie, en particulier pour essayer de mieux comprendre le rôle d'autres propriétés intrinsèques comme la direction de croissance des cristaux, ainsi que celui de paramètres extérieurs, sur les mécanismes de frottement.

IV) Couples diamant/alliages aluminium

Le diamant est particulièrement intéressant pour usiner l'aluminium et ses alliages car il offre à ces matériaux mous une coupe propre tout en laissant le copeau glisser sur la surface de l'outil. Il résulte d'études portant sur le frottement diamant-aluminium que le comportement tribologique de ce couple est particulièrement influencé par la présence d'oxydes, spécialement Al_2O_3, sur la contreface. Il était donc important de mieux comprendre le rôle de ces oxydes durant le processus de coupe, la façon dont ils modifient la nature du contact, leurs effets sur la formation de films de transfert.

L'aluminium et ses alliages sont utilisés dans des domaines aussi variés que la construction et les matériaux de structures, les équipements de transport, les industries électriques, de communication ou encore les emballages. L'usinage de ces matériaux est donc de plus en plus courant, mais un problème demeure : il est indispensable d'utiliser des lubrifiants pour éviter l'adhésion du matériau aux outils de coupe classiques. Ces fluides lubrifiants nécessitent de puissants agents dégraissants (fluorocarbone, trichloroéthane 111) nocifs pour l'environnement ; il était donc nécessaire soit de mettre au point des lubrifiants moins agressifs, soit de trouver un nouveau type d'outils de coupe. Les revêtements diamant, déjà utilisés pour les matériaux mous nécessitant un usinage ultra-précis à grande vitesse semblaient être particulièrement intéressants pour ce type d'applications.

Les performances de revêtements DLC ont déjà été étudiées pour l'emboutissage de feuilles d'aluminium [191,33], ou durant un contact glissant contre de l'aluminium ou de l'Al-17Si [86].

Deux types d'alliages aluminium ont été utilisés durant cette étude : un alliage Al-Zn-Mg (7075) et un autre contenant du cuivre (2017A), dont les duretés Vickers sont respectivement 1350 et 1230 MPa ; bien que les duretés de ces deux alliages ne soient pas très différentes, le disque Al 7075 sera dénommé « dur » et l'autre « mou », même si cela n'est pas tout à fait justifié. Néanmoins, les résultats obtenus sont suffisants pour différencier leur comportement.

Les revêtements diamant testés ici se sont développés selon les directions {111} ou {100}, leur taille de grains varie entre 5 et 10 μm.

Les expériences ont été réalisées sous vide primaire (10^{-1} Pa), oxygène à 75.10^2 Pa et vapeur d'eau à 20.10^2 Pa ; les essais durent 30 minutes, et dans les deux derniers cas, les gaz sont introduits 10 minutes avant le début du frottement pour atteindre l'équilibre entre les phases adsorbées et gazeuses.

La vitesse de glissement est constante et égale à 0.1 m/s.

Deux charges normales ont été appliquées : 0.04 et 0.08 N ; des valeurs faibles ont été préférées afin de limiter le labourage de la contreface et par conséquent un transfert trop important qui pourrait masquer le comportement tribologique réel du diamant.

Les deux premières parties de cette étude sont basées sur les observations MEB et les analyses EDS réalisées après les tests en frottement des revêtements diamant sous oxygène et vapeur d'eau contre l'alliage Al Zn-Mg (7075). Les rapport Al_2O_3/Al et $Al(OH)_3/Al$ sont

calculés à partir des pourcentages atomiques en aluminium et oxygène révélés par les analyses chimiques ; lorsque la teneur en aluminium était trop peu importante pour justifier de l'existence de l'oxyde Al_2O_3, et compte tenu du pourcentage élevé d'oxygène, c'est la présence l'hydroxyde $Al(OH)_3$ qui a été conclue.

1) Sous oxygène

Sous faible charge normale (0.04 N), des éléments brillants de petite taille, ayant parfois la forme de copeaux (figure 44) sont dispersés sur l'aire de contact du pion, ainsi que sur les zones l'entourant, mais laissant toujours le revêtement diamant visible. Leur analyse chimique révèle qu'ils sont constitués d'un mélange d'aluminium et d'oxyde d'aluminium, Al_2O_3, ($Al/ Al_2O_3 = 12.5$) ; cependant, le carbone sous jacent est également détecté, indiquant que ces éléments sont de faible épaisseur (la profondeur de sonde pour des éléments relativement légers est de l'ordre de 5-6 μm).

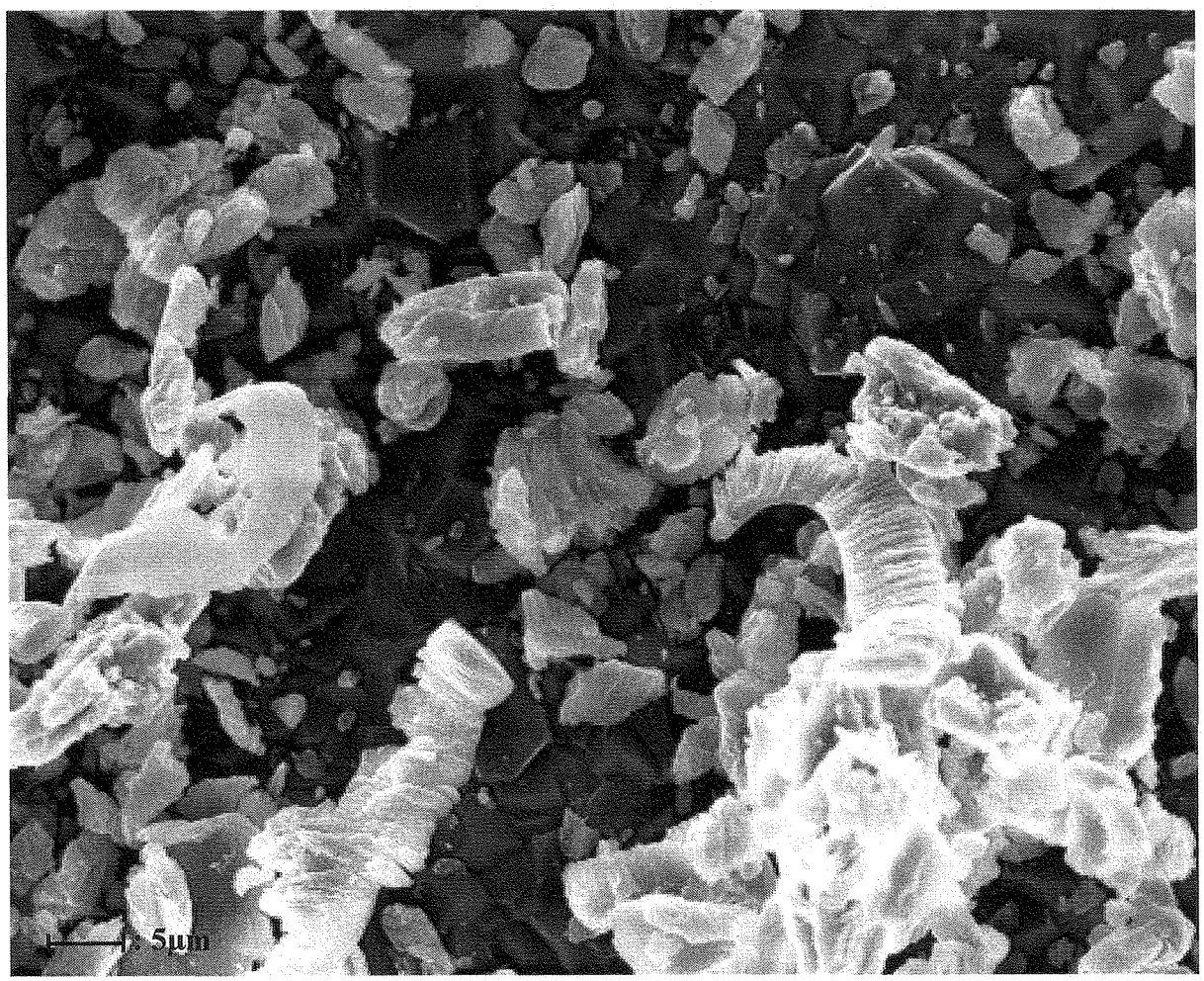


Figure 44 : Image MEB du revêtement diamant après frottement contre l'alliage Al 7075, à faible charge (0.04 N) sous oxygène

Les traces de frottement correspondantes sur le disque sont très fines, avec peu de débris, mais font apparaître des taches d'aluminium et d'Al_2O_3 (Al/ Al_2O_3 = 4.41), ainsi que du carbone (26.4 % at).

Ce dernier phénomène n'est pas clairement observé à plus forte charge (0.08 N) : les traces de frottement sont bordées par de nombreuses particules transférées (Al/ Al_2O_3 = 10.42), formées en majorité d'aluminium avec quelques inclusions d'oxyde (Al/ Al_2O_3 = 70). L'aspect du pion est semblable à celui observé sous faible charge, bien qu'un film de transfert compact soit parfaitement visible au niveau de l'aire de contact (figure 45).

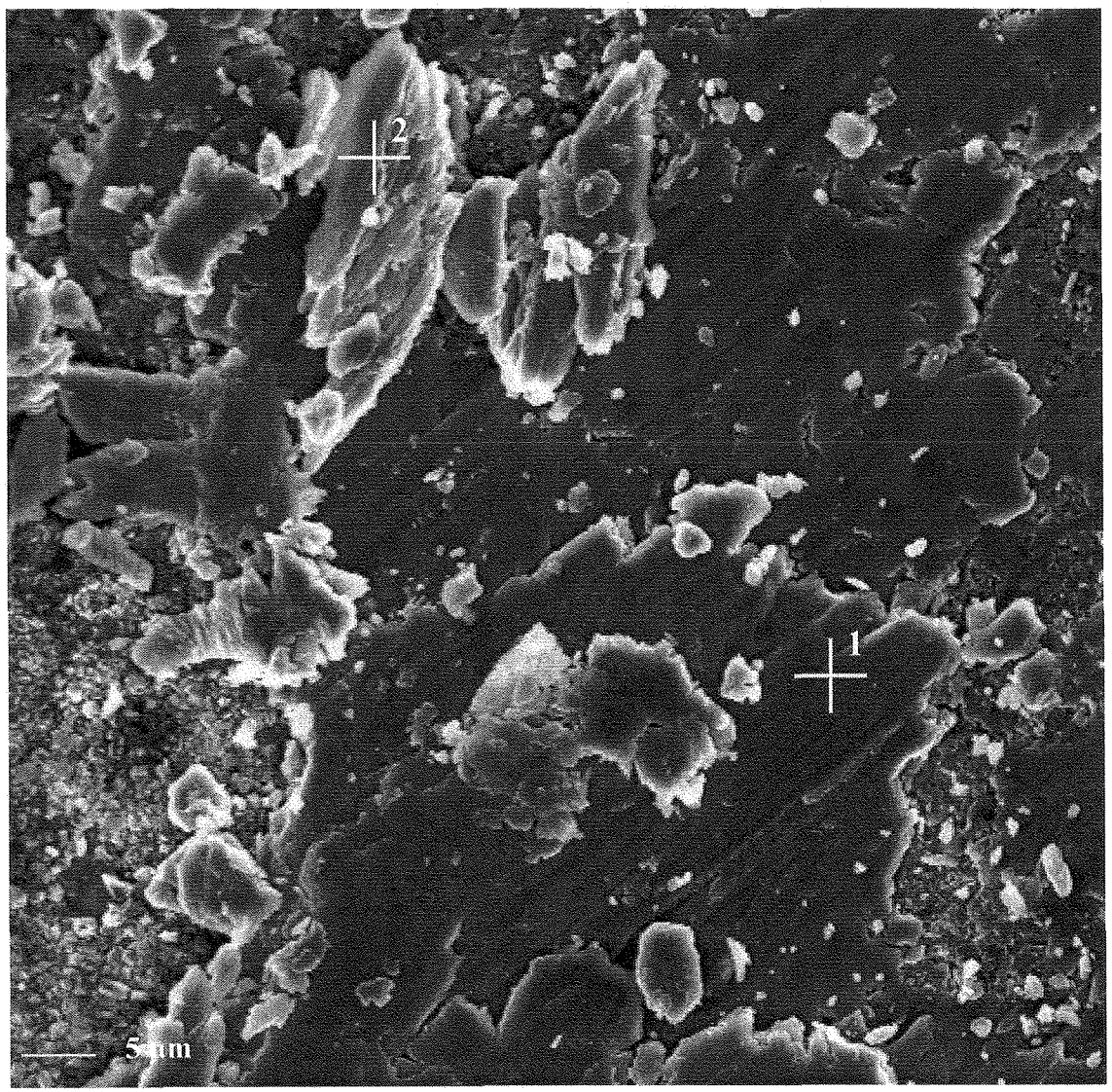


Figure 45 : Image du revêtement diamant après frottement contre l'alliage Al 7075, à forte charge (0.08 N) et sous oxygène

analyse EDS n°1 : Al/Al_2O_3 =12.30 ; analyse EDS n°2 : Al/Al_2O_3 =29.56

Ces résultats peuvent être expliqués de la façon suivante : au début du frottement à faible charge, il se produit un contact entre les diamants et le film d'oxyde superficiel initial du disque ; cet oxyde est ensuite transféré sous forme de petits agglomérats sur le revêtement. Les diamants, toujours visibles, combinés aux petits éléments oxydés transférés, continuent de glisser contre la trace fraîche du disque qui progressivement s'oxyde (Al/ Al_2O_3 = 90.52 avant le test et 70 après). Le processus d'oxydation de l'aluminium étant très exothermique, il se produit un dégagement de chaleur qui localement induit des pics de température, entraînant une probable amorphisation des pointes des diamants. Le carbone amorphe ainsi formé est ensuite transféré sur le disque où il durcit la trace de glissement (figure 46). Le frottement continue ensuite de la même façon.

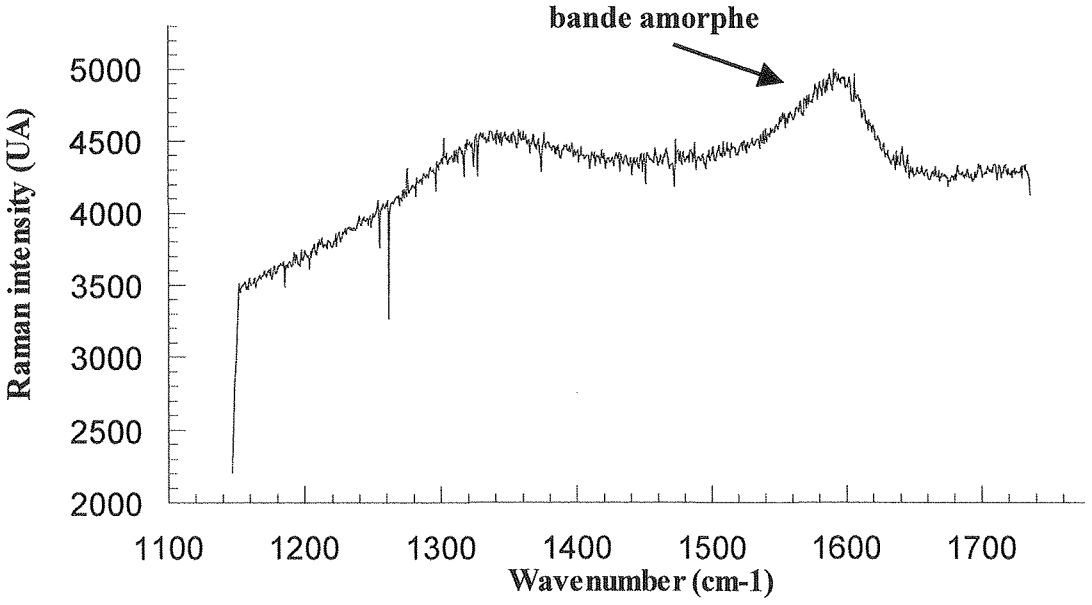


Figure 46 : Spectre Raman du disque alliage Al 7075 après frottement à faible charge sous oxygène

Ces mécanismes diffèrent légèrement à forte charge : ils se déroulent, au départ, de la même façon qu'à faible charge jusqu'à ce que le carbone amorphe soit transféré sur la contreface ; à ce moment là le durcissement du disque qui limitait le transfert à faible charge n'est plus suffisant, dans ce cas, pour empêcher le labourage plus profond induit par la charge normale plus importante. Il y a donc une augmentation du transfert d'aluminium sur le pion, ce qui a deux conséquences : la formation d'un film sombre compact (Al/ Al_2O_3 = 14.18) sur l'aire de contact du pion, et le retransfert de carbone amorphe, du disque vers le pion (par

l'intermédiaire de l'aluminium) où il finit noyé dans le film en formation, expliquant ainsi pourquoi le carbone amorphe n'est pas apparent sur les pistes du disque.

2) Sous vapeur d'eau

Les surfaces des pions à faible et forte charges peuvent être divisées en trois zones (figures 47, 48) :

- « la partie initiale de la trace de glissement », constituée de petites particules ($Al(OH)_3$, Al) agglomérées en un film gris,
- « l'aire de contact », couverte par un film blanc et gris présentant des fissures,
- « la partie finale de la trace de glissement », composée d'éléments brillants formant un film dense et épais constitué d'Al_2O_3 et d'aluminium.

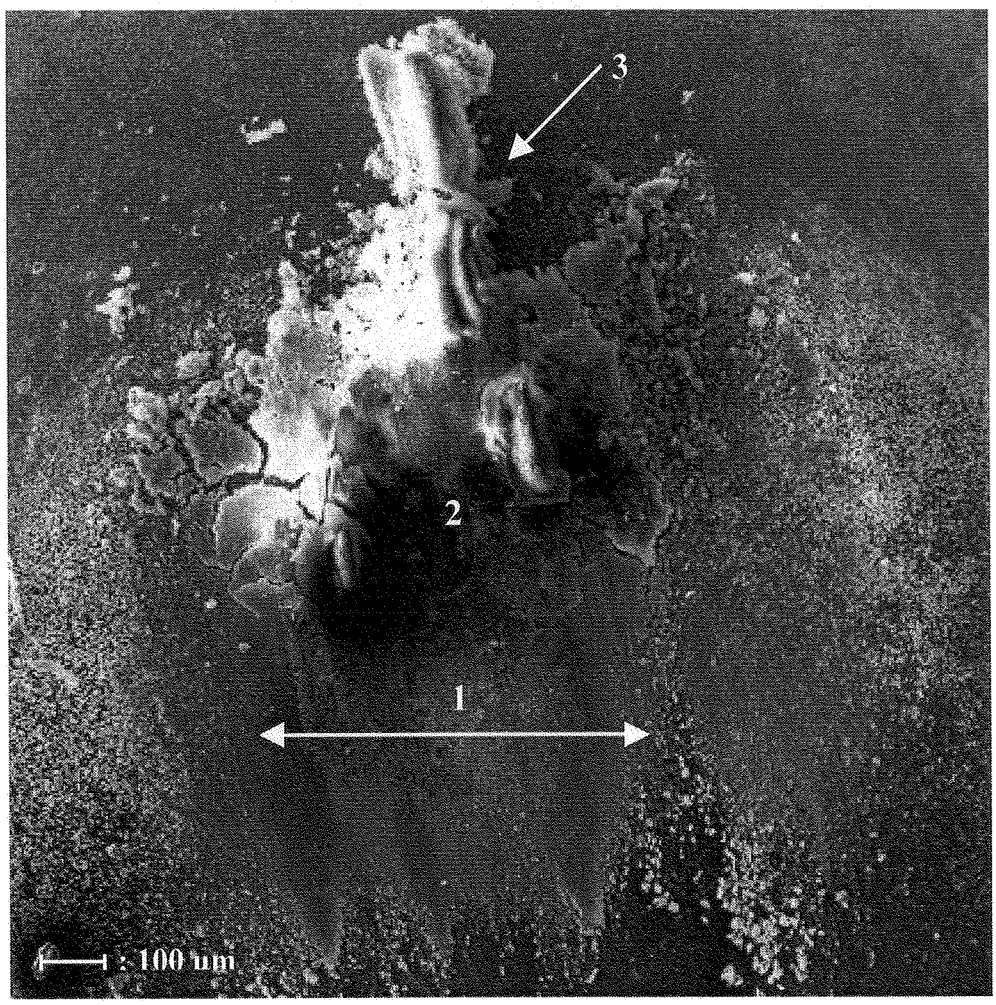


Figure 47 : Image MEB du revêtement diamant après frottement contre l'alliage Al 7075, sous vapeur d'eau à faible charge (0.04 N) ; zone 1 : début de la zone de frottement ; zone 2 : aire de contact ; zone 3 : fin de la zone de frottement

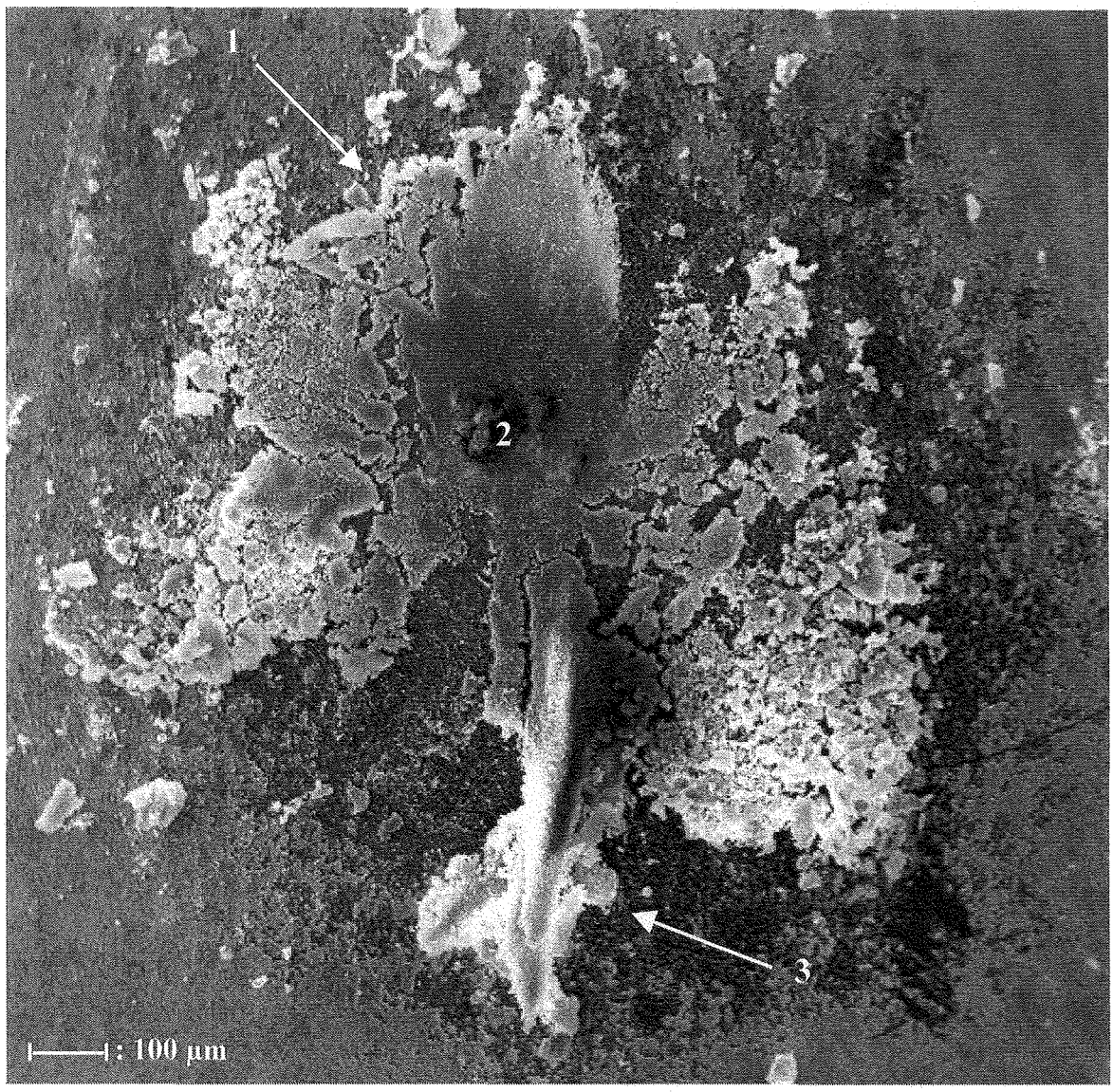


Figure 48 : Image MEB du revêtement diamant après frottement contre l'alliage Al 7075 sous vapeur d'eau à forte charge (0.08 N) ; zone 1 : début de la zone de frottement ; zone 2 : aire de contact ; zone 3 : fin de la zone de frottement

Les différents rapports Al_2O_3/Al et $Al(OH)_3/Al$ sont donnés dans le tableau 8 :

	Pion sous faible charge	***Pion sous forte charge***
Début de la trace de frottement	$Al(OH)_3/Al = 4 - 7$	$Al(OH)_3/Al = 1.3 - 1.7$
Aire de contact	$Al(OH)_3/Al = 3.8$	$Al(OH)_3/Al = 1.6$
Fin de la trace de frottement	$Al_2O_3/Al = 26$	$Al_2O_3/Al = 9.5$

Tableau 8 : Rapports $Al(OH)_3/Al$ et Al_2O_3/Al calculés sous faible et forte charge après frottement du diamant contre l'alliage 7075, sous vapeur d'eau

Il existe cependant une différence entre les deux aires de contact : le revêtement est toujours visible à faible charge alors qu'il est couvert d'un film de transfert à forte charge. Ceci peut facilement s'expliquer par les différentes charges normales appliquées : plus la charge est grande, plus le labourage est profond, d'où une quantité importante de transfert ; par conséquent, l'aire de contact du pion subissant une forte charge est rapidement recouverte par le film de transfert. Ceci est confirmé par les pistes de frottement des disques qui sont plus profondes et offrent un recouvrement par les particules de transfert plus important à forte charge qu'à faible charge.

Les phénomènes chimiques se déroulant sous vapeur d'eau peuvent être expliqués par le processus de décomposition/recombinaison des hydroxydes d'aluminium [192]: la vapeur d'eau, adsorbée sur la surface du disque avant que les essais ne commencent, est désorbée au cours du frottement ; parallèlement, une quantité importante d'eau se dissocie en H et OH. La liaison entre un groupe hydroxyle et l'aluminium, ou la formation d'hydroxyde d'aluminium, relativement exothermique, s'accompagne d'une chaleur de formation de 2 eV [193] ; cette énergie peut être transférée à un atome H dissocié qui devient alors un atome actif. Ce dernier peut se recombiner avec un autre atome H actif (ou avec un atome d'hydrogène disponible), conduisant ainsi à la désorption immédiate d'une molécule d'hydrogène.

Ceci est comparable à une réaction de type Eley-Rideal ou réaction d'atome actif [194] dans laquelle un atome, dont l'énergie cinétique est élevée, entre en collision et réagit, directement ou indirectement, avec un autre atome adsorbé pour former un produit de désorption à basse température de surface.

L'hydroxyde d'aluminium formé (probablement de la gibbsite, $Al(OH)_3$) est stable jusqu'à 300 K, et se décompose au delà de 400 K en meta-hydroxyde d'aluminium plus stable (sûrement de la diaspore ou de la bohémite, AlO(OH)) avec desorption d'eau et d'hydrogène. Ce dernier hydroxyde est finalement décomposé à son tour à 650 K, conduisant à nouveau à une désorption d'hydrogène et d'eau, et donne un oxyde d'aluminium sec, Al_2O_3.

Ces phénomènes successifs se déroulent durant le glissement : de telles températures sont localement atteintes, et les particules d'Al_2O_3 ainsi formées sont évacuées à la fin de la piste de frottement du pion.

3) Tests sous vide

Les résultats concernant les couples diamant/alliage Al Zn-Mg et diamant/alliage Al Cu en frottement sous faible et forte charges (0.04 et 0.08 N, respectivement) sont traités ici.

a) Influence de la charge normale appliquée, quelle que soit la contreface

Dans le cas des deux alliages, les rapports Al/Al_2O_3 des éléments transférés sur le pion sont plus grands à forte charge qu'à faible charge, ce qui signifie qu'il y a nettement moins d'aluminium transféré lorsqu'une faible charge normale est utilisée. Ceci est en accord avec la relation classique liant la charge normale appliquée au pion et la profondeur de pénétration dans le disque : plus cette charge est grande, plus l'indentation du disque sera profonde. Par conséquent, après que le film d'oxyde superficiel initial du disque ait été retiré, le transfert d'aluminium augmente lorsque la charge normale croit.

L'aspect du transfert sur le pion est également influencé par la valeur de la charge normale : au début de la trace de frottement, c'est à dire avant que les éléments transférés ne s'agglomèrent, des éléments d'aspects filamenteux et des copeaux sont observés après application de la plus grande des charges (figure 49), alors que seules des accumulations arrondies sont visibles sur le pion faiblement chargé (figure 50). En effet, l'aire formée durant le contact est plus grande à forte charge ; or, l'énergie de développement des copeaux est proportionnelle à cette surface : il y a donc une réelle formation de copeaux pendant le contact dû à l'application d'une forte charge normale alors que leur élaboration n'est que ébauchée à faible charge, ce qui dans ce cas aboutit à de petits amas provenant d'un arrachement.

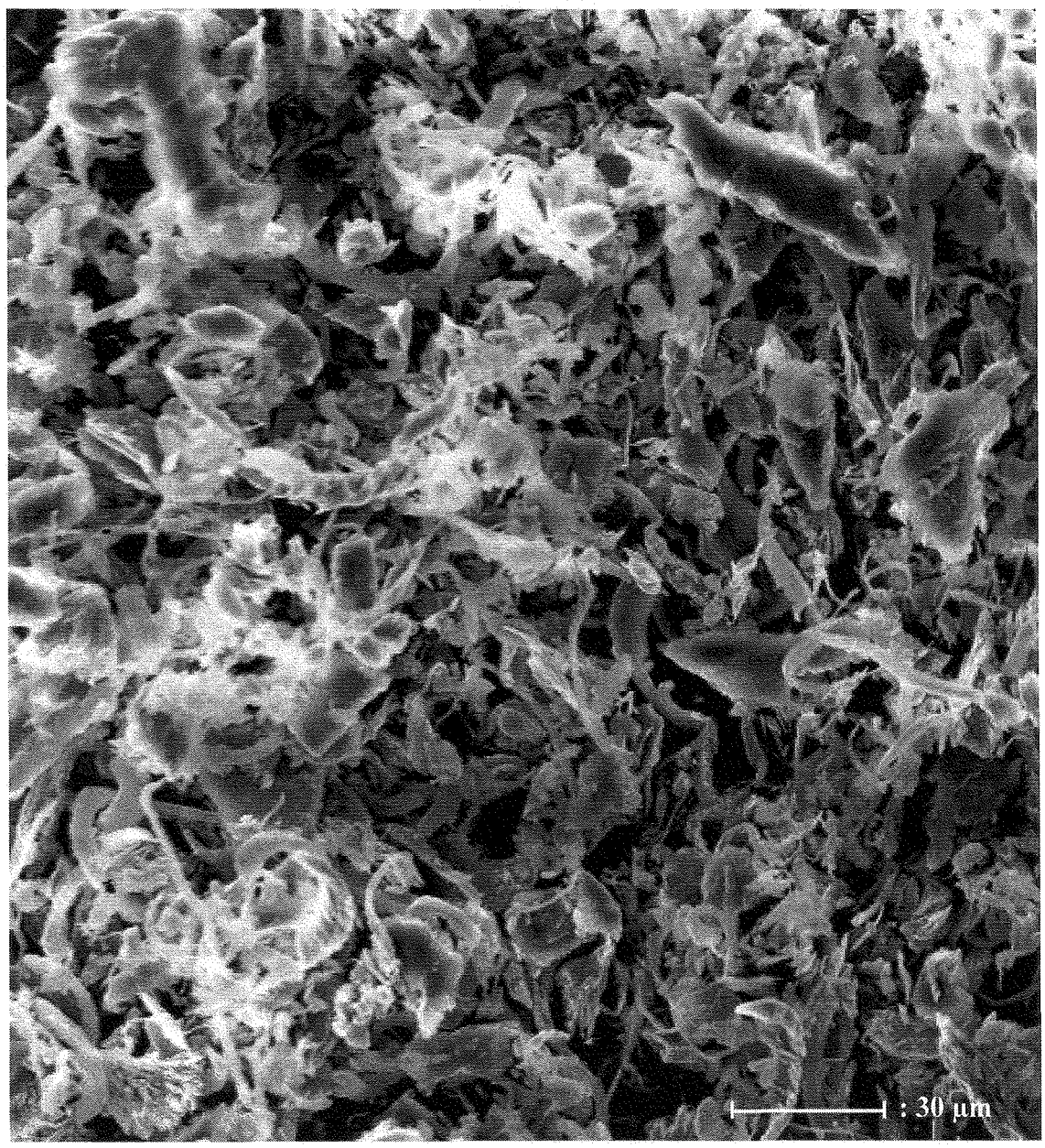


Figure 49 : Image MEB du revêtement diamant après frottement contre l'alliage Al 7075, sous vide à forte charge (0.08 N)

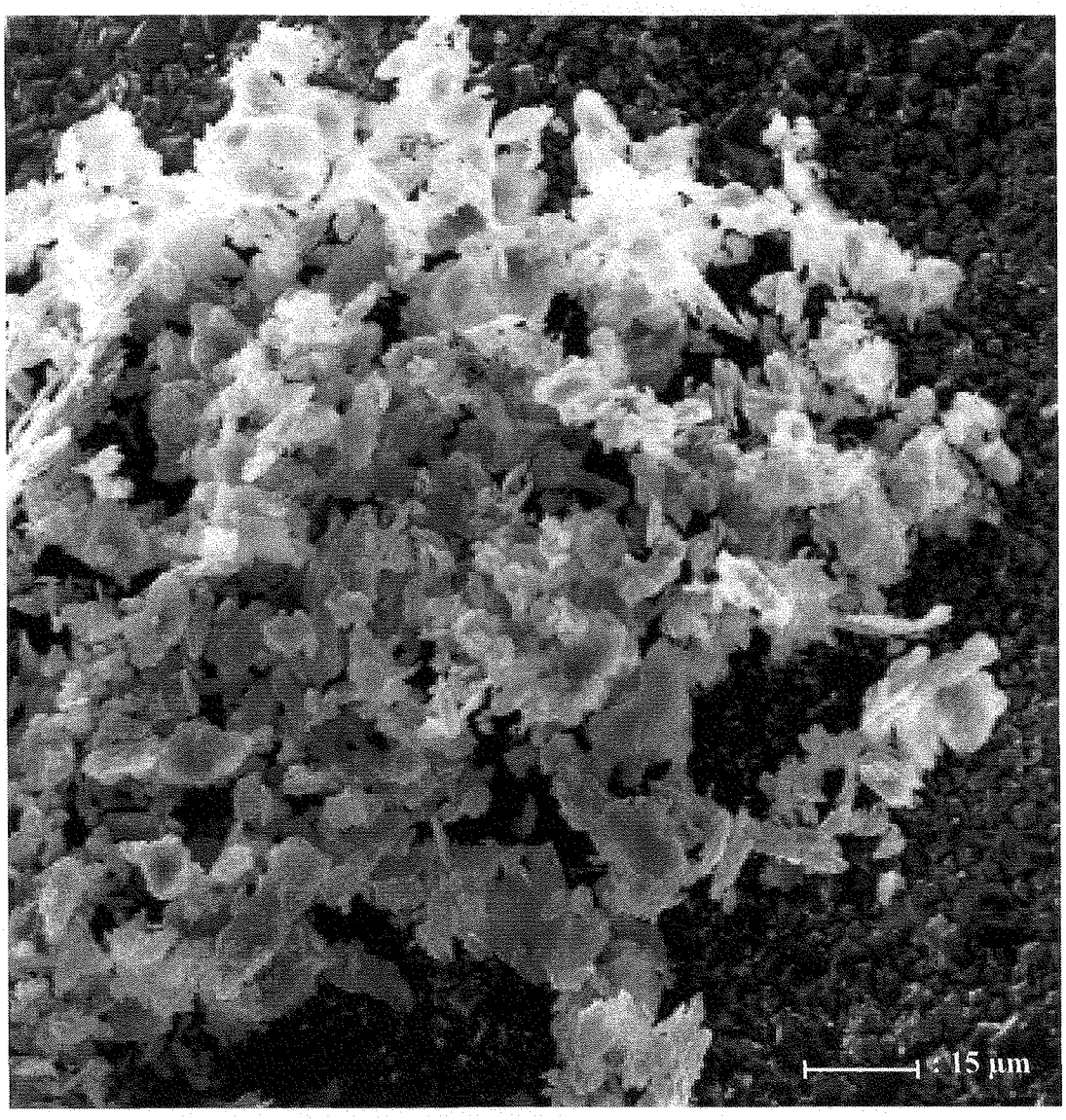


Figure 50 : Image MEB du revêtement diamant après frottement contre l'alliage Al 7075, sous vide à faible charge (0.04 N)

b) Influence de la dureté de la contreface

Les rapports Al/Al_2O_3 sont supérieurs pour le disque dur (alliage Zn-Mg) à faible et forte charges, ce qui signifie que le transfert d'aluminium est plus important à partir de la plus dure des contrefaces. Ceci peut s'expliquer par l'adhésion de l'oxyde à la surface du disque : l'adhérence du film d'oxyde superficiel est en effet plus forte sur le disque le plus tendre ; l'application d'une charge normale sur un disque mou conduit à un enfoncement et une déformation de l'aire de contact, accompagnés de légères déchirures de la surface. Il y a donc, pour une charge donnée (l'indentation restant constante), un arrachement essentiellement de l'Al_2O_3 de la surface du disque tendre (très peu d'aluminium), alors qu'un mélange Al et oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est retiré du disque dur.

❁ A faible charge

Il n'y a pas de différence flagrante observée lors de l'utilisation des deux contrefaces : la composition des transferts sur les pions est sensiblement la même pour les deux alliages ($Al/Al_2O_3 = 35$) ; la charge appliquée est tellement faible que même pour le disque dur, le film d'oxyde superficiel est lentement usiné avant que l'aluminium ne soit atteint. De plus, la quantité transférée est relativement modérée comme le confirme la présence du revêtement diamant toujours visible au niveau de l'aire de contact pour les deux alliages (pas de particules emprisonnées). Deux mécanismes différents prennent place durant la formation de la piste sur le disque :

- ❖ au centre de la trace, les contraintes normales et tangentielles sont importantes, entraînant un arrachage du matériel finalement repoussé sur les bords,
- ❖ sur les cotés de la trace, de petits éléments brillants sont dispersés : il s'agit également d'une conséquence du phénomène d'arrachage, mais comme la contrainte normale est plus faible (en raison de la forme hémisphérique du revêtement diamant), les particules détachées ne sont pas envoyées sur le pion mais restent sur le disque.

❁ A forte charge

Des comportements opposés sont observés pour les couples diamant/alliage dur, diamant/alliage mou.

L'interface alliage dur-film Al_2O_3 est fragile, le film d'oxyde est donc rapidement retiré lorsqu'une charge normale importante est appliquée, ce qui conduit à un transfert essentiellement constitué d'aluminium. L'effet de la charge importante et la nature du transfert (éléments adhésifs) conduisent à un emprisonnement des particules induisant un

transfert massif vers le pion ; ceci est confirmé, d'une part, par le film de transfert important couvrant le revêtement diamant au niveau de l'aire de contact, et d'autre part, par la faible teneur en particules arrachées sur les bords de la piste du disque (figure 51a).

Au contraire, le disque tendre se déforme plastiquement : il y a moins de cassures nettes, et les éléments ainsi formés sont transférés beaucoup plus difficilement vers le pion, notamment parce qu'ils sont fortement liés à la contreface. Les diamants sont toujours apparents sur l'aire de contact, et une partie importante des particules formées durant le frottement reste sur le bord de la piste du disque (figure 51b).

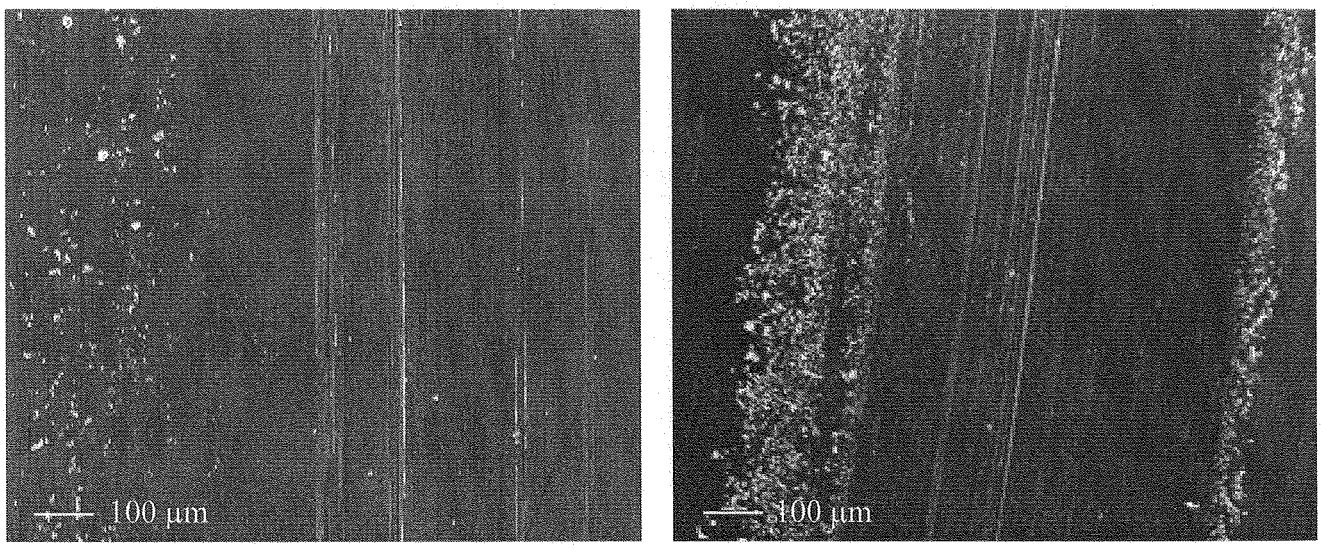


Figure 51 : Images MEB des disques en alliage Al, après frottement sous vide à forte charge (0.08N) ; (a) Alliage Al-Zn-Mg ; (b) Alliage Al-Cu

Enfin, un revêtement diamant ayant frotté contre l'alliage aluminium 7075 sous air ambiant a été analysé par imagerie Raman : la zone de frottement, ainsi qu'une zone dite « de référence » ont été traitées sous différentes formes : en surface, au niveau des cristaux et en profondeur. Les résultats sont exposés ci-dessous.

4) Tests sous air

a) Essais préliminaires

Afin d'identifier globalement les divers constituants du revêtement et du transfert le couvrant partiellement, une première série de tests a été réalisée au voisinage de la zone de frottement, sur une surface de 200 x 200 µm, à faible grandissement (x 10), sur une profondeur de 15 µm (figure 52) : le revêtement, très rugueux, est parsemé par endroit de débris d'aluminium, les zones très réfléchissantes représentent les facettes des diamant ; en plus du diamant, du graphite a également été détecté.

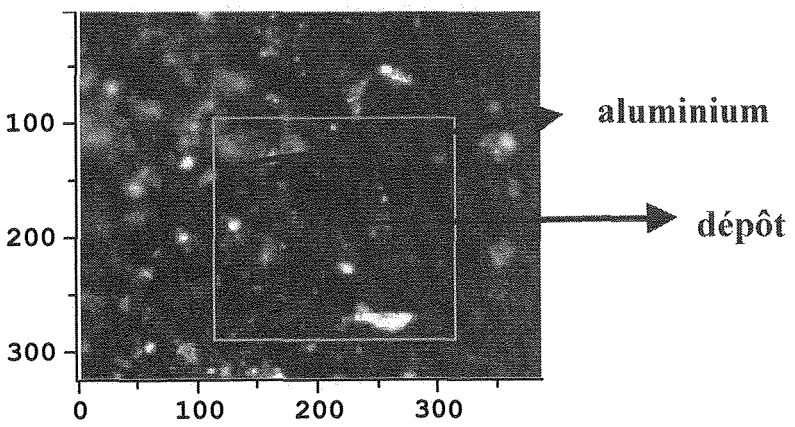


Figure 52: Image MEB secondaire d'une surface au voisinage de la zone de frottement

Les cartographies correspondant aux différentes espèces sont ensuite construites à partir de l'ensemble des spectres préalablement normalisés ; les deux spectres de référence utilisés ici sont celui représentatif du diamant (raies diamant + carbone amorphe) et celui du graphite. Les valeurs proportionnelles aux coefficients intervenant dans la combinaison linéaire de ces deux spectres sont portées en ordonnées (figure 53).

Les images représentatives des signaux diamant et graphite sont complémentaires : les grains de diamant sont parfaitement reconnaissables, le graphite étant quant à lui détecté dans les zones non occupées par ces grains. L'image en fréquences indique que la majorité des grains semble être en compression (fréquence de référence = 1332.4 cm^{-1}), ce qui s'explique par la différence entre les coefficients de dilatation thermique du diamant et du substrat.

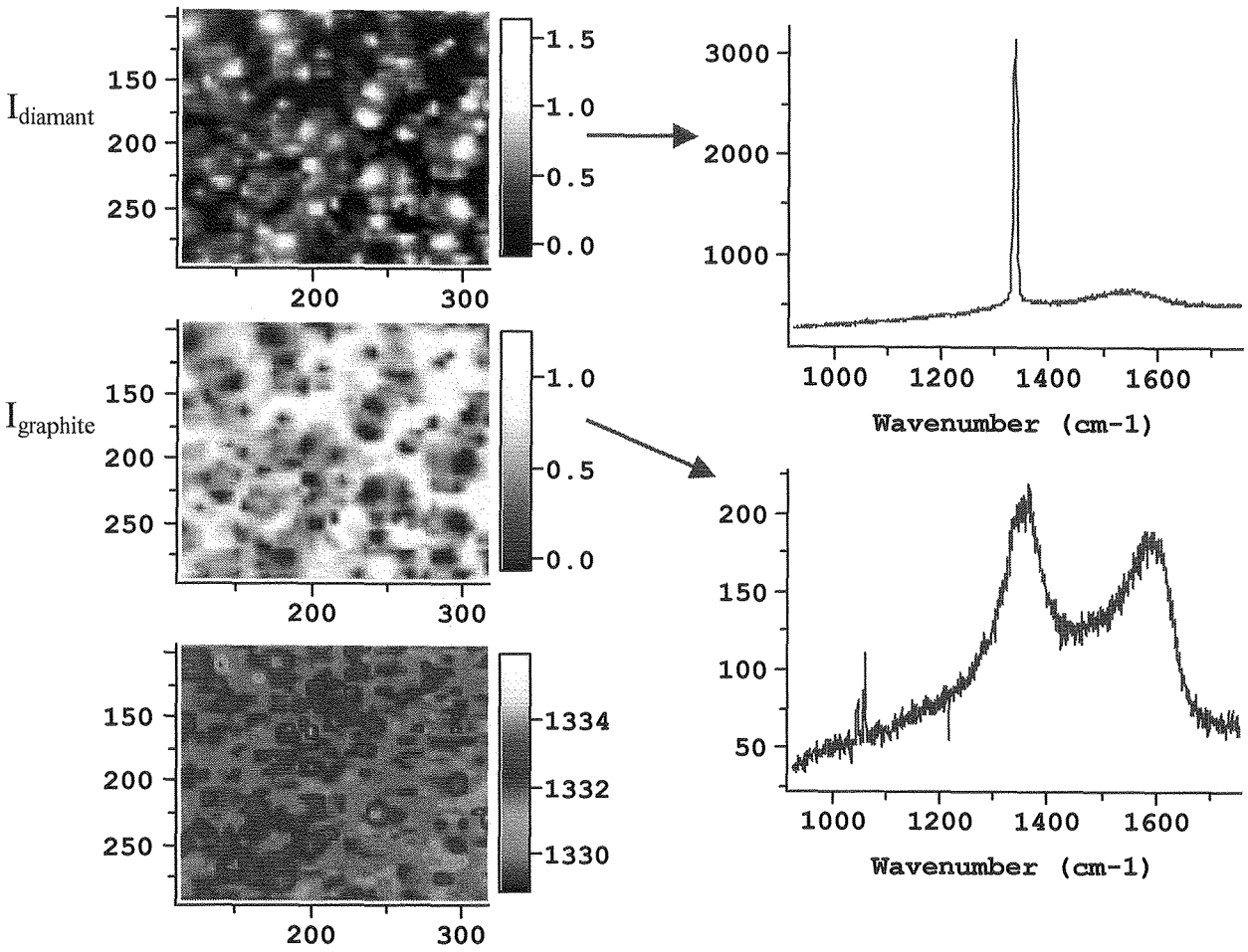
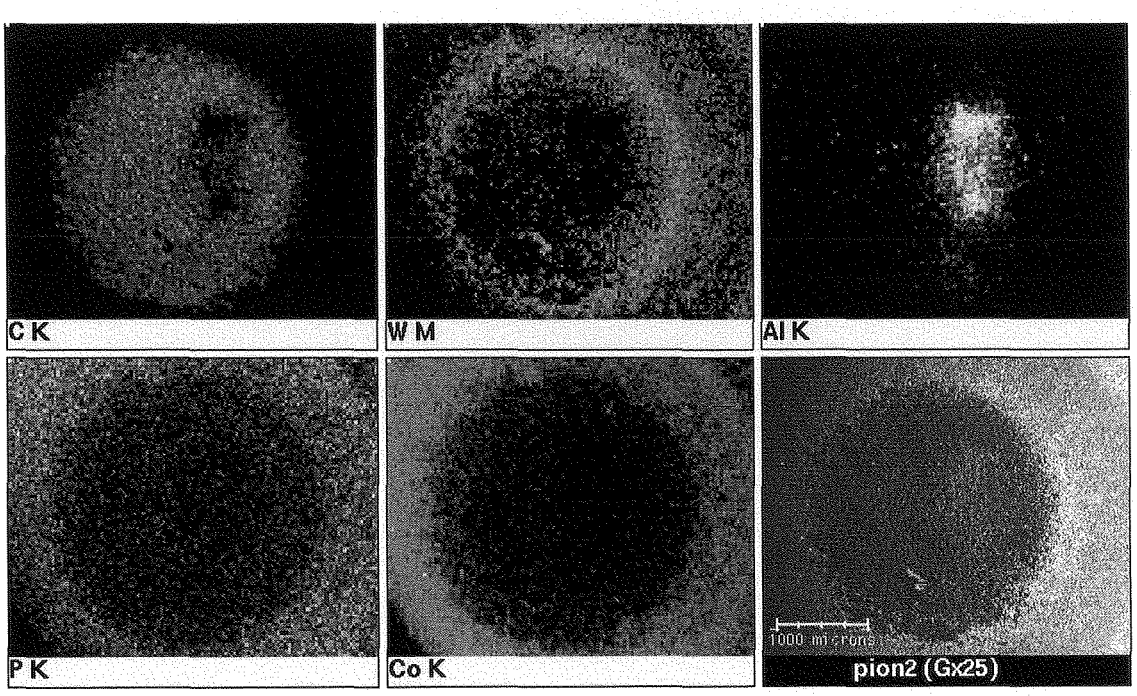


Figure 53 : Images en intensité des raies diamant et graphite (ainsi que les spectres correspondant), et en fréquence de la raie diamant

Il ressort de ces analyses préliminaires que toutes les phases supposées présentes dans le revêtement sont détectées : diamant, carbone amorphe, graphite ; à ce niveau, il n'est pas possible de dire si le graphite observé provient d'une transformation du diamant en surface par usure ou s'il s'est formé à l'interface en raison de la présence de cobalt. D'où la nécessité d'étudier plusieurs zones, plus ou moins proches de la zone de travail, à différents grandissements (en raison de la rugosité importante).

b) Définition des zones étudiées

Les observations MEB, par électrons secondaires et analyse X, à faible grandissement permettent d'évaluer la zone à traiter (figure 54) : le dépôt n'est pas totalement couvrant, du tungstène et de l'aluminium sont détectés par endroits ; une image à plus fort grandissement indique que le revêtement est majoritairement constitué de faces (100), formant les sommets de grains faiblement cristallisés, et fortement désorientées les unes par rapport aux autres.



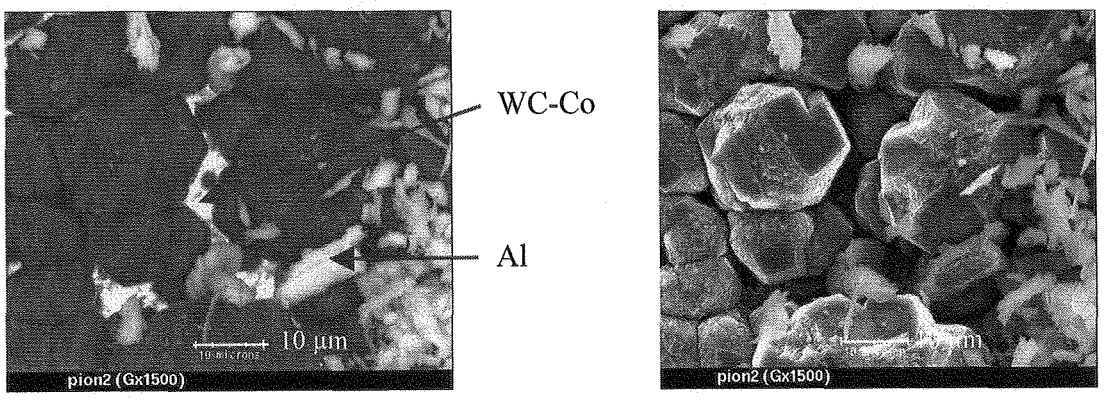


Figure 54 : Analyses X, image en électrons secondaires et image MEB du revêtement diamant après frottement

La figure 55 présente en détail les zones analysées par imagerie Raman : les cadres verts délimitent les surfaces étudiées à faible grandissement (x 20), les rouges celles traitées à plus fort grandissement (x 50 et x 100).

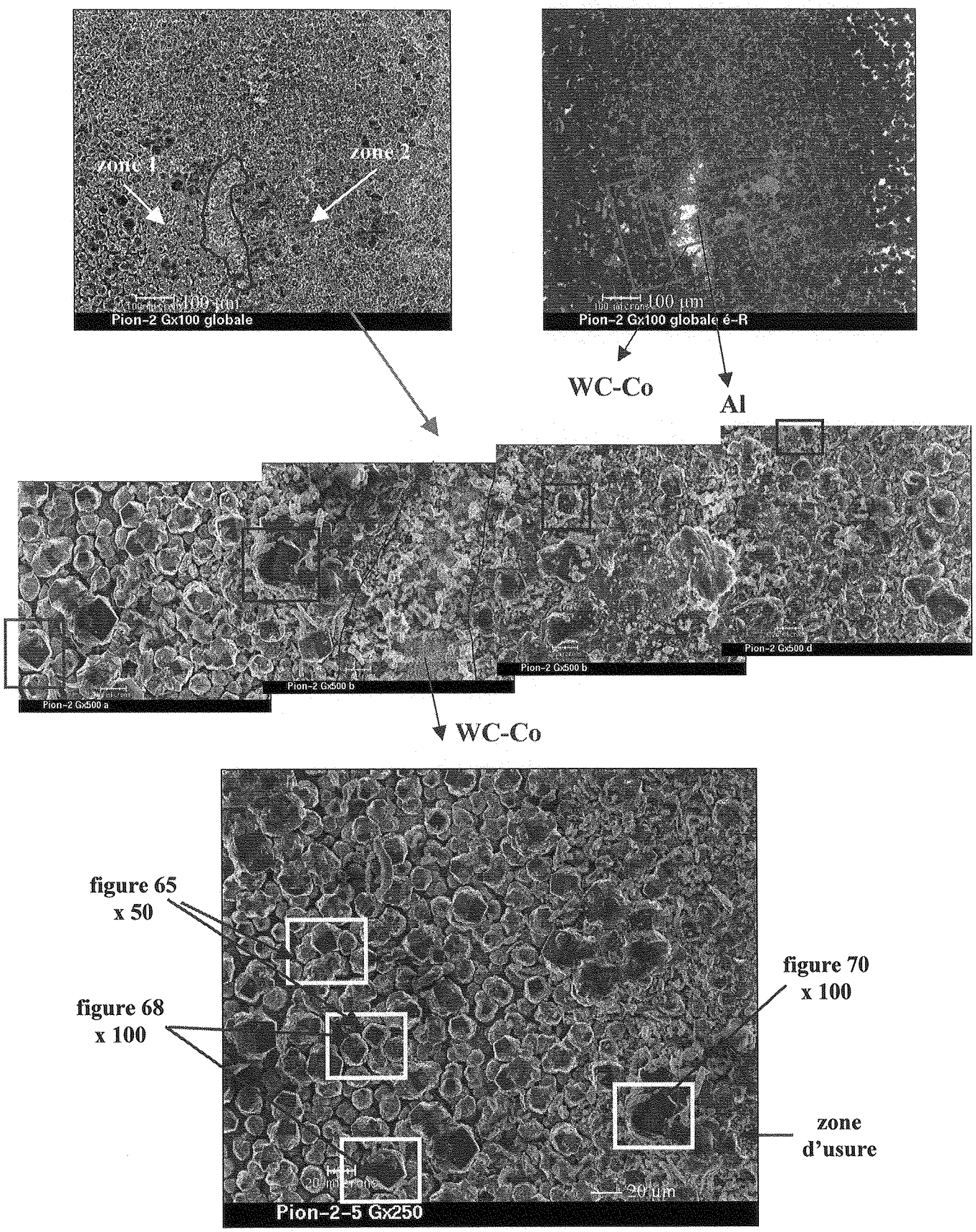


Figure 55 : Localisation des différentes zones étudiées

c) Région située devant la lunule de frottement

Cette zone, hors de l'aire de frottement est analysée en grandissement 20, sur une surface de 110 x 275 µm et une profondeur de 15 µm. Les images MEB en électrons secondaires indique que la lunule de frottement est constituée d'aluminium et de tungstène, et que les grains de diamant ont été arrachés ; dans la zone étudiée (à gauche de la lunule), seuls quelques emplacements peu nombreux semblent avoir également subi un arrachement des diamants (figure 56).

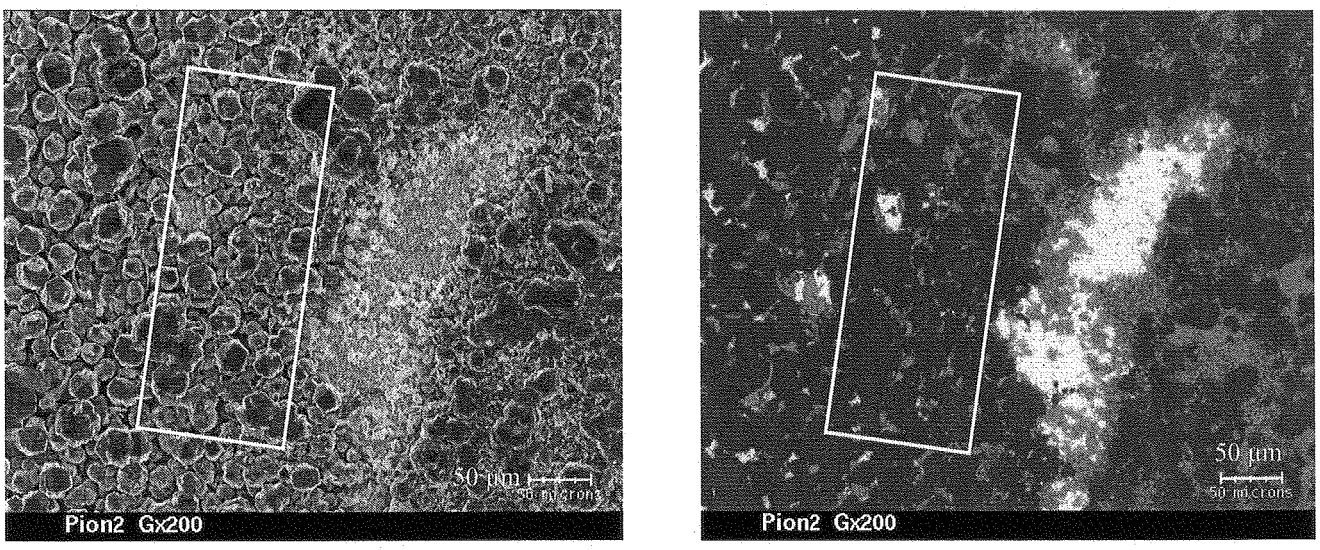
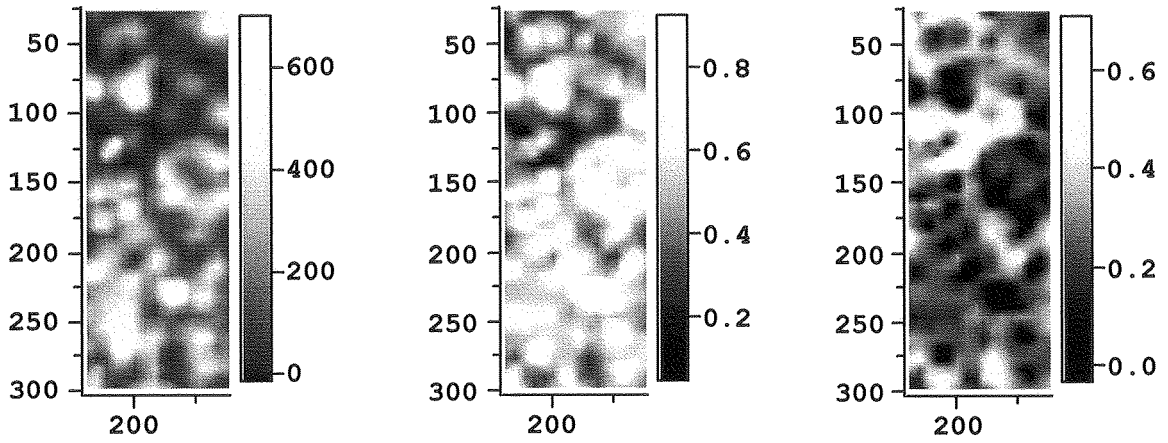


Figure 56 : Image MEB et en électrons secondaires de la première zone étudiée

L'image représentant l'intensité intégrée de la raie diamant indique clairement la présence de facettes, les zones de forte intensité correspondant aux cristaux de diamant observés sur l'image MEB (figure 57a).



(a) (b) (c)

Figure 57 : (a) intensité intégrée de la raie diamant, (b) importance relative du diamant, (c) importance relative du graphite

Les importances relatives des composantes diamant et graphite dans les spectres individuels sont également représentées (figures 57b,c) : ces deux images sont complémentaires, ce qui suggère que le graphite est mis en évidence uniquement sur le substrat (zone non recouverte) ; le graphite est particulièrement présent dans les zones d'arrachement (figures 58,59), les encadrements rouges indiquent les endroits précis où il a été détecté.

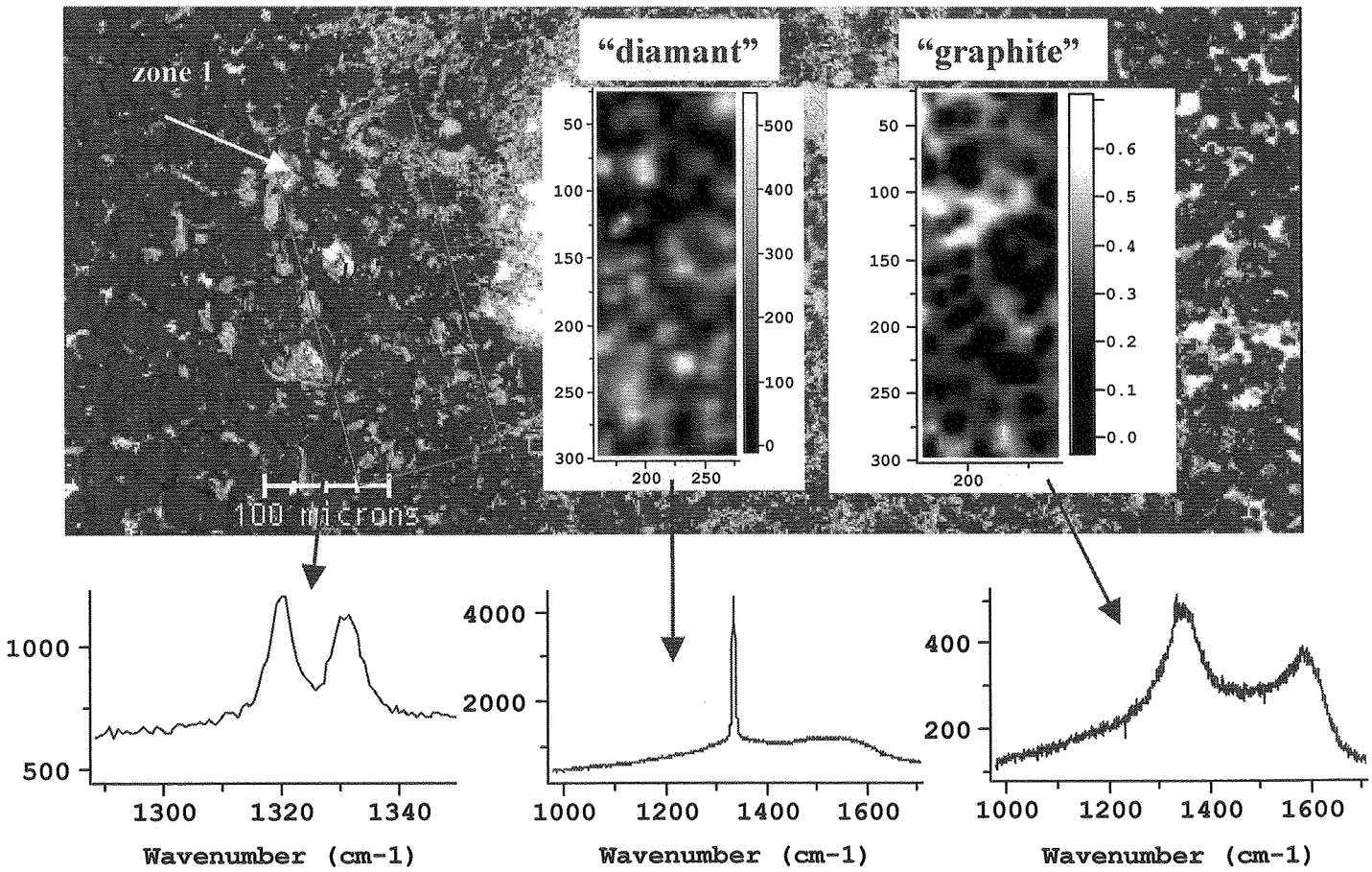
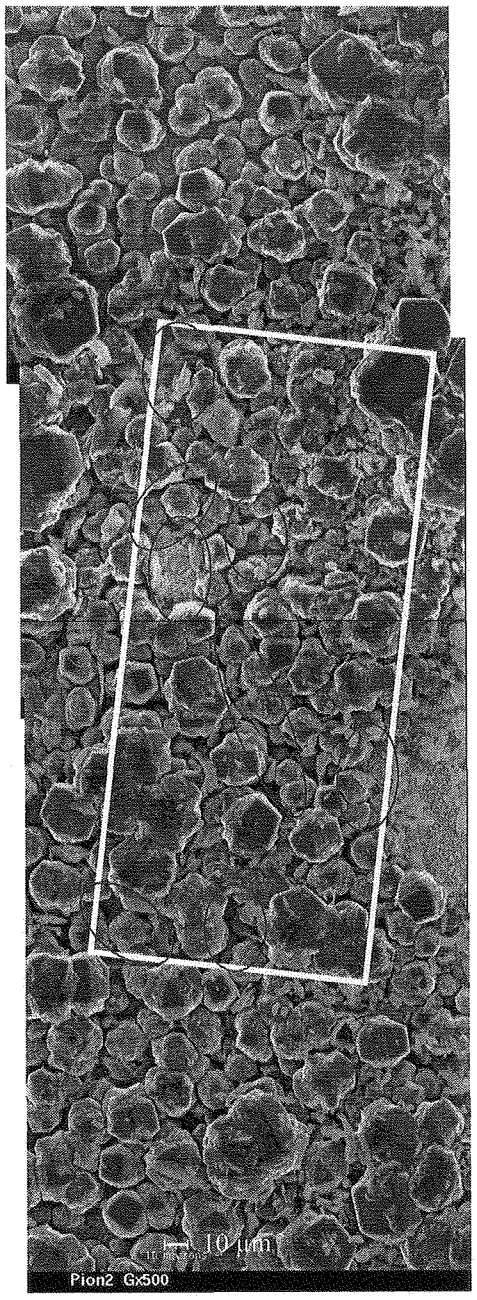


Figure 58 : Analyses au niveau de la zone d'arrachement

Le cercle vert figure 59 correspond à une zone où une raie à 1315-1320 cm^{-1} est localement apparue, ce qui tendrait à indiquer la présence de diamant hexagonal. Il s'agit en réalité d'un artefact car le grain de diamant induisant cette raie est en fait thermiquement isolé du reste de la couche et a donc chauffé sous l'effet du laser. A noter sur cette même image la présence de grains de diamant fissurés voir cassés.



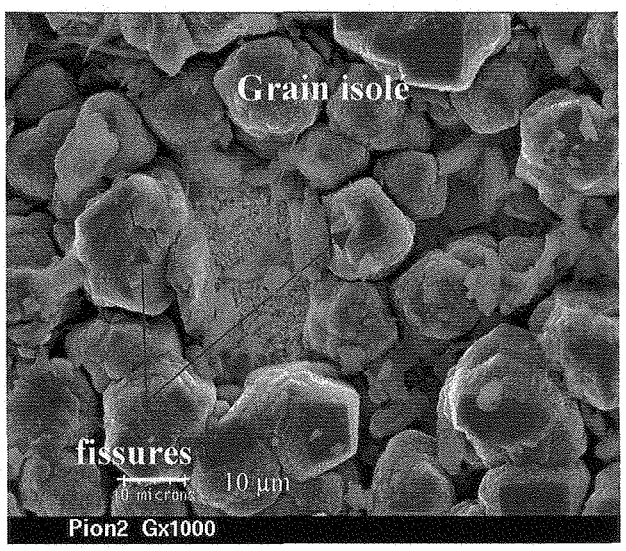


Figure 59 : Zone d'arrachement à plus fort grandissement

Les images en fréquence et largeur de raie indiquent que dans les zones où le diamant est détecté, les grandeurs sont relativement homogènes (variations en fréquence sur moins de 1 cm^{-1}) (figure 60).

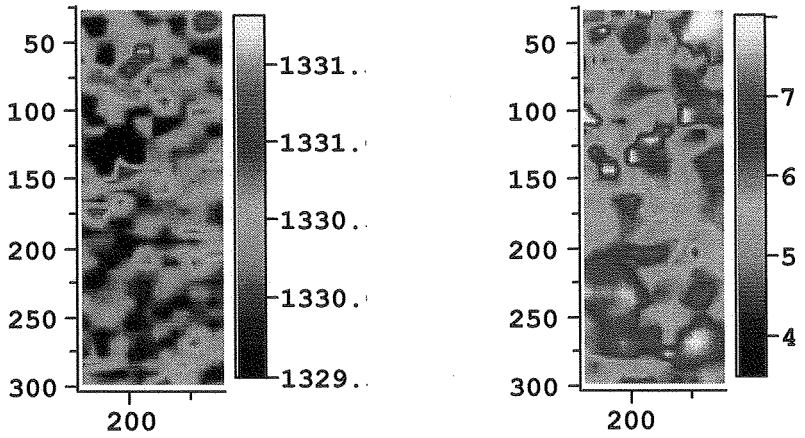


Figure 60 : Images en fréquence et largeur de la raie diamant

d) Zone d'usure

Le même type d'analyses que précédemment a été effectué sur une région traversant la zone d'usure (figure 61).

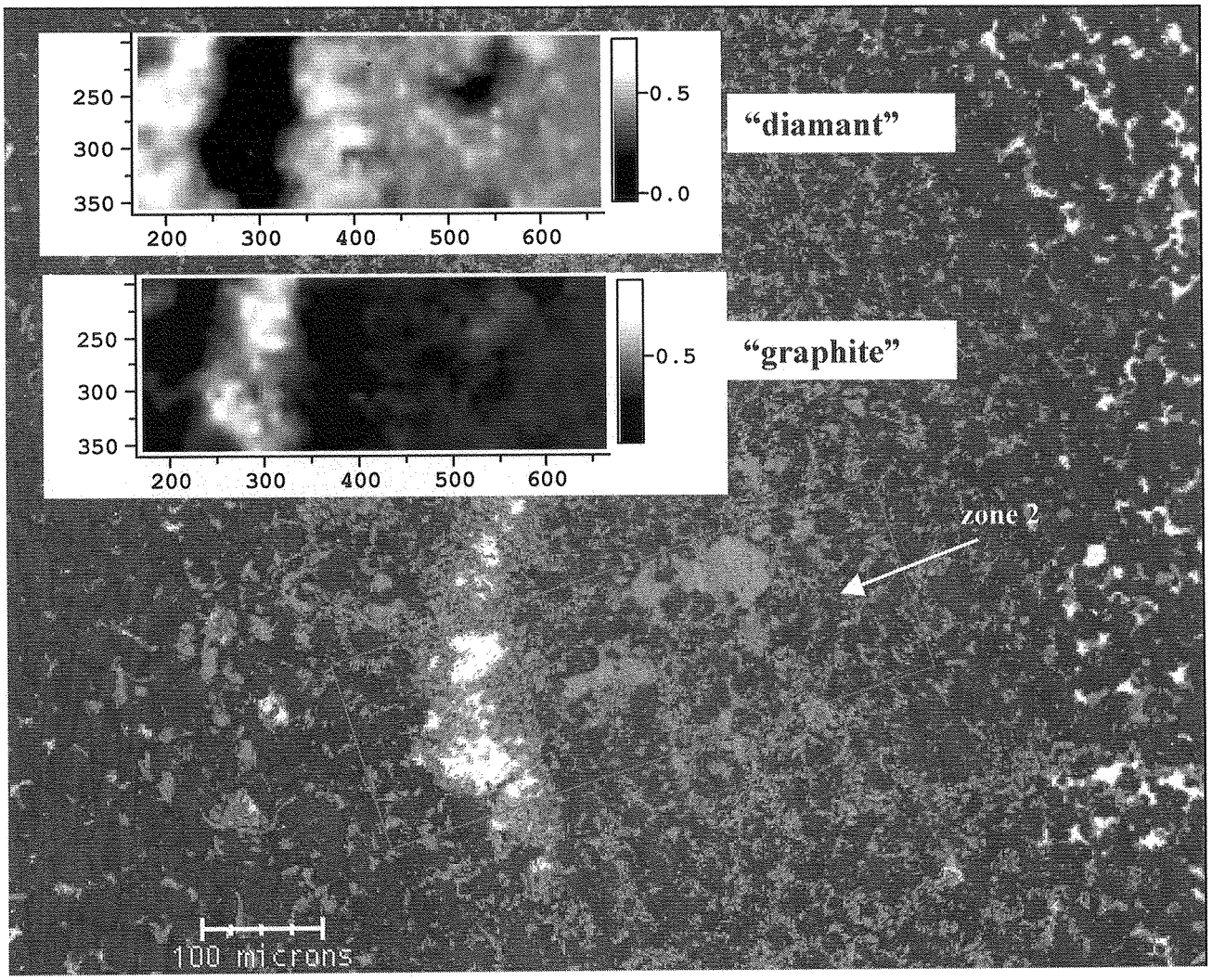


Figure 61 : Analyses sur une surface traversant la zone d'usure

Contrairement à ce qui a été observé précédemment, le graphite n'est détecté que là où les grains ont été arrachés, c'est à dire dans la lunule. Quant à la zone d'usure proprement dite, elle ne présente ni arrachement ni aires non couvertes ; il y est relativement difficile d'identifier les grains et surtout les facettes, probablement à cause de la présence de copeaux les masquant partiellement.

Cette zone d'usure a été balayée de gauche à droite (figure 62), chaque spectre individuel de cette figure représente un spectre moyen correspondant à chacune des zones franchies durant le déplacement de la surface symbolisée par le rectangle vert, ce dernier se déplaçant de gauche à droite : mis à part le second spectre, obtenu sur la lunule et correspondant au graphite désordonné, les spectres moyens offrent une allure similaire.

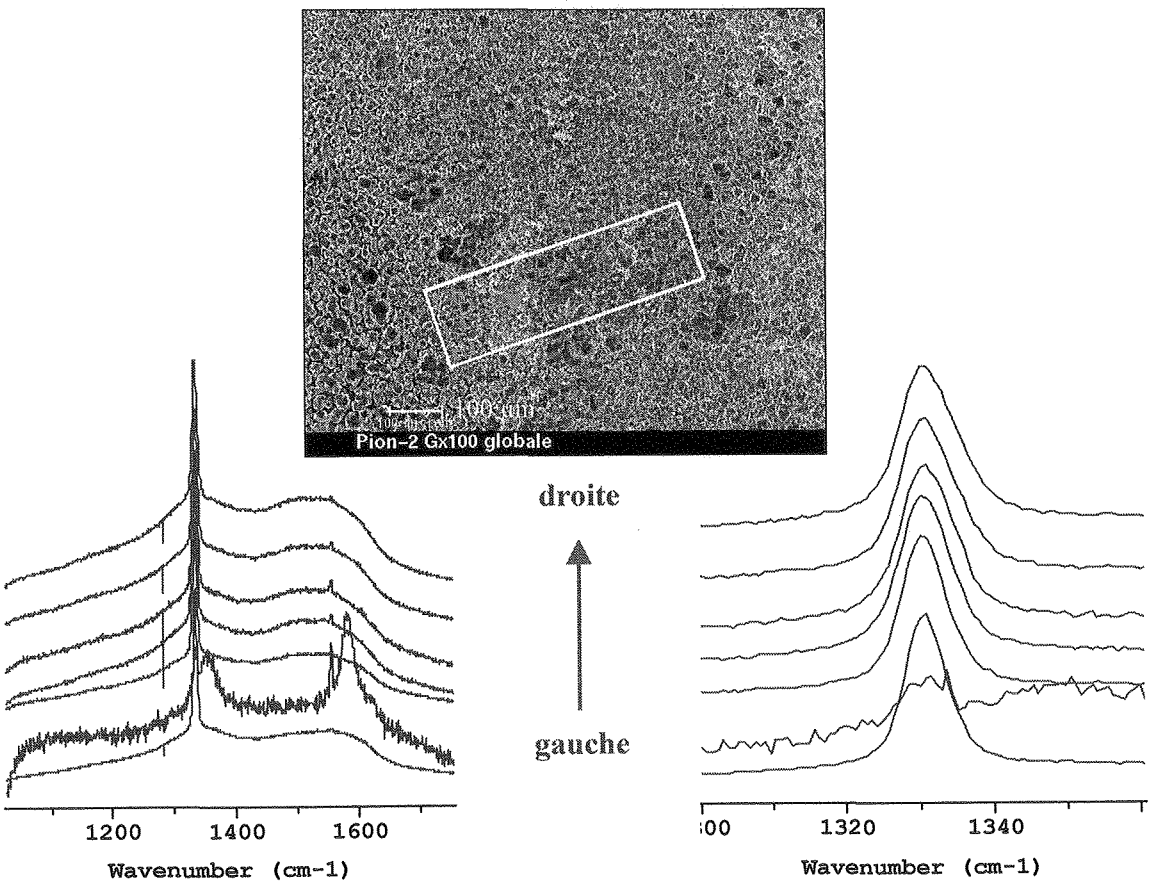


Figure 62 : Spectres Raman correspondant au déplacement de la surface verte dans la zone d'usure

Les images en intensité de la raie diamant, du rapport $I_{amorphe}/I_{diamant}$, fréquence et largeur de la raie diamant sont reportées figure 63 : les décalages en fréquence sont peu significatifs (± 1 cm^{-1}), les grains sont en moyenne relativement moins contraints au voisinage de la lunule ; quant au rapport $I_{amorphe}/I_{diamant}$, il semble varier légèrement lorsque l'on

s'éloigne de la lunule, effet probablement lié aux conditions d'élaboration. Ce phénomène se retrouve sur l'image en largeur de raie : élargissement de la raie vers la droite de l'image.

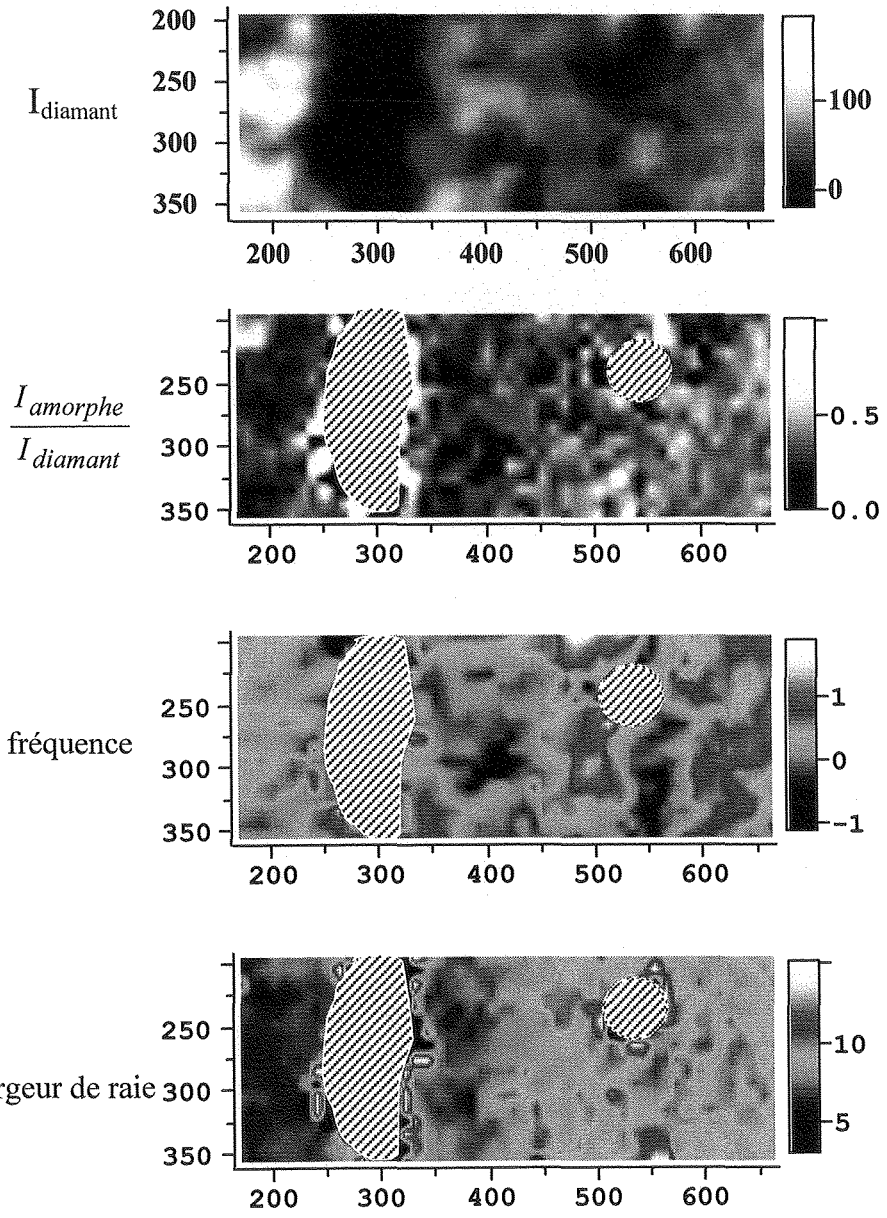
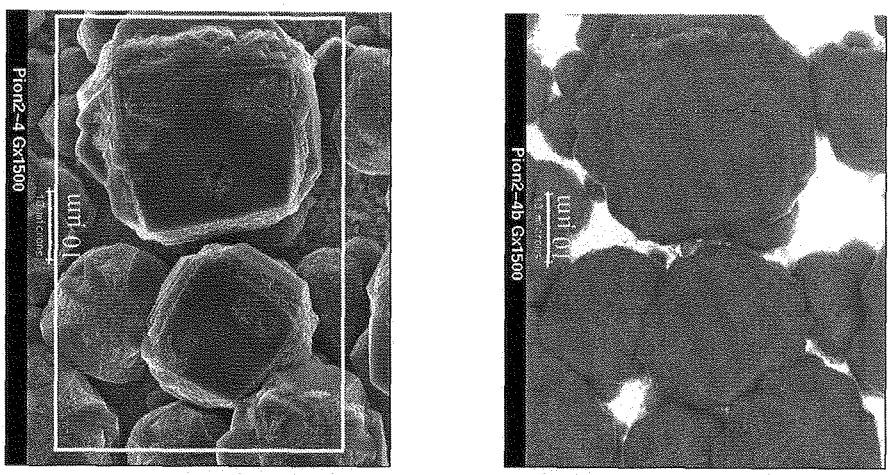


Figure 63 : Intensités de la raie diamant, du rapport $I_{amorphe}/I_{diamant}$, fréquence et largeur de la raie diamant

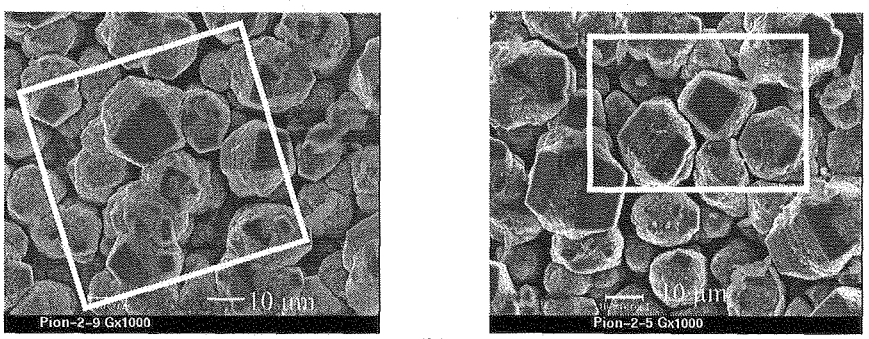
Les analyses MEB et Raman ne semblent indiquer aucune usure particulière ; seules quelques zones (lunule et avant lunule) ont subi un arrachement des grains de diamant.

e) Analyses de grains particuliers

Pour faciliter les analyses, des faces (100) plus ou moins parallèles à la surface du substrat ont été choisies ; une première série d'essais a été réalisée avec un grandissement intermédiaire (x 50), sur une profondeur de 10 µm ; des grains éloignés de la zone de travail (figure 64a) et d'autres situés légèrement à gauche de la lunule ont été choisis (figures 64b,c).



(a)



(b)

Figure 64 : (a) Images MEB et secondaire des grains éloignés de la zone de travail
(b) Images MEB des deux cristaux traités au voisinage de la lunule

Les images MEB de la surface localisée hors de la zone de travail montrent que le revêtement ne couvre pas totalement le substrat ; de plus, des zones de renucléation sont observées sur les facettes étudiées.

Dans le cas des grains situés dans la zone de référence, c'est à dire éloignés de la zone de travail, du graphite a été détecté, toujours à la surface du substrat dans toutes les parties sombres (signal faible) figurant sur les image en intensité diamant, phase amorphe et photoluminescence (figure 65). La similarité entre les images en carbone amorphe et photoluminescence tend à indiquer qu'une partie de la luminescence provient de cette phase, ce qui est conforme aux observations habituelles.

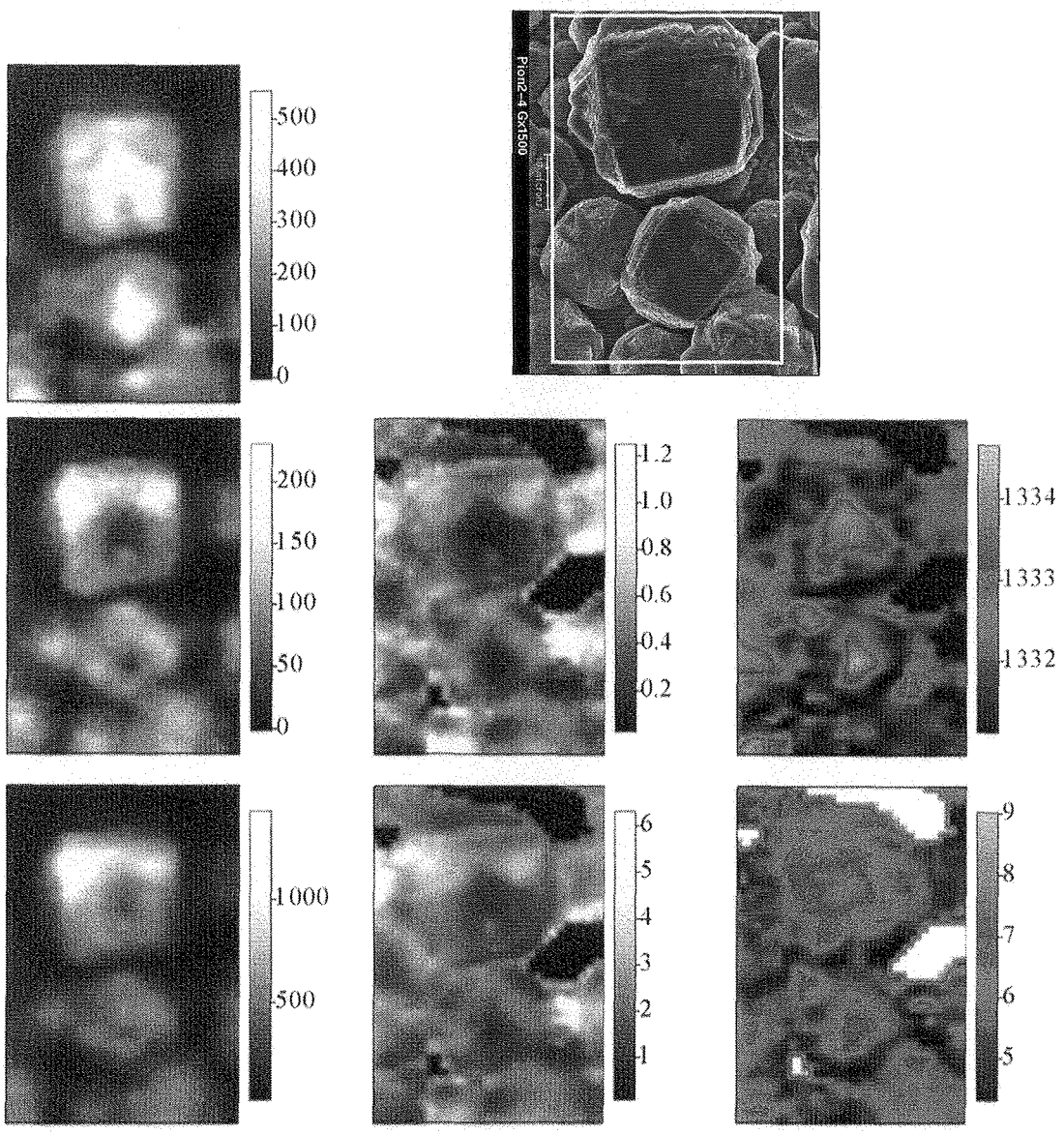


Figure 65 : Analyses Raman de grains situés dans la zone de référence (intensité croissante du sombre vers le clair)

Dans les images représentant ces signaux normalisés à l'intensité de la raie diamant, il apparaît que le centre des cristaux est quasiment exempt de carbone amorphe, ce qui n'est pas le cas des bords des grains et des zones au niveau desquelles une renucléation est observée.

L'empreinte des grains est parfaitement identifiable sur les images en fréquence : les bords des grains ainsi que sur les zones de renucléation sont en tension alors que le centre des

cristaux est comprimé. Il est surprenant de constater que le centre des grains, qui a priori contient le moins de phase non diamant, présente les raies diamant les plus larges.

Ces caractéristiques sont également observées sur les grains situés dans la zone à gauche de la lunule, mise à part l'absence de zones de renucléation, ce qui laisse apparaître des facettes plus homogènes (figure 66).

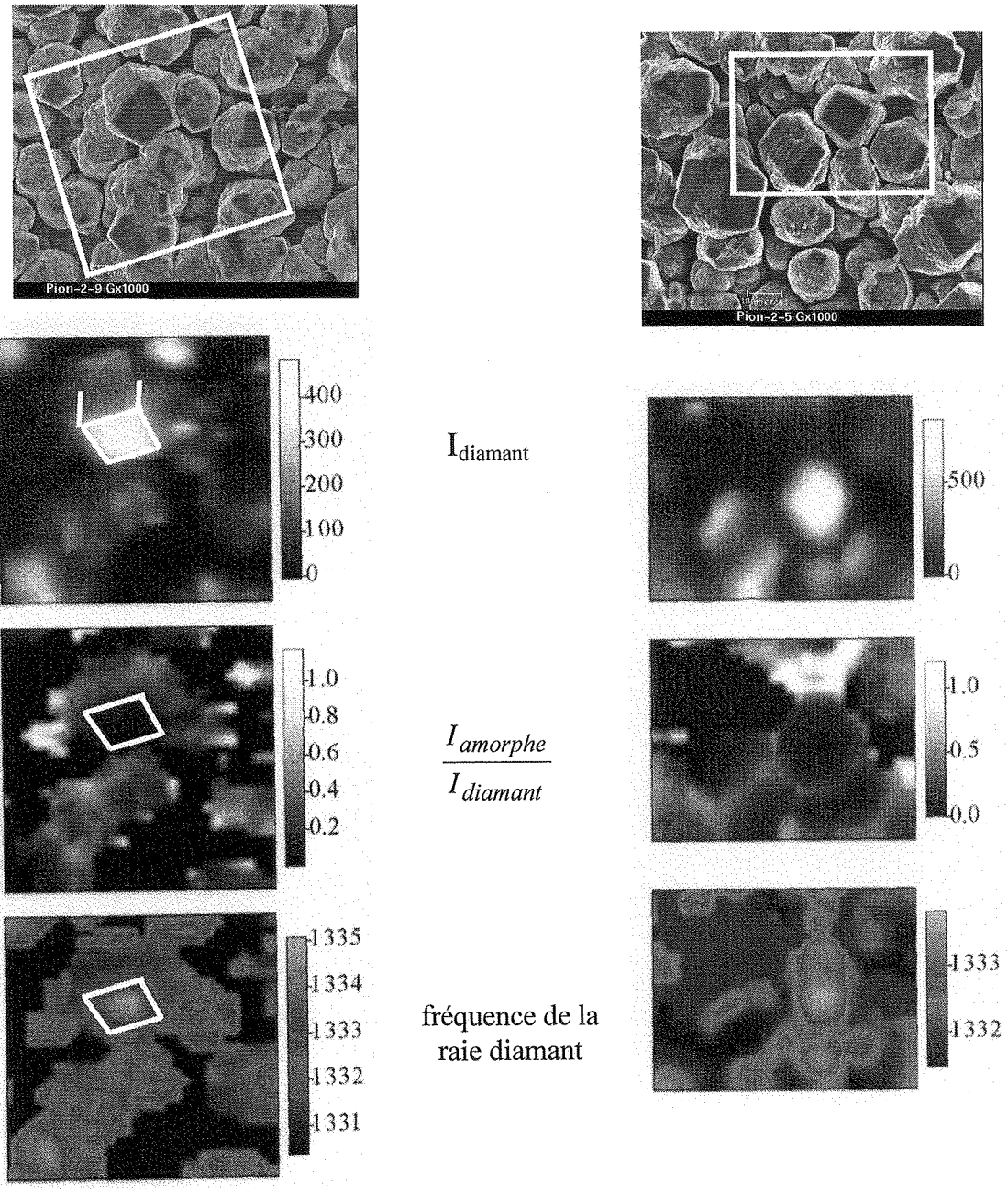


Figure 66 : Analyses Raman des grains au voisinage de la lunule

Ces deux zones ont ensuite été observées au grandissement maximum (x 100), diaphragme fermé afin d'augmenter la résolution en profondeur et d'analyser par tranches de 2 µm d'épaisseur.

Les mêmes mesures que précédemment ont été effectuées dans ces conditions sur un des cristaux de la zone de référence, la profondeur sondée étant de 2 µm (figure 67).

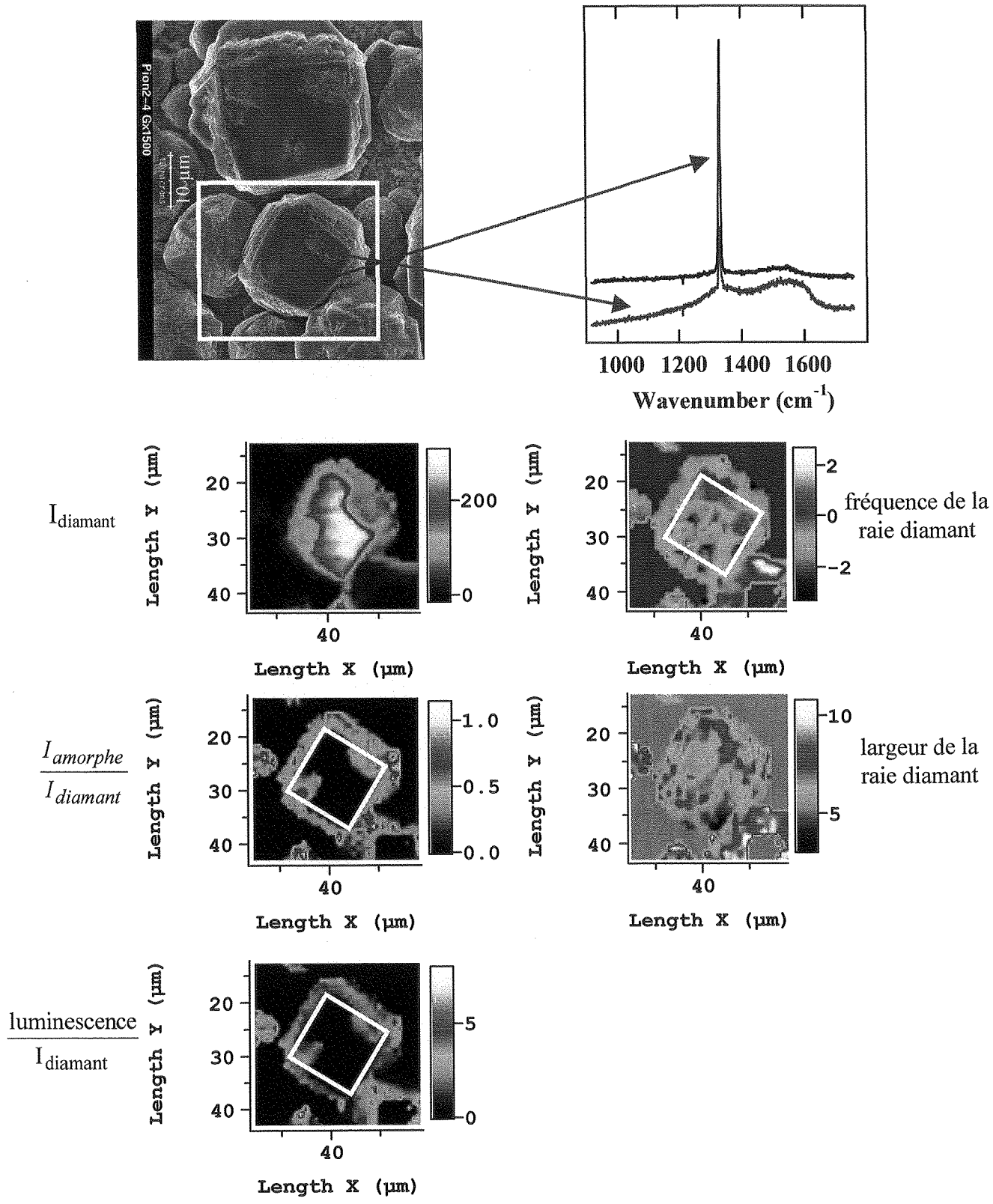


Figure 67 : Analyses Raman sur un cristal de la zone de référence, sur une profondeur de 2µm

Les zones de renucléation présentant une concentration supérieure en carbone amorphe sont à nouveau détectées. Les images en fréquence et largeur de la raie diamant sont en revanche différentes des précédentes : le cristal semble être en compression sur les bords, et tendu au centre ; la raie tend également à s'élargir sur les bords du grain.

Une analyse en profondeur du centre du grain a ensuite été menée (figure 68).

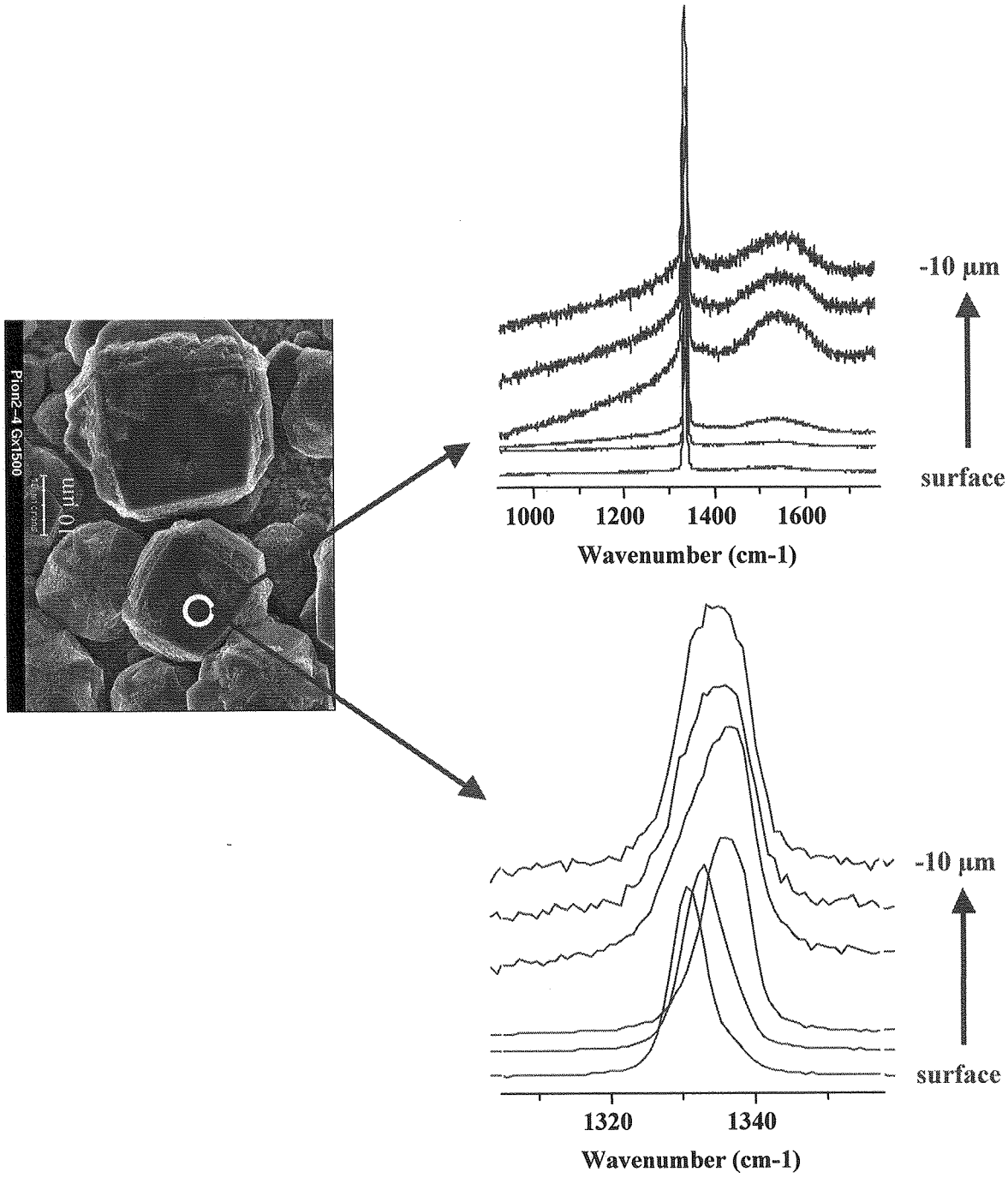


Figure 68 : Spectres Raman du centre du grain, en fonction de la profondeur

Il est clair que le carbone amorphe est essentiellement détecté en profondeur (à 4 µm sous la surface) ; plus la zone testée est proche de l'interface, plus la fréquence de la raie diamant se déplace vers les hauts nombres d'onde, mettant ainsi en évidence la présence d'un fort gradient de contraintes le long de l'épaisseur du grain. De plus, cette raie est pratiquement symétrique en surface, alors qu'elle présente au moins deux composantes (1332.5 et 1337.6 cm^{-1}) près de l'interface, la première de ces composantes étant très proche de la position attendue (1332.4 cm^{-1} mesurée pour un cristal de diamant haute pression-haute température) ; ce qui ne correspond pas au cas d'une contrainte biaxiale pure, mais semble plutôt proche de ce qui est observé pour une contrainte d'origine thermique.

Ce gradient de contrainte suivant l'épaisseur du grain explique la largeur importante ainsi que la fréquence différente observées pour la raie diamant au centre du grain à faible grandissement : les largeurs et fréquences expérimentales sont des valeurs globales résultant des divers signaux analysés sur l'épaisseur sondée (environ 15 µm).

Deux grains situés au voisinage de la lunule ont été étudiés de la même manière (figure 69) : à nouveau, le carbone amorphe est mis en évidence dans les zones de renucléation et sur les bords des grains ; les facettes semblent ici beaucoup plus nettes. Les variations de fréquence (2 cm^{-1}) observées pour les deux cristaux sont difficiles à commenter : elles peuvent être dues au fait que la surface des grains ne soit pas tout à fait parallèle à celle du substrat, ou encore à la présence de domaines cristallins désorientés.

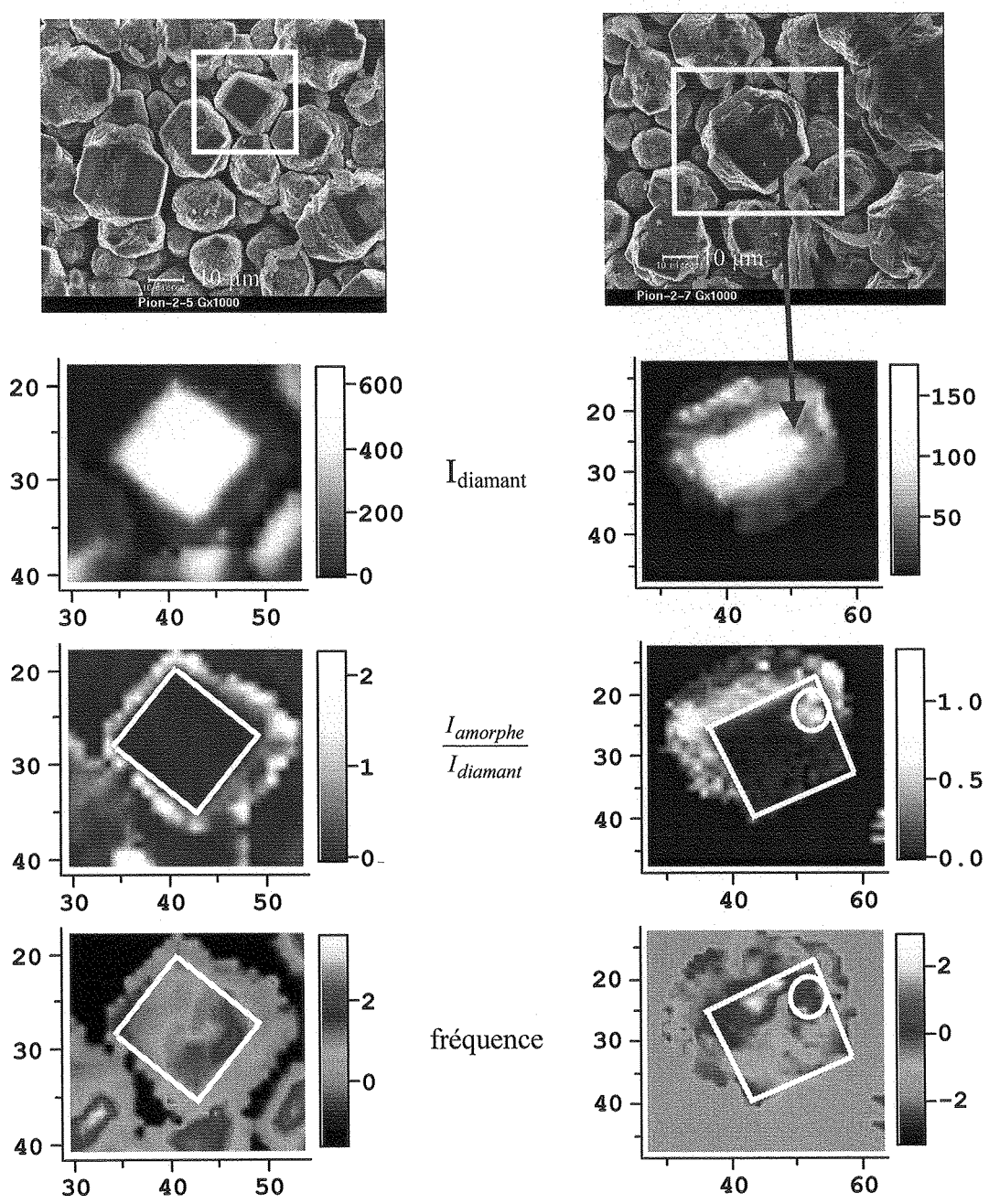


Figure 69 : Analyses Raman de deux grains situés au voisinage de la lunule, sur une profondeur de 2 µm

L'analyse en profondeur de l'un des grains montre la présence de graphite au voisinage de l'interface, ainsi qu'un fort décalage en fréquence de la raie diamant ; la surface du grain est pratiquement non contrainte alors que la raie est décalée de près de 4 cm^{-1} près de l'interface (figure 70).

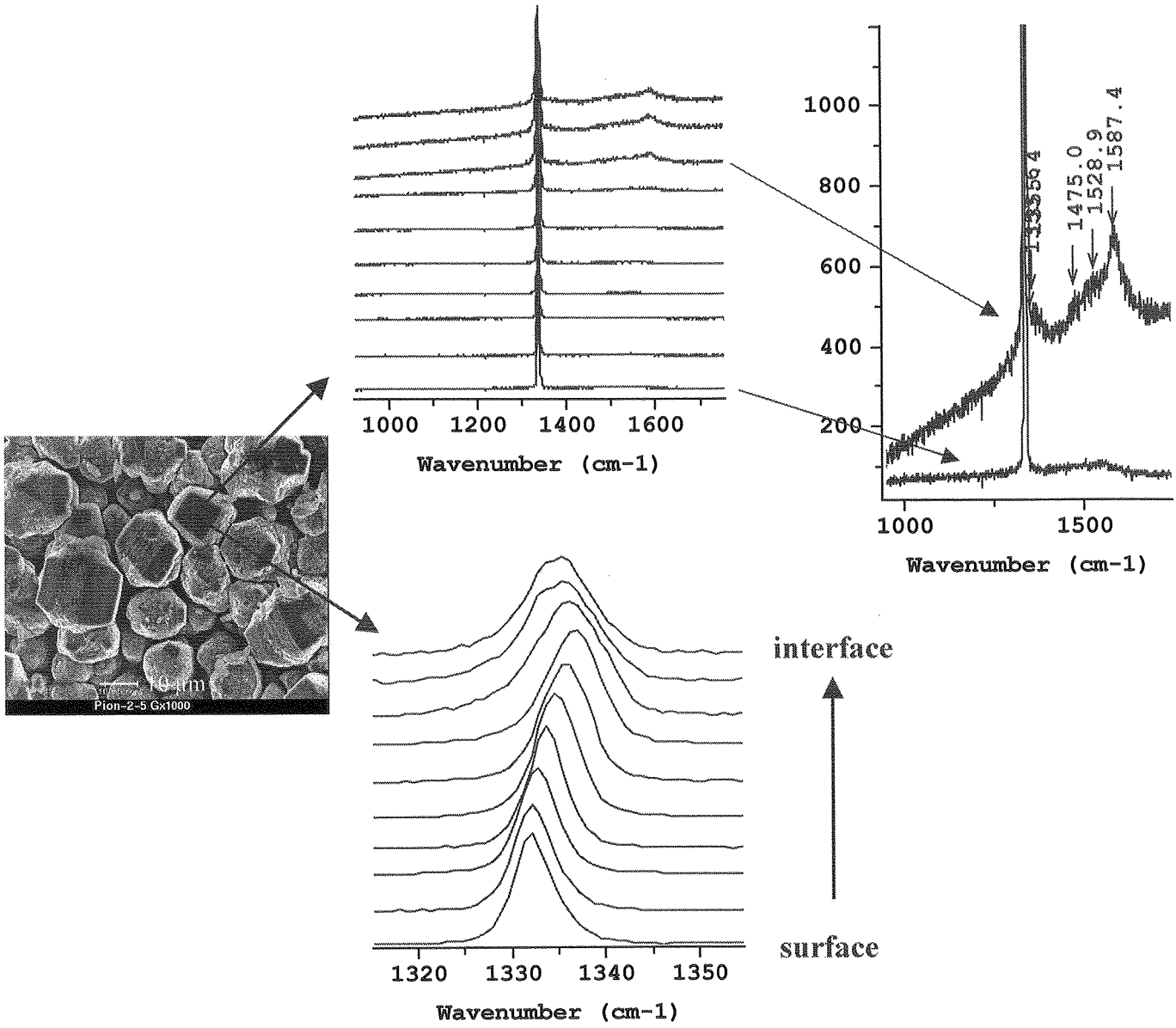
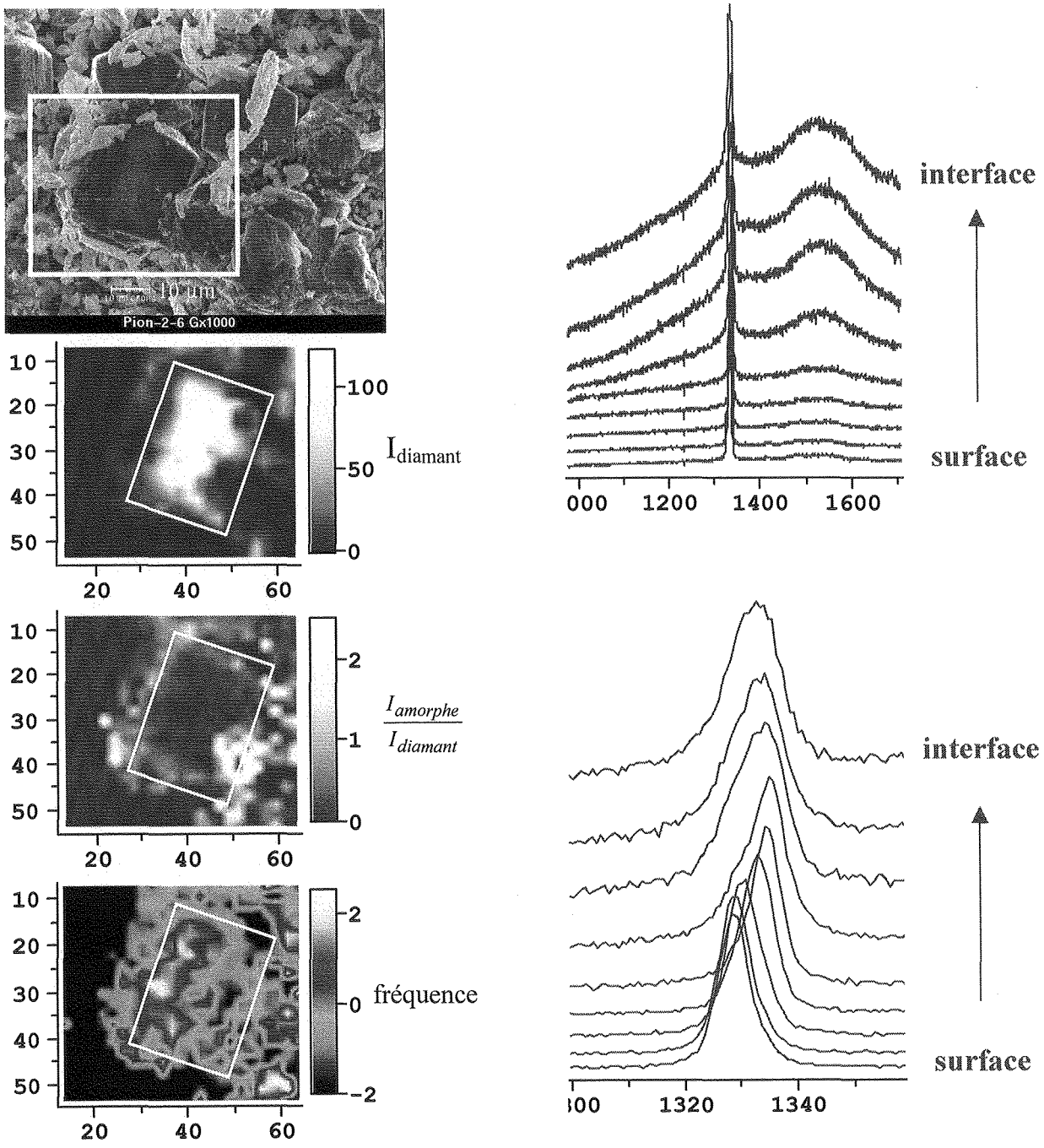


Figure 70 : Analyses Raman en profondeur de l'un des grains précédent

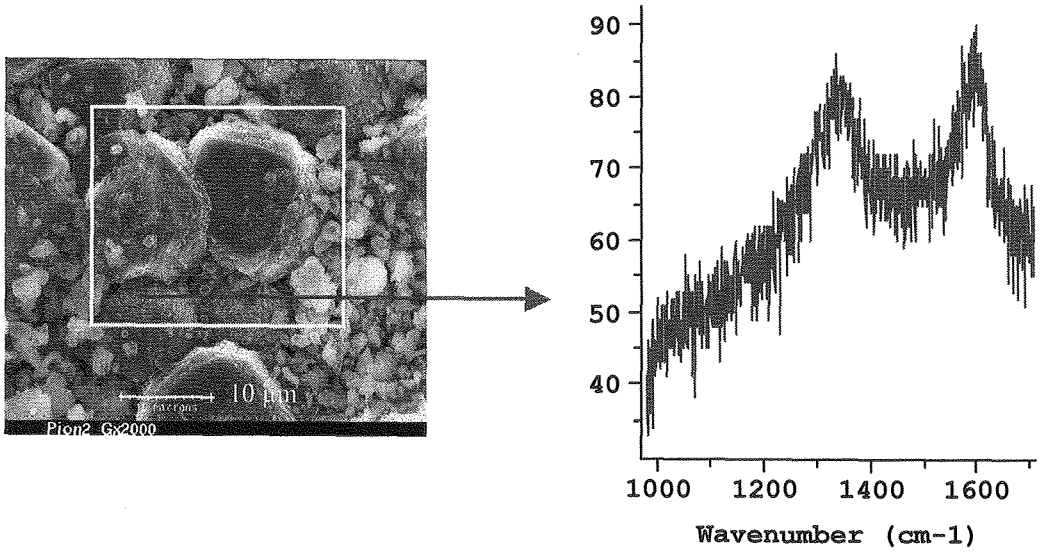
Il s'avère que les résultats obtenus pour ces deux grains sont similaires (centre propre, surface peu contrainte et interface relativement contrainte en compression), à l'exception du graphite qui n'est pas systématiquement détecté à l'interface.

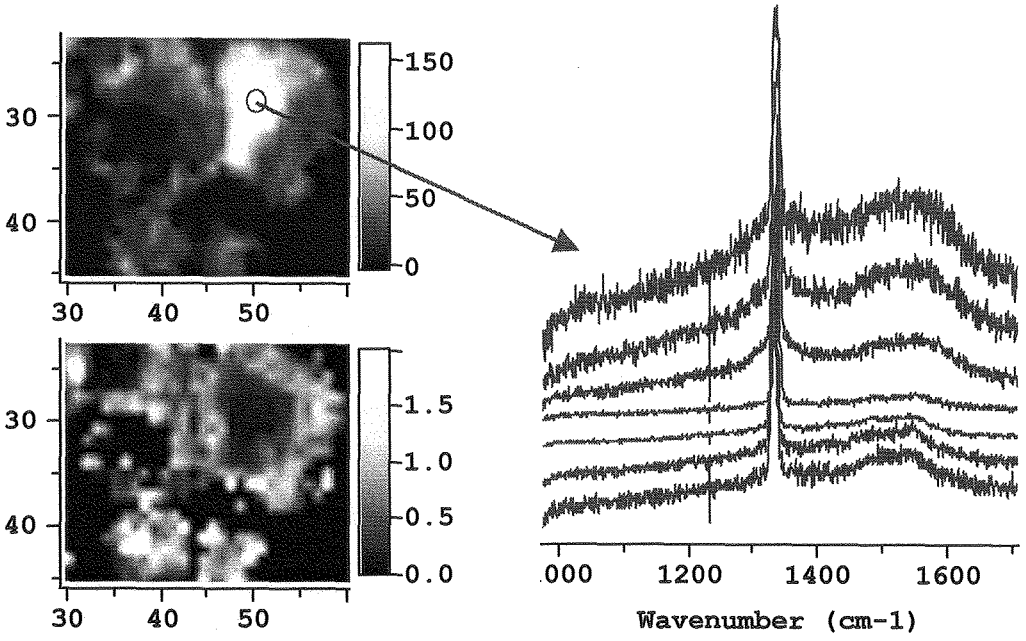
f) Analyses de grains de la zone d'usure

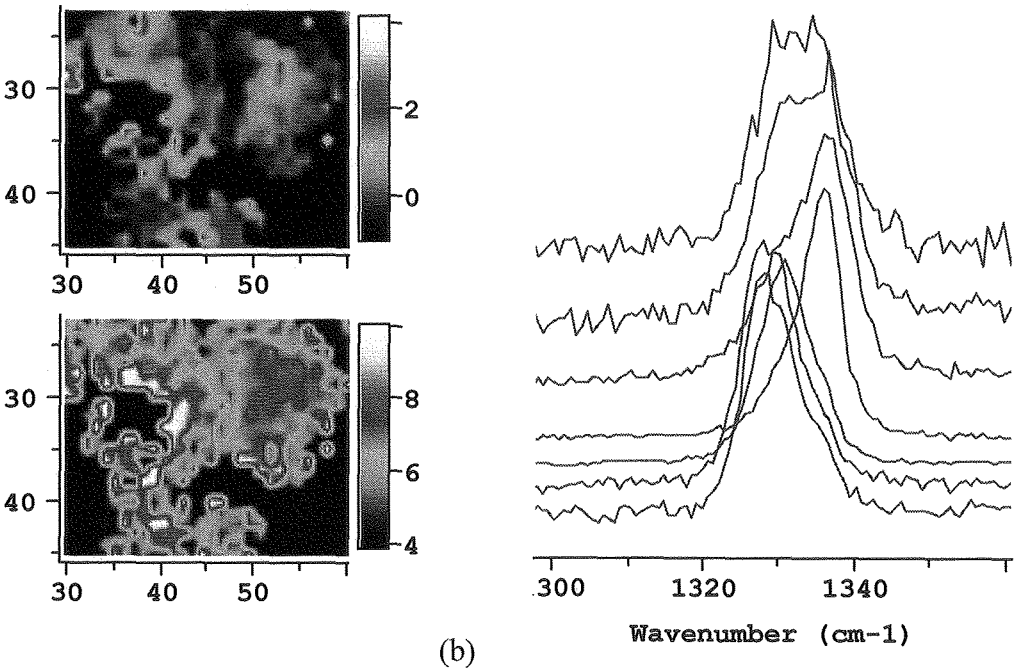
Trois grains différents ont été étudiés (figures 71a,b,c).



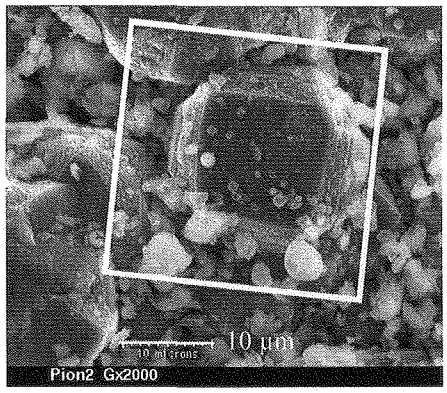
(a)


10 µm
Pion2_Gx2000
90
80
70
60
50
40
1000
1200
1400
1600
Wavenumber (cm-1)


30
40
50
150
100
50
0
1.5
1.0
0.5
0.0
000
1200
1400
1600
Wavenumber (cm-1)


30
40
50
2
0
8
6
4
300
1320
1340
Wavenumber (cm-1)

(b)



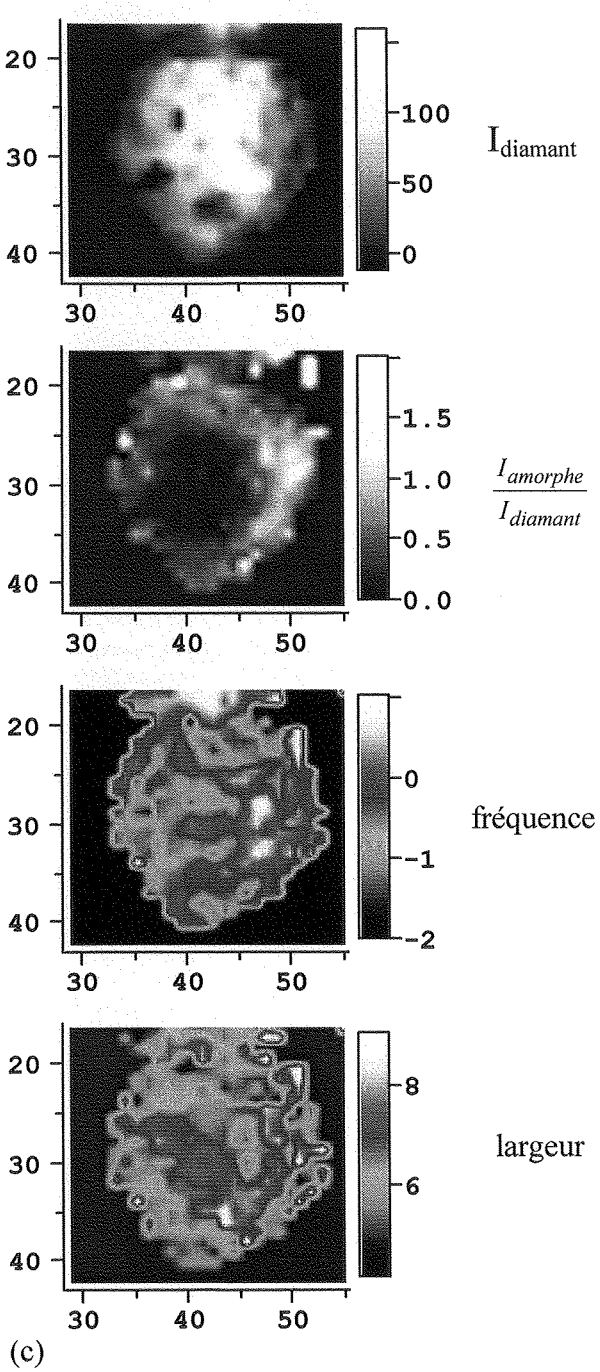


Figure 71 : Analyses Raman de trois grains (a,b,c) situés dans la zone d'usure

Les images MEB de ces trois cristaux indiquent que les grains ne semblent pas altérés ; les taches claires représentent des copeaux d'aluminium : les plus fins offrent une apparence sphérique, ce qui laisse supposer qu'ils ont fondu lors de l'analyse (d'où l'importance du choix de la puissance laser). Les points suivants ressortent de l'étude Raman :

- les images en intensité de raie diamant sont moins homogènes ; il ne s'agit pas là de fluctuations de la qualité du cristal mais plutôt des contrastes liés au fait que le signal est masqué par endroits par des copeaux d'aluminium,

- ❖ le graphite n'est pas spécifiquement détecté sur ces cristaux, sauf très localement (sur 2 μm^2, figure 71b), ce qui n'est pas significatif,
- ❖ il semblerait que la surface de l'un des cristaux (figure 71b) soit plus riche en carbone amorphe,
- ❖ les images en fréquence et largeur ne sont pas homogènes, et ne présentent pas de caractère particulier par rapport aux grains de la zone précédente. Ceci est également valable pour les profils de fréquence en fonction de la profondeur : un fort gradient de contrainte est toujours présent le long du grain.
- ❖ l'interface est toujours en compression, ce qui tend à indiquer que les cristaux adhèrent bien au substrat.

Les signaux observés dans et hors de la zone de frottement ne montrent donc pas de différences significatives.

Toujours dans le but de caractériser le comportement propre du diamant, une étude préliminaire portant sur le couple diamant /DLC est enfin réalisée.

V) Couple diamant/DLC [195]

En raison de son faible coefficient de frottement et de sa remarquable résistance à l'usure, des revêtements DCL, déposés par dc-CVD sur des disques d'acier, ont été utilisés comme contreface, essentiellement afin de réduire à sa partie la plus minime le transfert vers le diamant, et par conséquent de s'approcher au mieux du frottement réel de ce cristal.

Les expériences ont été menées sous vide (10^{-3} Pa), mais les films DLC sont au préalable soumis à un bombardement d'hydrogène atomique : un filament de tungstène est placé au voisinage de la première moitié de la surface du disque pendant que la seconde moitié est protégée par un cache ; de l'hydrogène est introduit dans l'enceinte, sous une pression de 10^{-2} Pa, et le filament est porté à 2000°C durant 20 minutes. Une fraction des molécules d'hydrogène est alors dissociée en hydrogène atomique par choc sur le filament. La partie des atomes d'hydrogène situés dans l'angle solide sous lequel est vu la portion du disque exposé frappent celui-ci ; l'hydrogène est ensuite évacué, et la pression réduite à 10^{-3} Pa avant de commencer les essais.

La vitesse de glissement est fixée à 0.02 m/s, valeur très faible qui devrait permettre d'observer l'influence de l'hydrogène atomique. Deux charges normales sont appliquées, 0.04 et 0.08 N.

Les coefficients de frottement sous vide sont résumés dans le tableau 9 ; la figure 72 representant μ en fonction du temps, indique clairement que la présence d'hydrogène atomique tend à diminuer le frottement.

	Faible charge normale, 0.04 N	*Forte charge normale , 0.08 N*
Surface DLC protégée	0.3978	0.6983
Surface DLC exposée	0.3315	0.4849

Tableau 9 : Coefficient de frottement du couple diamant/DLC sous vide

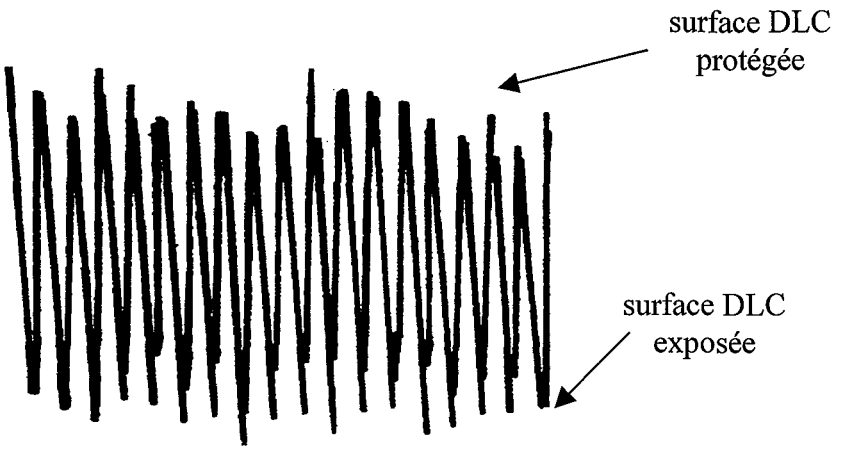


Figure 72 : Aspect du coefficient de frottement sous vide du couple diamant/DLC

Ces résultats s'expliquent par le fait que l'adsorption d'hydrogène atomique conduit à une diminution de la réactivité chimique par saturation des sites actifs de surface [196,197].

Ces essais, essentiellement destinés au développement d'un modèle permettant la simulation du contact revêtement/contreface, n'en sont encore qu'à leur phase préliminaire.

VI) Conclusion

Les essais réalisés durant cette étude ont mis en évidence la diversité des comportements tribologiques de revêtements diamant déposés par procédé flamme, en fonction notamment de l'orientation cristalline, ou encore de paramètres expérimentaux comme la nature de l'environnement ou la valeur de la charge normale appliquée. Différents mécanismes, essentiellement liés à la rugosité des revêtements, sont à l'origine de cette multiplicité du comportement :

❁ *Mécaniques*

❖ un phénomène d'entravement, empêchant l'enfoncement du pion,

❖ un effet d'indentation à la fois de l'oxyde et du métal de la contreface,

❁ *Tribochimiques*

❖ sur le pion : apparition de liaisons pendantes formées à la suite de l'usure du diamant, et qui entraîne un accroissement du coefficient de frottement,

❖ sur le disque : création de liaisons pendantes sur la surface débarassée de ses contaminants par l'indentation due aux pointes de diamant,

❖ interactions entre les débris transferés sur le pion et le disque,

❖ graphitisation du diamant induisant une diminution de μ,

❁ *Chimiques*

- ❖ rôle des gaz actifs, présents dans l'atmosphère résiduelle ou introduits dans l'enceinte, sur les surfaces fraiches,
- ❖ activation de l'oxydation de la contreface par l'air, en raison de l'oxygène introduit.

Une étude à l'échelle du cristal apporterait des informations plus précises sur le comportement tribologique des revêtements diamant, par exemple en utilisant un AFM sous ultra-vide pour mesurer les forces de frottement sur chacune des facettes, contaminée ou non. Les mesures macroscopiques effectuées ici sont néanmoins utiles car elles ont permis de mettre en évidence les différents phénomènes s'opposant à l'avancée du pion sur la contreface, ce qui est un aspect particulièrement important pour les applications dans le domaine des outils de coupe.

Chapitre VI

Simulation du comportement tribologique du couple diamant/acier

Simulation du comportement tribologique du couple diamant/acier

Les résultats présentés dans cette partie de notre étude ont été obtenus dans le cadre d'une coopération franco-hongroise BALATON (projet 98010) avec l'équipe du Professeur Eleod du Département d'Eléments et de Transmissions de Véhicules de l'Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest.

La simulation numérique et les essais expérimentaux sont complémentaires : si les résultats des essais sont nécessaires à la mise au point de la modélisation dans un premier temps, cette dernière offre par la suite des informations permettant de clarifier les phénomènes observés lors des tests, aboutissant ainsi à une meilleure compréhension de l'ensemble des processus mis en jeu, et évitant des essais longs et coûteux.

L'objectif à terme de cette collaboration est la mise au point d'un modèle destiné à l'usinage à très grande vitesse qui, en fonction des résultats attendus (qualité de surface, temps d'usinage,...) permettra de choisir le couple outil/matériau le mieux adapté ainsi que les conditions d'usinage optimales.

Les données expérimentales obtenues à la suite d'essais portant sur le comportement tribologique du couple diamant/acier ont servi de base à l'équipe hongroise pour caler son modèle ; il est maintenant possible, grâce à ce dernier, de déterminer les états de contraintes en tout point du système, après déplacement du pion sur le disque, et plus particulièrement d'évaluer la contrainte critique supportée par l'interface pion/diamant avant décohésion.

I) Mise au point du modèle

1) Géométrie du contact

Il s'agit de représenter le contact pion-disque propre à la configuration du tribomètre utilisé lors des essais ; ce modèle est composé de deux blocs principaux : d'une part le disque d'acier, et d'autre part le pion de carbure de tungstène revêtu de diamants déposés par procédé flamme ; ce pion est lui-même formé de trois parties :

- ❖ un cylindre à embout hémisphérique de 10 mm de diamètre, caractérisé par une teneur en cobalt variant de 6 à 9 %,
- ❖ la surface hémisphérique, traitée par des solutions acides pour y diminuer la quantité de cobalt, sur une profondeur de 5 µm, afin d'éviter la formation de carbone amorphe préjudiciable à l'adhésion du revêtement au substrat (teneur en cobalt de 1.5 à 2.5 %),
- ❖ le revêtement diamant (10 µm d'épaisseur) dont les caractéristiques intrinsèques varient en fonction des conditions de déposition.

Le contact étudié par la suite a lieu entre un disque en acier rapide (HSS) et un pion de carbure de tungstène revêtu de cristaux de diamant d'orientation {111} ; les compositions chimiques des deux contrefaces sont celles indiquées au chapitre V (figure 1).

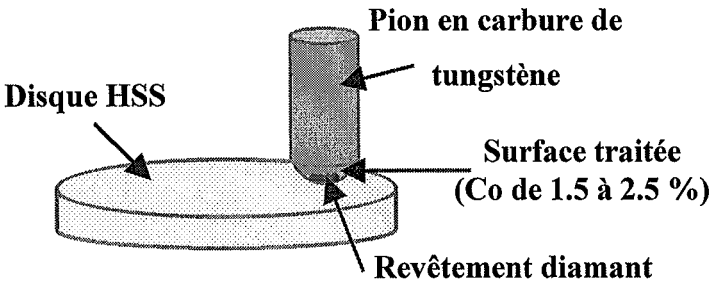


Figure 1 : Modèle du contact pion-disque

Il est indispensable, pour simuler un contact 3D, de développer un modèle géométrique des surfaces ; deux méthodes peuvent alors être mises en œuvre [198] :

- ❖ utiliser les fonctions déduites des relevés profilométriques, ou les fonctions spécifiques d'auto-corrélation associées à des fonctions de distribution de la rugosité,
- ❖ se baser sur les relevés topographiques des surfaces, que ce soit sous forme discrète [199] ou digitalisée ; c'est cette dernière approche qui est utilisée ici.

La construction du modèle se fait donc en trois temps :

- ❖ relevés topographiques des différentes surfaces (surfaces mathématiques),
- ❖ filtrage des données, induisant la création de surfaces géométriques,
- ❖ maillage des volumes, générés à partir des surfaces précédentes, permettant ainsi d'appliquer la méthode des éléments finis.

2) Relevés topographiques des surfaces

Ces mesures sont réalisées par profilométrie à l'aide d'un appareil de type Zeiss relié à un système de saisie informatique ; la tête de mesure parcourt des courbes parallèles à l'axe des x, et lorsqu'elle atteint l'extrémité de sa trajectoire, elle effectue un déplacement latéral dans la direction y pour se positionner sur une nouvelle ligne à x constant. Les surfaces mesurées sont représentées par des aires de 800 µm x 800 µm en x et y. En raison de la fréquence d'échantillonnage, la distance entre deux points est de 5µm dans la direction s, soit $\frac{800}{5}+1=161$ mesures, et est égale à 10 µm dans la direction y, soit $\frac{800}{10}+1=81$ mesures.

A l'aide des points mesurés, il est possible de générer une surface de NURBS (Non-Uniformal Rational B-Splines) ; cette représentation mathématique de la géométrie 3D, très précise et d'une grande flexibilité, aboutit à une définition analytique de la rugosité des surfaces : les lignes reliant les différentes valeurs mesurées de la rugosité dans les plans OxOy et OyOz définissent la surface sous forme d'un quadrillage constitué de carrés.

Les relevés topographiques des surfaces du pion avant dépôt, du revêtement diamant et du disque d'acier sont représentés sur la figure suivante (figures 2a, b, c).

L'irrégularité observée au sommet du pion de carbure de tungstène, et mise en évidence par la dilatation de l'échelle selon Oz, est due aux défauts d'usinage ainsi qu'au traitement par solutions acides ; le revêtement diamant, quant à lui, présente une surface relativement régulière, sans caractère particulier (absence de pic ou de vallée).

Les traces de rectification à la meule sont particulièrement visibles sur le disque en acier HSS : sa surface peut être assimilée à une succession d'ondulations.

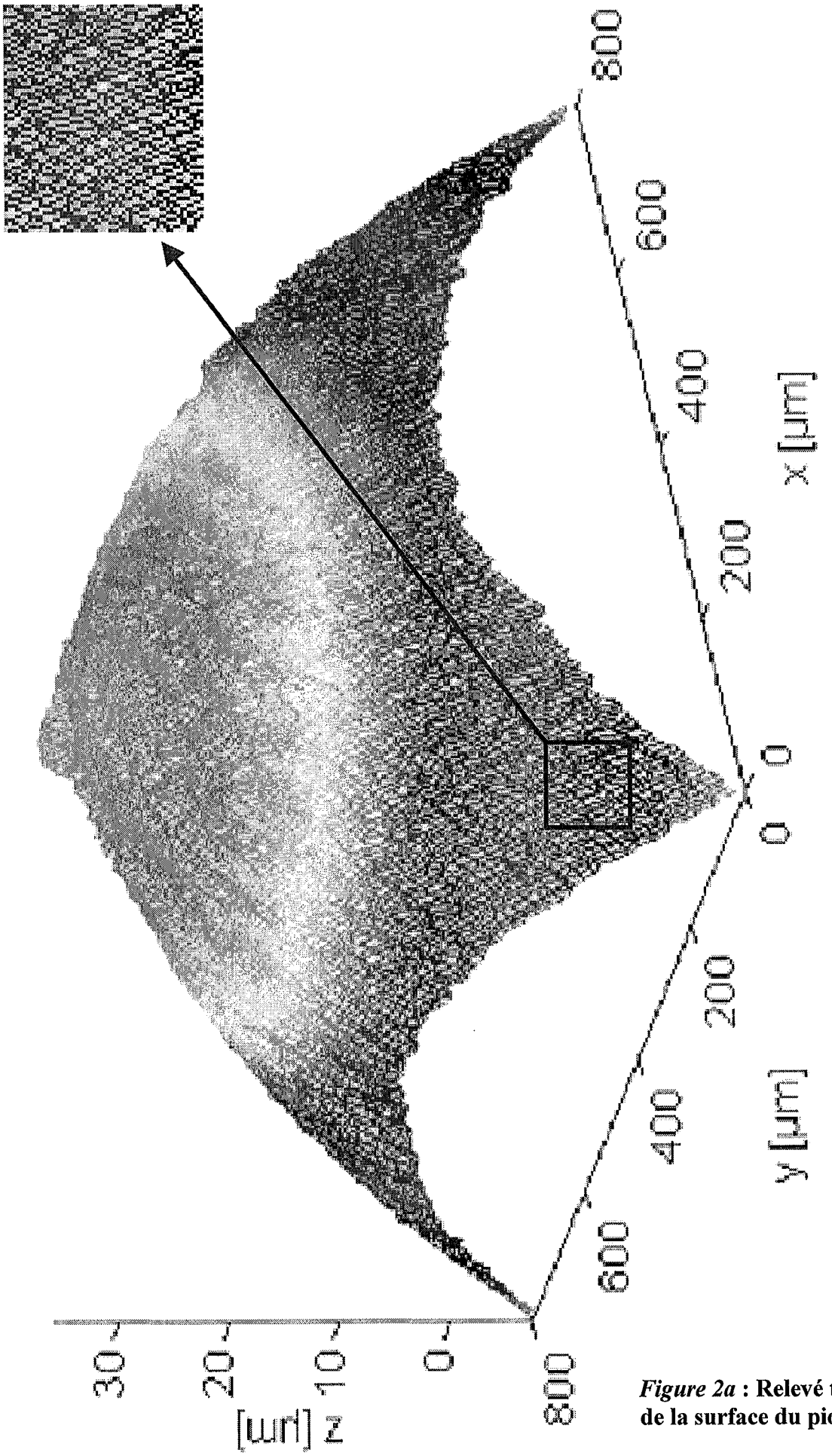


***Figure 2a* : Relevé topographique de la surface du pion avant dépôt**

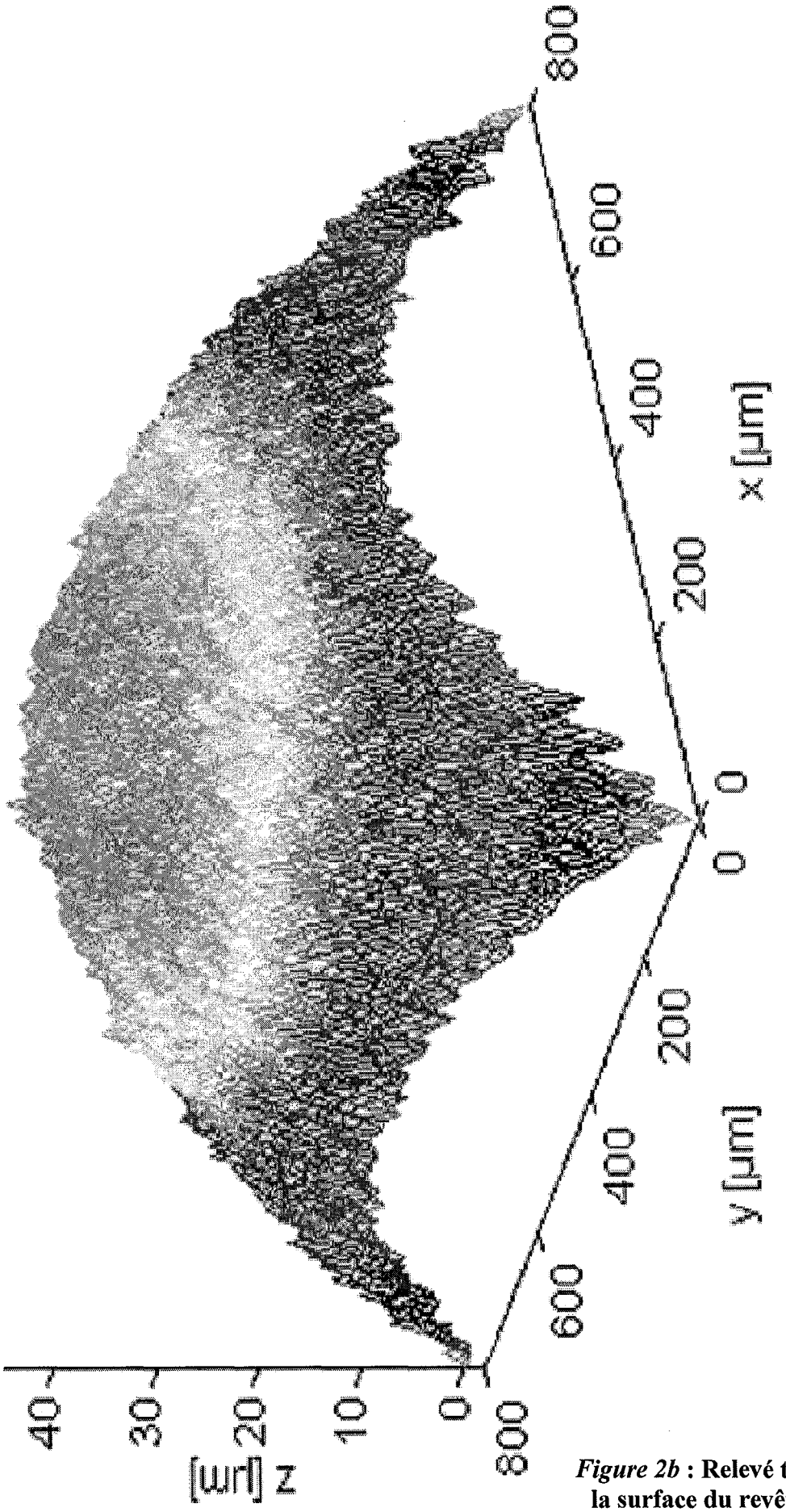


Figure 2b **: Relevé topographique de la surface du revêtement diamant**

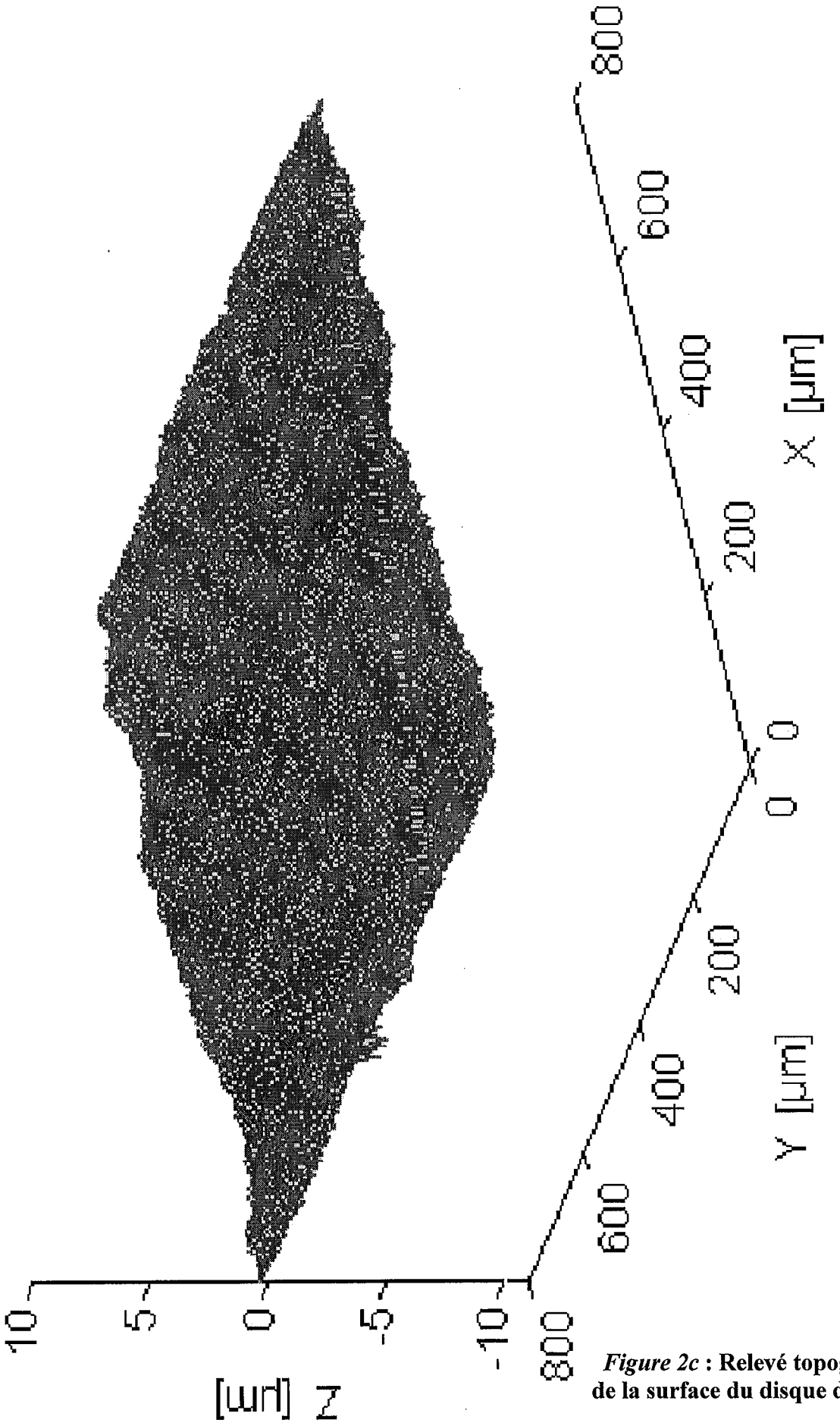


***Figure 2c* : Relevé topographique de la surface du disque d'acier HSS**

3) Filtrage des données

Il s'agit de simplifier les images de référence précédemment obtenues en diminuant le nombre de points qui les composent, tout en gardant les informations nécessaires à une caractérisation significative des surfaces ; chaque ligne composant le quadrillage de la topographie réelle de la surface est traitée de la même façon : au lieu de prendre en compte toutes les valeurs mesurées pour la représenter, le logiciel de calcul n'en prendra qu'une sur deux et établira à l'aide de fonctions polynomiales la courbe passant au mieux par ces points choisis. Si cette approximation est bonne, le logiciel continuera à affiner en ne prenant qu'un point sur trois puis sur quatre, jusqu'à ce que la surface obtenue ne représente plus avec assez de fidélité la surface originale. Pour connaître le nombre minimum de points qu'il est nécessaire d'utiliser, il suffit de comparer la surface mathématique, contenant l'ensemble des données, à celle générée par un nombre réduit de valeurs : tant que la surface obtenue en soustrayant la seconde représentation de la première est relativement plane, c'est à dire telle que sa rugosité soit inférieure à un dixième de la rugosité initiale, la surface « filtrée » est considérée comme acceptable pour représenter l'originale.

Les surfaces « filtrées » (surfaces supérieures) et les différences correspondantes (surfaces inférieures) du revêtement diamant et du disque d'acier HSS sont représentées figures 3a et 3b. Ces surfaces, tout comme les surfaces initiales, définissent des aires de 800 µm x 800 µm en x et y. La distance entre les points constituant les surfaces « filtrées » est de 40 µm dans les deux directions x et y, alors qu'elle n'est que de 5 µm en x et 10 µm en y dans le cas de la surface représentant la différence. L'axe des z est limité au maximum à 50 µm, la valeur minimale étant fixée automatiquement à la plus faible des altitudes mesurées. Pour une meilleure compréhension, les surfaces « filtrées » sont translatées de 25 µm selon l'axe des z, les surfaces représentant les différences restent quant à elles dans leur position d'origine.

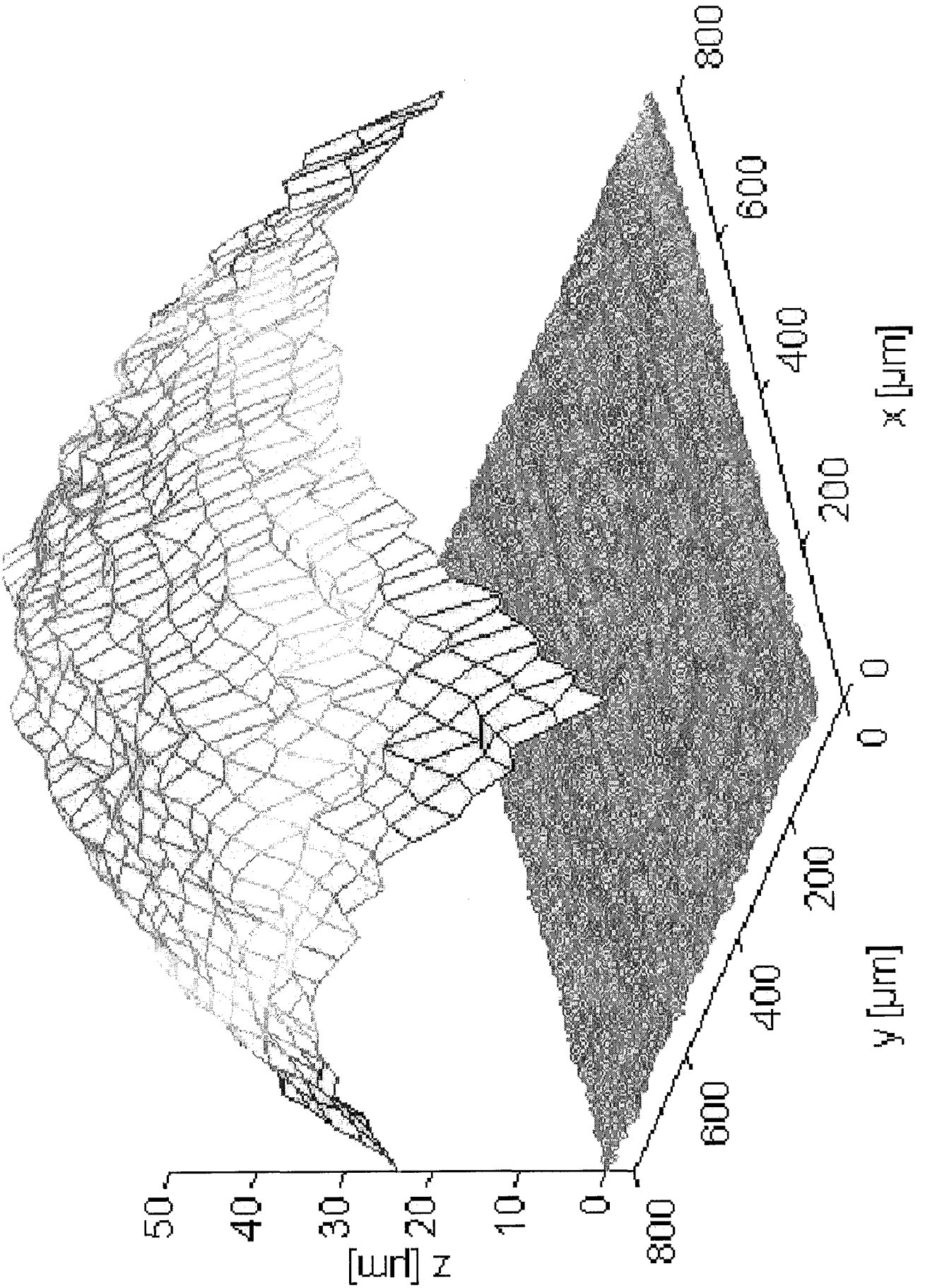


Figure 3a **: Surface « filtrée » du revêtement diamant**

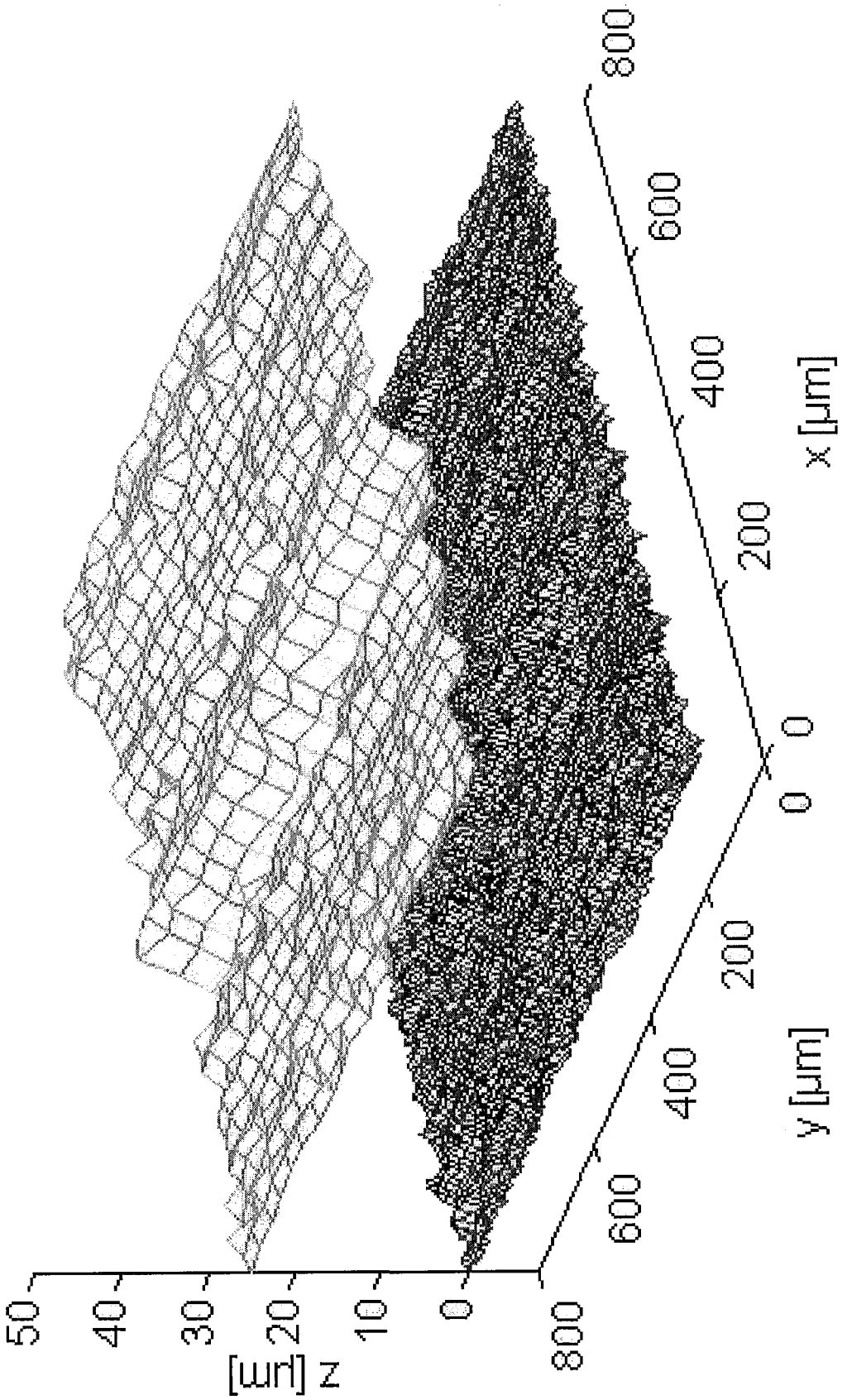


***Figure 3b* : Surface « filtrée » du disque en acier HSS**

4) Maillage

Les surfaces « filtrées » servent de base à la construction de volumes destinés au maillage ; le modèle étudié est donc composé de quatre éléments ne présentant aucune axi-symétrie puisque les surfaces mesurées ne sont jamais symétriques (figure 4) :

- ❖ le revêtement diamant, créé sur une hauteur de 0.01 mm,
- ❖ l'interface substrat-diamant sur une hauteur de 0.005 mm, formée à partir de la surface appauvrie en cobalt, et placée à la suite du bloc précédent,
- ❖ la partie principale du pion, partant de la même surface de base que l'interface, faisant suite au volume correspondant à cette dernière, mais dont la concentration en cobalt est égale à sa teneur initiale (pas de traitement acide),
- ❖ la partie supérieure du disque d'acier, sur une hauteur de 0.4 mm.

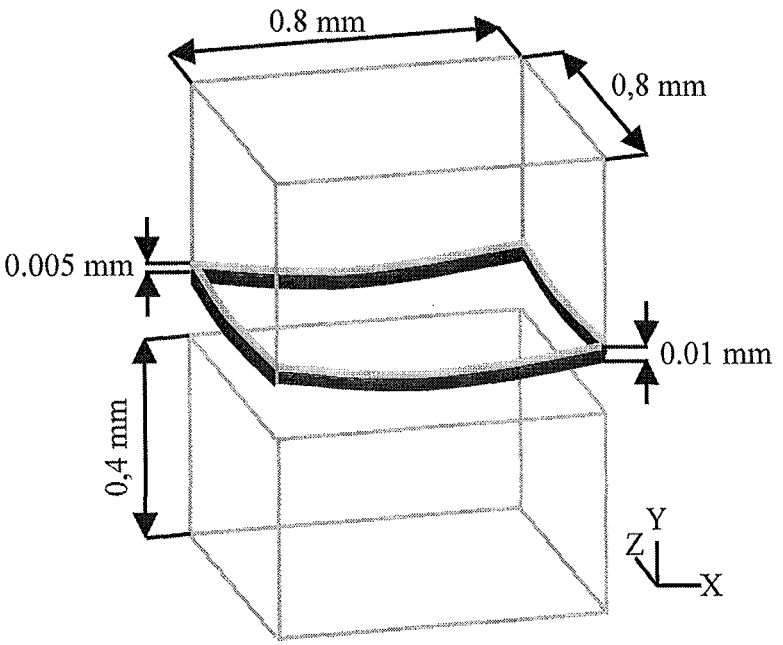


Figure 4 : Modèle géométrique

Le maillage destiné à l'étude par éléments finis peut alors être réalisé en tenant compte du maillage formé par le quadrillage des surfaces filtrées, puisqu'il a été montré que pour rester fidèle à la topographie des surfaces modélisées, il fallait que la densité de maillage minimale soit égale à la densité de maillage des lignes paramétrées [200] ; d'où le modèle maillé suivant, construit à l'aide d'éléments à huit nœuds, structures choisies car elles sont les seules à permettre l'étude des déformations plastiques et du contact (figure 5) :

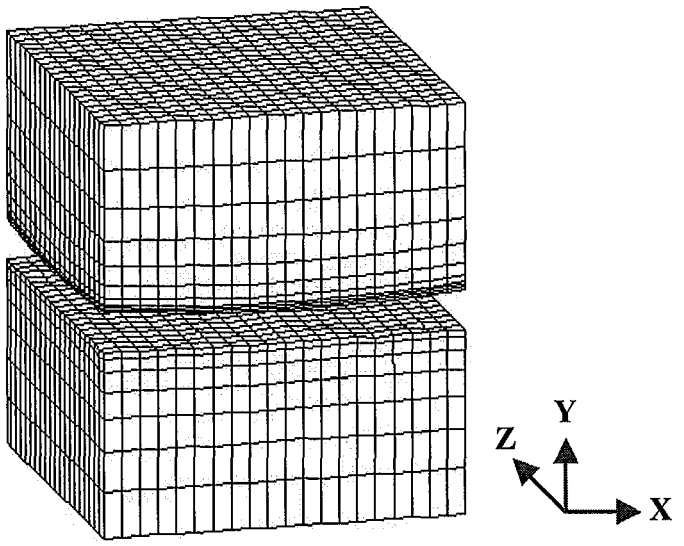


Figure 5 : Maillage par éléments finis

5) Propriétés mécaniques et tribologiques

Une fois la modélisation géométrique réalisée, il est nécessaire, pour passer à la simulation, d'introduire dans le modèle différentes grandeurs mécaniques représentatives des matériaux en contact : module d'Young, coefficient de Poisson, résistance élastique. Les données choisies pour les matériaux utilisés sont les suivantes :

❖ carbure de tungstène : ses propriétés sont liées à la teneur en cobalt (figure 6).

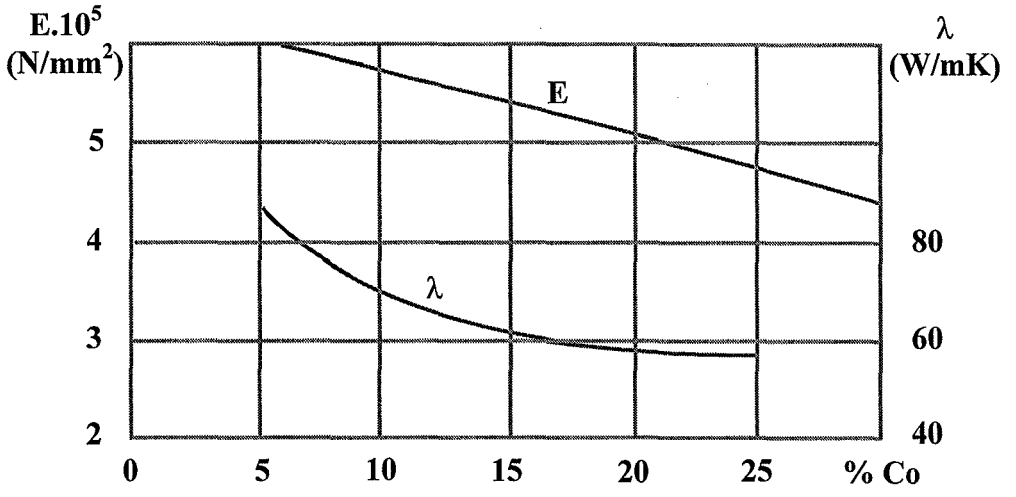


Figure 6 : Module d'Young et conductivité thermique du carbure de tungstène en fonction de sa teneur en cobalt [201]

Le coefficient de Poisson est de 0.23, aussi bien pour le corps du pion que pour l'interface.

- ❖ revêtement diamant : E = 1,143.10^6 MPa et ν = 0.07 [202]
- ❖ disque en HSS : E = 2,1.10^5 MPa, ν = 0.3 et σ_Y = 1200 MPa (résistance élastique).

  Seul le comportement du disque d'acier est régi par une loi élasto-plastique, les trois autres solides sont considérés comme élastiques ; cependant, si au cours de la simulation la contrainte normale calculée est supérieure à la limite élastique, la couche au voisinage de la surface du disque est alors supposée parfaitement plastique.

Les coefficients de frottement introduits ainsi que les charges normales appliquées correspondantes sont résumés dans le tableau suivant (tableau 1) :

	Vide 10^{-1} *Pa*	*Oxygène* 75.10^2 *Pa*	*Vapeur d'eau* 20.10^2 *Pa*
1.4 N	0.17 – 0.2	0.15 – 0.18	0.15 – 0.2
0.2 N	0.17	0.15 – 0.18	0.25

Tableau 1 : Coefficients de frottement du couple diamant {111} / HSS, sous différents environnements, à faible et forte charge

Il est également possible d'introduire dans le modèle les valeurs des contraintes internes : celles-ci ont été mesurées, dans le cas de l'acier, par la méthode de diffraction des rayons X, sur une profondeur de 15 µm ; en revanche, elles n'ont pas été prises en compte pour le revêtement diamant. Il est en effet possible d'estimer son état de contrainte interne, à l'aide de la spectrométrie Raman, grâce à la formule suivante :

$$\sigma = -\frac{\Delta\omega}{S}$$

σ = contraintes internes (MPa), $\Delta\omega$ = différence entre la longueur d'onde, exprimée en cm^{-1}, du pic diamant observé et celle du diamant naturel (1332.6 cm^{-1}), S = 2.16 $cm^{-1}GPa^{-1}$ exprimant la dépendance de la contrainte au déplacement du pic. Cependant, la valeur obtenue, si elle donne effectivement des informations concernant l'état de contrainte du revêtement, ne le fait que d'un point de vue local, sur la zone frappée par le laser (environ 1

μm^2), et ne représente pas les contraintes internes de l'ensemble du revêtement. A moins de disposer d'informations globales sur son état de contrainte, les contraintes internes du dépôt de diamant ne sont pas introduites dans le modèle.

L'analyse par éléments finis peut alors être lancée ; le déplacement du pion sur le disque selon l'axe des x se fait par pas de 0.01 mm, et les charges normales utilisées sont 0.2, 1.4, 10 et 20 N (correspondant respectivement à des pressions de Hertz de 274, 524, 1010 et 1377 MPa). Une valeur moyenne de 0.15 pour le coefficient de frottement est choisie pour l'ensemble des simulations.

II) Résultats [203]

Deux types de grandeurs sont calculées :

- *la contrainte normale équivalente au niveau de la zone de contact revêtement diamant-contreface en acier*
- *la contrainte de cisaillement équivalente au niveau de l'interface revêtement diamant-substrat,* $\tau = \sqrt{\tau_x^2 + \tau_y^2}$ (voir annexe : les figures a-e représentent les contraintes équivalentes et de cisaillement d'un couple pion-disque de géométrie idéale dont les surfaces sont obtenues par usinage).

Le calcul des contraintes de cisaillement équivalentes au niveau de l'interface est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'évaluer la contrainte limite supportée par cette zone avant la décohésion.

Il est auparavant nécessaire de déterminer la résistance au cisaillement, τ_{limite}, de l'interface à faible teneur en cobalt ; elle est définie par :

$$\tau_{limite} = \frac{\sigma_{limite}}{\sqrt{3}}, \qquad \sigma_{limite} = \text{résistance à la flexion}$$

La limite d'élasticité à la flexion de cette interface, également fonction de la teneur en cobalt, est obtenue grâce au diagramme suivant (figure 7) :

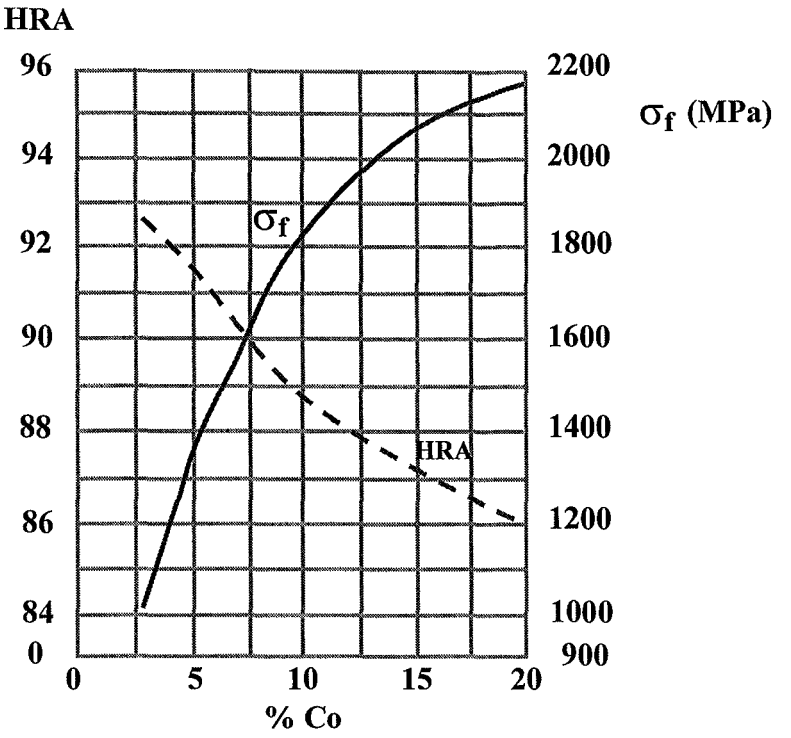


Figure 7 : Résistance à la flexion et dureté Rockwell du carbure de tungstène en fonction de sa teneur en cobalt [201]

Dans le cas présent, la teneur en cobalt de l'interface est de l'ordre de 2.5 %, ce qui conduit à une résistance à la flexion de 900 MPa, d'où une contrainte cisaillement limite de :

$$\tau_{\text{limite}} = \frac{900}{\sqrt{3}} = 520 \text{ MPa}$$

Il est alors simple, en utilisant le diagramme représentant la contrainte de cisaillement calculée au niveau de l'interface diamant-substrat en fonction de la charge normale appliquée (et des pressions de Hertz correspondantes) de déterminer la charge normale critique ainsi que les domaines d'utilisation et les zones de décohésion (figure 8) :

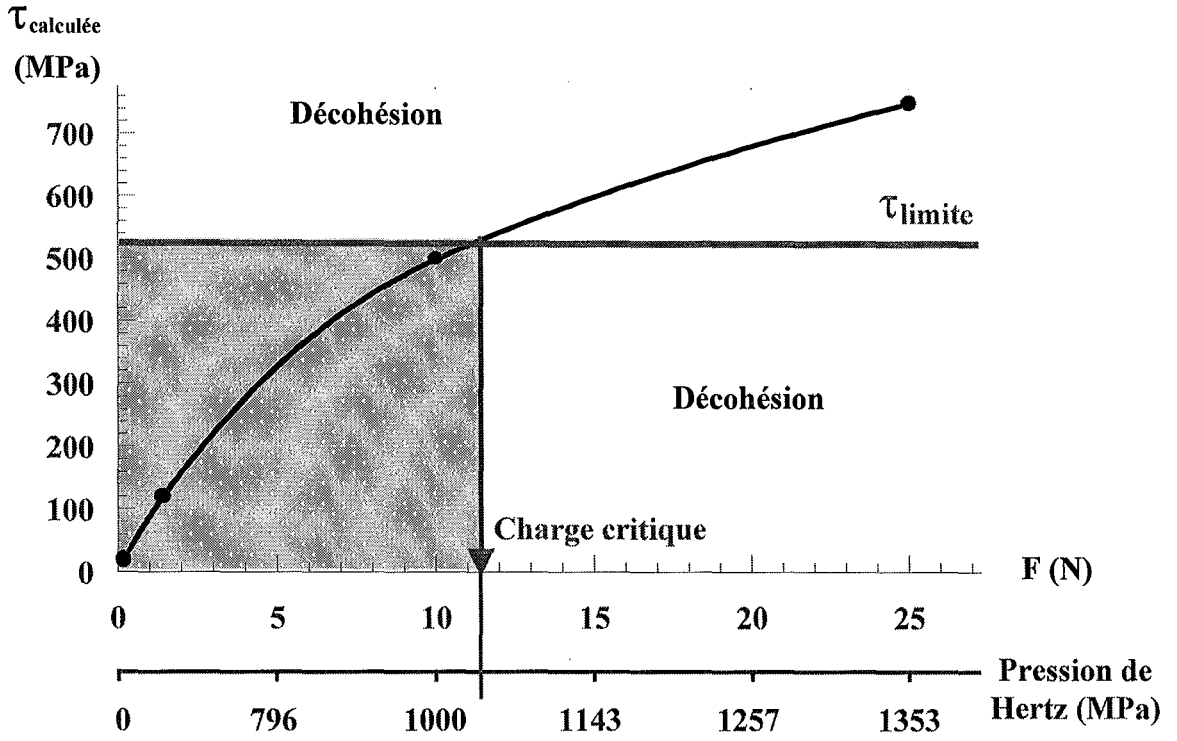


Figure 8 : Charge critique et domaine d'utilisation du couple diamant/HSS

En deçà de 11.5 N , et dans les conditions expérimentales précédemment décrites, le couple pion revêtu diamant / disque en acier peut être utilisé sans aucun risque de détérioration ; en revanche, au delà de cette charge critique, la décohésion entre le substrat et les diamants est à prendre en compte.

III) Couple pion revêtu diamant / disque HSS revêtu DLC

Un modèle plus complexe, faisant intervenir un revêtement DLC déposé par dc-CVD sur le disque d'acier, a été élaboré, et la simulation a permis de déterminer les contraintes de cisaillement à l'interface pion-diamant, comme précédemment, mais également à l'interface acier-DLC.

Le modèle du contact pion-disque est le même que celui utilisé pour le couple précédent, un revêtement DLC a simplement été ajouté au niveau du disque d'acier (figure 9).

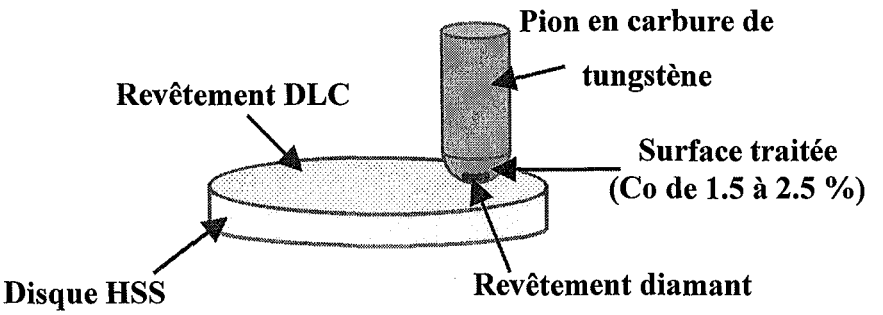


Figure 9 : Modèle du contact pion-disque

Le traitement des données se fait de façon analogue à celui qui a été appliqué précédemment.

1) Topographie des surfaces

Hormis celui du revêtement DLC (figure 10), les relevés topographiques utilisés pour le couple diamant/acier demeurent inchangés ; mis à part quelques aspérités, ce dépôt offre une surface relativement lisse.

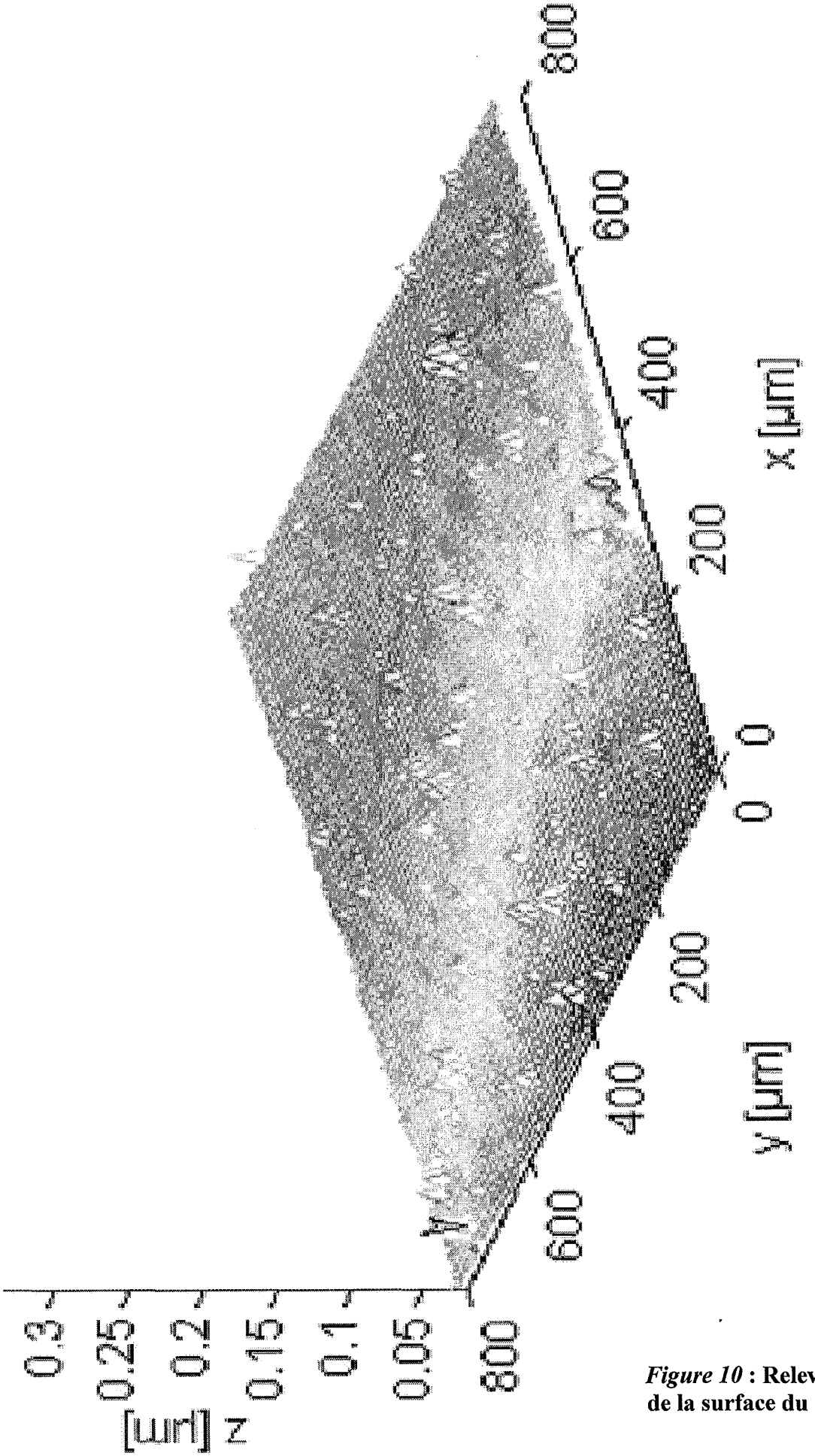


Figure 10 **: Relevé topographique de la surface du revêtement DLC**

2) Construction du modèle et maillage

Les surfaces « filtrées », toujours par approximation à l'aide de fonctions polynomiales, génèrent un modèle en cinq parties : le corps du pion, l'interface, le revêtement diamant et le disque HSS qui conservent les propriétés géométriques et mécaniques précédemment utilisées ; quant au dépôt DLC, construit sur une hauteur de 6 µm, il est caractérisé par un module d'Young de $3{,}24.10^4$ MPa et un coefficient de Poisson de 0.02 [195]. Aucune axi-symétrie ne peut bien sur être utilisée, les surfaces initiales n'en présentant aucune.

Le modèle obtenu de cette façon ainsi que les volumes maillés qui en découlent sont représentés figures 11 et 12.

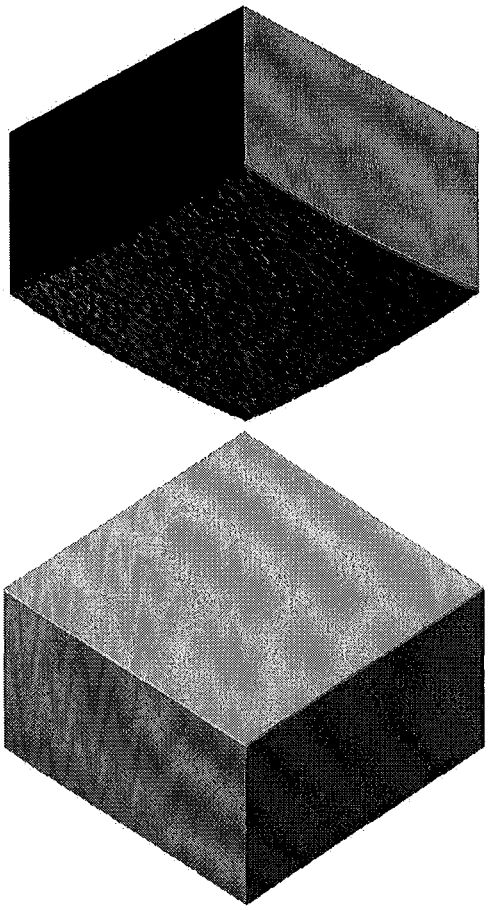


Figure 11 : Modèle géométrique

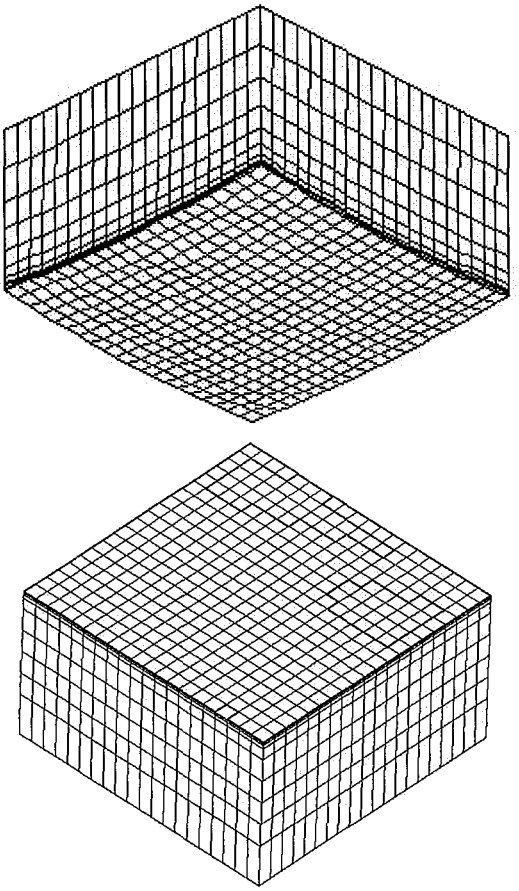


Figure 12 : Maillage par éléments finis

3) Résultats

Les calculs sont réalisés pour un coefficient de frottement moyen de 0.45, associé à des charges normales appliquées de 0.02, 0.04, 0.08, 0.24 ; le pas du déplacement selon l'axe des x est de 0.01 mm.

Les contraintes de cisaillement développées au niveau des interfaces pion-diamant et disque-DLC, en fonction de la charge normale (ou de la pression de Hertz correspondante) sont représentées sur les figures 13 et 14 :

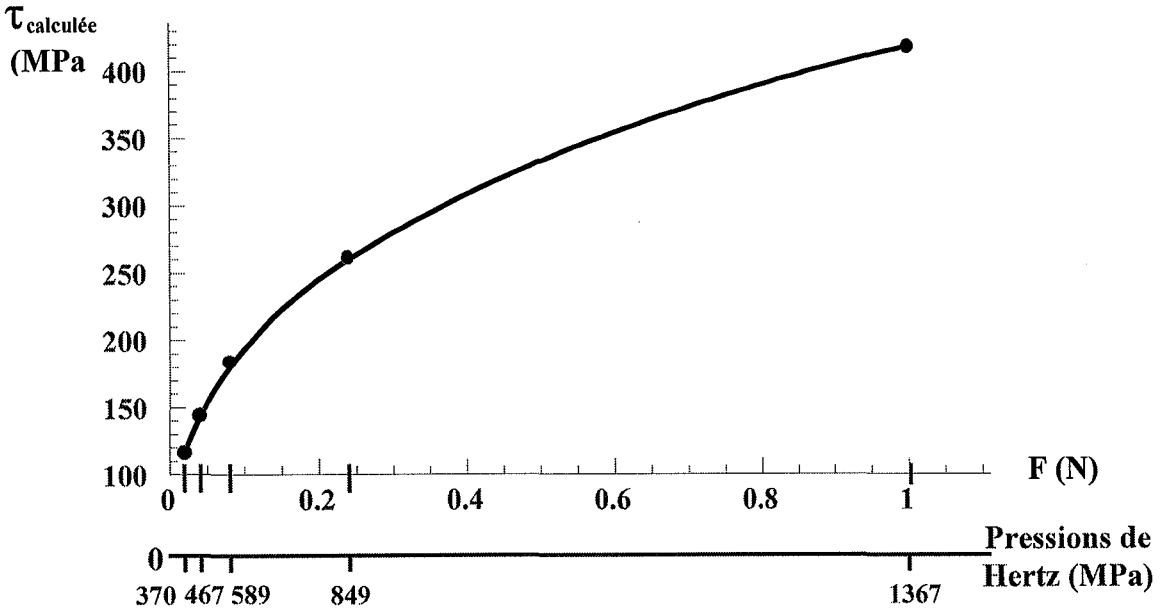


Figure 13 : Contrainte de cisaillement au niveau de l'interface diamant-carbure de tungstène

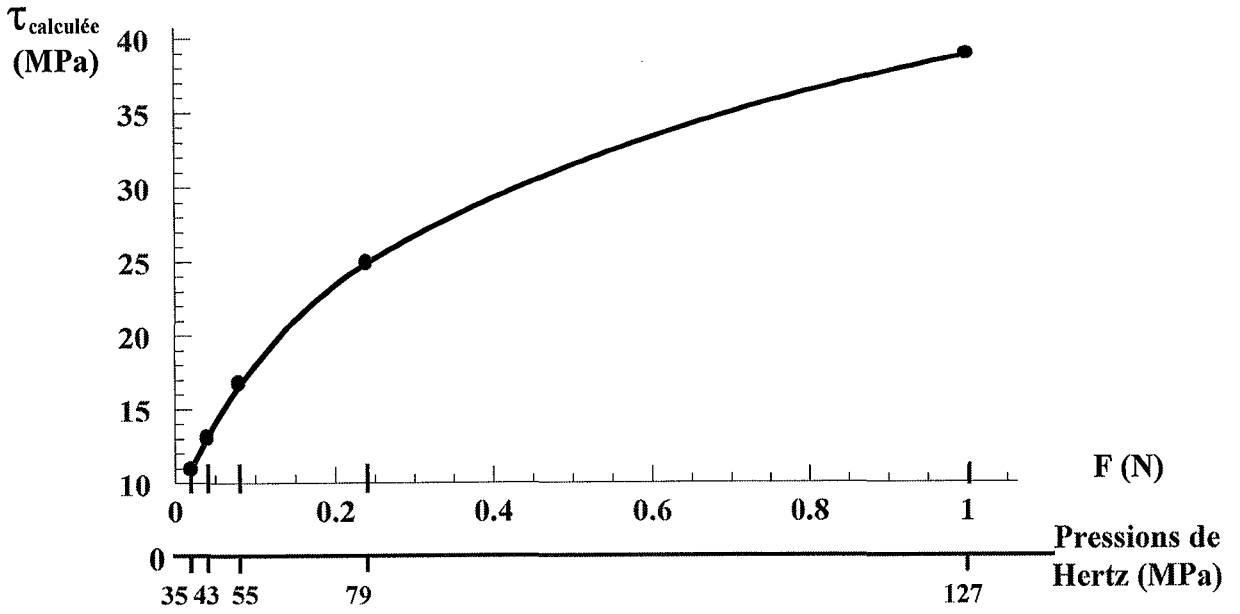


Figure 14 : Contrainte de cisaillement au niveau de l'interface DLC-HSS

4) Discussion

Il apparaît que le revêtement de diamant sur le pion peut supporter des charges importantes, supérieures à 1N, mais telles que la contrainte tangentielle correspondante n'excède pas 520 MPa.

Le disque revêtu de DLC présente un comportement très différent, essentiellement dû à la plus faible valeur du module d'Young ($3{,}24.10^4$ MPa pour le DLC au lieu de $1{,}143.10^6$ MPa pour le diamant).

A charge identique, par exemple 1 N, les contraintes tangentielles développées à l'interface revêtement DLC-substrat sont dix fois plus faibles que celles se produisant à l'interface diamant-carbure de tungstène. Il s'en déduit que la probabilité d'observer une décohésion entre le revêtement diamant et le carbure de tungstène est nettement plus grande que celle pouvant intervenir entre le DLC et l'acier HSS.

Par contre, les duretés relatives du diamant et du DLC laissent prévoir que le revêtement DLC déposé sur le disque peut être relativement facilement entaillé par les cristaux de diamant recouvrant le pion.

En appliquant ces résultats aux conditions réelles d'utilisation du couple pion revêtu diamant/ disque revêtu DLC, il sera possible de prévoir les délaminations possibles des deux dépôts de leurs substrats respectifs.

IV) Conclusion

Grâce à la complémentarité des équipes hongroise et française, la mise au point du modèle numérique, basé sur les résultats obtenus lors des essais tribologiques, a abouti à la simulation du contact dynamique entre un pion de carbure de tungstène revêtu de diamant et un disque d'acier rapide HSS ; les premiers résultats, prometteurs, ont déjà permis d'évaluer la contrainte limite supportée par l'interface diamants – substrat, critère déterminant pour la durée de vie d'un outil de coupe revêtu, car permettant d'éviter le décohésion entre le revêtement et le substrat.

Conclusions

Cette étude montre combien le comportement tribologique des revêtements diamant est complexe, principalement parce qu'il dépend d'un grand nombre de paramètres, aussi bien intrinsèques qu'expérimentaux. L'objectif visé à travers la caractérisation de leur évolution au cours du frottement est la création d'un modèle capable de rendre compte de l'ensemble des phénomènes pouvant se intervenir, connaissant les conditions de frottement. Il est évident que l'établissement d'un tel modèle nécessite un ensemble de données expérimentales aussi variées et précises que possible, permettant en particulier de faire ressortir les principaux facteurs influençant le frottement et l'usure des revêtements.

Les expériences réalisées durant cette étude s'inscrivent dans ce projet : les résultats obtenus à la suite de tests faisant varier divers paramètres, leurs analyses à l'aide de méthodes toujours plus performantes ainsi que les interprétations proposées représentent une partie relativement modeste dans la création de la banque de données indispensables à la mise au point du modèle.

Différents points ressortent de cette étude :

- la présence de transfert, de quelque sorte que ce soit, modifie radicalement la nature du contact ; les coefficients de frottement observés durant les essais caractérisent en réalité les couples (diamant + transfert) / (contreface + débris d'usure), et ne représentent donc pas le frottement propre du diamant,
- les transferts liés à l'oxydation des matériaux apparaissent dès le début du frottement,
- l'indentation de la contreface par les pointes des aspérités des diamants a lieu, même lorsque la charge normale appliquée est relativement faible,
- la présence de vapeur d'eau à faible charge a une influence spécifique sur le coefficient de frottement, induisant une augmentation "artificielle" de ce dernier en raison de la présence non négligeable des forces de tensions superficielles,
- la graphitisation, relative à la transformation $sp^3 \rightarrow sp^2$, entraîne une diminution de μ.

Il est également apparu que l'orientation cristalline de revêtements avait une influence marquée sur le processus de frottement ; ceci est particulièrement visible au niveau :

- des transferts préférentiels,

- ❖ de la nature des éléments transférés (aspect, quantité, composition), et par conséquent de leur rôle durant le frottement,
- ❖ de l'indentation des contrefaces,
- ❖ des mécanismes de frottement,
- ❖ de l'évolution des revêtements au cours du glissement (déterioration, transformation).

L'utilisation de contrefaces en alliages d'aluminium a montré l'importance de l'oxydation et du processus de décomposition/recombinaison des hydroxydes.

Le développement d'un programme de simulation du contact s'est effectué parallèlement à ces essais expérimentaux, aboutissant à la définition de champs de contraintes dans les deux contrefaces, ainsi que de la contrainte limite aboutissant à la délamination du revêtement de la surface du substrat.

Ces résultats constituent une première approche du comportement tribologique des revêtements diamant déposés par procédé flamme, un approfondissement est bien sur nécessaire, concernant non seulement la partie expérimentale du frottement et de l'usure, mais également, par exemple, les points suivants :

- ❖ la validation des résultats de la simulation numérique par des vérifications expérimentales : tester l'apparition de la délamination du film, et vérifier si ce phénomène est aléatoire, c'est à dire balayer une large gamme de valeurs de données introduites dans le modèle (grandeurs mécaniques, physiques et tribologiques) afin de savoir s'il existe des zones plus sensibles à la décohésion,
- ❖ la détermination du domaine de validité du procédé, à savoir quelles sont ses limites avant apparition d'une décohésion (dégradation due aux conditions de déposition elles-même, et non pas au frottement).

Références

Références

[1] D. Paulmier, T. Le Huu, H. Zaidi, Surface Science 377-379 (1997) 866

[2] T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier, Thin Solid Films 308-309 (1997) 147

[3] H. Zaidi, T. Le Huu, D. Paulmier, Diamond and Related Materials vol 3, n°4-6 (1994) 787-790

[4] D. Paulmier, H. Zaidi, T. Le Huu, A-M Durand, Diamond Films and Technology vol 4, n°3 (1994) 167-179

[5] T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier, Wear vol 181-183, n°2 (1995) 766-770

[6] H. Zaidi, T. Le Huu, R. Bedri, E.K. Kadiri, D. Paulmier, Surface and Coatings Technology vol 77, n°1-3 (1995) 564-571

[7] T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier, P. Voumard, Thin Solid Films 290-291 (1996) 126-130

[8] T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier, Wear 203-204 (1997) 442-446

[9] « Revêtements et films diamants : propriétés, mise en œuvre et applications industrielles », Tech Tendances, Février 1991

[10] K. Miyoshi, Diamond Films and Technology vol 8, n°3 (1998) 153-172

[11] J. Robertson, « Deposition mechanism of diamond Like Carbon », in « Amorphous carbon : State of art », ed. S.R. Silva, J. Robertson, W.I. Milne, G.A. Amaratunga, World Scientific Publishing, Singapore (1998) 32-45

[12] F.P. Bundy, « The T-P phase and reaction diagram for elemental carbon », Journal of Geophysics Research 85 (1980) 6930

[13] M. Michel, H. Gnagi, M. Muller, Journal of Microscopy 166 (1992) 43-56

[14] D. Tabor, « Adhesion and friction », Acadamic Press (1971) 325

[15] J.A. Mc Laughlin, B. Meenan, P. Maguire, N. Jamieson, Diamond and Related Materials 5 (1996) 486-491

[16] T. Le Huu, Thèse de Doctorat INPL de Nancy (1994)

[17] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, Journal of Crystal Growth 52 (1981) 219

[18] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, Journal of Materials Science 17 (1982) 3106

[19] B.V. Derjaguin, D.V. Fedoseev, « Growth of diamond from the gas phase », Nauka, Moscow (1977)

[20] N. Setaka, « Chemical Vapor Deposition », Proceedings of the 10th International Conference on CVD, edited by G.W. Cullen and J. Blocher, The Electrochemical Society, Pennington, N.J. (1987)

[21] P.K. Bachmann, « Surface modification Technologies III » edited by T.S. Sudarsham and D.G. Bhat, TMS, Warrendale, Pa. (1990) 229-248

[22] P.K. Bachmann, « Second International Conference on New Diamond Science and Technology » MRS proceedings, edited by R. Messier and R. Roy, Pa. (1990)

[23] C. Jany, A. Tardieu, A. Gicquel, P. Bergonzo, F. Foulon, Diamond and Related Materials vol 9, n°3-6 (2000] 1086-1090

[24] A.P. Malche, S.M. Chaudari, S.M. Kanetkar, S.B. Ogale, S. Rajarshi, S.T. Kshirsayar, Journal of Materials Research vol 4, n°5 (1989) 1238-1241

[25] C.B. Collins, F. Davanloo, E.M. Juegerman, W.R. Osborn, D.R. Jander, Applied Physics Letters 54 (1989) 216

[26] M. Kawarada, K. Kurihara, K. Sasaki, Journal of Applied Physics 71 (3) (1992) 1442-1445

[27] Y. Hirose, N. Kondoh, Extended Abstract of 35th Spring Meeting of the Japanese Society of Applied Physics, Tokyo (1988) 343

[28] Y. Hirose, « Science and Technology of New Diamond » edited by S. Saito, O. Fukumaga and M. Yoshikawa (1990) 51-54

[29] A.G. Gaydon, H.G. Wolfhard, « Flames : their structure, radiation and temperature », 4th edn, Chapman and Hall, London (1979)

[30] D.E. Rosner, J.P. Strakey, Journal of Physical Chemistry 77 (1973) 690

[31] W. Zhu, B.H. Tan, J. Ahn, H.S. Tan, Journal of Materials Science 30 (1995) 2130-2138

[32] K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, Y. Moriyoshi, Journal of Crystal Growth 108 (1991) 416-420

[33] M. Murakawa, Materials Science Forum 246 (1997) 1-28

[34] M. Murakawa, M. Suzuki, S. Takeuchi, Thin Solid Films 308-309 (1997) 245-248

[35] K.A. Snail, C.J. Craigie, Applied Physics Letters 58 (1991) 1875

[36] J.A. Freitas, U. Strom, K. Doverspike, C.M. Marks, K.A. Snail, Materials Research Society Symposium Proceedings 242 (1992) 139

[37] D. Paulmier, T. Le Huu, H. Zaidi, Surface Science 377-379 (1997) 866-870

[38] W. Zhu, B.H. Tan, H.S. Tan, Thin Solid Films 236 (1993) 106-110

[39] P. Hollman, A. Alahelisten, M. Olsson, S. Hogmark, Thin Solid Films 270 (1995) 137-142

[40] R.T. Rozbicki, V.K. Sarin, Thin Solid Films 332 (1998) 87-92

[41] J.J. Schermer, J.E. Hogenkamp, G.C. Otter, G. Janssen, W.J. Van Enckevort, L.J. Giling, Diamond and Related Materials 2 (1993) 1149-1155

[42] R. Haubner, S. Kubelka, B. Lux, M. Griesser, M. Grasserbauer, Journal of Physics IV suppl. Journal of Physics II 5 (1995) C5/753

[43] P. Ascarelli, S. Fontana, Applied Surface Science 64 (1993) 307

[44] S. Marinkovic, S. Stankovic, N. Grahovac, Proceedings of the 5th International Symposium on Diamond Materials, Paris, France, American Electrochemical Society (1997) 666

[45] S. Marinkovic, S. Stankovic, Z. Rakocevic, Thin Solid Films 354 (1999) 118-128

[46] J.A. Von Windheim, J.T. Glass, Journal of Materials Research vol 7, n°8 (1992) 2144-2150

[47] C.A. Wolden, S.K. Han, M.T. McClure, Z. Sitar, J.T. Prater, Materials Letters 32 (1997) 9-12

[48] T. Le Huu, M. Schmitt, D. Paulmier, Thin Solid Films 355-356 (1999) 122-126

[49] S. Hogmark, P. Hollman, A. Alahelisten, P. Hedenqvist, Wear 2000 (1996) 225-232

[50] I. Glassman, « Combustion », Academic Press, Orlando, FL, 2nd edn (1987)

[51] J.S. Kim, M.A. Cappelli, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 791-796

[52] S.J. Harris, H.S. Shin, D.G. Goodwin, Applied Physics Letters 66 (1995) 891

[53] H.S. Shin, D.G. Goodwin, Applied Physics Letters 66 (1995) 2909

[54] M.A. Golozar, I.R. McColl, D.M. Grant, J.V. Wood, Diamond and Related Materials 1 (1992) 262-266

[55] C.M. Marks, H.R. Burris, J. Grun, K.A. Snail, Journal of Applied Physics 73 (2) (1993) 755-759

[56] W. Zhu, B.H. Tan, J. Ahn, H.S. Tan, Diamond and Related Materials 2 (1993) 491

[57] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, Physical Review B 38 (1988) 4067

[58] K.A. Snail, R.G. Vardiman, J.P Estrera, J.W. Glesener, C. Merzbacher, C.J. Craigie, C.M. Marks, R. Glosser, J.A. Freitas, Journal of Applied Physics 74 (1993) 7561-7571

[59] Y. Hirose, S. Amanuma, K. Komaki, Journal of Applied Physics 68 (1990) 6401

[60] J. Garcia, A.J. Vasquez, Thin Solid Films 333 (1998) 65-70

[61] K. V. Ravi, C.H. Koch, Applied Physics Letters 57 (4) (1990) 348

[62] K.V. Ravi, C.H. Koch, H.S. Hu, A. Joshi, Journal of Materials Research 5 (11) (1990) 2356

[63] S. Marinkovic, S. Zec, Journal of Materials Science 31 (1996) 5999-6003

[64] T. Abe, M. Suemitsu, N. Miyamoto, Journal of Applied Physics 73 (1993) 971

[65] M. Murakawa, S. Takeuchi, Y. Hirose, Surface and Coatings Technology 39/40 (1989) 235-240

[66] M. Murakawa, S. Takeuchi, Y. Hirose, Surface and Coatings Technology 43/44 (1990) 22-29

[67] K. Miyoshi, Journal of Tribolgy 120 (April 1998) 379-384

[68] F.P. Bowden, J.E. Young, « Friction of diamond, graphite and carbon, and the influence of surface films », Proceedings of the Royal Society, London, A 208 (1951) 444-455

[69] F.P. Bowden, A.E. Hanwell, « The friction of clean crystal surfaces », Proceedings of the Royal Society, London, A 295 (1966) 233-243

[70] D. Tabor in J.E. Field (ed.) « The properties of diamond », Academic Press, London (1979) 325-350

[71] M. Seal, Philosophical Magazine A43 (1981) 358

[72] Y. Enomoto, D. Tabor, Proceedings of the Royal Society A 373 (1981) 405-417

[73] M. Kohzaki, S. Noda, Diamond Films and Technology vol 3, n° 3 (1994) 135-148

[74] M. Casey, J. Wilks, Journal of Physics D6 (1973) 1772-1781

[75] A.K. Gangopadhyay, M.A. Tamor, Wear 169 (1993) 221-229

[76] E. Liu, B. Blanpain, J-P Celis, J.R. Roos, G. Alvarez-Verven, T. Priem, Surface and Coatings Technology 80 (1996) 264-270

[77] I.P. Hayward, Surface and Coatings Technology 49 (1991) 554-559

[78] P.J. Blau, C.S. Yust, R.E. Clausing « Morphological aspects of the friction of hot-filament grown diamond thin films », Proceedings of the 16th Leeds-Lyon Symposium On Tribology, Elsevier Science Publication, Amsterdam (1990) 399-407

[79] A.L. Yee, H.C. Ong, L.M. Stewart, R.P. Chang, Journal of Materials Research 12 (1997) 1796-1805

[80] B. Samuels, J. Wilks, Journal of Materials Science 20 (1988) 213-217

[81] B. Samuels, J. Wilks, Journal of Materials Science 23 (1988) 2846-2864

[82] K. Miyoshi, R.L. Wu, A. Garscadden, P.N. Barnes, H.E. Jackson, Journal of Applied Physics 74 (1993) 4446-4450

[83] I.P. Hayward, I.L. Singer, L.E. Seitzman, Wear 157 (1992) 215-227

[84] D. Rats, L. Vandenbulcke, C. Boher, G. Farges, Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 555-560

[85] E. Liu, B. Blanpain, J-P Celis, Diamond and Related Materials 5 (1996) 649-653

[86] P. Hollman, A. Alahelisten, T. Björk, S. Hogmark, Wear 179 (1994) 11-16

[87] J. Goddard, H. Wilman, Wear 5 (1962) 114-135

[88] C.A. Brookes in J.E. Field (ed.) « Properties of diamond », Academic Press, Oxford (1979) Chapter 12

[89] E. Zeiler, D. Klaffke, K. Hiltner, T. Grögler, S.M. Rosiwal, R.F. Singer, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 599-608

[90] A. Blatter, U. Bögli, L.L. Bouilov, N.I. Chapliev, V.I. Konov, S.M. Pimenov, A.A. Smolin, B.V. Spitsyn, Proceedings of the 2nd International Symposium On Diamond Materials, Washington DC, vol 91-8 (1991) 357

[91] S.M. Pimenov, A.A. Smolin, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, Diamond Films and Technology 2 (1993) 201

[92] P. Tosin, A. Blatter, W. Lüthy, Journal of Applied Physics 78 (1995) 3797

[93] V.N. Tokarev, J.I. Wilson, M.G. Jubber, P. John, D.K. Milne, Diamond and Related Materials 4 (1995) 201

[94] S.M. Pimenov, V.I. Konov, E.D. Obraztsova, U. Böglie, P. Tosin, E.N. Loubnin, Diamond Films and Technology vol 7, n°1 (1997) 61-78

[95] B. Bhushan, V.V. Subramaniam, B.H. Gupta, Diamond Films and Technology 4 (1994) 71

[96] S.M. Pimenov, A.A. Smolin, E.D. Obraztsova, V.I. Konov, U. Bögli, A. Blatter, E.N. Loubnin, M. Maillat, A. Leijala, J. Burger, Applied Surface Science 92 (1996) 106-114

[97] U. Bögli, A. Blatter, S.M. Pimenov, E.D. Obraztsova, A.A. Smolin, M. Maillat, A. Leijala, J. Burger, H.E. Hintermann, E.N. Loubnin, Diamond and Related Materials 4 (1995) 1009-1019

[98] S.M. Pimenov, A.A. Smolin, E.D. Obraztsova, V.I. Konov, U. Bögli, A. Blatter, M. Maillet, A. Leijala, J. Burger, H.E. Hintermann, E.N. Loubnin, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 572-578

[99] S.K. Choi, D.Y. Jung, S.Y. Kweon, S.K. Jung, Thin Solid Films 279 (1996) 110-114

[100] B. Bhushan, V.V. Subramaniam, A. Malshe, B.K. Gupta, J. Ruan, Journal of Applied Physics 74 (6) (September, 15th 1993) 4174-4180

[101] B.K. Gupta, A. Malshe, B. Bhushan, V.V. Subramaniam, Journal of Tribology 116 (1994) 445-453

[102] J. Wilks, E.M. Wilks in J.E. Field (ed.) « The properties of diamond » (1979) 351-382

[103] J-B Donnet, E. Fousson, M. Samirant, T.K. Wang, M. Pontier-Johnson, A. Eckhardt, Comptes-rendus de l'académie des sciences, série II, fascicule C, chimie vol 3, n°5 (2000) 359-364

[104] J-B Donnet, E. Fousson, T.K. Wang, M. Samirant, C. Baras, M.P. Johnson, Diamond and Related Materials vol 9, n°3-6 (2000) 887-892

[105] C. Zuiker, A.R. Krauss, D.M. Gruen, X. Pan, J.C. Li, R. Csencsits, A. Erdemir, C. Bindal, G.R. Fenske, Thin Solid Films 270 (1995) 154-159

[106] A. Erdemir, C. Bindale, G.R. Fenske, C. Zuiker, A.R. Krauss, D.M. Gruen, Diamond and Related Materials 5 (1996) 923-931

[107] A. Erdemir, G.R Fenske, A.R. Krauss, D.M. Gruen, T. McCauley, R.T. Csencsits, Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 565-572

[108] M. N. Gardos, B.L. Soriano, Journal of Materials Research 5 (1990) 2599

[109] M.N. Gardos, K.V. Ravi, Diamond Films and Technology 4 (1994) 139

[110] A. Erdemir, M. Halter, G.R. Fenske, A.R. Krauss, D.M. Gruen, S.M. Pimenov, V.I. Konov, Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 537-542

[111] R.L. Wu, K. Miyoshi, S. Miyake, H.E. Jackson, A.G. Choo, A.L. Korenyi-Both, A. Garscadden, P.N. Barnes, Diamond Films and Technology vol 3, n°1 (1993) 17-29

[112] K. Miyoshi, Materials Science and Engineering A 209 (1996) 38-53

[113] Z. Feng, Y. Tzeng, J.E. Field, Journal of Physics D : Applied Physics 25 (1992) 1418-1424

[114] Y. Iwasa, A.F. Ashaboglu, E.R. Rabinowicz, T. Tachibana, K. Kobashi, Cryogenics 37 (1997) 801-805

[115] Z. Feng, J.E. Field, Surface and Coatings Technology 47 (1991) 631-645

[116] M. Seal, « The friction of diamond », Philosophical Magazine A 43 (1981) 587

[117] B. Samuels, J. Wilks, « The friction of diamond sliding on diamond », Journal of Materials Science 23 (1988) 2846-2864

[118] K.H. Habig, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 540-547

[119] F.P. Bowden, J.E. Young, Proceedings of the Royal Society, London, Series A 208 (1951) 311

[120] J.E. Field in G. Davies (ed.) « Properties and growth of diamond », London (1994) 70

[121] D. Tabor, J.E. Field in J.E. Field (ed.) « The properties of natural and synthetic diamond », Academic Press, London (1992) 547

[122] K. Miyoshi, R.L. Wu, A. Garscadden, Surface and Coatings Technology 54-55 (1992) 428-434

[123] M. Seal in J. Burls (ed.) « The science and technology of industrial diamonds », vol 1, Industrial diamond information bureau, London (1966) 145

[124] S. Chandrasekar, B. Bhushan, Wear 153 (1992) 78-89

[125] S. Pepper, Journal of Vacuum Science and Technology 20 (1982) 213-217

[126] S. Pepper, Journal of Vacuum Science and Technology 20 (1982) 643-646

[127] B.B. Pate, Surface Science 165 (1986) 83-142

[128] I.P. Hayward, I.L. Singer, « Friction and wear behaviour of diamond coatings on silicon » SDIO/IST-ONR Diamond Technology Initiative Symposium, Crystal City, VA, 11-13 July 1985

[129] M.N. Gardos, K.V. Ravi, Electrochemichal Society Proceedings 89 (1989) 475-493

[130] M.N. Gardos, B.L. Soriano, Journal of Materials Research vol 5, n°11 (1990) 2599-2609

[131] P.J. Blau, C.S. Yust, L.J. Heatherly, R.E. Clausing, in « Mechanics of Coatings », edited by D. Dowson, C.M. Taylor, M. Godet, Leeds-Lyon Tribology Series 17, Elsevier Science, Amsterdam (1990) 399-407

[132] S. Kahanmir, D.E. Deckman, L.K. Ives, A. Feldman, E. Farabough, Wear 133 (1989) 73

[133] M.N. Gardos, K.V. Ravi « Tribological behaviour of CVD diamond films » First International Symposium On Diamond and Diamondlike films, Los Angeles, CA, 1989

[134] J.E. Field, C.S. Pickles, Diamond and Related Materials 5 (1996) 625-634

[135] P.J. Blau, C.E. Haberlin, Thin Solid Films 219 (1992) 129

[136] R.S. Bhattacharya, A.K. Rai, T.S. Zabinski, N.T. McDevitt, Journal of Materials Research 9 (1994) 1615

[137] S.J. Bull, Diamond and Related Materials 4 (1995) 827-836

[138] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, Progress in Crystal Growth and Characterisation 17 (1988) 79

[139] A. Matthews, S.S. Eskildsen, « Diamond Film Conference » (September 1993) Albufeira

[140] E. Liu, B. Blanpain, X. Shi, J-P Celis, H.S. Tan, B.K. Tay, L.K. Cheah, J.R. Roos, Surface and Coatings Technology 106 (1998) 72-80

[141] X. Yun, D.B. Bogy, C.S. Bhatia, ASME/STLE Joint Tribology Conference, San Fransisco, CA (October, 13-17 1996)

[142] R.H. Wang, S.W. Meeks, R.L. White, W.E. Weresin, D. Yoon, IEEE Transactions on Magnetics 31 (1995) 2919

[143] S. Miyake, S. Takahashi, I. Watanabe, H. Yoshihara, ASME Transaction vol 30, n°1 (1987) 121

[144] K. Holmberg, J. Koskinen, H. Ronkainen, J. Vihersale, J-P Hirvonen, J. Likonen, Diamond Films and Technology vol 4, n°2 (1994) 113-129

[145] S. Miyake, R. Kancho, Y. Kikuya, I. Sugimoto, Tribology Transaction ASME 113 (1991) 384

[146] A. Grill, V. Patel, Diamond Films and Technology 6 (1996) 13

[147] A. Gangopadhyay, P. Willermet, M. Tamor, W. Vassell, Tribology International 80 (1997) 9

[148] M. Grischke, K. Bewilogua, K. Trojan, H. Dimigen, Surface and Coatings Technology 74-75 (1998) 739

[149] H. Dimigen, H. Hubsch, R. Memming, Applied Physics Letters 50 (1987) 1056

[150] H. Ronkainen, J. Likonen, J. Koskinen, Surface and Coatings Technology 54-55 (1992) 570-575

[151] K. Jia, Y.Q. Li, T.E. Fischer, B. Gallois, Journal of Materials Research 10 (1995) 1403

[152] A. Erdemir, G.R. Fenske, Tribology Transaction vol 39, n°4 (1996) 787-794

[153] Y. Liu, A. Erdemir, E.I. Meletis, Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 463-468

[154] Y. Liu, A. Erdemir, E.I. Meletis, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 564-568

[155] A. Grill, Wear 168 (1993) 143

[156] M.N. Gardos, in K.E. Spear and J.P. Dismuke (ed.) « Synthetic Diamond ; Emerging CVD science and technology », John Wiley and Sons, New York (1994) 419

[157] D.S. Kim, T.E. Fischer, B. Gallois, Surface and Coatings Technology 49 (1991) 537-542

[158] G. Scott, Polym. Eng. Sci. Vol 24, n°13 (1984) 1007

[159] D.H. Buckley « Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication », Elsevier, New York (1981) 574

[160] Y. Liu, A. Erdemir, E.I. Meletis, Surface and Coatings Technology 82 (1996) 48-56

[161] A. Erdemir, C. Bindal, G.R. Fenske, C. Zuiker, P. Willermet, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 692-697

[162] A. Lindbauer, R. Habner, B. Lux, Wear 159 (1992) 67

[163] D. David, R. Caplain, « Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces », Eyrolles (1988)

[164] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Shroder, Journal of Vacuum Science and Technoloy A 6 (3) (1988) 1783-1787

[165] R. Vidano, D.B. Fisschback, Journal of American Ceramic Society 61 (1978) 13

[166] F. Tuinstra, J.L. Koening, Journal of Chemical Physics 53 (1970) 1126-1130

[167] J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild, P. Koidl, Physical Review B 40 (1989) 1817

[168] H. Windischmann, Diamond and Related Materials 4 (1995) 837

[169] D.S. Knight, W.B. White, Journal of Materials Research vol 4, n°2 (1989) 385

[170] Y. Nambada, E. Heidarpour, M. Nakayama, Journal of Applied Physics 72 (5) (1992) 1748

[171] Y. Sato, C. Hata, T. Ando, M. Kamo, « New Diamond Science and Technology » edited by R. Messier, J.T. Glass, J.E. Butler, R. Roy (Materials Research Society, Pittsburgh, PA) (1991) 537-548

[172] A.R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, K.E. Spear, Materials Research Bulletin 23 (1988) 531

[173] Y.F. Liew, J.L. Lauer, F.E. Talke, K. Connell, Tribology Transaction 38 (1995) 728-732

[174] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, I. Shitani, Applied Physics Letters 55 (1989) 2608

[175] J.W. Ager III, M.D. Drory, Physical Review B 48 (1993) 2601

[176] K. Van Acker, H. Morhbacher, B. Blanpain, P. Van Houtte, J.P. Celis, Materials Research Society Symposium Proceedings vol 308, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1993) 677

[177] I.L. Singer, S.D. Dvorak, K.J. Wahl, « Investigations of third body processes by in vivo Raman tribometry », Proceedings of the 9th Nordic Symposium on Tribology, NORDTRIB'2000, vol 1 (2000) 31-41

[178] K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, Y. Moriyoshi, Applied Physics Letters 60 (8) (1992) 959-961

[179] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, Materials Science Forum 287-288 (1998) 377-380

[180] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, M. El Mansori, A. Grrabchenko, A.G. Mamalis Thin Solid Film 332 (1998) 124-129

[181] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, M. El Mansori, M. Horvath, I. Meszaros, NORDTRIB'98, Ebeltoft, Denmark (June 7-10, 1998),Proceedings of the 8th International Conference on Tribology pp. 845-852

[182] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, 14ème Congrès Français de Mécanique, Toulouse, France (30 août - 3 septembre 1999), CD-Proceedings, Référence n° 681

[183] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, Thin Solid Film 343-344 (1999) 226-229

[184] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 585-588

[185] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, BALKANTRIB'99 and ROTRIB'99, Sinaia, Romania (June 2-4), Proceedings of The 3rd International Conference of Tribology Balkantrib'99 and The 8th Romanian Conference of Tribology Rotrib'99, Vol. 3, pp. 199-206

[186] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, Le Vide, Science Technique et Applications 295, 1-4 (2000) 205-207

[187] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, NORDTRIB'2000, Espoo, Finland (June 11-17, 2000), Proceedings of the 9th Nordic Symposium on Tribology, NORDTRIB'2000, vol 1, p 45

[188] A. Grill, Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 507-513

[189] D. Crompton, W. Hirst, M.G.W. Howse, The wear of diamond, Proc. R. Soc. London, Ser A, 333 (1973) 435

[190] M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu, M. El Mansori, A. Grabchenko, A.G. Mamalis, Thin Solid Films 332 (1998) 124-129

[191] M. Murakawa, N. Koga, T. Kumagai, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 553-558

[192] H. Pölzl, F. Zinka, D. Gleispach, A. Winkler, Surface Science 440 (1999) 196-212

[193] D.D. Wagmann, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall, Journal of Physics and Chemistry Ref Data 11 (Suppl 2) (1982)

[194] S. Wehner, J. Küppers, Journal of Chemistry and Physics 108 (1998) 3353

[195] A. Eleod, J. Devecz, T. Balogh, M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu,Proceedings de 7th International Conference on Tribology, Budapest, Hungary (September, 4-5th 2000); p. 322-326

[196] D. Paulmier and all, Surface and Coatings Technology 62 (1993) 570-576

[197] D. Paulmier and all, Diamond Films and Technology vol 4, n°3 (1994) 167-179

[198] A. Eleöd, ASME Transactions « Numerical modelling of the mechanical process of particle detachment by finite element method », ASME Paper ref 931(1998)C/JW

[199] K. Váradi, Z. Néder, K. Friedrich, Wear 200 (1996) 55-62

[200] A. Eleöd, F. Oucherif, J. Devecz, Y. Berthier, Conception of numerical and experimental tools for study the Tribological Transformation of Surface (TTS), « Lubrication at the frontier : the role of the interface and surface layers in the film and boundary regime », 25th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, Lyon (September, 8-11th 1998)

[201] K. Somfai, J. Márkus, M. Somogyi, Nagy élettartamú hidegalkitó szerszámok gyártási technológiája. Kézirat, BME Mérnöki Továbbképzö Intézete, Budapest (1981)

[202] C.A. Klein, G.F. Cardinal, Diamond and Related Materials 2 (1993) 918

[203] A. Eleöd, J. Devecz, M. Schmitt, D. Paulmier, T. Le Huu « Numerical and experimental investigations of tribological behaviour of diamond coated WC surfaces », 12th International Colloquium Tribology 2000-Plus, Stuttgart/Ostfildern, Germany (January 11-13, 2000) Poceedings vol III, pp 1881-1886

Publications & communications

PUBLICATIONS DANS DES REVUES AVEC COMITÉ DE LECTURE

1998

1) Tribological behaviour of diamond obtained by combustion flame method
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
Materials Science Forum Vol. 287-288 (1998) 377-380

2) Influence of water vapour and oxygen on the tribological behaviour of diamond coatings / steel couple
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU, M. EL MANSORI, A. GRABCHENKO, A.G. MAMALIS
Thin Solid Film 332 (1998) 124-129

1999

3) Influence of diamond crystals orientation on their tribological behaviour under various environments
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
Thin Solid Film 343-344 (1999) 226-229

4) Tribological behaviour of oriented diamond coating/steel couple under various environments
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 585-588

2000

5) Influence of crystals orientation on the diamond coatings tribological behaviour under oxygen and water vapour
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
Le Vide, Science Technique et Applications 295, 1-4 (2000) 205-207

COMMUNICATIONS DANS DES MANIFESTATIONS ET CONGRÈS SCIENTIFIQUES

1998

1) Tribological behaviour of diamond coatings obtained by combustion flame method
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
Trends and new applications of thin films
Regensburg, Germany (March 1998)
Poceedings pp. 377-380 (voir aussi publication n° 1)

2) Influence of water vapour and oxygen on the tribological behaviour of diamond coatings / steel couple
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU, M. EL MANSORI, A. GRABCHENKO, A.G. MAMALIS
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films
San Diego, USA (April 27 - May 1, 1998)
Proceedings p. 124-129 (voir aussi publication n° 2)

3) Diamond coated pin / steel disc couple under water vapour and oxygen environment
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU, M. EL MANSORI, M. HORVATH, I. MESZAROS
NORDTRIB'98
Ebeltoft, Denmark (June 7-10, 1998)
Proceedings of the 8th International Conference on Tribology pp. 845-852

4) Influence of diamond crystals orientation on their tribological behaviour under various environments
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
14th International Vacuum Conference (IVC 14)
Birmingham, United Kingdom (August 31 - September 4, 1998)
Abstract p. 379 (voir aussi publication n° 3)

1999

5) Tribological behaviour of oriented diamond coating / steel couple under various environments
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films
San Diego, USA (April 12-15, 1999)
Abstract p. 35 (voir aussi publication n° 4)

6) Influence of the crystals orientation on the diamonds tribological behaviour
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU, B. BARAKE, I. MESZAROS
WOM 12th International Conference on Wear Of Materials
Atlanta Georgia, USA (April 25-29, 1999)

7) Influence of {111} and {100} diamond crystals orientation on the friction coefficient
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
BALKANTRIB'99 and ***ROTRIB'99***
Sinaia, Romania (June 2-4)
Proceedings of The 3rd International Conference of Tribology Balkantrib'99 and The 8th Romanian Conference of Tribology Rotrib'99, Vol. 3, pp. 199-206

8) Etude du comportement tribologique des diamants obtenus par méthode flamme
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
14ème Congrès Français de Mécanique
Toulouse, France (30 août - 3 septembre 1999)
CD-Proceedings, Référence n° 681

2000

9) Numerical and experimental investigations of tribological behaviour of diamond coated WC surfaces
A. ELEOD, J. DEVECZ, **M. SCHMITT**, D. PAULMIER, T. LE HUU
12th International Colloquium Tribology
Stuttgart/Ostfildern, Germany (January 11-13, 2000)

10) Influence of crystals orientation on the diamond coatings tribological behaviour under oxygen and water vapour
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
Trends and new applications of thin films
Nancy, France (March 2000)
Poceedings pp 205-207 (voir aussi publication n° 5)

11) Tribological behaviour of diamond coatings sliding against Al or Al alloys
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films
San Diego, USA (April 10-14, 2000) ; Abstract p. 101

12) Comparative study of the tribological behaviour of diamond coatings obtained by combustion flame process and other usual methods
D. PAULMIER, **M. SCHMITT**, T. LE HUU
Invited Conference, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films
San Diego, USA (April 10-14, 2000) ; Abstract p. 101

13) Tribological behaviour of diamond coating/steel couple : influence of the crystals orientation
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
NORDTRIB'2000
Espoo, Finland (June 11-17, 2000)
Proceedings of the 9th Nordic Symposium on Tribology, NORDTRIB'2000, vol 1, p 45

14) Diamond coating/steel couple : influence of the crystals orientation on its tribological behaviour
M. SCHMITT, D. PAULMIER, T. LE HUU
Gordon Research Conference-Tribology
Holderness, New Hampshire, USA (July, 2-7th 2000)

15) Tribology of diamond coatings
D. PAULMIER, **M. SCHMITT**, T. LE HUU
Conférence plénière à ***7th International Conference on Tribology***
Budapest, Hungary (September, 4-5th 2000); p. 55

16) Numerical and experimental investigations of diamond/DLC submitted to atomic hydrogen
A. ELEOD, J. DEVECZ, T. BALOGH, **M. SCHMITT**, D. PAULMIER, T. LE HUU
7th International Conference on Tribology
Budapest, Hungary (September, 4-5th 2000); p. 322-326

Annexes

Contraintes équivalentes et de cisaillement d'un couple pion-disque de géométrie idéale dont les surfaces sont obtenues par usinage

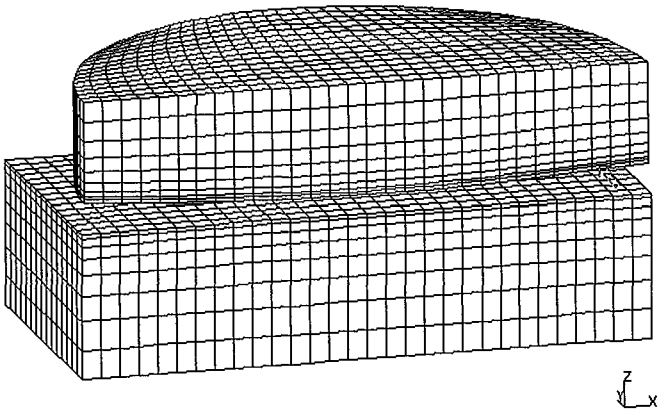
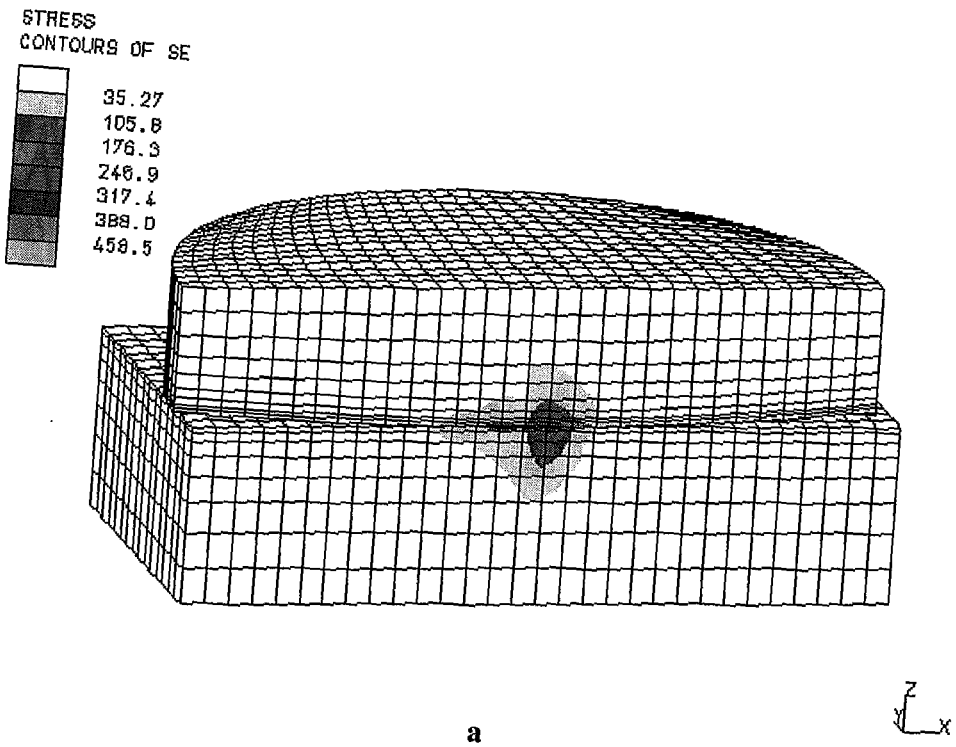
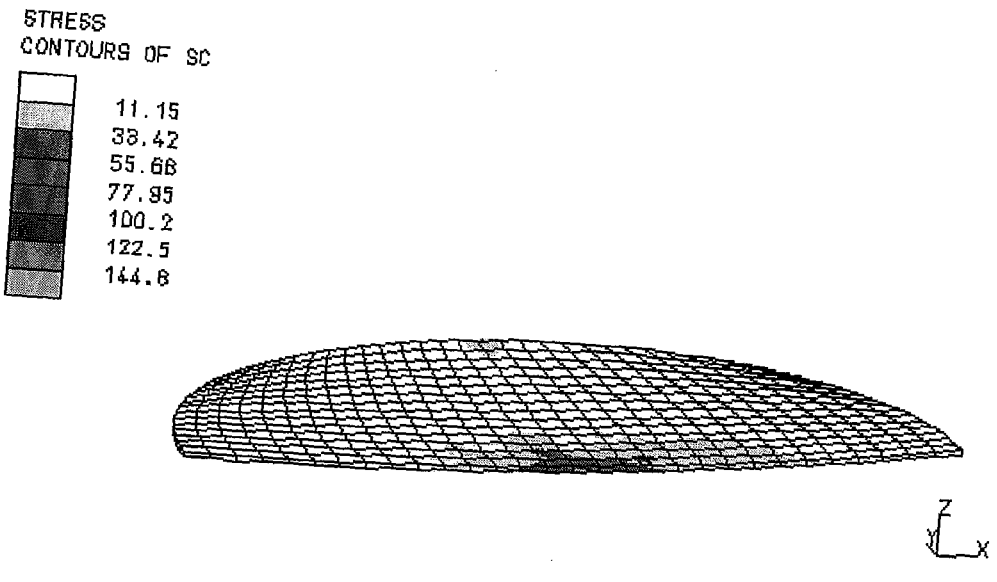


Figure a : Exemple de modélisation du contact pion-disque :
Pion de carbure de tungstène revêtu de diamant, disque en acier HSS
$\mu = 0.15$, pression de Hertz = 0.7 MPa

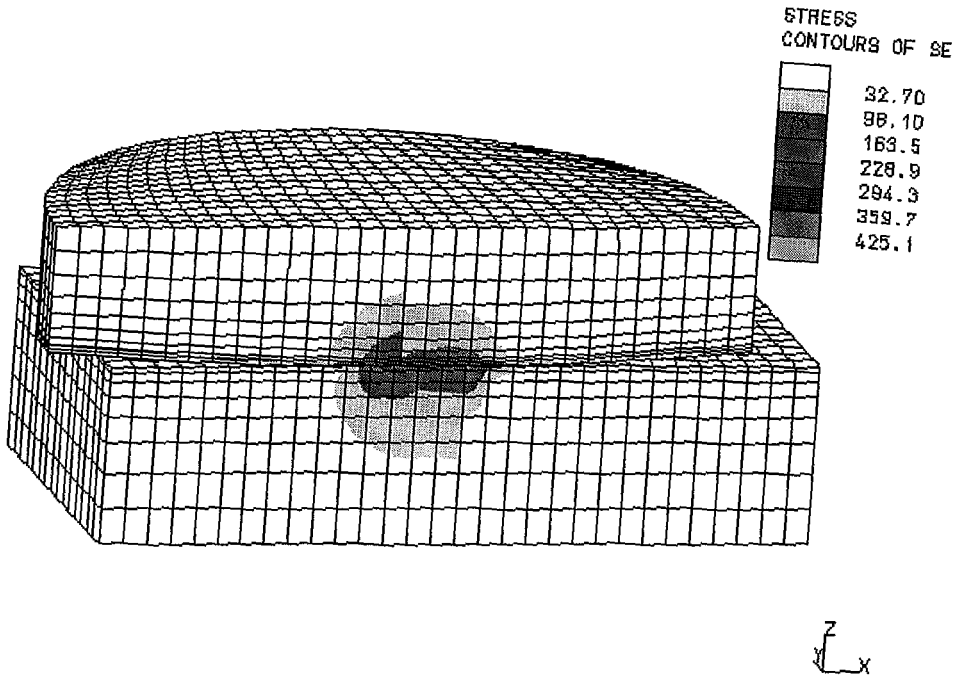


a

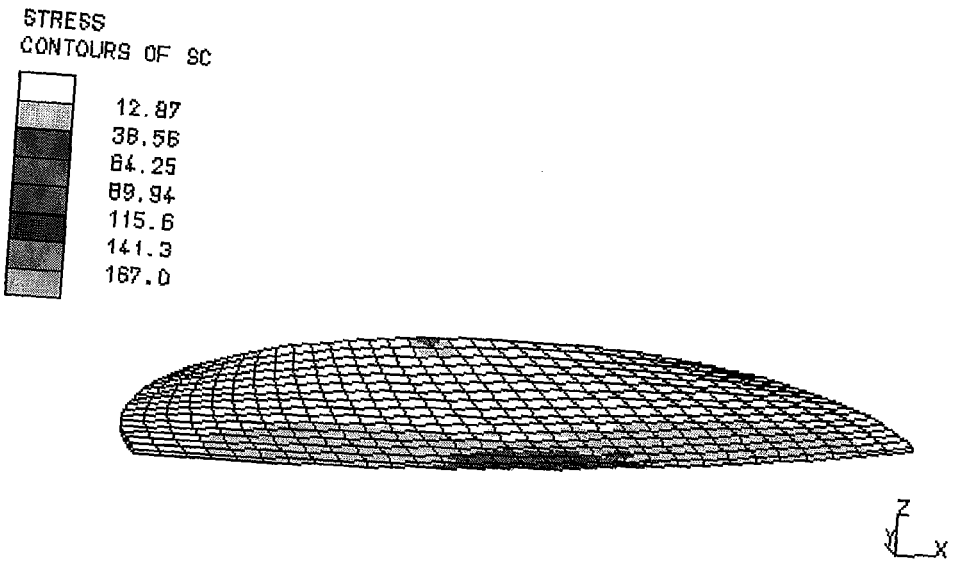


b

Figure b : Distributions des contraintes (a) normales, (b) de cisaillement après un déplacement d'un pas (10 µm)

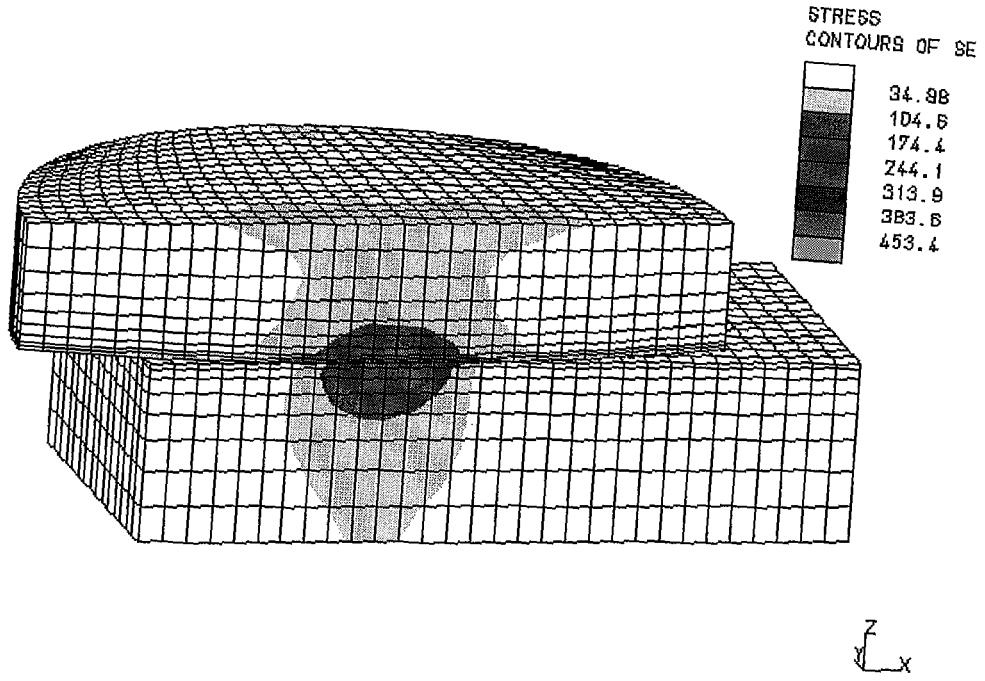


a

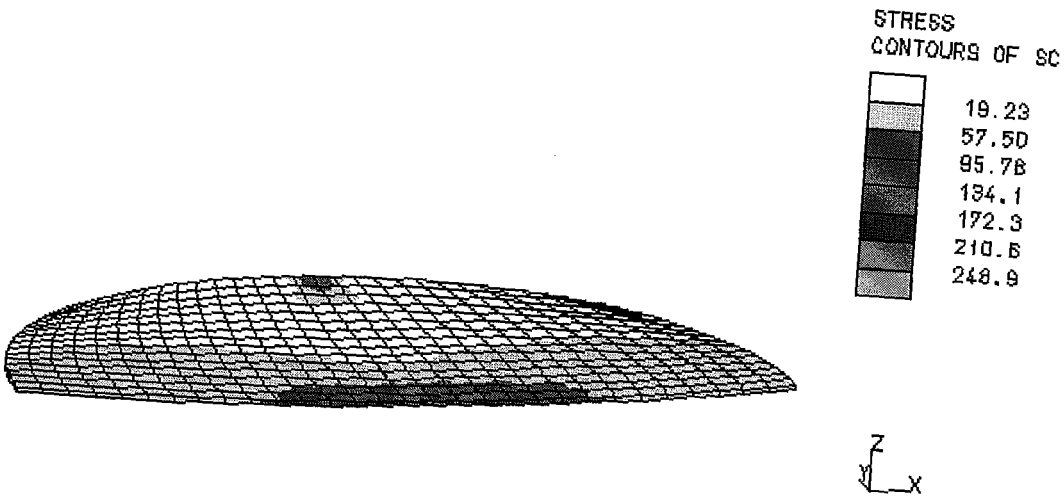


b

Figure c : Distributions des contraintes (a) normales, (b) de cisaillement après un déplacement de deux pas (20 µm)

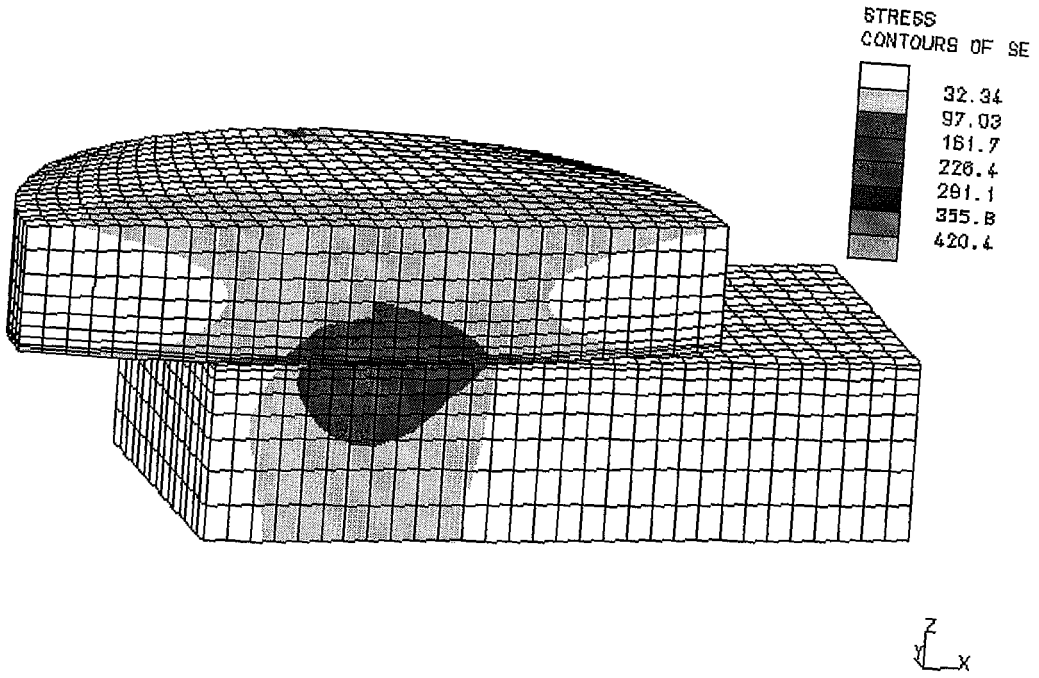


a

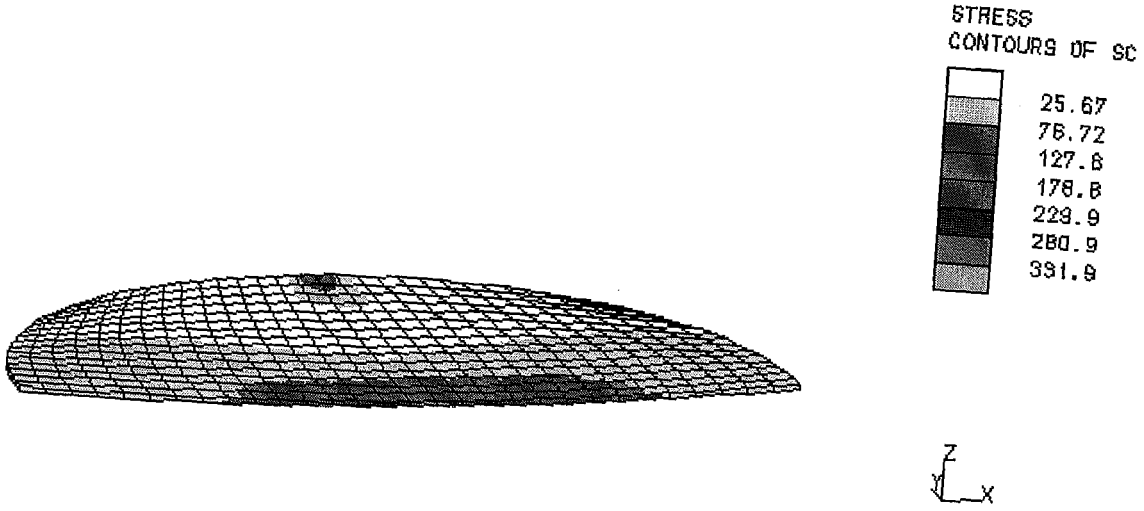


b

Figure d : Distributions des contraintes (a) normales, (b) de cisaillement après un déplacement de trois pas (30 µm)



a



b

Figure e : Distributions des contraintes (a) normales, (b) de cisaillement après un déplacement de quatre pas (40 μm)

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jean FRENE, Professeur, Université de Poitiers, Futuroscope Chasseneuil
Monsieur ZAHOUANI Hassan, Professeur, ECL, Ecully

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle SCHMITT Marjorie

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

« Etude du comportement tribologique des revêtements diamants obtenus par procédé flamme »

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **MECANIQUE & ENERGETIQUE** »

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Fait à Vandoeuvre, le 13 décembre 2000
Le Président de l'I.N.P.L.,
J. HARDY

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé

Les résultats obtenus durant les trois années de thèse concernent le comportement tribologique de revêtements diamant obtenus par procédé flamme, en fonction de divers paramètres : contreface, environnement, charge normale, orientation cristalline. Une étude préliminaire a abouti aux conclusions suivantes : les rayures dues aux passages des diamants sont visibles même à faible charge ; une graphitisation apparaît à forte charge sous oxygène ; les tension superficielles jouent un rôle important sous vapeur d'eau à faible charge. Il a également été montré que le coefficient de frottement mesuré n'est pas typique du comportement réel du diamant, mais représente plutôt le couple (diamant + transfert) / (disque + débris d'usure).
L'influence de l'orientation cristalline a ensuite été traitée mettant ainsi divers phénomènes en évidence : les transferts préférentiels du disque vers le pion ; les différents types d'indentations sous oxygène ; l'évolution des revêtements diamant au cours du frottement : déterioration des cristaux, transformation $sp^3 \rightarrow sp^2$.
Une étude des couples diamant/alliages aluminium a ensuite été amorcée, concernant plus précisément le rôle des oxydes sur le processus de coupe et la nature du transfert .
Enfin, une simulation du contact pion revêtu diamant/disque a été menée en parallèle : cette modélisation a permis d'évaluer la charge critique évitant la décohésion diamant-substrat, phénomène particulièrement important pour les outils de coupe revêtus.

Study of the tribological behaviour of diamond coatings obtained by flame process

Abstract

Results obtained during these three years of PhD deal with the tribological behaviour of diamond coatings obtained by flame process, and its variations with various parameters : the nature of the counterface, the environment, the applied normal load, the crystals orientation. A preliminary study led to the following conclusions : the scratch due to the diamonds tips motion appeared even at low load ; a graphitisation phenomenon happened at high load under oxygen ; the superficial tension forces played an important part under water vapour at low load. It was also shown that the measured friction coefficient is not typical of the real diamond behaviour, but rather characterised the (diamond + transfer) / (disc + wear debris) couple.
The influence of the crystals orientation was then studied, highlighting thus the following phenomena : the preferential transfers from the disc to the pin ; the different kind of indentations under oxygen ; the way the coatings are modified during the sliding : crystals deterioration, $sp^3 \rightarrow sp^2$ transformation.
A study concerning the diamond/aluminuim alloys couples was then begun, dealing more particularly with the role of the oxides on the cutting process and the nature of the transfer.
A simulation of the diamond coated pin-disc contact was finally realised : this modelling allowed the evaluation of the critical load avoiding the diamond-substrate decohesion, which is particularly important for the coated cutting tools.

Mots-clés : tribologie ; diamants ; revêtements ; transferts

ERMES-LPMM-INPL
2, avenue de la forêt de Haye
54516 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex