N° d'ordre : 2008-06 Année 2008

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR**

Spécialité : Génie des Matériaux

par

Christine MATTA

Lubrification des couches minces de carbone adamantin non hydrogéné : Supraglissement avec les alcools

Soutenue le 17 Avril 2008

Devant la commission d'examen :

Dr. Maria-Isabel DE BARROS BOUCHET	co-encadrant de thèse
Pr. Christophe DONNET	Rapporteur
Dr. Ali ERDEMIR	Examinateur
Pr. Jean-Michel MARTIN	Directeur de thèse
Pr. Denis MAZUYER	Président du Jury
Pr. Nicolas SPENCER	Examinateur
DR. Lionel VENDENBULCKE	Rapporteur

« A ceux qui m'ont remis sur mes pieds à chaque fois que mes ailes ont eu de la peine à se souvenir comment voler »

« A ceux qui m'ont appris que pour pouvoir il suffit de vouloir »

A mes parents
Avec tout mon amour et ma reconnaissance

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration étroite entre le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon et l'entreprise Nissan Motors Corporation - Japon.

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Michel Martin, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et la confiance qu'il a su m'accorder pendant ces trois années. Ses conseils et sa grande expertise scientifique m'ont été d'une très grande aide.

Un grand merci à Isabel pour avoir co-encadré ce travail de thèse, pour avoir corrigé et lu constructivement mon manuscrit et surtout pour son courage (encadrer les libanais ce n'est pas donné à tout le monde!). Merci aussi pour ton soutien, ta patience, ton humanité et ta gentillesse.

J'adresse également mes remerciements à Lionel Vandenbulcke et Christophe Donnet pour m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce mémoire (malgré le délai relativement court que j'ai pu leur imposer). Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance aux autres membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, en particulier à Ali Erdemir pour avoir accepté de m'accueillir un an dans son laboratoire, à Nicolas Spencer pour ses efforts à lire et parler en français et enfin à notre directeur de laboratoire Denis Mazuyer pour avoir accepté de présider mon jury.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Béatrice Vacher et Lucile Joly-Pottuz pour leur oeil magique derrière le microscope. Merci Lucile pour l'aide précieuse que tu m'as apporté la veille de la soutenance. Merci également à Christelle Guerret pour les images AFM, Sophie Pavan et Sandrine Bec pour les mesures de nano-indentation, Benoît Nauleau et Matthieu Guibert pour leur disponibilité et leur rapidité à répondre à mes demandes les plus folles.

Un merci tout particulier à Thierry le Mogne notre grand sage, pour son aide, ses conseils sur le plan pratique et scientifique, son amitié, sa disponibilité, sa patience et sa générosité. Merci aux autres membres de l'équipe en particulier Fabrice Dassenoy et Clotilde Minfray pour leur soutien moral dans les coups durs, leur écoute, leur aide pour les TP, leur amitié et leur serviabilité. Merci également à Michel Belin pour son aide sur le tribomètre environnemental.

Viens maintenant le moment de remercier tous les thésards qui ont partagé quelques années avec moi. Tout d'abord David qui m'a pris sous ses ailes pour m'introduire dans l'univers mystérieux de la tribologie, qui a supporté avec patience et sagesse tous mes embêtements, mon co-équipier favori dans les sorties roller-vélo au Parc de la Tête d'Or, l'ami que j'ai gagné sur la route vers le doctorat et l'ange gardien qui a toujours répondu à mes appels de détresse (même pendant son post-doc en Espagne!). Et puis Johny mon co-bureau et compatriote avec son humour décapant et son style fashion à la libanaise qui me rappelle le pays. Nos chamaillades qui ont ajouté du piment à ces trois années de thèse et qui ont toujours fait rigoler Melanoue resterons pour toujours imprimées dans mes souvenirs. Viens le tour de remercier Mélanie, la petite sœur que j'ai toujours souhaitée avoir, avec qui j'ai partagé humour, complicité, fous rires et tablettes de chocolats (miam, miam). La thèse n'aurait

jamais été la même sans toi, merci pour ta gentillesse, ton sourire et ton énergie pleine de vie qui a illuminé notre bureau. Ensuite un grand merci à Mathilde pour son calme, sa disponibilité, son humour et son savoir faire qui m'ont toujours épaulé dans les moments les plus sombres de la thèse. Tu es le rocher et l'amie sur qui je peux toujours compter. Merci encore à Maxime, mon petit frère, qui sans ses brioches et ses friandises je n'aurais jamais fini la rédaction et avec qui j'ai appris le vocabulaire maximussien. Merci également à tous les autres co-thésards: Caroline (vive San Diego et la Margarita), Marion pour ta générosité et ta gentillesse (t'es adorable), Anton (vive la Vodka et le succès au chocolat), Vanessa, Delphine, Marlène, Karim, Ilyam, Rafic, Pavel, Radek, Viviane, Pierre-Henri, Cédric, Fabrice, Louis, Julia, Aleksandra, Zélie, Mathieu, Romain, Fipi, Alexandre, Koji, Gérard, Jean-Christophe… et tous ceux que j'ai pu oublier mais que mon cœur n'oubliera jamais.

Je voudrais remercier d'une manière générale toutes les personnes du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes pour leur gentillesse et leur aide durant ces trois années.

Merci également à mes amis proches (Graziella, Rita, Joanna, Elie, Mireille) et à toute ma famille.

Enfin, un très grand merci à mon cher frère Toni et à mes adorables parents Raghida et Daoud pour m'avoir soutenu et encouragé tout au long de cette aventure et sans lesquels rien ne serait possible.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **5**

CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART DES DLC **9**

1- INTRODUCTION **11**

2- ETAT DE L'ART DES DLC **11**

2.1- BREF RAPPEL SUR LE CARBONE ET SES DIFFERENTES FORMES 11
2.1.1. Les hybridations du carbone *11*
2.1.2. Les différentes formes du carbone *12*
2.2- APERÇU HISTORIQUE SUR LES DLC 13
2.3- METHODES DE SYNTHESE DES DLC 15
2.3.1. Les Procédés Physiques *16*
2.3.1.1. Les différents modes de dépôt PVD *16*
2.3.1.2. Comparaison des modes de déposition PVD *21*
2.3.2. Les Procédés Chimiques *22*
2.4- STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES DLC 24
2.5- PROPRIETES FONDAMENTALES DES DLC 25
2.6- PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DES DLC 27
2.6.1. Effet de la nature des films et de l'environnement sur le frottement *28*
a) Frottement des DLC sous vide *28*
b) Frottement des DLC dans l'air ambiant *28*
c) Frottement des DLC lubrifiés par des gaz ou des liquides *29*
2.6.2. Mécanismes de frottement proposés dans la littérature *30*
2.7- APPLICATIONS DES DLC 33

3- CONCLUSION **34**

4- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **35**

CHAPITRE 2: APPROCHE METHODOLOGIQUE **41**

1- INTRODUCTION **43**

2- TECHNIQUES DE CARACTERISATION **43**

2.1- TECHNIQUES DE CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE 43
2.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) *43*
2.1.2. Microscopie à Force Atomique (AFM) *44*
2.2- TECHNIQUE DE CARACTERISATION MECANIQUE: ESSAI DE NANO-INDENTATION 44
2.3- TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE 45
2.3.1. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) *45*
2.3.2. Spectroscopie des électrons Auger (AES) *46*
2.3.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) *46*
2.3.4. Microscopie Electronique en Transmission (TEM) *47*
2.3.5. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) *47*
2.3.6. Préparation de lame mince par « Focus Ion Beam » (FIB) *48*
2.3.7. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) *49*
2.3.8. Mouillage *49*
2.4- RECAPITULATIF DES DIFFERENTES TECHNIQUES UTILISEES POUR CARACTERISER LES DLC 49

3- METHODOLOGIE DE CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE DES DLC **51**

3.1- LA LUBRIFICATION EN REGIME LIMITE ET LE ROLE DES ADDITIFS 51
3.2- LA DEMARCHE EXPERIMENTALE 52
3.3- LUBRIFIANTS ETUDIES 53
3.3.1. La base synthétique utilisée *53*

3.3.2. L'additif étudié: le MonoOléate de Glycérol (GMO) *54*
3.3.3. Les molécules modélisants le GMO *55*
3.4- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 56
3.4.1. Tribomètres pour étudier le comportement tribologique en phase liquide *56*
3.4.1.1. Tribomètre 3-cylindres sur disque et tribomètre SRV *56*
3.4.1.2. Tribomètre Cameron-Plint TE77 ..... *58*
3.4.2. Tribomètre sous Environnement Contrôlé (TEC) pour étudier le comportement tribologique en phase gazeuse *60*

4- RECAPITULATIF GENERAL 62

5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 64

CHAPITRE 3: CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COUCHE DLC ETUDIEE 67

1- INTRODUCTION 69

2- PROCEDE D'ELABORATION 69

3- TOPOGRAPHIE DES COUCHES DLC 70

3.1- ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 70
3.2- ETUDE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM) 70

4- PROPRIETES MECANIQUES DES COUCHES 71

5- COMPOSITION ET STRUCTURE DES COUCHES 72

5.1- ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE PAR SIMS DYNAMIQUE 72
5.2- ETUDE DE LA STRUCTURE DES COUCHES DLC PAR XANES (MODE FY) 73
5.3- ESTIMATION DU RATIO SP^3/SP^2 EN SURFACE PAR AES 73
5.4- OBSERVATION ET ETUDE DE LA STRUCTURE DE LA COUCHE DE TA-C PAR FIB-EFTEM 74
5.4.1- Visualisation et étude de la composition chimique du revêtement *75*
5.4.2- Etude des propriétés physiques du revêtement *78*
5.5- OBSERVATION ET ETUDE DE LA DURETE DE LA COUCHE A-C:H PAR FIB-EFTEM 80

6- CONCLUSION 81

7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 83

CHAPITRE 4: COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES TA-C EN PHASE LIQUIDE: LUBRIFICATION PAR LES ALCOOLS 85

1- INTRODUCTION 87

2- CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE DES TA-C EN PRESENCE DE GMO 87

2.1- COMPORTEMENT EN FROTTEMENT DES TA-C EN LUBRIFICATION LIMITE 88
2.1.1- Influence du GMO sur le frottement des ta-C *88*
2.1.2- Influence de la vitesse de glissement sur le frottement des ta-C en présence de GMO *89*
2.2- CARACTERISATION DU TRIBOFILM FORME PAR LE GMO SUR LE TA-C 90
2.2.1. Mécanismes d'action des additifs polaires *90*
2.2.2. Caractérisation moléculaire et chimique du tribofilm par ToF-SIMS *90*
2.2.2. Caractérisation physique par mesure de la mouillabilité *93*
2.3- SYNTHESE ET CONCLUSION 93

3- COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES TA-C EN PRESENCE DE GLYCEROL 94

3.1- VALIDATION DE LA SIMULATION EXPERIMENTALE DU GMO PAR LE GLYCEROL 94
3.2- INFLUENCE DES ISOTOPES DU GLYCEROL SUR LE FROTTEMENT 95
3.3- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE FROTTEMENT DU GLYCEROL 96

4- CARACTERISATIONS DU TRIBOFILM GENERE PAR LE GLYCEROL ET DES COUCHES DE TA-C APRES FROTTEMENT 97

4.1- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU TRIBOFILM FORME PAR LE GLYCEROL 97
4.1.1- Analyse chimique par XPS *98*
4.1.2- Analyse chimique par ToF-SIMS (SSIMS) *99*
4.1.3- Caractérisation physique par mesure de la mouillabilité *100*
4.1.4- Synthèse et Conclusion *101*
4.2- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES TA-C APRES FROTTEMENT 102
4.2.1- Etude de la topographie (MEB) et de la rugosité (AFM) *102*
4.2.2- Observation et étude de la structure par FIB-EFTEM *103*
4.2.3- Récapitulatif et Synthèse *106*

5- SYNTHESE ET CONCLUSION 107

6- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 108

CHAPITRE 5: COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES TA-C EN PHASE GAZEUSE: LUBRIFICATION PAR LES ALCOOLS 109

1- INTRODUCTION 111

2- COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES COUCHES TA-C SOUS VIDE 112

3- LUBRIFICATION DES TA-C PAR LE GLYCEROL EN PHASE GAZEUSE 113

3.1. VALIDATION DE LA SIMULATION EXPERIMENTALE PAR LA PHASE GAZEUSE 113
3.2. ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE 114
3.3. ETUDE DE L'EVOLUTION DU GLYCEROL GAZEUX PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE 115
3.4. CARACTERISATION MOLECULAIRE DU TRIBOFILM FORME PAR TOF-SIMS 116

4- MECANISME D'HYDROXYLATION DE LA SURFACE DES TA-C 117

4.1. ESTIMATION DE LA TEMPERATURE « FLASH » 117
4.2. ETUDE DU PROCESSUS DE TRIBOEMISSION 118
4.3. CONCLUSION ET SYNTHESE 120

5- REACTIVITE DU GLYCEROL SUR UNE SURFACE HYDROXYLEE 121

5.1. LUBRIFICATION DES TA-C PRE-HYDROXYLES 121
5.2. LUBRIFICATION DU SILICIUM PRE-HYDROXYLE ET NON HYDROXYLE 122

6- LUBRIFICATION DES TA-C PAR D'AUTRES MOLECULES MODELES 124

6.1. LUBRIFICATION PAR L'ETHANOL 124
6.2. LUBRIFICATION PAR L'EAU DEUTEREE 126
6.3. LUBRIFICATION PAR L'HYDROGENE 127
6.4. CONCLUSION 129

7- LUBRIFICATION DU DIAMANT ET DU GRAPHITE PAR LE GLYCEROL ET L'EAU 129

7.1. LUBRIFICATION DU DIAMANT 129
7.1.1. Comportement tribologique *130*
7.1.2. Caractérisation du tribofilm par ToF-SIMS *131*
7.1.3. Observation et étude de la structure da la couche diamant par FIB-EFTEM *132*
7.2. LUBRIFICATION DU GRAPHITE 132

8- MECANISME DE LUBRIFICATION PAR LE GLYCEROL ET LES ALCOOLS 133

9- SYNTHESE ET CONCLUSION 135

10- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 137

CONCLUSION GENERALE 141

ANNEXES **145**
ANNEXE 1 : ***CALCUL DE PRESSION DE CONTACT AVEC LA THEORIE DE HERTZ*** **147**
ANNEXE 2 : ***NOTIONS SUR L'ADSORPTION*** **149**
ANNEXE 3 : ***PUBLICATIONS*** **151**

Introduction Générale

La pollution est parmi les plus sérieux problèmes auxquels l'humanité doit faire face aujourd'hui. Cette pollution a causé de nombreux problèmes sociétaux tels que l'appauvrissement des ressources, le réchauffement planétaire et les maladies génétiques liées à la déformation des chromosomes et des gènes, ce qui crée de sérieuses menaces pour l'existence et le développement de la race humaine. De nombreux pays dans le monde mènent des recherches dans plusieurs secteurs pour freiner la détérioration de l'environnement, de sorte que l'on puisse continuer à se développer de façon stable avec des ressources suffisantes. L'un des secteurs visés est celui des transports routiers qui est souvent mis en cause dans la pollution, ceci à cause du rejet de gaz et de particules toxiques comme le CO_2, les NO_x, et des pertes d'énergie et donc de carburant dans le moteur liées au frottement.

Afin de résoudre ces problèmes à retombées à la fois écologique et économique et vu l'augmentation du prix du pétrole (110$/baril en mars 2008), différentes actions ont été et sont toujours menées à ce jour. Ainsi de nombreuses réglementations ont été mises en place et ont été imposées depuis 1996 de la part de la communauté européenne pour limiter l'émission des particules toxiques des véhicules légers (protocole de kyoto), et de nombreuses études ont été menées par les constructeurs pour limiter les pertes par frottement (usure, maintenance, pertes d'énergies) dans un moteur. Cette dernière a été acquise par l'utilisation d'un lubrifiant généralement constitué d'une huile de base et d'un mélange d'additifs (anti-usure, modificateur de frottement, anticorrosion, etc…). Mais la plupart des additifs utilisés actuellement comme anti-usure et modificateur de frottement sont à base de phosphore et de soufre, toxiques pour l'homme et pour son environnement, d'où la nécessité de limiter leurs teneurs. Deux solutions s'imposent, soit essayer de comprendre le mieux possible le mécanisme de fonctionnement de ces additifs afin d'agir sur leur concentration pour optimiser leur action, soit les remplacer par de nouveaux lubrifiants liquides biodégradables ou à base de carbone (nano particules,…) et des nouveaux lubrifiants solides aussi efficaces, mais inoffensifs pour l'environnement. C'est sur ce dernier point que s'appuie notre travail mené en collaboration avec la société Japonaise Nissan Motors Corporation.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux revêtements à base de carbone amorphe appelés DLC, connus pour être des lubrifiants solides inertes chimiquement qui combinent faible frottement (surtout sous conditions non lubrifiées) et grande résistance à l'usure. Ces DLC seront couplés à un additif biodégradable très connu comme modificateur de frottement, le Monooléate de glycérol (GMO). Nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement tribologique puis au mécanisme réactionnel afin d'optimiser le revêtement par le producteur et le lubrifiant par le formulateur pour une application visant le contact came-patin. La procédure expérimentale utilisée pour comprendre au mieux le mécanisme réactionnel est originale et consiste à simplifier le système tribologique en utilisant des molécules contenant les mêmes fonctions chimiques que le GMO, puis à simuler la lubrification liquide par la lubrification gazeuse suivie par des analyses de surface. Toutes ces études et leurs résultats sont exposés dans cinq chapitres.

Dans le **premier chapitre** de ce mémoire, après avoir brièvement présenté le carbone et ses différentes formes, nous nous intéressons à l'état de l'art des DLC depuis leur découverte jusqu'à nos jours. Nous aborderons les différentes techniques d'élaboration avec leurs avantages et leurs inconvénients, ainsi que les différentes classes et structures existantes. Nous présenterons ensuite l'influence de la nature des DLC sur leurs performances tribologiques sous différents environnements et les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature.

Le **deuxième chapitre** sera consacré à détailler la démarche expérimentale employée premièrement pour caractériser les DLC utilisés dans notre étude puis pour étudier leur comportement tribologique en présence de GMO et leur mécanisme d'action. Nous présenterons les diverses techniques de caractérisation chimique et structurale utilisées avant et après frottement, ensuite nous aborderons les notions générales de la lubrification en régime limite où interviennent les propriétés des DLC étudiées. Finalement, les lubrifiants, les molécules modèles et les tribomètres utilisés dans les deux phases liquide et gazeuse seront présentés.

Dans le **troisième chapitre**, une caractérisation physico-chimique complète du DLC non hydrogéné étudié sera effectuée afin de déterminer sa morphologie, ses propriétés mécaniques, structurales, sa composition chimique et ses interfaces afin de mieux comprendre son comportement tribologique et son mécanisme d'action en lubrification limite. Nous caractériserons également un DLC hydrogéné pour comparaison.

Le **chapitre quatre** présente les performances tribologiques des couches DLC obtenues en phase liquide en présence du GMO et de sa molécule modèle, le glycérol, ainsi que les caractérisations et analyses physico-chimiques des tribofilms formés en présence de ces lubrifiants. Une caractérisation de la couche après frottement sera également effectuée.

Enfin le **chapitre cinq** sera consacré à la lubrification en phase gazeuse et aura pour objectif de mettre en évidence le mécanisme d'action des lubrifiants contenant des fonctions alcools sur les DLC non hydrogénés étudiés. Nous allons tout d'abord valider la démarche expérimentale en phase gazeuse en comparant les résultats obtenus avec le glycérol en phase liquide. Puis des modélisations avec plusieurs molécules modèles contenant des fonctions OH et d'autres surfaces modèles comme le diamant seront effectuées.

Chapitre 1

Etat de l'**A**rt des **D**LC

Découverte, **S**ynthèse, **S**tructure, **C**lassification et **C**omportement **T**ribologique

Sommaire du chapitre 1

1- Introduction **11**

2- Etat de l'Art des DLC **11**

2.1- Bref rappel sur le carbone et ses différentes formes **11**
2.1.1. Les hybridations du carbone 11
2.1.2. Les différentes formes du carbone 12

2.2- Aperçu historique sur les DLC **13**

2.3- Méthodes de Synthèse des DLC **15**
2.3.1. Les Procédés Physiques 16
2.3.1.1. Les différents modes de dépôt PVD 16
2.3.1.2. Comparaison des modes de déposition PVD 21
2.3.2. Les Procédés Chimiques 22

2.4- Structure et classification des DLC **24**

2.5- Propriétés fondamentales des DLC **25**

2.6- Propriétés tribologiques des DLC **27**
2.6.1. Effet de la nature des films et de l'environnement sur le frottement 28
a) Frottement des DLC sous vide 28
b) Frottement des DLC dans l'air ambiant 28
c) Frottement des DLC lubrifiés par des gaz ou des liquides 29
2.6.2. Mécanismes de frottement proposés dans la littérature 30

2.7- Applications des DLC **33**

3- Conclusion **34**

4- Références bibliographiques **35**

1- Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les couches minces à base de carbone, souvent appelées DLC (Diamond-Like Carbon), ont fait l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté industrielle et scientifique à cause de leurs propriétés physiques, mécaniques, biomédicales et tribologiques exceptionnelles. Ces couches ont une dureté mécanique très élevée pouvant aller jusqu'à 90 GPa, elles sont résistantes aux attaques chimiques, ont une excellente inertie chimique et transparence optique, et tribologiquement, elles fournissent les plus bas coefficients de frottement et d'usure jamais vus. La combinaison de toutes ces propriétés exceptionnelles dans un seul matériau est plutôt rare, ce qui permet aux DLC de répondre aux exigences d'un vaste domaine d'applications et d'attirer une grande curiosité scientifique à leur égard.

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer ce que sont les couches minces à base de carbone (DLC), après avoir brièvement présenté le carbone et ses différentes formes, comment elles sont synthétisées, quelles sont les différentes classes existantes et quelle sont leurs propriétés tribologiques les plus connues sous différents environnements.

2- Etat de l'Art des DLC

Le carbone est l'élément le plus répandu sur notre planète. Il est le principal constituant de la structure moléculaire des organismes vivants, des produits chimiques, des médicaments et de nombreux produits nutritionnels sur lesquelles dépendent notre bien-être et notre style de vie moderne. Le carbone est aussi le principal ingrédient de plusieurs matériaux intelligents possédant des propriétés exceptionnelles comme les DLC.

2.1- Bref rappel sur le carbone et ses différentes formes

2.1.1. Les hybridations du carbone

Le carbone comporte 4 électrons sur sa couche externe ($2s^2$, $2p^2$) et peut former 4 liaisons σ et 3 liaisons π. Il a une grande affinité pour d'autres atomes légers, dont lui-même, et sa petite taille lui permet de former de multiples liaisons par hybridation de ses orbitales s et p, ce qui explique la multitude des composés à base de carbone.

Le carbone peut adopter trois types d'hybridation : sp^3, sp^2, et sp^1 (Figure 1.1) :

▪ En configuration sp^3 ou « simple liaison » tétraédrique, les 4 électrons de valence d'un atome de carbone sont assignés chacun à une orbitale sp^3 dirigée vers les sommets d'un tétraèdre (angle de 109°5), et chacun établit une forte liaison σ avec un atome voisin. Cet atome est alors tétravalent.

▪ En configuration sp^2 ou « double liaison » planaire, trois des 4 électrons de valence sont assignés à des orbitales hybridées sp^2 réparties vers les sommets d'un triangle (angle de 120°), et chacun de ces électrons forme une forte liaison σ avec un atome voisin. Le quatrième électron occupe une orbitale pπ perpendiculaire au plan de liaison σ, et il forme une liaison π plus faible avec une ou plusieurs orbitales pπ voisines. Cet atome est alors trivalent.

▪ En configuration sp^1 ou « triple liaison » linéaire, seulement deux électrons participent à des liaisons σ qui seront diamétralement opposées (angle de 180°). Les deux autres électrons occupent des orbitales pπ dans le plan orthogonal à l'axe des liaisons σ et participent à des liaisons π. Cet atome est alors divalent.

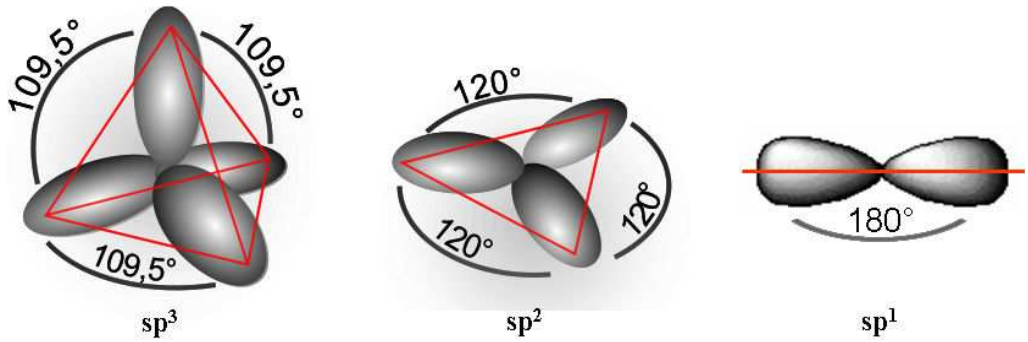


Figure 1.1 : les hybridations carbonées sp^3, sp^2 et sp^1.

2.1.2. Les différentes formes du carbone

Le carbone comme corps pur existe dans la nature sous deux formes cristallines familières à chacun d'entre nous, **le graphite et le diamant**.

Dans les conditions normales de température et de pression, le carbone est sous la forme **graphite.** Sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés "graphènes", séparés d'environ 0,336 nm le long de la direction de leur normale (Figure 1.2). Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type sp^2, tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type π, ce qui explique le clivage et la faible dureté du graphite mais aussi ses propriétés de frottement bas **[1,2]**.

Sous très haute pression, le carbone est sous la forme **diamant**. Il ne contient que des atomes de carbone hybridés sp^3 dont l'organisation la plus courante consiste en un réseau cubique à faces centrées (CFC) avec 2 atomes de carbone par site, décalés d'un quart de la diagonale du cube (figure 1.2). Ces atomes de carbone tétravalents sont liés entre eux par des liaisons σ fortes ($E_{(C-C)}$ = 360 kJ / mol), qui procurent au réseau une grande rigidité. Le diamant a la densité atomique la plus élevée des systèmes carbonés et hydrocarbonés. Ces deux aspects: fortes liaisons et densité élevée, confèrent au diamant des propriétés mécaniques exceptionnelles, notamment sa dureté et son module de Young, les plus élevés des matériaux connus.

En 1985, une nouvelle forme d'organisation du carbone a été découverte par Kroto, Smalley et Curl **[3]**, la molécule C_{60}. Il s'agit d'une molécule composée de 60 atomes de carbones disposés aux sommets d'un polyèdre régulier de 0.7 nm de diamètre et dont les facettes sont des hexagones et des pentagones (Figure 1.2). Cette molécule qui rappelle irrésistiblement le ballon de football a été appelée "**fullerène"** par référence au dôme construit par l'architecte Backminster Fuller pour une exposition universelle au Canada. En 1990, Krätschmer et *al* **[4]** ont mis au point un procédé de synthèse de cette molécule dans laquelle l'hybridation des atomes de carbone est un mélange entre sp^2 et sp^3. En 1991, Iijima **[5]** a eu la curiosité d'observer au microscope électronique à transmission un sous-produit de synthèse des fullerènes qui présentait comme un dépôt noirâtre dur et filamenteux et a découvert dans ce dépôt les **nanotubes**, qu'il a identifié comme étant des objets tubulaires

fermés en leurs extrémités et constitués de carbone cristallisé (Figure 1.2). Le caractère frappant de ces objets et qui est à l'origine de leur appellation, est leurs dimensions: leur longeur peut atteindre plusieurs microns alors que leur diamètre est compris entre 1 et 10 nm. Lorsque ces nanotubes de carbone sont soumis à un bombardement électronique, une nouvelle forme appelée "oignons de carbone" apparaît qui est à la base des fullerènes multicouches.

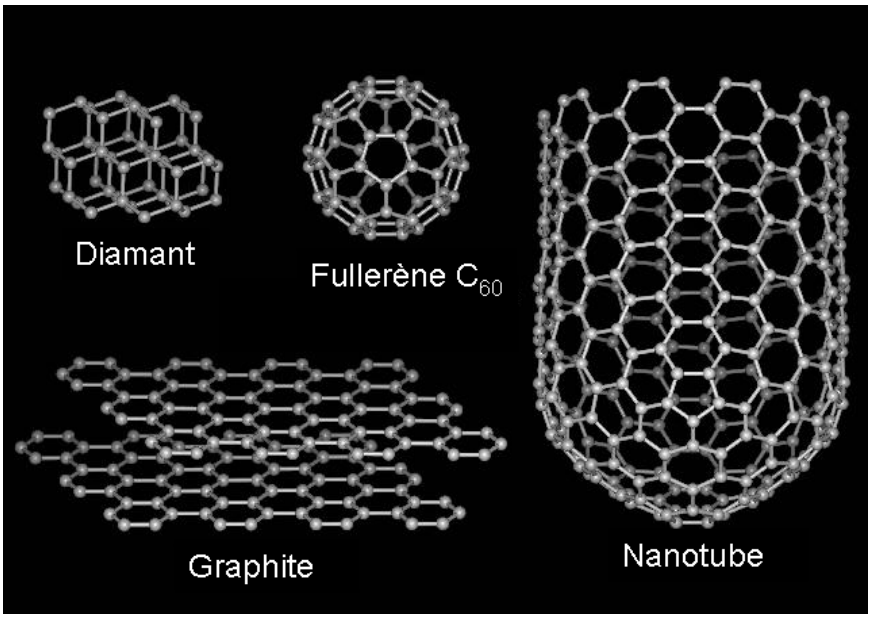


Figure 1.2: Structure du graphite, du diamant, du C_{60} et d'un nanotube de carbone [6].

En plus des formes cristallines décrites ci-dessus, le carbone existe sous forme amorphe (hautement désordonnée). Ces formes amorphes du carbone sont un mélange de sites à trois liaisons de type graphite et à quatre liaisons de type diamant. Les DLC sont une forme métastable du carbone amorphe.

2.2- Aperçu historique sur les DLC

Les couches minces à base de carbone ont été découvertes suite à différentes tentatives de synthèse de diamant en couche mince. Ces couches présentent des propriétés très attractives, bien qu'inférieures à celle du diamant. Ainsi ces matériaux ont hérité du terme impropre de "Diamond-Like Carbon" ou DLC alors que ni leur structure ni leurs propriétés ne sont voisines du diamant. Le tableau 1.1 présente les principales propriétés des DLC et du diamant **[7, 8]**.

Le premier dépôt de DLC fut réalisé en 1953 par Schmellenmeier **[9]**, mais Eisenberg et Chabot sont souvent considérés comme les innovateurs de cette technologie, principalement à cause de leur étude visant à comprendre ces couches au début des années soixante dix **[10]**. Dès le début de leur étude, ces scientifiques ont découvert que ces couches de carbone sont uniques et possèdent des propriétés mécaniques et électriques inhabituelles. D'une part, les DLC étaient durs mécaniquement et résistants à l'usure, et de l'autre ils possédaient une constante diélectrique et un indice de réfraction élevés ainsi qu'une excellente transparence optique. De plus, ces premiers DLC étaient inertes chimiquement et très difficiles à décoller du substrat même en les immergeant dans des solutions fortement acides.

Propriétés	DLC	Diamant [7,8]
Structure	Amorphe	cubique
Stabilité Chimique	Inerte	Inerte
Dureté (GPa)	5-80	90-116
Coefficient de Frottement	0.001-0.7	0.1-1
Optique	Transparence (IR-Visible)	Transparence (IR-Visible-UV-X)
Résistivité électrique (Ω/cm)	10^{2}-10^{16}	10^{13}
Constante diélectrique	< 4	5.5
Largeur de bande interdite	1.0-4.0 eV	5.45 eV

Tableau 1.1: Résumé des principales propriétés des DLC et du diamant.

Au milieu des années 70, d'autres chercheurs se sont intéressés aux DLC comme Holland et *al*, et, Weissmental et *al*. Le premier groupe était capable de produire des DLC à partir de plusieurs sources gazeuses hydrocarbonées **[11,12]**, créant ainsi une nouvelle technique de dépôt différente de celle de Eisenberg et Chabot. C'est la technique de dépôt par plasma. Et le second groupe de chercheurs était précurseur dans l'utilisation de la microscopie électronique et la spectroscopie de perte d'énergie sur les DLC pour élucider leur structure et nature chimique **[13]**. Leurs études ont prouvé que ces films sont formés de carbone amorphe contrairement à ce que pensaient les premiers chercheurs.

Durant les années 80, peu d'études systématiques ont été réalisées. Certaines par Enke et *al* sur le comportement tribologique des DLC **[14]**, et d'autres par King en 1981 sur l'application potentielle des DLC comme revêtement pour les disques d'enregistrement magnétiques **[15]**. Les travaux d' Enke et *al* ont confirmé les bas coefficients de frottement et d'usure de ces films mais également la dépendance de leur performance tribologiques vis-à-vis de l'environnement. Alors que l'étude de King a ouvert la porte à plusieurs travaux visant le secteur de l'enregistrement magnétique **[16]**.

Malgré leurs propriétés exceptionnelles, les DLC n'ont pas attiré l'attention de beaucoup de chercheurs durant les années 70 et 80. Cette négligence est due au fait, qu'au même moment, la création de diamant cristallin en couche mince utilisant les dépôts en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition) a été annoncée et la plupart des chercheurs travaillaient sur la synthèse du diamant mais pas sur quelque chose qui lui ressemble **[17, 18]**.

C'est à partir des années 90, que la véritable expansion des techniques de dépôt des DLC et de l'étude de leurs propriétés structurales et tribologiques a eu lieu. Comme résultats, plusieurs papiers "clé" ont été publiés. Citons comme exemple les papiers publiés par Robertson **[19, 20]**, Grill et *al* **[21]**, Erdemir et *al* **[22]**, Ronkainen et *al* **[23]**, et Donnet et *al* **[24]**.

Et depuis, la soif des chercheurs pour dévoiler tous les secrets des DLC s'accroît au cours des années. La figure 1.3 résume le nombre d'articles publiés sur les DLC par an depuis 1980 à nos jours.

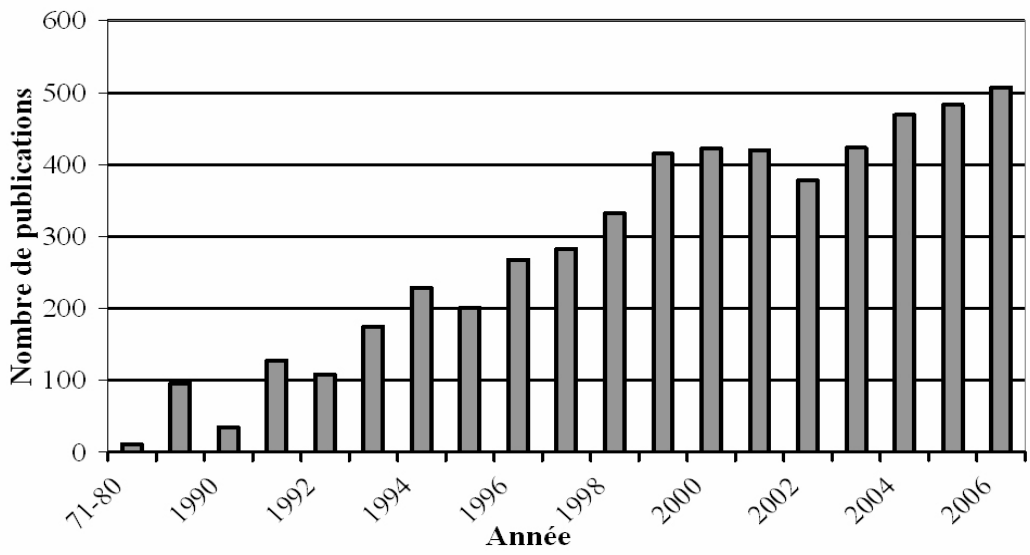


Figure 1.3: Nombre d'articles publiés par an sur les DLC.

2.3- Méthodes de Synthèse des DLC

De nombreuses méthodes sont utilisées pour synthétiser les couches minces à base de carbone **[10, 19, 20, 25-31]**. Toutes sont des procédés de dépôt sous vide, permettant la génération d'une vapeur à base de carbone qui interagira avec la surface à revêtir. Dans le cas des DLC les paramètres de dépôt sont flexibles et peuvent s'étendre sur de larges gammes, par exemple la température de dépôt peut varier de zéro à 400°C selon la méthode utilisée. Ce qui engendre plusieurs types de DLC aux propriétés très variées.

Les techniques de dépôt sont classées en deux grandes familles : les procédés de dépôt par voie physique et les procédés de dépôt par voie chimique. La classification de ces procédés est présentée dans la figure 1.4.

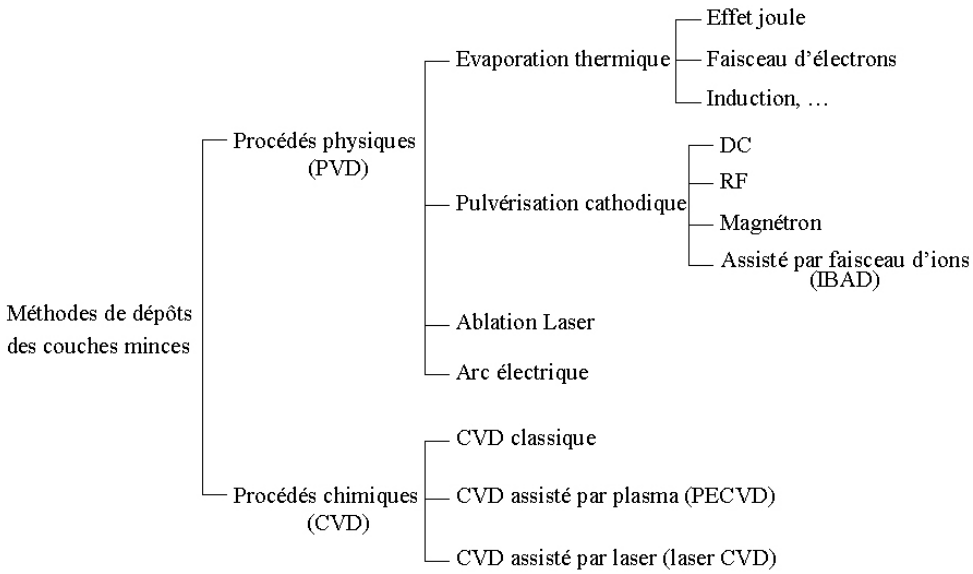


Figure 1.4: Méthodes de dépôt sous vide des couches minces à base de carbone.

2.3.1. Les Procédés Physiques

Ces procédés, souvent appelés PVD pour "Physical Vapor Deposition", font intervenir la vaporisation d'une cible solide comme source de carbone. Cette cible, dans le cas des DLC, est généralement du graphite. Sous ce terme sont regroupés aussi les techniques dites "par faisceau d'ions".

Les techniques physiques conduisent principalement à la fabrication de carbone amorphe non hydrogéné ($sp^3/sp^2 \geq 0.7$), et permettent de déposer des films d'épaisseur variant de quelques nanomètres à des milliers de nanomètres, et ne font pas intervenir des réactions chimiques pendant le dépôt.

Le principe de fonctionnement commun à tous les modes de dépôt par PVD est constitué de trois étapes:

- ✓ La création du carbone à déposer sous formes d'atomes, de molécules ou de clusters ionisés. Et selon la méthode physique utilisée ceci aura lieu par pulvérisation, évaporation thermique, ablation laser, etc…
- ✓ Le transport du carbone ionisé de la source vers la surface à revêtir avec un apport d'énergie, un accélérateur d'ions par exemple.
- ✓ Dépôt du carbone ionisé sur le substrat par interaction avec le flux de carbone ionisé et croissance de la couche.

2.3.1.1. Les différents modes de dépôt PVD

Les procédés de dépôt les plus largement utilisés sont les suivants :

1) L'évaporation sous vide

C'est une méthode purement thermique qui consiste à chauffer le matériau jusqu'à obtenir sa fusion puis son évaporation, ou parfois son évaporation directe sans passage par la phase liquide. Cette dernière méthode est alors appelée sublimation sous vide.

La manière dont un corps chauffé s'évapore sous vide dépend de plusieurs facteurs dont la température, la pression ambiante et d'un paramètre intrinsèque au matériau, qui est sa pression de vapeur. Si, à la température de fusion du corps (qui évolue en fonction de la pression ambiante), la pression ambiante est largement inférieure à la pression de vapeur du corps, alors celui-ci passe directement de l'état solide à l'état gazeux sans passer par une phase liquide. Il y a alors sublimation.

Pour obtenir une vitesse d'évaporation suffisante, le matériau doit être chauffé jusqu'à ce que sa pression de vapeur atteigne environ 1 Pa. Les atomes ou les molécules éjectés de la surface transitent ensuite jusqu'au substrat sur lequel ils se condensent. Les moyens de chauffage sont variés: par effet Joule direct (matériau conducteur électrique) ou par conduction thermique (usage de creusets), par bombardement d'électrons, par induction.

Cette méthode de dépôt est très ancienne et la moins chère, elle a fait ses preuves et dépose relativement vite (quelques centaines à quelques milliers d'angströms par minute). Cependant, on lui reproche entre autres: une limitation en épaisseur des couches (problème du

pelliculage), et des taux d'impuretés qui restent importants et aux limites de l'acceptable, ce qui fournit des films de qualité relativement mauvaise. Cette méthode peut cependant être améliorée en modifiant le procédé d'élaboration.

Dans le cas du carbone, qui nécessite une température très élevée pour s'évaporer, cette méthode ne fournit pas une énergie suffisante aux espèces émises, ce qui limite la quantité de carbone sp^3 incorporé dans le dépôt (c'est-à-dire la dureté).

2) La pulvérisation cathodique ou "Sputtering"

Ce procédé de dépôt autrement appelé ionoévaporation ou projection moléculaire **[30, 32-35]**, utilise l'énergie cinétique (~ 1 keV) d'ions créés par une décharge électrique dans un gaz inerte (généralement l'argon) à faible pression (0.1 Pa), pour obtenir la rupture des liaisons entre les atomes superficiels du corps à déposer (cible) et les atomes sous-jacents de ce même corps, sur une dizaine de couches environ.

Le principe général de cette méthode est le suivant :

- Un potentiel négatif de quelques centaines de volts est appliqué à la cible.

- Les ions argon, chargés positivement, sont accélérés vers la cible avec suffisamment d'énergie pour créer l'éjection physique des atomes ou molécules de celle-ci. Ceci est appelé bombardement ionique de la cible.

- Les atomes arrachés de la cible, dont l'énergie cinétique moyenne peut atteindre plusieurs eV (contre environ 0,15 eV dans le cas de l'évaporation thermique), sont éjectés sur un grand spectre de directions, traversent le plasma et viennent recouvrir les substrats situés sur l'anode intercalée sur leur parcours (figure 1.5-a). Leur énergie est alors suffisante pour provoquer une pénétration plus profonde et un accrochage sur des sites d'énergie minimum. C'est un gage de bonne adhérence de la première couche sur le substrat et d'une certaine organisation de la couche déposée.

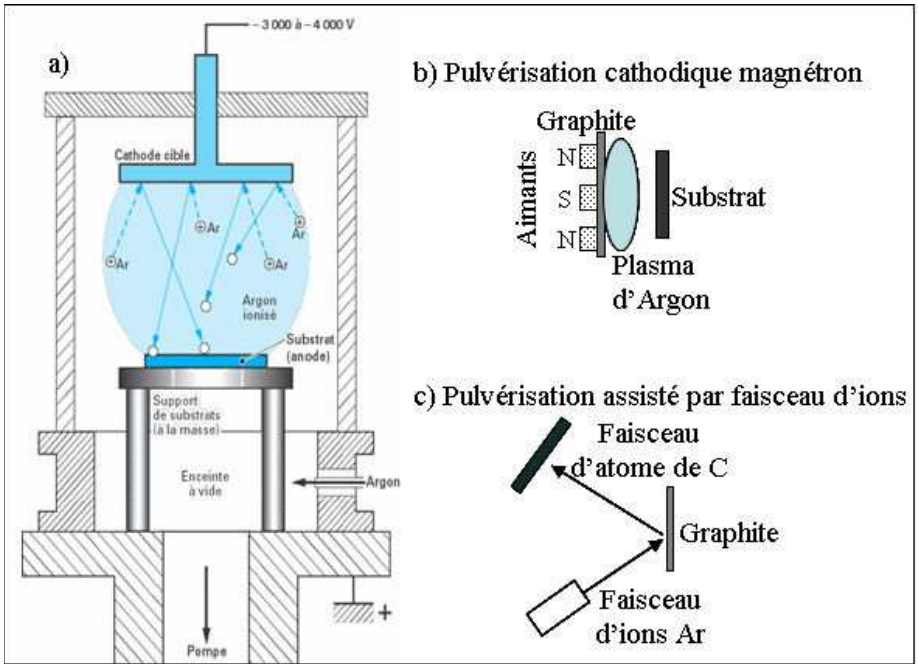


Figure 1.5: Dépôt par pulvérisation cathodique

Remarque: Un plasma, dénommé également gaz ionisé, est un gaz auquel on a fourni une énergie suffisante afin d'arracher des électrons des couches externes.

Il y a quatre variantes de pulvérisation cathodique:

a*) En courant continu** (DC) : les cathodes sont activées en continu, ce qui permet de disposer de puissances très élevées (10 kW au lieu de 3 kW en radiofréquence), puissances qui, combinées à l'effet magnétron (cf. point ***c), donnent des vitesses de dépôt d'autant plus accrues. C'est le mode de dépôt le mieux adapté aux couches les plus épaisses (plusieurs micromètres). D'une manière générale, le mode continu (DC) ne peut être utilisé que pour des dépôts de matériaux conducteurs. Il se produit en mode DC sur les matériaux isolants une accumulation de charges qui génère des phénomènes d'arc destructifs. Ce mode de dépôt est peu exothermique.

***b*) En radiofréquence** (RF) : dans cette variante, un signal de très haute fréquence (13,5 MHz) est appliqué entre les deux électrodes. Ce mode de dépôt permet la pulvérisation de tous types de matériaux, conducteurs ou isolants. Le taux de dépôt (vitesse de dépôt) obtenu est relativement faible et convient aux couches très minces (quelques dizaines de nanomètres). Ce mode de dépôt est relativement plus chaud que DC.

***c*) Magnétron** : c'est un mode (DC ou RF) où le dépôt est assisté par un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et généré par des aimants permanents situés à l'arrière de la cible, le but étant d'augmenter l'efficacité de l'ionisation (Figure 1.5-b). La vitesse de dépôt est multipliée par un facteur proche de 3.

***d*) Réactive**: dans cette variante, une partie de l'argon est remplacée par un gaz réactif (hydrogène, azote ou méthane) dans le but de former un composé de l'élément cible. Cette méthode est cependant intermédiaire entre les méthodes physiques et chimiques car des réactions chimiques interviennent dans le processus de dépôt. Cette technique conduit principalement à la fabrication de carbone amorphe hydrogéné ($sp^3/sp^2 \leq 0.5$).

Une amélioration du procédé de pulvérisation, appelée **pulvérisation assistée par faisceau d'ions** ou **"Ion Beam Assisted Deposition" (IBAD)** permet non seulement de pulvériser la cible mais aussi de décaper le substrat. Pour cette technique, deux faisceaux d'ions d'argon issus d'une source plasma sont utilisés, le premier pour pulvériser le graphite et créer un flux de carbone, et le second pour bombarder la surface du dépôt en cours de croissance afin de densifier le film et assurer un meilleur accrochage de la couche (Figure 1.5-c).

Les **avantages de la pulvérisation** par rapport aux autres modes de dépôt tels que l'évaporation sont :

- Un meilleur pouvoir recouvrant dû au large spectre de direction de pulvérisation.
- Une meilleure adhérence résultant de l'énergie cinétique des particules déposées sur le substrat.
- Les paramètres de dépôt peuvent être contrôlés par l'intensité du plasma et la pression du gaz ce qui permet un meilleur contrôle de la composition des matériaux déposés.
- Des températures de dépôt relativement faibles (200 à 300 ^{o} C).
- Des couches plus pures de par les vides poussés obtenus sur les équipements de pulvérisation.

Dans le cas des dépôts de DLC, comme le graphite a un faible rendement de pulvérisation, on utilise souvent la pulvérisation cathodique magnétron pour augmenter le taux du dépôt. Et comme le rapport d'ions énergétiques nécessaires à la neutralisation des espèces est faible, cette méthode ne permet pas la production des films de DLC les plus durs.

3) L'ablation Laser

Cette méthode, autrement appelée **"Pulsed Laser Deposition (PLD)"**, consiste à vaporiser, sous vide ou en présence d'un gaz neutre, une cible d'un matériau donné avec un faisceau laser à impulsion nano-, pico- ou femtoseconde, de très forte intensité (108 à 1015 W/cm2) **[36, 37]**. Le plasma laser est généré perpendiculairement à la surface de la cible, sous la forme d'un panache lumineux (Figure 1.6). Il est constitué d'espèces (atomes, molécules, agrégats…) partiellement ionisées, que l'on peut collecter sur un substrat adéquat.

Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus dépendent des propriétés de la cible irradiée, des conditions d'irradiation (densité d'énergie, longueur d'onde et durée de l'impulsion laser), de la température du substrat, enfin de la nature et de la pression du gaz ambiant. Sous vide, les films obtenus présentent généralement une composition identique ou proche de celle de la cible irradiée. En présence d'un gaz réactif, le plasma laser peut interagir de manière complexe avec le milieu ambiant et conduire à la formation de couches présentant des propriétés très diversifiées, en terme de composition chimique, de structure cristalline et de morphologie (ablation laser réactive).

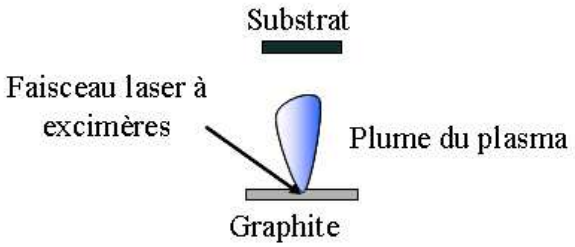


Figure 1.6: Dépôt par Ablation Laser.

Suivant le régime d'ablation considéré, il est possible de préparer différents types de matériaux carbonés. On distingue principalement trois régimes :

▪ Le premier consiste en l'ablation de cibles en graphite avec un laser à excimères sous vide et à température ambiante. Les excimères "excited dimers" sont des lasers à gaz qui utilisent des mélanges constitués de molécules diatomiques (XeCl, KrF, ArF) excitées par une décharge électrique. Lors de leur retour à l'état fondamental, elles émettent une impulsion laser de quelques dizaines de nanosecondes, dans le domaine ultra-violet (308, 248, 193 nm). On obtient ainsi des films de carbone amorphe (DLC) sans hydrogène, souvent hautement contraints et fortement tétraédriques ($sp^3/sp^2 > 0.7$), qui présentent une bande interdite de ~2.5 eV.

▪ Dans le second, le graphite subit une ablation en présence d'azote. Suivant la pression du gaz dans l'enceinte ($10^{-5} < P_{N2} < 1.33$ Pa), on est capable de préparer des films de carbone amorphe dopé ou de carbone nitruré (CNx avec $0.1<x<0.4$). L'incorporation d'azote dans ces matériaux leur confère des propriétés électroniques très attractives, en particulier dans le domaine de l'émission d'électrons sous l'effet d'un champ appliqué (émission de champ).

▪ Enfin, dans le troisième régime, la cible de graphite est ablatée sous flux de gaz, à haute température (T>800°C) et en présence d'un catalyseur métallique (Fe, Ni, Co…). Dans ces conditions, on réalise la synthèse de nanostructures 3D à base de carbone, nano-agrégats et nanotubes de dimensions contrôlées.

4) L'Arc Cathodique

Ce procédé connu sous le nom de **"Cathodic arc" [30, 38-40]** est largement utilisé pour produire des revêtements de carbone amorphe non hydrogéné à dureté élevée. Le principe consiste à créer un plasma énergétique avec une densité d'ions élevée, à l'aide d'un arc électrique généré dans un vide poussé en touchant la cathode de graphite avec une petite électrode de carbone appelée électrode de carbone striker (Figure 1.7).

Le faisceau de la cathode est petit de l'ordre de 1-10µm, et peut porter une densité de courant très élevée de l'ordre de 10^6-10^8 A/cm^{-2}. Il est formé par un processus d'émission explosif. Ceci crée, en plus du plasma, des substances particulières de taille submicronique. Ces substances peuvent être filtrées en passant le plasma le long d'un filtre magnétique toroïdal, comme le montre la figure 1.7-a. Ceci est connu en tant qu'**arc cathodique filtré sous vide** ou "Filtered Cathodic Vacuum Arc" (FCVA).

Les courants toroïdaux produisent, le long de l'axe du filtre, un champ magnétique d'environ 0.1 T. Ainsi, les électrons du plasma suivent l'axe du filtre en empruntant une trajectoire hélicoïdale autour des lignes du champ magnétique. Ce mouvement produit un champ magnétique électrostatique qui force les ions positifs à suivre les électrons autour du filtre. Les éléments particuliers ainsi que les neutrons ne peuvent pas suivre le champ et ils frappent les parois et leurs cloisons. Ainsi, le filtre augmente à sa sortie l'ionisation du plasma d'environ 30 à presque 100% et le faisceau sortant est condensé sur le substrat pour produire du DLC amorphe non hydrogéné.

Le filtrage peut être amélioré par un facteur 100, en ajoutant des cloisons le long de la section du filtre, et en utilisant un filtre à double courbure en S (figure 1.7-b). Et aussi, en utilisant un arc fonctionnant en mode pulsé et non pas en mode continu.
A l'extrémité de la cathode, selon le courant de l'arc, le plasma a une énergie moyenne de 10-30 eV. Une tension en courant continu (DC) ou en radiofréquence (rf) est appliqué au substrat pour augmenter l'énergie d'ion incident **[41]**.

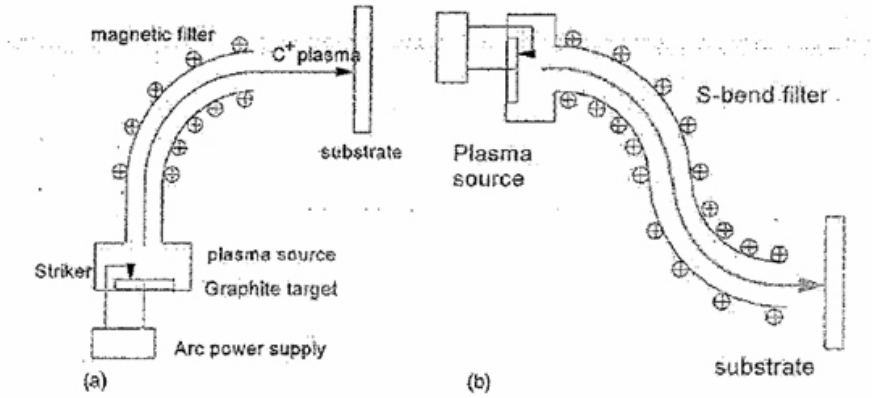


Figure 1.7: Dépôt par Arc Cathodique avec un filtre: a) simple courbure et b) en S [30].

Les **avantages de la FCVA** sont:

- La production d'un plasma fortement ionisé ce qui conduit à la formation de revêtement à dureté élevée.
- L'énergie des ions est distribuée d'une manière assez étroite.
- Le taux de croissance de la couche est élevé, de l'ordre de 1 nm/s pour des coûts bas.
- Le faisceau de dépôt est neutre, ce qui permet le revêtement des substrats isolants.

Les **inconvénients** sont:

- Le filtrage n'est pas parfois suffisant pour certaines applications.
- Le faisceau de la cathode est instable.
- La surface des revêtements est rugueuse et contient des "gouttelettes" ce qui nécessite une procédure de polissage après dépôt.

2.3.1.2. Comparaison des modes de déposition PVD

Les procédés PVD offrent de loin la plus large variété de dépôts et permettent de déposer du carbone amorphe à propriétés très variées. Selon l'application et le type de DLC voulu, une méthode de dépôt est choisie par le fabriquant. Le tableau 1.2 résume les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode.

Procédés PVD	Avantages	Inconvénients
Evaporation sous vide	- Vitesse de dépôt élevée - Matériel simple - Investissement faible - Faible température du substrat (dépôt sur plastique) - Bien adaptée aux applications électriques et optiques	- Faible pouvoir de recouvrement - Adhérence faible - Dépôt poreux et non uniforme **- Dépôt DLC de faible dureté mécanique**
Pulvérisation cathodique (Magnétron)	- Maîtrise de stoechiométrie - Bonne adhérence des dépôts - Bon pouvoir de recouvrement - Vitesse de dépôt élevée - Faible température de dépôt **- Dépôt DLC de dureté mécanique moyenne**	- Investissement élevé - Réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse - Cible sensible à la fissuration
Ablation laser	- Absence de source polluante à l'intérieur de l'enceinte - Utilisation des cibles de très petites dimensions (quelque mm^2) **- Dépôt DLC de dureté mécanique élevée**	- Investissement élevé - Faible pouvoir de recouvrement - Difficile d'appliquer à l'échelle industrielle - Des dépôts à surface rugueuse
Arc Cathodique	- Bon pouvoir de recouvrement - Bien adapté aux applications mécaniques **- Dépôt DLC de dureté mécanique élevée**	- Investissement élevé - filtrage parfois insuffisant pour certaines applications - Des dépôts à surface rugueuse et avec goutelettes

Tableau 1.2: Comparaison des modes de déposition PVD.

2.3.2. Les Procédés Chimiques

Ces procédés, souvent appelés CVD pour "Chemical Vapor Deposition", utilisent des précurseurs gazeux comme source de carbone et font intervenir des réactions chimiques pendant le dépôt.

Mis au point vers 1968, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle on utilise la réaction d'un composé gazeux du corps à déposer (généralement des composés hydrogénés), avec un gaz réducteur (souvent l'hydrogène) pour former un film solide déposé sur un substrat. Dans le cas des DLC, les précurseurs utilisés sont généralement le méthane, le benzène, le cyclohexane, etc..., et le film obtenu est en général composé de carbone amorphe hydrogéné.

Une transition entre phase gazeuse et phase solide se produit lors de la réaction chimique, au voisinage de la surface du substrat chauffé (figure 1.8). Le résultat est une adsorption et une réaction chimique à la surface, qui génère des atomes libres. Ces atomes ont une mobilité de surface qui leur permet de trouver les sites de croissance. Les produits volatils de la réaction sont désorbés. Le type de dépôt, amorphe pour les DLC et polycristallin ou monocristallin pour le diamant, est fonction de la température et du type de substrat.

Cette méthode de **CVD** est dite **« classique » ou « thermique »**, car la température du substrat (600-1400°C) fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction hétérogène à l'origine de la croissance du matériau déposé.

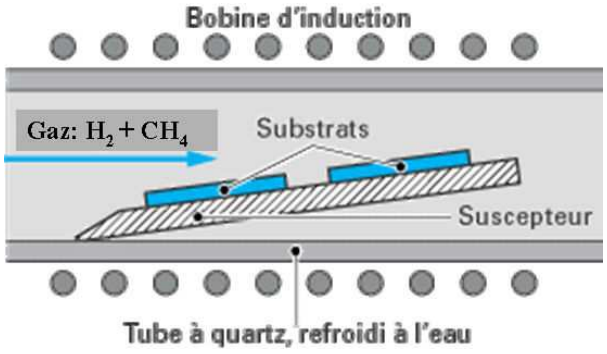


Figure 1.8: Dépôt par CVD.

Dans certains cas, les fortes températures de dépôt engendrent des contraintes résiduelles importantes pendant la phase de refroidissement. Ces contraintes dépendent fortement des caractéristiques mécaniques du substrat et de la couche à déposer, et peuvent avoir un impact sur la qualité du film et ses performances en service.

Afin de diminuer la température d'élaboration, différentes variantes se sont développées en faisant appel à l'utilisation de précurseurs plus réactifs pour activer la réaction chimique, telles que les espèces activées chimiquement par laser (LCVD) ou par un plasma froid et/ou un rayonnement. Les plasmas froids, résultant d'une décharge électrique dans un gaz, sont des milieux ionisés hors équilibre thermodynamique, dans lesquels l'énergie est essentiellement transmise aux électrons. Ce sont ces électrons qui excitent et dissocient les molécules avec création d'espèces très réactives (ions, radicaux, métastables) conduisant à la formation de couches à des températures proches de l'ambiante.

Il existe de nombreuses méthodes CVD qui permettent de créer un plasma dans un gaz. Chacune faisant appel à un moyen d'excitation différent de l'autre. Citons comme exemple, l'activation thermique au moyen d'un filament chaud (HFCVD). Toutefois, la méthode la plus populaire est la CVD assistée par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce procédé, le plasma est habituellement généré par une décharge électrique entre deux électrodes (configuration diode), dans une enceinte contenant un gaz ou un mélange de gaz, à des pressions de l'ordre de 10^{-4} hPa à quelque hPa. Différents types de décharge peuvent être utilisés, les plus connus sont la DC et la RF. La RF PECVD est la méthode la plus couramment utilisée (Figure 1.9-b) **[30, 42-45]**.

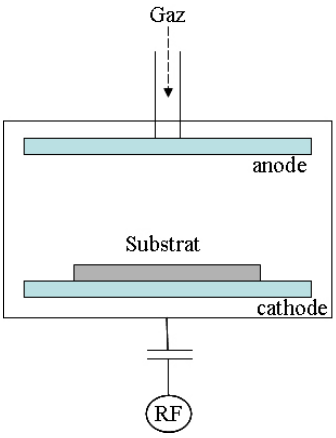


Figure 1.9: Dépôt par rf PECVD (excitation par radiofréquence).

Sous l'impulsion de certaines applications industrielles et le développement de nouveaux procédés, des modifications ont été imposées sur les techniques PECVD au cours des années. Par exemple, pour déposer une couche de diamant monocristallin, on utilise la méthode CVD où le plasma a été intensifié par un générateur micro-onde **(MWCVD)**. Ainsi, à partir d'un mélange de gaz contenant de l'hydrogène et des faibles fractions de CH_4, on obtient des dépôts constitués principalement de carbone sp^3, le sp^2 ayant subi un traitement de gravure sélective grâce à l'hydrogène présent en grande quantité.

Les **avantages** principaux des techniques CVD sont les suivants:

- La facilité d'obtenir un grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, notamment des revêtements contenant de l'hydrogène.
- L'obtention des couches de bonne qualité.
- Un excellent pouvoir de recouvrement.
- Une bonne adaptabilité dans une chaîne de production.
- Offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs, ce qui permet d'éliminer une étape de traitement et de planarisation de la surface.

Les **inconvénients** sont:

- Plusieurs paramètres entrent en jeu et doivent être contrôlés : la concentration de vapeur, la composition du gaz, la température, le flux du gaz,…
- Une décomposition incomplète des précurseurs peut laisser des impuretés indésirables dans le dépôt.

2.3.3. Conclusion

Chaque méthode de dépôt, physique ou chimique, est adaptée à un type d'application et génère un DLC avec des propriétés uniques. Mais le plus important et le facteur le plus critique reste la reproductibilité des dépôts synthétisés par le même procédé.

2.4- Structure et classification des DLC

Les DLC sont une forme métastable du carbone. Ces matériaux sont constitués d'un mélange d'atomes de carbone sp^3 et sp^2 et d'une teneur en hydrogène variable. Ils peuvent aussi contenir des traces de carbone sp^1. Le taux de sp^3, sp^2 et d'hydrogène dépend des techniques et des paramètres de dépôt utilisés, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Ainsi deux matériaux appelés DLC peuvent être très différents.

Contrairement aux structures cristallines parfaitement définies, la structure exacte des DLC est mal connue, vue la nature amorphe du carbone, et elle est très discutée dans la littérature scientifique **[20, 46-49]**. La structure la plus couramment admise, est celle prétendant qu'ils sont composés de clusters de liaison sp^2 incorporés dans une matrice de carbone amorphe sp^3 **[50, 51]**.

Les DLC sont classés en deux grandes familles selon qu'ils contiennent ou pas de l'hydrogène: la famille des carbones amorphes hydrogénés et la famille des carbones amorphes non hydrogénés. Les différents types de DLC sont présentés dans la figure 1.10.

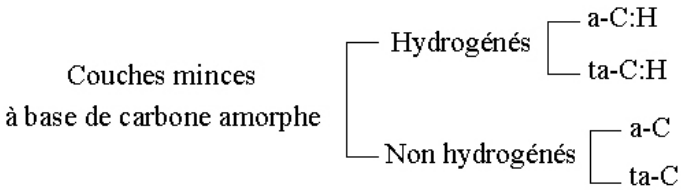


Figure 1.10: Les différents types de DLC et leur dénomination.

- La famille des carbones amorphes hydrogénés, désignée sous le terme "**a-C:H**", est obtenue par les méthodes de dépôt CVD. Dans ces films, la teneur en hydrogène peut varier considérablement selon la méthode de dépôt, la source gazeuse d'hydrocarbure et les paramètres de dépôt utilisés, et peut atteindre 50%. Alors que le taux de liaison sp^3 est compris entre 20 et 80%. Pour cette famille, l'hydrogène est important car il permet d'obtenir une large bande optique, une résistivité électrique élevée et permet de stabiliser la structure diamant en maintenant la configuration sp^3 **[52]**. Les films amorphes hydrogénés contenant un taux de liaisons sp^3 supérieur à 70% et peu d'hydrogène sont désignés par le terme "**ta-C:H**" (carbone amorphe hydrogéné tétraédrique).

- La famille des carbones amorphes non hydrogénés, désignée sous le terme "**a-C**", est obtenue par les méthodes de dépôt PVD. Dans ces films, l'hydrogène est généralement traité comme une impureté. Les films amorphes non hydrogénés sont divisés en deux groupes: les "**ta-C"** (carbone amorphe tétraédrique) contenant majoritairement du carbone sp^3 et les "**a-C"** contenant majoritairement du carbone sp^2. Les ta-C sont également désignés sous le nom de diamant amorphe, parce que leur structure est localement tétraédrique, comme le diamant, même si cette structure est désordonnée à moyenne et grande échelle. Leurs propriétés se rapprochent aussi de celles du diamant.

Les DLC de chaque famille sont représentés sur un pseudo-diagramme ternaire de "phases" (Figure 1.11). Ce diagramme a été proposé par Jacob et Möller **[53]**, puis repris et développé par Robertson **[54-56]**. Il présente d'une façon claire les différentes structures carbonées selon leur composition en hydrogène et leur rapport sp^3/sp^2.

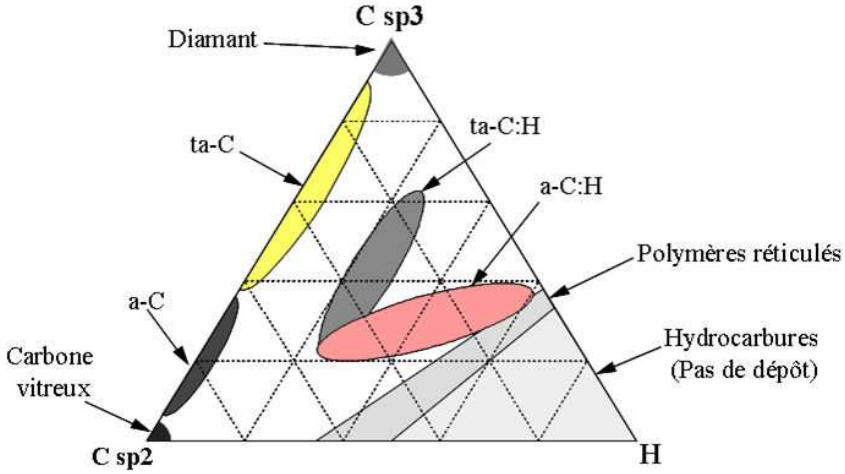


Figure 1.11: Diagramme ternaire de la composition des différents films DLC [55].

En dehors de ce diagramme de phase, d'autres types de matériaux carbonés existent, notons à titre d'exemple les couches minces de DLC dopé. Les dopants les plus utilisés pour les DLC sont les métaux (titane, …), le fluor, l'azote ou le silicium.

La grande variété des films DLC et la diversité des méthodes de dépôt employées pour les synthétiser sont une caractéristique unique à ces revêtements. Ceci leur confère des propriétés très variées afin de répondre à un grand nombre d'applications.

2.5- Propriétés fondamentales des DLC

La structure et les propriétés des revêtements DLC dépendent en grande partie de la technique de dépôt et des paramètres de dépôt appliqués. Pour cette raison avant d'évoquer les propriétés fondamentales des DLC, les principaux paramètres influençant leurs structures et leurs propriétés sont mentionnés.

Premièrement, le paramètre de dépôt le plus important qui influence la structure et les propriétés des films, est **l'énergie des ions** bombardant le substrat. Ceci est souvent exprimé sous le nom de tension de polarisation négative dans les techniques basées sur la décomposition des hydrocarbures. L'augmentation de l'énergie des ions bombardant le substrat pendant le dépôt entraîne une évolution de la structure du matériau obtenu suivant trois phases différentes:

▪ La première phase appelée "polymer-like" contient beaucoup d'hydrogène, elle est peu dense et à faibles propriétés mécaniques. Cette phase, caractérisée par la prédominance des groupes $=CH_2$, résulte de la décomposition inachevée des précurseurs gazeux due à la faible énergie des ions.

▪ La deuxième phase appelée "diamond-like" contient moins d'hydrogène, elle est plus dense et a des propriétés mécaniques élevées, ceci dû à la prédominance des liaisons sp^3.

▪ La troisième phase appelée "graphite-like", est pauvre en hydrogène, peu dense et à propriétés mécaniques moyennes.
D'autres paramètres tels que la pression de dépôt ou la densité du flux, ont aussi une influence significative mais dépendent des techniques de dépôt utilisées.

Le deuxième paramètre est la **température** du substrat. Les films sont typiquement formés à de basses températures et le chauffage du substrat au-dessus de cette température a habituellement des effets néfastes sur les propriétés du film. En fait, les DLC sont une forme thermodynamiquement métastable du carbone, comparée au graphite. Quand la température croît, une transformation graduelle d'un état amorphe à un état ordonné ou graphitique est observée. Dans le cas des a-C:H, cette graphitisation est accompagnée d'une désorption de l'hydrogène. Et quand la température seuil est dépassée, le film se transforme en cristallites de graphite, dû à la déshydrogénation des a-C:H. Il faut noter que la stabilité thermique des a-C:H est bonne jusqu'à 400°C. Et comme les ta-C ne contiennent pas d'hydrogène et qu'ils sont principalement formés de carbone sp^3, leur stabilité thermique est bonne jusqu'à 600°C. Cette stabilité thermique diminue avec la diminution du carbone sp^3 dans les films; par exemple un film qui contient 40% de carbone sp^3 commence à se graphitiser vers 430°C **[57]**.

Le troisième paramètre est la bonne **adhérence** des DLC à leur substrat afin de remplir les conditions nécessaires pour l'application souhaitée. L'adhérence dépend de la nature chimique du matériau utilisé comme substrat et peut être aussi affectée par les pré-traitements de la surface du substrat, la méthode de dépôt et les paramètres de dépôt utilisés. L'adhérence des films DLC est améliorée en appliquant des couches ou des multicouches intermédiaires, telles que le Ti, Si, Cr, W, Nb, TiC, SiC ou TiN/TiC **[52, 58]**.

Une fois les paramètres ci-dessus contrôlés, la structure et les propriétés des DLC sont définies. En comparaison avec le diamant qui a le module de Young et la dureté les plus élevés de tous les matériaux, dû à sa grande densité moléculaire, les ta-C possèdent des propriétés mécaniques élevées qui se rapprochent de celle du diamant. Pour les a-C:H, leurs propriétés dépendent de leur quantitè d'hydrogène et atteignent seulement environ 15% de celle du diamant. Le tableau 1.3 résume les principales propriétés de chaque type de DLC en comparaison avec les matériaux carbonés standards.

	Densité (g/cm^3)	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)	sp^3 (%)	H (at.%)	Gap (eV)
Diamant	3.515	100	1100	100	0	5.5
Graphite	2.267		20	0	0	- 0.04
a-C:H dur	1.6-2.2	10-20	< 300	40	30-40	1.1-1.7
a-C:H mou	1.2-1.6	<10	< 300	60	40-50	1.7-4
ta-C:H	2.4	50		70	30	2.0-2.5
a-C (évaporation)	1.9	3		0	0	0.4-0.7
a-C (sputtering)	2.2	11-15		5	0	0.5
ta-C	3.1	55-80	< 900	80-88	<1	2.5
Carbone vitreux	1.3-1.55	3		0	0	0.01
Polyéthylène	0.92	0.01		100	67	6

Tableau 1.3: Propriétés générales des matériaux carbonés [30, 55, 59].

Concernant les contraintes résiduelles, leur évolution dans les films DLC dépend de la méthode de dépôt et des conditions de dépôt utilisées et peuvent avoir de graves conséquences sur le comportement tribologique et la durée de vie des revêtements. En général, les DLC hydrogénés (a-C:H) possèdent des contraintes résiduelles généralement compressives, pouvant atteindre 4-6 GPa **[60],** alors que les ta-C sont exposés à des contraintes plus sévères pouvant atteindre 10-12 GPa **[55],** ce qui limite l'épaisseur des films. Mais avec l'incorporation de certains dopants (silicium, fluor) et l'évolution continue des techniques de dépôt, ces contraintes ont été diminuées.

2.6- Propriétés tribologiques des DLC

Le comportement tribologique des DLC (frottement et usure) varie énormément en fonction, de la nature et des propriétés des films (paramètres de dépôt), de l'environnement (humidité, vide, …) et des paramètres tribologiques (mécaniques, thermiques, cinématiques) appliqués. La figure 1.12 résume ces différents paramètres. Ainsi le coefficient de frottement de ces films couvre une gamme allant de 0.001 à 0.7, ce qui représente sans doute la plus large gamme de frottement de tous les types de revêtements **[61]**. Quant à l'usure, certains DLC sont très mous et facilement rayables alors que d'autres sont extrêmement durs et très résistants, présentant un faible taux d'usure normalisé de l'ordre de 10^{-11} $mm^3.N^{-1}.m^{-1}$.

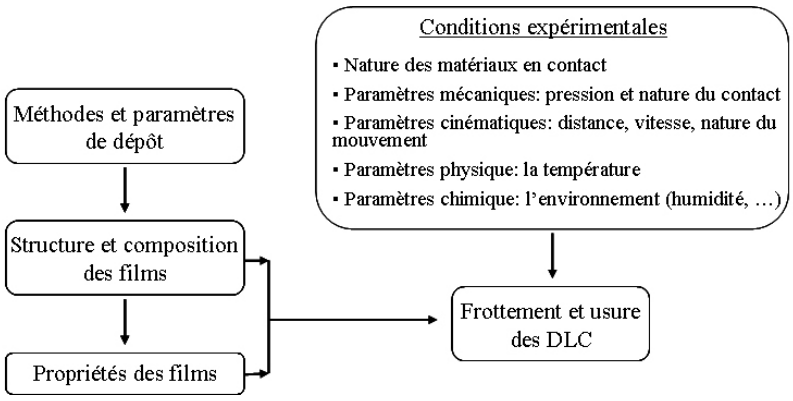


Figure 1.12: Interdépendance entre les méthodes de dépôt, les propriétés, les conditions expérimentales et la tribologie des films DLC [52].

En plus des paramètres mentionnés ci-dessus, la rugosité de la surface des films joue un rôle très important dans le comportement tribologique des DLC surtout en phase d'accommodation des surfaces (début du frottement), ceci dû aux contacts entre les surfaces rugueuses en contact. Les facteurs qui définissent la rugosité des films sont: la rugosité du substrat et la méthode de dépôt utilisée. Les DLC ayant une structure amorphe imitent la rugosité de leur substrat. Pour cette raison, les DLC sont généralement déposés sur des substrats très bien polis pour obtenir des films peu rugueux. Quant aux méthodes de dépôt, certaines techniques comme la PLD et l'arc cathodique produisent des DLC rugueux; un post-polissage particulier des films est effectué pour diminuer cette rugosité.

Dans la section suivante, nous allons effectuer une synthèse sur les effets de l'environnement et la nature des films sur le comportement tribologique des DLC. Les mécanismes de frottement proposés dans la littérature seront également présentés pour expliquer chaque type de comportement.

2.6.1. Effet de la nature des films et de l'environnement sur le frottement

a) Frottement des DLC sous vide

Sous vide, en absence de tout environnement gazeux ou liquide, la composition chimique des films (ratio sp^3/sp^2, teneur en hydrogène) détermine le comportement en frottement des DLC. Pour les DLC non hydrogénés, des coefficients de frottement élevés supérieurs à 0,5 sont observés avec beaucoup d'usure. Ce comportement tribologique est semblable à celui du graphite et du diamant qui ont des coefficients de frottement de l'ordre de 0,5 et 0,9 respectivement **[62-66]**. En ce qui concerne les a-C:H, ils présentent deux types de comportement selon leur teneur en hydrogène **[52, 67-69]**. Les DLC contenant une quantité d'hydrogène inférieure à 30 % présentent un frottement élevé supérieur à 0,5 après une courte période de faible frottement **[52]**. Alors que les DLC contenant une teneur d'hydrogène supérieure ou égale à 40 %, présentent des frottements très faibles qui varient entre 0,001 à 0,02 **[24, 52, 70-72]**. Le seuil 30-40 % d'hydrogène constitue la teneur à partir de laquelle le frottement bascule (Figure 1.13) **[52]**. Il faut noter que des valeurs de frottement inférieures à 0,01 sont appelées "**supra-glissement"** et correspondent à une quasi absence de résistance au glissement.

b) Frottement des DLC dans l'air ambiant

Pour une humidité relative de 20 à 60%, tous les types de DLC, sans exception, présentent des coefficients de frottement comparables variant entre 0,06 et 0,2 comme pour le graphite et le diamant **[62]**. La teneur en hydrogène, qui joue un rôle primordial dans la définition du frottement sous vide des DLC hydrogénés, n'a que peu d'influence dans l'air ambiant (figure 1.13). En comparaison avec les résultats obtenus sous ultravide, le frottement et l'usure du graphite, du diamant et des DLC peu et non hydrogénés sont améliorés, alors que le comportement tribologique des DLC fortement hydrogénés se détériore avec la disparition du supra-glissement, laissant place à des coefficients de frottement plus élevés variant entre 0,06 et 0,1 **[72]**.

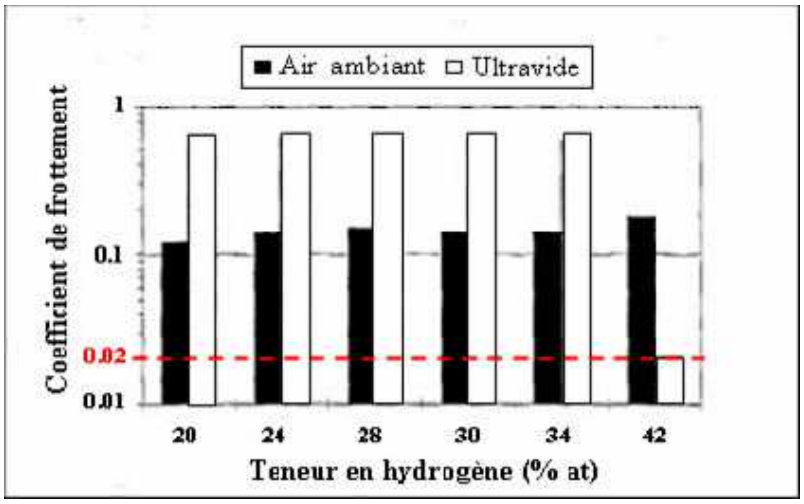


Figure 1.13: Variation du coefficient de frottement des DLC hydrogénés sous ultravide et à l'air ambiant en fonction de leur teneur en hydrogène [52].

La sensibilité des DLC fortement hydrogénés à l'humidité peut être atténuée par l'incorporation de certains dopants. Par exemple, l'incorporation de silicium dans la structure

des a-C:H permet d'obtenir des frottements inférieurs à 0,1 et une résistance à l'usure élevée comparable au DLC non dopé **[73]**. Les DLC contenant du silicium, du fluor, du bore et du soufre en petites quantités présentent des coefficients de frottement presque indépendants de l'humidité relative dans une gamme allant de 5 à 85% **[61]**. Le dopage des a-C:H par certains métaux comme le tungstène ou le tantale permet d'obtenir des coefficients de frottement autour de 0,02-0,04 **[74]**.

c) Frottement des DLC lubrifiés par des gaz ou des liquides

Sous un environnement gazeux, les DLC présentent un comportement tribologique dépendant de la nature et de la pression partielle du gaz présent. Plusieurs molécules gazeuses, qui existent naturellement dans notre environnement quotidien comme: l'azote, l'oxygène, la vapeur d'eau, et l'hydrogène, ont été utilisées dans la littérature pour étudier l'influence de chacune d'entre elles sur la réponse en frottement des DLC.

En présence de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'oxygène, les DLC non hydrogénés présentent respectivement un frottement de l'ordre de 0,07, 0,15 et 0,25 **[75]**. Quant aux DLC fortement hydrogénés, leur comportement tribologique est influencé par la présence de l'oxygène et surtout de la vapeur d'eau. En présence d'une pression d'oxygène identique à celle présente dans l'air ambiant, le frottement des a-C:H atteint 0,03 alors qu'en présence de vapeur d'eau le frottement augmente proportionnellement avec l'augmentation de la pression de vapeur pour atteindre des valeurs comprises entre 0,06 et 0,1 et plus, de même pour l'usure **[71]**. La vapeur d'eau diminue le frottement des DLC non hydrogénés mais augmente celle des a-C:H (figure 1.14), par comparaison avec leur comportement tribologique sous vide.

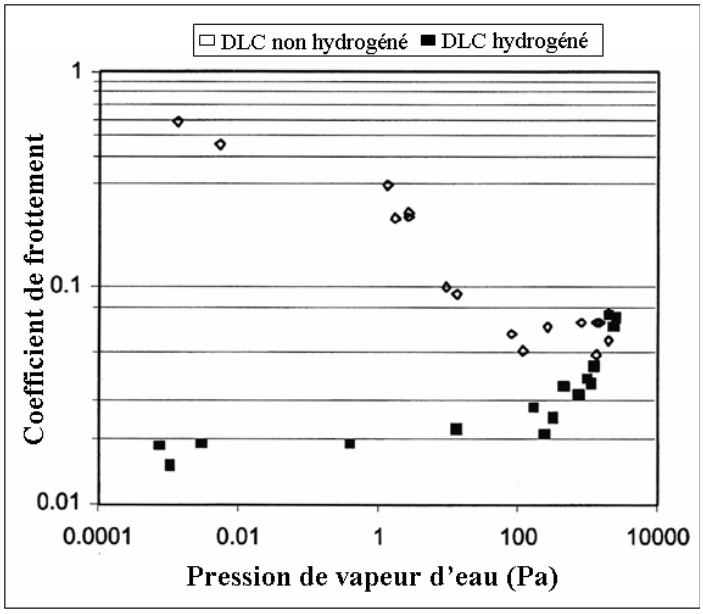


Figure 1.14: Résumé du comportement tribologique des DLC en fonction de la pression de vapeur d'eau [71].

Concernant les DLC peu hydrogénés, Fontaine et *al* **[76,77]** ont reporté un comportement de supra-glissement en présence d'hydrogène gazeux. Alors qu'en présence d'autres gaz, comme la vapeur d'eau par exemple, le frottement varie entre 0,1 et 0,2. L'hydrogène joue un rôle très important dans le comportement tribologique des DLC

hydrogénés soit en tant que constituant de la structure carboné soit comme un gaz introduit dans l'environnement de ces films **[52, 76, 77]**.

En présence de lubrifiants liquides, peu de travaux ont été reportés dans la littérature. On peut citer les travaux de Ronkainen et *al* **[78]** et De Barros et *al* **[79]**. Le premier groupe a étudié le comportement tribologique des DLC en présence d'eau, qui existe dans la plupart des applications industrielles. Les travaux ont montré que les DLC non hydrogénés sont lubrifiés par l'eau avec un frottement qui varie entre 0,04 et 0,1 et une absence d'usure, alors que les DLC hydrogénés présentent une usure sévère et une délamination avec un frottement élevé de l'ordre de 0,7. Le second groupe a étudié le comportement tribologique des DLC en présence d'huiles additivées et non-additivées, habituellement utilisées dans les applications industrielles pour diminuer l'usure et le frottement des surfaces en acier. Ces travaux ont montré qu'en présence de l'huile non additivée (appelée huile de base), les DLC présentent un frottement compris entre 0,08 et 0,1, alors qu'en présence d'additifs comme le dithiophosphate de zinc (un additif anti-usure) et le dithiocarbamate de molybdène (un additif modificateur de frottement), le coefficient de frottement des DLC hydrogénés diminue pour atteindre une valeur de 0,05 et celui des DLC non hydrogénés subit une légère diminution de frottement (μ=0,08). Quant à l'usure, tous les DLC présentent une absence d'usure apparente en présence ou absence d'additifs.

A l'exception des additifs utilisés par De Barros Bouchet, d'autres travaux ont montré que le comportement tribologique des DLC est plus ou moins indépendant du type de lubrifiant et de l'additif présent dans le contact, dû à la nature inerte des DLC **[80]**.

Tous les travaux sur les DLC en présence de lubrifiants étaient effectués en conditions de lubrification limite. Plus d'informations sur ce type de lubrification, sur les huiles de base et sur les additifs seront présentées dans le chapitre 2.

2.6.2. Mécanismes de frottement proposés dans la littérature

Les mécanismes d'action proposés dans la littérature pour expliquer cette variété de comportements tribologiques se divisent en deux groupes: mécanismes d'action liés à la nature des interactions entre les surfaces en contact, et mécanismes d'action liés à la formation d'un film de transfert et à des modifications dans la structure des DLC.

2.6.2.1. Mécanismes d'action liés à la nature des interactions entre les surfaces en contact

Sous vide, le frottement élevé du diamant, du graphite, des DLC peu et non hydrogénés résulte de l'élimination des contaminants adsorbés à l'extrême surface comme les hydrocarbures, l'oxyde de carbone, l'oxygène et les molécules d'eau. Dans le cas du diamant et des ta-C, la désorption induite par le frottement des espèces adsorbées conduit à l'apparition de liaisons σ non satisfaites, souvent appelées liaisons pendantes (dangling bonds), qui sous vide ne peuvent pas être passivées par reconstruction ou par adsorption d'autres éléments. Alors, elles vont interagir très fortement avec la surface antagoniste en créant de fortes liaisons covalentes avec les atomes de cette surface, contribuant ainsi à des coefficients de frottement très élevés. Dans le cas du graphite, la désorption des éléments de l'extrême surface ainsi que ceux intercalés dans le réseau atomique va entraîner le rapprochement des plans de graphite et favoriser les interactions fortes entres les orbitales π-

π^* des atomes hybridés sp^2. L'énergie de ces interactions est estimée entre 0.4 et 0.8 eV. Les a-C présentent le même type d'interaction que le graphite, ainsi que les DLC peu hydrogénés.

Quant aux a-C:H fortement hydrogénés leur supra-glissement sous vide est dû, d'après plusieurs auteurs **[66, 70, 72, 77, 81]**, aux faibles interactions de Van der Waals entre les composés hydrocarbonées des surfaces en contact. D'après Erdemir **[81]**, certains atomes de carbone de la surface sont dihydrogénés, ce qui permet d'une part une meilleure passivation ou protection de la surface et d'autre part de créer une répulsion entre les surfaces carbonés partiellement dihydrogénées (Figure 1.15). Cette répulsion provient du fait que les deux électrons de chaque atome d'hydrogène sont engagés dans la liaison σ près de la surface carbonée, les protons du noyau vont se déplacer vers le côté opposé, créant ainsi un dipôle de répulsion qui, par la suite, va engendrer des supra-glissements par effet de "sustentation".

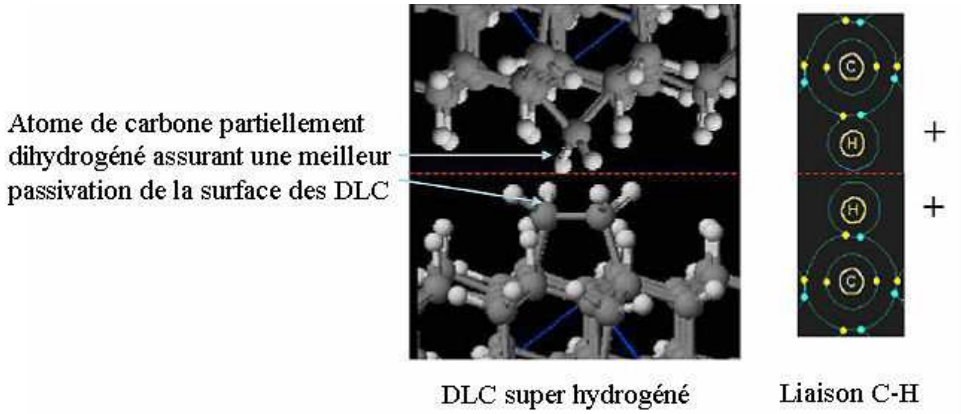


Figure 1.15: Illustration schématique de l'interface de contact entre deux DLC fortement hydrogénés [81].

Ce même auteur signale aussi qu'en plus de l'hydrogène fortement lié au carbone, des formes atomiques ou moléculaires d'hydrogène libre existent à l'intérieur de ces films. Ces derniers sont présents dans le volume des films et jouent le rôle de réservoir. Ils peuvent remplacer en cas de besoin l'hydrogène qui peut se désorber de la surface par effet mécanique ou thermique.

Dans l'air ambiant, l'amélioration du coefficient de frottement des DLC peu et non hydrogénés est attribuée à l'adsorption de la vapeur d'eau qui va passiver les liaisons pendantes et empêcher les interactions entre les orbitales π-π^*. Alors que l'augmentation du frottement pour les DLC fortement hydrogénés résulte de la formation de liaisons hydrogène, d'une énergie proche de 0.2 eV par liaison, par intercalation de molécules d'eau entre les liaisons C-H et C=O présentes sur chaque surface, créant ainsi des forces capillaires qui augmentent le frottement. Les liaisons C=O sur la surface des DLC ont été mises en évidence par plusieurs auteurs **[82, 83]** et résultent de la nature relativement oxydante de l'air ambiant.

Le Tableau 1.4 résume les mécanismes de frottement des différents types de DLC en fonction des interactions ou des liaisons présentes sur leur surface, sous ultravide et dans l'air ambiant.

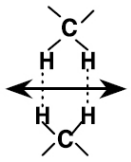
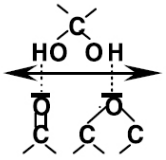
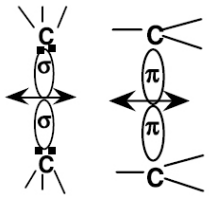
Type of DLC	a-C:H	a-C:H or a-C	H-free DLC (both ta-C and a-C)
Friction range	< 0.02	0.1 – 0.2	> 0.5
Nature of the interaction	Van der Waals	Hydrogen	σ or π
Energy (eV/bond)	0.08	0.2	0.4 – 0.8
Schematic of the interaction (environment)	 High flexibility (Inert environment or UHV)	 (Humid environment)	 (UHV)

Tableau 1.4: Mécanismes de frottement des différents DLC à l'échelle moléculaire sous vide et air humide [84].

Sous environnement gazeux, les molécules s'adsorbent faiblement à la surface des DLC pour former une barrière physique qui, selon la nature du gaz, détermine le comportement tribologique des films DLC. Dans le cas des DLC peu hydrogénés, la présence d'hydrogène gazeux permet de compenser le manque d'hydrogène dans les films et d'obtenir un frottement et une usure faibles, dus à la création de liaisons de Van der Waals entre les composés hydrocarbonés en contact. Quant aux DLC hydrogénés, l'adsorption des molécules d'eau sur les surfaces crée des liaisons hydrogène qui renforcent l'interaction entre les surfaces et conduit à l'augmentation de leur frottement par rapport à leur comportement sous vide. L'effet de l'oxygène n'est pas encore bien élucidé.

En présence de lubrifiants, le comportement tribologique des DLC dépend de la nature physique (viscosité, …) et la nature chimique (polarité, affinité chimique,…) des lubrifiants. En plus, dans le cas des lubrifiants additivés, le mécanisme d'action est attribué d'habitude aux réactions tribochimiques, c'est-à-dire à des réactions chimiques induites par le frottement entre les additifs et les surfaces en contact en régime de lubrification limite. Ces réactions dépendent de la nature des additifs et des surfaces et conduisent à la formation d'un film de protection appelé tribofilm.
Ce type de mécanisme peut intervenir dans le cas des DLC, ainsi le faible frottement des DLC hydrogénés en présence de dithiophosphate de zinc et le dithiocarbamate de molybdène est dû, d'après de Barros et *al* **[79]**, à la formation d'un tribofilm de disulfure de molybdène (MoS_2).

2.6.2.2. Mécanismes d'action liés à la formation d'un film de transfert et à des modifications dans la stucture des DLC

D'autres mécanismes ont été proposés reliant le comportement tribologique des DLC à la formation d'un film de transfert et à des modifications dans la structure carbonée des DLC.

La **formation d'un film de transfert** sur l'antagoniste non revêtu a été observé et rapporté par plusieurs auteurs **[83, 85-87]**. La formation de ces films conduit généralement à

de faibles frottements dans le cas des DLC hydrogénés et à des frottements élevés dans le cas des DLC non hydrogénés, surtout sous vide et en présence de gaz inerte **[81]**. Alors que dans le cas d'un contact DLC/DLC, ce type de transfert n'existe pas. La vitesse de formation de ce film, son épaisseur ainsi que sa composition, dépendent de la nature de l'antagoniste et des conditions expérimentales et environnementales. Ainsi la nature du film de transfert n'est pas toujours identique au film initial.

Dans le cas de la plupart des DLC, la caractérisation des films de transfert et des débris par spectroscopie Raman et spectroscopie de perte d'énergie des électrons montre une microstructure pseudo graphitique **[88, 89]**. Donc certains auteurs ont conclu qu'il y a modification de la structure carbonée des DLC au cours du frottement et ont appelé cette modification "**graphitisation**", vue la nature graphite-like du film de transfert. Ainsi les DLC vont avoir un comportement tribologique plus ou moins proche de celui du graphite ou des structures carbonés sp^2 sous diverses atmosphères.
D'après Liu et Meletis **[89, 90]**, le phénomène de graphitisation résulte de la déstabilisation graduelle de la structure sp^3 par la température flash (point éclair) produite au cours du frottement. Ce qui se traduit par la libération d'hydrogène. Cette libération amorce la transformation du carbone d'une structure sp^3 à une structure sp^2 ayant un comportement similaire au graphite. La conversion du carbone sp^3 en carbone sp^2 et la désorption de l'hydrogène des films au cours du frottement ont été signalées par d'autres auteurs **[91, 92]**.

2.7- Applications des DLC

De nos jours, les revêtements DLC ont envahi le monde industriel et commercial, dû à leurs propriétés exceptionnelles qui combinent faible frottement et très grande résistance à l'usure. Ces propriétés permettent une augmentation de la durée de vie des pièces revêtues et une économie d'énergie, ce qui répond aux besoins d'un grand nombre d'applications industrielles et permet de mieux conserver notre planète.

Ainsi les DLC sont utilisés comme revêtements dans le domaine du **transport**, où de nombreuses pièces de moteurs (poussoir, piston, pompe à **injection diesel** surtout **HDi**, …) sont revêtues de DLC. Les premières applications de cette technologie étaient dans les voitures et motos de course, puis elles se sont étendues pour couvrir les moteurs des voitures de la vie quotidienne (Volkswagen Lupo, Nissan Skyline et Infiniti G35) afin de diminuer la consommation de carburant pour mieux protéger l'environnement contre la pollution.

L'application la plus courante des DLC est comme **revêtement pour les disques durs et leur tête de lecture** pour les protéger contre l'usure et la corrosion et dans les **rasoirs** à multi-lames revêtus de DLC non hydrogénés pour réduire l'abrasion des peaux sensibles (Gillette Mach3®). De plus, certaines formes de DLC ont été certifiées par les services alimentaires de l'union européenne et sont utilisées dans les **machines de fabrication des produits alimentaires** comme les "chips". Cette application bénéficie de la nature inerte, non toxique et anti-usure des DLC.

Dans le domaine **biomédical**, les DLC sont utilisés pour leur biocompatibilité et servent comme revêtement anti-usure pour les articulations artificielles comme les prothèses de hanches et de genoux, et pour certains implants en contact direct avec le sang comme les endroprothèses vasculaires et les valves du coeur.

Et beaucoup d'autres applications (coupe de métaux, lunette solaire, lentilles de contact, microélectronique) dont le nombre ne cesse d'augmenter d'une année à l'autre, dû à la grande capacité des DLC à se métamorphoser d'une façon continue pour s'adapter aux exigences de l'application souhaitée. Ainsi les DLC sont qualifiés de revêtements "caméléon" ou "revêtements intelligents" (smart coatings).

3- Conclusion

Les DLC sont des revêtements uniques qui selon la technique de fabrication, qui constitue un art, présentent une grande variété de propriétés structurales, mécaniques et tribologiques détaillées dans les paragraphes précédents. Ces propriétés ont permis aux DLC de répondre aux besoins d'un grand nombre d'applications dont certaines les utilisent pour réduire l'usure et le frottement dans un contact sec et d'autres en présence de lubrifiants comme dans les applications moteurs.

Dans le cas de la lubrification sèche, le comportement tribologique des DLC ainsi que leurs mécanismes d'action sont bien connus grâce aux nombreux travaux disponibles dans la littérature. Mais en présence de lubrifiants, généralement formulés et taillés sur mesure pour des contacts en acier, les interactions entre les DLC et les huiles additivées sont mal connues. Et excepté le travail innovant de De Barros et *al* **[79]**, peu d'autres études ont été rapportées sur ce sujet **[80]**.

L'identification de la nature des interactions entre les additifs et les DLC est devenu une nécessité de nos jours. Cette identification permet d'une part de formuler de nouveaux lubrifiants qui seront mieux adaptés pour les DLC mais aussi pour l'environnement, et d'autre part de mieux optimiser les DLC. D'où la motivation et la démarche de ce travail de thèse qui consiste premièrement à étudier le comportement tribologique puis à identifier le mécanisme d'action entre des DLC non hydrogénés et un additif biodégradable très connu et déjà utilisé comme modificateur de frottement, le MonoOléate de glycérol (GMO).

Le chapitre suivant détaille la méthodologie employée pour atteindre ces objectifs.

4- Références bibliographiques

[1] A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*. New York, USA. McGraw-Hill, Inc. 457 p, 1976.

[2] B. Bhushan, *Principles and applications of Tribology.* New York, USA. John Wiley and Sons, Inc. 1020 p, 1999.

[3] H.W. Kroto, J.R. Health, S.C. O'Brien, R. Smalley. *C_{60}: Buckminsterfullerene.* Nature, 318, 162-163, 1985.

[4] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffmann. *Solid C60: a new form of carbon.* Nature (London), 347, 354-358, 1990.

[5] S. Iijima, *Helical micro-tubules of graphitic carbon*. Nature (London), 345, 56, 1991.

[6] Site internet du groupe du Pr R. Smalley à l'Université de Rice (Houston, USA): http://cnst.rice.edu.

[7] J. F. Field, *The properties of diamond.* Academic, New York, 1979.

[8] K. E. Spear. Journal of the American Ceramic Society, 72, 171, 1989.

[9] Schmellenmeier H. Exp Technik Physik, 1, 49 (1954).

[10] S. Eisenberg and R.Chabot, *Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon.* Journal of Applied Physics, 42, 2953, 1971.

[11] L. Holland and S. M. Ojha, *Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an r.f. target in a butane plasma*. Thin Solid Films, 38, L17, 1976.

[12] E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Sansalone, *Ion-beam-deposited polycrystalline diamondlike films*. Applied Physics Letters, 29, 118, 1976.

[13] C. Weissmental, K. Bewilogua, C. Schurer, K. Breuer and H. Zscheile, *Characterization of hard carbon films by electron energy loss spectrometry*. Thin Solid Films, 61 (2), L1, 1979.

[14] K. Enke, H. Dimigen and H. Hubsch, *Frictional properties of diamondlike carbon layers.* Applied Physics Letters., 36, 291, 1980.

[15] F. K. King, IEEE Trans. Magn. 17, 1376, 1981.

[16] T. C. Arnoldussen and E. M. Rossi, *Materials for magnetic recording.* Annual Review of Materials Science, 15, 379-409, 1985.

[17] B. V. Deryagin and D. B. Fedoseev. Sci. Am. 233, 102, 1975.

[18] J. Angus, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology* ed K. E. Spear and J. P. Dismukes, New York: Wiley, p 21, 1994.

[19] J. Robertson, *Hard amorphous (diamond-like).* Progress in Solid State Chemistry, 21 (4), 199-333, 1991.

[20] J. Robertson, *Properties of diamond-like carbon.* Surface and Coatings Technology, 50 (3), 185-309, 1992.

[21] A. Grill, V. Patel and B. Meyerson, *Tribological behavior of diamond-like carbon: effects of preparation conditions and annealing.* Suface and Coatings Technology, 49, 530, 1991.

[22] A. Erdemir, M. Switala, R. Wei and P. Wilbur, *A tribological investigation of the graphite-to-diamond-like behavior of amorphous carbon films ion beam deposited on ceramic substrates.* Suface and Coatings Technology, 50, 17, 1991.

[23] H. Rokainen, J. Koskinen, A. Anttila, K. Holmberg and J-P Hirvonen, *Tribological characterisation of hard carbon films produced by the pulsed vacuum arc discharge method.* Diamond and Related Materials, 1, 639-643, 1992.

[24] C. Donnet, M. Belin, J. C. Augé, J. M. Martin, A. Grill and V. Patel, *Tribochemistry of diamond-like carbon coatings in various environment.* Suface and Coatings Technology, 68-69, 626, 1994.

[25] J. Robertson, *Amorphous carbon.* Advances in Physics, 35(4), 317-374, 1986.

[26] J. C. Angus, P. Koidl, S. Domitz, *Plasma deposited Thin Films,* CRC Press, J. Mort. (Ed.), Boca Raton, 1986.

[27] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes,* Academic Press, London, 1996.

[28] Y. Lifshitz, *Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties.* Diamond and Related Materials, 5 (3-5), 197-583, 1996.

[29] Y. Lifshitz, *Diamond-like carbon — present status.* Diamond and Related Materials, 8 (8-9), 1659-1676, 1999.

[30] J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon.* Materials Science and Engineering, R 37, 129-281, 2002

[31] S. R. P. Silva, J.D. Carey, R.U. A. Khan, E. G. Gerstner and J. V. Anguita, *Handbook of thin Film Materials*, H. S. Nalwa (Ed.), Academic Press, New York, 2002.

[32] J. J. Cuomo, J. P. Doyle, J. Bruley, and J. C. Liu, *Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature.* Applied Physics Letters, 58, 466-468, 1991.

[33] W. Gissler, P. Hammer and J. Haupt, *Hardness and elasticity of diamond-like carbon films prepared by ion-beam assisted sputter deposition.* Diamond and Related Materials, 3, 770-774, 1994.

[34] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski and R. Brenn, *Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating.* Journal of Applied Physics, 9, 1416-1422, 1996.

[35] S. Logothetidis, *Hydrogen-free amorphous carbon films approaching diamond prepared by magnetron sputtering.* Applied Physics Letters, 69, 158-160, 1996.

[36] A. A. Voevodin and M. S. Donely, *Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review.* Suface and Coatings Technology, 82-8, 199, 1996.

[37] M. P. Siegal, L. J. Martinez-Miranda, J. N. DiNardo, D.R. Tallant, J. C. Barbour and P. N. Provencio, *High Powered Laser Ablation.* SPIE, 1998.

[38] B. F. Coll and M. Chhowalla*, Modelization of reaction kinetics of nitrogen and titanium during TiN arc deposition.* Surface and Coatings Technology, 68, 131-140, 1994.

[39] B. F. Coll, *Amorphous Carbon.* S. R. P. Silva et al. (Eds.), Worid Scientific, Singapore, 1998.

[40] M. C. Polo, J. L. Andújar, A. Hart, J. Robertson and W. I. Milne. *Preparation of tetrahedral amorphous carbon films by filtered cathodic vacuum arc deposition.* Diamond and Related Materials, 9, 663-667, 2000.

[41] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne and J. Koskinen. *Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy.* Physical Review, B 48, 4777 – 4782, 1993.

[42] J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, and B. Dischler, *The deposition and study of hard carbon films.* Journal of Applied Physics, 65, 3914-3918, 1989.

[43] J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, and B. Dischler, *The properties of a-C:H films deposited by plasma decomposition of C_2H_2.* Journal of Applied Physics, 67, 487-494, 1990.

[44] M. A. Lieberman, A. J. Lichetenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.* Wiley, New York, 1994.

[45] A. Grill, B. Meyerson, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology,* eds. K. E. Spear and J.P. Dismukes, John Wiley & Sons Inc., p 91, 1994.

[46] J. Robertson and E. P. O'Reilly, *Electronic and atomic structure of amorphous carbon.* Physical Review B 35, 2946 – 2957, 1987.

[47] B. Dischler and E. Bayer, *Properties of amorphous hydrogenated carbon films from ArF laser-induced C_2H_2 photolysis.* . Journal of Applied Physics, 68, 1237-1241, 1990.

[48] M. A. Tamor and C. H. Wu, *Graphitic network models of ``diamondlike'' carbon.* Journal of Applied Physics, 67, 1007-1012, 1990.

[49] J. C. Angus and Y. Wang, in *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings,* edited by R.E. Clausing and al. Plenum Press, 173, 1991.

[50] B. Dischler. *Bonding and hydrogen incorporation in a-C:H studied by infrared spectroscopy.* In P. Koidl and P. Oelhafen (eds.). EMRS Symposia Proceedings, 7, Amorphous Hydrogenated Carbon Films, France, les Editions de physique, 189-201, 1987.

[51] J. Robertson, *Mechanical properties and structure of diamond-like carbon.* Diamond and Related Materials, 1, 397-406, 1992.

[52] C. Donnet and A. Grill, *Friction control of diamond-like carbon coatings.* Surface and Coatings Technology, 94-95, 456-462, 1997.

[53] W. Jacob and W. Möller, *On the structure of thin hydrocarbon films.* Applied Physics Letters, 63, 1771-1773, 1993.

[54] J. Robertson, *Deposition Mechanism of Diamond-Like Carbon,* in Amorphous Carbon: State of the Art, Proceeding of the 1st International Specialist Meeting on Amorphous Carbon, 31 Juillet-1 Août 1997, S. R. P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne and G. A. J. Amaratunga, Word Scientific Publishing.

[55] J. Robertson, *Deposition and properties of diamond-like carbons.* Material Research Society Symposium Proceedings, 555, 12, 1999.

[56] J. Robertson, *Electronic and atomic structure of diamond-like carbon.* Semiconductor Science and Technology, 18, S12-S19, 2003.

[57] R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugent and S. Prawer, *Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp^3 fractions (ta-C to a-C).* Applied Physics Letters, 74, 2936-2938, 1999.

[58] A. A. Voevodin, J. M. Schneider, C. Rebholz and A. Matthews, *Multilayer composite ceramicmetal-DLC coatings for sliding wear applications.* Tribology International, 29, 559-570, 1996.

[59] A. A. Voevodin, A. W. Phelps, J. S. Zabinski and M. S. Donley. *Friction induced phase transformation of pulsed laser deposition diamond-like carbon.* Diamond and Related Materials, 5, 1264-1269, 1996.

[60] C. Weissmantel, *Preparation, structure and properties of hard coatings on the basis of i-C and i-BN.* In: K. J. Klabunde (ed.), Thin Films from Free Atoms and Particles, Florida, USA. Academic Press Incorporation, 153-201, 1985.

[61] A. Erdemir and C. Donnet, *Modern Tribology Handbook*, edited by B. Bhushan (Boca Raton, FL: CRC Press), p 871-908, 2000.

[62] D. H. Buckley, *Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication.* Tribology Series 5. Amsterdam, the Netherlands. Elsevier Scientific Publishing Company, p 617, 1981.

[63] R. H. Savage, *Graphite lubrication.* Journal of Applied Physics, 19 (1), 1-10, 1948.

[64] S. Chandrasekar and Bharat Bhushan, *The role of environment in the friction of diamond for magnetic recording head applications.* Wear, 153, 79-89, 1992.

[65] K. Miyoshi, R. L. C. Wu, A. Garscadden, P. N. Barnes and H. E. Jackson, *Friction and wear of plasma-deposited diamond films.* Journal of Applied Physics, 74, 4446-4454, 1993.

[66] M. N. Gardos, *Tribology and wear behaviour of diamond,* in Synthetic diamond: Emerging CVD Science and Technology, eds. K. E. Spears et J. P. Dismukes, John Wiley & sons, pp. 419-504, 1994.

[67] S. Miyake, S. Takahashi, I. Watanabe and H. Hoshihara. ASLE Trans., 30 (1), 121, 1987.

[68] H. Zaidi, T. Le Huu and D. Paulmier, *Influence of hydrogen contained in hard carbon coatings on their tribological behaviour.* Diamond and Related Materials, 3, 787-790, 1994.

[69] T. Le Huu, H. Zaïdi and D. Paulmier, *Lubricating properties of diamond-like coating.* Wear, 181-183, 766-770, 1995.

[70] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, and G. Fenske, *Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties.* Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 18, 1987-1992, 2000.

[71] J. Andersson, R. A. Erck and A. Erdemir, *Frictional behavior of diamondlike carbon films in vacuum and under varying water vapor pressure.* Surface and Coatings Technology, 163, 535-540, 2003.

[72] A. Erdemir, *The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films.* Surface and Coatings Technology, 146-147, 292-297, 2001.

[73] W. J. Wu, T. M. Pai and M. H. Hon, *Wear behavior of silicon-containing diamond-like carbon coatings.* Diamond and Related Materials, 7, 1478-1484, 1998.

[74] H. Dimigen and C. P. Klages, *Microstructure and wear behavior of metal-containing diamond-like coatings.* Surface and Coatings Technology, 49, 543-547, 1991.

[75] J. Andersson, R. A. Erck and A. Erdemir, Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres. Wear, 254, 1070-1075, 2003.

[76] J. Fontaine, *Elaboration, Caractérisation et Tribologie de couches minces DLC (Diamond-Like Carbon) pour la lubrification des mécanismes spatiaux*, 2000, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[77] J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill and T. LeMogne, *Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films.* Surface and Coatings Technology, 146-147, 286-291, 2001.

[78] H. Ronkainen, S. Varjus and K. Holmberg, *Tribological performance of different DLC coatings in water-lubricated conditions.* Wear, 249, 261-271, 2001.

[79] M. I. de Barros Bouchet, J. M. Martin, T. Le-Mogne and B. Vacher, *Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives.* Tribology International, 38, 257-264, 2005.

[80] B. Podgornik, *Tribological behavior of DLC films in various lubrication regimes.* C. Donnet and A. Erdemir (eds.), Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Chapter 16, p 410-453, 2007.

[81] A. Erdemir, *Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films.* Tribology International, 37, 1005-1012, 2004.

[82] J. E. Olsen, T. E. Fischer and B. Gallois, *In situ analysis of the tribochemical reactions of diamond-like carbon by internal reflection spectroscopy.* Wear, 200, 233-237, 1996.

[83] D. S. Kim, T. E. Fisher and B. Gallois, *The effects of oxygen and humidity on friction and wear of diamond-like carbon films.* Surface and Coatings Technology, 49, 537-542, 1991.

[84] A. Erdemir and C. Donnet, *Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*. Journal of Physics D: Applied Physics, 39, R311-327, 2006.

[85] K. Miyoshi, *Studies of mechanochemical interactions in the tribological behaviour of materials.* Surface and Coatings Technology, 43/44, 799-812, 1990.

[86] A. Erdemir, F. A. Nichols, X. Z. Pan, R. Wei and P. Wilbur, *Friction and wear performance of ion-beam-deposition diamondlike carbon films on steel substrates.* Diamond and Related Materials, 3, 119-125, 1994.

[87] J. Fontaine, T. Le Mogne, J. L. Loubet and M. Belin, *Achieving superlow friction with hydrogenated amorphous carbon: some key requirements.* Thin Solid Films, 482, 99-108, 2005.

[88] A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan and P. Wilbur, *Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen.* Surface and Coatings Technology, 76-77, 559-563, 1995.

[89] Y. Liu, A. Erdemir and E. I. Meletis, *An investigation of the relationship between graphitisation and frictional behaviour of DLC coatings.* Surface and Coatings Technology, 86-87, 564-568, 1996.

[90] Y. Liu, A. Erdemir and E. I. Meletis, *A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films.* Surface and Coatings Technology, 82, 48-56, 1996.

[91] T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier and P. Voumard, *Transformation of sp^3 to sp^2 sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment.* Thin Solid Films, 290-291, 126-130, 1996.

[92] B. Racine, M. Benlahsen, K. Zellama, M. Zarrabian, J. P. Villain, G. Turban and A. Grosman, *Hydrogen stability in diamond-like carbon films during wear tests.* Applied Physics Letters, 75 (22), 3479-3481, 1999.

Chapitre 2

Approche Méthodologique

Méthodologie de Caractérisation des DLC: Morphologie, propriétés mécaniques et physico-chimiques, comportement tribologique

Sommaire du chapitre 2

1- Introduction **43**

2- Techniques de caractérisation **43**

2.1- Techniques de caractérisation morphologique **43**
2.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 43
2.1.2. Microscopie à Force Atomique (AFM) 44

2.2- Technique de caractérisation mécanique: Essai de Nano-indentation **44**

2.3- Techniques de caractérisation physico-chimique **45**
2.3.1. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) 45
2.3.2. Spectroscopie des électrons Auger (AES) 46
2.3.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) 46
2.3.4. Microscopie Electronique en Transmission (TEM) 47
2.3.5. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) 47
2.3.6. Préparation de lame mince par « Focus Ion Beam » (FIB) 48
2.3.7. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) 49
2.3.8. Mouillage 49

2.4- Récapitulatif des différentes techniques utilisées pour caractériser les DLC **49**

3- Méthodologie de caractérisation tribologique des DLC **51**
3.1- La lubrification en régime limite et le rôle des additifs **51**
3.2- La démarche expérimentale **52**
3.3- Lubrifiants étudiés **53**
3.3.1. La base synthétique utilisée 53
3.3.2. L'additif étudié: le MonoOléate de Glycérol (GMO) 54
3.3.3. Les molécules modélisants le GMO 55

3.4- Dispositifs expérimentaux **56**
3.4.1. Tribomètres pour étudier le comportement tribologique en phase liquide 56
3.4.1.1. Tribomètre 3-cylindres sur disque et tribomètre SRV 56
3.4.1.2. Tribomètre Cameron-Plint TE77 58
3.4.2. Tribomètre sous Environnement Contrôlé (TEC) pour étudier le comportement tribologique en phase gazeuse 60

4- Récapitulatif général **62**

5- Références bibliographiques **64**

1- Introduction

La diversité des techniques d'élaboration des DLC et l'existence de plusieurs producteurs sur le marché d'aujourd'hui ont conduit à la création d'une large variété de DLC de nature et propriétés très différentes, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Ainsi deux matériaux appelés, par exemple, ta-C chacun provenant d'un producteur différent peuvent être très distincts. D'où la nécessité de caractériser chaque DLC afin d'établir sa propre carte d'identité (rapport sp^3/sp^2, teneur en hydrogène, dureté, …). Cette étape est primordiale et une des clefs pour comprendre son comportement tribologique et essayer d'identifier le mécanisme d'action en présence d'un lubrifiant en régime de lubrification limite.

Ce chapitre aborde les diverses techniques de caractérisation employées pour étudier la morphologie, la structure et les propriétés mécaniques des DLC utilisés dans notre étude. Nous abordons aussi la démarche, les dispositifs et les paramètres expérimentaux utilisés pour étudier leurs comportements tribologiques en lubrification limite.

2- Techniques de caractérisation

Dans cette partie, nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour identifier la morphologie, les propriétés mécaniques et physico-chimiques des DLC utilisés avant et après les tests tribologiques.

2.1- Techniques de caractérisation morphologique

2.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La technique de Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM en anglais) est basée sur l'interaction électrons/matière. Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons et à détecter les différentes particules réémises (Figure 2.1). Ces particules permettent d'obtenir divers types d'informations.

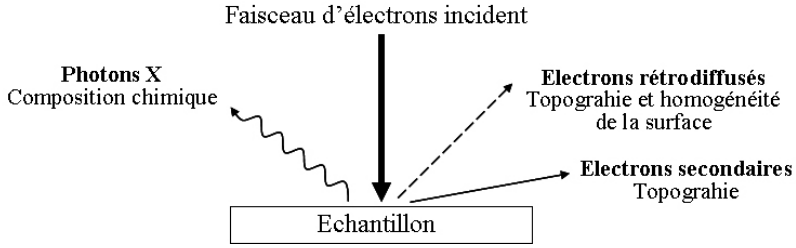


Figure 2.1: Particules résultants de l'interaction électrons/matière.

L'interaction du faisceau d'électrons incident avec la surface conduit principalement à l'émission des électrons secondaires (SE) qui sont émis par la surface, des électrons rétrodiffusés (BSE) qui sont renvoyés par la surface en étant déviés par le cortége électronique, et des photons X. Les **électrons secondaires** (SE) ne sont émis que de la zone superficielle de la surface. Ils permettent d'obtenir une information sur **la topographie de la couche DLC**. Les **électrons rétrodiffusés** (BSE) dont l'intensité dépend essentiellement de la

nature des atomes constituant la surface de l'échantillon, fournissent une **image reliée à la composition** et permettent de mesurer **l'homogénéité chimique de nos couches en surface**. Les **photons X** permettent de déterminer la **nature chimique** des éléments constituant la surface des DLC. Le MEB utilisé est de type *"Tescan Vega 5136X"* doté de détecteurs d'électrons SE et BSE, et couplé à une microsonde EDX (Energy Dispersive X-Ray) de type *Rontex Quantax QX1*.

2.1.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a aussi été utilisée pour étudier la morphologie de nos couches de DLC. Son principe consiste à utiliser les forces d'interactions, généralement les forces de Van der Waals, entre la surface à observer et une pointe montée à l'extrémité d'un microlevier qui balaie la surface. Il permet ainsi de réaliser des **images topographiques et de quantifier la rugosité** avec des résolutions pouvant atteindre la dimension atomique. Ainsi la topographie et la rugosité de nos couches de DLC sont étudiées. L'AFM utilisé dans cette étude est de type VEECO® CPII, il a été utilisé en mode contact (force appliquée = 50 nN) avec des pointes MPP-31120 en silicium recouvert d'aluminium.

2.2- Technique de caractérisation mécanique: Essai de Nano-indentation

La nano-indentation est une technique qui permet de déterminer les propriétés mécaniques comme la dureté H et le module d'élasticité E d'un matériau. Ces propriétés sont évaluées au cours de l'enfoncement d'une pointe dans un matériau par la mesure de la force appliquée en fonction de l'enfoncement de la pointe lors d'un cycle de charge/décharge. Les essais de nano-indentation réalisés sur nos couches minces de DLC ont été effectués avec un Nanoindenter de type XP® commercialisé par la société MTS® (figure 2.2-a) **[1]** à température ambiante, en mode dynamique. Ce mode consiste à superposer une oscillation de faible amplitude (typiquement 1 nm) à fréquence constante (ici 32 Hz) au mouvement continu lent de l'indenteur, de manière à mesurer en continu la raideur du contact pointe-échantillon. Ceci permet de mesurer en continu le module d'élasticité et la dureté en fonction de la profondeur d'indentation. La pointe utilisée est une pyramide en diamant de type Berkovich (figure 2.2-b) à base triangulaire (115°12 entre arêtes). L'interprétation des courbes charge/décharge est effectuée selon le modèle de Loubet et *al* **[2]**. La dureté H est égale au rapport entre la force appliquée P et l'aire de contact projetée A, et le module d'Young réduit E* est déduit de la formule: $E^* = E/1-\nu^2 = S\pi^{1/2}/2A^{1/2}$, où ν est le coefficient de poisson du matériau étudié et S est la raideur de contact (mesurée directement pendant l'essai).

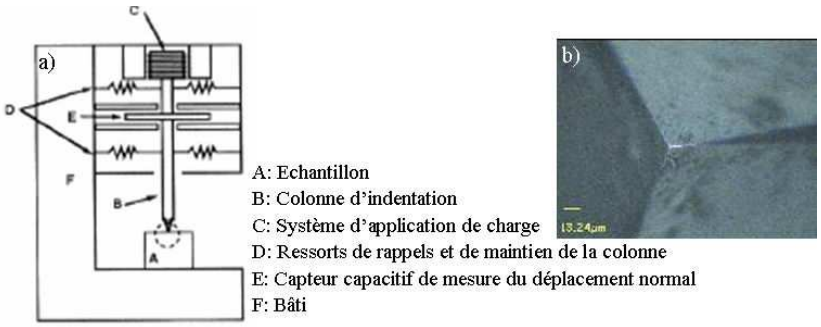


Figure 2.2: a) Schéma de principe du Nanoindenter XP® [1], b) Photographie de la pointe de type Berkovich.

2.3- Techniques de caractérisation physico-chimique

La caractérisation chimique, moléculaire et structurale des DLC a été effectuée en couplant plusieurs techniques d'analyse de surface toutes basées sur le principe d'interaction de particules (électrons, ions ou photons suivant le cas) avec la matière. De ces interactions vont naître de nouvelles particules, renseignant sur la nature du matériau et plus précisément sur la nature de la surface étudiée.

2.3.1. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Cette technique permet de déterminer la répartition des éléments en profondeur en partant de la surface. Elle est très sensible permettant la détection même des éléments présents en très faible quantité (le ppm), et, elle est applicable sur tous les matériaux (isolants, semi-conducteurs, métaux). Dans le cas d'analyses SIMS, l'impact d'un faisceau d'ions primaires sur une cible provoque la pulvérisation de celle-ci **[3,4]**. Des molécules ionisées sont entre autres émises, appelées ions secondaires, identifiables suivant leurs masses. Ces dernières vont donc donner une information de type moléculaire sur la nature de la surface étudiée.

La technique étant par principe destructive (pulvérisation de la surface), la profondeur sondée dépendra de la densité de courant d'ions primaires. Dans le cas d'expériences en SIMS Dynamique (DSIMS), la densité de courant est forte, entraînant l'élimination successive de quelques monocouches par érosion ionique ce qui fournit des informations sur la composition de la surface étudiée. Dans le cas d'expérience en SIMS Statique (SSIMS) la densité de courant est beaucoup plus faible (inférieure à 10^{-8} $A.cm^{-2}$) permettant l'analyse d'une monocouche atomique ce qui fournit des informations de type moléculaire et élémentaire.

A partir des années 80, des nouveaux dispositifs d'analyse en SIMS Statiques ont apparus avec un analyseur de type temps de vol (ToF: Time of Flight). Ces dispositifs sont couramment appelés ToF-SIMS et ils permettent une résolution très intéressante en masse ($m/\delta m= 4000$ pour $m>200$). Le principe de fonctionnement consiste à envoyer un pulse d'ions primaires et à mesurer le temps que mettent les ions secondaires accélérés à un potentiel donné (c'est-à-dire à la même énergie cinétique) pour parcourir le tube de l'analyseur. Les masses les plus lourdes mettront plus de temps à parcourir cette distance que les masses les plus faibles, permettant ainsi de les différencier.

Dans notre étude, nous avons effectué des profils en **DSIMS** pour étudier la **composition chimique** de nos DLC en allant de la surface au substrat, et des analyses en **SSIMS** pour avoir des **informations de types moléculaires** sur la composition de l'extrême surface des DLC après frottement. Les analyses ont été effectuées par la société Allemande Tascon en utilisant un appareil ToF-SIMS IV de ION- TOF. Les spectres en SSIMS ont été obtenus en utilisant un faisceau d'ions primaires pulsés d'Au^+ d'énergie 25 KeV qui balaye une surface de 100x100 μm^2. Les profils ont été obtenus grâce à une abrasion ionique couplée à de l'analyse en ions secondaires. L'abrasion ionique a été effectuée avec des ions d'O_2^+ de faible énergie (0.5 KeV). L'analyse et l'imagerie ont été effectuées en utilisant un faisceau d'ions pulsés de Ga^+ de 15 eV.

2.3.2. Spectroscopie des électrons Auger (AES)

La spectroscopie Auger **[3, 5]** consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons, et à détecter parmi les particules émises les électrons dits "électrons Auger" caractéristiques de la surface étudiée. Les électrons Auger sont éjectés lors de la réorganisation des cortèges électroniques résultant de l'ionisation des niveaux de cœur des atomes par un faisceau d'électrons primaires. Ces électrons sont collectés et leur énergie cinétique est mesurée. Et comme, la détection des pics Auger dans la distribution N(E) est difficile du à la faiblesse de leur intensité devant celle du fond continu, la détection du signal dérivé dN(E)/dE, dans lequel la contribution du fond continu est virtuellement annulée, est possible et permet de faciliter la détection des pics Auger. Ainsi la spectroscopie Auger permet généralement de déterminer la composition élémentaire d'une surface. Dans cette étude, elle va nous permettre également une **estimation du ratio carbone sp^3/ carbone sp^2 [6, 7]**.

La source d'électrons utilisée est un canon à effet de champs (FEG100, Field Emission Gun) disponible dans notre laboratoire, permettant une bonne résolution latérale avec une taille de spot d'analyse de l'ordre de 0.5 µm et une profondeur d'analyse de ~ 5 nm. Dans ce travail, une attention particulière a été apportée au pic du carbone Auger C KLL.

2.3.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES)

La spectroscopie d'absorption XANES **[8]** (X-Ray Absorption Near Edge Structure), est une technique qui aide à déterminer la structure d'un matériau. Elle a l'avantage d'être sélective quant à l'espèce atomique observée. Son principe consiste à envoyer un faisceau de rayon X d'énergie variable (50 à 1000 eV) sur la surface à analyser. Quand le rayonnement X correspond à l'énergie de transition d'un électron depuis un niveau de cœur de l'atome, un seuil d'absorption est observé et l'électron est éjecté. L'électron sera alors diffusé par l'environnement de l'atome absorbeur (Figure 2.3), c'est pourquoi l'absorption des rayons X est en quelque sorte une expérience de diffusion des électrons. Cet électron va finalement être récolté et analysé.
Dans le cadre de notre étude, cette technique permet d'identifier la composition et la structure des matériaux carbonés étudiés. Les analyses du seuil K du carbone ont été effectuées au Canada au CSRF (Canadian Synhrotron Radiation Facilities), avec une profondeur d'analyse de 10 nm et une résolution de 1 eV.

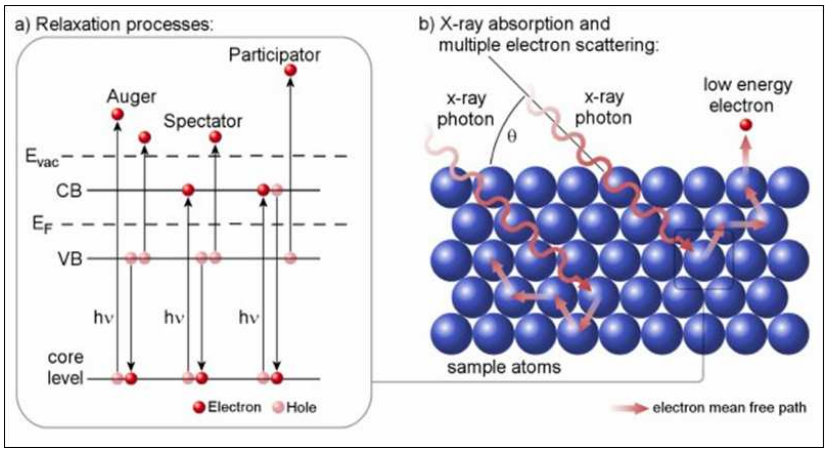


Figure 2.3: Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES).

2.3.4. Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction et de diffusion des électrons. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électron et à visualiser soit l'hologramme obtenu qui est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit utiliser une autre lentille pour obtenir la transformée de fourrier de la figure de transformation de fourrier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l'enregistrer sur une plaque photo.

Le TEM est une technique de caractérisation très puissante, car elle permet non seulement d'analyser la morphologie de l'échantillon, mais lorsqu'elle est couplée avec la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), il est possible d'obtenir des renseignements sur la composition, la nature des liaisons chimiques et les propriétés diélectriques et mécaniques du matériau.

Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour observer et analyser des lames mince de DLC obtenues par procédé FIB. Les microscopes électroniques en transmission utilisés sont le LEO 912 (tension d'accélération 120 kV) et le JEOL 2010 FEG (tension d'accélération 200 kV). Le LEO est équipé d'un filtre d'énergie de type oméga et d'un système d'analyse EELS. L'imagerie filtrée en énergie va permettre, entre autre, de **cartographier la répartition des liaisons chimiques** dans le cas des DLC et d'effectuer des spectres en perte d'énergie. Alors que le JEOL est équipé d'un système d'analyse X et permet d'effectuer des images en haute résolution.

2.3.5. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Cette technique qui nécessite le recours à la microscopie électronique en transmission, permet de déterminer les éléments présents dans un matériau à une échelle nanométrique. En plus, elle permet d'identifier les liaisons chimiques entre ses éléments et d'estimer le rapport carbone sp^3/sp^2 par des traitements basés sur la comparaison des contributions π et $\sigma+\pi$ du signal.

En EELS, le signal collecté provient des électrons incidents ayant perdu une énergie ΔE au cours de la traversée de l'échantillon. La quantité d'énergie ΔE perdue par un électron incident renseigne sur le type d'excitation, excitation des électrons de cœur ou des électrons des couches externes, sur la chimie du matériau. Ainsi les spectres EELS se composent de différentes régions. La région à forte perte d'énergie (> 100 eV), qui est caractéristique du seuil d'ionisation de l'élément présent dans l'échantillon (à l'exception de l'hydrogène quand il est lié au carbone), et la région à faible perte d'énergie (< 100 eV), qui correspond à l'excitation collective des électrons de valence ($\sigma+\pi$) appelés excitation des plasmons.

Dans notre étude, cette technique va nous permettre de déterminer les différentes formes d'hybridation de l'atome de carbone de nos DLC et de déterminer le rapport carbone sp^3/sp^2.

2.3.6. Préparation de lame mince par « Focus Ion Beam » (FIB)

Le procédé d'usinage par le FIB est une nouvelle technique qui permet, entre autre, de préparer une coupe transverse des échantillons pour l'analyse par le TEM. Cette technologie consiste à nano-usiner des lames très minces de l'ordre de 100 nm d'épaisseur par amincissement ionique appelé "lift-out" **[9, 10]**. La figure 2.4 présente un exemple de l'extraction d'une lame FIB.

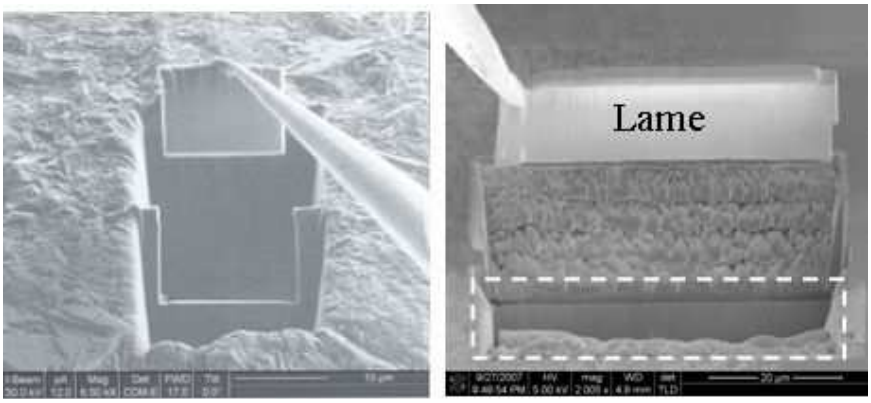


Figure 2.4: Extraction d'une lame FIB après amincissement ionique [11].

L'instrument utilisé ressemble à un TEM à l'exception du faisceau d'électrons qui est remplacé par un faisceau d'ions gallium Ga^+. Ces ions sont accélérés puis focalisés sur l'échantillon à usiner. Avant usinage, la surface d'intérêt est protégée de l'endommagement d'un changement de phase potentiel, par un dépôt métallique en Platine (Pt) ou en Tungstène (W). Puis l'amincissement ionique commence en suivant différentes étapes (Figure 2.5):

a) L'usinage s'effectue d'un côté en «escalier», et de l'autre en une tranchée rectangulaire.
b) Ensuite le bas, la partie gauche et une partie du côté droit de l'échantillon sont usinés (amincissement de la partie centrale).
c) Enfin l'échantillon est aminci à l'épaisseur voulue (100 nm)
d) La lame mince est arrachée (lift out) et collée sur une grille.

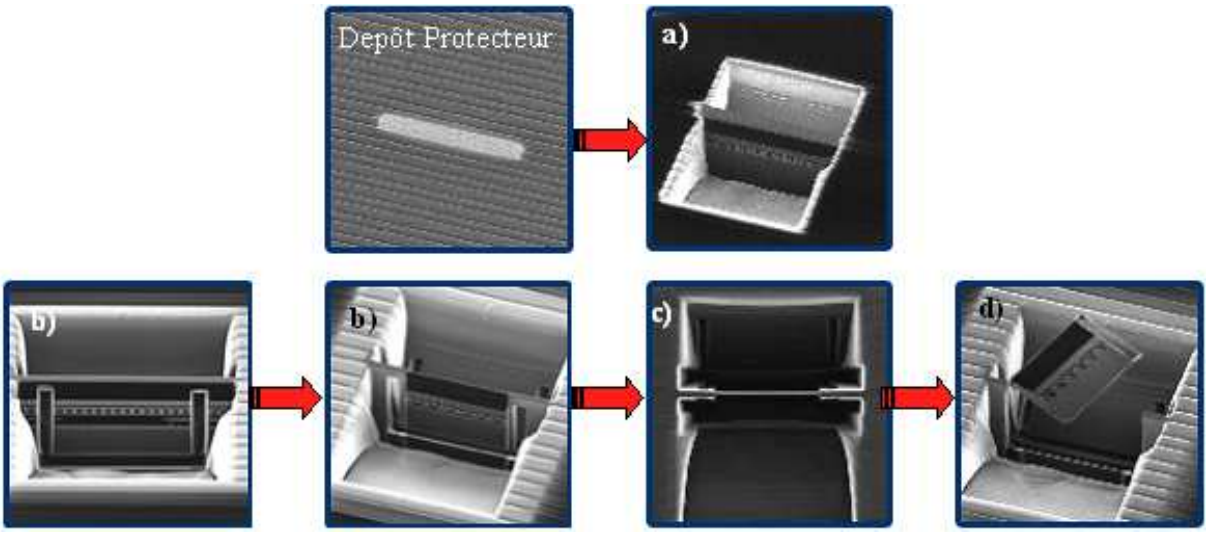


Figure 2.5: Schémas des différentes étapes de préparation d'une lame mince par amincissement ionique (lift-out).

Dans ce travail, les lames FIB ont été usinées à Grenoble par la société Serma Technologies, et les observations TEM ont été effectuées dans notre Laboratoire. **Le grand intérêt** de cette technique dans la caractérisation des DLC est de:

- ✓ Pouvoir visualiser le revêtement de la surface jusqu'au substrat en passant par l'interface.
- ✓ Pouvoir étudier les propriétés du revêtement lui-même à différentes profondeurs.

2.3.7. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique qui permet une analyse chimique élémentaire et quantitative de la surface du matériau. Son principe est basé sur l'émission d'un électron sous l'impact d'un faisceau de photons. Elle est définie comme une technique d'analyse d'extrême surface avec une profondeur d'analyse maximale de 10 nm suivant l'élément considéré.
Cette technique a été utilisée afin d'évaluer la **variation de l'environnement chimique du carbone** après les tests tribologiques. L'étude XPS a été réalisée sur un système VG220I utilisant une source X monochromatique en AlKα sur une zone de 650 x 650 μm^2. Le traitement des spectres XPS a été effectué avec le logiciel "Avantage" (Thermo).

2.3.8. Mouillage

Le test de mouillage est une technique de caractérisation physique des matériaux. Son principe consiste à déposer une goutte de liquide de volume bien précis sur la surface, et à déterminer l'angle de contact "C" entre la tangente à la goutte à la ligne de contact et cette surface (Figure 2.6). Cette méthode permet de déterminer les interactions de type Van der Waals entre le liquide (tension de surface) et le substrat (énergie libre de surface). La mouillabilité de la surface dépend de la nature chimique et de la structure de cette surface.
L'appareil utilisé est un goniomètre de poche de type PG-X, équipé d'une caméra rapide et d'un système automatique de dépôt des gouttes et d'enregistrement des images. Le liquide utilisé est l'eau distillée, un solvant polaire qui ne réagit pas chimiquement avec le carbone.

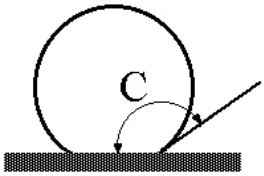


Figure 2.6: Mesure de l'angle de contact au point "C".

2.4- Récapitulatif des différentes techniques utilisées pour caractériser les DLC

La caractérisation des revêtements de DLC est une étape primordiale afin de comprendre leurs comportements tribologiques et essayer d'identifier les mécanismes d'action des additifs sur ces matériaux en lubrification limite. Dans ce but, nous avons fait appel à diverses techniques de caractérisation pour identifier les DLC utilisés, avant et après frottement. Le Tableau 2.1 résume l'apport de chaque technique à l'étude des DLC.

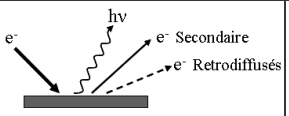
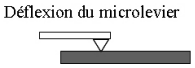
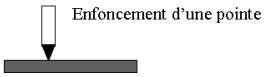
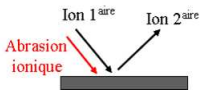
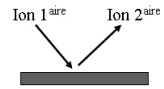
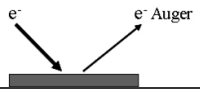
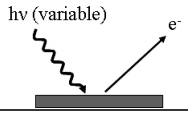
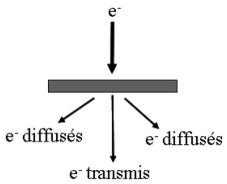
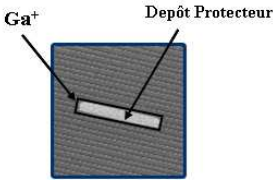
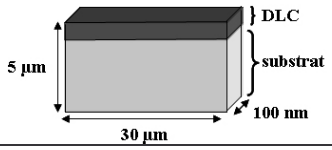
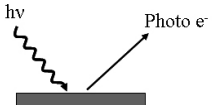
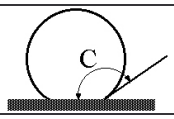
Techniques	Principe	Types d'informations obtenues	Profondeur analysée/Résolution latérale
MEB		Nature chimique Topographie Imagerie (homogénéité du revêtement)	200 Å/0,5 µm
AFM		Topographie Rugosité	Variable suivant pointe et conditions expérimentales
Nano-indentation		Dureté et Module d'Elasticité	100 nm / ----
SIMS	▪ **Dynamique**:  ▪ **Statique**: 	Composition chimique élémentaire Composition chimique moléculaire (Sensibilité le ppm)	Profil en profondeur/ < 2 µm < 1 nm / 100 µm x 100µm
AES		Chimique élémentaire Estimation du ratio sp^3/sp^2	5 nm / 0,5µm
XANES		Composition et Structure des matériaux carbonés	10 nm / 1 eV (Résolution en énergie)
TEM/EELS		Observation directe de la structure (Imagerie) Composition chimique Estimation du ratio sp^2/sp^3	100 nm / 0,5nm
FIB		Coupe transversale visualisant les DLC de la surface jusqu'au substrat 	----------
XPS		Chimique élémentaire Environnement chimique de l'atome de carbone (Sensibilité le 1/100)	10 nm / 650 µm x 650 µm
Mouillage		Mouillabilité de la surface liée à l'énergie de surface	----------

Tableau 2.1: Tableau récapitulatif des différentes techniques utilisée dans cette étude et leur apport à l'étude des DLC.

3- Méthodologie de caractérisation tribologique des DLC

Dans ce travail, les propriétés tribologiques des ta-C ont été étudiées en lubrification limite. Dans cette section, nous allons effectuer un petit rappel sur la lubrification en régime limite et le rôle des additifs, puis nous allons détailler la démarche, les dispositifs et les paramètres expérimentaux utilisés pour caractériser tribologiquement les DLC.

3.1- La lubrification en régime limite et le rôle des additifs

La tribologie est définie comme la science du frottement, de l'usure et de la lubrification. La lubrification consiste à interposer entre les surfaces frottantes d'un système, des produits appelés "lubrifiants" pour en faciliter le fonctionnement et les protéger de l'endommagement. Un lubrifiant est constitué généralement d'une huile de base qui peut être de nature minérale (fractionnement du pétrole) ou synthétique (transformation de composés organiques provenant du pétrole). Pour la plupart des applications modernes, le pouvoir lubrifiant intrinsèque d'une base lubrifiante n'est plus suffisant, et afin de modifier ou d'améliorer ses performances un « cocktail » de produits chimiques de synthèse, les additifs, lui est ajouté. Chaque type d'additif joue un rôle bien spécifique au sein du lubrifiant, par exemple un rôle anti-usure (les composés phosphorés), extrême pression (les composés organosoufrés), modificateur de frottement (les alcools), …

La lubrification peut être divisée en trois régimes différents suivant les conditions de fonctionnement (charge appliquée, vitesse de glissement, viscosité du lubrifiant, géométrie de contact et rugosité des surfaces). Ceci est illustré par un diagramme appelé "courbe de Stribeck" (figure 2.7). Cette courbe présente l'évolution du coefficient de frottement f et de l'épaisseur du film de lubrifiant en fonction du paramètre de lubrification $\eta V/W$ où η est la viscosité du fluide considéré, V la vitesse d'entraînement et W la charge appliquée.

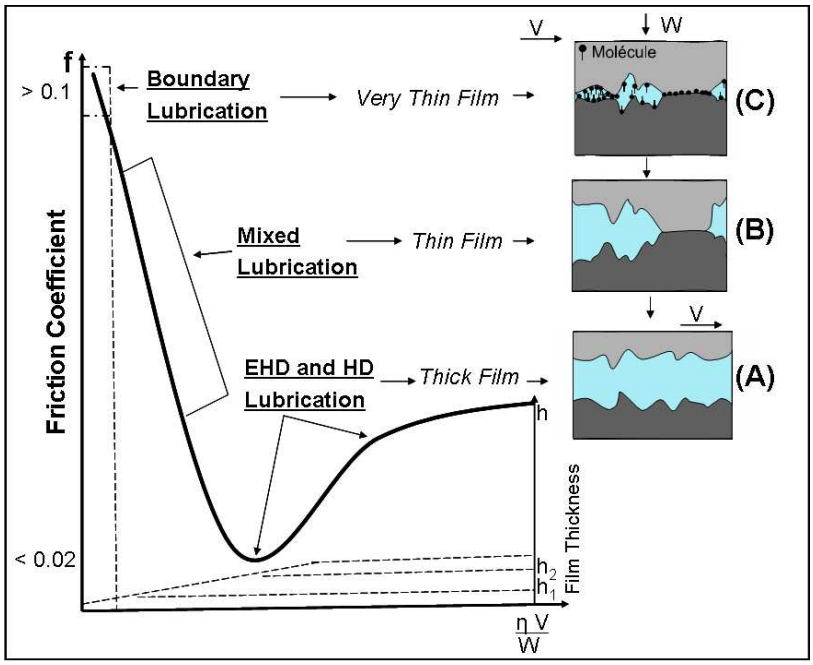


Figure 2.7: Les régimes de lubrification par Stribeck, d'après Kajdas [12].

Les trois régimes de lubrification définis par Stribeck sont: le régime hydrodynamique (A), le régime mixte (B) et le régime limite (C). Contrairement au régime limite, les régimes hydrodynamique et mixte dépendent fortement de la vitesse. Deux caractéristiques permettent de distinguer ces régimes: l'épaisseur relative du lubrifiant par rapport à la rugosité des surfaces et la part de pression totale à l'interface supportée par les aspérités.

▪ En régime de lubrification hydrodynamique (A), l'épaisseur du film de fluide séparant les deux surfaces antagonistes est importante par rapport à la rugosité des surfaces. Il n'y a pas de contact entre les aspérités et la pression à l'interface est entièrement supportée par le fluide, et c'est sa viscosité qui va influer ce phénomène de portance. Dans ce régime, l'usure et le frottement sont faibles (quelques millièmes).

▪ En régime de lubrification mixte (B), régime intermédiaire entre le régime hydrodynamique et le régime limite. L'augmentation de la sévérité des conditions du contact (augmentation de la charge, diminution de la viscosité, diminution de la vitesse par exemple), engendre la diminution de l'épaisseur du film de fluide et l'apparition des contacts entre les aspérités. La charge du système est supportée à la fois par le film de fluide et par les aspérités.

▪ En régime de lubrification limite (C), à très faible vitesse, l'épaisseur du film de fluide devient négligeable par rapport à la rugosité des surfaces. Les deux surfaces antagonistes se retrouvent en contact et la charge du système est entièrement supportée par les aspérités. Ceci génère un frottement très élevé et peut conduire au grippage. Dans ce régime, le frottement et l'usure sont déterminés par les propriétés des surfaces en mouvement relatif et par les propriétés du lubrifiant, autres que sa viscosité volumique. Ce sont les **propriétés physico-chimiques** des molécules d'**additifs** et des **surfaces** qui **contrôlent** le **frottement**. Dans ces conditions, le rôle de la base du lubrifiant se limite à évacuer la chaleur dégagée par le frottement et à transporter les molécules d'additifs dans la zone frottée.
Les additifs jouent un rôle prépondérant en lubrification limite. Ils agissent directement sur la surface, le plus souvent métallique, en formant par réaction chimique ou adsorption physique un film protecteur appelé "tribofilm" (figure 2.7-C). Les tribofilms formés ont pour but de réduire le frottement et de protéger les surfaces contre l'usure.
Diverses études sont menées actuellement pour comprendre le mécanisme d'action de nombreux additifs couramment employés mais toxiques pour l'environnement, afin d'améliorer ou changer la formulation pour répondre aux exigences écologiques du 21ème siècle.

3.2- La démarche expérimentale

C'est dans le régime de lubrification limite qu'interviennent les propriétés des DLC. Nous avons vu dans le chapitre précédent que très peu de travaux ont été rapportés sur la lubrification des DLC en présence d'additifs. Notre objectif est de mettre au point une méthodologie nous permettant:

- ✓ D'étudier le comportement tribologique des DLC en présence d'additifs dans les conditions de lubrification limite.
- ✓ D'identifier la nature des interactions entre les DLC et les additifs afin de comprendre le mécanisme d'action, et de pouvoir formuler de nouveaux lubrifiants mieux adaptés au DLC et à l'environnement.

Comme les phénomènes intervenant en lubrification limite sont complexes (présence d'un grand nombre d'additifs dans la formulation, interactions entre additifs, …), il est nécessaire de simplifier le système tribologique. L'étude des additifs séparément permet d'identifier leurs mécanismes d'action. Notre démarche expérimentale va donc s'articuler autour d'**un seul additif** et son **interaction** avec les **DLC**, et va comporter:

- ✓ Dans un premier temps l'étude du comportement tribologique des DLC en présence de l'additif dissous dans l'huile de base.

- ✓ La simplification du système tribologique dans le but d'identifier la nature des interactions entre les DLC et l'additif:
  - Elimination de l'huile de base qui n'intervient pas dans la lubrification limite.
  - Modélisation de la molécule de l'additif par des molécules de petit poids moléculaire contenant les mêmes fonctions chimiques, des « molécules dites modèles ». Rappelons que c'est l'additif, qui en régime limite, interagit avec la surface de DLC et lubrifie le contact.

- ✓ L'étude du comportement tribologique des DLC en présence uniquement des molécules modèles, pour valider le choix de ces molécules et pouvoir faire des analyses plus propres en absence de l'huile de base.

- ✓ La simulation expérimentale de la lubrification limite en phase liquide par une méthode originale qui est la lubrification en phase gazeuse. Cette nouvelle approche a déjà fait ses preuves **[13-17]**, et a comme objectif de poursuivre la simplification en contrôlant précisément l'environnement, la nature du produit introduit et les surfaces. Les expériences tribologiques sont réalisées dans une enceinte sous ultravide (UHV) en présence des molécules modèles sous forme de vapeur. Cette méthode évite également la pollution des tribofilms par les solvants utilisés pour nettoyer les surfaces après les tests tribologique en phase liquide.

- ✓ La caractérisation des DLC après frottement en présence des molécules modèles, en utilisant les techniques d'analyses résumées dans le Tableau 2.1. La comparaison des caractéristiques des DLC avant et après frottement permettra de comprendre les évolutions structurales et chimiques induites par le frottement et de proposer un mécanisme d'action.

- ✓ La dernière étape de la modélisation sera effectuée en utilisant des surfaces modèles telles que le graphite, le diamant, …

Dans la suite, nous présenterons les lubrifiants étudiés, les dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier le comportement tribologique des DLC en phase liquide et en phase gazeuse, ainsi que les paramètres choisis pour assurer la lubrification dans le régime limite.

3.3- Lubrifiants étudiés

3.3.1. La base synthétique utilisée

Les huiles de base synthétiques sont fabriquées à partir des réactions organiques telles que l'alkylation, l'estérification, la polymérisation, … Plusieurs produits de structure moléculaire et de longueur de chaînes différentes peuvent être synthétisés. Deux grandes

familles de produits sont utilisées pour la formulation des huiles: les polyalphaoléfines (PAO) aussi appelé hydrocarbures synthétiques et les esters.

Dans cette étude, la base utilisée fait partie de la famille des PAO qui se compose entièrement d'hydrocarbures saturés ramifiés (isoparaffiniques). Leur structure chimique est représentée sur la figure 2.8. Les PAO sont souvent désignées par un chiffre correspondant à leur viscosité cinématique en mm^2/s à 100°C, par exemple PAO 4. Ces bases lubrifiantes sont caractérisées par une absence de composés aromatiques et d'impuretés. Elles sont très résistantes à la thermo-oxidation. Leurs points d'écoulement sont relativement bas (-73°C pour la PAO 2 par exemple). Un de leur défaut est leur faible pouvoir solvant ce qui constitue un handicap pour la solubilité des additifs.

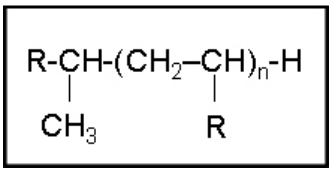


Figure 2.8: Structure chimique des polyalphaoléfines (avec n ≥ 2).

La base synthétique utilisée est un mélange de PAO 4 et de PAO 6 fourni par la société Nissan Motors Corporation.

3.3.2. L'additif étudié: le MonoOléate de Glycérol (GMO)

Le MonoOléate de glycérol est un additif biodégradable modificateur de frottement très utilisé dans la formulation des huiles moteurs. Il améliore les propriétés de frottement des lubrifiants et appartient à la famille des additifs d'onctuosité.
Les additifs d'onctuosité agissent sur deux types de propriétés: ils réduisent le frottement en régime limite et mixte, et ils contribuent à la lutte contre l'usure adhésive des surfaces. Cependant leur efficacité se dégrade au-dessus de 150°C. Ces additifs sont des composés organiques polaires dérivant de corps gras. Ils s'adsorbent physiquement ou chimiquement sur la surface et interagissent généralement avec leur voisin pour former une couche organique protectrice.

Le GMO est obtenu par une réaction d'estérification du glycérol (trialcools) par l'acide oléique (acide gras monoinsaturé) comme le montre la figure 2.9. Il est composé:

- D'un groupement ester qui sert à solubiliser l'additif dans l'huile.
- D'un groupement polaire, composé de deux fonctions alcools, qui interagit en général avec les surfaces métalliques à protéger **[18]**.

Cet additif est fourni par la société Nissan Motors Corporation et a été dilué dans le mélange PAO 4 et PAO 6 à 1% en masse.

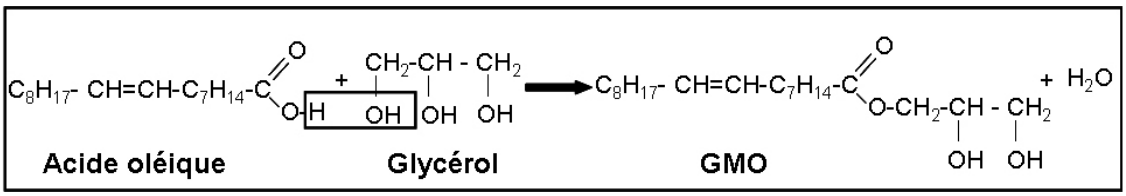


Figure 2.9: Synthèse et Structure chimique du Glycérol MonoOléate.

3.3.3. Les molécules modélisants le GMO

Les molécules choisies dans notre étude possèdent une fonction alcool modélisant le groupement polaire du GMO. Elles ont été étudiées à l'état pur afin d'éviter des interactions indésirables ou non contrôlées. Les molécules modèles utilisées sont les suivantes par ordre de poids moléculaire:

- **Le glycérol ($C_3H_8O_3$)** est un polyol. Son nom officiel est le 1,2,3-propanetriol. Il possède 3 fonctions alcool. Il est à la base de la synthèse du GMO. C'est un hydratant qui est souvent utilisé dans les préparations pharmaceutiques et dans les cosmétiques pour améliorer leur onctuosité et leur pouvoir lubrifiant. Sa densité est de 1.26 g/cm^3 à 25°C et sa viscosité en fonction de la température est représentée dans le tableau 2.2.

Température (°C)	20	25	50	75	**80**	100
Viscosité (mPa.s)	1420	934	152	39,8	**24**	14,8

Tableau 2.2: Viscosité du glycérol en fonction de la température [19].

Dans notre étude, nous avons utilisé le glycérol et deux de ses isotopes: le glycérol marqué au carbone 13 (**^{13}C-glycérol)** et le glycérol dont l'hydrogène des fonctions alcools est remplacé par le deutérium **(D-Glycérol)**.

☞ **Le ^{13}C-Glycérol** va nous permettre, lors des analyses de caractérisation de surface, de distinguer le carbone provenant du glycérol de celui provenant des DLC et des contaminants de l'air.

☞ **Le D-Glycérol** va nous permettre de suivre la trace de la fonction alcool pour mieux comprendre l'interaction de cette fonction chimique avec la surface des DLC.

- **L'éthanol (C_2H_6O)** est un mono-alcool. Il est synthétisé par hydratation de l'éthylène (Figure 2.10). Actuellement l'éthanol est utilisé comme un composé majeur des agrocarburants, un mélange de 85% d'éthanol et 15% d'essence.

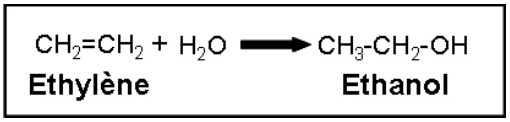


Figure 2.10: Synthèse chimique de l'éthanol.

- **L'eau deutérée (D_2O)** a été utilisée dans le but de poursuivre la simplification du tribosystème avec l'élimination de la chaîne carbonée et l'étude seulement de la fonction OH.

Les caractéristiques de ces molécules modèles sont résumées dans le tableau 2.3.

Molécules modèles	Formule chimique	Pression de vapeur saturante à 20°C	Masse Molaire (g/mole)	Pureté	Fournisseur
Glycérol	CH_2-CH - CH_2 (OH OH OH)	< 0,1 hPa	92	99,5%	Carlo Erba
D-Glycérol	CH_2-CH - CH_2 (OD OD OD)	< 0,1 hPa	95	99%	ISOTEC
^{13}C-Glycérol	$^{13}CH_2$- ^{13}CH - $^{13}CH_2$ (OH OH OH)	< 0,1 hPa	95	99%	Cambridge Isotope Laboratories
Ethanol	CH_3-CH_2-OH	59 hPa	46	99,7%	Chimie-Plus Laboratoires
Eau deutérée	D-O-D	23,4 hPa	20	99,9%	Euriso-top

Tableau 2.3: Caractéristiques des molécules modèles du GMO.

3.4- Dispositifs expérimentaux

Les appareils utilisés sont des tribomètres qui permettent de simuler les contacts réels en régime limite, et servent à déterminer les performances du système tribologique étudié. Dans notre étude, nous avons utilisés les tribomètres suivants:

3.4.1. Tribomètres pour étudier le comportement tribologique en phase liquide

L'étude en phase liquide va nous permettre d'étudier le comportement tribologique des DLC en présence de l'huile de base, du GMO et de quelques molécules modèles utilisées à l'état pur pour valider leur choix. Dans notre étude, trois tribomètres ont été utilisés.

3.4.1.1. <u>Tribomètre 3-cylindres sur disque et tribomètre SRV</u>

Ces deux tribomètres se trouvent dans les laboratoires de la société Nissan Motors Corporation où les tests ont été effectués. Ils ont été utilisés pour évaluer le comportement tribologique des DLC en présence des lubrifiants choisis.

Le tribomètre 3-cylindres sur disque est un tribomètre rotatif. Son principe de fonctionnement est simple. Il consiste à exercer sur un disque entraîné par un moteur un effort normal par l'intermédiaire de trois cylindres bloqués (Figure 2.11). Le disque et les cylindres sont immergés dans le lubrifiant que l'on désire tester.

Le tribomètre SRV est un tribomètre alternatif avec une configuration cylindre/disque. Il est couramment utilisé pour étudier les propriétés des lubrifiants en lubrification limite. Durant l'essai, le cylindre glisse d'une manière alternative sur le disque fixe mouillé avec quelques gouttes du lubrifiant (Figure 2.11).

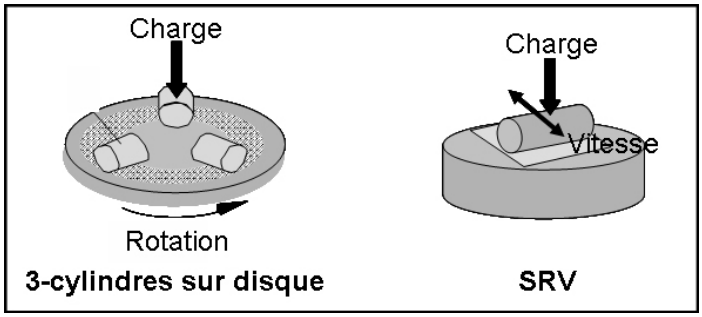


Figure 2.11: Vue du contact du tribomètre 3-cylindres sur disque et du tribomètre SRV.

Les disques et les cylindres utilisés sont en acier 100C6 (AISI 52100) polis jusqu'à obtenir une rugosité Ra d'environ 0,05 µm par la société Nissan Motors Corporation. Les disques et la moitié des cylindres sont revêtus d'une couche de DLC d'une épaisseur de 0.7 µm.

Les conditions expérimentales réalisées et les lubrifiants utilisés sur chacun de ces tribomètres sont résumés dans le tableau 2.4.

Les résultats des essais sont donnés soit sous forme d'histogrammes représentant le coefficient de frottement en fonction du couple de matériaux utilisés, soit sous forme de courbe de frottement représentant le coefficient de frottement en fonction de la vitesse de rotation (Cylindres sur disque) ou la distance parcourue (SRV).

	3-cylindres sur disque	**SRV**
Contact	Cylindres/disque	Cylindre/disque
Cinématique	Rotatif	Alternatif
Charge	500 N	400 N
Pression Hertzien maximale	700 MPa	270 MPa
Température	80°C	80°C
Fréquence	-----	50 Hertz
Amplitude	-----	3 mm
Vitesse	0.03 m/s et de 0,01 → 1 m/s	0,3 m/s
Durée de l'essai	1 heure	15 et 30 minutes
Dimensions - Disque - Cylindre	 - Ø 35 mm, h= 2,5 mm - Ø 5 mm, L= 5 mm	 - Ø 24 mm, h= 7 mm - Ø 18 mm, L= 22 mm
Lubrifiant	- PAO - PAO + 1% GMO	- PAO - PAO + 1% GMO - Glycérol

Tableau 2.4: Paramètres choisis pour étudier le comportement tribologique des DLC avec le tribomètre 3-cylindres sur disque et le tribomètre SRV.

3.4.1.2. Tribomètre Cameron-Plint TE77

Le tribomètre Cameron-Plint est utilisé pour étudier le comportement tribologique des DLC en présence de glycérol et de l'huile végétale. C'est un tribomètre alternatif qui possède différentes configurations et conditions de fonctionnement possibles, et permet de mesurer des coefficients de frottement. Le tableau 2.5 présente les principales caractéristiques de ce tribomètre.

Contact	Plan/plan, bille/plan, cylindre/plan
Charge	20 → 450 N
Température	Ambiante → 600°C
Fréquence	1 → 70 Hertz
Amplitude	2 → 15 mm

Tableau 2.5: Caractéristiques du tribomètre Cameron-Plint.

Dans notre étude, cet appareil est utilisé en configuration **cylindre/plan** pour générer des zones de frottement assez larges pour des analyses de surfaces ultérieures.

a) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la machine est simple. Le cylindre fixé sur un bras mobile, glisse de manière alternative sur le plan fixé dans un bac. Le bac est rempli de la solution lubrifiante et peut être chauffé à l'aide de résistances. La température du lubrifiant est mesurée à l'aide d'un thermocouple (Figure 2.12). Durant l'essai, la vitesse au cours d'un cycle n'est pas constante. Elle est sinusoïdale et s'annule aux deux extrémités. La charge et la force tangentielle sont enregistrées avec des paramètres prédéfinis comme le pas « instantané » de mesure. Le coefficient de frottement correspond au rapport de la moyenne des mesures de force tangentielle sur la moyenne des mesures de charge sur un pas de temps. Les résultats des essais sont donnés sous forme de courbe de frottement représentant le coefficient de frottement en fonction du temps ou de la distance parcourue.

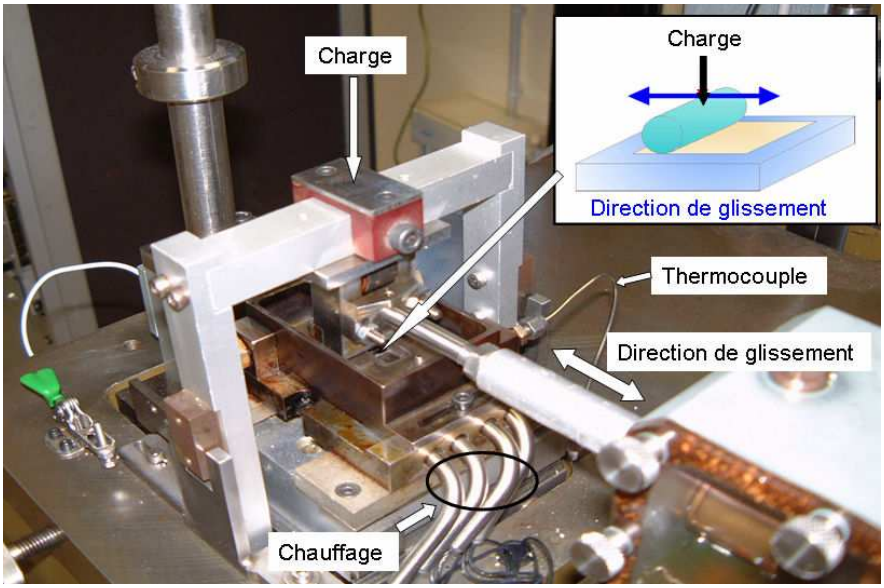


Figure 2.12: Vue détaillée du tribomètre Cameron-Plint.

b) Matériaux et paramètres expérimentaux

Le cylindre et le plan utilisés sont en acier 100C6 (AISI 52100) revêtus de 0,9 µm de DLC. Avant revêtement, les échantillons sont polis à l'aide de solutions diamantées de 3 puis 1 µm, donnant un paramètre de rugosité Ra d'environ 25 nm. Avant chaque essai, les échantillons sont dégraissés à l'heptane puis rincés au propanol-1 dans un bac à ultrasons.

Les paramètres expérimentaux sont choisis de manière à avoir une lubrification dans les conditions du régime limite. L'épaisseur du film de lubrifiant doit être petite devant la rugosité du revêtement de DLC. En travaillant avec une géométrie cylindre/plan, avec une charge de 315 N et surtout une vitesse de 0,01 m/s, l'épaisseur du film calculée d'après le modèle de Moes Venner 2d **[20]** est de l'ordre de 2 nm, soit très inférieure à la rugosité des échantillons (RMS environ 30 nm pour le plan en DLC, *cf. chapitre 3*), ce qui assure des essais de frottement dans le régime limite. Le tableau 2.6 résume les paramètres expérimentaux utilisés.

Durant l'essai de frottement, les paramètres d'intégration ont été choisis de façon à renvoyer une mesure (fréquence d'échantillonnage de 100 Hz) toutes les 5s, soit une mesure du coefficient de frottement moyen sur 5 cycles. Chaque essai est triplé pour vérifier la reproductibilité des mesures.

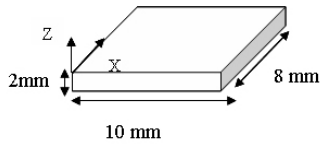
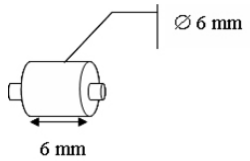
Contact	Cylindre/plan
Cinématique	Alternatif
Charge	315 N
Pression Hertzien maximale	800 MPa
Température	80°C
Fréquence	1 Hertz
Amplitude	7 mm
Vitesse	0.01 m/s
Durée de l'essai	1 heure
Dimensions	
- Plan	- 10x8x2 mm 
- Cylindre	- Ø 6 mm, L= 6mm ajustables 

Tableau 2.6: Paramètres expérimentaux choisis pour étudier le comportement tribologique des DLC avec le tribomètre Cameron-Plint.

3.4.2. Tribomètre sous Environnement Contrôlé (TEC) pour étudier le comportement tribologique en phase gazeuse

La lubrification en phase gazeuse permet la simplification du tribosystème en introduisant une fonction chimique qui représente l'additif dans le contact sur une surface et dans un environnement parfaitement contrôlés. Ce type de lubrification élimine le doute de l'interférence des composants de l'air et permet une meilleure compréhension des mécanismes des réactions tribochimiques.

Cette approche méthodologique a nécessité le développement d'un nouveau tribomètre dédié à la lubrification gazeuse. Il a été appelé "**T**ribomètre sous **E**nvironnement **C**ontrôlé" (TEC) et j'ai participé à sa validation durant ma thèse.

a) <u>Description et principe de fonctionnement</u> [16, 17]

Le **T**ribomètre sous **E**nvironnement **C**ontrôlé (TEC) est un tribomètre alternatif utilisant une géométrie de contact pion/plan. Le plan est fixé au bout d'une canne verticale et le pion au bout d'une canne horizontale. L'application de la charge se fait automatiquement sur le pion grâce à un moteur linéaire. Durant l'essai, le pion glisse d'une manière alternative et à vitesse constante sur le plan fixe. La mesure des efforts normal et tangentiel se fait par le biais de capteurs optiques et la mesure de la température grâce à un thermocouple fixé au niveau du plan. Les essais sont réalisés dans une chambre à ultravide (10^{-8} hPa) équipée d'un analyseur de gaz pour suivre l'évolution et la pureté du gaz introduit (figure 2.13).

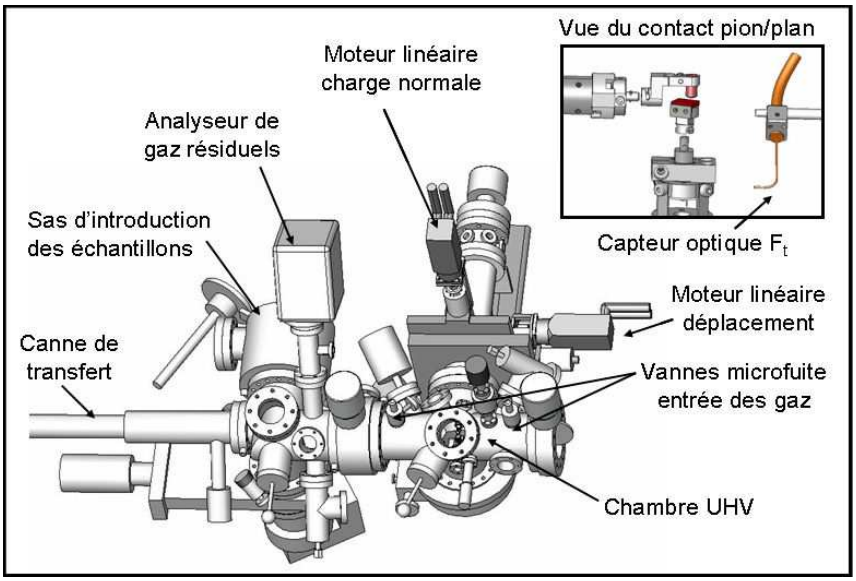


Figure 2.13: Vue générale du Tribomètres sous Environnement Contrôlé (TEC) et vue détaillée du contact pion/plan.

Ce tribomètre, développé au LTDS, a évolué au cours de ma thèse. Les conditions de fonctionnement ont évoluées au fur et à mesure, et à la fin il a été raccordé à une chambre d'analyse de surface permettant de réaliser des analyses chimiques XPS et AES *in situ* de surfaces frottées sans passage à l'air (Figure 2.14).

Les différentes conditions de fonctionnement du TEC sont résumées dans le tableau 2.7.

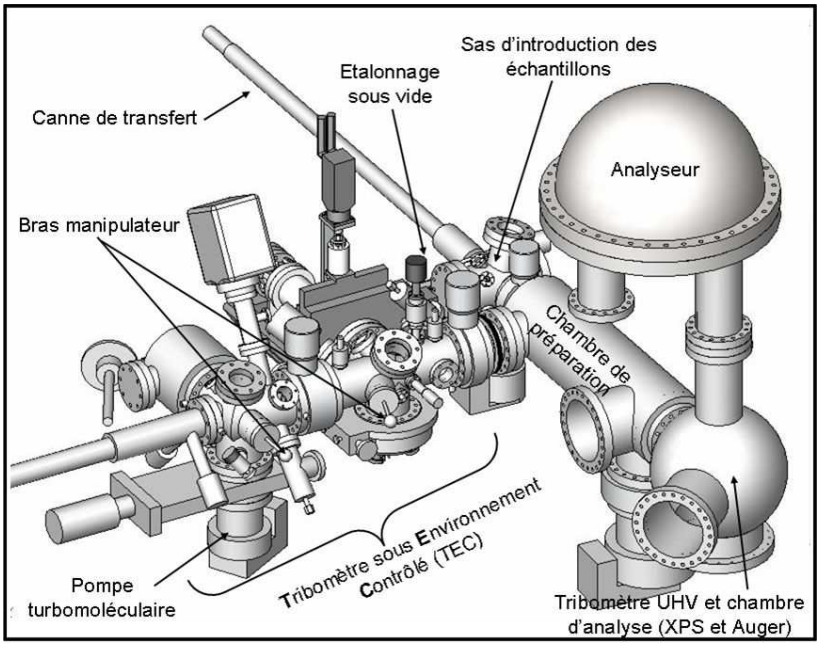


Figure 2.14: Vue schématique de l'ensemble du TEC raccordé au système d'analyse de surface.

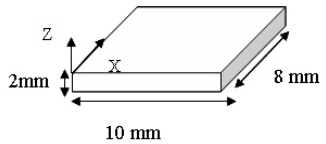
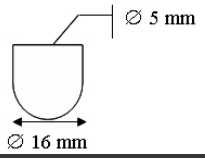
Contact	Sphère/plan
Cinématique	Linéaire alternatif à vitesse constante
Charge	0,5 → 5 N
Température du plan	20 → 600°C
Longueur de la trace	0,05 → 5 mm
Vitesse	0.005 → 10 mm/s
Pression dans l'enceinte	10^{-8} (vide) → 2000 hPa
Dimensions - Plan - Pion	- 10x8x2 mm  - Ø 5 mm, Ø= 16 mm ajustables 

Tableau 2.7: Conditions de fonctionnement possibles du TEC.

b) Matériaux et paramètres expérimentaux

Le pion et le plan utilisés sont en acier 100C6 (AISI 52100) revêtus de 0,9 µm de DLC. Avant revêtement, les échantillons sont polis à l'aide des solutions diamantées de 3 puis 1 µm, donnant un paramètre de rugosité Ra d'environ 25 nm.

Avant chaque essai, les échantillons sont dégraissés à l'heptane puis rincés au propanol-1 dans un bac à ultrasons. Les échantillons sont introduits dans l'enceinte à ultravide puis chauffés à 150°C pour enlever la contamination en surface due à l'air. Ensuite, les molécules modèles sélectionnées sont introduites dans la chambre à ultravide à l'aide d'une vanne microfuite sous différentes pressions partielles pour quantifier la cinétique de réactivité de chaque produit avec les DLC. Enfin, les expériences de frottement sont réalisées avec les conditions tribologiques décrites dans le tableau 2.8.

Contact	Pion/plan
Charge	1 N
Pression de contact maximale	345 MPa
Température du plan	30°C et 80°C
Longueur de la trace	2 mm
Vitesse	1 mm/s
Pression dans l'enceinte	10^{-4} hPa → pression de vapeur saturante de chaque produit

Tableau 2.8: Conditions d'essai choisies pour étudier le comportement tribologique des DLC en présence des molécules modèles.

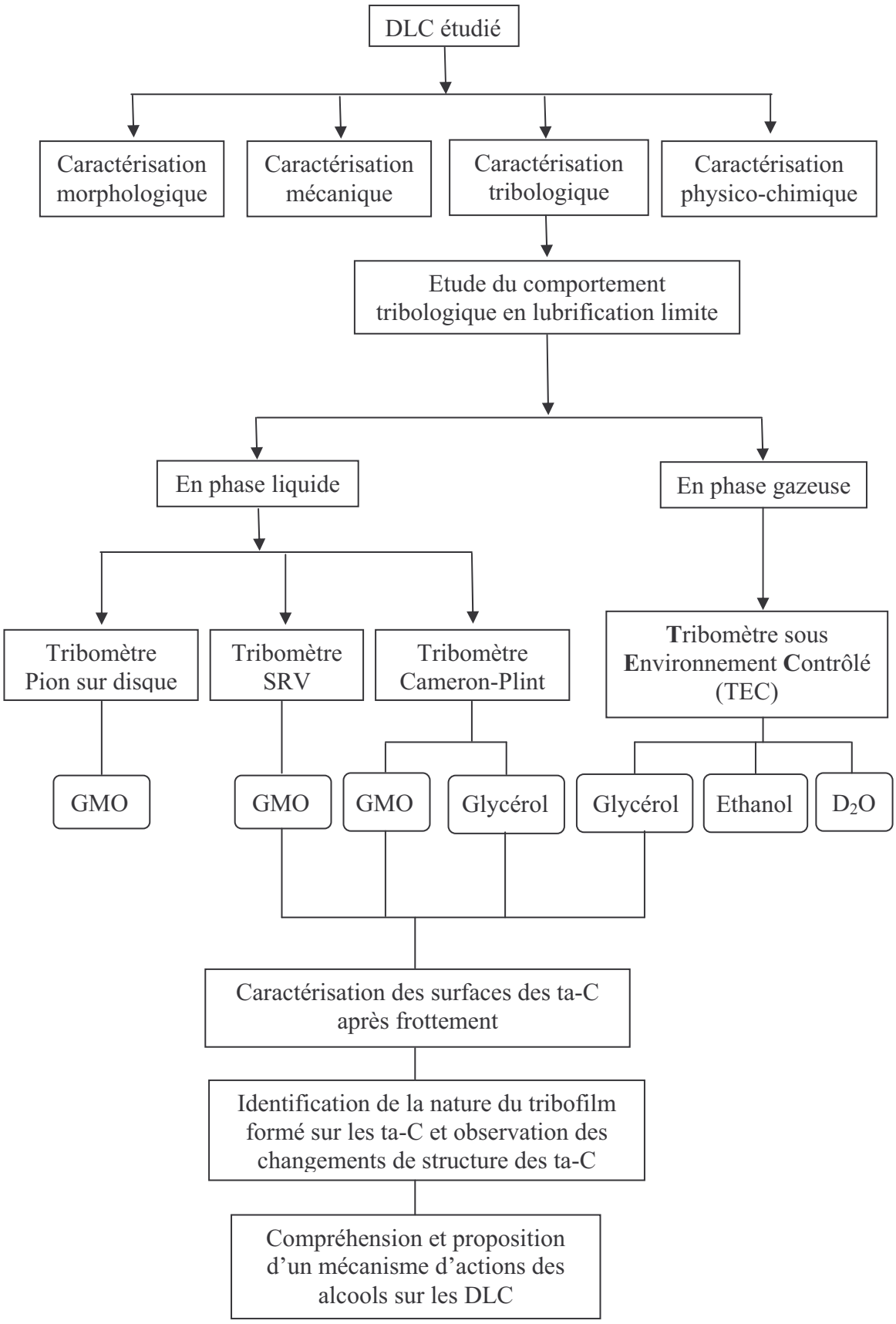
Pendant l'essai, 512 points par passage sont mesurés et le coefficient de frottement moyen est calculé pour évaluer le comportement tribologique du système étudié. Le coefficient moyen étant la moyenne des coefficients de frottement instantanés (F_t/F_n) sur un passage. Les résultats des essais sont donnés sous forme de courbe de frottement représentant le coefficient de frottement en fonction du temps ou de la distance parcourue. Chaque essai est triplé pour vérifier la reproductibilité des mesures.

4- Récapitulatif général

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le comportement tribologique des DLC et leur mécanisme d'action en présence de lubrifiants additivés sont très mal connus. Notre objectif est de mettre au point une méthodologie nous permettant:

- ✓ D'étudier le comportement tribologique des DLC en présence de l'additif modificateur de frottement GMO.
- ✓ D'identifier la nature des tribofilms sur les DLC après frottement en présence de cet additif afin de comprendre le mécanisme d'action, et de pouvoir formuler de nouveaux lubrifiants mieux adapter aux revêtements DLC et respectueux de l'environnement.

Le plan d'expérience suivi dans notre étude pour aboutir à ces objectifs est le suivant:


DLC étudié
Caractérisation morphologique
Caractérisation mécanique
Caractérisation tribologique
Caractérisation physico-chimique
Etude du comportement tribologique en lubrification limite
En phase liquide
En phase gazeuse
Tribomètre Pion sur disque
Tribomètre SRV
Tribomètre Cameron-Plint
Tribomètre sous Environnement Contrôlé (TEC)
GMO
GMO
GMO
Glycérol
Glycérol
Ethanol
D_2O
Caractérisation des surfaces des ta-C après frottement
Identification de la nature du tribofilm formé sur les ta-C et observation des changements de structure des ta-C
Compréhension et proposition d'un mécanisme d'actions des alcools sur les DLC

5- Références bibliographiques

[1] P. Bertrand-Lambotte, *Sur les mécanismes de rayures des vernis de finition automobile,* 2001, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[2] G. Hochstetter, A. Jimenez and J. L. Loubet, *Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements.* Journal of Macromolecular, Science-physics, B38 (5-6), 681-692, 1999.

[3] J. C. Vickerman, *Surface analysis - The principal techniques*, John C. Vickerman-WILEY, chichester, UK, 1997.

[4] J. C. Vickerman et D. A. Briggs, *ToF-SIMS: Surface Analysis by mass spectrometry*. IMPublications, Chichester, 2001.

[5] D.A. Briggs and M. P. Seah, Practical Surface Analysis Second Edition, 1, Wiley, 1990.

[6] Yusuke Mizokawa, Tatsuro Miyasato, Shogo Nakamura, Kent M. Geib and Carl W. Wilmsen, *Comparison of the CKLL first-derivative auger spectra from XPS and AES using diamond, graphite, SiC and diamond-like-carbon films.* Surface Science, 182, 431-438, 1987.

[7] A. A. Galuska, H. H. Madden and R. E. Allred, *Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon.* Applied Surface Science, 32, 253-272, 1988.

[8] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy,* Springer, 1996.

[9] L.A. Gianuzzi and F. A. Stevie, *A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation.* Micron**,** 30, 197-204, 1999.

[10] L.A. Gianuzzi, J. L. Drown, S. R. Brown, R. B. Irwin, and F. Stevie, *Applications of the FIB Lift-Out Technique for TEM Specimen Preparation.* Microscopy Research and Technique, 41, 285-290, 1998.

[11] C. Minfray, *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*, 2004, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[12] C. Kajdas, *Receuil de conférences*, International Tribology Conference, 1990, Esslingen.

[13] M. Boehm, Th. Le Mogne, J. M. Martin, H. M. Dunlop and G. hauret, *Experimental modelling of boundary lubrication using an ultra high vacuum tribometer.* In Leeds-Lyon Symposium, 1998, Lyon, France.

[14] M. Boehm, *Approche physico-chimique de l'action des additifs de lubrication lors du laminage à froid*, 1998, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[15] M. Boehm, J. M. Martin, C. Grossiord and Th. Le Mogne, *Modelling tribochemical reactions of additives by gas phase lubrication.* Tribology Letters, 11(2), 83-90, 2001.

[16] D. Philippon, *Lubrification par la phase gazeuse : Tribochimie des additifs phosphorés et boratés,* 2007, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[17] J. Tannous, *Lubrification par les composés soufrés en phase gazeuse: Approche de la lubrification dans la coupe des métaux,* 2007, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[18] F. Wiltord, *Lubrification du laminage à froid de l'aluminium: Action des huiles de base et des additives*, 2005, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, France.

[19] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics,* CRC Press 85th edition 2004-2005.

[20] T. Lubrecht, *An Introduction to Elastohydrodynamic Lubrication,* INSA-dept GMD, 2001-2002.

Chapitre 3

Caractérisations **P**hysico-**C**himiques de la couche **DLC** étudiée

Morphologie, **P**ropriétés **M**écaniques, **C**omposition et **S**tructure.

Sommaire du chapitre 3

1- Introduction 69

2- Procédé d'élaboration 69

3- Topographie des couches DLC 70
3.1- Etude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 70
3.2- Etude par Microscopie à Force Atomique (AFM) 70

4- Propriétés mécaniques des couches 71

5- Composition et structure des couches 72
5.1- Etude de la composition chimique par SIMS Dynamique 72
5.2- Etude de la structure des couches DLC par XANES (mode FY) 73
5.3- Estimation du ratio sp^3/sp^2 en surface par AES 73
5.4- Observation et étude de la structure de la couche de ta-C par FIB-EFTEM 74
5.4.1- Visualisation et étude de la composition chimique du revêtement 75
5.4.2- Etude des propriétés physiques du revêtement 78
5.5- Observation et étude de la dureté de la couche a-C:H par FIB-EFTEM 80

6- Conclusion 81

7- Références bibliographiques 83

1- Introduction

Ce chapitre constitue une carte d'identification des DLC utilisés dans notre étude en vue d'applications tribologiques. Cette étape est primordiale vu d'une part la grande variété de DLC *(cf. Chapitre 1)*, et d'autre part la grande influence de la chimie de surface et des propriétés mécaniques sur le comportement tribologique en lubrification limite.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au procédé d'élaboration qui joue un rôle important sur la nature et les futures propriétés des DLC. Ensuite la morphologie, les propriétés mécaniques, la composition et la structure des couches seront étudiées.

2- Procédé d'élaboration

Le **substrat** utilisé pour le dépôt est l'acier 100C6 (AISI 52100) dont la composition chimique et les caractéristiques mécaniques sont présentées dans le tableau 3.1. Ce matériau, utilisé généralement pour les roulements à billes, a été choisi pour ses propriétés largement étudiés et connues. Avant d'être revêtu, l'acier subit toujours le traitement suivant:

- Chaque échantillon est poli avec plusieurs papiers de polissage par ordre de grain décroissant compris entre P1200 et P4000, ensuite avec des solutions diamantées de 3 et 1 µm.
- Ils sont nettoyés aux ultrasons dans de l'alcool et de l'acétone.

Préparés ainsi, les substrats ont une rugosité Ra d'environ 25 nm et sont prêts à être revêtus. Cette étape est très importante car le revêtement reproduit la rugosité du substrat.

Les **DLC** étudiés ont été élaborés par le **procédé physique d'arc cathodique [1]** détaillé dans le chapitre 1, à partir d'une cible en graphite. L'élaboration a été effectuée par la société Japonaise « Nippon ITF Incorporation » à des températures inférieures à 200°C. Pour améliorer l'adhérence entre les DLC et le substrat, une couche de chrome a été déposée comme couche intermédiaire. Après l'élaboration, les échantillons de DLC subissent pendant 30 secondes un polissage avec une pâte diamantée et en présence d'une solution dont la composition est confidentielle. Cette étape permet de réduire la rugosité du revêtement due au processus de synthèse. L'épaisseur de la couche déposée, estimée par le producteur, est de l'ordre de 0,9 µm.

D'autres DLC de type a-C:H ont également été utilisés dans cette étude en vue de comparaison. Ces a-C:H ont été élaborés, par la même société, par le procédé chimique assistée par plasma (RF PECVD: voir chapitre 1) en utilisant le méthane (CH_4) comme source de carbone à des températures inférieures à 200°C. Le pourcentage d'hydrogène déterminé par le producteur est de 40%.

Matériau	Composition chimique (% massique)	Dureté	Module d'Young (GPa)	Coefficient de poisson ν
Acier 100C6 (AISI 52100)	Fe 96,9 - C 1,04 - Cr 1,45 - Mn 0,35 - Si 0,27	848 HV_{1000}	210	0,29

Tableau 3.1: Composition chimique et caractéristiques mécaniques de l'acier 100C6.

3- Topographie des couches DLC

3.1- Etude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des couches élaborées a été étudiée par MEB. La figure 3.1 (a) présente l'image MEB réalisée en électrons secondaires sur une couche DLC. Nous remarquons que la surface n'est pas homogène. Il y a la présence de défauts. Pour identifier la nature de ces défauts (trous ou bosses), nous les avons analysés par EDX. Les analyses EDX réalisés à l'intérieur et à l'extérieur de ces défauts sont aussi présentées sur l. Du fer, du silicium et de l'oxygène sont détectés seulement à l'intérieur des défauts. Ces éléments sont les constituants de l'acier, ce qui signifie que ces défauts correspondent à des cavités dans la couche DLC.

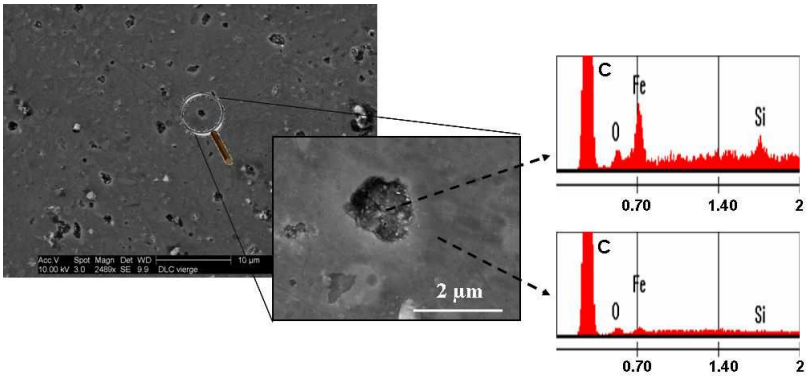


Figure 3.1: Image topographique MEB de la couche DLC et Spectres EDX à l'intérieur et à l'extérieur des défauts.

3.2- Etude par Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM permet d'étudier la topographie de la couche DLC et de mesurer précisément sa rugosité. La figure 3.2 présente l'image AFM de la couche. Cette image montre une surface non homogène avec la présence de défauts identifiés précédemment comme des cavités, ce qui est confirmé par l'AFM. La profondeur de ces cavités est d'environ 300 nm (voir profil). La rugosité RMS de la surface est d'environ 30 nm. Cette faible rugosité est due à la procédure de polissage effectuée sur les couches après élaboration.

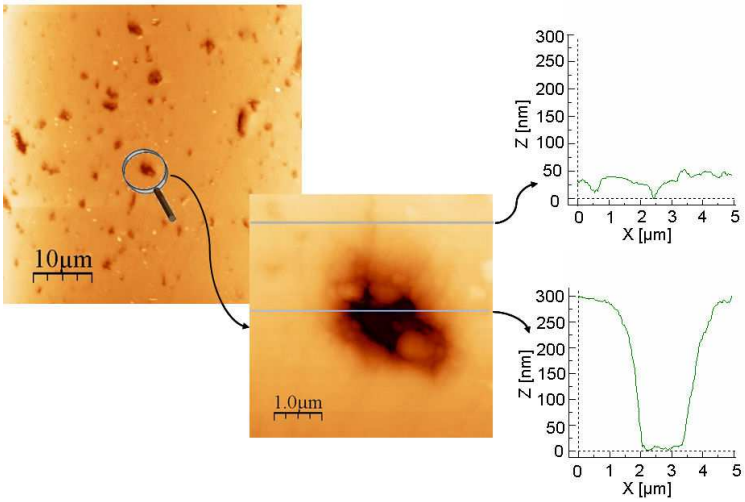


Figure 3.2: Image topographique AFM (50 µm x 50 µm) obtenue en mode contact de la couche DLC.

4- Propriétés mécaniques des couches

Des essais de nano-indentation ont été effectués au LTDS sur la couche DLC pour évaluer sa dureté et son module de Young. La même procédure a été également utilisée pour les couches a-C:H pour servir de référence. Les figures 3.3 et 3.4 présentent l'évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation pour les couches étudiées. Ces courbes sont des courbes moyennes obtenues à partir de huit essais d'indentation sur chaque échantillon. La couche PVD DLC est plus dure et plus raide que le substrat en acier, ce qui explique la chute des propriétés mesurées avec l'enfoncement. L'extrapolation des courbes à l'origine permet d'estimer une valeur de dureté et de module de Young de la couche DLC. On obtient 65 GPa ± 15 pour la dureté et 600 GPa ± 100 pour le module de Young réduit, valeurs très élevées qui se rapprochent de celle du diamant naturel (dureté de l'ordre de 100 GPa et module d'élasticité d'environ 1000 GPa). Par comparaison, la couche a-C:H a des propriétés mécaniques beaucoup plus faibles, dureté de 18 ± 3 GPa et module de Young réduit de 180 ± 20 GPa.

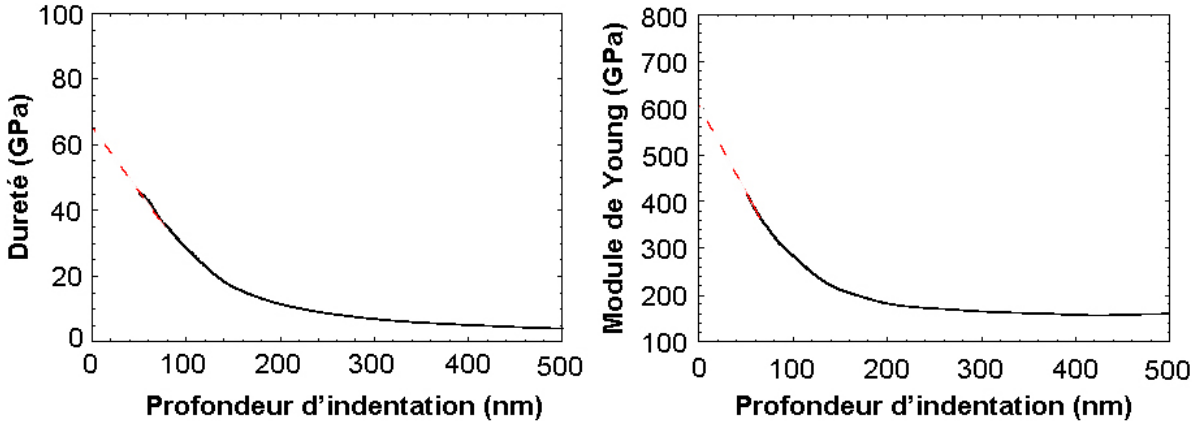


Figure 3.3: Evolution de la dureté et du module de Young réduit de la couche DLC en fonction de la profondeur d'indentation.

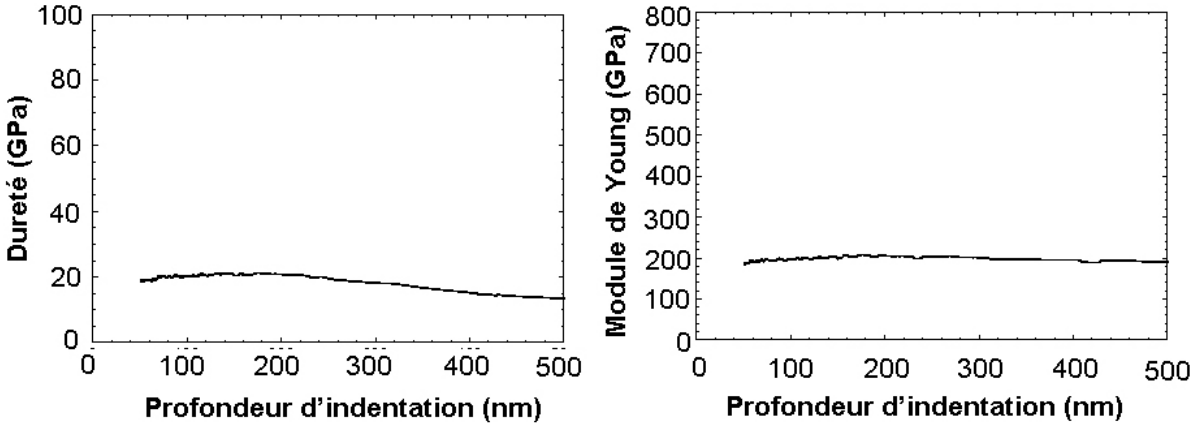


Figure 3.4: Evolution de la dureté et du module de Young réduit de la couche a-C:H en fonction de la profondeur d'indentation.

5- Composition et structure des couches

La composition chimique et la structure des couches ont été étudiées par le couplage de différentes techniques de caractérisation (*cf. Chapitre 2)*: la spectroscopie de masse des ions secondaires pour étudier leur composition chimique, la spectroscopie d'absorption des rayons X pour identifier la structure des couches, la spectroscopie des électrons Auger pour estimer le rapport sp^3/sp^2. Enfin, la microscopie électronique en transmission couplée à la spectroscopie de perte d'énergie et d'imagerie des électrons a également été utilisée pour observer la structure de la couche et de ses interfaces, ainsi que pour déterminer sa composition chimique et ses propriétés à différentes profondeurs.

5.1- Etude de la composition chimique par SIMS Dynamique

Pour évaluer la composition chimique des couches de la surface jusqu'au substrat, un profil SIMS a été réalisé. La figure 3.5 présente les spectres des éléments hydrogène, carbone, chrome et fer étudiés lors du profil. Dans la couche DLC, on note uniquement la présence du carbone et l'absence d'hydrogène. Lorsque l'on se rapproche du substrat, on détecte la présence d'une couche de chrome qui permet une meilleure adhérence du DLC au substrat. D'autre part, nous observons à l'interface DLC/substrat une diffusion du carbone et du fer dans le chrome assurant une bonne interphase.

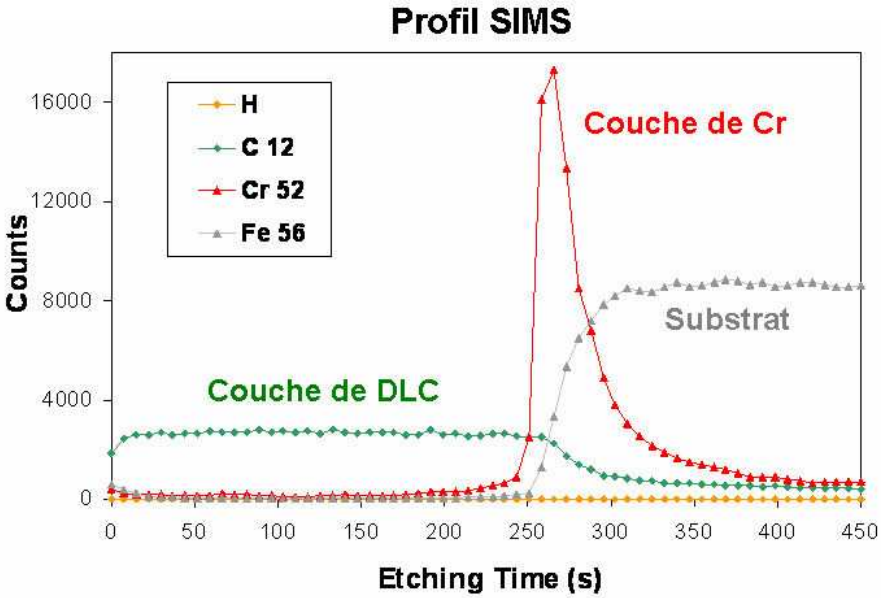


Figure 3.5: Profils SIMS des éléments H, C, Cr et Fe obtenus sur un échantillon en acier 100C6 revêtu de DLC.

Avec la technique du SIMS Dynamique, nous avons pu constater que les couches DLC sont non hydrogénées et constituées principalement de carbone. Mais nous sommes incapables d'identifier l'hybridation du carbone présent. Pour aller plus loin dans l'analyse, nous avons utilisé la spectroscopie XANES qui permet d'identifier la structure du matériau carboné étudié.

5.2- Etude de la structure des couches DLC par XANES (mode FY)

La spectroscopie d'adsorption XANES **[2]** est bien adaptée à l'étude des liaisons chimiques d'une surface et à l'identification de la nature des matériaux carbonés. Nous avons travaillé sur nos couches sur le seuil K du carbone. La figure 3.6 présente les spectres XANES du seuil K du carbone, du diamant et du graphite utilisés comme matériaux standards, de la couche DLC étudiée et de la couche a-C:H. En comparant les quatres spectres, nous remarquons que le spectre du DLC présente une forme générale et un pic à 289 eV similaires à ceux du diamant, suggérant une structure essentiellement constituée de carbone sp^3. Pour estimer le pourcentage de carbone sp^3 dans les DLC étudié, une combinaison linéaire entre le spectre du diamant et celui du graphite a été effectué par le Docteur Kasrai de l'université de Western Ontario. D'après cette étude, le pourcentage de sp^3 est estimé à 70%. D'autre part, nous remarquons aussi la présence d'un petit pic vers 285 eV, ce qui n'est pas le cas dans le diamant mais dans le graphite, suggérant donc la présence de carbone sp^2, mais en très faible quantité par rapport au a-C:H qui présente un fort pic à 285 eV. L'absence d'oscillations EXAFS dans le spectre du DLC montre sa nature amorphe.

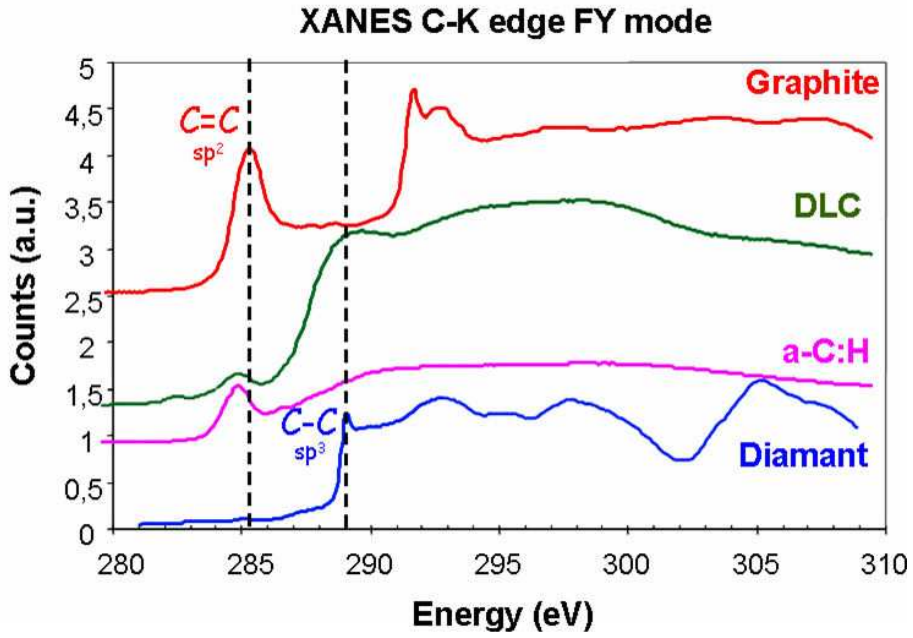


Figure 3.6: Seuil K du carbone en spectroscopie XANES sur la couche DLC étudiée, La couche a-C:H et sur les matériaux standards diamant et graphite.

La spectroscopie XANES nous a permis d'identifier une couche essentiellement composée de carbone sp^3. Ce résultat est en corrélation avec les valeurs élevées de la dureté et du module de Young obtenues sur ces mêmes couches. Mais la question qui se pose est: quel est le pourcentage de carbone sp^3 présent dans ces DLC? L'utilisation de la spectroscopie AES nous permet d'estimer ce pourcentage.

5.3- Estimation du ratio sp^3/sp^2 en surface par AES

La technique AES a été utilisée par plusieurs auteurs **[3, 4]** pour étudier la structure des matériaux carbonés et pour estimer leur ratio sp^3/sp^2. Il a été montré que l'étude du spectre dérivé est plus efficace pour distinguer les différentes hybridations du carbone. En

particulier, la valeur de la distance *D* séparant le pic d'intensité maximale et le pic à intensité minimale du spectre dérivé C_{KLL} du carbone. Cette distance est généralement grande pour le carbone à structure sp^2, et plus la structure contient du carbone sp^3 plus cette valeur diminue. Mizokawa et *al* **[4]** ont établi une base de données reliant chaque valeur de *D* à un pourcentage de carbone sp^2 et sp^3. La figure 3.7 présente le spectre Auger dérivé du carbone effectué sur nos couches de DLC. La distance *D* trouvée est de l'ordre de 17 eV correspondant à un pourcentage de 70% de carbone sp^3 et 30% de carbone sp^2 d'après Mizokawa. Cette estimation est en bonne corrélation avec les analyses XANES qui ont révélé une structure majoritairement sp^3.

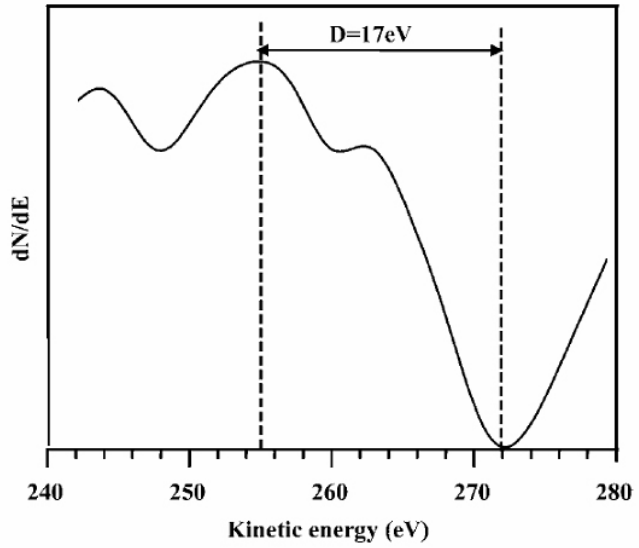


Figure 3.7: Dérivée du Spectre Auger dN/dE de la couche de carbone DLC.

En résumé et à ce stade de l'étude, le revêtement DLC étudié ne contient pas d'hydrogène et il est composé d'au moins 70% de carbone sp^3. Il peut être défini comme du carbone amorphe tétraédrique non hydrogéné d'après le diagramme ternaire de Robertson **[5]**, proche du diamant. Ils sera noté par la suite ta-C et sa microstructure sera visualisée et étudiée par microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM).

5.4- Observation et étude de la structure de la couche de ta-C par FIB-EFTEM

Pour étudier la structure du revêtement ta-C, ses propriétés et son interface, nous avons effectué des observations et des analyses en EFTEM couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons plasmons (PEELS) et à la méthode d'images-spectres (ESI). Les observations et les analyses ont été réalisées sur une coupe transverse de la couche, préparée par usinage ionique à l'aide d'un FIB **[6, 7].** Elle sera appelée par la suite « lame FIB ».

Dans cette étude, l'utilisation de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons a été limitée aux faibles pertes (plasmons) pour ne pas abîmer l'échantillon, pour caractériser les différents types de revêtements et pour estimer leurs propriétés mécaniques.

Les résultats de cette partie ont fait l'objet d'une publication présentée dans l'annexe 3.

5.4.1- Visualisation et étude de la composition chimique du revêtement

La figure 3.8 présente une image filtrée en énergie à 180 eV obtenue sur la lame FIB. Cette énergie permet de diminuer le contraste de l'image dû à la différence de numéro atomique entre le fer (26) et le carbone (6), et aux fluctuations de l'épaisseur de la lame. Ceci permet de visualiser l'ensemble de la lame: le substrat, la couche intermédiaire à base de chrome, la couche de ta-C et les couches de platine et de résine déposées sur le revêtement ta-C avant usinage pour le protéger contre d'éventuelles modifications de structure.

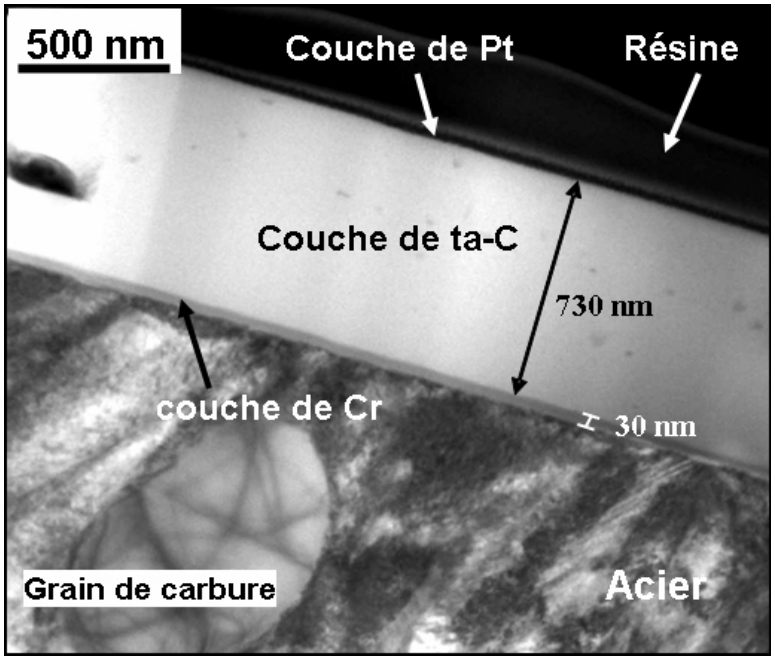


Figure 3.8: Image EFTEM d'une lame FIB réalisée sur un échantillon en acier 100C6 revêtu de ta-C à une perte d'énergie de 180 eV.

Pour visualiser la microstructure du revêtement et sa composition chimique, une image EFTEM a été effectuée à 30 eV, énergie proche de l'énergie de liaison $\sigma \rightarrow \sigma^*$ du carbone dans le diamant (34 eV) (cf. figure 3.9-a). La couche de chrome paraît homogène avec une épaisseur d'environ 30 nm. La couche de ta-C d'environ 730 nm présente aussi un aspect homogène indiquant une structure majoritairement sp^3, et sur le cliché de diffraction correspondant nous voyons qu'elle est amorphe. Mais nous remarquons une petite hétérogénéité à l'extrême surface faisant environ 3 nm d'épaisseur mieux mise en évidence sur la figure 3.9 (b) effectuée avec un plus fort grossissement. Pour étudier sa composition une image EFTEM a été effectuée à 6 eV, énérgie caractéristique de la liaison $\pi \rightarrow \pi^*$ du carbone graphitique (figure 3.9-c). L'éclaircissement de cette couche à 6 eV témoigne de sa structure riche en sp^2 (quelques cycles aromatiques sont détectés sans organisation dans la direction perpendiculaire). Cette couche sera dénommée par la suite couche "graphitique".

A ce stade de l'étude, le revêtement peut être décrit comme composé d'une couche de chrome (30 nm) à la frontière avec le substrat, d'une couche principale de carbone amorphe sp^3 (730 nm) et d'une couche plus "graphitique" à l'extrême surface (3 nm). L'origine probable de la couche graphitique à l'extrême surface peut être due à un processus de relaxation des couches superficielles, qui se réorganisent de manière à minimiser l'énergie superficielle quand la croissance est stoppée [1].

L'hypothèse probable de changement de structure du à la fabrication de la lame FIB est à exclure car cette modification doit être observée sur toute la largeur de la lame et non pas seulement à la surface.

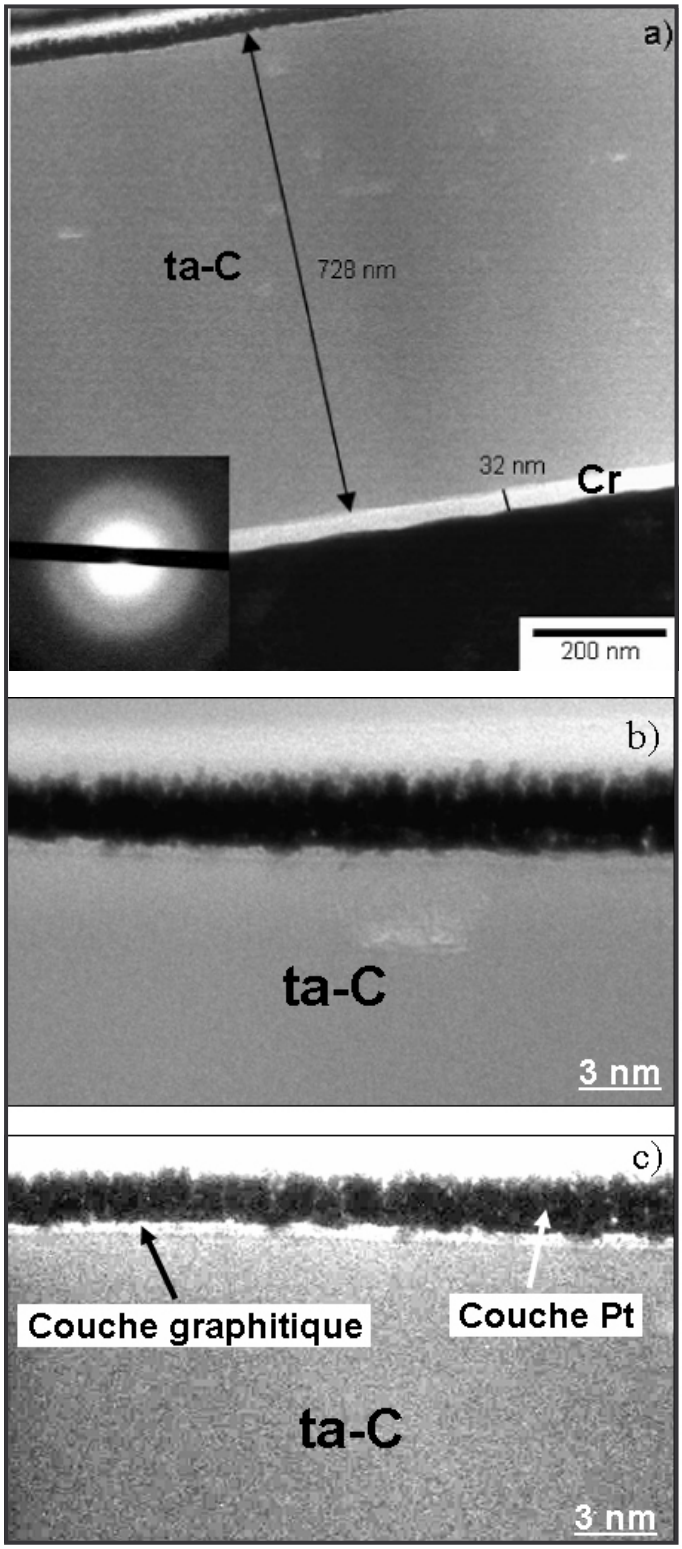


Figure 3.9: Images EFTEM a) et b) à 30 eV et c) à 6 eV d'une lame FIB réalisée sur un échantillon en acier 100C6 revêtu de ta-C.

L'hybridation du carbone de la couche principale a également été étudiée en mode spectre par la spectroscopie EELS dans la région des faibles énergies allant de 0 à 50 eV (appelée plasmons). Elle sera notée PEELS par la suite.

La figure 3.10 présente le spectre PEELS de la couche principale ainsi que ceux du carbone amorphe, du graphite et du diamant présentés à titre de référence. On remarque que la couche principale présente un pic plasmon situé à 31,7 eV. Par comparaison aux pics plasmons des trois matériaux de référence, on constate que la valeur du pic de la couche est proche de celui du diamant (34,1 eV). Donc cette couche est principalement constituée de carbone sp^3. Ces résultats sont en accord avec l'étude XANES qui a une profondeur d'analyse de l'ordre de 10 nm. Une fois encore, aucun pré-pic vers 6 eV n'est détecté sur le spectre PEELS du ta-C.

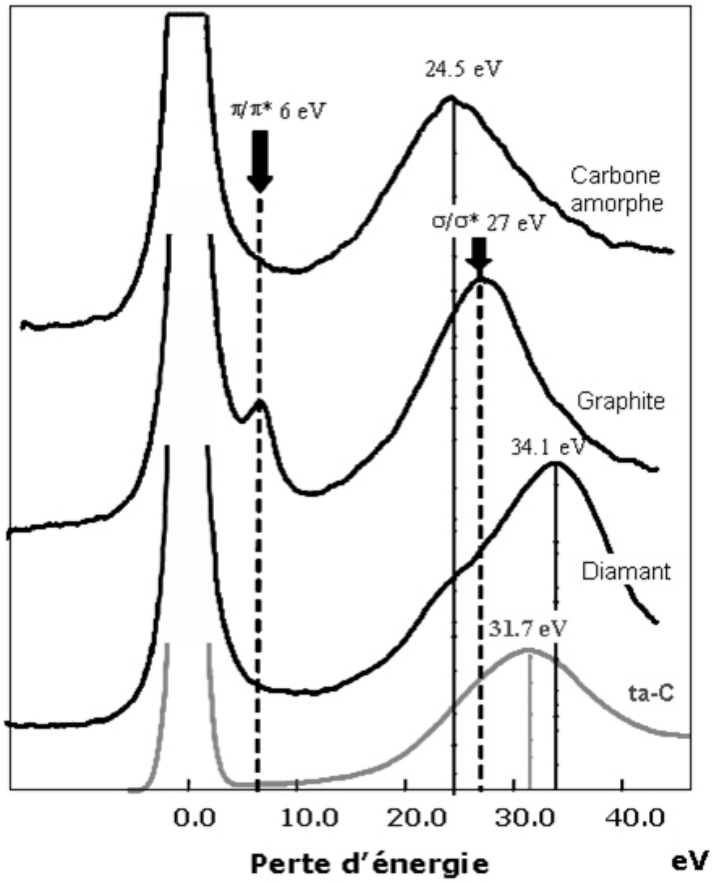


Figure 3.10: Spectres PEELS du diamant, du graphite, du carbone amorphe et de la couche principale du revêtement ta-C.

La composition de l'interface substrat (acier)/ta-C a aussi été analysée par spectroscopie de rayon X en dispersion d'énergie (EDX). Un linescan a été réalisé sur toute la largeur du revêtement allant du substrat à la résine pour les éléments fer, chrome et carbone. Les résultats sont présentés sur la figure 3.11 et on retrouve dans la couche intermédiaire du chrome (composant majeur), du fer et du carbone. Ces résultats sont en corrélation avec l'étude en SIMS dynamique, présentée sur la figure 3.5.

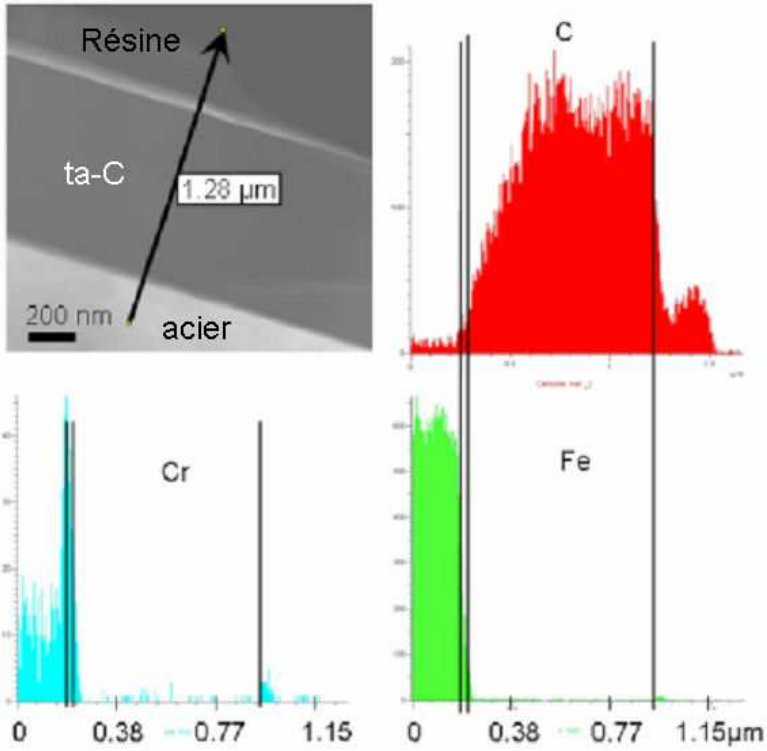


Figure 3.11: Linescan EDX sur la totalité du revêtement (du substrat jusqu'à la résine) pour les éléments fer, chrome et carbone.

En résumé, les études menées par le FIB-EFTEM ont permis de caractériser la structure du revêtement utilisé de l'extrême surface jusqu'au substrat. Le revêtement est composé d'une couche graphitique à l'extrême surface (3 nm), d'une couche principale de carbone essentiellement sp^3 (730 nm) et d'une couche intermédiaire contenant majoritairement du chrome à l'interface avec le substrat (30 nm). Le rôle de la couche intermédiaire est d'assurer une bonne adhérence de la couche de ta-C au substrat.

5.4.2- Etude des propriétés physiques du revêtement

La **dureté** et la **densité** du revêtement ont été étudiées par la technique PEELS. Cette technique fait appel aux propriétés électroniques du matériau qui sont le résultat d'une excitation collective des électrons de valence. Récemment, cette technique a été envisagée pour identifier les propriétés physiques des matériaux. En 1960, Leder et Suddeth ont observé une corrélation entre l'énergie maximale du plasmon et certaines propriétés physiques, comme la densité, des matériaux carbonés **[8]**. Alors que Gilman a étudié la possibilité de corréler le volume des excitations plasmons aux propriétés mécaniques des matériaux **[9]**. Récemment, Olesko et *al* ont démontré que l'énergie maximale du plasmon est en corrélation avec certaines propriétés mécaniques des matériaux comme le module de cisaillement, le module de Young et même la dureté dans certains cas **[10, 11]**. Pour la mesure de dureté, Olesko a utilisé deux relations empiriques: une pour les composés covalents semi-conducteurs et l'autre pour les composés à base de carbone **[12]**. Xu et *al* ont aussi étudié les propriétés mécaniques des revêtements ta-C comme fonction de l'énergie des ions utilisés lors du dépôt **[13]**.

Dans notre étude, nous avons évalué la **dureté** et la **densité** de nos ta-C ainsi que leur **ratio sp^3/sp^2** en utilisant différentes relations. Les relations utilisées sont les suivantes:

- La relation empirique entre l'énergie du plasmons (E_p) et la dureté (H) pour les composés carbonés proposée par Howe et Olesko **[11]**:

$$\log (H) = - 7,44 + 6,1 \log (E_p) \qquad \textbf{(1)}$$

- Une relation entre l'énergie du plasmon (E_p) et la dureté (H) déduite de la relation obtenue par Xu et *al* **[13]**, reliant la dureté des revêtement ta-C à l'énergie utilisée lors du dépôt:

$$\log (H) = - 4 + 3,8 \log (E_p) \qquad \textbf{(2)}$$

- La mesure de la densité (D) et du ratio sp^3/sp^2 (R) ont été obtenus aussi à partir de l'énergie maximale du plasmon d'après les relations suivantes:

$$\log (D) = - 202,71 \log (E_p)^2 + 605,84 \log (E_p) – 450,72 \qquad \textbf{(3)}$$

$$\log (R) = 1,0519 \log (E_p) + 1,9563 \qquad \textbf{(4)}$$

Pour étudier les propriétés physiques du revêtement à différentes profondeurs une étude EFTEM couplée au mode ESI a été utilisée **[14-16]**. Une série d'images en perte d'énergie ont été enregistrées entre 11 et 66 eV. L'image obtenue à 30 eV est présentée sur la figure 3.12. Ensuite les spectres PEELS ont été reconstruits pour six zones de 1300 nm^2 chacune: une pour la couche intermédiaire (position 1) et cinq à différentes positions dans la couche principale du revêtement (positions 2 à 6). Les spectres PEELS obtenus pour les positions 2 à 6 sont similaires, ce qui est une preuve de l'homogénéité de la couche ta-C sur toute son épaisseur. Celui de la position 1 est décalé. Les relations empiriques existantes entre l'énergie maximale du plasmon et la valeur de la dureté montrent une augmentation de l'énergie du plasmon avec la dureté (figure 3.13). Ceci signifie que la couche intermédiaire est moins dure que la couche de carbone.

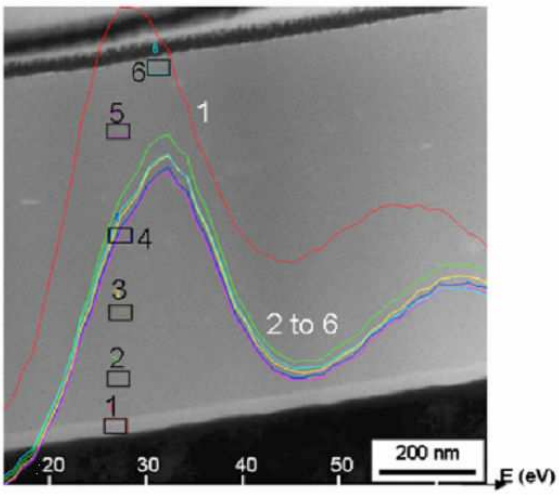


Figure 3.12: Image EFTEM à 30 eV d'une reconstruction d'une série d'images entre 11 et 66 eV de la couche intermédiaire (position 1) et de la couche ta-C (positions 2 à 6) avec la perte d'énergie d'électrons plasmons correspondante.

L'énergie de plasmon pour la couche intermédiaire est de 28 eV alors que celle de la couche ta-C est de 31.7 eV. En appliquant ces valeurs dans la relation de Howe et Olesko **(1)** on obtient une dureté de 24 GPa pour la couche intermédiaire et de 52 GPa pour la couche de ta-C. Alors qu'en utilisant la relation déduite des résultats de Xu et *al*, on obtient une dureté de 31 GPa pour la couche intermédiaire et 50 GPa pour les ta-C. Ces résultats sont en accord avec l'étude effectuée en nano-indentation.

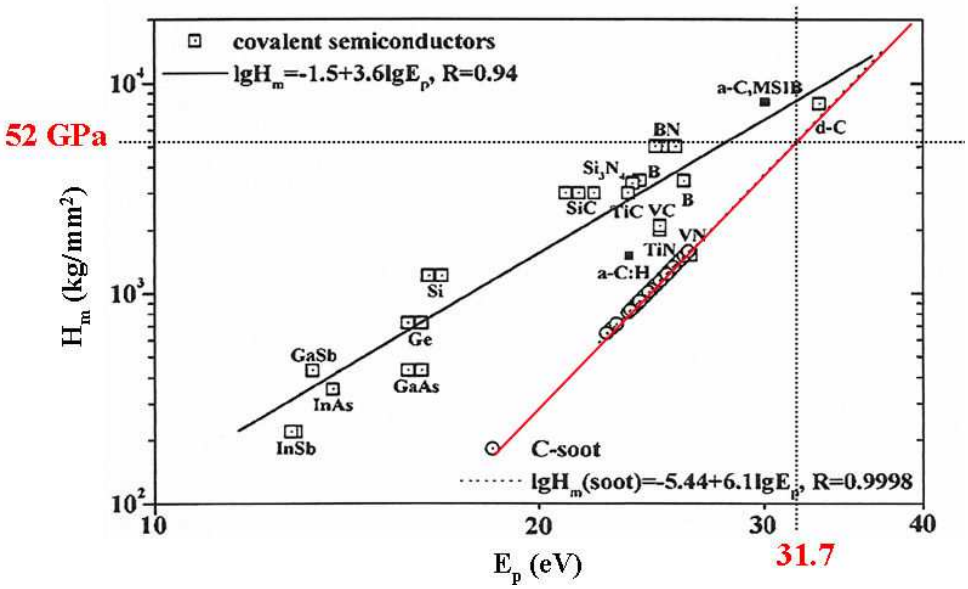


Figure 3.13: Graphique d'Olesko représentant la dureté des matériaux carbonés en fonction de la perte d'énergie des plasmons [10-11].

Pour l'évaluation de la densité et du ratio sp^3/sp^2 de la couche ta-C, l'utilisation des équations (3) et (4) donnent une densité de 3430 kg/m^3 et un pourcentage de 87% de carbone sp^3. Ce résultat est en accord avec l'étude AES. A titre de référence, le diamant cristallin contient 100% de carbone sp^3 et présente une densité de 3517 kg/m^3 et une dureté approximative de 100 GPa.

5.5- Observation et étude de la dureté de la couche a-C:H par FIB-EFTEM

Nous avons réalisé également une lame FIB sur la couche a-C:H utilisée pour la comparaison. Nous avons effectué des observations à l'aide du TEM pour visualiser sa microstructure. La figure 3.14 (a)présente l'image TEM à zéro perte d'énergie de la couche. Nous constatons la présence de 4 couches superposées avec différentes épaisseurs. Ceci est probablement du à des changements dans la concentration du précurseur gazeux au cours du dépôt. La compréhension de l'origine de ces couches ne fera pas partie de notre travail. Afin de déterminer la dureté de ces couches, nous avons appliqué la méthode décrite au paragraphe 5.4.2. Nous avons réalisés une série d'images en perte d'énergie allant de 11 à 33 eV. L'image obtenue à 20 eV est présentée sur la figure 3.14 (b), ensuite les spectres PEELS ont été reconstruits pour les 4 couches observées. Les spectres PEELS obtenus montrent qu'on a une augmentation de la perte d'énergie en allant du substrat vers la surface du revêtement, ce qui signale des couches à propriétés distinctes. La dureté des couches calculée d'après

l'équation de Howe et Olesko (1) est reporté dans le tableau 3.2. La valeur obtenue pour la couche d'extrême surface est proche de celle obtenue en nano-indentation.

Les résultats obtenus en FIB/EFTEM pour les a-C:H et les ta-C sont une preuve du rôle que joue la méthode d'élaboration dans la détermination de la structure et des propriétés d'un revêtement DLC, et de l'innovation de la technique utilisée.

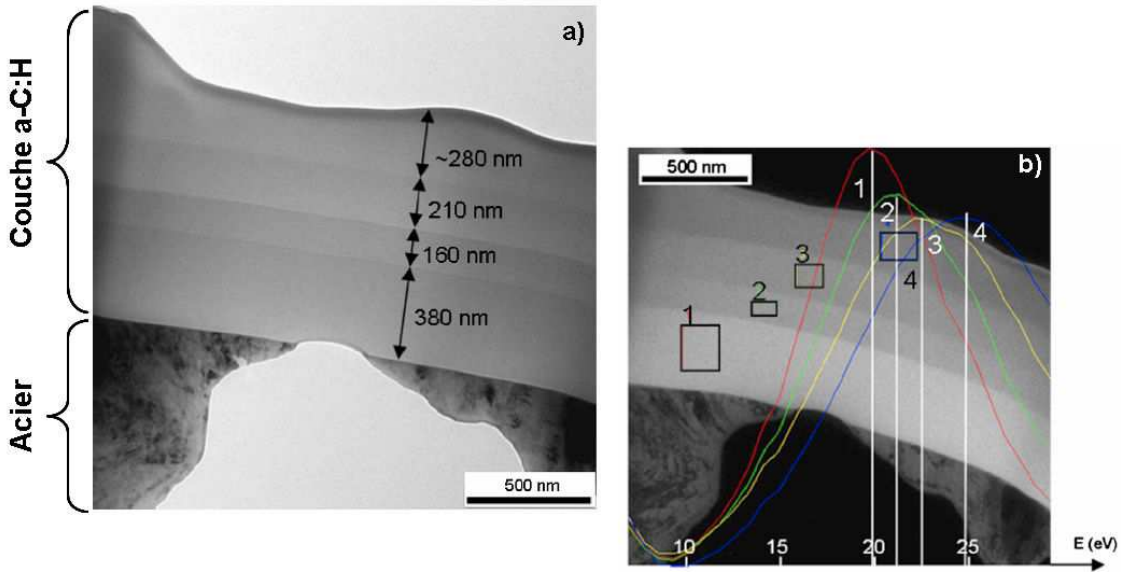


Figure 3.14: a) Image TEM à 0 eV de la couche a-C:H et b) Image EFTEM à 20 eV avec la reconstruction des spectres EELS d'une série d'images entre 1 et 33 eV des 4 couches superposées observées.

Couche	E (eV)	Dureté (GPa)
1	19,8	2,9
2	21,2	4,5
3	22,5	6,4
4	24,8	11,6

Tableau 3.2: Energie des pics de perte d'énergie pour les 4 couches superposées présenté sur la figure 3.15 et leurs duretés correspondantes calculées par l'équation (1).

6- Conclusion

Les couches de DLC utilisées dans cette étude sont déposées par le procédé physique d'arc cathodique. Elles ont une rugosité de surface faible d'environ 30 nm et une morphologie plus ou moins homogène avec la présence de défauts sous forme de cavités de 300 nm de profondeur. Elles ne contiennent pas d'hydrogène. Elles sont essentiellement composées de carbone sp^3 (environ 70%) comme le montre la spectroscopie Auger, XANES et la spectroscopie de pertes d'énergie plasmon. Elles sont définies comme un réseau de carbone amorphe tétraédrique non hydrogéné, noté **ta-C**, d'après le diagramme ternaire de Robertson **[5]**.

Du point de vue structure, les études réalisées en FIB-EFTEM montrent une structure composée: d'une fine couche "graphitique" à l'extrême surface (3 nm), d'une couche principale de carbone amorphe sp^3 (730 nm) et d'une couche intermédiaire contenant majoritairement du chrome à l'interface substrat/ta-C (30 nm). Cette couche intermédiaire a pour rôle d'assurer une bonne adhérence de la couche de ta-C au substrat.

Quant aux propriétés mécaniques, les ta-C montrent des propriétés intéressantes pour les futures applications tribologiques. Ces propriétés ont été étudiées par la technique de nano-indentation classique et par une technique très prometteuse et nouvelle pour ce type d'étude, la PEELS. Ces deux techniques sont complémentaires vu que la première fournit une mesure à l'échelle macroscopique et l'autre à l'échelle nanoscopique. Les ta-C possèdent une dureté homogène sur toute l'épaisseur.

La figure 3.15 présente un récapitulatif des principales caractéristiques du ta-C utilisé au cours de cette étude.

Après la caractérisation complète de la couche, le chapitre suivant présentera les propriétés tribologiques de ces couches en lubrification limite et en présence d'alcools.

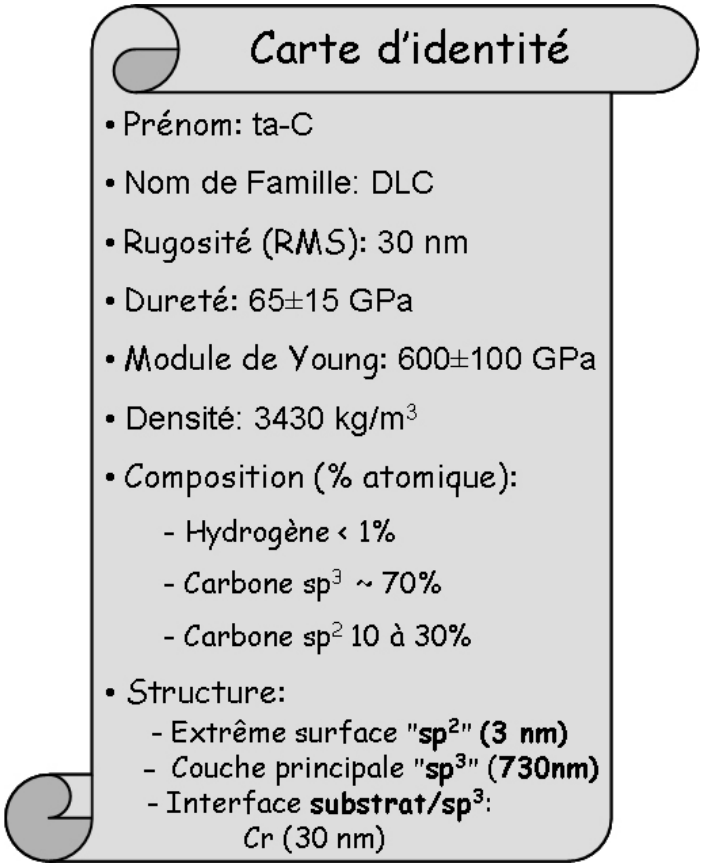


Figure 3.15: Récapitulatif des principales propriétés, de la composition et de la structure du revêtement ta-C utilisé dans cette étude.

7- Références bibliographiques

[1] J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon.* Materials Science and Engineering, R 37, 129-281, 2002.

[2] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy,* Springer, 1996.

[3] A. A. Galuska, H. H. Madden and R. E. Allred, *Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon.* Applied Surface Science, 32, 253-272, 1988.

[4] Yusuke Mizokawa, Tatsuro Miyasato, Shogo Nakamura, Kent M. Geib and Carl W. Wilmsen, *Comparison of the CKLL first-derivative auger spectra from XPS and AES using diamond, graphite, SiC and diamond-like-carbon films.* Surface Science, 182, 431-438, 1987.

[5] J. Robertson, *Amorphous carbon: state of art,* ed. S. R. P. Silva and *al*, Singapore, world Scientific, 1998.

[6] L. A. Gianuzzi and F. A. Stevie, *A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation.* Micron**,** 30, 197-204, 1999.

[7] L. A. Gianuzzi, J. L. Drown, S. R. Brown, R. B. Irwin, and F. Stevie, *Applications of the FIB Lift-Out Technique for TEM Specimen Preparation.* Microscopy Research and Technique, 41, 285-290, 1998.

[8] L. B. Leder and J. A. Suddeth, *Characteristic energy losses of electrons in carbon.* Journal of Applied Physics, 31, 1422-1426, 1960.

[9] J. J. Gilman, *Plasmons at shocks fronts.* Philosophical Magazine B, 79 (4), 643-654, 1999.

[10] V. P. Oleshko, M. Murayama and J.M. Howe, *Use of plasmon spectroscopy to evaluate the mechanical properties of materials at the nanoscale.* Microscopy and Microanalysis, 8, 350-364 ,2002.

[11] V. P. Oleshko and J.M. Howe, *In situ quantitative plasmon spectroscopic determination and imaging of multiple solid-state properties at the nanoscale: a new capability for material research.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 839, 2.11.1, 2005.

[12] J.M. Howe and V. P. Oleshko, *Application of valence electron energy-loss spectroscopy and plasmon energy mapping for determining material properties at nanoscale.* Journal of Electron Microscopy, 53 (4), 339-351, 2004.

[13] S. Xu, B. K. Tan, L. Zhong and Y. Q. Tu, *Properties of carbon ion deposited tetrahedral* amorpho*us carbon films as a function of ion energy.* Journal of Applied Physics, 79 (9), 7234-7240, 1996.

[14] L. Reimer, *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy.* Springer-Verlag, New-York, 1995.

[15] J. L. Lavergne, J. M. Martin and M. Belin. *Interactive electron energy-loss mapping by the "imaging-spectrum" method.* Microscopy, Microanalysis, Microstructure 3, 517-528, 1992.

[16] J. Y. Yan, F. R. Chen and J. J. Kai. *Mapping of sp^2/sp^3 in DLC thin films by signal processed ESI series energy-loss image.* Journal of Electron Microscopy, 51 (6), 391-400, 2002.

Chapitre 4

Comportement **T**ribologique des **ta-C** en **P**hase **L**iquide: **L**ubrification par les **A**lcools

Frottement et **C**aractérisation des **S**urfaces en présence de **GMO** et de **G**lycérol

Sommaire du chapitre 4

1- Introduction 87

2- Caractérisation tribologique des ta-C en présence de GMO 87
2.1- Comportement en frottement des ta-C en lubrification limite 88
2.1.1- Influence du GMO sur le frottement des ta-C 88
2.1.2- Influence de la vitesse de glissement sur le frottement des ta-C en présence de GMO 89
2.2- Caractérisation du tribofilm formé par le GMO sur le ta-C 90
2.2.1. Mécanismes d'action des additifs polaires 90
2.2.2. Caractérisation moléculaire et chimique du tribofilm par ToF-SIMS 90
2.2.2. Caractérisation physique par mesure de la mouillabilité 93
2.3- Synthèse et Conclusion 93

3- Comportement tribologique des ta-C en présence de glycérol 94
3.1- Validation de la simulation expérimentale du GMO par le glycérol 94
3.2- Influence des isotopes du glycérol sur le frottement 95
3.3- Influence de la température sur le frottement du glycérol 96

4- Caractérisations du tribofilm généré par le glycérol et des couches de ta-C après frottement 97
4.1- Caractérisations physico-chimiques du tribofilm formé par le glycérol 97
4.1.1- Analyse chimique par XPS 98
4.1.2- Analyse chimique par ToF-SIMS 99
4.1.3- Caractérisation physique par mesure de la mouillabilité 100
4.1.4- Synthèse et Conclusion 101
4.2- Caractérisations physico-chimiques des couches ta-C après frottement 102
4.2.1- Etude de la topographie (MEB) et de la rugosité (AFM) 102
4.2.2- Observation et étude de la structure de la couche de ta-C par FIB-EFTEM 103
4.2.3- Récapitulatif et Synthèse 106

5- Synthèse et Conclusion 107

6- Références bibliographiques 108

1- Introduction

D'après l'étude bibliographique, très peu de travaux ont été reportés sur la lubrification et le mécanisme d'action des DLC en général, et des ta-C en particulier, en présence d'huiles additivées. En plus, aucun de ces travaux n'a pu aboutir aux supra-glissements observés sous vide (*cf. Chapitre 1*).
Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude du comportement tribologique des ta-C en présence d'un seul additif, dissous dans l'huile de base, le **M**ono**O**léate de **G**lycérol (GMO) (voir tableau 4.1-a). Ensuite pour identifier la nature des interactions entre les ta-C et cet additif et afin de comprendre le mécanisme d'action, nous avons utilisé la démarche expérimentale présentée au Chapitre 2-3.2. Cette démarche consiste à simplifier le système tribologique, en éliminant l'huile de base et en modélisant le GMO par des molécules modèles contenant les mêmes fonctions chimiques. Dans cette partie de l'étude, le GMO est simulé par le glycérol (voir tableau 4.1-b). Des tests tribologiques ont été réalisés en présence de cette molécule modèle pour valider son choix, puis une série d'analyses physico-chimiques a été conduite pour caractériser les ta-C après frottement afin d'identifier le mécanisme d'action.

a) GMO	b) Glycérol
C_8H_{17}- CH=CH-C_7H_{14}-C(=O)O-CH_2-CH(OH) - CH_2(OH)	CH_2(OH)-CH(OH) - CH_2(OH)

Tableau 4.1 : Formule semi-développée du MonoOléate de Glycérol et du Glycérol.

2- Caractérisation tribologique des ta-C en présence de GMO

Le GMO est un additif biodégradable très connu et déjà utilisé comme modificateur de frottement dans la formulation des huiles moteurs. Le GMO utilisé est dilué à 1% en masse dans un mélange de PAO-4/PAO-6. Des essais de frottement ont été réalisés par la société Nissan à 80°C en utilisant une géométrie cylindre/disque et deux tribomètres: un tribomètre trois cylindres sur disque à mouvement rotatif et un tribomètre SVR à mouvement alternatif, selon la procédure détaillée dans le chapitre 2 et résumée dans le tableau 4.2. Nous avons également effectué des essais comparatifs sur le tribomètre Cameron-Plint (voir tableau 4.2). Les disques utilisés sont revêtus de ta-C et les cylindres en acier 100C6 sont revêtus ou non pour étudier l'effet de l'antagoniste sur le frottement. Les conditions tribologiques utilisées ont été choisies pour simuler au mieux les conditions de fonctionnement dans la partie distribution du moteur thermique. La température de 80°C ainsi que le domaine de variation en pression et en vitesse permettent de couvrir une large plage de variation des conditions de fonctionnement que l'on trouve dans cette application.

Tribomètres utilisés et conditions opératoires

▪ Tribomètre 3-Cylindres sur disque (Rotatif)	▪ Tribomètre SRV (Alternatif)	▪ Tribomètre Cameron-Plint (Alternatif)
Contact: cylindre/disque	Contact: cylindre/disque	Contact: cylindre/plan
$P_{max\ Hertz}$= 700 MPa	$P_{max\ Hertz}$= 270 MPa	$P_{max\ Hertz}$= 700 MPa
Vitesse= 0,03 m/s et 0.01→ 1 m/s	Vitesse= 0,3 m/s	Vitesse= 0.01→ 1 m/s
Température = 80°C	Température = 80°C	Température = 80°C
Temps= 1 heure	Temps= 15 minutes	Temps= 1 heure
	Longeur de la trace= 3 mm	

Tableau 4.2: Rappel sur les tribomètres et les conditions opératoires utilisés.

2.1- Comportement en frottement des ta-C en lubrification limite

2.1.1- Influence du GMO sur le frottement des ta-C

Le comportement tribologique du couple ta-C/acier a été étudié en présence de deux lubrifiants: l'huile de base PAO comme référence et l'huile de base PAO avec 1% en masse de GMO (PAO+GMO). Les résultats sont reportés sur la figure 4.1. Premièrement, les expériences ont été menées sur le tribomètre **3-cylindres sur disque** dans les conditions du **régime limite**. La comparaison des résultats obtenus avec la PAO et la PAO+GMO montre que l'ajout du GMO permet une diminution significative du frottement de 0,07 à 0,02. Cette faible valeur de frottement est rarement observée en lubrification limite où un seuil inférieur à 0,05 est rarement atteint.
Pour confirmer les bonnes propriétés de frottement des ta-C, d'autres expériences ont été menées sur un autre tribomètre: le tribomètre **SRV** couramment utilisé pour étudier le comportement des additifs en lubrification limite **[1, 2]**. Les résultats, présentés sur la figure 4.1, montrent aussi une diminution très significative du frottement en présence du GMO. La valeur du frottement obtenu est de 0,04, valeur plus élevée que le frottement de 0,02 obtenu sur le tribomètre 3-cylindres sur disque. Ceci est dû au fait que la valeur moyenne du frottement au cours d'un cycle tient compte des valeurs élevées obtenues aux bords de la trace (mouvement réciproque avec vitesse nulle). Ces zones ont subis des conditions de frottement plus sévères dû à l'annulation de la vitesse. En conclusion, les résultats des tests SRV confirment les très faibles frottements observés sur le tribomètre 3-cylindres sur disque.

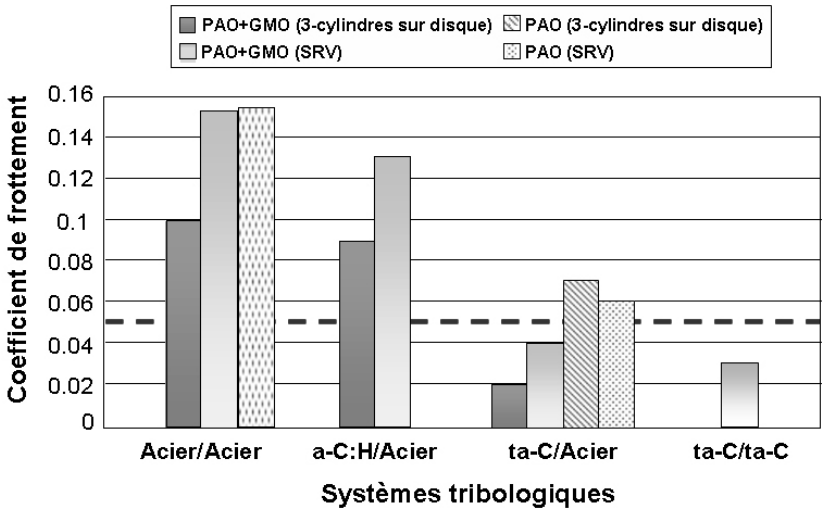


Figure 4.1: Frottement des couples ta-C/acier et ta-C/ta-C en présence de PAO + 1 at% GMO à 80°C, et comparaison avec les couple acier/acier et a-C:H/acier [3, 4].

Pour aller plus loin dans l'étude, la réactivité du GMO vis-à-vis des ta-C a été évaluée en comparant le frottement du couple ta-C/acier au frottement des couples acier/acier, a-C:H/acier et ta-C/ta-C. Les résultats reportés sur la figure 4.1 montrent, pour les mêmes conditions opératoires, un frottement plus élevé de 0,13 et 0,15 pour les couples a-C:H/acier et acier/acier en présence de GMO et un frottement plus faible de l'ordre de 0,03 pour le couple de ta-C. Ces résultats suggèrent la formation d'un tribofilm par interaction entre le GMO et la surface des ta-C. Ce tribofilm serait responsable des faibles coefficients de frottement observés.

Nous rappelons que les a-C:H utilisés pour la comparaison tout au long de cette étude ont été déposés par le procédé chimique de PECVD sur des échantillons en acier 100C6. Ils ont été

caractérisés en utilisant la même procédure que pour les ta-C. Ils contiennent 40% d'hydrogène, possèdent une rugosité RMS de 30 nm, une dureté de 18 GPa et un module de Young de 180 GPa. Plus d'informations sur ces couches sont reportées dans les publications de l'annexe 3.

2.1.2- Influence de la vitesse de glissement sur le frottement des ta-C en présence de GMO

L'influence de la vitesse de rotation sur le frottement du couple ta-C/acier a ensuite été étudiée et comparée à celle du couple a-C:H/acier sur le tribomère 3-cylindres sur disques. Les essais ont été réalisés sur le tribomètre 3-cylindres sur disque à vitesses variables de 0,01 m/s (régime limite) à 1 m/s (régime mixte). La figure 4.2 (a) présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de rotation. On remarque que le frottement du couple ta-C/acier est beaucoup plus faible que celui du couple a-C:H/acier en présence de GMO. En plus, le couple ta-C/acier présente des faibles coefficients de frottement ($0,02<\mu<0,04$) pour des vitesses inférieures à 0,1 m/s et du **supra-glissement (μ=0,006)** pour des vitesses supérieures à 0,1 m/s. Ce supra-glissement dont la valeur correspond au roulement pur n'a **jamais été observé sur un domaine aussi étendue de régime de lubrification allant de l'EHD au limite**.
L'effet de la vitesse a également été étudié pour un couple ta-C/ta-C sur le tribomètre Cameron-Plint dans les mêmes conditions opératoires mais avec un mouvement alternatif. La figure 4.2 (b) présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement. On remarque un frottement très faible de l'ordre de 0,02-0,025 pour des vitesses inférieures à 0,5 m/s puis le frottement augmente vers 0,05 pour des vitesses supérieures. La première indication importante est que le frottement faible est lié à l'interaction de l'additif avec le ta-C puisqu'on a un couple symétrique ta-C/ta-C ; la deuxième est que même en mouvement alternatif, avec des points de rebroussement à vitesses nulles, le couplage ta-C/GMO fourni des performances inégalées jusqu'à aujourd'hui dans ces conditions tribologiques.

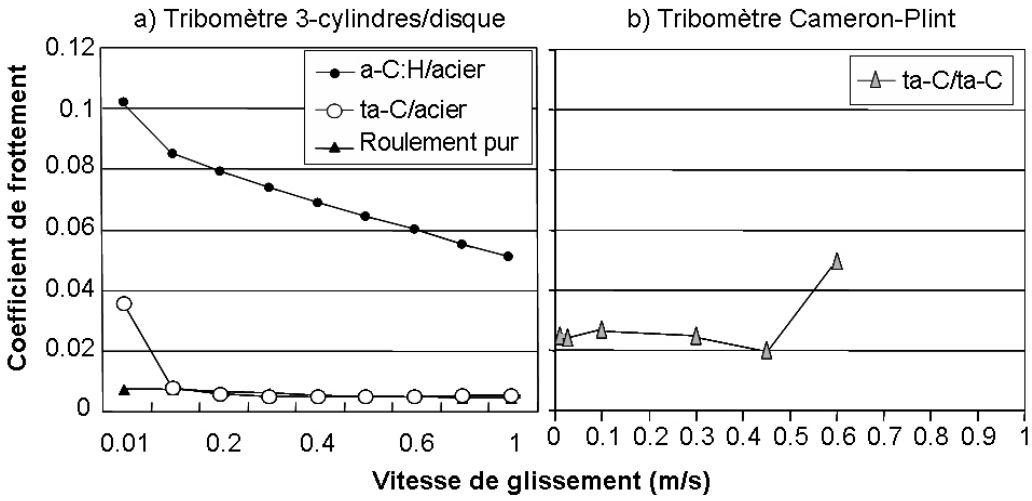


Figure 4.2: Influence de la vitesse a) sur le tribomètre 3-cylindres/disque sur le frottement des couple ta-C/acier et a-C:H/acier et comparaison avec le roulement pur [3, 4] et b) sur le tribomètre Cameron-Plint sur le frottement du couple ta-C/ta-C, lubrifié par de PAO + 1 at % GMO. Expériences menées à 80°C et avec une pression de contact de 700 MPa.

Afin de comprendre l'origine du comportement tribologique, supra-glissement ($\mu \leq 0{,}01$) et très bas frottements ($\mu \leq 0{,}1$), observés pour les ta-C en présence de GMO, la caractérisation des tribofilms formés a été effectuée par la suite.

2.2- Caractérisation du tribofilm formé par le GMO sur le ta-C

2.2.1. Mécanismes d'action des additifs polaires

D'après la littérature, les additifs polaires sont bien connus pour réduire considérablement le frottement en régime de lubrification limite pour de nombreux systèmes. Le modèle généralement employé pour expliquer le mécanisme d'action de ces molécules est proposé par Hardy **[5],** Bowden et Tabor **[6]**, et est connu sous le nom de monocouches auto-assemblées (SAM: Self Assembled Monolayers). D'après ces auteurs les additifs polaires forment des couches moléculaires denses, organisées et fortement liées au substrat par adsorption préférentielle du groupement polaire sur les films d'oxydes natifs des surfaces métalliques. Les molécules seraient alors ancrées à la surface par une liaison relativement forte et la chaîne carbonée viendrait se placer verticalement par rapport à la surface (Figure 4.3). Les interactions de Van der Waals entre les chaînes aliphatiques donneraient la cohésion aux couches et le nombre de site d'adsorption, leur densité. Ces "tapis brosse" moléculaires bidimensionnels diminueraient le frottement par faible cisaillement entre les groupements méthyles de fin de chaîne **[1, 7]**. Ce modèle est généralement applicable pour des molécules polaires dont la chaîne aliphatique comporte un nombre de carbone supérieur à 10, ce qui est le cas du GMO. Par conséquent ce modèle SAM peut être à l'origine des faibles frottements observés sur les ta-C en présence du GMO **[8]**. Pour identifier le mécanisme d'action et vérifier si cela est le cas, nous avons effectué une caractérisation physico-chimique du film triboformé sur les ta-C en présence de GMO.

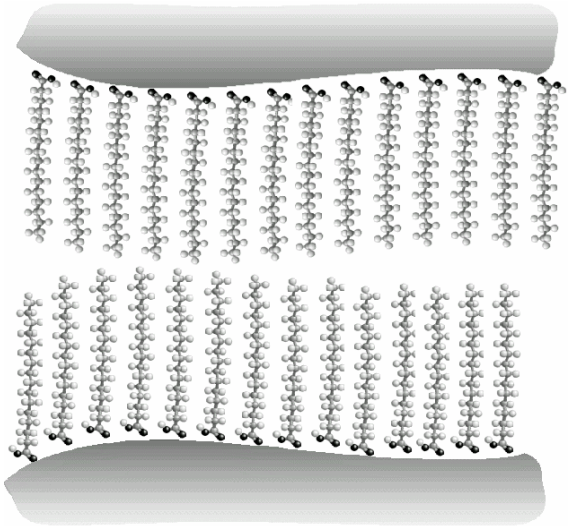


Figure 4.3: Schématisation de la formation de monocouches auto-assemblées (SAM).

2.2.2. Caractérisation moléculaire et chimique du tribofilm par ToF-SIMS

La composition moléculaire du tribofilm a été étudiée par SIMS Statique. A la fin de l'essai de frottement, les échantillons ont été nettoyés avec de l'heptane dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Ceci, afin d'enlever toutes traces de base lubrifiante qui pourrait masquer les signaux provenant du tribofilm en SIMS. Les analyses ont été effectuées à l'intérieur et à l'extérieur de la zone frottée pour identifier les changements induits par le frottement.

Les spectres SIMS Statique (SSIMS) en ions respectivement positifs et négatifs sont représentés sur les figures 4.4 et 4.5. La figure 4.4 (a) montre des masses caractéristiques du GMO entre 235 et 360 utilisées comme référence pour permettre d'identifier les ions moléculaires se formant par ionisation. Les spectres obtenus à l'extérieur (b) et à l'intérieur de la trace (c) sont comparés au spectre de référence (a). Parmi un grand nombre d'ions secondaires provenant des espèces de contamination souvent présentes sur les surfaces, nous détectons des pics caractéristiques du GMO (points rouges) à l'intérieur et à l'extérieur de la trace. Le calcul du ratio entre l'ion moléculaire de GMO ($C_{21}H_{39}O_3$) et ses fragments caractéristiques ($C_{19}H_{37}O_3$, $C_{19}H_{35}O_3$, $C_{17}H_{33}O_3$, $C_{18}H_{33}O$, $C_{16}H_{31}O$ et $C_{16}H_{29}O$), donne un ratio deux fois plus faible à l'intérieur de la trace qu'à l'extérieur. Ceci suggère une décomposition tribochimique du GMO à l'intérieur de la trace et une simple adsorption à l'extérieur de la trace. Quant à l'huile de base, aucun fragment caractéristique de la PAO (C_nH_{2n-3} à C_nH_{2n+1}) n'a été observé sur la surface des ta-C. Ces résultats confirment l'hypothèse sur le rôle non actif de l'huile de base dans le régime de lubrification limite.

La figure 4.5 présente les spectres en ions négatifs effectués sur un ta-C vierge (a), à l'extérieur (b) et à l'intérieur de la trace (c). On détecte la présence des fragments d'ions caractéristiques de GMO (points) à l'intérieur et à l'extérieur de la trace mais aussi la présence du groupement hydroxyle (OH^-). On constate que le ratio entre l'intensité du pic d'hydroxyle et celui de la somme des fragments de GMO est plus élevé (environ deux fois plus) à l'intérieur de la trace qu'à l'extérieur. Ceci suggère une possible hydroxylation de la surface de ta-C au cours du frottement. Mais cette hypothèse reste à vérifier vu que le groupement hydroxyle peut aussi provenir d'une contamination des surfaces par l'air ambiant comme mis en évidence sur la surface de ta-C vierge qui présente un pic intense de OH^-. Afin d'éliminer ce doute des profils en SIMS dynamique (DSIMS) ont été effectués.

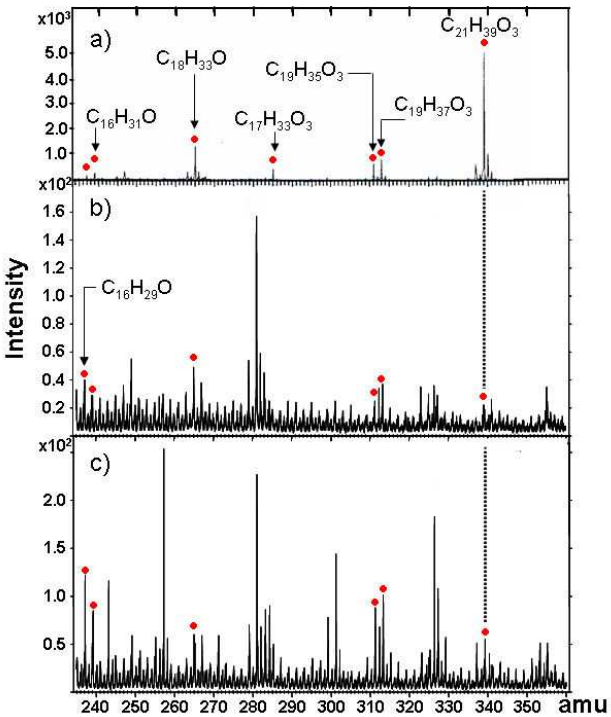


Figure 4.4: Spectre ToF-SIMS en ions positifs: a) du GMO pour des masses allant de 235 à 360 mass/u, et comparaison avec les spectres obtenus b) à l'extérieur du tribofilm et c) à l'intérieur du tribofilm [3].

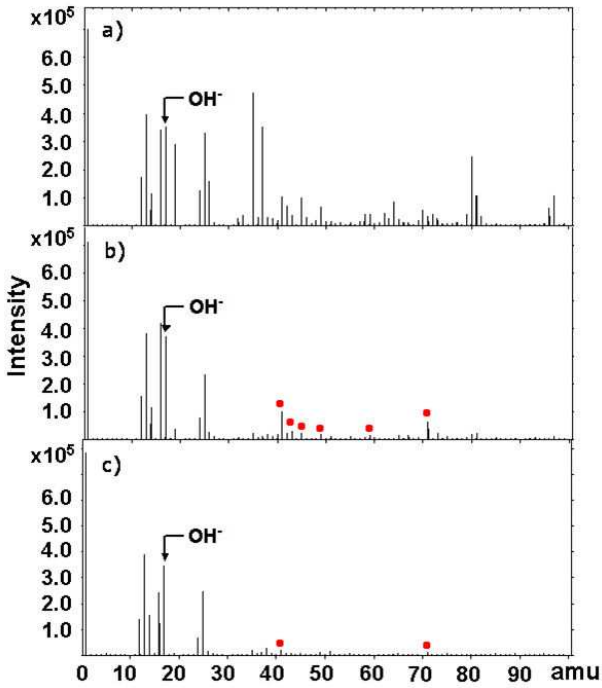


Figure 4.5: Spectre ToF-SIMS en ions négatifs réalisés sur: a) un ta-C brut, b) à l'extérieur du tribofilm et c) à l'intérieur du tribofilm [3].

La figure 4.6 présente des profils en DSIMS des ions OH^- réalisés dans la trace et sur un ta-C brut. Cette figure montre l'intensité des ions OH^- mesurée en fonction du temps d'abrasion. On remarque qu'on a deux fois plus de OH^- dans la trace que dans la contamination présente sur le ta-C brut, ce qui suggère pour le ta-C frotté une hydroxylation générée par le frottement et non par la contamination.

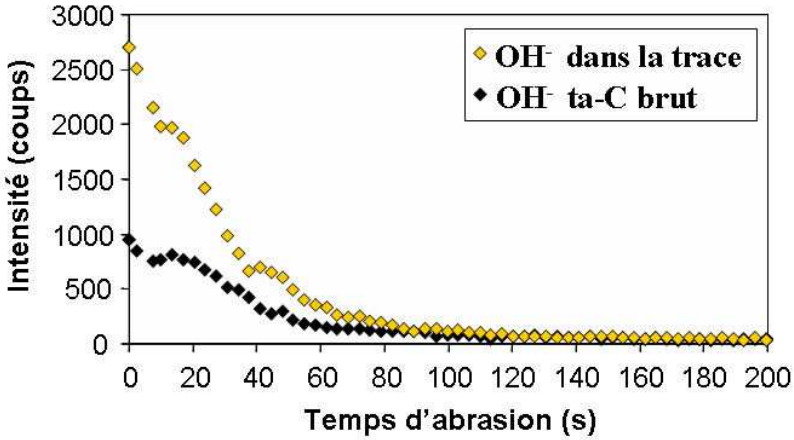


Figure 4.6: Profils en SIMS dynamique des ions OH^- effectués sur une surface de ta-C brute et dans la trace de frottement.

En résumé, les résultats en ToF-SIMS suggèrent la dégradation tribochimique du GMO sous l'effet du frottement et l'hydroxylation de la surface carbonée par les fragments de OH générés par cette décomposition. Mais l'adsorption du GMO sur toutes les surfaces après frottement reste possible.

2.2.2. Caractérisation physique par mesure de la mouillabilité

La mouillabilité de la surface de ta-C frottée avec du GMO a été déterminée et comparée à la mouillabilité d'une surface brute. La figure 4.7 présente l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau suivant les surfaces étudiées en fonction du temps. Les angles mesurés sont les suivants: 95°±1 pour le ta-C brut et 40°±1 pour le ta-C frotté. Nous constatons qu'après frottement la surface initialement hydrophobe des ta-C devient hydrophile. Ces données sont cohérentes avec les résultats ToF-SIMS qui suggèrent la formation d'une surface frottée hydroxylée, et la possibilité d'une adsorption du GMO et/ou ces fragments sur cette surface après frottement.

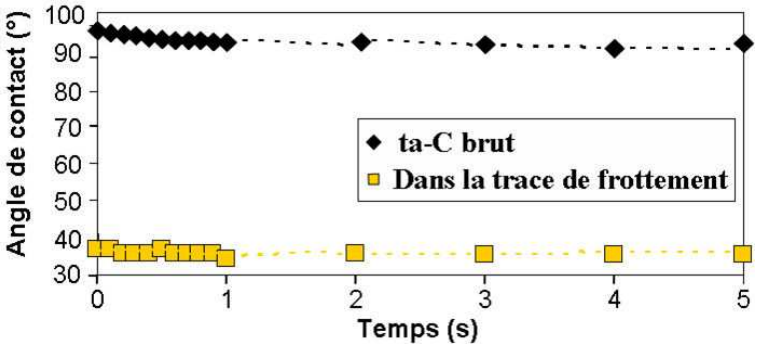


Figure 4.7: Angle de contact d'une goutte d'eau en fonction du temps sur une surface de ta-C brute et dans la trace de frottement avec le GMO.

2.3- Synthèse et Conclusion

Le comportement tribologique des ta-C en présence de GMO a été étudié dans des conditions de lubrification limite et en utilisant deux tribomètres: le tribomètre 3-cylindres sur disque à mouvement rotatif et le tribomètre SRV à mouvement alternatif. Nous avons observé sur les deux tribomètres une réduction considérable du frottement en comparaison avec l'huile de base seul et avec d'autres couples tribologiques, acier/acier et a-C:H/a-C:H. Des valeurs très faibles, inférieurs à 0,05, ont été obtenues ce qui est rarement observé en lubrification limite. Les mesures du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de rotation montrent même du **supra-glissement** pour des vitesses supérieures à 0,1 m/s, **valeur jamais observée sous conditions lubrifié**. En plus, l'utilisation de deux antagonistes en ta-C améliore encore le frottement par rapport au couple ta-C/acier, mettant en évidence une interaction du GMO avec les ta-C. Pour cette raison ce couple sera utilisé dans le reste de l'étude.
Finalement, les analyses ToF-SIMS effectuées sur les surfaces frottées et non frottées suggèrent la dégradation tribochimique du GMO sous l'effet du frottement et l'hydroxylation de la surface carbonée par les fragments de OH générés par cette décomposition. Mais ces résultats restent insuffisants pour proposer un mécanisme réactionnel du GMO sur la surface des ta-C et n'éliminent pas l'hypothèse du modèle SAM. Ceci est dû d'une part à la complexité du système tribologique, et d'autre part au fait que les analyses de surfaces utilisées ne permettent pas de différencier les contributions provenant de la molécule d'additif de celle provenant de l'environnement (contamination).

Alors afin de mieux comprendre le mécanisme de réaction tribochimique du GMO avec les ta-C, nous allons appliquer la démarche expérimentale présentée au Chapitre 2-3.2. Cette démarche consiste à simplifier le système tribologique en modélisant le GMO par des molécules modèles contenant les mêmes fonctions chimiques. Ces molécules seront étudiées à

l'état pur sans huile de base, afin d'éviter les interactions non contrôlées, sur un tribomètre Cameron-Plint suivies par des analyses physico-chimiques.

3- Comportement tribologique des ta-C en présence de glycérol

Pour mieux comprendre les interactions tribochimiques entre les ta-C et le GMO conduisant au frottement faible, nous avons simplifié le système tribologique. L'huile de base a été éliminée et le GMO a été simulé par une molécule modèle contenant les mêmes fonctions chimiques. Le GMO est composé d'un groupement ester qui sert à le solubiliser dans l'huile de base, et d'un groupement polaire, composé de deux fonctions alcools, qui interagit en générale avec les surfaces à protéger **[5, 6]**. Nous avons simulé le GMO via son groupement polaire par le "glycérol". Dans cette partie, nous focalisons notre attention sur le comportement tribologique observé en présence de cette molécule modèle. Les analyses physico-chimiques des tribofilms et le mécanisme d'action des ta-C en présence de cette molécule étant étudiés dans le paragraphe 4 de ce chapitre.

3.1- Validation de la simulation expérimentale du GMO par le glycérol

Nous avons réalisé des essais de frottement en présence de glycérol pur sur le tribomètre Cameron-Plint en configuration cylindre/plan dans les conditions expérimentales détaillées dans le chapitre 2 ($P_{max\ Hertz}$=800MPa, v=0,01m/s, température=80°C, longueur de la trace=7mm et durée=1 heure). La figure 4.8 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue des couples acier/acier considérés comme référence, a-C:H/a-C:H et du couple ta-C/ta-C. Nous constatons que les ta-C présentent, après une courte période d'accommodation laissant supposer des réactions chimiques, un très faible cœfficient de frottement d'environ 0,025. Alors que l'acier et les a-C:H présentent un frottement élevé de l'ordre de 0,16 et 0,11 respectivement. L'observation des traces de frottement en microscopie optique, révèle une usure élevée sur l'acier et les a-C:H, et la formation d'un tribofilm de couleur rose-bleu sur les ta-C (Figure 4.9). Les différentes teintes traduisent généralement une différence d'épaisseur du film.

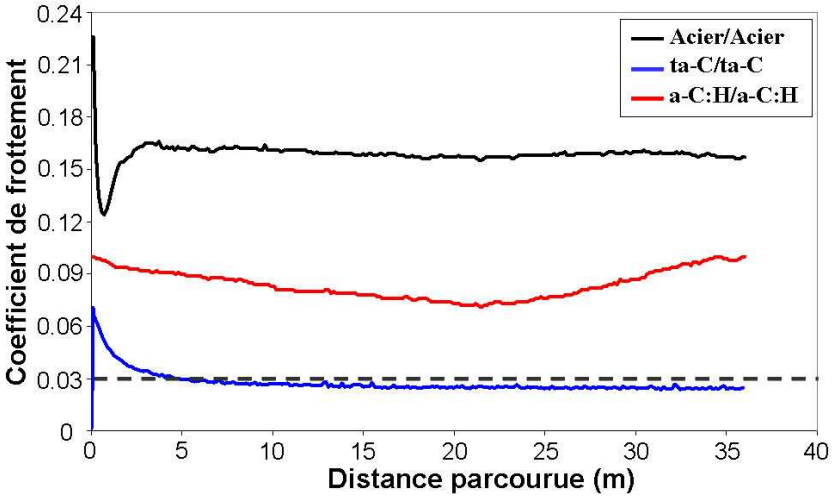


Figure 4.8: Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue lors d'un essai Cameron-Plint pour les couples acier/acier, a-C:H/a-C:H et ta-C/ta-C en présence de glycérol.

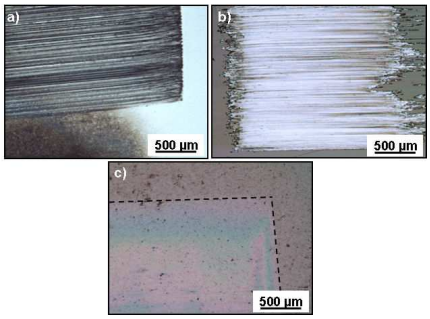


Figure 4.9: Photos en microscopie optique des traces de frottement obtenues avec les essais Cameron-Plint en présence de glycérol sur les plans: a) en acier (usure), b) en a-C:H (usure) et c) en ta-C (tribofilm).

En résumé, ces résultats en frottement sont similaires à ceux obtenus pour l'additif de lubrification GMO pour les mêmes couples en utilisant le tribomètre Cameron-Plint dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi ces observations nous permettent de valider notre simulation expérimentale du GMO par le glycérol et de conclure que les groupements alcool du GMO interagissent avec les ta-C et jouent un rôle primordial dans les faibles frottements observés.

3.2- Influence des isotopes du glycérol sur le frottement

Pour mieux comprendre le mécanisme d'action, il faut pouvoir suivre l'évolution de la fonction alcool et de la molécule de glycérol au cours du frottement et les distinguer des contaminants de l'air lors des analyses de surface. Alors, nous avons utilisé deux isotopes du glycérol: le glycérol marqué au ^{13}C sur toute sa chaîne carbonée pour distinguer le carbone provenant du glycérol de celui des ta-C et des contaminants de l'air, et le glycérol deutéré où les trois hydroxyles sont marqués au deutérium. Pour information dans l'air on trouve 0,015% de deutérium et 1,1 % de carbone 13.

Le comportement tribologique des ta-C en présence de ces isotopes est étudié et comparé avec leur homologue non marqué, ceci pour s'assurer que le marquage ne modifie pas le comportement tribologique de la molécule. Les conditions opératoires restant inchangées, la figure 4.10 montre les courbes de frottement en fonction de la distance parcourue pour les trois molécules citées. Nous constatons que les coefficients de frottement des trois alcools sont du même ordre de grandeur et que la courte période d'accommodation est la même. Les observations optiques non reportées ici montrent également la formation d'un tribofilm de couleur rose-bleu.

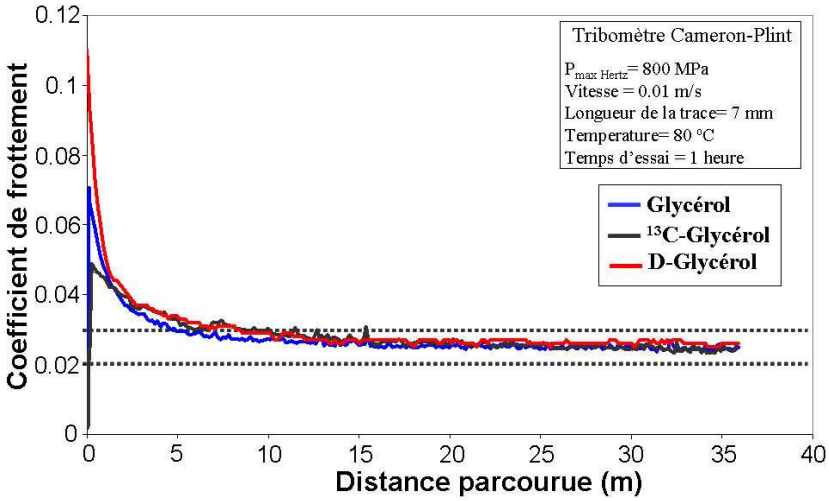


Figure 4.10: Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue des ta-C en présence de glycérol et de ses isotopes.

En résumé, la substitution du carbone 12 par le carbone 13 et de l'hydrogène par le deutérium ne modifie pas le frottement de la molécule de glycérol. Les analyses de surface SIMS qui vont être effectuées sur les tribofilms formés en présence de ces isotopes vont nous permettre de suivre l'évolution de la molécule de glycérol et de sa fonction alcool au cours du frottement afin d'élucider le mécanisme d'action.

3.3- Influence de la température sur le frottement du glycérol

Afin d'aller plus loin dans l'étude, nous avons étudié l'influence de la température sur le comportement en frottement et en usure du glycérol. Nous avons réalisé des tests de frottement à température ambiante et à 80°C sur le tribomètre Cameron-Plint avec les mêmes conditions que celles reportées dans le paragraphe 3.1. Les résultats présentés sur la figure 4.11 montrent un frottement faible de l'ordre de 0,04 à température ambiante avec une période d'induction très courte de 1 mètre environ, alors que le frottement à 80°C est plus faible (μ=0,025) mais avec une période d'induction plus longue de 5 m environ. La différence en frottement est probablement due à un effet de la viscosité du glycérol qui diminue avec l'augmentation de la température ce qui facilite le cisaillement et permet une meilleure lubrification. Notons qu'à 25°C la valeur de la viscosité (η) est de 934 mPa/s et à 80°C de 24 mPa/s. La période d'induction plus longue à 80°C signale des réactions tribochimiques qui sont plus actives sous l'effet de la température.
En ce qui concerne l'usure, aucune usure apparente n'est observée pour les deux températures (voir Figure 4.12). Mais on constate une différence de coloration à 80°C probablement due à une différence d'épaisseur de tribofilm sur la couche ta-C après frottement.

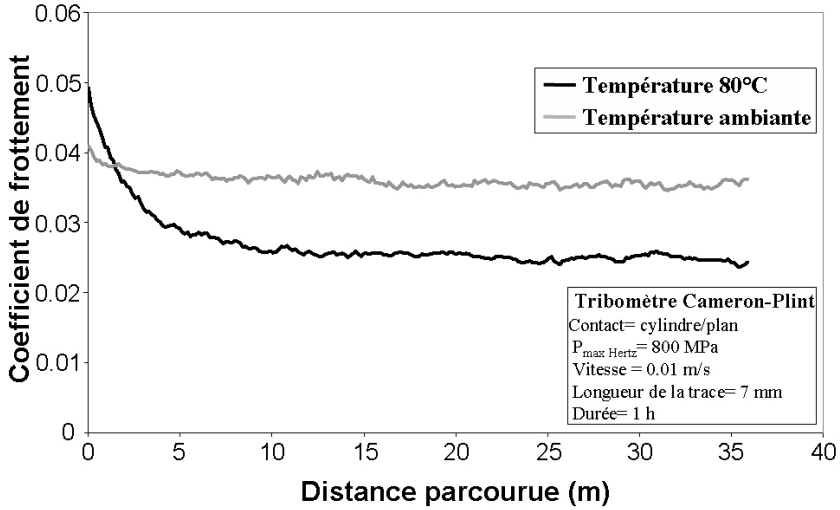


Figure 4.11: Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue à température ambiante et à 80°C en présence de glycérol sur le tribomètre Cameron-Plint.

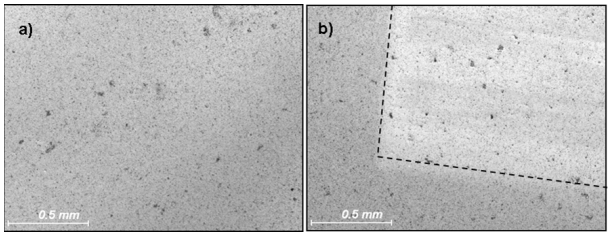


Figure 4.12: Images otiques des traces de frottement obtenues sur les plans de ta-C a) à température ambiante et b) à 80°C.

4- Caractérisations du tribofilm généré par le glycérol et des couches de ta-C après frottement

En plus des analyses tribologiques et de l'observation des traces de frottement en présence de la molécule modèle de glycérol, présentées au paragraphe 3, dans cette partie nous allons effectuer une caractérisation physico-chimique du tribofilm formé et des couches de ta-C après frottement. L'objectif étant d'élucider les étapes clefs responsables des très faibles frottements observés.

Dans une première partie, nous allons caractériser le tribofilm formé afin d'identifier sa nature par une approche analytique (XPS, ToF-SIMS) et physique (mouillage), et dans une deuxième partie les couches ta-C afin de déterminer les transformations structurales induites par le frottement grâce à des observations TEM sur une préparation fabriquée par FIB. Sur la figure 4.13, on a reporté une photographie optique du tribofilm avec la localisation des différentes analyses réalisées.

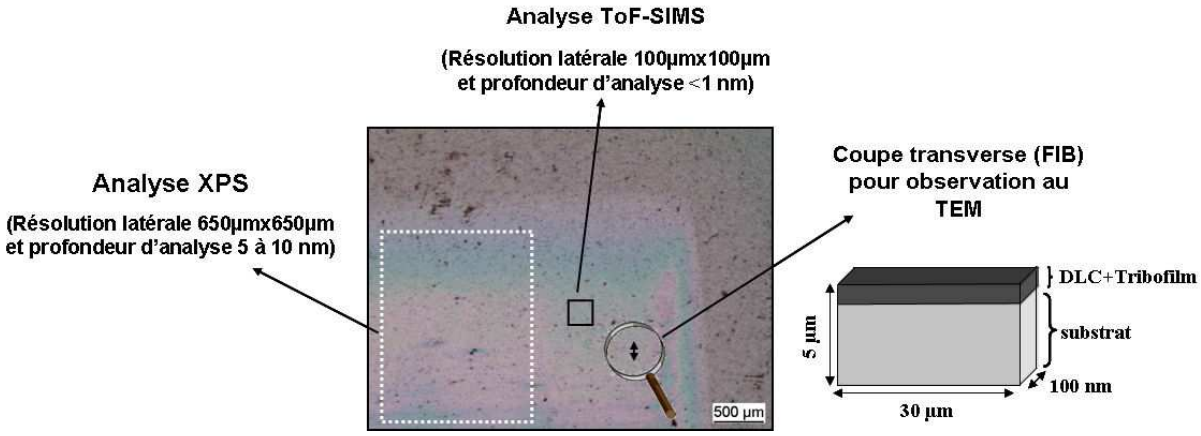


Figure 4.13: Photographie optique du tribofilm sur la surface du ta-C étudié avec la localisation des différentes analyses et leurs principales caractéristiques.

4.1- Caractérisations physico-chimiques du tribofilm formé par le glycérol

Nous avons appliqué une approche multi-analytique complémentaire (XPS, ToF-SIMS) et physique (Mouillage) pour étudier la nature des tribofilms formés par le glycérol à 80°C et ses isotopes sur les couches de ta-C, afin d'obtenir le maximum d'informations pour comprendre l'origine des faibles frottements. Avant les analyses, les échantillons sont rincés à l'heptane dans un bain à ultrasons pendant quinze minutes. Ce nettoyage permet d'enlever les surplus de lubrifiant afin d'analyser l'extrême surface de la couche de ta-C. Il faut noter que l'heptane est un solvant qui permet d'obtenir une surface peu grasse sans solubiliser le glycérol.

4.1.1- Analyse chimique par XPS

Les analyses XPS sont réalisées à l'intérieur et à l'extérieur du tribofilm afin d'identifier les changements induits par le frottement sur la surface du ta-C lubrifié par le glycérol. La surface d'un ta-C brut a également été analysée pour servir de référence. Les spectres XPS du carbone C1s ont été étudiés et sont reportés sur la figure 4.14. Sur le ta-C brut (a), on observe un seul pic de carbone à 284.8±0.2 eV. Ce pic est caractéristique des liaisons C-C et C-H (contamination) de la couche de ta-C. Dans le tribofilm (b), on constate la présence du pic précédent comme pic principal et de deux autres contributions du carbone. Une à 286.7±0.2 eV qui est attribuée aux liaisons C-C-OH et/ou C-O-C, présente dans un pourcentage significatif, et une petite contribution à 289.2±0.2 eV qui est attribuée à la liaison C=O. Le spectre obtenu à l'extérieur du tribofilm montre également ces deux contributions mais en quantité très faible, suggérant ainsi une adsorption du glycérol sur la surface de ta-C avant le frottement.

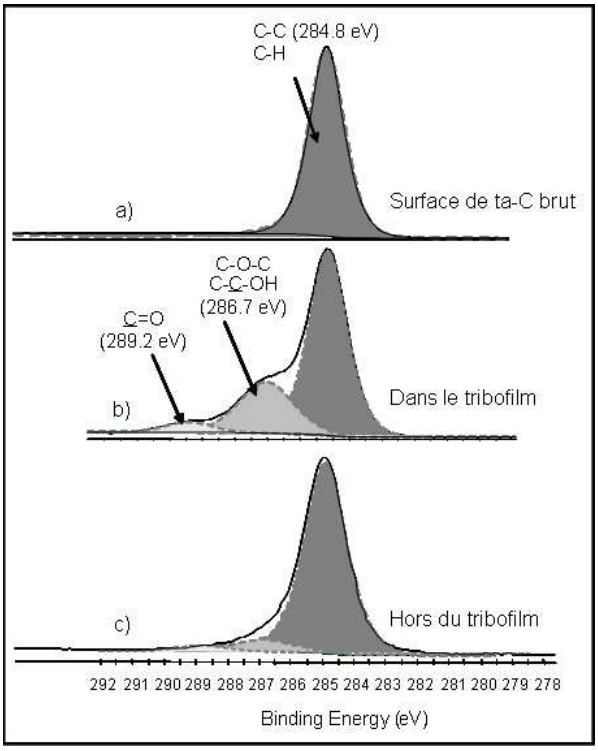


Figure 4.14: Spectres XPS du carbone C1s réalisés: a) sur une surface de ta-C brut utilisée comme référence, b) à l'intérieur du tribofilm et c) hors du tribofilm formé par le glycérol.

En résumé, ces observations indiquent que des réactions tribochimiques se sont produites au cours de l'essai de frottement conduisant à la formation d'un tribofilm composé majoritairement de C-C-OH et/ou C-O-C. Pour une meilleure identification de la nature du tribofilm, nous avons réalisé des analyses moléculaires ToF-SIMS sur les ta-C frottés en présence des isotopes du glycérol.

4.1.2- Analyse chimique par ToF-SIMS

Les transformations moléculaires que subit le glycérol au cours du frottement sont identifiées par ToF-SIMS. Les analyses sont effectuées sur le tribofilm formé par le ^{13}C-Glycérol, afin de palier le problème de distinction du carbone provenant du glycérol du carbone originaire de la surface des ta-C et des contaminants de l'air. Les analyses sont effectuées à l'intérieur et à l'extérieur du tribofilm, et sur une surface de ta-C brut comme référence. Seuls les résultats en ions négatifs, informatifs dans le cas du ^{13}C, sont présentés ici. Pour comparer les intensités des molécules détectées sur les différentes surfaces analysées, les valeurs brutes sont normalisées par rapport à la somme des intensités des pics des clusters de carbone C_n (avec $n \geq 5$) caractéristiques de la couche ta-C. Les intensités relatives de la molécule de ^{13}C-Glycérol et de ses fragments caractéristiques détectés sont reportées dans le tableau 4.3. Nous observons presque deux fois plus d'ions négatifs provenant du glycérol ($^{13}C_3H_7O_3$) et de ses fragments caractéristiques ($^{13}C_2H_3O_2^-$, $^{13}CH_2O^-$, $^{13}CHO^-$, $^{13}CH_2^-$) à l'intérieur du tribofilm qu'à l'extérieur. Ces résultats suggèrent une **adsorption du glycérol et de ses fragments sur la surface des ta-C.**
En plus, nous n'avons pas détecté de masses moléculaires élevées contenant du ^{13}C pouvant provenir de la polymérisation du glycérol sous frottement. Ceci conduit dans notre cas, à l'élimination de l'hypothèse liant généralement les faibles frottements à la polymérisation **[9]** et à la formation de mono-couches auto-assemblées (SAM: Self-Assembled Monolayer) **[5, 6]**. Finalement, aucune nouvelle espèce pouvant être créée par le frottement (savons, sels, acides, …) n'a été détectée ni à l'intérieur ni à l'extérieur du tribofilm. Ceci peut cependant être dû au nettoyage par l'heptane avant analyses **[10]**.

	OH	**$^{13}CH_2$**	**^{13}CHO**	**$^{13}CH_2O$**	**$^{13}C_2H_3O_2$**	**$^{13}C_3H_7O_3$**	**ΣC_N ($N \geq 5$)**
ta-C vierge	**883479**	NM (non défini)	NM	NM	NM	NM	100%
Dans le tribofilm	**63579**	**1055**	**155**	**118**	**1488**	**208**	**100%**
Hors du tribofilm	**54534**	609	103	69	987	107	100%

Tableau 4.3: Intensités relatives des ions moléculaire négatifs de la molécule de ^{13}C-Glycérol et de ses fragments d'ions caractéristiques, normalisés par rapport à la somme des intensités des clusters d'ions C_n (avec $n \geq 5$). L'intensité relative du groupement alcool (OH) est aussi reportée.

Le tableau 4.3 reporte également l'intensité relative du groupement alcool. Nous n'observons pas d'augmentation significative de ce groupement après frottement en comparaison avec le ta-C brut. Ceci est probablement dû à un effet de masquage du tribofilm et par l'abondante présence de cette espèce dans l'air ambiant. Pour pouvoir suivre le parcours de cette fonction au cours du frottement, des analyses ToF-SIMS ont été effectuées sur le tribofilm formé par le D-glycérol. Le tableau 4.4 présente les intensités en ions négatifs du deutérium ^2H et O^2H à l'intérieur et à l'extérieur du tribofilm. Ces intensités sont normalisées par rapport à la somme des intensités des clusters d'ions C_n (avec $n \geq 5$). Nous observons une augmentation significative de ces deux espèces après frottement. D'après les intensités, nous avons deux fois plus de ^2H et 7 fois plus de O^2H à l'intérieur de la trace qu'à l'extérieur suggèrant une **hydroxylation de la surface des ta-C au cours du frottement.**

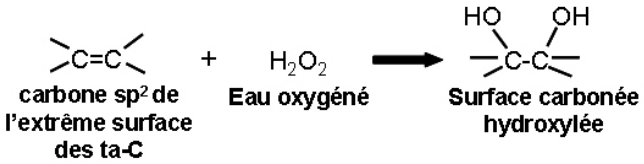
	$^2H^-$	O^2H^-
Hors trace	0,51	0,23
Dans trace	1,43	1,67

Tableau 4.4: Intensités relatives des ions négatifs $^2H^-$ et O^2H^- reportées dans et hors trace de frottement, normalisées par rapport à la somme des intensités des clusters d'ions C_n (avec n≥ 5).

En résumé d'après les analyses ToF-SIMS, il semble que le glycérol ne subit pas de polymérisation au cours du frottement et que son groupement hydroxyle réagit avec la surface des ta-C pour l'hydroxyler.

4.1.3- Caractérisation physique par mesure de la mouillabilité

La mouillabilité de la surface de ta-C frottée avec du glycérol à 80°C a été déterminée et comparée à la mouillabilité d'une surface brut et de ta-C simplement hydroxylée. L'hydroxylation a été effectuée en immergeant un ta-C brut dans une solution d'eau oxygéné (H_2O_2) pendant 30 minutes, suivant la réaction suivante:



La figure 4.15 présente l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau suivant les surfaces étudiées en fonction du temps. Les angles mesurés sont les suivants: 96°±1 pour le ta-C brut, 73°±1 pour le ta-C hydroxylé et 70°±1 pour le ta-C frotté. Nous constatons qu'après frottement la surface initialement plutôt hydrophobe des ta-C devient plus hydrophile avec un angle de contact proche de la surface hydroxylée. Ces données sont cohérentes avec les résultats ToF-SIMS qui suggèrent l'hydroxylation de la surface pendant le frottement en présence de glycérol.

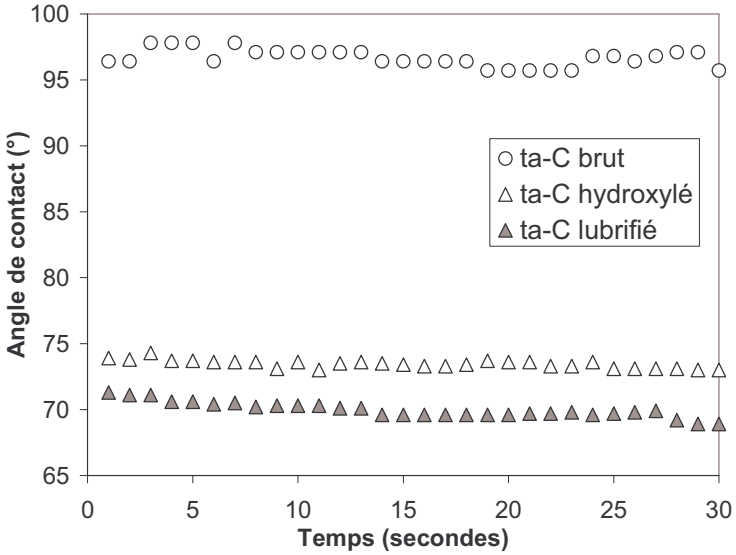


Figure 4.15: Angle de contact d'une goutte d'eau en fonction du temps sur une surface de ta-C brut, hydroxylée et frottée en présence de glycérol.

D'autre part, nous avons observé la mouillabilité par le glycérol d'une surface brute et de la surface frottée. Les photographies réalisées sont présentées sur la figure 4.16. On constate un étalement de la goutte de glycérol sur la surface frottée alors que sur la brute ce n'est pas le cas. Ces observations confirment aussi l'hypothèse de l'hydroxylation de la surface qui interagit avec la goutte de glycérol via des liaisons hydrogène pour l'étaler.

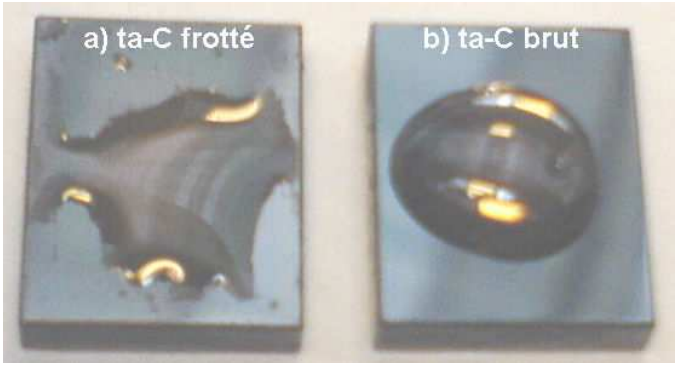


Figure 4.16: Photographie du mouillage par le glycérol d'une a) surface de ta-C frottée et b) surface de ta-C brute.

4.1.4- Synthèse et Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la nature du tribofilm formé par le glycérol et ses isotopes sur la surface des ta-C en couplant deux techniques d'analyses de surface: l'XPS et le ToF-SIMS. Les investigations menées hors et dans la trace de frottement ont permis de mettre en évidence ces changements chimiques induits par le frottement.
Les analyses XPS ont montré un changement de l'environnement chimique de l'atome de carbone pour les surfaces frottées riche en C-OH et/ou C-O-C. Des analyses complémentaires ToF-SIMS menées sur des surfaces frottées avec les isotopes du glycérol, mettent clairement en évidence l'hydroxylation de la surface de ta-C pendant le frottement. Elles ont également montré qu'aucun complexe ou polymère à base de glycérol n'a été formé au cours du frottement. Ces résultats éliminent donc l'hypothèse de la formation de monocouches auto-assemblées (SAM) souvent utilisés pour expliquer la réduction de frottement en lubrification limite. L'hydroxylation de la surface de ta-C est également confirmée par les mesures de mouillabilité.

En conclusion, l'hydroxylation de la surface en début du frottement semble être une étape clé pouvant expliquer les faibles frottements observés. Une adsorption physique du glycérol et de ses fragments sur cette surface hydroxylé par des liaisons hydrogène est certainement bénéfique (des notions sur l'adsorption sont présentées dans l'Annexe 2).
Pour vérifier la réaction entre les ta-C et le groupement hydroxyle et pour avoir plus d'informations sur le mécanisme d'action d'autres simulations expérimentales seront effectuées en phase gazeuse avec d'autres molécules modèles, ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

4.2- Caractérisations physico-chimiques des couches ta-C après frottement

Dans cette partie, nous avons utilisé plusieurs techniques afin de caractériser les couches de ta-C après frottement avec le glycérol. Cela a permis d'identifier les changements topographiques et structuraux qui se produisent au cours du frottement.

4.2.1- Etude de la topographie (MEB) et de la rugosité (AFM)

La topographie des ta-C a été étudiée par MEB. La figure 4.17 montre l'image MEB en électrons secondaires dans et hors de la trace de frottement. On observe des surfaces non homogènes, avec la présence de défauts identifiés dans le chapitre précédent comme des cavités, avec un aspect moins rugueux à l'intérieur de la trace. Ceci suggère que la surface de ta-C subit une sorte de auto-polissage au cours du frottement. De plus, on remarque que la morphologie du tribofilm épouse parfaitement la topographie de surface du revêtement de ta-C, il y a peu de différences entre l'intérieur et l'extérieur de la trace (pas d'îlots comme pour d'autres types de tribofilms soufrés, phosphorés, …).

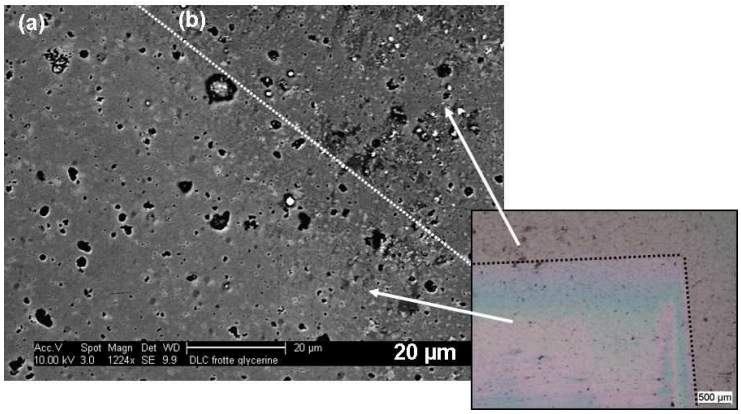


Figure 4.17: Image topographique MEB de la couche de ta-C: a) dans la trace de frottement et b) hors trace.

Des mesures de rugosité ont été effectuées par AFM (Figure 4.18). Elles révèlent une rugosité RMS d'environ 15 nm à l'intérieur de la trace (a), soit la moitié de la rugosité de la surface hors trace (b). Ce résultat confirme le polissage observé au MEB.

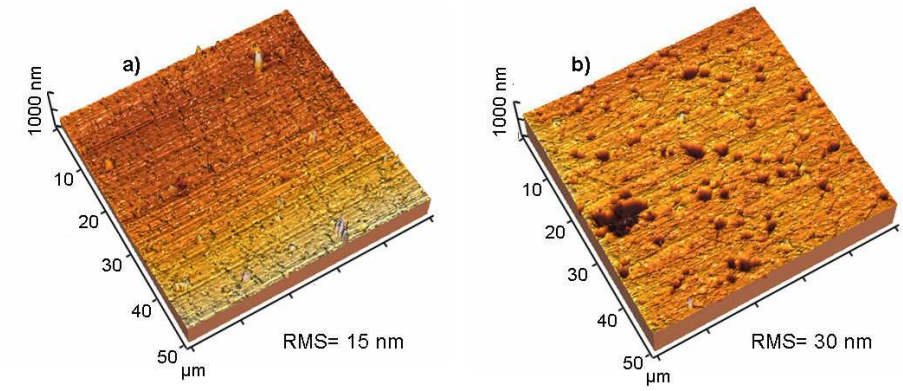


Figure 4.18: Image topographique AFM de la couche de ta-C: a) dans la trace de frottement et b) hors trace.

4.2.2- Observation et étude de la structure de la couche de ta-C par FIB-EFTEM

Visualisation et étude de la structure du revêtement

Une lame FIB de 100 nm d'épaisseur a été réalisée dans la trace de frottement et a été observée en EFTEM. La figure 4.19 présente une image EFTEM acquise à 30 eV de la lame. Nous observons un revêtement de 655 nm d'épaisseur et une couche intermédiaire de 30 nm. Par comparaison à l'image obtenue sur le ta-C brut (voir chapitre 3-5.4), nous constatons une perte d'épaisseur de la couche de 75 nm après frottement alors que celle de la couche intermédiaire reste inchangée. Ces observations sont cohérentes avec le processus de polissage de la couche mentionné précédemment. De plus, on observe des structures en arborescences (Figure 4.19-b) dans le cœur du revêtement. Ces arborescences apparaissent à une certaine profondeur dans le revêtement puis se développent et s'accroissent vers la surface.
Afin d'identifier l'origine des ces structures arborescentes, des observations MEB ont été réalisées sur les deux côtés de la lame FIB (Figure 4.19-c). Les deux côtés apparaissent lissent avec une absence de contraste topographique, suggérant que les arborescences observées ne sont pas des défauts dus à la préparation de la lame FIB mais des modifications de la structure de la couche de ta-C provoquées par le frottement.

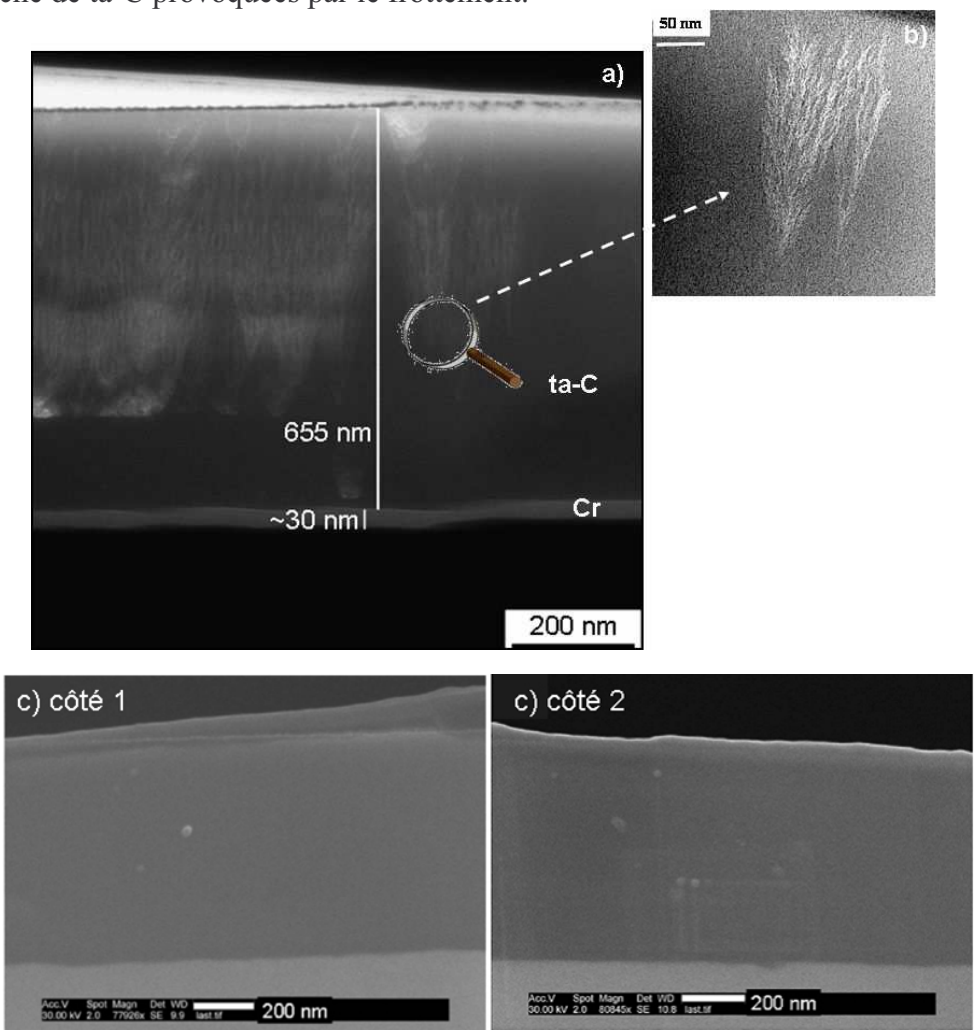


Figure 4.19: a) Image EFTEM à 30 eV réalisée sur une lame FIB de la couche de ta-C après frottement, b) Image EFTEM avec vue détaillé des structures en arborescence et c) Images topographiques MEB des deux côtés de la lame FIB de la couche de ta-C après frottement.

Pour déterminer la nature de ces arborescences, une étude en mode diffraction a été effectuée et les images correspondantes en champ sombre ont été reportées (Figure 4.20-a et b). En mode diffraction, les ta-C présentent un anneau de plan (002), correspondant à des clusters de carbone sp^2 présents dans la matrice de carbone sp^3. L'image en champ sombre avec le diaphragme positionné sur l'anneau (002) montre effectivement la présence de carbone sp^2 dans les arborescences mais aussi dans la couche présente à l'extrême surface. Cette couche a augmenté considérablement d'épaisseur après frottement, 50 nm environ, en comparaison avec 2 nm pour la couche brute. Afin de vérifier si cette couche d'extrême surface contient de l'oxygène après frottement, une image ESI (**E**lectron **S**pectroscopy **I**maging) a été effectuée avec une perte d'énergie de 529 eV. Cette énergie correspond au seuil K de l'oxygène (Figure 4.20-c). Nous observons une concentration importante d'oxygène à l'extrême surface ce qui est cohérent avec les résultats des analyses de surface obtenues précédemment.

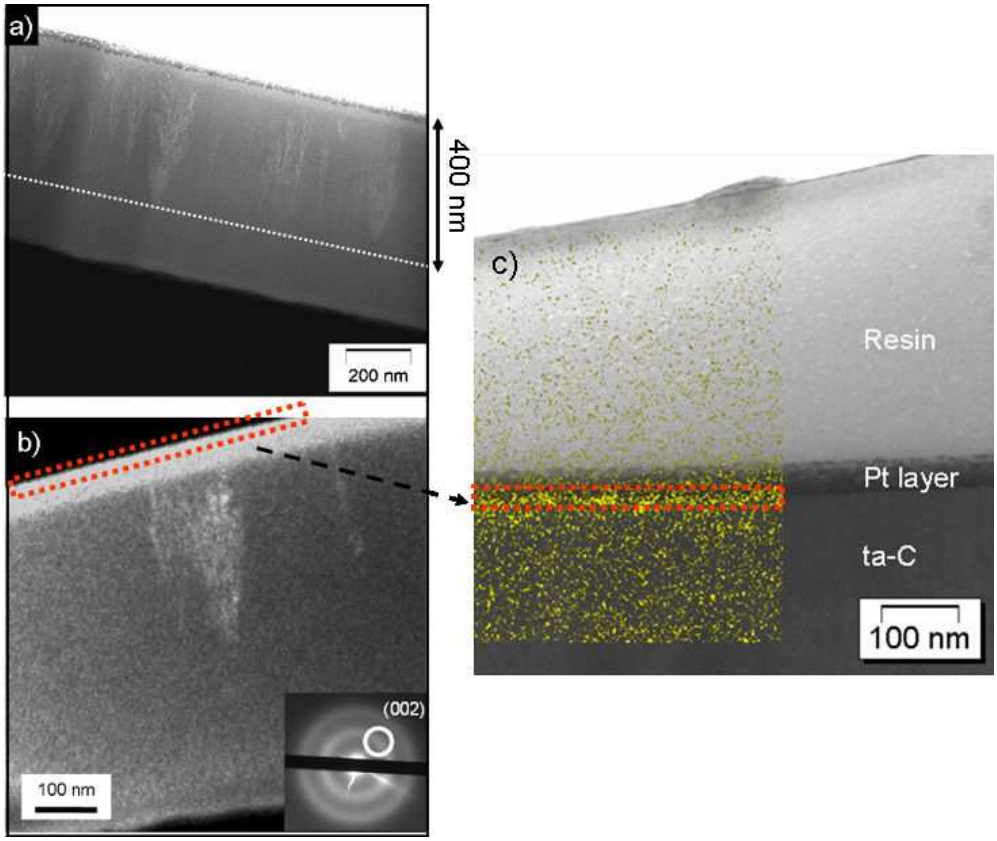


Figure 4.20: a)-b) Image en champ sombre effectuée avec le diaphragme positionné sur l'anneau d'orientation (002) et c) Superposition d'une image ESI de l'oxygène (529 eV) en jaune sur une image en zéro perte d'énergie de la couche de ta-C après frottement.

Etude des propriétés physiques du revêtement ta-C

Nous avons par la suite utilisé la méthode ESI pour étudier la dureté du revêtement à différente profondeur. Une série d'image en perte d'énergie ont été enregistrées entre 13 et 40 eV. L'image obtenue à 30 eV est présentée sur la figure 4.21. Ensuite les spectres EELS ont été reconstruits pour 9 zones: 8 à différentes positions dans la couche ta-C (position de 1 à 8) et une dans la couche intermédiaire (position 9). Le spectre EELS de la couche intermédiaire est le même que celui obtenu sur le ta-C brut, ceci indique que l'adhésion de la couche de ta-C sur l'acier n'a pas été modifiée au cours du frottement. En ce qui concerne la couche de ta-C, on constate des spectres décalés par rapport au ta-C brut, ce qui met en évidence la non homogénéité de la couche. L'énergie maximale des spectres augmente en allant de la position 1 vers la position 8. Le tableau 4.5 résume les énergies obtenues et les duretés correspondantes calculées d'après l'équation (1) du chapitre 3. Nous constatons une réduction importante de la dureté de l'extrême surface du revêtement. Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche "graphitique" de l'extrême surface.

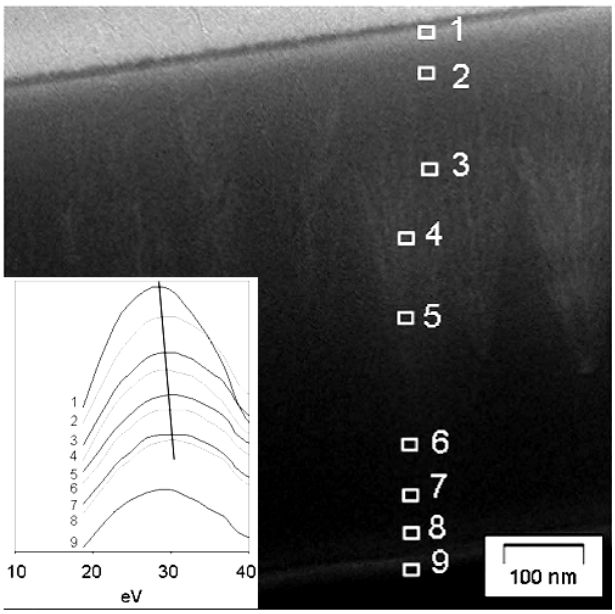


Figure 4.21: Image EFTEM à 30 eV avec la reconstruction des spectres EELS d'une série d'images entre 13 et 40 eV des neufs positions mentionnées.

Spectre	E (eV)	Dureté (GPa)
1	28,3	26
2	29	30,2
3	29,2	31,5
4	29,4	32,9
5	30	37,2
6	30,4	40,3
7	30,6	42
8	30,8	43,7
9	28,7	28,4

Tableau 4.5: Energie maximale des pics de perte d'énergie pour les 9 spectres présentés sur la figure 4.17 et leurs duretés correspondantes calculées par l'équation (1) du chapitre 3.

4.2.3- Récapitulatif et Synthèse

Les analyses effectuées sur les ta-C après frottement ont permis de mettre en évidence les changements morphologiques et structuraux de ces revêtements après les tests tribologiques en présence de glycérol. Les ta-C frottés présentent une morphologie non homogène avec la présence de défauts sous forme de cavités, mais avec un aspect moins rugueux que la zone non frottés. Ils ont une rugosité Ra de 15 nm, soit la moitié de la valeur à l'état brut, ce qui suggère un polissage des ta-C au cours du frottement. Cette observation est confirmée par la mesure de leur épaisseur qui diminue de 75 nm alors que celle de la couche intermédiaire reste intacte. La perte d'épaisseur est sûrement due à une faible usure des couches au début du frottement au cours de la période d'accommodation.

De plus, on identifie un changement de structure des ta-C après frottement qui tend vers la "graphitisation ". Cette "graphitisation" est observée: à la surface du revêtement, où une couche à caractère très sp^2 épaisse de 50 nm est détectée, et sous forme de structures arborescentes qui apparaissent à une certaine profondeur (environ 400 nm) du revêtement puis se développent et s'accroissent vers la surface. L'origine du niveau de départ dans la couche ta-C de ces arborescences n'est pas encore identifiée. Cette transformation de carbone sp^3 en carbone sp^2 est probablement une façon pour le matériau de relaxer les fortes contraintes résiduelles en compression dues au processus d'élaboration. La diminution des contraintes résiduelles liée à une augmentation du carbone sp^2 a déjà été observée pour des couches en diamant à grain fin **[11]**. D'autres sources peuvent aussi être envisagées pour la graphitisation de la surface des ta-C comme le processus de triboémission **[12]**. Ce processus est défini comme étant l'émission d'électrons, d'ions (positifs ou négatifs), de photons, de radiation UV et IR, … sous l'effet du frottement entre deux matériaux. D'après Wang et *al* **[13]**, Le bombardement par des ions positifs induit la transformation d'une structure sp^3 en une structure sp^2. Ce processus sera discuté plus en détails dans le chapitre suivant.

Toutes ces modifications dans la structure des ta-C conduisent à un revêtement hétérogène avec une dureté qui décroît progressivement du substrat vers la surface. On constate que la dureté de la surface diminue d'une façon significative après frottement par comparaison avec le revêtement brut (de 50 à 26 GPa), ce qui est cohérent avec la "graphitisation" observée. Finalement, la présence d'oxygène a été identifiée à l'extrême surface ce qui confirme aussi l'hypothèse de l'interaction de la fonction alcool du glycérol avec les ta-C. Ces changements de structure n'ont pu être possibles que grâce au couplage FIB/EFTEM.

En conclusion, et aux vues des très bas coefficients de frottement obtenus avec ces revêtements en présence de glycérol, on peut considérer que ces transformations font parties intégrales du mécanisme de réaction. Néanmoins, des expériences avec des surfaces de graphite et de diamant seront nécessaires pour obtenir plus d'information sur le mécanisme réactionnel. La lubrification de ces deux matériaux par le glycérol sera abordée dans le chapitre suivant.

5- Synthèse et Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement tribologique des ta-C en présence de GMO a été étudié et comparé avec d'autres systèmes acier/acier et a-C:H/a-C:H. Seul le couple de ta-C/GMO a conduit a des frottements très faibles (μ=0,02) et même à du supra-glissement (μ=0.006) en mouvement unidirectionnel, du jamais vu jusqu'ici en lubrification limite. Pour établir l'origine de ces très faibles frottements, nous avons utilisé une démarche originale qui consiste à simplifier le système tribologique en simulant expérimentalement le GMO par des molécules modèles contenant la même fonction chimique. Nous avons utilisé la molécule de glycérol qui simule le groupement alcool du GMO. Le comportement tribologique des ta-C en présence de cette molécule modèle a été étudié et a permis d'obtenir des frottements très faibles (μ=0,025) similaires au GMO. Ces essais de frottements ont permis d'une part de valider le glycérol comme molécule modélisant le GMO, et d'autre de mettre en évidence la réaction du GMO et du glycérol avec les ta-C qui s'effectue via le groupement alcool.
Cette interaction engendre la formation d'un tribofilm visible en microscopie optique avec une coloration rose-bleu. Cette différence de coloration est due probablement à une différence d'épaisseur du film. Les analyses chimiques par ToF-SIMS du tribofilm formé montrent, grâce à l'utilisation des isotopes du glycérol, un fort enrichissement en groupement hydroxyle. De plus, ces analyses ne détectent pas de molécules polymérisées à partir du glycérol ou de nouvelles espèces dérivées de cette molécule mais simplement la molécule elle-même et ses fragments, suggérant une adsorption du glycérol sur la surface des ta-C. Ces observations nous ont conduit à proposer le modèle réactionnel suivant:

1) L'hydroxylation de l'extrême surface des ta-C au début du frottement à partir des fragments de OH provenant du glycérol au cours du frottement.
2) L'adsorption physique du glycérol et de ses fragments sur cette surface hydroxylée via des liaisons hydrogène.

De plus les observations FIB/EFTEM montrent que le mécanisme de faible frottement est accompagné d'une "graphitisation" de la structure des ta-C au cours du frottement.

Dans ce qui suit nous allons tenter de confirmer et d'apporter des informations complémentaires au mécanisme d'action proposé. Pour cela, la simulation de la lubrification liquide par la phase gazeuse s'avère être un outil puissant qui permet de poursuivre la simplification du système tribologique en utilisant des molécules modèles de plus en plus simples. Cette simulation permet aussi d'éliminer la phase de nettoyage et de contamination par les solvants organiques, incontournable en phase liquide.

6- Références bibliographiques

[1] D. P. Wei and H. A. Spikes, *The lubricity of gasoline.* Tribology Transactions, 42, 813-823, 1999.

[2] P. Waara, J. Hannu, T. Norrby and A. Byheden, *Additive influence on wear and friction performance of environmentally adapted lubricants.* Tribology International, 34, 547-556, 2001.

[3] M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet and T. Le Mogne, *Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO).* Tribology Letters, 18 (2), 245-251, 2004.

[4] M. Kano, *Superlow friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil.* Tribology International, 39, 1682-1685, 2006.

[5] W. B. Hardy and I. Doubleday, *Boundary Lubrication-The paraffin series.* Proceeding of the Royal Society, London, Series A, 100, 550-574, 1922.

[6] F. P. Bowden and D. Tabor, *The friction and lubrication of solids.* Oxford university press, part 1, 1950.

[7] J. A. Harrison, G. T. Gao, J. R. Harrison, G. M. Chateauneuf and P. T. Mikulski, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, H. S. Nalwa (ed.), Los Angeles, 511, 2004.

[8] J. Ye, Y. Okamoto and Y. Yasuda, *Direct insight into near-frictionless behaviour displayed by diamond-like carbon coatings in lubricant.* Tribology Letters, 29, 53-56, 2008.

[9] Y. Hu and W. Liu, *Tribological properties of alcohols as lubricating additives for aluminium-on-steel contact.* Wear, 218 (2), 244-249, 1998.

[10] M. Boehm, J. M. Martin, C. Grossiord and Th. Le Mogne, *Modelling tribochemical reactions of additives by gas phase lubrication.* Tribology Letters, 11(2), 83-90, 2001.

[11] P. Djemia, C. Dugautier, T. Chauveau, E. Dogheche, M. I. De Barros and L. Vandenbuckle, *Mechanical properties of diamond films: A comparative study of polycrystalline and smooth fine-grained diamonds by Brillouin light scattering.* Journal of Applied Physics, 90, 3771-3779, 2001.

[12] K. Nakayama, *Triboemission of electrons, ions and photons from diamond-like carbon films and generation of triboplasma.* Surface and Coatings technology, 188-189, 599-604, 2004.

[13] K. Wang, H. Liang, J. M. Martin and T. Le Mogne, *Effects of energetic ion particles on friction of diamond-like carbon.* Applied Physics Letters, 91, 051918, 2007.

Chapitre 5

Comportement **T**ribologique des **ta-C** en **P**hase **G**azeuse: **L**ubrification par les **A**lcools

Frottement**, C**aractérisation des **S**urfaces et **M**écanisme **T**ribochimique des **A**lcools

Sommaire du chapitre 5

1- Introduction 111

2- Comportement tribologique des couches ta-C sous vide 112

3- Lubrification des ta-C par le glycérol en phase gazeuse 113
3.1. Validation de la simulation expérimentale par la phase gazeuse 113
3.2. Etude de l'effet de la température 114
3.3. Etude de l'évolution du glycérol gazeux par spectroscopie de masse 115
3.4. Caractérisation moléculaire du tribofilm formé par ToF-SIMS 116

4. Mécanisme d'hydroxylation de la surface des ta-C 117
4.1. Estimation de la température « flash » 117
4.2. Etude du processus de triboémission 118
4.3. Conclusion et synthèse 120

5. Réactivité du glycérol sur une surface hydroxylée 121
5.1. Lubrification des ta-C pré-hydroxylés 121
5.2. Lubrification du silicium pré-hydroxylé et non hydroxylé 122

6. Lubrification des ta-C par d'autres molécules modèles 124
6.1. Lubrification par l'éthanol 124
6.2. Lubrification par l'eau deutérée 126
6.3. Lubrification par l'hydrogène 127
6.4. Conclusion 129

7. Lubrification du diamant et du graphite par le glycérol et l'eau 129
7.1. Lubrification du diamant 129
7.1.1. Comportement tribologique 130
7.1.2. Caractérisation du tribofilm par ToF-SIMS 131
7.1.3. Observation et étude de la structure de la couche diamant par FIB-EFTEM 132
7.2. Lubrification du graphite 132

8. Mécanisme de lubrification par le glycérol et les alcools 133

9. Synthèse et conclusion 135

10- Références bibliographiques 137

1- Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le comportement tribologique des ta-C en présence de GMO et de la molécule modèle le glycérol en phase liquide. Nous avons observé que le glycérol, molécule courte et contenant des fonctions alcool, possède les mêmes propriétés réductrices de frottement que le GMO. Nous avons relié ce comportement à la formation d'un tribofilm riche en fonction hydroxyle. Ces résultats nous ont conduit à éliminer dans notre cas le modèle SAM **[1-3]** souvent utilisé pour expliquer les propriétés réductrices de frottement et d'usure des alcools, et à proposer un nouveau modèle basé sur l'hydroxylation de la surface carbonée comme étape clé responsable des faibles frottements.

L'objectif de ce chapitre est de vérifier et de mieux comprendre le mécanisme réactionnel des alcools durant la lubrification des ta-C. Un certain nombre de questions restent à identifier: Elles concernent l'hydroxylation, la réactivité du glycérol sur la surface hydroxylée, l'évolution du glycérol au cours du frottement et l'influence de la nature de l'extrême surface des ta-C sur le frottement. Nous allons donc tenter d'apporter des éléments de réponse en suivant une démarche expérimentale originale qui a déjà fait ses preuves et qui consiste à modéliser la lubrification limite en phase liquide par la phase gazeuse **[4-10]**. Les avantages de la phase gazeuse sont que les fonctions chimiques sont introduites dans un environnement bien contrôlé (chambre à ultravide) et que les surfaces utilisées sont parfaitement propres et maîtrisées du point de vue chimique. Ceci élimine l'effet des contaminants post-mortem (par l'air et les solvants) et facilite la compréhension des mécanismes d'action des additifs. Cependant, cette technique présente certains inconvénients vu que seule les molécules de faibles poids moléculaires peuvent être introduites sous UHV, en plus le faible poids moléculaire de ces molécules rend leur désorption plus aisée à haute température à cause de leurs températures d'ébullition relativement basses. Il faut d'autre part noter que la cinétique de formation des tribofilms en phase gazeuse est généralement plus lente qu'en phase liquide.

La simulation expérimentale de la lubrification limite par la phase gazeuse pour les alcools a été réalisée sur le **T**ribomètre sous **E**nvironnement **C**ontrôlé (TEC) (*cf. Chapitre 2*). Les essais de frottement ont été effectués avec un contact pion/plan dans une chambre à ultravide (UHV) équipée d'un analyseur de gaz pour suivre l'évolution du gaz introduit et dans les conditions opératoires résumées dans le tableau 5.1. Dans un premier temps pour valider cette démarche expérimentale, l'action tribochimique du glycérol en phase gazeuse a été étudiée et comparée avec celle obtenue en phase liquide. Puis les tribofilms formés ont été analysés par ToF-SIMS pour étudier leur composition. Un mécanisme réactionnel est proposé et une vérification de ce mécanisme a été apportée en étudiant d'autres molécules modèles contenant des fonctions OH (éthanol et H_2O) et d'autres surfaces modèles (diamant,…).

Phase Liquide (Cameron-Plint)	Phase gazeuse (TEC)
Contact: Cylindre/plan (ta-C/ta-C) $P_{max\ Hertz}$ = 800 MPa Vitesse= 10 mm/s Longeur de la trace= 7 mm	Contact: pion/plan (ta-C/ta-C) $P_{max\ Hertz}$ = 345 MPa Vitesse= 1 mm/s Longeur de la trace= 2 mm

Tableau 5.1: Rappel sur les conditions opératoires utilisées en phase liquide et comparaison avec celles utilisées en phase gazeuse.

2- Comportement tribologique des couches ta-C sous vide

Pour comprendre la lubrification des ta-C par les molécules modèles en phase gazeuse et afin de différencier l'influence de ces molécules sur le frottement de celle des contaminants, il est essentiel de connaître le comportement référence du couple ta-C/ta-C sous ultravide. Pour cette raison, nous avons réalisé des essais de frottement sous vide (10^{-7}hPa) dans les conditions de frottement déjà décrites dans le tableau 5.1. La figure 5.1 présente deux essais de frottement effectués sous vide dans des conditions différentes. L'essai (a) a été réalisé à température ambiante en présence de la couche de contamination (par l'air et les solvants de nettoyage) qui existe sur les surfaces des couches de ta-C. L'essai (b) a été réalisé à 80°C après élimination de la couche de contamination par un chauffage préliminaire à 150°C pendant 1 heure.

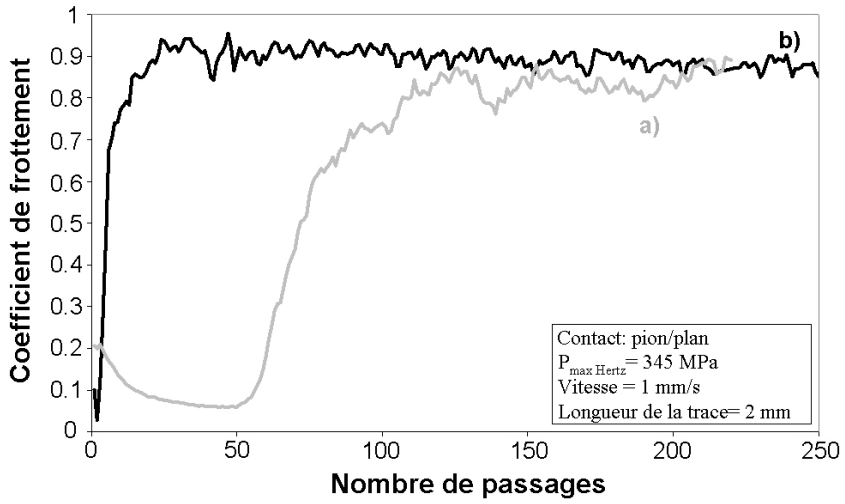


Figure 5.1: Frottement sous vide du couple ta-C/ta-C: a) à température ambiante et b) à 80°C après élimination de la couche de contamination par un chauffage préliminaire à 150°C.

En comparant les courbes de frottement, nous constatons que la courbe (a) présente pendant une période de 50 passages des valeurs de frottement faible autour de 0,1 puis celui-ci augmente et se stabilise à une valeur d'environ 0,9, alors que pour la courbe (b) le frottement augmente fortement pour atteindre une valeur de 0,9 après 2 passages seulement. Ce fait est lié à la présence de la couche de contamination, constituée d'hydrocarbures, d'oxyde de carbone, d'oxygène et des molécules d'eau, qui lubrifie dans un premier temps le contact. Puis quand cette couche est éliminée par le frottement, les liaisons pendantes non passivées par d'autres molécules interagissent fortement avec les liaisons pendantes de la surface antagoniste ce qui conduit à l'augmentation du frottement. Ces observations sont en accord avec celles reportées dans la littérature **[11, 12]**.

Dans ce qui suit, ces résultats vont nous servir de référence en vue d'une comparaison ultérieure avec le comportement des ta-C en présence des molécules modèles en phase gazeuse. Nous allons utiliser la procédure d'élimination des contaminants par le chauffage préliminaire à 150°C, qui s'est avérée efficace, avant l'introduction des gaz.

3- Lubrification des ta-C par le glycérol en phase gazeuse

3.1. Validation de la simulation expérimentale par la phase gazeuse

L'action lubrifiante du glycérol en phase gazeuse est étudiée en réalisant des essais comparatifs entre le frottement des ta-C sous vide et sous différentes pressions de vapeur de glycérol. Les essais sont effectués sur le tribomètre sous environnement contrôlé (TEC) à 80°C sous une pression maximale de contact de 345 MPa et pour une vitesse de 1 mm/s. Les résultats de frottement sont présentés sur la figure 5.2. On remarque que pour de faibles pressions partielles de glycérol (10^{-4} hPa) le frottement est élevé (μ=0.65) et proche du frottement sous vide, alors que pour des pressions plus importantes, (supérieurs à 10^{-2} hPa), après une période d'accommodation de 60 passages il diminue jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur faible d'environ 0,05-0,06. Cette période d'accommodation est due soit à des réactions tribochimiques soit à un effet de température, les essais à température ambiante reportés dans le paragraphe suivant vont pouvoir éclaircir ce point. Les essais réalisés dans les mêmes conditions et sur le même tribomètre mais avec du glycérol à l'état liquide (à l'air) donnent des valeurs de coefficients de frottement très proches (μ=0,04) de celles obtenues pour des pressions $\geq 10^{-2}$ hPa. Ceci est probablement dû à la différence de « concentration » de molécules disponibles dans la phase gazeuse par rapport à la phase liquide.
Ces observations ont permis de valider notre simulation expérimentale par la phase gazeuse pour des pressions de glycérol supérieurs ou égale à 10^{-2} hPa.

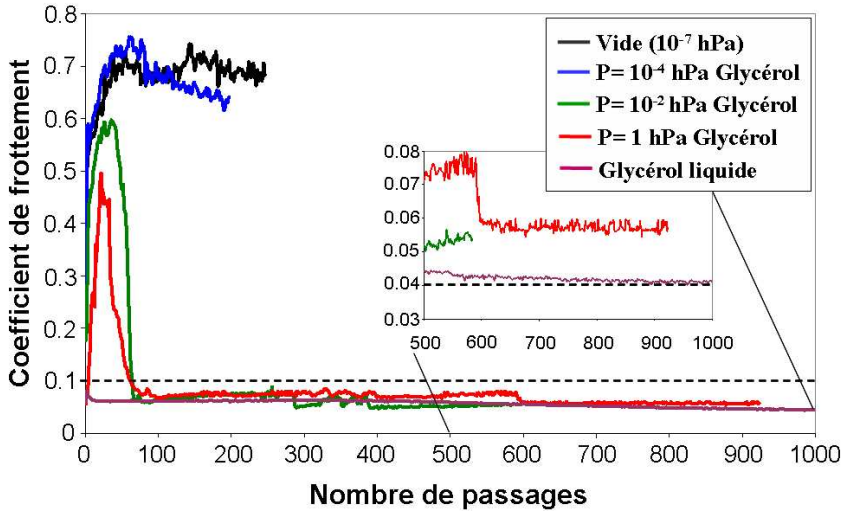


Figure 5.2: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage à 80°C pour différentes pressions de glycérol gazeux, pour du glycérol liquide et sous vide dans un contact ta-C/ta-C.

Quant à l'usure des surfaces dont les images sont présentées sur la figure 5.3, on constate que pour de faibles pressions, les quelques molécules de glycérol adsorbées sur la surface diminuent l'usure par comparaison au vide mais ne réduisent que légèrement le frottement. Alors qu'à pression $\geq 10^{-2}$ hPa, il y a suffisamment de molécules pour former un film tribochimique (transparent) qui protège la surface, et modifie le frottement. L'effet de polissage des couches au cours du frottement déjà évoqué au chapitre 4 est clairement mis en évidence.

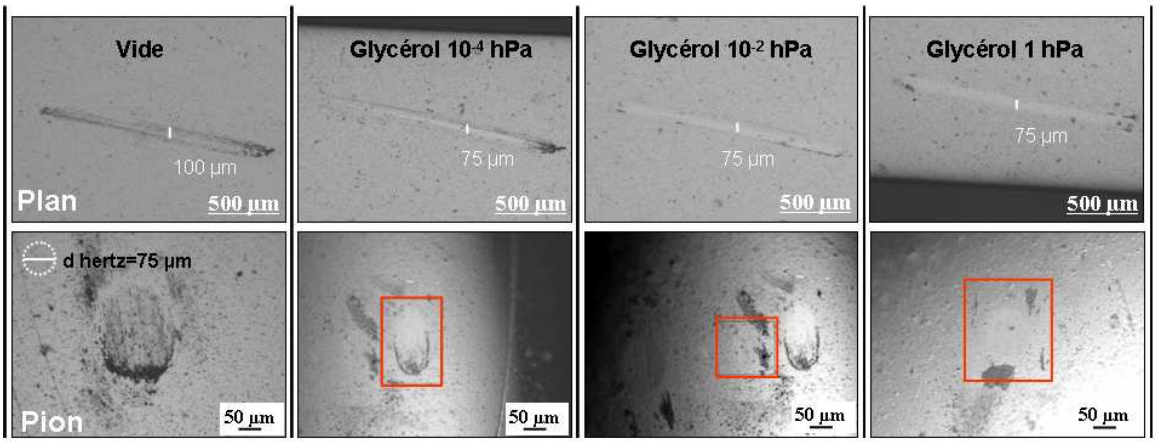


Figure 5.3: Images optiques des traces de frottement sur les plans et les pions de ta-C après les tests de frottement à 80°C sous vide et sous différentes pressions de vapeur de glycérol.

3.2. Etude de l'effet de la température

L'expérience de frottement précédente sous glycérol gazeux (1 hPa) a été reconduite en présence de D-glycérol pour pouvoir suivre l'évolution de la fonction OD et de ses fragments au cours du frottement. Les essais ont été réalisés à température ambiante et à 80°C dans les conditions décrites dans le paragraphe précédent. Avant chaque essai le pion et le plan sont chauffés à 150°C pendant 1 heure sous ultravide pour éliminer la couche de contamination. Ensuite ils sont refroidis jusqu'à la température désirée. Une fois la température stabilisée le D-glycérol est introduit à une pression de 1 hPa et l'essai de frottement est conduit. La figure 5.4 présente l'évolution du coefficient de frottement obtenu pour les deux températures étudiées. On remarque que la phase de frottement initiale est différente pour les deux températures. Pour la température de 80°C la valeur du frottement se stabilise à 0,09 après une phase d'induction de 50 passages, alors qu'à température ambiante la valeur de frottement se stabilise à 0.13 après une très courte phase d'induction de 5 passages. Il y a donc un effet de la température sur la cinétique d'adsorption des molécules gazeuses sur la surface des ta-C qui influe sur leur comportement tribologique et l'usure au début de l'essai.

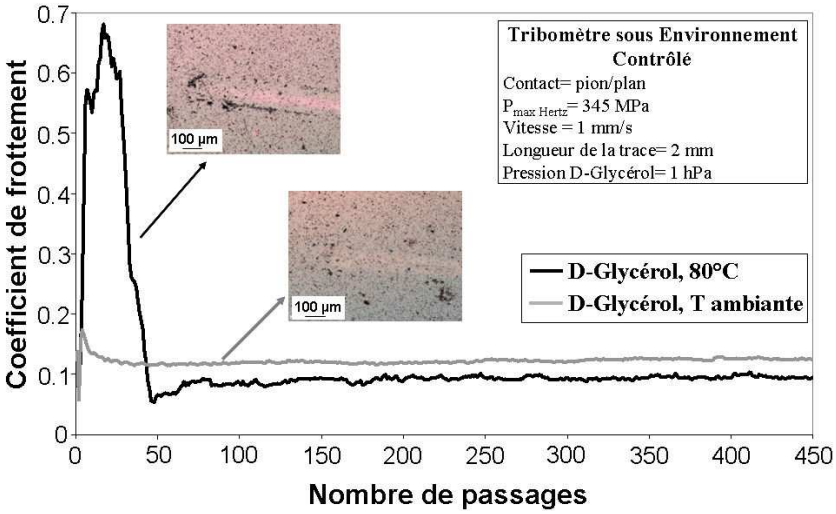


Figure 5.4: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages à température ambiante et à 80°C pour des essais sous 1 hPa de glycérol en phase gaz.

Il faut noter que la valeur de frottement obtenue à 80°C (μ=0,09) est plus élevée que la valeur mesurée dans le paragraphe précédent (μ=0,05-0,06), ceci est dû au fait que le lot de revêtement ta-C utilisé n'est pas le même que le précédent. Ceci traduit l'importance de maîtriser la technique d'élaboration afin de produire des revêtements à propriétés identiques.

3.3. Etude de l'évolution du glycérol gazeux par spectroscopie de masse

Afin d'aller plus loin dans l'étude, l'évolution du glycérol gazeux au cours de l'essai de frottement a été étudiée à l'aide d'un analyseur de gaz résiduels. Cette analyseur ne pouvant pas fonctionner à des pressions partielles supérieures à 10^{-6} hPa et le glycérol ne pouvant lubrifier les ta-C qu'à des pressions supérieures à 10^{-2} hPa, un pompage différentiel jusqu'à 10^{-6} hPa a été effectuée de la chambre de frottement vers l'analyseur de gaz. Cette étude a été réalisée au cours de l'essai de frottement avec le D-glycérol à pression partielle de 1 hPa et à température ambiante. Nous nous sommes intéressés aux masses allant de 0 g/mole à 25 g/mole vu que le groupement OD, sensé réagir avec la surface des ta-C, appartient à cette gamme de masse et vu la difficulté de distinguer les grandes masses provenant du glycérol de celles des contaminants présents dans l'enceinte. Les spectres de masses obtenus sont reportés sur la figure 5.5. Nous détectons la présence des ions deutérium (2 g/mole), oxygène (16 g/mole) et méthyle (CH_3^+: 15 g/mole) qui probablement proviennent de la contamination de l'enceinte par des produits utilisés ultérieurement car leur intensité reste stable tout au long de l'essai de frottement. Nous avons également détecté des pics intenses à 18, 19 et 20 g/mole. Le pic à 19 g/mole correspond à HOD, le pic à 18 g/mole correspond soit à des pollutions par l'eau soit à des fragments OD provenant du glycérol, alors que le pic à 20 g/mole ne peut correspondre qu'à l'eau deutérée provenant certainement du glycérol. L'évolution de ces fragments au cours de l'essai de frottement a été étudiée.

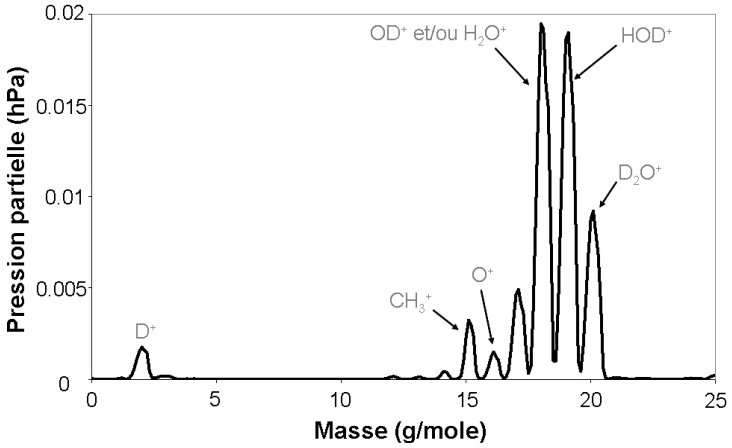


Figure 5.5: Spectre de masse obtenu au cours de l'essai de frottement avec le D-glycérol dans le TEC.

Nous avons normalisé les intensités par rapport à la somme de tous les pics. L'intensité du HOD étant restée stable, nous n'avons présenté sur la figure 5.6 que les résultats obtenus pour le D_2O et le OD et/ou H_2O. Nous observons une augmentation de l'intensité de l'eau deutérée et une diminution de celle de H_2O et/ou OD au cours du frottement. Ces résultats suggèrent la dégradation du glycérol en eau deutérée et en OD, le H_2O étant un contaminant de l'air son intensité ne peut pas diminuer. La fonction OD peut agir avec la surface de ta-C pour l'hydroxyler, ce qui peut expliquer sa diminution, alors que l'eau deutérée formée peut participer au mécanisme de lubrification. Ces résultats sont en corrélation avec les simulations numériques effectués par Caltech concernant la lubrification des ta-C par le glycérol qui prévoient la formation d'eau (voir publication en annexe 3).

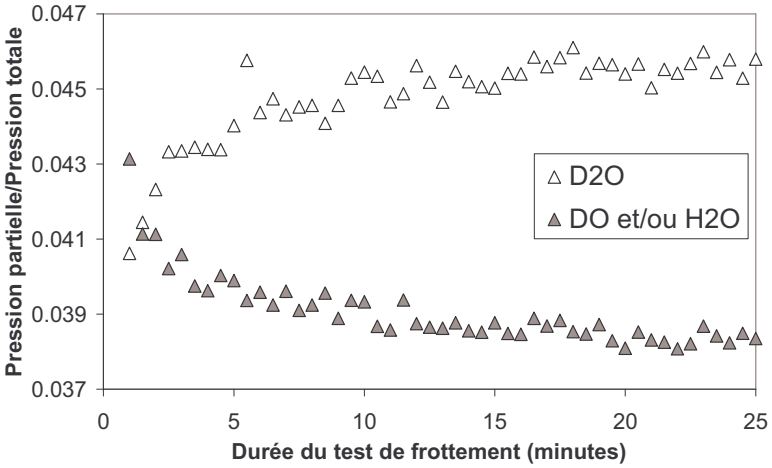


Figure 5.6: Evolution de la quantité d'eau deutérée (20 g/l) et du fragment OD et/ou H_2O (18g/mole) en fonction de la durée du frottement d'un couple de ta-C en présence de 1 hPa de D-glycérol à température ambiante dans le TEC.

Il faut noter que du point de vue chimique, la dégradation du glycérol en eau s'accompagne généralement par la formation d'acides ; citons comme exemple l'acide formique HCOOH selon la réaction chimique suivante:

$$C_3H_5(OH)_3 \rightarrow HCOOH + H_2O + C_2H_4$$

D'autres produits comme le glycoaldéhyde ($C_2H_4O_2$) peuvent aussi se former sous l'effet du frottement mais avec le spectromètre de masse à notre disposition nous n'avons pu distinguer que les produits de faibles masses molaires. Afin de vérifier la formation d'eau et d'autres produits de dégradation du glycérol, l'utilisation d'autres techniques d'analyses comme la RMN et la chromatographie sont nécessaires. L'étude de la formation de ces produits en phase liquide est actuellement en cours.

En conclusion, les résultats obtenus par spectroscopie de masse suggèrent la dégradation du glycérol en eau au cours du frottement. La détection d'autres substances provenant de cette dégradation comme des acides et des aldéhydes nécessite le recours à d'autres moyens d'étude. L'eau formée peut avoir un rôle important dans le mécanisme de lubrification.

3.4. Caractérisation moléculaire du tribofilm formé par ToF-SIMS

Dans cette partie, nous avons réalisé des analyses ToF-SIMS dans et hors de la trace formée avec une pression de vapeur saturante de D-glycérol de 1 hPa à 80°C. L'intérêt de cette étude est de réaliser des analyses chimiques sur une surface propre qui n'a pas été nettoyée et polluée par les solvants organiques. Ceci permet d'éliminer l'effet masquant des contaminants et du lubrifiant liquide sur le tribofilm, et permet de retracer l'évolution de la molécule de glycérol via ses fonctions "OD" au cours du frottement.

Dans cette étude, nous nous intéressons uniquement à l'évolution du deutérium en ions négatifs, les ions positifs étant moins détectables en plus du risque d'interférence avec l'espèce H_2^+. Le tableau 5.2 présente les intensités des pics ^2H et O^2H obtenus en ions négatifs. Ces intensités sont normalisées par rapport à l'espèce C_6 considérant que cette espèce est majoritairement caractéristique du substrat ta-C. Nous remarquons que dans la trace il y a au moins trois fois plus de ^2H (D) et de O^2H (OD) que hors trace, alors que les fragments

caractéristiques du glycérol ($C_3H_2{}^2HO_3^-$ et $C_3H_2{}^2H_3O_3^-$) et le glycérol ne sont pas détectés. La désorption de ces fragments sous vide après une probable adsorption physique sur la surface de ta-C après le frottement peut être une explication. En plus, la présence de O^2H suggère que le ^2H peut provenir de la cassure de la liaison O^2H lors de l'analyse SIMS. Ces données confirment l'hydroxylation par les groupes O^2H et peut être aussi l'hydrogénation par le groupe ^2H du glycérol de la surface des ta-C. Par contre le glycérol ne semble pas être un constituant du tribofilm.

	$^2H^-$	O^2H^-	$C_3H_2{}^2HO_3^-$	$C_3H_2{}^2H_3O_3^-$
Hors trace	6,61	0,67	-	-
Dans trace	52,5	1,78	-	-

Tableau 5.2: Intensités des ions négatifs en deutérium $^2H^-$ et en O^2H^-, normalisées par rapport à l'espèce C_6 majoritairement caractéristique des ta-C, dans et hors de la trace de frottement après un essai réalisée en présence de 1 hPa de vapeur de D-glycérol à 80°C sur le TEC.

En résumé, les résultats ToF-SIMS obtenus en phase gazeuse suggèrent l'hydroxylation, et peut être même l'hydrogénation, de la surface du ta-C au cours du frottement par des fragments provenant du glycérol. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en phase liquide et en spectroscopie de masse, et confirment l'hypothèse de l'hydroxylation de la surface comme première étape clé responsable des faibles frottements.

A partir de cette étape des questions importantes restent en suspens:
Quels sont les mécanismes responsables de l'hydroxylation de la surface?
Quelle est la réactivité du glycérol sur cette surface hydroxylée?
Dans ce qui suit nous allons tenter d'apporter des éléments de réponse afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel.

4. Mécanisme d'hydroxylation de la surface des ta-C

Les essais de frottement couplés aux analyses de surface ToF-SIMS ont montré la fragmentation d'une partie du glycérol (voir chapitre 4) et l'hydroxylation de la surface des ta-C au cours du frottement. Ces réactions d'activation tribochimique peuvent résulter principalement de deux causes qui sont la température et la pression de contact élevées qui règnent au sein du contact entre deux surfaces en mouvement. Il semble cependant, comme le montrent les essais de frottement effectués à température ambiante couplés à la spectroscopie de masse, que l'apport mécanique seul (cisaillement, pression de contact) est suffisant pour initier ces réactions. Néanmoins et d'après la littérature, le frottement peut engendrer d'autres processus qui peuvent aussi être impliqués dans les réactions tribochimiques comme la température « flash » et le processus de triboémission.

4.1. Estimation de la température « flash »

L'activité thermique résultant de la création des températures « flash » dans le contact peut être négligée dans notre cas, car les essais de frottement sont effectués à une vitesse très lente (v = 1 mm/s). L'estimation de cette température « flash » dans le contact est cependant possible.

Le transfert de chaleur dans le système peut être déterminé en calculant le nombre de Peclet Pe:

$$Pe = va/\alpha$$

où v est la vitesse de glissement (1 mm/s soit 10^{-3} m/s), a est la largeur de la trace d'usure mesurée au microspope optique (75 µm soit 75.10^{-6} m) et α la diffusivité thermique du ta-C. Le calcul de α des ta-C a été effectué suivant l'équation:

$$\alpha = k/dC$$

Avec k la conductivité thermique des ta-C (8 W/mK **[13, 14]**), d la densité calculée au chapitre 3 (343 Kg/m^3) et C la chaleur spécifique (178,75 J/KgK) estimée en prenant la moyenne entre la chaleur spécifique du diamant et du graphite **[15],** ce qui peut être représentatif puisque le ta-C contient à la fois du carbone sp^2 et sp^3.

On trouve ainsi Pe= $0,77.10^{-5}$. Comme Pe < 0,1, la température flash dans le contact (Δθ) est donnée selon l'équation suivante **[16]**:

$$\Delta\theta = \mu Fv/ 4Ja\ (k_1+k_2)$$

où F est la force normal (1 N), µ est le coefficient de frottement (0,055), J est l'équivalent mécanique de la chaleur (4,186 N.m/cal), k_1 et k_2 les coefficients de conductivité thermique des deux surfaces en contact (k_1= k_2= 8 W/mK) et a la largeur du contact (75 µm).

$$\Delta\theta = 2,5.10^{-3}\ °C$$

La température flash se calcule avec la relation $T_f = T_0 + \Delta\theta \sim T_0$ où T_0 est la température du travail. Donc, dans nos conditions d'essais, la température flash est négligeable.

4.2. Etude du processus de triboémission

Le processus de triboémission est défini comme étant l'émission d'électrons, d'ions (positifs ou négatifs), de photons et de radiation UV et IR, d'émissions acoustiques,… sous l'effet du frottement entre deux matériaux (Figure 5.7). Les électrons émis par la surface lors du frottement peuvent être à l'origine des réactions chimiques. Les électrons sont de deux types: les exo-électrons émis loin du contact qui possèdent une faible énergie (1-4 eV) et ont une durée de vie de l'ordre de quelques millisecondes, et les électrons émis à proximité du contact qui sont très énergétiques et accélérés par l'effet du chargement électrique des deux surfaces antagonistes isolantes, semi-conductrices ou métalliques oxydés **[17]**. Les exo-électrons peuvent rompre facilement une molécule (AB) en deux entités réactives (A^-: ions négatif et $B^\bullet$: radical libre) selon la réaction suivante:

$$AB + e^- \rightarrow A^- + B^\bullet$$

Ces entités (anions et radicaux libres) peuvent ensuite s'adsorber et réagir avec les surfaces. Ainsi le glycérol gazeux peut libérer des anions OH^- qui vont passiver la surface de ta-C activée par le frottement. Les électrons énergétiques sont à l'origine de la formation des triboplasmas **[18-21]**. Ces triboplasmas résulteraient de la décharge électrique dans le gaz ambiant ou le liquide présent **[22]** à proximité de la zone de contact due à la collision des électrons énergétiques avec ces molécules. Les ions, électrons et photons du plasma sont considérés comme particules de triboémission. Les ions du triboplasma peuvent bombarder la

surface des ta-C et être à l'origine de la "graphitisation" observée dans le chapitre précédent d'après **[23]**.

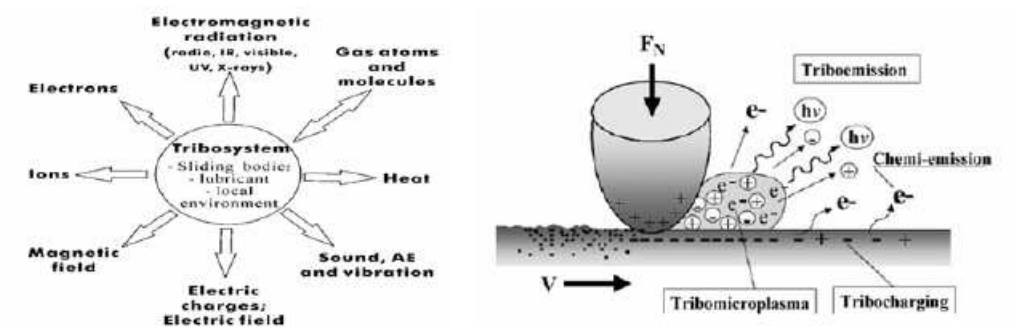


Figure 5.7: Processus de triboémission d'après [19, 24].

Afin de mettre en évidence si le phénomène de triboémission participe aux réactions tribochimiques entre les ta-C et le glycérol, nous avons effectué des essais d'observation du triboplasma à l'institut AIST (National Institute of Advanced Science and Technology) à Tsukuba au Japon. Le tribomètre utilisé pour les observations est un tribomètre rotatif avec un contact disque/bille et une atmosphère contrôlée **[19]**. Ce tribomètre est équipé d'une caméra qui permet l'observation des photons du triboplasma mais ne permet pas la mesure du frottement (Figure 5.8). Nous avons utilisé des disques transparents en saphir (épaisseur =1 mm) avec des billes en rubis revêtues ou non de ta-C pour pouvoir détecter le triboplasma à travers le disque.

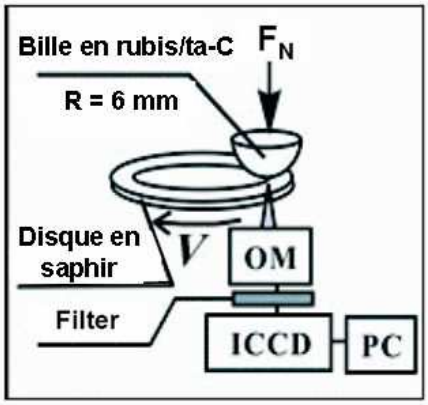


Figure 5.8: Tribomètre utilisé pour la visualisation du triboplasma [19].

Les essais ont été effectués avec une vitesse de 25 cm/s, une pression de contact maximale de 725 MPa, à température ambiante et sous une pression atmosphérique de néon. Le néon a été choisi car il permet d'émettre des photons dans le domaine du visible. Les images des photons ont été obtenues avec une période d'exposition de 6 s avec des filtres pour le visible, l'UV et l'IR, dont les longueurs d'ondes respectives sont λ=290-420 nm, λ= 420-720 nm, et λ=720-2800 nm.

La figure 5.9 présente les images en visible, IR et UV obtenues pour un couple en saphir/rubis et un couple en saphir/ta-C. On constate que dans les conditions utilisées le couple sapphire/ta-C (B) émet des photons dans les trois domaines étudiés par rapport au couple sapphire/rubis (A). Ces résultats suggèrent que le phénomène de triboémission peut participer à la graphitisation de la surface des ta-C et aux réactions tribochimiques.

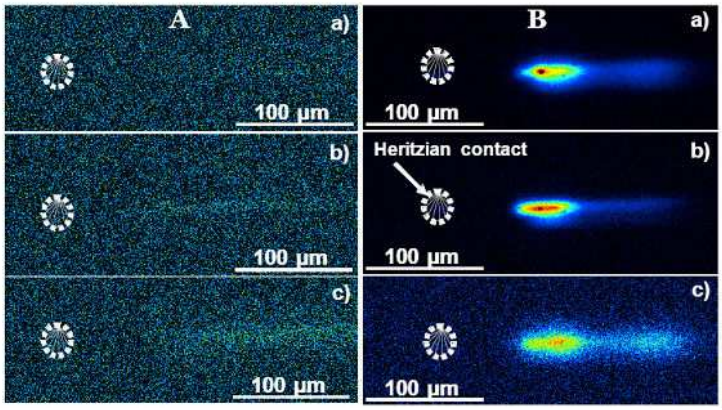
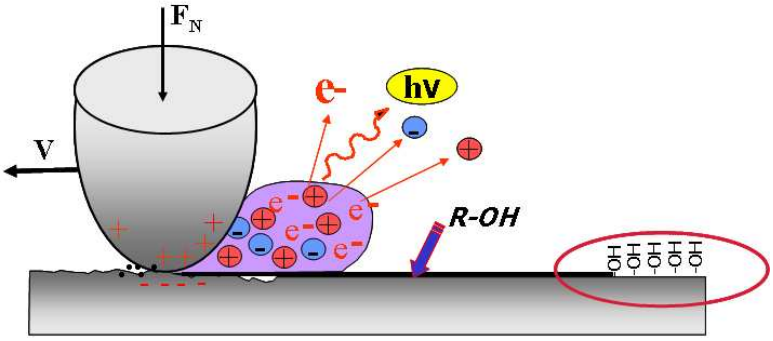


Figure 5.9: Images en 2D des photons émis dans le domaine: a) visible, b) IR et c) UV pour A) un couple saphir/rubis et B) saphir/ta-C avec une vitesse de 25 cm/s, pression de contact de 725 MPa et sous pression atmosphérique de néon pendant 6 s.

4.3. Conclusion et synthèse

L'activation tribochimique de la surface des ta-C et sa graphitisation au cours du frottement peuvent être liées à un apport d'énergie mécanique couplé à un phénomène de triboémission. D'après les observations et les estimations effectuées, on peut proposer un mécanisme d'activation et d'hydroxylation de la surface des ta-C composé de différentes étapes (voir figure 5.10):

- ✓ Chargement électrique des surfaces antagonistes de ta-C sous l'effet du frottement
- ✓ Génération de triboplasma et abrasion ionique des surfaces activées par les ions du plasma
- ✓ Graphitisation de la surface des ta-C sous l'effet de l'abrasion ionique.
- ✓ Hydroxylation de la surface des ta-C par les fragments de OH provenant de la collision des électrons émis avec le glycérol et d'autres alcools.



1ère étape: Chargement électrique des surfaces antagonistes
2ème étape: Génération de triboplasma et abrasion ionique
3ème étape: Graphitisation de la surface de ta-C
4ème étape: Hydroxylation de la surface de ta-C

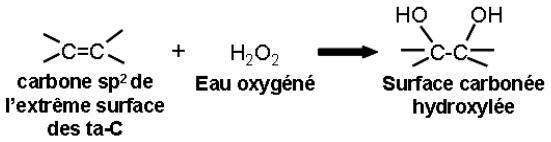
Figure 5.10: Mécanisme proposé pour la graphitisation et l'hydroxylation de la surface des ta-C au cours du frottement en présence de glycérol et des alcools.

5. Réactivité du glycérol sur une surface hydroxylée

Dans le chapitre précédent, les analyses ToF-SIMS réalisées sur une surface de ta-C lubrifiée par du glycérol marqué au carbone ^{13}C ont révélé la présence de glycérol et de ses fragments dans la trace de frottement même après lavage de l'échantillon avec les solvants organiques (*cf.* 4.2.1). Ce fait laisse suggérer une adsorption du glycérol sur la surface hydroxylée. L'absence de ces fragments après les analyses en phase gazeuse laisse supposer une adsorption de type physique. Afin de mieux mettre en évidence le rôle que joue le glycérol sur la surface hydroxylée et donc dans le mécanisme de faible frottement, nous avons effectué des essais de frottement sur le TEC en présence des surfaces de ta-C et de silicium toutes les deux hydroxylées. Leurs homologues non hydroxylés ont été également étudiés pour servir de référence. Tous les essais de frottement ont été réalisés en présence de 1 hPa de vapeur de glycérol avec une pression de contact de 345 MPa, une vitesse de 1 mm/s et à 80°C. La température de 80°C a été choisie pour faciliter la mise en évidence de l'action du glycérol via la période d'accommodation qui caractérise le frottement à cette température.

5.1. Lubrification des ta-C pré-hydroxylés

L'hydroxylation de la surface des ta-C a été effectuée *in situ* par introduction dans l'enceinte UHV de 20 hPa de vapeur d'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène: H_2O_2), puis en laissant agir pendant 1 heure. L'hydroxylation a lieu suivant la réaction suivante:



Après hydroxylation de la surface des ta-C (pion et plan), nous avons pompé l'eau oxygénée pendant une journée, ensuite le glycérol a été introduit à une pression de 1 hPa et l'essai de frottement a été réalisé. La figure 5.11 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages pour un couple en ta-C pré-hydroxylé et non hydroxylé. Nous constatons que les valeurs des coefficients de frottement obtenus sont les mêmes pour les deux surfaces, mais avec un écart de 30 passages entre la période d'activation de la surface hydroxylée et celle de la surface de ta-C brut. Ces résultats montrent le rôle de l'hydroxylation de la surface dans le mécanisme d'action. Pour mettre en évidence le rôle du glycérol, des tests de frottement sous vide sur la surface du ta-C hydroxylée seront nécessaires pour comparaison.

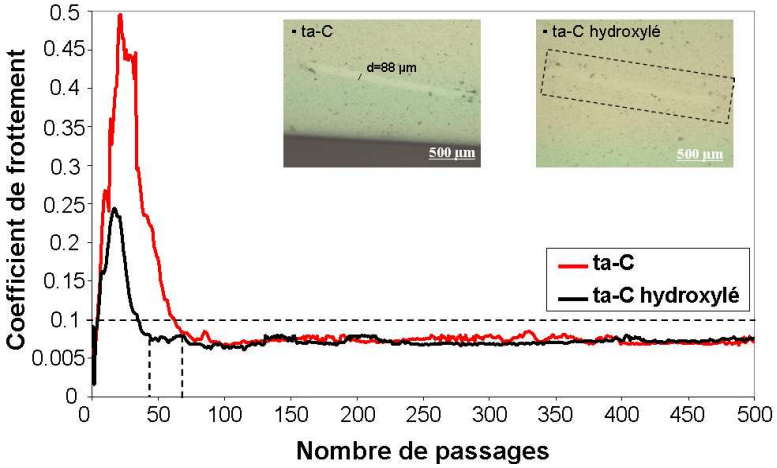


Figure 5.11: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages à 80°C et en présence de 1 hPa de glycérol pour un couple de ta-C hydroxylé et un couple de ta-C brut avec les traces de frottement correspondantes.

Les traces de frottement obtenues ont été observées en microscopie optique (Figure 5.11). Sur le plan hydroxylée, on ne constate pas de polissage contrairement à ce qui est observé sur la surface brut. Ceci est dû probablement à la réduction de l'étape d'accommodation par l'hydroxylation préalable des surfaces et témoigne de l'importance de l'hydroxylation dans le mécanisme réactionnel. Pour identifier le rôle du glycérol, les essais de frottement avec la surface de silicium hydroxylée seront décisifs.

5.2. Lubrification du silicium pré-hydroxylé et non hydroxylé

De façon similaire à la démarche employée pour l'étude de l'effet du glycérol sur les surfaces de ta-C brut et hydroxylée, nous avons étudié le comportement tribologique de ce dernier sur des surfaces en silicium hydroxylées (SiOH) et non hydroxylées (Si). Nous avons utilisé des antagonistes en acier et nous avons réalisé des essais comparatifs entre le frottement sous vide et sous 1 hPa de vapeur de glycérol pour chaque type de surface.

Les échantillons nécessaires à cette étude ont été préparés de la façon suivante:

- Le silicium hydroxylé a été préparé *ex situ* par lavage des échantillons 30 minutes dans une solution de pyranha composée de 180 ml d'acide sulfurique à 97% et de 60 ml d'eau oxygénée 30%. Après ceci les échantillons sont lavés à l'eau pour enlever le surplus de OH non fixé sur la surface.
- Le silicium brut non hydroxylé a été préparé en immergeant les échantillons dans de l'acide fluorhydrique à 40% pendant 3 h, par lavage à l'eau puis par décapage ionique sous vide pour se débarrasser de la couche d'oxyde de 90 nm présente à la surface. Ensuite le silicium brut est transféré vers la chambre de frottement du TEC sans passage à l'air et les tests de frottement sont conduits.

La figure 5.12 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages pour les substrats étudiés. On observe sous vide un frottement élevé de l'ordre de 0,8 pour le couple SiOH/acier (a) et de 0,6 pour le couple Si/acier (b). Nous remarquons qu'au début du frottement le SiOH présente une valeur de frottement très élevé de l'ordre de 1,6 puis cette valeur diminue avec le nombre de passages pour atteindre la moitié. Alors que pour le silicium cette période de frottement élevé est courte et diminue après 5 passages seulement. Ceci est dû à la présence d'une couche d'oxyde sur les surfaces qui interagit avec l'oxyde de fer de l'antagoniste et conduit au frottement élevé. Puis, quand cette couche disparaît sous l'effet du cisaillement, le frottement diminue **[7, 8]**. Cette couche est épaisse dans le cas du SiOH ce qui explique la période de frottement élevé sur 40 passages.

Sous 1 hPa de glycérol et par comparaison aux résultats sous vide, on remarque que le coefficient de frottement chute de moitié pour le Si (c) avec une valeur minimale de 0,3. Alors que pour le SiOH (d) après une période d'activation de 60 passages, le coefficient de frottement chute fortement pour atteindre une valeur de 0,09. L'allure de la courbe et le résultat en frottement obtenus pour le SiOH sont similaires avec ceux observés pour les ta-C.

Les observations en microscopie optique (Figure 5.13) confirment les résultats en frottement avec une usure plus importante sous vide que sous glycérol. Pour le SiOH, l'usure est presque inexistante en présence de glycérol, la trace de frottement observée est probablement due à la période d'accommodation.

En conclusion, la comparaison des résultats obtenus sous vide et en présence de glycérol pour le SiOH met en évidence le rôle que joue le glycérol sur une surface hydroxylée et permet de confirmer le rôle de ce dernier dans le mécanisme réactionnel. L'hydroxylation seul ne permettant pas d'obtenir du faible frottement sous vide. Ce rôle est certainement lié à une adsorption physique sur la surface hydroxylée via des liaisons hydrogène.

Les résultats obtenus pour le Si et le SiOH en présence de glycérol montrent que l'hydroxylation d'une surface est très importante et constitue l'étape clé pour obtenir du faible frottement en présence de glycérol. Ceci indique également que l'amélioration du frottement pour le Si ne passe pas par une étape d'hydroxylation. Plus de travaux sont nécessaires pour la compréhension du mécanisme de lubrification du silicium par le glycérol.

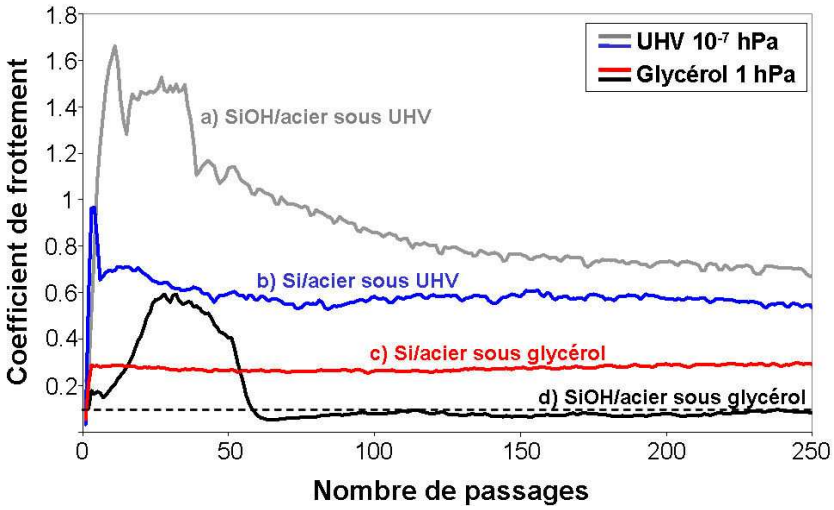


Figure 5.12: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages à 80°C sous vide pour: a) un couple SiOH/acier et b) un couple Si/acier, et, sous 1 hPa de glycérol pour: c) un couple Si/acier et d) un couple SiOH/acier.

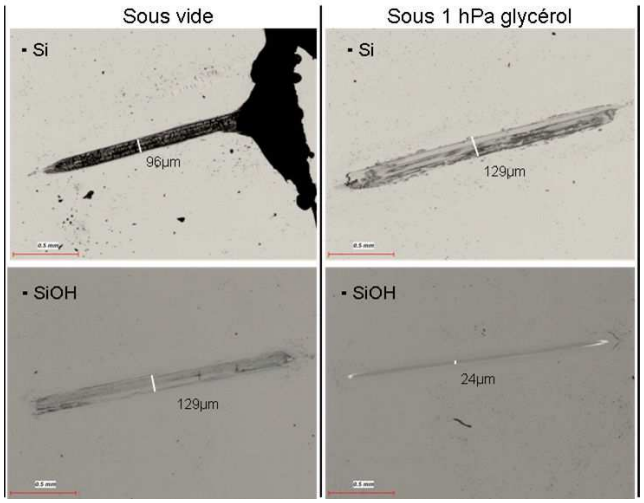


Figure 5.13: Comparaison des comportements en usure du silicium décapé et du SiOH sous vide et en présence de 1 hPa de glycérol.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier le comportement tribologique des ta-C en présence d'autres alcools et molécules contenant des fonctions OH afin d'étudier leur réactivité sur la surface de ta-C. Ensuite d'autres surfaces carbonées comme le graphite et le diamant seront également étudiées pour apporter des informations complémentaires aux mécanismes d'action au niveau de l'effet de la nature de la surface carbonée sur la lubrification par les alcools. Finalement sur la base des résultats obtenus un mécanisme d'action sera proposé.

6. Lubrification des ta-C par d'autres molécules modèles

Dans cette partie, nous avons étudié la lubrification des ta-C par l'éthanol (CH_3-CH_2-OH), un monoalcool linéaire, et par l'eau deutérée (D_2O). Ces molécules ont été choisies pour leur faibles poids moléculaires qui facilitent leur évaporation sous phase gazeuse et pour vérifier le rôle de la chaîne carbonée dans la lubrification. L'hydrogène a également été étudié pour aller plus loin dans l'étude de la lubrification des ta-C. Tous les essais de frottement présentés dans cette partie sont effectués dans les mêmes conditions expérimentales que le glycérol à 80°C, avec une pression maximale de contact de 345 MPa et pour une vitesse de 1 mm/s.

6.1. Lubrification par l'éthanol

Des essais de frottement comparatifs ont été réalisés entre le frottement des ta-C sous vide et sous différentes pressions de vapeur d'éthanol. Les résultats présentés sur la figure 5.14 montrent une action lubrifiante de l'éthanol pour des pressions supérieures à 10^{-2} hPa avec des cœfficients de frottement de l'ordre de 0,09. On observe uniquement pour la pression de 10^{-2} hPa une longue période d'accommodation d'environ 100 passages. Ce fait est lié à la faible quantité de molécules à ces pressions partielles. Pour des pressions de 1 hPa cette période est très courte de l'ordre de 10 passages par comparaison au glycérol qui est de 60 passages. Ceci peut s'expliquer par la linéarité de la molécule d'éthanol qui s'adsorbe sur la surface d'une façon plus aisée que la molécule de glycérol (un trialcool qui peut avoir plusieurs configurations ce qui ralentit son adsorption).

L'observation des traces de frottement en microscopie optique révèle une diminution de l'usure avec l'augmentation de la pression de vapeur d'éthanol (voir figure 5.15). On remarque qu'à partir de 1 hPa l'usure liée aux débris de part et d'autre de la trace disparaît laissant place à un tribofilm transparent à peine détectable. Ces observations sont en corrélation avec le frottement obtenu.

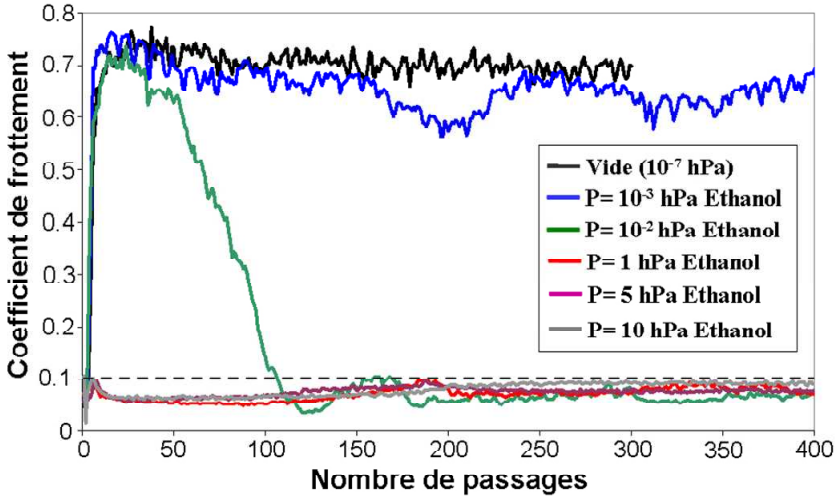


Figure 5.14: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage à 80°C pour différentes pressions de vapeur d'éthanol et sous vide dans un contact ta-C/ta-C.

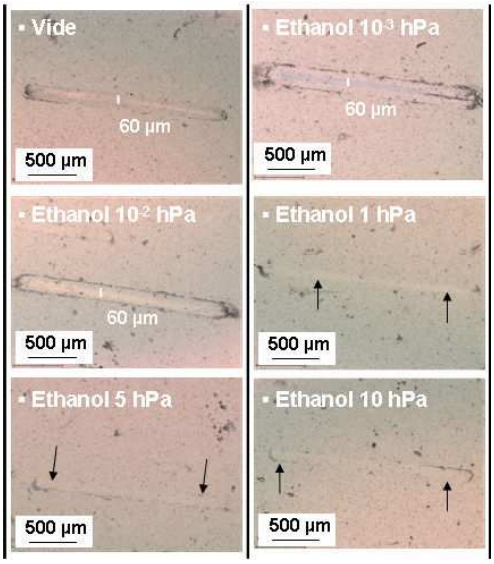


Figure 5.15: Images optiques des traces de frottement obtenues après des tests de frottement sous vide et à différentes pression de vapeur d'éthanol.

Afin d'aller plus loin dans l'étude, nous avons étudié l'effet de la température sur la lubrification de l'éthanol à la pression de 10^{-2} hPa. Nous avons effectué des essais de frottement comparatifs à 80°C et à température ambiante. La figure 5.16 présente l'évolution du coefficient du frottement et les images d'usure correspondantes. On constate, qu'à température ambiante, l'activation de la surface est rapide avec un coefficient de frottement qui se stabilise vers 0,07 alors qu'à 80°C la période d'activation est très grande vu la désorption des molécules d'éthanol sous l'effet de la température avec un coefficient de frottement qui se stabilise sur la même valeur mais après 200 passages. L'éthanol étant une molécule très volatile, elle se désorbe plus rapidement que le glycérol, pour cette raison la période d'accommodation de l'éthanol (100 passages) est plus grande que celle du glycérol (60 passages) à 80°C. Cette désorption sera d'autant plus grande que le poids moléculaire de la molécule est petit. Quant à l'usure, très peu de débris sont observés à température ambiante par rapport à 80°C, ce qui est en corrélation avec la longue période d'activation existante à 80°C.

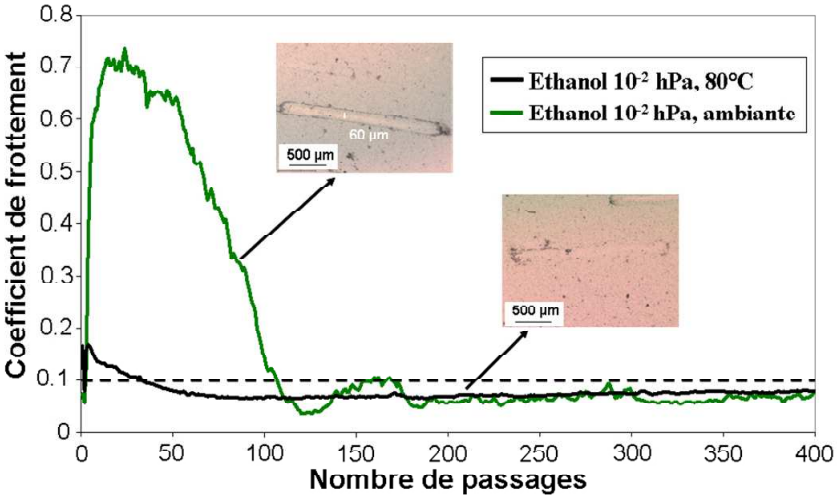


Figure 5.16: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage à 80°C et à température ambiante pour une pression de vapeur de 10^{-2} hPa d'éthanol dans un contact ta-C/ta-C.

En résumé, le comportement de l'éthanol en frottement est le même que celui du glycérol. Ceci confirme que le mécanisme d'action n'est pas lié au modèle SAM vu la courte chaîne carbonée de la molécule et confirme le rôle du groupement OH dans la lubrification des ta-C.

6.2. Lubrification par l'eau deutérée

Nous avons encore simplifié le système tribologique en utilisant une molécule dépourvue de chaînes carbonées et contenant uniquement des fonctions OH. Nous avons étudié la lubrification par l'eau deutérée. Cette étude a été réalisée d'une façon similaire à la démarche employée pour l'éthanol. La figure 5.17 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages pour différentes pressions de vapeur de D_2O. On constate un effet lubrifiant à partir d'une pression de 1 mbar avec des coefficients de frottement de l'ordre de 0,1. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans la littérature **[11]**. On constate aussi un effet de température qui empêche l'adsorption des molécules gazeuse à 80°C pour des faibles pressions de vapeur. Quant à l'usure, à partir d'une pression de 1 hPa les traces de frottement sont quasiment indétectables avec un léger effet de polissage (Figure 5.18).

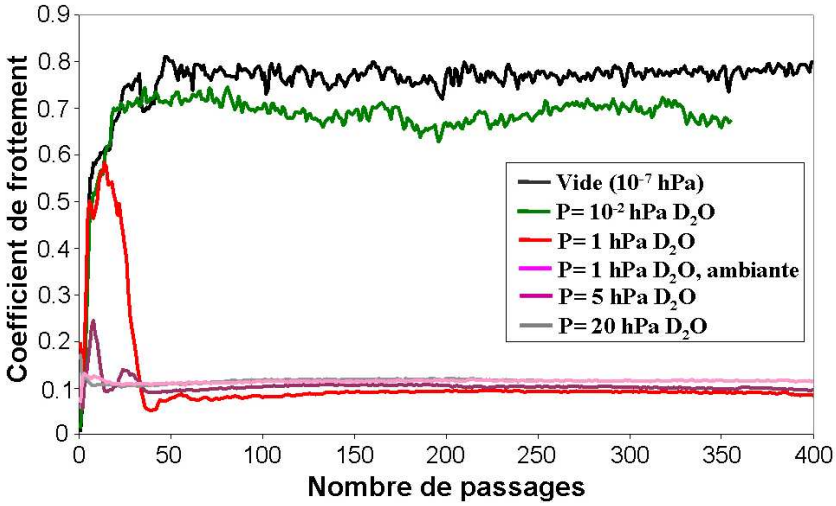


Figure 5.17: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage à 80°C pour différentes pressions de vapeur d'eau deutérée, sous vide et à température ambiante pour une pression de vapeur d'éthanol de 10^{-2} hPa dans un contact ta-C/ta-C.

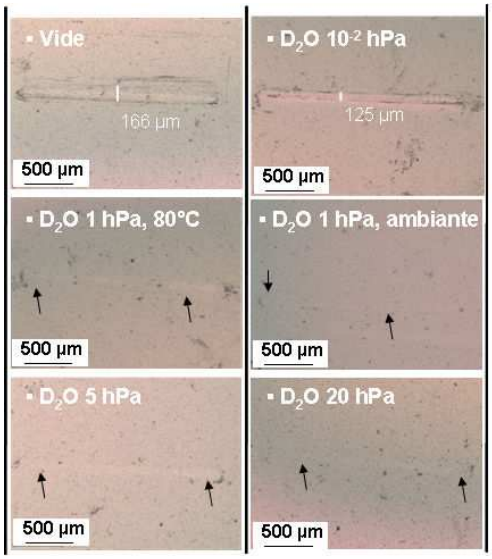


Figure 5.18: Image optique des traces de frottement obtenues après des tests de frottement sous vide et à différentes pression de vapeur d'eau deutérée.

En résumé, les résultats obtenus avec l'eau sont cohérents avec ceux obtenus dans la littérature et confirme le rôle de la fonction OH dans la lubrification des ta-C.

6.3. Lubrification par l'hydrogène

La lubrification par l'hydrogène a été effectuée pour aller plus loin dans l'étude de la lubrification des ta-C. Cette molécule est souvent utilisée pour étudier le comportement tribologique des DLC en phase gazeuse. Les essais de frottement ont été réalisés à température ambiante dans les mêmes conditions opératoires que pour l'éthanol et l'eau.

Le comportement tribologique des ta-C sous vide a été comparé à celui sous 60 hPa d'hydrogène (Figure 5.19). On constate une diminution drastique du frottement de 0,8 à 0,04 en présence d'hydrogène avec absence d'usure et un aspect de polissage de la couche déjà reporté pour toutes les molécules étudiées. Ces résultats sont en corrélation avec la littérature qui prévoit une lubrification des DLC non hydrogénés par l'hydrogène, dues à la passivation des liaisons pendantes par cette molécule (hydrogénation) vu la grande affinité du carbone pour l'hydrogène **[11]**.

La lubrification par l'hydrogène pour des pressions inférieures à 50-60 hPa a également été étudiée mais aucune diminution drastique du frottement n'a été observée (figure 5.20). **Donc la lubrification par l'hydrogène des ta-C nécessite des pressions partielles élevées (≥ à 50-60 hPa), alors qu'avec des molécules contenant des fonctions OH une pression de 1 hPa est suffisante.** Ceci peut être liée à un effet de la taille des molécules qui est plus important dans le cas des OH par rapport à l'hydrogène. Le mécanisme d'action en présence d'hydrogène est différent de celui observé en présence d'alcools.

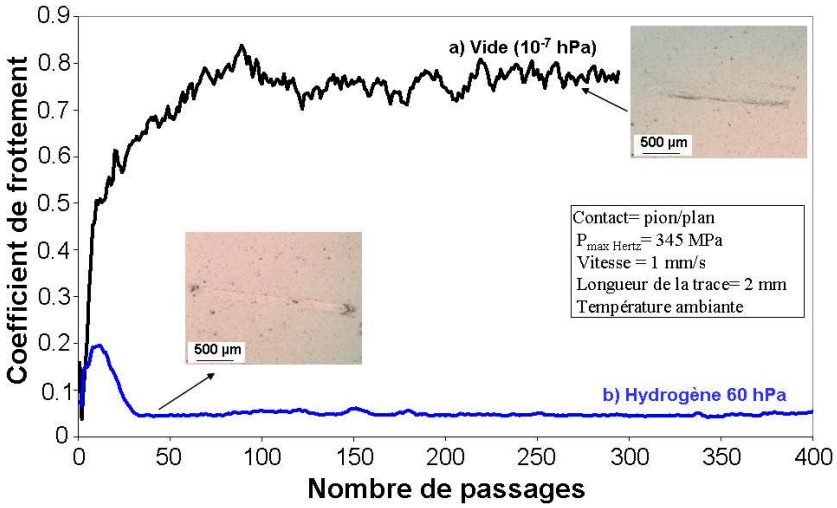


Figure 5.19: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage à température ambiante a) sous vide et b) sous 60 hPa d'hydrogène dans un contact ta-C/ta-C avec les images optique correspondantes sur le plan.

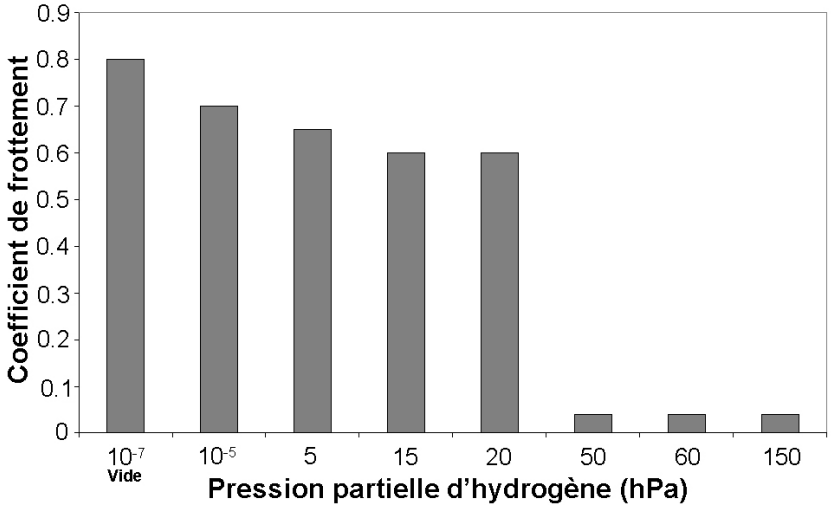


Figure 5.20: Représentation du coefficient de frottement des ta-C en fonction de la pression d'hydrogène introduite dans la chambre à ultravide.

Ces résultats de faible frottement obtenus pour les ta-C sont cohérents avec les travaux de Fontaine et *al* sur l'effet de l'hydrogène dans la lubrification des a-C:H peu hydrogénés **[25-26]**.

6.4. Conclusion

Dans cette partie, la lubrification des ta-C en présence des molécules contenant des fonctions OH et de faibles poids moléculaires a été étudiée. Les résultats obtenus en frottement et en usure sont similaires à ceux obtenus pour le glycérol, ce qui permet d'éliminer définitivement le doute d'un possible modèle SAM et de confirmer le rôle de la fonction OH dans le mécanisme de faible frottement. Il faut noter que la pression partielle nécessaire pour la lubrification augmente avec la diminution du poids de la molécule modèle introduite en phase gazeuse, et que la température a une grande influence sur l'adsorption des molécules.

7. Lubrification du diamant et du graphite par le glycérol et l'eau

La lubrification du diamant et du graphite a été abordée afin de comparer et d'étudier l'influence de la nature de la surface carbonée sur le mécanisme de lubrification par les alcools.

7.1. Lubrification du diamant

Le diamant utilisé dans cette étude est un diamant nanocristallin à grains fins [**27, 28]** déposé sur un substrat en alliage de titane (TA6V) et breveté par L. Vandenbulcke et M. I. De Barros du LCSR-CNRS d'Orléans [**29]**. Ce diamant possède une rugosité très faible de l'ordre de 25 nm en RMS tel que déposé et des propriétés mécaniques très élevées avec 90% de carbone sp^3 [**27, 28]**. L'épaisseur de la couche diamant est de 2,5 µm et présente une microstructure de type colonnaire (Figure 5.21). On note aussi la présence d'une couche intermédiaire de carbure de titane de 400 nm permettant une très grande adhésion du revêtement de diamant nanocristallin sur l'alliage TA6V.

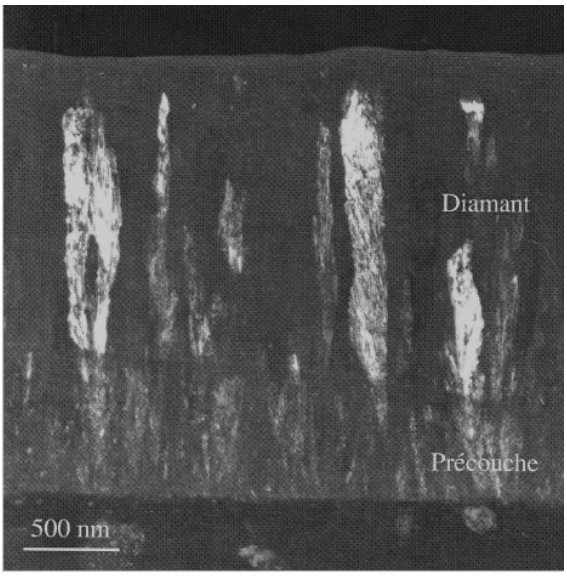


Figure 5.21: Image TEM en fond sombre d'une coupe FIB réalisée sur un échantillon en TA6V revêtu d'une couche de diamant nanocristallin à grain fin d'après De Barros [27].

7.1.1. Comportement tribologique

Nous avons réalisé des essais de frottement sous 1 hPa de vapeur de D-glycérol et d'eau deutérée à deux températures différentes: ambiante et 80°C. Le frottement sous vide a également été étudié pour servir de référence. Les essais ont été effectués avec une pression maximale de contact de 285 MPa ($R_{courbure}$ du pion=10 mm) et avec une vitesse de 1 mm/s pour un couple diamant/diamant, les résultats sont présentés sur la figure 5.22.

Nous constatons que sous vide après une courte période d'élimination des contaminants, le cœfficient de frottement est très élevé de l'ordre de 0,7 avec beaucoup de stick-slip. Ce résultat est cohérent avec la littérature qui prévoit un frottement élevé dû à l'apparition des liaisons pendantes non satisfaites **[30]**. Alors que sous eau et sous glycérol, on observe une diminution drastique du frottement à des valeurs très faibles de l'ordre de 0,025 pour le glycérol et de 0.08 pour l'eau. Nous constatons aussi que la température n'a que peu d'effet dans le cas de la lubrification du diamant. Le résultat en frottement pour le glycérol est meilleur que celui obtenu pour les ta-C avec une période d'accommodation plus courte, ce qui souligne l'importance de la nature de la surface carbonée dans la lubrification.

L'observation des traces de frottement au microscope optique (Figure 5.23) révèle une usure apparente très sévère sous vide. On a l'impression d'une graphitisation du diamant (dépôt noirâtre) sous vide, alors que sous glycérol et sous eau la trace de frottement est à peine visible. Ces observations sont cohérentes avec les résultats en frottement.

D'après ces résultats en frottement et en usure, il apparaît que le glycérol et l'eau réagissent tribochimiquement pour passiver les liaisons pendantes et ainsi diminuer ces deux grandeurs. Cette réaction semble être peu dépendante de la température dans le cas du diamant qui présente un comportement en présence de glycérol encore meilleur que les ta-C.

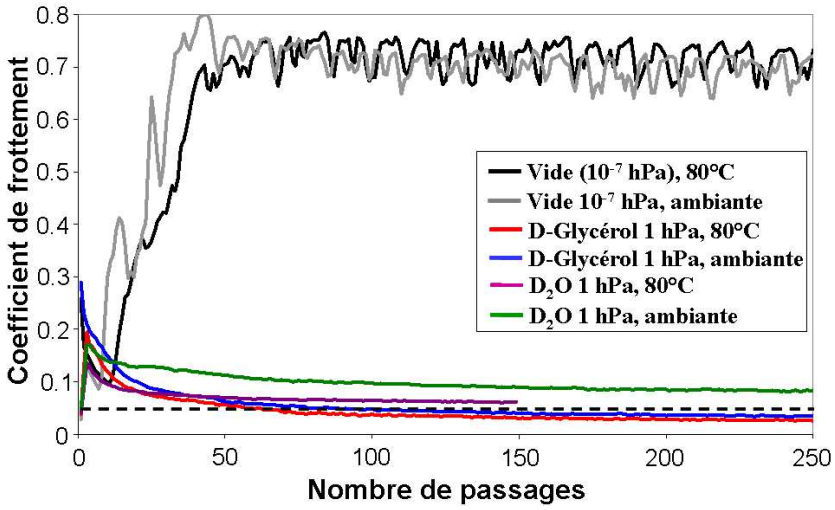


Figure 5.22: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage à température ambiante et à 80°C, sous vide, sous D_2O et sous 1 hPa de D-glycérol dans un contact diamant/diamant.

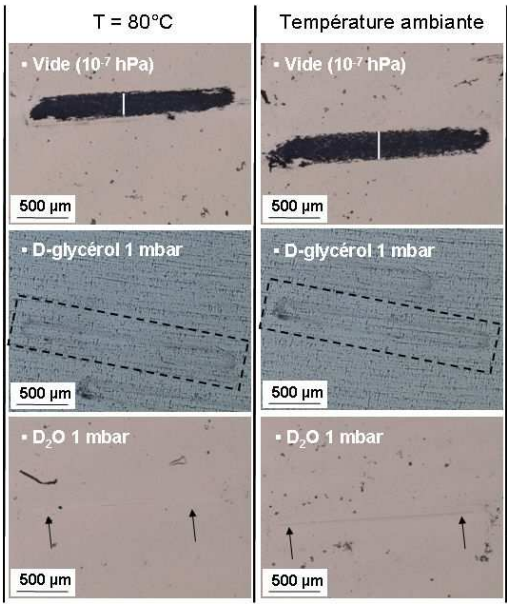


Figure 5.23: Images optiques des traces de frottement sur les plans en diamant après des essais de frottement à température ambiante et à 80°C, sous vide et sous 1 hPa de D-Glycérol et de D_2O.

7.1.2. Caractérisation du tribofilm par ToF-SIMS

Afin d'étudier l'origine des très faibles frottement, jamais observés sous lubrification gazeuse en présence du D-glycérol, des analyses ToF-SIMS ont été réalisées dans et hors de la trace de frottement. Nous avons reporté dans le tableau 5.3 les intensités des pics ^2H et O^2H obtenus en ions négatifs normalisées par rapport à l'espèce C_6 considérant que cette espèce est majoritairement caractéristique du diamant. Nous remarquons comme dans le cas des ta-C au moins trois fois plus de ^2H et O^2H dans la trace que hors trace avec l'absence des fragments caractéristiques du glycérol. D'après ces données, nous pouvons conclure que le mécanisme d'action du glycérol pour le diamant est le même que celui sur les ta-C avec hydroxylation, et peut être également l'hydrogénation de la surface du diamant au cours du frottement. Cette réaction tribochimique semble être plus rapide dans le cas du diamant avec l'absence de la période d'accommodation observée pour les ta-C, ce qui peut expliquer les plus faibles frottements. Afin de mieux comprendre cette différence liée à la nature de la surface carbonée, des observations et analyses EFTEM sur des lames FIB avant et après frottement ont été effectuées.

	$^2H^-$	O^2H^-	$C_3H_2{}^2HO_3^-$	$C_3H_2{}^2H_3O_3^-$
Hors trace	5,27	0,61	-	-
Dans trace	42,85	1,75	-	-

Tableau 5.3: Intensités des ions négatifs en deutérium $^2H^-$ et en O^2H^-, normalisées par rapport à l'espèce C_6 majoritairement caractéristique du diamant, dans et hors de la trace de frottement après un essai réalisée en présence de 1 hPa de vapeur de D-glycérol à 80°C sur le TEC.

7.1.3. Observation et étude de la structure de la couche diamant par FIB-EFTEM

Des lames FIB de 100 nm d'épaisseur ont été réalisées dans la trace de frottement et sur une couche de diamant brut, et elles ont été observées en EFTEM. La figure 5.24 présente les images EFTEM acquises à 7 eV sur ces lames. Nous observons un revêtement à microstructure colonnaire essentiellement composé de carbone sp^3 avec la présence d'une fine couche de sp^2 non homogène en épaisseur avec une épaisseur par endroit pouvant atteindre 15 nm à l'extrême surface. En comparaison à l'image obtenue sur le diamant brut, on observe après frottement une couche sous-jacente riche en carbone sp^2 d'épaisseur non homogène pouvant atteindre environ 40 nm. Ces observations suggèrent une légère transformation du carbone sp^3 du diamant en carbone sp^2 en extrême surface au cours du frottement, d'une façon moins prononcée que pour les ta-C, ce qui peut être la raison des plus faibles coefficients de frottement obtenus pour le diamant. Il faut noter que contrairement aux ta-C, aucune modification dans le coeur du matériaux n'a été observée pour les couches diamant, ce qui est en accord avec le fort taux de carbone sp^3 rencontré pour ces dépôts.

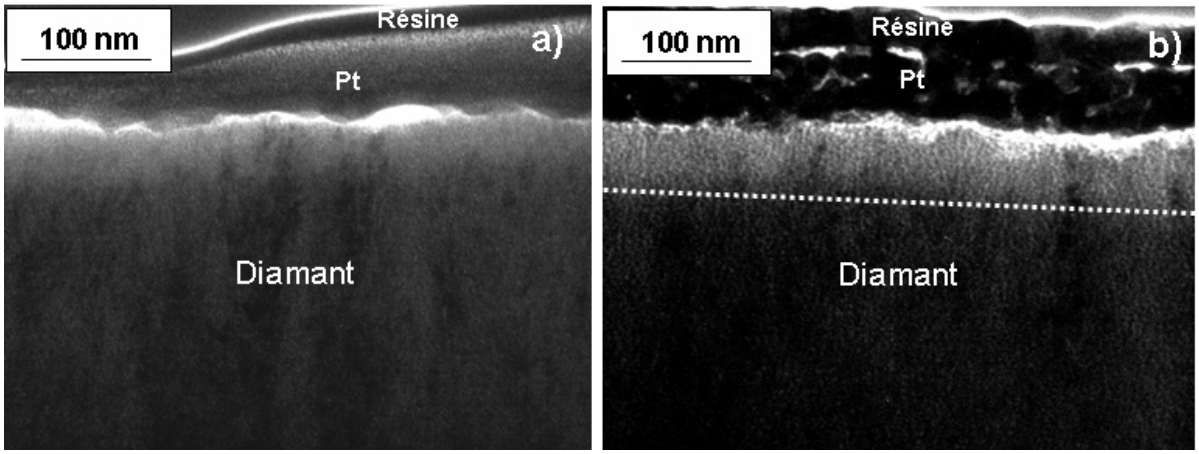


Figure 5.24: Images EFTEM à 7 eV réalisée sur une lame FIB de la couche diamant: a) brut et b) après frottement en présence du D-glycérol.

7.2. Lubrification du graphite

L'étude de la lubrification du graphite a été effectuée de la même façon que pour le diamant mais sous plus faible pression de contact (105 MPa) et uniquement à 80°C avec un antagoniste en acier 100C6. Le graphite utilisé est du graphite pyrolytique très bien organisé en feuillet hexagonaux (HOPG) qui a été clivé sous vide pour avoir une surface neuve. Les résultats en frottement présentés sur la figure 5.25 montrent un frottement sous vide qui augmente avec le nombre de passages pour atteindre une valeur élevée de l'ordre de 0,25. Ceci est dû à la désorption des éléments intercalés dans le réseau cristallographique ce qui va entraîner le rapprochement des plans de graphite et favoriser les interactions fortes entre les orbitales π-π^* des atomes hybridés sp^2. Ce résultat est en corrélation avec la littérature **[31]**. Alors que sous 1 hPa de vapeur d'eau, les molécules d'eau s'intercalent entre les plans de graphite et éloignent les orbitales π-π^* ce qui facilite le cisaillement et permet de stabiliser le frottement à 0,1. Le résultat de frottement obtenu sous glycérol est similaire à celui avec l'eau, ceci signifie soit que le glycérol s'intercale entre les plans de graphite, soit qu'une partie du glycérol se dégrade pour former de l'eau sous l'effet du cisaillement et améliore le frottement. Cette dernière hypothèse corrobore les résultats en spectroscopie de masse obtenus pour les ta-C.

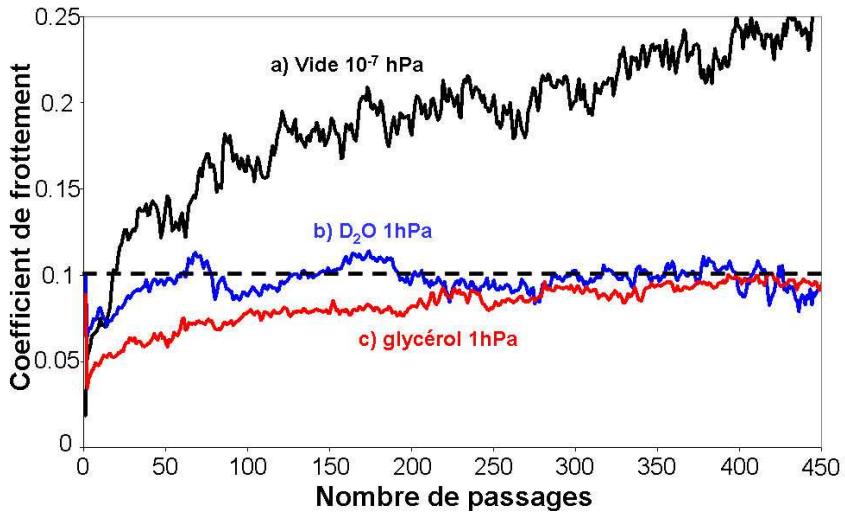


Figure 5.25: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage à température à 80°C, avec une vitesse de 1 mm/s, une pression de contact de 105 MPa pour un couple graphite HOPG/acier 100C6: a) sous vide, b) sous D_2O et c) sous 1 hPa de D-glycérol.

8. Mécanisme de lubrification par le glycérol et les alcools

Sur la base des résultats et des modélisations exposés dans ce chapitre et dans le chapitre 4, nous proposons un modèle de lubrification des ta-C par le glycérol et les alcools basé sur trois étapes chronologiques (voir Figure 5.27), et qui a fait l'objet d'une publication présenté dans l'annexe 3:

1ère étape : Hydroxylation de la surface des ta-C

Cette réaction tribochimique entre la surface neuve activée par le frottement et le glycérol, est liée essentiellement à un apport d'énergie mécanique associée "potentiellement" à un processus de triboémission comme discuté dans le paragraphe 4. Cette hydroxylation a été mise en évidence par les analyses ToF-SIMS réalisées sur un tribofilm formé par le D-glycérol en phase liquide, elle est confirmée par les résultats d'analyses effectués en phase gazeuse. La bonne mouillabilité par l'eau de la surface frottée par rapport à la surface brute confirme également ce fait. Cette hydroxylation peut s'effectuer soit d'une façon directe, soit en deux étapes où une cassure de la double liaison du carbone sp^2 présent à l'extrême surface des ta-C précède l'hydroxylation. Cette hydroxylation peut aussi être associée à une hydrogénation de la surface des ta-C d'après les analyses ToF-SIMS. Cette hydroxylation est également possible en présence de carbone hybridé sp^2 à la surface comme le montrent les résultats obtenus avec le diamant et les ta-C. Il est très probable que la présence d'hydrogène dans les revêtements de type a-C:H empêche en grande partie l'hydroxylation de la surface des a-C:H en présence d'alcools. Ceci pourrait expliquer pourquoi les a-C:H ne peuvent pas être lubrifiés par ce type de composé. La grande flexibilité de la liaison OH par rapport à la liaisons C-H qui est fixe pourrait permettre, une fois l'hydroxylation réalisée, aux molécules d'alcools de se posés et de s'adapter à la surface de façon à diminuer le frottement.

2ème étape : Adsorption du glycérol sur cette surface hydroxylé via des liaisons hydrogène

La présence du glycérol et de ses fragments caractéristiques a été mise en évidence par les analyses ToF-SIMS effectuées dans la trace de frottement en présence du ^{13}C-glycérol en phase liquide. Cette réactivité du glycérol sur une surface hydroxylée a également été

confirmée en phase gazeuse par les modélisations expérimentales réalisées en présence des surfaces en silicium et en ta-C préalablement hydroxylées.

3ème étape : Tribo-dégradation d'une partie du glycérol adsorbé en eau

La formation de l'eau par tribo-dégradation du glycérol a été mise en évidence par l'étude de l'évolution du glycérol au cours du frottement. Cette étape est en cours de vérification actuellement pour détecter la présence d'autres produits de dégradation du glycérol qui peuvent aussi participer au mécanisme d'action comme des acides, des aldéhydes et des acétates de glycérol. Entre temps, un test de frottement avec du glycérol pour un couple en acier à température ambiante a été effectué sur 100 cycles. La pression de contact en mode statique a été maintenue pendant 2h après le test. L'observation de la trace d'usure en microscopie optique (Figure 5.26-a) montre la présence uniquement dans la zone du contact d'une trace sphérique correspondante au diamètre de hertz. L'étude de cette trace en microscopie électronique à balayage (MEB) met en évidence la présence de petits grains (Figure 5.26-b). L'analyse EDX (non montrée ici) de ces grains révèle la présence de chrome et de carbone qui sont caractéristiques du cœur de l'acier 100C6, ce qui témoigne d'un état de corrosion qui ne peut être dû qu'à la présence d'acide, d'eau ou d'aldéhydes dans le contact. L'application d'une pression de contact statique sur une surface non frottée en présence de glycérol pendant 2h a également été réalisée et aucune trace n'a été détectée. Ceci est une preuve supplémentaire de la dégradation du glycérol uniquement sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement en produits corrosifs. Ainsi on peut supposer que ces molécules peuvent s'adsorber et/ou s'intercaler entre les molécules de glycérol adsorbées sur la surface hydroxylée, par des liaisons d'hydrogènes et contribuer au faible cisaillement.

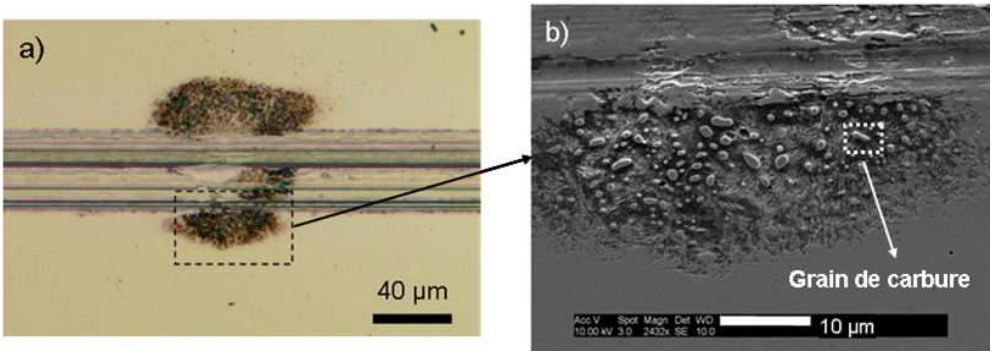


Figure 5.26: a) Image optique et b) Image MEB de la trace d'usure sur le plan en acier après un test de frottement en présence le glycérol avec la mise en évidence de la trace du à la pression de contact statique réalisés pendant une durée de 2h (Document de Lucile Joly-Pottuz).

Le mécanisme de très faibles frottements des ta-C en présence de glycérol serait lié donc à une hydroxylation de la surface suivie par la formation d'un film interfacial constitué d'un réseau de liaisons hydrogène en perpétuelle reconstruction. Le cisaillement faible pourrait résulter du glissement sur un film d'eau d'épaisseur nanométrique **[32, 33]**, bien que ce dernier point ne soit pas confirmé expérimentalement pour l'instant.

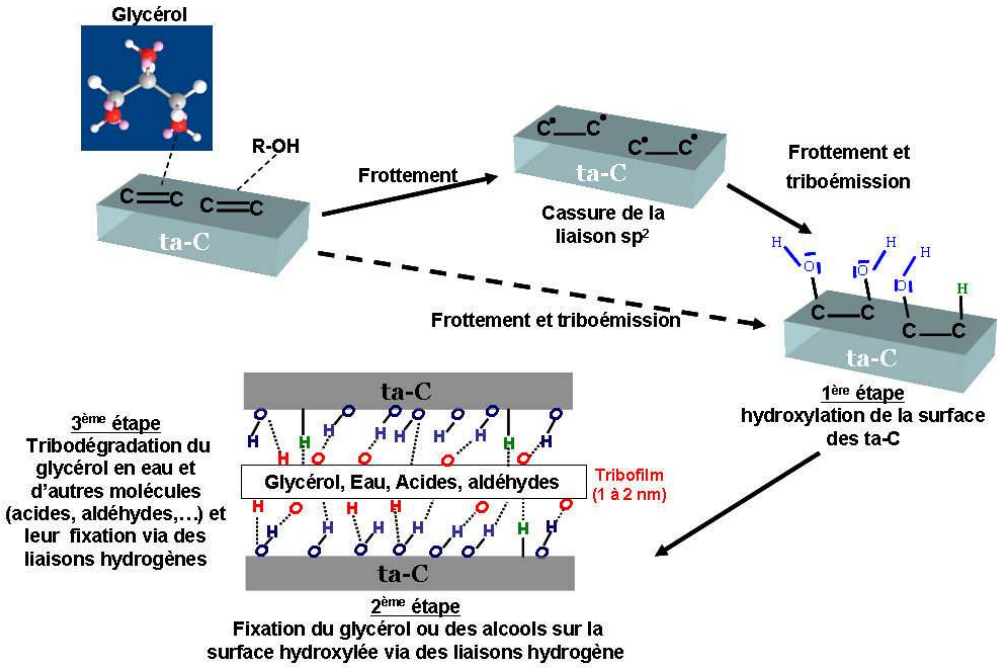


Figure 5.27: Mécanisme schématique simplifié proposé pour la lubrification des ta-C par le glycérol et les alcools.

9. Synthèse et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu noter l'importance de la phase gazeuse dans la compréhension du mécanisme d'action du glycérol et des alcools sur les ta-C. Cette démarche expérimentale a été validée en comparant des essais de frottement en phase liquide et en phase gazeuse réalisés dans les mêmes conditions de contact, de pression et de vitesse pour des pressions de vapeur supérieures ou égales à 10^{-2} hPa. Les essais de frottement suivis par des analyses ToF-SIMS sur des surfaces propres non polluées par les solvants organiques et le lubrifiant liquide ont confirmé l'hydroxylation de la surface comme étape clé responsable des faibles frottements. Cette réaction tribochimique est liée principalement à l'action mécanique du frottement comme le montre les analyses ToF-SIMS dans et hors de la trace de frottement et les expériences réalisées à température ambiante. La température «flash » étant négligeable dans nos conditions d'essai, le frottement peut engendrer des exo-électrons et du triboplasma. Les exo-électrons peuvent initier la décomposition d'une partie de l'alcool et l'hydroxylation de la surface alors que le triboplasma peut initier la graphitisation de la surface des ta-C via le bombardement ionique.

Les analyses ToF-SIMS réalisées en présence du ^{13}C glycérol en phase liquide et les analyses en spectroscopie de masse effectuées au cours de l'essai de frottement avec le D-glycérol en phase gazeuse montrent la décomposition d'une partie du glycérol en fragments caractéristiques et en eau sous frottement. Le glycérol et ses fragments participent au mécanisme d'action en s'adsorbant sur la surface hydroxylée via des liaisons d'hydrogène comme le montrent les modélisations expérimentales effectuées en phase gazeuse en présence de surfaces déjà hydroxylées et les analyses ToF-SIMS. L'adsorption de l'eau sur ce réseau de liaison d'hydrogène est possible mais nécessite d'être encore étudiées ainsi que la possible formation d'autres produits (acides, aldéhydes,…) provenant de la décomposition du glycérol.

En conclusion, le mécanisme de lubrification proposé pour les alcools sur une surface carbonée est complètement différent de celui du modèle SAM proposé pour les métaux et les molécules polaires à longues chaînes hydrocarbonées. Il est basé sur l'hydroxylation de la surface carbonée suivie par la formation d'un film interfacial constitué d'un réseau hydrogéné en perpétuelle reconstruction. Le cisaillement faible s'effectue via des liaisons hydrogène avec la surface antagoniste. Les essais de frottement réalisés en présence d'autres molécules modèles comme l'éthanol et l'eau, et sur d'autres surfaces modèles comme le diamant ont confirmé ce mécanisme.

10- Références bibliographiques

[1] W. B. Hardy and I. Doubleday, *Boundary Lubrication-The paraffin series.* Proceeding of the Royal Society, London, Series A, 100, 550-574, 1922.

[2] F. P. Bowden and D. Tabor, *The friction and lubrication of solids.* Oxford university press, part 1, 1950.

[3] S. Igari, S. Mori and T. Takigawa, *Effects of molecular structure of aliphatic diols and polypolypropylene glycol as lubricants on the wear of aluminium.* Wear, 224, 180-184, 2000.

[4] M. Boehm, Th. Le Mogne, J. M. Martin, H. M. Dunlop and G. hauret, *Experimental modelling of boundary lubrication using an ultra high vacuum tribometer.* In Leeds-Lyon Symposium, 1998, Lyon, France.

[5] M. Boehm, *Approche physico-chimique de l'action des additifs de lubrication lors du laminage à froid*, 1998, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[6] M. Boehm, J. M. Martin, C. Grossiord and Th. Le Mogne, *Modelling tribochemical reactions of additives by gas phase lubrication.* Tribology Letters, 11(2), 83-90, 2001.

[7] D. Philippon, *Lubrification par la phase gazeuse : Tribochimie des additifs phosphorés et boratés,* 2007, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[8] J. Tannous, *Lubrification par les composés soufrés en phase gazeuse: Approche de la lubrification dans la coupe des métaux,* 2007, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France.

[9] J. Tannous, M. I. de Barros Bouchet, T. Le-Mogne, P. Charles and J. M. Martin, *Contribution of gas phase lubrication in understanding tribochemistry of organosulfur compounds.* Tribology-Materials, Surfaces and Interfaces, Volume 1, No 2, 2007 (in press).

[10] D. Philippon, M. I. de Barros Bouchet, T. Le-Mogne, E. Gresser and J. M. Martin, *Experimental simulation of phosphite additives tribochemical reactions.* Tribology-Materials, Surfaces and Interfaces, 2008 (in press).

[11] J. Andersson, R. A. Erck and A. Erdemir, *Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres.* Wear, 254, 1070-1075, 2003.

[12] J. Andersson, R. A. Erck and A. Erdemir, *Frictional behavior of diamond-like carbon films in vacuum and under varying vapour pressure.* Surface and coatings Technology, 163-164, 535-540, 2003.

[13] C. J. Morath, H. J. Maris, J. J. Cuomo, D. L. Pappas, A. Grill, V.V. Patel, J. P. Doyle, and K. L. Saenger. *Picosecond optical studies of amorphous diamond and diamondlike carbon: Thermal conductivity and longitudinal sound velocity of diamond-like carbon films in vacuum and under varying vapour pressure.* Journal of Applied Physics, **76**, 2636,1994.

[14] J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon*. Materials Science and Engineering R 37, 129-281, 2002.

[15] J. Jaffray**,** *Chaleur atomiques, chaleur molaires des corps pur*s. Archives des techniques de l'ingénieur.

[16] E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, ed. Wiley. New York, 86-8, 1965.

[17] K. Nakayama and J. M. Martin, *Tribochemical reactions at and in the vicinity of a sliding contact.* Wear, 261, 235-240, 2006.

[18] K. Nakayama and R. A. Nevshupa, *Plasma generation in a gap around a sliding contact.* Jouranl of Physics D: Applied Physics, 35, L35-L56, 2002.

[19] K. Nakayama and R. A. Nevshupa, *Characteristics and pattern of plasma generated at sliding contact.* Transactions of the ASME, 125, 780, 2003.

[20] K. Nakayama, *Triboemission of electrons, ions and photons from diamondlike carbon films and generation of tribomicroplasma*, Surface and coatings technology, 188-189, 599-604, 2004.

[21] K. Nakayama and R. A. Nevshupa, *Effect of dry air pressure on characteristics and patterns of tribomicroplasma.* Vacuum, 74, 11-17, 2004.

[22] K. Nakayama, *The plasma generated and photons emitted in an oil-lubricated sliding contact.* Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 1103-1107, 2007.

[23] K. Wang, H. Liang, J. M. Martin and T. Le Mogne, *Effects of energetic ion particles on friction of diamond-like carbon.* Applied Physics Letters, 91, 051918, 2007.

[24] C. Kajdas, *Importance of the triboemission process for tribochemical reaction.* Tribology International, 38, 337-353, 2005.

[25] J. Fontaine, M. Belin, Th. Le Mogne and A. Grill, *How to restore superlow friction of DLC: the healing effect of hydrogen gas.* Tribology International, 37, 869-877, 2004.

[26] J. Fontaine, T. Le Mogne, J. L. Loubet and M. Belin, *Achieving superlow friction with hydrogenated amorphous carbon: some key requirements.* Thin Solid Films, 482, 99-108, 2005.

[27] M. I. De Barros, *Procédés de dépôt de revetments de diamant sur substrats métallurgiques, caractérisations et propriétés tribologiques,* 2000, Université d'orléans, Orléans, France.

[28] L. Vandenbulcke, M. I. De Barros, *Deposition, structure, mechanical properties and tribological behaviour of polycrystalline to smooth fine-grained diamond coatings*. Surface and Coatings Technology, 146-147, 417-424, 2001.

[29] L. Vandenbulcke et M. I. De Barros, FR demande 99 11110 du 3 septembre 1999, EP 1 214 462.

[30] S. Chandrasekar and Bharat Bhushan,H. *The role of environment in the friction of diamond for magnetic recording head applications.* Wear, 153, 79-89, 1992.

[31] R. H. Savage, *Graphite lubrication*. Journal of Applied Physics, 19 (1), 1-10, 1948.

[32] U. Raviv and J. Klein, *Fluidity of bound hydration layers*.Science, 297, 1540-1543, 2002.

[33] S. Lee and N. D. Spencer**,** *Aqueous lubrication of polymers: Influence of surface modification.* Tribology International, 38, 922-930, 2005.

Conclusion Générale

La recherche de nouvelles technologies pour remplacer les additifs actuellement utilisés dans la lubrification automobile est une nécessité de nos jours pour des raisons économiques et environnementales. Dans cette étude nous avons étudié la technologie des couches minces à base de carbone adamantin non hydrogéné (ta-C) couplée à un additif biodégradable et modificateur de frottement, le GMO, comme réponse à cette demande. Nous nous sommes intéressés à étudier le comportement tribologique, puis à la compréhension du mécanisme d'action du couple ta-C/GMO en lubrification limite. Ceci afin d'optimiser les couches par le producteur et les lubrifiants par le formulateur.

Dans un premier temps, le comportement tribologique de ces couches dépendant de leurs propriétés structurales et mécaniques, nous avons effectué une caractérisation complète de ces revêtements avant frottement par l'utilisation de différentes techniques (MEB, AFM, nano-indentation, XANES, ToF-SIMS, AES et FIB/EFTEM). Les ta-C étudiés ont une rugosité de surface faible d'environ 30 nm et une morphologie plus ou moins homogène avec la présence de défauts sous forme de cavités de 300 nm de profondeur. Ils ne contiennent pas d'hydrogène. Du point de vue de leur structure, ils sont composés d'une fine couche "graphitique" à l'extrême surface (3 nm), d'une couche principale de carbone amorphe sp^3 (730 nm) et d'une couche intermédiaire contenant majoritairement du chrome à l'interface substrat/ta-C (30 nm). Cette couche intermédiaire a pour rôle d'assurer une bonne adhérence de la couche de ta-C au substrat. Quant aux propriétés mécaniques, ils ont une dureté d'environ 65 ± 15 GPa et un module d'élasticité de 600 ± 100 GPa. Des a-C:H ont été également étudiés pour comparaison, ils ont une dureté d'environ 18 ± 3 GPa, un module d'élasticité de 180 ± 20 GPa et sont composés de 40% d'hydrogène.

L'étude du comportement tribologique des ta-C en présence du GMO a été effectuée sur plusieurs tribomètres pour couvrir toute la gamme de régime de lubrification, de l'EHD au régime limite. Des coefficients de frottement très faibles (≤ 0,04) sont obtenus en mouvement alternatif et du supra-glissement (0,006) en mouvement rotatif avec absence d'usure apparente. Ces résultats n'ont jamais été observés auparavant sous conditions lubrifiées en régime limite, alors que les a-C:H montrent des frottements élevés. Ceci prouve que la nature du DLC a un effet sur les propriétés tribologiques, ce qui est en accord avec la littérature. Les analyses de surface ToF-SIMS effectuées sur le tribofilm formé ont suggéré une possible dégradation du GMO sous l'effet du frottement et l'hydroxylation de la surface carbonée par les fragments de OH générés par cette décomposition. Une adsorption du GMO sur toutes les surfaces après frottement reste aussi possible.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'action du GMO, nous avons procédé à une simplification du système tribologique. Le GMO a été simulé par des molécules modèles simple contenant une fonction chimique identique: la fonction alcool. Ensuite, une démarche originale a été adoptée qui modélise expérimentalement la lubrification limite par des molécules modèles en phase gazeuse au moyen d'un tribomètre sous environnement contrôlé. Les avantages de la phase gazeuse sont que les fonctions chimiques sont introduites dans un environnement bien contrôlé (chambre à ultravide) et que les surfaces utilisées sont parfaitement propres et maîtrisées du point de vue chimique. Ceci élimine l'effet des contaminants par l'air, les solvants et le lubrifiant résiduel, et facilite la compréhension des mécanismes d'action des additifs. Les molécules modèles utilisées dans cette étude sont le glycérol, l'éthanol et l'eau. L'hydrogène a aussi été étudié pour aller plus loin dans l'étude de la lubrification des ta-C.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'action du glycérol en phase liquide. Les résultats obtenus en frottement (μ=0,025) avec l'absence d'usure apparente ont permis de valider le glycérol comme molécule modélisant le GMO. Ensuite, la comparaison des résultats obtenus pour le glycérol en phase gazeuse avec celle en phase liquide nous ont permis de valider cette démarche expérimentale.

Les études en phase liquide et en phase gazeuse sur le glycérol couplée avec des caractérisations physico-chimique des surfaces ont permis de mettre en évidence plusieurs étapes concernant le mécanisme réactionnel:

- Nous avons confirmé **l'hydroxylation de la surface des ta-C** comme étape clé responsable des faibles frottements. Cette hydroxylation a été mise en évidence par les analyses ToF-SIMS réalisées sur des surfaces frottées en présence du glycérol deutéré en phase liquide et en phase gazeuse. La bonne mouillabilité par l'eau et le glycérol de la surface frottée par rapport à la surface brute a également confirmé ce fait. Cette réaction tribochimique entre la surface neuve activée par le frottement et le glycérol, est liée essentiellement à un apport d'énergie mécanique qui peut être associée à un processus de triboémission.

- Nous avons pu identifier **l'adsorption du glycérol sur la surface hydroxylée via des liaisons hydrogène**. La présence du glycérol et de ses fragments caractéristiques a été mise en évidence par les analyses ToF-SIMS effectuées dans la trace de frottement en présence du ^{13}C-glycérol en phase liquide. Cette réactivité du glycérol sur une surface hydroxylée a également été confirmée en phase gazeuse par les modélisations expérimentales réalisées en présence des surfaces en silicium et en ta-C préalablement hydroxylées.

- Les analyses par spectroscopie de masse effectuées au cours du frottement ont montré la formation d'eau par tribodégradation d'une partie du glycérol. L'eau formée peut participer au mécanisme d'action. Néanmoins, le recours à d'autres moyens d'analyse comme la RMN et la chromatographie de masse est nécessaire pour détecter la formation d'eau ainsi que d'autre produits de dégradation du glycérol. Ces études sont actuellement en cours.

- La caractérisation des ta-C après frottement avec le glycérol montre une graphitisation de la couche de ta-C. Cette transformation de carbone sp^3 en carbone sp^2 permet probablement la relaxation du matériau pour accommoder les contraintes résiduelles importantes dues au processus d'élaboration. Le processus de triboémission peut être aussi à l'origine de la graphitisation de la surface. Ainsi le revêtement lui-même participe également au mécanisme d'action en s'adaptant aux sollicitations importantes qu'il subit dans le contact.

Les études en phase gazeuse effectuées en présence d'éthanol et d'eau ont permis de confirmer la réactivité de la fonction alcool sur la surface de ta-C. Mais d'autres molécules ne contenant pas de fonctions alcools comme les hydrocarbures (méthane, propane, heptane, …) doivent être étudiées dans l'avenir pour comparaison. En effet de faibles frottement (μ=0,04) peuvent également être obtenus avec des surfaces saturées par de l'hydrogène.

Les essais de frottement réalisés sur le diamant, utilisé comme surface carbonée modèle, confirme également la réactivité des alcools sur une surface carbonée de nature différentes, et aussi l'hydroxylation de cette surface comme une étape clé pour obtenir de très faibles frottements.

Tous ces résultats nous ont permis de proposer un mécanisme de lubrification des ta-C par les alcools (GMO, glycérol, éthanol, …), basé sur l'hydroxylation de la surface carbonée puis la création d'un film interfacial à réseau hydrogéné en perpétuelle reconstruction. Le cisaillement faible s'effectuera via des liaisons hydrogène avec la surface antagoniste. Les essais de frottement réalisés en présence du diamant ont confirmé ce mécanisme, ainsi que les simulations numériques par Dynamique Moléculaire (MD) présenté dans l'annexe 3. Ainsi le mécanisme de lubrification d'une surface carbonée par les alcools est différent du modèle SAM proposé pour les métaux.

Dans cette étude, nous avons présenté une nouvelle approche dans la compréhension des mécanismes d'action en simulant l'action des additifs en régime limite par la lubrification en phase gazeuse. Cette approche originale s'avère être un outil prometteur pour l'optimisation des lubrifiants par les professionnels de la formulation et aussi pour l'optimisation des revêtements par le producteur. Nous avons présenté également une nouvelle technologie de réduction de frottement et d'usure inoffensive pour l'environnement qui peut remplacer efficacement les additifs toxiques actuels. De plus, nous avons obtenu de très faibles frottements jamais observés auparavant pour les DLC en régime lubrifiés.

Pour l'industriel Nissan, cette étude a permis l'application de la technologie des ta-C aux poussoirs de ses voitures sorties en 2007 (Skyline et infiniti G35), et à la formulation d'une nouvelle huile moteur contenant du GMO. Ceci a permis de réduire le frottement dans le contact came/poussoirs de 40% et ainsi d'économiser 5 % en consommation d'essence ce qui s'inscrit dans une politique de développement durable. Cette étude permet aussi au producteur de ta-C d'optimiser leurs revêtements par la possibilité de fabrication des ta-C fonctionnalisés (pré-hydroxylés).

D'autres perspectives d'applications peuvent être envisagées pour le couple ta-C/alcool. Les revêtements ta-C peuvent être appliqués dans les moteurs de voitures fonctionnant aux agrocarburants (SuperEthanol E85). Ainsi que la technologie ta-C/glycérol peut être utilisée dans le domaine de la biotechnologie.

La technologie diamant à grain fin /alcool peut être également envisagée pour des applications futures.

Annexes

Sommaire des annexes

Annexe 1: Calcul de pression de contact avec la théorie de Hertz 147

Annexe 2: Notions sur l'adsorption 149

Annexe 3: Publications..... 151

Annexe 1

Calcul de pression de contact avec la théorie de Hertz

La théorie de Hertz **[1]** permet d'estimer les profils de pression dans divers contacts. Les formulations établies pour chaque type de contact sont issues des approches Hertziennes du contact et impliquent par conséquent un certain nombre d'hypothèses:

- Sollicitation élastique linéaire
- Surfaces en contact lisses, sans aspérités
- Géométrie semi-infinie
- Les deux surfaces en contact sous l'action seule d'une force normale

1.1. Contact sphère/plan

La théorie de Hertz montre que deux solides de révolution sphérique mis en contact sous l'effet d'une force normale présentent une aire de contact en forme de disque de rayon *a*. Le plan est assimilé à une sphère de rayon infinie (Figure A-1).

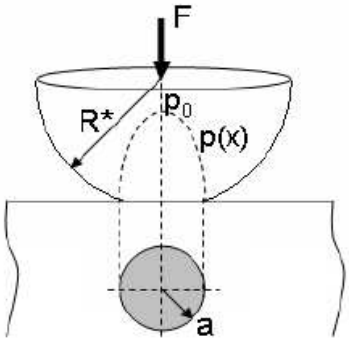


Figure A-1: Contact Hertzien sphère/plan.

Cette théorie permet d'établir différentes relations en fonction de l'effort normale N, des propriétés élastiques des matériaux et de la géométrie du contact. E_1 et E_2 sont les modules élastiques (module d'Young) du plan et de la sphère. ν_1 et ν_2 sont les coefficients de Poisson du plan et de la sphère.

Le rayon équivalent R^* est défini par: $1/R^* = 1/R_1 + 1/R_2$ où R_1 et R_2 sont les rayons des deux sphères. Dans le cas du contact sphère/plan, $R_1 = \infty$ et donc $R^* = R_2$.

Le module effectif E^* est défini par: $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$

Le rayon de contact, c'est-à-dire le rayon *a* du disque est: $\boxed{a = \left(\frac{3.N.R^*}{4.E^*}\right)^{\frac{1}{3}}}$.

Au centre du contact, le maximum de pression p_0 est: $\boxed{p_0 = \frac{3N}{2\pi a^2} = \left(\frac{6NE^{*2}}{\pi^3 R^{*2}}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{3}{2}p_m}$ où p_m est la pression de contact moyenne.

[1] K. L. Johnson, *Contact mechanics, ed. Cambridge University Press, 1985.*

1.2. Contact cylindre/plan

Une approche similaire aux contacts sphère/plan est donnée. On considère un chargement normal linéique sur un plan semi-infini. L'aire de contacte est un rectangle de demi-largeur *a* et de longueur égale à la longueur de la génératrice du cylindre (Figure A-2).

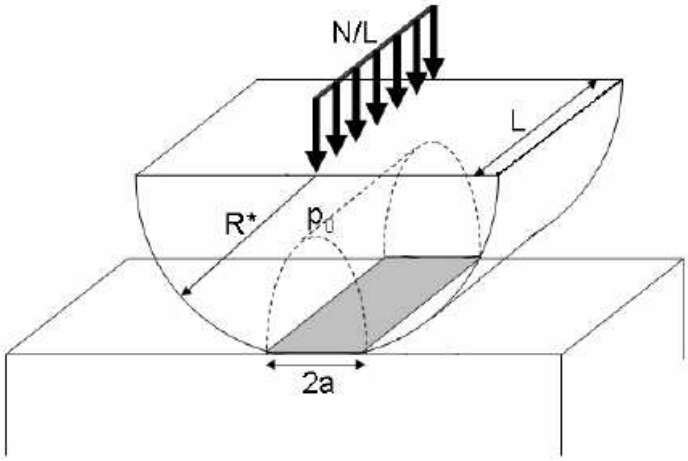


Figure A-2: Contact Hertzien cylindre/plan.

La demi-largeur de contact est définie par: $\boxed{a = 2\left(\frac{NR^*}{\pi L E^*}\right)^{\frac{1}{2}}}$ où L est la longueur de la génératrice du cylindre et N/L la charge normale linéique.

Au centre du contact, le maximum de pression P_0 est: $\boxed{p_0 = \frac{2N}{L\pi a} = \left(\frac{NE^*}{L\pi R^*}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{4}{\pi} p_m}$

où p_m est la pression de contact moyenne.

En résumé:

	sphère/plan	cylindre/plan
demi-largeur de contact	$a = \left(\frac{3NR^*}{4E^*}\right)^{\frac{1}{3}}$	$a = 2\left(\frac{NR^*}{\pi L E^*}\right)^{\frac{1}{2}}$
pression maximale dans le contact	$p_0 = \left(\frac{6NE^{*2}}{\pi^3 R^{*2}}\right)^{\frac{1}{3}}$	$p_0 = \left(\frac{NE^*}{L\pi R^*}\right)^{\frac{1}{2}}$

Tableau A-1: Pression et demi-largeur de contact pour les contacts sphère/plan et cylindre/plan.

Annexe 2

Notions sur l'adsorption

2.1. Généralités

L'adsorption consiste en la fixation d'espèces chimique initialement libre sur une interface. Les différentes grandeurs énergétiques des forces intermoléculaires pouvant être en présence permet de classer l'adsorption en deux types:

- **La physisorption** concerne l'adsorption de molécules faiblement liées à la surface par des forces de type de Van der Waals (12-20 kJ/mole) ou par des liaisons hydrogène (16-28 kJ/mole). Elle se produit sans modification de structure et est réversible, c'est-à-dire que les molécules peuvent être désorbées en augmentant la température ou en abaissant le pression.

- **La chimisorption** concerne l'adsorption de molécules fortement liées à la surface par des liaisons covalentes ou ioniques avec des énergies comprises entre 40 et 720 kJ/mole. Ce processus n'est guère perturbé, ou alors très faiblement, par l'agitation thermique. Contrairement à la physisorption, la structure électronique des molécules chimisorbées est fortement perturbée lors de l'adsorption.

La chimisorption de molécule se limite à l'établissement d'une monocouche car elle ne concerne que le couple molécule-substrat. Dans le cas de la physisorption, si la température est suffisamment basse, il peut y avoir condensation, c'est-à-dire empilement de couches adsorbées les unes sur les autres. Il n'y a pas de limite précise entre chimisorption et physisorption. Il s'agit plutôt d'une façon de distinguer des molécules faiblement liées de molécules fortement liées.

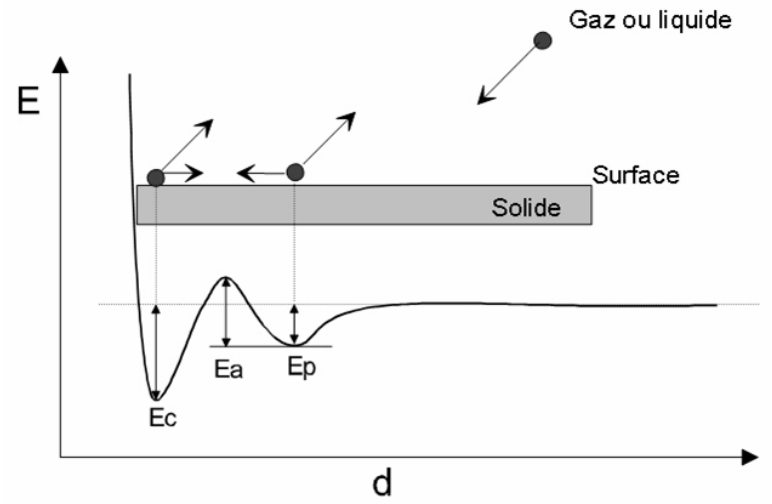


Figure A-3: Diagramme de Lennard-Jones illustrant la chimisorption d'une molécule avec un état précurseur. E_p est l'énergie de liaison de la molécule avec la surface dans l'état physisorbé, E_a la barrière énergétique qui permet de passer d'un état faiblement lié dans un état plus fortement lié (chimisorbé) avec une énergie de liaison E_c..

En considérant le diagramme de Lennard-Jones (Figure A-3), une molécule adsorbée sur une surface se stabilise à une distance *d* de cette surface qui correspond au minimum énergétique entre la répulsion du cortèges électroniques et les forces d'attraction de la molécule avec la surface. La molécule est alors dans un état appelé état précurseur, qui peut être un état physisorbé ou davantage lié au substrat. A partir de cet état, la molécule peut se désorber si le système fournit une énergie E_p ou alors passer dans un état beaucoup plus lié à la surface. Elle a alors besoin d'une énergie minimale E_a. Il est possible de distinguer:

- **L'adsorption directe**, dans laquelle une molécule frappe la surface et est alors soit réfléchie, soit adsorbée directement en sa position définitive.

- **L'adsorption avec état précurseur** qui est une adsorption à deux temps.

Il est également possible de distinguer l'adsorption non dissociative ou moléculaire, lorsque les molécules restent intactes au cours de l'adsorption et l'adsorption dissociative où il y a une rupture de la molécule au moment de l'adsorption.

En régime de lubrification limite, le contact n'est pas lubrifié directement par le fluide mais par des molécules ou des films présents sur les surfaces. De ce fait, une molécule du fluide participera à la lubrification en régime limite si elle est suffisamment liée à la surface pour réussir à entrer dans le contact. Que se soit en phase liquide ou en phase gazeuse, la première phase dans la formation d'un tribofilm tribochimique est donc l'adsorption des réactifs sur la surface. Une fois la molécule adsorbée sur la surface, son énergie d'interaction avec la surface déterminera sa capacité à entrer dans le contact et donc à lubrifier.

2.2. Surface et adsorption

La surface est une zone relativement particulière d'un solide pouvant être le siège de réactions spécifiques. En effet, un atome situé à la surface ne connaît pas forcément une saturation de toutes ses liaisons. Pour fixer les idées, nous pouvons considérer que cet atome possède des liaisons « pendantes », du côté du vide. La présence de ces liaisons confère à la surface une énergie superficielle très élevée qui favorisera tout processus tendant à la faire décroître. C'est le cas de l'adsorption qui utilisera les liaisons pendantes de l'atome pour fixer une molécule. On parle alors de site d'adsorption. Il existe d'autres processus tels que la reconstruction de la surface ou la relaxation des couches superficielles. Un atome de la surface peut posséder plus ou moins de liaisons pendantes suivant sa configuration: au pieds d'une marche atomique, sur un plan, au sommet d'une marche, … La notion imagée de liaison pendante peut être remplacée en attribuant une énergie au site qui sera caractéristique de sa réactivité. Ainsi, plus l'atome ou le site possède des liaisons pendantes plus son énergie est élevée. De ce fait, plus une surface comportera de défauts plus elle aura de liaisons pendantes et donc plus sa réactivité sera grande. Cette remarque suggère que les surfaces ne sont pas toutes équivalentes. Leur réactivité globale vis-à-vis de l'adsorption va dépendre de la distribution en énergie des sites d'adsorption présents en surface. En particulier, il est attendu qu'un monocristal ait une réactivité nettement plus faible qu'une surface créée mécaniquement ou une surface formée par décapage ionique.

Annexe 3

Publications

Publication 1: C. Matta, M. I. De Barros Bouchet, T. Le-Mogne, B. Vacher, J. Michel Martin and T. Sagawa, *Tribochemistry of tetrahedral hydrogen-free amorphous carbon coating in the presence of OH-containing lubricants.* Lubrication Science, 20 (2), 137-149, 2008.

Publication 2: C. Matta, L. Joly-Pottuz, M. I. De Barros Bouchet, J. M. Martin, M. Kano, W. Goddard III and Q. Zhang, *Superlubricity and tribochemistry of polyhydric alcohols.* Physical Review B, 77, 1, 2008.

Publication 3: M. I. De Barros Bouchet, C. Matta, Th. Le-Mogne, J. Michel Martin, T. Sagawa, S. Okuda and M. Kano, *Improved mixed and boundary lubrication with glycerol-diamond technology*. Tribology- Materials, Surfaces and Interfaces, 1 (1), 28-32, 2007.

Publication 4: L. Joly-Pottuz, C. Matta, M. I. De Barros Bouchet, B. Vacher, J. M. Martin and T. Sagawa, *Superlow friction of ta-C lubricated by glycerol: An electron energy loss spectroscopy study.* Journal of Applied Physics, 102, 064912, 2007.

Publication 5: M. I. De Barros Bouchet, C. Matta, Th. Le-Mogne, J. M. Martin, Q. Zhang, W. Goddard III, M. Kano, Y. Mabuchi and J. Ye, *Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol*. *Coupling of experimental and simulation studies.* Journal of Physics: Conference Series, 89, 012003, 2007.

LUBRICATION SCIENCE
Lubrication Science 2008; **20**: 137–149
Published online 26 October 2007 in Wiley InterScience
(www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/ls.46

Tribochemistry of tetrahedral hydrogen-free amorphous carbon coatings in the presence of OH-containing lubricants

C. Matta[1], M. I. De Barros Bouchet[1], T. Le-Mogne[1], B. Vachet[1], J. M. Martin[1,*,†] and T. Sagawa[2]

[1]*Laboratory of Tribology and System Dynamics, Ecole Centrale de Lyon, 69134 Ecully, France*
[2]*Materials Engineering Department, Nissan Motor Co., Ltd., 6-1, Daikoku-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, Japan*

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) films are gaining attention for its use in a wide range of tribological applications because of their low friction coefficient and high wear resistance. Recently, ultra-low friction or superlubricity as low as 0.006 has been observed between hydrogen-free DLC films lubricated with oil containing a glycerol mono-oleate (GMO) additive. Consequently, there are many efforts to understand their detailed tribological behaviour. In this study, first, a characterisation of a pristine hydrogen-free tetrahedral amorphous DLC coating (denoted as ta-C) is presented. The technique used for ta-C characterisation is the energy-filtered transmission electron microscopy studied on a focus ion beam cross section of the coating. Then, to simulate the action of GMO, which is used as an additive in engine oils, and to understand its mechanism of action in boundary lubrication conditions, simple and shorter molecules such as pure glycerol and hydrogen peroxide are used in friction tests. These two molecules and GMO have the same alcohol chemical function. Friction tests in the presence of pure glycerol and hydrogen peroxide are presented. Moreover, to understand the properties of these two molecules, the overtone of GMO and their reaction mechanism in boundary lubrication, liquid phase lubrication was simulated by gas phase lubrication. Results show that very low friction coefficients are obtained with no apparent wear. Finally, the mechanisms of ultra-low friction are investigated by the wetting method and the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. These two techniques are used to identify the physical (wetting method) and chemical (XPS) changes occurring at the ta-C surface after friction. Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

KEY WORDS: diamond-like carbon; superlubricity; boundary lubrication; tribochemistry; surface analysis techniques

INTRODUCTION

The automotive industry is seen as a major source of pollution and is accused to have a major contribution to global warming. For this reason, along with the growing concern around the world on

*Correspondence to: Jean-Michel Martin, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, Ecole Centrale de Lyon, Bâtiment H10, 36 avenue Guy de Collongue, 69134 ECULLY Cedex.
†E-mail: Jean-Michel.Martin@ec-lyon.fr

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

environment protection, the cars of tomorrow will have to meet new economical and environmental requirements. In response to this necessity, the automotive and oil industries are playing on all possible technologies to reduce fuel consumption in vehicles and harmful elements in lubricants. Coated products, especially diamond-like carbon (DLC) coatings, are part of the solution because of their low friction coefficient and high wear resistance.[1–7]

In the market today, different kinds of DLC coatings exist depending on the deposition process and the supplier[8,9]; therefore, different tribological properties and behaviour can be obtained. DLCs can be divided into two most important categories, hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) and hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon (ta-C), which is actually used in engine components to improve fuel economy. Recently, for the first time in the world, ta-C DLC gave friction as low as 0.006 during a friction test in boundary lubrication conditions with environmentally friendly poly-alpha olefin base oil containing a glycerol mono-oleate (GMO) additive.[10,11] GMO is an ester usually used as friction-reducing additive in engine oils. The mechanism by which friction is reduced in the presence of this additive is not clear. Consequently, and with the increasing demand for the knowledge of the action mechanism, first, by the oil industry to improve oil formulation and, second, by the DLC suppliers to improve and expand the use of these films to even more wide range of applications, there are many efforts to understand the properties of this lubricant and its detailed mechanism of action in boundary lubrication conditions.

Gas phase lubrication is a new method for studying the mechanisms of boundary lubrication.[12,13] The gas molecules are used to simulate the chemical functional groups of additives without providing any mechanical and rheological contributions. Moreover, no cleaning of the tested surfaces is required, so pollution by solvents used to clean the samples is avoided. This is a promising way to predict and understand the action mechanism of individual additives as well as the synergistic interactions between additives in oil formulations, and also to confirm the data of numerical simulations by computational chemistry, which takes into account tribochemical reactions.

In the present study, a new analytical ultra-high vacuum (UHV) tribometer dedicated to model tribochemical reactions of additives by gas phase lubrication was used. In a previous work,[10] the effect of GMO on the friction properties of ta-C coating was evaluated, and ultra-low friction was obtained. Therefore, in this new paper, to understand the origin of this ultra-low friction, pure glycerol and hydrogen peroxide were used to simulate the action of GMO because they contain the same alcohol chemical function and are simple molecules that can be easily introduced under the gas phase. Experiments in the liquid phase were done prior to the experiments in gas phase lubrication in order to compare the results with those obtained in gas phase lubrication and to validate our methodology. Before friction tests, a characterisation of the pristine ta-C coating was done by energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) studied on a focus ion beam (FIB) cross section of the sample. This step is necessary and crucial because it allows perfect identification of the structure of this kind of coating, from the extreme surface until the interface with steel substrate, as the main goal of this paper is to elucidate the reaction mechanism of OH-containing lubricants on a ta-C material. Then after the friction tests, wetting measurement and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis were done to characterise the structural transformations of the coating and the chemical bonding of the possible self-lubricating layer established with friction in the presence of OH-containing lubricants. The results of this paper and those recently published by De Barros Bouchet *et al.*,[14] which will be briefly reviewed in the Results section, allow the proposition of a friction model related to the tribological behaviour of ta-C in the presence of OH-containing lubricants.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

EXPERIMENTAL DETAILS

ta-C Coatings Preparation

The ta-C DLC coating was applied to polished AISI 52100 bearing steel flats, cylinders and pins to a thickness of 0.9 μm from a graphite target by cathodic arc-ion plating, a physical vapour deposition process.[15] The coatings had a surface roughness of about 30 nm in RMS and contained less than 0.5 at. % of hydrogen.[14]

Characterisation of ta-C Coating by EFTEM Studied on an FIB Preparation

TEM samples were prepared by the FIB technique.[16,17] A transversal cut of a pristine ta-C surface was performed to obtain a 100-nm-thick cross section. To preserve the top of the coatings from damage and surface transformation that may occur during FIB nanomachining, a Pt layer was previously deposited on the DLC coating before nanomachining by a Ga^+ ion beam. TEM experiments were performed on a LEO 912 energy-filtering transmission electron microscope (Carl Zeiss SMT, Nanterre, France) with a cold-stage holder at −170°C, in order to avoid irradiation damage. TEM microscope operating with an accelerating voltage of 120 kV and equipped with an omega energy filter was used. The presence of this omega filter inside the microscope column allows electron spectroscopic imaging to be performed. This method is based on the extraction of selected area PEELS spectra from a series of energy-loss images. Observations were also performed in transmission mode to obtain a cartographic image of the FIB preparation.

Friction Test Experiments

Liquid Phase Friction Tests. Liquid phase lubrication tests were performed in a Cameron-Plint tribometer (Plint and Partners, Wokingham, UK) with a cylinder-on-flat configuration and a reciprocating movement. Before the test, both ta-C-coated samples, flat and cylinder, were cleaned with heptane and alcohol in an ultrasonic bath, then friction tests were performed at 80°C (dynamic viscosity of glycerol is 28.2×10^{-3} Pa·s at 80°C), with a sliding speed of 0.01 $m \cdot s^{-1}$ under a normal load of 315 N (corresponding to a maximum contact pressure of 0.8 GPa) for 1 h. In these testing conditions, the boundary lubrication regime was clearly achieved with a calculated lambda ratio lower than 0.07, and the tribofilm formed covered a rectangular area of $5 \times 7\,mm^2$.

Each friction experiment was repeated four times under the same conditions to check the reproducibility of the measurements.

Gas Phase Friction Tests. Gas phase lubrication tests were performed in an environmentally controlled tribometer developed in our laboratory. Friction experiments were carried out with a pin on flat configuration and a reciprocating movement in a UHV chamber. Prior to friction tests, the samples were cleaned with heptane and alcohol in an ultrasonic bath then introduced to the UHV chamber, where they were heated at 150°C to eliminate surface contamination. The gaseous environment was controlled by introducing the desired gas into the UHV chamber through a precision leak valve until the chamber pressure reaches the desired value. The pressure can be varied from 10^{-9} to 10^3 hPa, and at low partial pressure, the purity of the gas is monitored by a residual gas analyser (Imficon France). Because heavy molecular weight compounds are difficult to introduce into the vacuum chamber, small molecules were used as model molecules of friction modifiers (hydrogen peroxide and

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

glycerol). Once the desired gas pressure was attained, friction tests were carried out at 80°C, with a sliding speed of 1 mm·s^{-1} under a normal load of 1 N (corresponding to a maximum contact pressure of 341 MPa). The steady-state friction coefficient limits the test duration. At gaseous pressures below 10^{-3} hPa, the system was continuously pumped down during the introduction of the gas, and a dynamic flow was achieved. At higher pressures, the vacuum chamber was isolated from the pumping system, and a static environment was achieved. In both cases, the partial pressure was measured with a capacitive gauge.

Each friction experiment was repeated four times under the same conditions to check the reproducibility of the measurements.

Wetting Method

A pocket goniometer model PG-X (Fibrosystem AB, Sweden) was used. A drop of distilled water, a polar solvent characterised by the absence of chemical interaction with carbon, was applied automatically to the ta-C surface using a micro-pipette (Fibrosystem AB, Sweden). Images of the drop in contact with the ta-C surface were continuously captured at full video speed. Wetting was measured as contact angle, which is formed by the substrate and the tangent to the surface of the liquid droplet at the contact point marked as 'C' in Figure 1. The contact angle measurement is a precise empirical tool to determine the interaction between a liquid (surface tension) and a substrate (surface free energy). It must be emphasised that contact angle is not a property of the liquid or the substrate but the interaction between the two, and that the wettability in a contact system such as this type is due solely to van der Waals forces.

Surface Analyses (XPS)

After friction tests, XPS analyses were carried out inside and outside the tribofilm. The monochromatic X-ray source used was an AlKα X-ray radiation, the electron spectrometer detector was a VG 220I (Thermoelectron, France) and the diameter of the spot was 1.3 mm. The photopeaks were fitted using a Shirley background, and the quantification was made with the Scofield table of sensibility factors. XPS technique allows to characterise the surface chemistry and to connect it with the observed tribological behaviour.

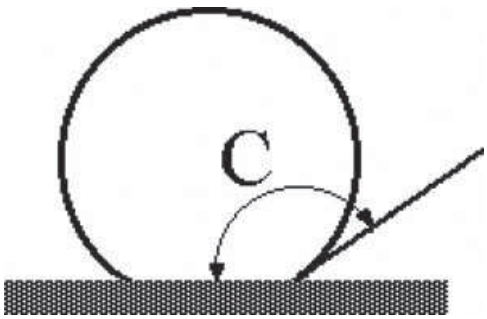


Figure 1. Contact angle measurement at the contact point marked as 'C'.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Characterisation of Pristine ta-C Coating

ta-C is known to be a metastable form of amorphous carbon containing a significant fraction of sp^3 bonds with high mechanical hardness, chemical inertness, optical transparency and semiconductor behaviour. Depending on the deposition process and the supplier, the properties and tribological behaviour of the ta-C films are not the same; hence, the necessity to characterise the ta-C film used in this study.

Table I summarises the properties of this ta-C coating and the methods used for the characterisation, with references detailing the different techniques.

Figure 2 shows a general view of the FIB cross section by EFTEM, recorded at 180 eV. This image reveals easily the presence of the Pt layer used to protect the ta-C coating during nanomachining, the steel substrate and a 750-nm-thick ta-C coating. It also reveals the presence of a thin metallic chromium interlayer used to improve adhesion between the carbon coating and the steel substrate. In order to characterise accurately the coating, an EFTEM image recorded at 30 eV energy loss, energy corresponding to the σ/σ^* transition, was done (Figure 3a). It essentially revealed a homogeneous tetrahedral amorphous carbon structure. Also, a plasmon electron energy loss spectra (PEELS) of ta-C coating was done (Figure 4) and was compared with the PEELS of diamond, graphite and thin amorphous carbon film. PEELS revealed that the ta-C structure is close to diamond, which also confirms the homogeneous tetrahedral amorphous carbon structure resulting from the previous TEM study. A TEM image at a higher magnification on the top of the coating shows the presence of a very thin layer at the extreme surface (data not shown). To characterise this thin layer an EFTEM image was performed at 6 eV energy loss, the energy corresponding to the π/π^* transition in graphitic carbon (Figure 3b). In these conditions, the very thin layer of 2 nm thick becomes bright confirming the presence of graphitic carbon at the top surface of the coating. At this stage, the coating can be described as composed of an interlayer near the substrate, a main coating essentially composed of sp^3 hybridized carbon as Kano *et al.* X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) studies revealed[10] and a very thin graphitic layer at the extreme surface, which is the place of tribochemical reactions in boundary lubrication.

Table I. ta-C properties and characterisation methods.

	ta-C Properties	Characterisation method	Reference
Surface roughness (nm)	30 ± 10	AFM	14
Hardness (GPa)	≈65	Nanoindentation	14
Young's modulus (GPa)	≈650	Nanoindentation	14
Hydrogen content (at. %)	<0.5	DSIMS	14
Carbon sp^3 hybridization	70–80%	XANES	10
		AES	14

ta-C: hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon.
AFM: Atomic Force Microscopy.
DSIMS: Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry.
XANES: X-Ray Near Edge Structure.
AES: Auger Electron Spectroscopy.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

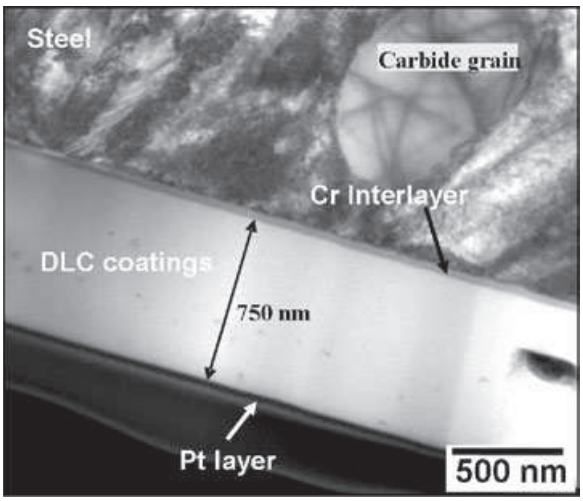


Figure 2. Energy-filtered transmission electron microscopy image at 180 eV energy loss obtained on a focused ion beam cross section of a ta-C-coated steel substrate. DLC: diamond-like carbon; ta-C: hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon.

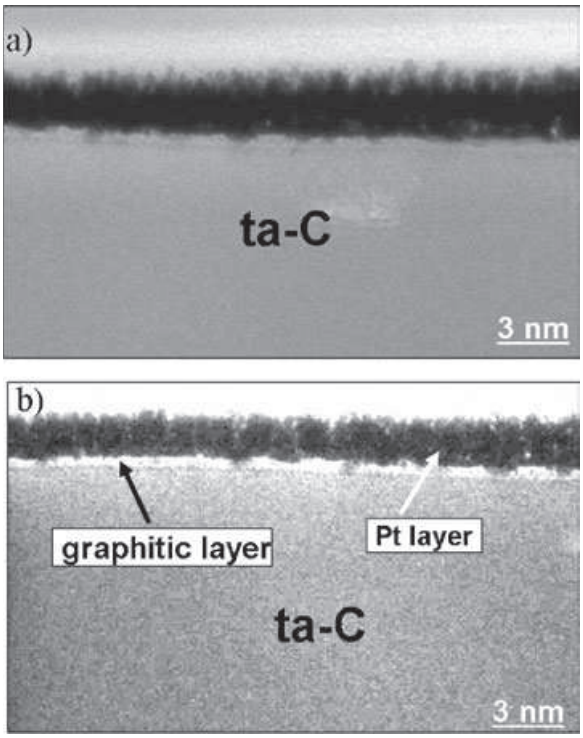


Figure 3. Energy-filtered transmission electron microscopy image obtained on a focused ion beam cross section of a pristine steel sample coated with hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon (ta-C) at (a) 30 eV energy loss and (b) 6 eV energy loss.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

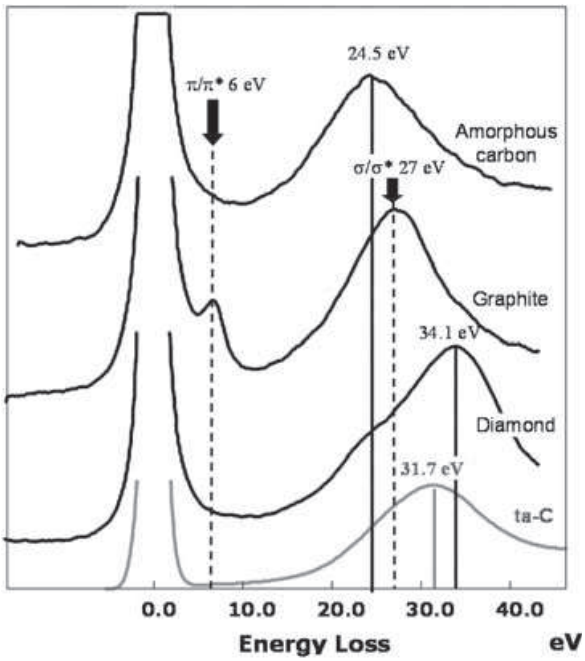


Figure 4. Plasmon electron energy-loss spectra of virgin hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon (ta-C), diamond, graphite and thin amorphous carbon film.

Tribological Behaviour of ta-C in the Presence of OH-Containing Lubricants

Liquid Phase Lubrication Tests. Friction properties of a ta-C/ta-C couple in the presence of pure glycerol are presented in Figure 5 and compared with a steel/steel couple. As can be seen, ta-C exhibited ultra-low friction (~0.025) with no apparent wear (Figure 6b) compared with steel, which exhibited high friction (~0.16) and strong wear (Figure 6a).

Other friction tests were done in the presence of H_2O_2 (data not shown), and because of corrosion problems of steel and ta-C-coated steel in the presence of this lubricant, another friction test was done, where H_2O_2 was used as a run-in before glycerol lubrication (Figure 5c). ta-C showed the same tribological behaviour but with a better running-in period, where friction was divided by a factor two. For both runs of ta-C, no apparent wear was found (Figure 6b and 6c) and the formation of a tribofilm with a blue-pink pigmentation (the origin of the pigmentation is still unknown) was observed. Scanning Electron Microscopy (SEM) images done inside and outside the tribofilm (Figure 7) revealed that a process of polishing occurred during friction.

In order to clarify the reason of the better run-in period, contact angle measurements were done to check out the wettability of the ta-C surface before and after friction tests. Results, shown in Figure 8, reveal the best wettability with a contact angle of 35°, when ta-C is run-in with H_2O_2 before glycerol lubrication (Figure 8d), while pristine ta-C surface presented the worst wettability with a contact angle of 95°. The ta-C lubricated with glycerol and that immersed in H_2O_2 presented similar contact angles (~72°). It is seen that we increase the hydrophilic properties of the ta-C surface when a run-in

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

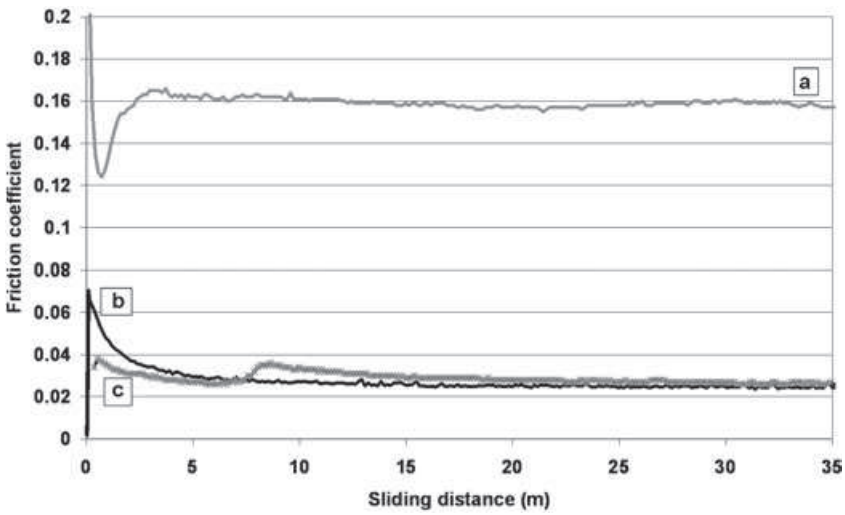


Figure 5. Friction coefficient in lubricated tests versus the sliding distance of a: (a) steel/steel couple (grey) lubricated by glycerol; (b) ta-C/ta-C couple (black), lubricated by glycerol; and (c) ta-C/ta-C couple treated with H_2O_2 then lubricated with glycerol (dotted). ta-C: hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon.

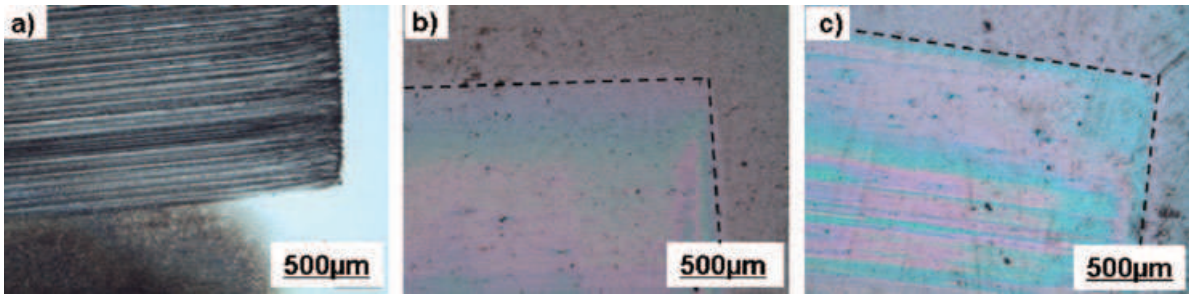


Figure 6. Optical image of flat wear scar on: (a) steel; (b) ta-C lubricated by glycerol; and (c) ta-C treated with H_2O_2 then lubricated with glycerol. ta-C: hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon.

with H_2O_2 occurs before glycerol lubrication, and this may be the cause of the better transient period under friction. So the ta-C surface is more reactive when treated with H_2O_2, overtone when the hydroxylation of the surface occurs before glycerol lubrication because H_2O_2 and the sp^2 carbon bonds present at the top surface of the coating can react together to form OH-terminated surfaces according to the well-known reaction of sp^2 alkyl group in the presence of H_2O_2. The hydroxylation of the surface is strongly supported by Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) experiments performed on a ta-C surface lubricated with deuterated glycerol molecules.[14]

Gas Phase Lubrication Tests. To better understand the hydroxylation of the ta-C surface, further friction tests in the gas phase were done. Figure 9 shows the evolution of the friction coefficient versus

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

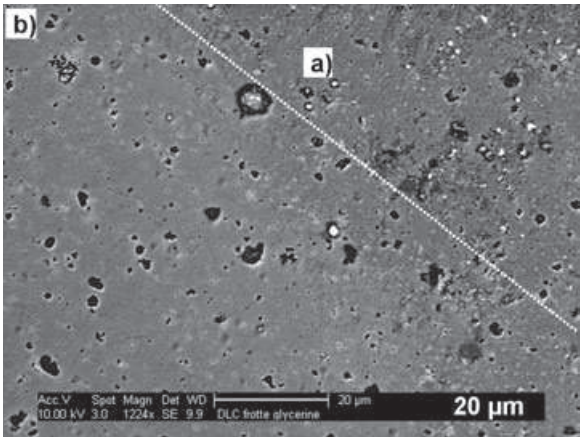


Figure 7. Hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon surface lubricated by glycerol view by SEM (a) outside the track and (b) inside the track. Black dots are holes in the coatings.

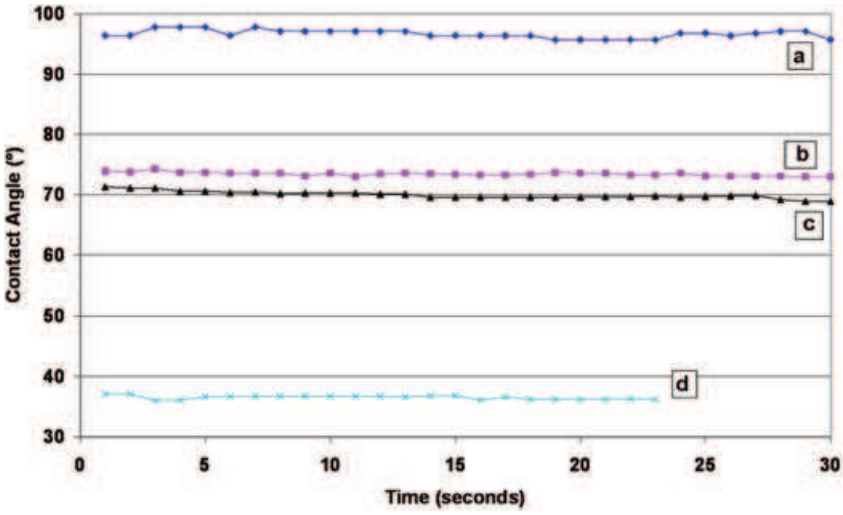


Figure 8. Wetting test of a hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon surface: (a) pristine; (b) pristine immersed in H_2O_2; (c) in the wear scar after friction in presence of glycerol; (d) in the wear scar after treatment with H_2O_2 then friction in presence of glycerol.

the sliding distance of ta-C in the presence of different vapour pressures of glycerol. First, the friction properties of ta-C were investigated in vacuum (Figure 9a), and high friction coefficient was observed. This result is in agreement with the literature,[18] in which high friction results from the interaction between C-dangling bonds. The introduction of 10^{-2} hPa of glycerol vapour pressure decreases the friction until 0.05 (Figure 9c), which is in good correlation with the result observed in the liquid phase

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

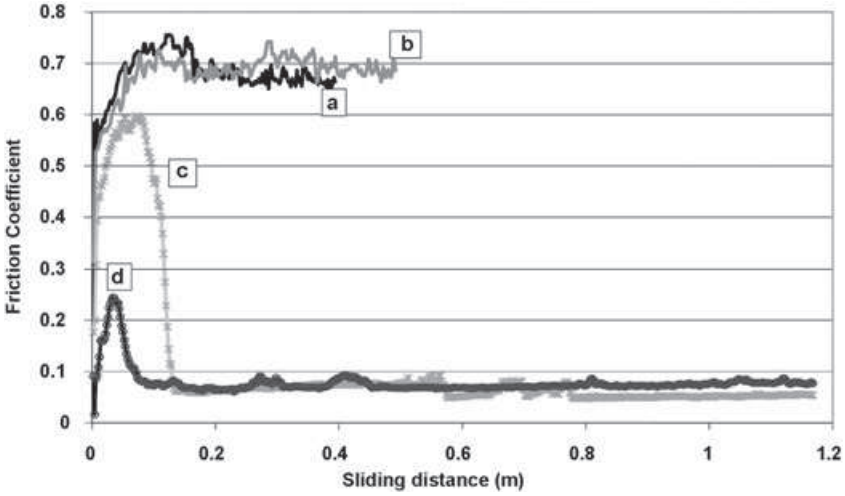


Figure 9. Friction coefficient versus the sliding distance of ta-C/ta-C couple at 80°C: (a) in ultra-high vacuum; (b) in an atmosphere of glycerol vapour at 10^{-4} hPa; (c) in an atmosphere of glycerol vapour at 10^{-2} hPa; and (d) in an atmosphere of glycerol at 10^{-2} hPa after saturation the ta-C surface with H_2O_2. ta-C: hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon.

at the same sliding distance. Also, the presence of an induction period was noticed, which is necessary and in agreement with the occurrence of tribochemical reactions. When the ta-C surface is hydroxylated with H_2O_2 before lubrication with glycerol (Figure 9d), the induction period was divided by a factor two and the steady-state friction coefficient was the same as obtained previously in liquid phase lubrication. These results confirm, first, that the simulation of the liquid phase by the gas phase is a very good tool to study tribochemistry and, second, that the hydroxylation of the ta-C surface may be the reason for the ultra-low friction of the films in the presence of OH-containing lubricants.

To check the last point, XPS analyses were done on the ta-C flat lubricated with pure glycerol after the liquid phase lubrication test. C1s photopeaks were recorded inside and outside the tribofilm in order to clarify the material change on the ta-C surface under friction. C1s photopeak on a pristine ta-C surface was also recorded as a reference. XPS result of the pristine ta-C coating (Figure 10a) reveals the presence of a C1s peak at 284.8 eV. This peak corresponds to C-C and C-H bonds of the ta-C coating. XPS results inside the tribofilm (Figure 10b) reveal not only the presence of the former C1s peak at 284.8 eV as a main peak but also two other contributions of carbon. One at 286.7 eV attributed to the C—C—OH and/or C—O—C bonds present in significant quantities, and the other at 289.2 eV attributed to a C═O bond. While outside the tribofilm (Figure 10c), these two other contributions of carbon are present, but they are insignificant. Therefore, the presence of C—C—OH and/or C—O—C bonds at 286.7 eV recorded in important quantities only in the tribofilm seems to confirm the hydroxylation of the ta-C surface during friction and seems to enlighten the reason for the better induction period when H_2O_2 is used as a run-in before glycerol lubrication. These results are in correlation with other surface analysis techniques used by De Barros Bouchet *et al.*[14]

All the present results allow us to propose a schematic view (Figure 11) for the ta-C top surface hydroxylation in the presence of glycerol or other OH-containing lubricants. The mechanism of

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

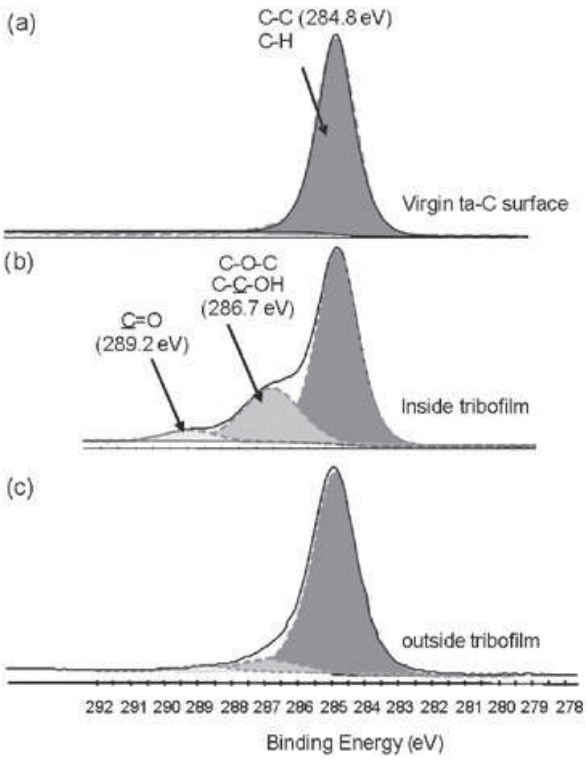


Figure 10. C1s photopeaks recorded (a) on pristine ta-C surface, (b) inside the tribofilm of a ta-C surface after friction in presence of pure glycerol and (c) outside the tribofilm of a ta-C surface after friction in presence of pure glycerol. ta-C: hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon.

ultra-low friction of ta-C is due to the formation of a very low friction tribofilm. This tribofilm is formed during friction by, first, the hydroxylation of the top surface of the ta-C coatings, then, second, by the possible formation of a low-energy van der Waals interaction between the OH-terminated carbon film surface and the OH-terminated lubricant.

SUMMARY AND CONCLUSION

In the present paper, the characterisation of the ta-C coating using a very promising technique, the FIB coupled with EFTEM, revealed the presence of a thin graphite layer on the extreme surface of the ta-C coating deposited by cathodic arc-ion plating.

Ultra-low friction coefficient was obtained by sliding a ta-C/ta-C pair in the presence of pure glycerol. And by using H_2O_2 as a run-in before glycerol lubrication, the induction period was reduced because the hydroxylation was induced by H_2O_2 before friction, while in the presence of glycerol, the

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

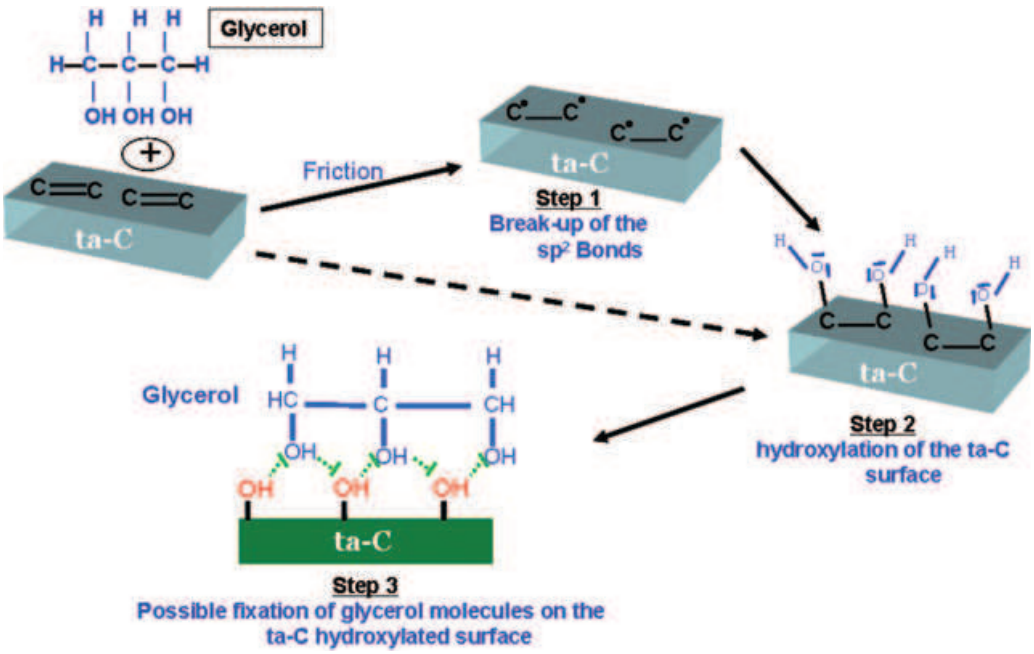


Figure 11. Possible finished surface chemistry of ta-C coatings in the presence of OH-containing lubricants. ta-C: hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon.

hydroxylation was induced during friction as revealed by the XPS analyses. Similar results were obtained in the gas phase and liquid phase lubrication, which validate our experimental simulation.

The mechanism of the ultra-low friction of ta-C is due to the formation of a self-lubricating layer formed during friction by the hydroxylation of the thin graphitic layer present at the top surface of the ta-C coatings in the presence of OH-containing molecules. This hydroxylation is strongly supported by ToF-SIMS experiments performed with deuterated glycerol molecules by De Barros Bouchet *et al.*,[14] the use of a vacuum tribometer for gas phase experiments and the very good wettability of the tribofilm by pure water. The ultra-low friction seems to be due to the possible formation of low-energy van der Waals interaction between the OH-terminated carbon film surfaces and the OH-containing lubricant.

Based on these findings, the oil industry would be able to formulate new environment-friendly oils rich in OH-containing additives for engines parts coated with ta-C. And pure glycerol coupled with ta-C may be promising candidates in the field of biotechnology applications.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was done in collaboration with Nissan Motor Co. Ltd. for a research project contract to better understand the lubrication mechanism of GMO with ta-C films.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

REFERENCES

1. Erdemir A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. *Surface and Coating Technology* 2001; **146**:292–297.
2. Donnet C, Fontaine J, Grill A, Le Mogne T. The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like carbon films. *Tribology Letters* 2000; **9**(3–4):137–142.
3. Ronkainen H, Varjus S, Koskinen J, Holmberg K. Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings. *Wear* 2001; **249**(3–4):260–266.
4. Erdemir A, Eryilmaz OL, Fenske G. Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties. *Journal of Vacuum Science and Technology* 2000; **18**(4):1987–1992.
5. Erdemir A, Eryilmaz OL, Nilufer IB, Fenske GR. Synthesis of superlow-friction carbon films from highly hydrogenated methane plasmas. *Surface and Coating Technology* 2000; **133**:448–454.
6. Heimberg JA, Wahl KJ, Singer IL, Erdemir A. Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: time and speed effects. *Applied Physics Letters* 2001; **78**(17):2449–2451.
7. Fontaine J, Belin M, Le Mogne T, Grill A. How to restore superlow friction of DLC: the healing effect of hydrogen gas. *Tribology International* 2004; **37**(11–12):869–877.
8. Grill A. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials* 1999; **8**(2–5):428–434.
9. Lifshitz Y. Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties. *Diamond and Related Materials* 1996; **5**(3–5):388–440.
10. Kano M, Yasuda Y, Okamoto Y, Mabuchi Y, Hamada T, Ueno T, Ye J, Konishi S, Takeshima S, Martin JM, Bouchet MID, Le Mogne T. Ultra low friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO). *Tribology Letters* 2005; **18**(2):245–251.
11. Kano M. Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil. *Tribology International* 2006; **39**:1682–1685.
12. Martin JM, Le Mogne TH, Boehm M, Grossiord C. Tribochemistry in the analytical UHV tribometer. *Tribology International* 1999; **32**(11):617–626.
13. Boehm M, Martin JM, Grossiord C, Le Mogne TH. Modelling tribochemical reactions of additives by gas phase lubrication. *Tribology Letters* 2001; **11**(2):83–90.
14. De Barros Bouchet MID, Matta C, Le-Mogne TH, Martin JM, Sagawa T, Okuda S, Kano M. Improved mixed and boundary lubrication with glycerol-diamond technology. *Tribology—Materials, Surfaces and Interfaces* 2007; **1**(1):1–5.
15. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering* 2002; **37**:129–281.
16. Gianuzzi LA, Drown JL, Brown SR, Irwin RB, Stevie F. Applications of the FIB lift-out technique for TEM specimen preparation. *Microscopy Research and Technique* 1998; **41**:285–290.
17. Gianuzzi LA, Stevie FA. A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. *Micron* 1999; **30**:197–204.
18. Andersson J, Erck RA, Erdemir A. Frictional behaviour of diamond like carbon films in vacuum and under varying water vapour pressure. *Surface and Coatings Technology* 2003; **163–164**:535–540.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/ls

PHYSICAL REVIEW B **77**, 1 (2008)

Superlubricity and tribochemistry of polyhydric alcohols

C. Matta,[1] L. Joly-Pottuz,[2] M. I. De Barros Bouchet,[1] and J. M. Martin[1]
[1]*Ecole Centrale de Lyon, LTDS, 36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully, France*
[2]*INSA de Lyon, MATEIS, 7 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne, France*

M. Kano
Nissan Research Center, Kanagawa Industrial Technology Center, 705-1, Shimo-imaizumi, Ebina, Kanagawa 243-0435, Japan

Qing Zhang and W. A. Goddard III
Materials and Process Simulation Center, MS 139-74, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA
(Received 26 September 2007; revised manuscript received 2 April 2008)

The anomalous low friction of diamondlike carbon coated surfaces lubricated by pure glycerol was observed at 80 °C. Steel surfaces were coated with an ultrahard 1 μm thick hydrogen-free tetrahedral coordinated carbon (ta-C) layer produced by physical vapor deposition. In the presence of glycerol, the friction coefficient is below 0.01 at steady state, corresponding to the so-called superlubricity regime (when sliding is then approaching pure rolling). This new mechanism of superlow friction is attributed to easy glide on triboformed OH-terminated surfaces. In addition to the formation of OH-terminated surfaces but at a lower temperature, we show here some evidence, by coupling experimental and computer simulations, that superlow friction of polyhydric alcohols could also be associated with triboinduced degradation of glycerol, producing a nanometer-thick film containing organic acids and water. Second, we show outstanding superlubricity of steel surfaces directly lubricated by a solution of *myo*-inositol (also called vitamin Bh) in glycerol at ambient temperature (25 °C). For the first time, under boundary lubrication at high contact pressure, friction of steel is below 0.01 in the absence of any long chain polar molecules. The mechanism is still unknown but could be associated with friction-induced dissociation of glycerol and interaction of waterlike species with steel surface.

DOI: XXXX PACS number(s): 62.20.Qp, 82.40.−g

I. INTRODUCTION: SUPERLUBRICITY AND LUBRICATION BY GLYCEROL

Among all physical phenomena, friction perhaps poses one of the greatest challenges to the scientific and industrial communities and is directly linked to energy efficiency. Considering that in most industrialized nations, the annual cost of friction and wear-related energy and material losses is estimated to be 5%–7% of their gross national products, the further reduction (or even elimination) of friction in all kinds of moving mechanical systems would be extremely beneficial to the economical well being of all nations.

The term "superlubricity" was first used by Motohisa Hirano and Kazumasa Shinjo in 1990 to describe a theoretical sliding regime in which friction or resistance to sliding completely vanishes.[1] Historically, the earliest studies on superlubricity started in the mid-1980s, but the real progress occurred during the 1990s. In particular, theoretical studies by Sokoloff[2] and Hirano predicted the existence of such superlubricious states between weakly interacting, atomically smooth surfaces. Other researchers also confirmed that such a state of near-zero friction may indeed exist between sliding surfaces of a number of solid materials that are brought into intimate contact in an incommensurate or ideally misaligned/misfit fashion. By bringing such surfaces from a commensurate to an incommensurate state, these researchers were able to observe a clear transition from a pure stick slip (indicative of high friction) to smooth sliding (indicative of no friction). It should be noted that superlubricity is theoretically applicable to vanishing of static friction but kinetic friction, which is velocity dependent, can survive. Unfortunately, we are presently unable to measure friction coefficients at values below 10^{-3}. More details can be found in a recently published book on superlubricity.[3]

Very low friction coefficients under moderate contact pressures (megapascal range) in tribological systems are well explained by hydrodynamic and elastohydrodynamic (EHD) lubrication regimes. It is the case for journal bearings with oil and skiing or skating with water, for example. When pressure is a few thousand times higher, such hydrodynamic films cannot formed and friction is typically in the 0.1 range. We briefly explain how the friction coefficient can be calculated in these conditions. The traditional Amontons friction law $F=\mu W$ relates the friction force F to the normal load via the friction coefficient μ. The Bowden and Tabor[4] model of friction provides a good starting point for understanding how a thin interface film can drastically reduce the friction coefficient. The friction coefficient is assumed to depend on the normal load W, the real contact area A, and the shear strength S of the interfacial tribofilm (or film transfer) as

$$\mu = S \cdot \frac{A}{W}. \quad (1)$$

The shear strength S of solids at high pressure is generally observed to be pressure dependent, which can be approximated by[5]

$$S = S_0 + \alpha P. \quad (2)$$

According to the Hertzian contact theory (below the elastic limits), and in the sphere-on-plane configuration, the friction coefficient μ depends of three variables as[6]

 ©2008 The American Physical Society

$$\mu = S_0 \pi (3^R/4^E)^{2/3} W^{-1/3} + \alpha, \quad (3)$$

where E is the composite elastic modulus of the contacting materials and R is the radius of the sphere. This simplified model assumes that the real contact area corresponds to the Hertzian zone, as calculated in Eq. (3). Therefore, friction measurements at different normal loads can be useful to determine S_0 and α values in a given tribological system. However, Eq. (3) indicates that the minimum friction coefficient value is α so that the friction cannot vanish completely. For example, friction experiments performed on MoS_2 coatings under different atmospheres[7–11] have led to $\alpha = 0.001$. On the other hand, if the shear strength of the interface is very low, say 25 MPa, μ is predicted to be a few thousandths ($\mu < 0.01$), making the measurement of friction very difficult. The accuracy of mechanical devices measuring the friction tangential force and the normal load simultaneously makes it difficult to quantify the friction for $\mu < 0.01$, which we refer to as extremely low friction or superlubricity.

In the case of very thin interface films such as H-terminated surfaces on carbon materials, or very thin tribofilms (thickness below 2 nm), it is not certain that Eq. (2) and (3) are still valid and the existence of a limiting value to the lowest friction attainable remains questionable. Superlubricious situations were predicted and observed only in ultrahigh vacuum (or inert gas) since 1993 by different authors.[7,11–13]

Concerning lubrication by polyhydric alcohols and particularly glycerol $C_3H_8O_3$, selective transfer was the name given in the 1970s to various phenomena involving copper-based materials and ferrous surfaces as friction pairs. It was widely reported to produce extremely low friction in the technical literature of the former USSR. Basically, the mechanism was attributed to the formation of a beneficial metallic film, possibly copper, which has an ability to reduce friction. Later, in the 1990s, the role of colloidal and gel-like products, which result from the tribochemical reaction, was emphasized and the rheology of the colloidal film was thought to play the key role in the friction reduction. At this point, interest of Western tribologists in these ideas was negligible mainly due to the ambiguous definition of the selective transfer mechanism and also low access to Russian literature. However, a recent article on this matter was published in 2006 by Ilie.[14]

Superlubricity experiments in ultrahigh vacuum have already been reported in the literature by some of us, first in 1993 using stoichiometric MoS_2 coatings,[7] in 1996 using hydrogenated carbon films a-C:H,[15] and recently in 2007 using ta-C carbon films and glycerol.[15] However, superlubricity has never yet been approached using lubrication of steel surfaces in practical situations. Friction coefficients below 0.05 under boundary lubrication of steel samples have never been reported in the literature.

Here, we are most interested in the use of polyhydric alcohols (or polyols) to lubricate different material combinations used in practical situations including silicon and steel. Figure 1 shows chemical formula of well known polyols and particularly cyclic hexols, (cyclitols) such as phenol, resorcinol, pentaerythritol, and myo-inositol. In the past, these polyols have been widely used to synthesize the corresponding esters as lubricant base oils. However, no attempt has been made to evaluate the intrinsic tribological properties of such polyhydric alcohols. In this work, we will focus on glycerol and *myo*-inositol that is classified as a member of the vitamin B complex (often referred to as vitamin Bh, as in the vitamins and health supplements guide) although it can be synthesized by the human body. The chemical formula of myo-inositol is $C_6H_{12}O_6$. In its most stable geometry, the inositol ring is in the chair conformation. There are nine stereoisomers, all of which may be referred to as inositol. However, the natural isomer has a structure in which the first, third, fourth, fifth, and sixth hydroxyls are equatorial, while the second hydroxyl group is axial. All these polyol molecules (including glycerol) are relatively small and have different shapes such as spherical, crab shape or spider shape, etc. They do not contain aliphatic chains like most of amphiphilic molecules used in traditional lubricants. In this paper, we show and discuss results obtained with glycerol on steel, diamondlike coatings (DLCs) and silicon surfaces, and *myo*-inositol directly on steel.

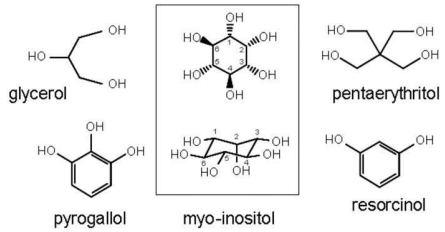


FIG. 1. . Chemical formula of some polyhydric alcohols: glycerol, pyrogallol, resorcinol, pentaerythritol, and *myo*-inositol (also called vitamin Bh). All these molecules are small and have different shapes such as spherical, crab shape or spider shape. They do not contain aliphatic chains like most of amphiphilic molecules used in traditional lubricants. In this study, we focus on glycerol and *myo*-inositol.

II. EXPERIMENTAL PART

The sliding tests were performed using a reciprocating cylinder-on-disk tribometer (SRV) and the lubricant was supplied on the disk before the test by putting a few droplets (5 cc) of the test oil heated at 80 °C. The cylinders (18 mm diameter and 22 mm long) were made of AISI 52100 steel and were polished to a surface roughness of Ra equal to 0.05 μ. The disk has a diameter of 24 mm and is 7.9 mm thick, and it is made of carburized steel. The cylinder was loaded on the stationary disk by a force of 400 N that generated a maximum contact pressure of 270 MPa. The width of the wear track was 3.0 mm at 50 Hz reciprocating movement and the duration of the test was 15 min. In these conditions, the sliding speed is 0.3 m s^{-1}. In these testing conditions and assuming a ta-C coating surface roughness of about 30 nm, a mixed EHD and boundary lubrication regime was achieved, indicating that any lubricant film inside the contact has a nanometer scale thickness.

The gas phase lubricated friction experiments and the UHV friction tests were carried out with a reciprocating pin-

on-flat tribometer located in an UHV chamber equipped with a gas analyzer to follow partial pressure of introduced gases during the friction test. This new apparatus called environmentally controlled tribometer (ECT) displays several advantages. First, it allows to monitor the introduced gas pressure from 10^{-9} to 10^{3} hPa and in addition to pure gas, gases mixtures can also be introduced. Second, the temperature of the flat specimen can be controlled from liquid nitrogen temperature to 600 °C (see details on this tribometer in[16]). The stationary hemispherical pin was loaded against the flat at 80 °C by a force of 1 N that generated a contact pressure of 345 MPa and the sliding speed was 0.001 m s^{-1}. Only boundary lubrication is present in these conditions.

The reciprocating pin-on-flat sliding tests conducted in the liquid phase were also used. The hemispherical pin, 10 mm long, presents a radius of curvature of 8 mm and was made of hardened bearing steel (AISI 52100) and polished to a surface roughness of Ra 0.05 micron. The flat measured $10\times8\times2$ mm^3 was also made of AISI 52100 steel. The contact pressure at the sliding interfaces was varied from 330 to 830 MPa. The sliding speed was constant at 0.003 m s^{-1}. Lubrication was provided by an oil bath at room temperature (23 °C).

The ta-C DLC coating was applied to the polished carburized steel disk and the hardened steel pins to a thickness of 0.5 μ from a graphite target by arc-ion plating, a physical vapor deposition (PVD) process, and did not contain hydrogen. The hydrogen-containing DLC (*a*-C:H) coating was applied to the polished carburized steel disk and hardened steel pins to a 1.0 μ thickness by a plasma-assisted chemical vapor deposition process from hydrocarbon gas and contained about 20 at. % of hydrogen. We evaluated the friction properties of two DLC couples (ta-C and *a*-C:H) lubricated with glycerol at 80 °C and under ultrahigh vacuum (UHV) in order to clarify the origin for superlow friction. The ta-C coating was deposited by PVD using cathodic arc plating.[15] The percentage of sp^3 sites in the ta-C coating is 90% as calculated from x-ray appearance near-edge structure experiments.[17] This result is consistent with the high values measured by nanoindentation for hardness (~65 GPa) and Young modulus (650 GPa).[17] In addition, secondary ion mass spectroscopy (SIMS) profiling experiments detected no hydrogen in the bulk of the ta-C coating.[3,17] Thus, the carbon coating mostly corresponds to "amorphouslike diamond" or tetrahedral amorphous carbon (or ta-C), in the carbon-hydrogen phase diagram terminology of Robertson.[18]

The glycerol tested in this study is a commercial product from Carlo Erba. Its purity is estimated to be 99.5% and its density is 1.257 at 25 °C. The commercial *myo*-inositol is provided in the form of white powder by Acros Organics Co. Its purity is estimated to be more than 98%. To carry out the tribological tests, it is diluted in glycerol with a concentration of 1% in mass. Deuterated glycerol was a commercial product from Isotec Co.

Because the situation is far beyond the limits of most of classical surface analysis techniques, we used molecular dynamics (MD) simulations to study the friction of ta-C surfaces in the presence of glycerol molecules. The molecular dynamics studies used the ReaxFF reactive force field based on quantum mechanics calculations of structures and reactions of many carbon-based systems.[19,20] Previous studies have documented the accuracy of ReaxFF to describe reactions and to prepare structures for amorphous systems. In order to obtain an amorphous carbon structure from simulations, we started with a periodic cell containing 512 carbon atoms with the diamond structure ($4\times4\times4$ superlattice), heated this system to 8000 K for 2 ps to form the liquid phase, then quenched the system to 300 K at a cooling rate of 1400 and 100 K/ps, and finally equilibrated the structure at 300 K for 3 ps. The process was carried out for densities ranging from 2.7 to 3.4 g/cm^3. The ta-C surface models synthesized with simulation match well with our experimental characterizations of these surfaces. For ta-C of 3.24 g/cm^3, there are 71.5% sp^3 carbon atoms, 28.1% sp^2 and 0.4% sp^1 in the simulation model, which are consistent with our XAES experimental results, 70% sp^3 carbon at the same density. The ta-C model with 3.18 g/cm^3 density was used in the sliding simulation. AQ #1

To construct the surface of ta-C, we cut through the cell with planes perpendicular to each of the *x*, *y*, and *z* directions. For each direction, we attempted to cut the solid at 30 places, equally spaced at 0.5 Å and spanning the periodic supercell of 14.75 Å. In each case, the two parts of the ta-C were first separated by 1.5 Å and the positions of the atoms were optimized to minimize the energy. Then, we selected the best plane from each of the three sets and carried out MD simulation at 300 K while separating the planes by a total of 2.5 Å. Then, we selected the best of these cases as the actual surface of this particular ta-C structure. By using this surface, we carried out sliding simulations by moving the top surface with respect to the bottom one.

The ta-C/ta-C sliding couple was constructed by bringing two ta-C slabs into contact. Periodic boundary conditions were imposed in the *x*-*y* plane, while about 45–48 Å of vacuum was allowed in the *z* direction. The bottom 0.9 Å of the lower slab (with 32 atoms/cell) were held rigid in all simulations, while the top 0.9 Å of the upper slab was slid at a constant velocity of 1 nm/ps along the sliding direction. At each point, all remaining 480 atoms were allowed to freely move according to the forces. An external force was imposed along the *z* direction (perpendicular to the slabs) to keep the distance between the centers of mass of the two slabs constant. This provides the normal load. Starting with the initial interface models at an initial temperature of 300 K, we carried out constant energy MD simulations while keeping the cell parameters fixed.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Anomalous low friction of diamondlike carbon in presence of glycerol

Figure 2 shows summary of steady-state friction data obtained for different material combinations with the different tribometers described, and in three different selected environments at 80 °C: (i) ultrahigh vacuum (10 nPa partial pressure), (ii) in presence of liquid pure glycerol, and (iii) in presence of glycerol+1 wt % of myo-inositol (*cis*-1,2,3,5-*trans*-4,6-cyclohexanehexol). The superlubricity of *a*-C:H coatings under ultrahigh vacuum is observed and has previ-

PROOF COPY [BJ10900] 102820PRB

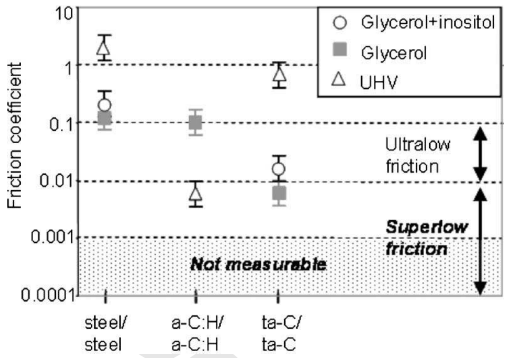


FIG. 2. Steady-state friction coefficients values obtained with steel/steel, *a*-C:H/a-C:H, and ta-C/ta-C friction pairs materials, lubricated in three different environments. All tests were performed at a temperature of 80 °C. The friction tests in UHV were performed with the ECT tribometer. The friction tests in liquid pure glycerol and glycerol+1 wt % *myo*-inositol were performed with a SRV machine at 270 MPa contact pressure and 0.3 m s^{-1} sliding speed. Superlubricity is achieved for the first time with ta-C under boundary lubrication regime with glycerol. In these conditions, sliding is approaching pure rolling.

ously been reported by several research groups, including some of us.[21] Although ta-C was little studied in details in the literature, we obtained amazing friction results approaching superlubricity for the ta-C/ta-C combination under boundary lubrication conditions with pure glycerol at 80 °C. As shown in Fig. 2, the friction coefficient of the lubricated ta-C friction pairs is drastically lower than the friction of both *a*-C:H/a-C:H and steel/steel combinations. These results strongly suggest that the superlow friction behavior involves the interaction between the ta-C coating material and the alcohol groups contained in the glycerol molecule. As a result, a very thin and low-shear-strength tribofilm is formed on the ta-C sliding surface.[15,17,22] It appears that superlubricity is directly related to the trialcohol chemical functions (−OH) of the glycerol molecule. However, as shown in Fig. 2, in the case of ta-C at 80 °C, the addition of myo-inositol does not significantly improve the friction level.

B. Mechanism of superlubricity of ta-C by glycerol by using molecular dynamics simulations

After sliding the surface in the presence of glycerol, we found that the bare surface reacts with glycerol to form surface OH and surface OR bonds (where R contains 1–3 O or C). Second, we prepare a saturated OH-terminated surface by allowing H_2O_2 molecules to react with ta-C. Then, we carried out sliding simulations by moving the top surface with respect to the bottom one.[23]

For the bare ta-C surface, we found friction coefficients up to 1.0 and tremendous wear. With OH-terminated ta-C surface, the friction coefficient was reduced to 0.01–0.03. Thus, hydroxylation on the surface dramatically decreases the friction, leading to superlow friction. We also study the reaction of glycerol molecules with OH-terminated ta-C surface by adding four glycerol monolayers, each has six glycerol molecules, between the two ta-C slabs. When sliding the

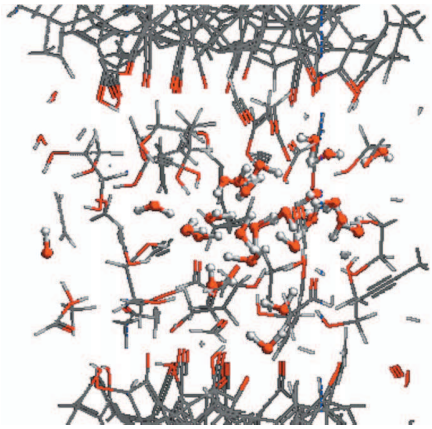


FIG. 3. (Color) Formation of water molecules by molecular dynamics simulation (shown with small circles) during lubrication of OH-terminated ta-C/ta-C in presence of initially layered glycerol molecules. Contact pressure is 0.5 GPa and surfaces were slid for 4 ps with a sliding speed of 1 ps/nm

OH-terminated ta-C friction couples in the presence of glycerol, we were surprised to observe the decomposition of glycerol and the formation of water and glycoaldehyde molecules in the interface, as shown in Fig. 3. The number of water molecules increases from 0 to about 14 after sliding 4 ps. The water molecules, formed by decomposition of glycerol, connect with OH groups on the surface by hydrogen bond, maybe sustaining the low friction of the surfaces.

C. Mechanism of superlubricity of ta-C by glycerol using glycerol gas phase lubrication

In this experiment, we used the ECT tribometer and the pressure of glycerol in the chamber was adjusted to 1 mbar (1 hPa). The test was performed with ta-C coated surfaces (pin and flat) at ambient temperature (25°) using the conditions described in the experimental part. For this particular experiment, we used deuterated glycerol of chemical formula $C_3H_5(OD)_3$. To measure the partial pressure of gas during the friction test, we used a derivation of the main chamber and the pressure was adjusted at 10^{-6} mbar in order to use the residual gas analyzer (RGA). This is because the RGA cannot work at higher pressures. Mass spectra were recorded every 30 s during the friction test and we focused on peaks at mass 18 (H_2O and/or OD) and at mass 20 (D_2O). Figure 4 shows the evolution of the intensity of mass peaks during the duration of the test. It is clear that the peak corresponding to heavy water (at mass 20) increases while the peak attributed to water (or DO) at mass 18 decreases. This strongly suggests that heavy water is formed from the degradation of glycerol under the friction process.

At the end of the test, time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (ToF-SIMS) analyses were performed inside the wear track and outside the wear track (as reference), respectively. Table I presents the intensities of several peaks corresponding to H, ^{2}H, OH, and O^2H. The results show a significant increase in the intensities of peaks associated with mass of ^{2}H and O^2H peaks. This clearly confirms the

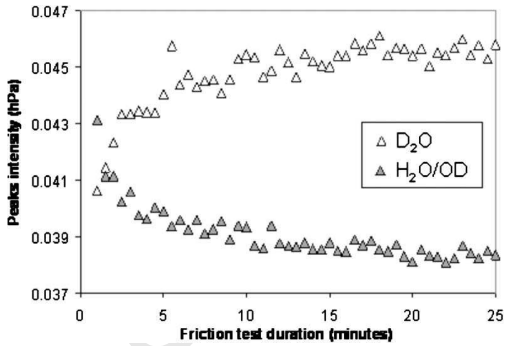


FIG. 4. Evolution of peak intensities at mass 18 (H_2O and/or OD) and at mass 20 (D_2O) during a friction test performed with gaseous deuterated glycerol $C_3H_5(OD)_3$. The peak due to heavy water increases while peak due to water or DO decreases. This result strongly suggests the formation of water originating from the degradation of deuterated glycerol during friction test.

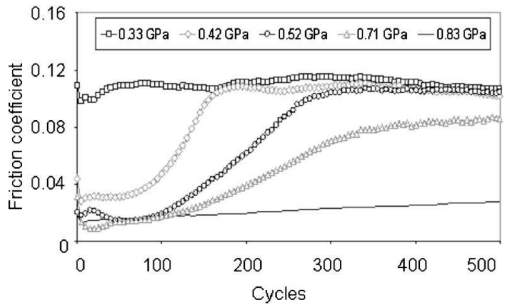


FIG. 5. Evolution of friction coefficient vs the number of cycles for highly polished steel/steel friction pairs lubricated with glycerol at ambient temperature and for different contact pressures. The friction tests were performed with the pin-on-flat tribometer at a sliding speed of 3 mm s^{-1} and with a track length of 2 mm. The friction reduction mechanism is pressure dependent for glycerol lubricated steel systems. A high contact pressure is necessary to activate the tribochemical reaction.

hydroxylation/hydrogenation mechanism of the carbon surface under the friction process.

D. Superlubricity of steel in presence of glycerol and myo-inositol

Unfortunately, glycerol alone is found not to be able to durably lubricate the uncoated steel/steel friction pairs in the whole contact pressure range. Figure 5 shows friction curves of polished steel pairs lubricated by glycerol at different contact pressures and at ambient temperature (25 °C). It is interesting to notice that the highest contact pressure (about 1 GPa) gives the better friction reduction. However, the low friction regime, which starts immediately, does not last for a long time and friction generally increases up to 0.1 after a few hundreds of cycles. This suggests a tribochemical reaction between the iron oxide layer and the alcohol. By accident, we stopped an experiment after 100 cycles without releasing the load and keeping the static contact conditions for about 2 h. After this test, we were surprised to observe a mark in the contact area (corresponding to the Hertzian diameter) by optical microscopy (see Fig. 6). Observing this mark in the SEM shows a typical corrosion pattern on the surface with revelation of the chromium carbide grains in the steel structure. The presence of chromium in the grains was clearly evidenced by x-ray emission spectroscopy analysis in the SEM (not shown here). It is no question that this corrosion has been made by an acid or an aldehyde and not by glycerol because there is no evidence of corrosion of steel surface outside the contact zone, where the lubricant was also present during a long period. We can conclude that glycerol was present inside the contact area and has certainly been tribochemically transformed into some organic acids compounds. For example, three acids may be formed starting from the glycerol molecule: propionic acid C_3H_5COOH, acetic acid CH_3COOH, and formic acid HCOOH. The proposed chemical reactions are as follows:

TABLE I. ToF-SIMS analyses in the wear track after a friction experiment with gaseous deuterated glycerol. A significant increase in the intensities of ^2H and O^2H peaks is observed (compared to intensities of spectrum recorded outside the wear track). This strongly supports the hydroxylation and/or hydrogenation mechanism of ta-C surface during the friction process.

	H	^2H	OH	O^2H
Outside the wear track	3012841	10575	706662	1121
Inside the wear track	3364705	105857	740762	3778

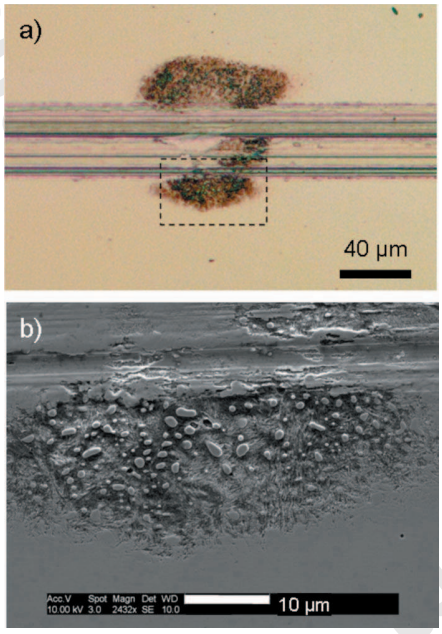


FIG. 6. (Color) Wear track observed on the flat after a friction test of 100 cycles with pure glycerol. The contact was kept closed without releasing the load during 2 h. A mark was observed on the flat where the ball stayed static during the 2 h. (a) Optical image, (b) SEM image of the dashed area.

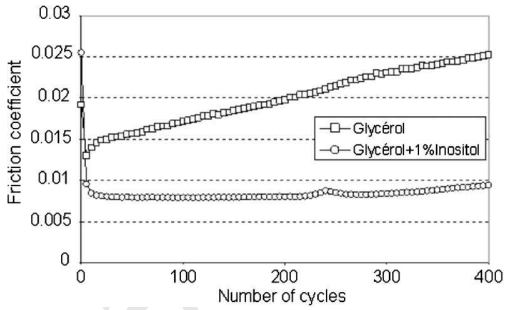


FIG. 7. Superlubricity of steel/steel friction pair lubricated by a drop of a solution of 1 mass % *myo*-inositol in glycerol (at ambient temperature; 25 °C). The friction tests were performed with the reciprocating pin-on-flat tribometer with a sliding speed of 3 mm s^{-1}, a track length of 2 mm, and under a constant normal load of 10 N (corresponding to a maximum contact pressure of 800 MPa). In these conditions of high pressure and considering surfaces roughness of 30 nm, a glycerol viscosity of 934 mPa and a glycerol pressure viscosity coefficient of 5.4 GPa^{-1}. The calculated minimum film thickness is about 10 nm and the lambda ratio is inferior to unity. So the lubrication regime is boundary and EHL lubrication is excluded. After 400 cycles, friction tends to increase because inositol has been consumed by the tribochemical reaction. Heating at 80 °C suppresses the superlow regime, probably by desorption of inositol molecules on the OH-terminated surface.

$$C_3H_5(OH)_3 \rightarrow C_2H_5COOH + H_2O,$$

$$2C_3H_5(OH)_3 \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2O + C_2H_4,$$

$$C_3H_5(OH)_3 \rightarrow HCOOH + H_2O + C_2H_4.$$

Other acids such as glycolic acid and oxalic acid may also be formed. Other reactions can be found in the literature about the conversion of glycerol into glycerol acetate, carbon dioxide, and hydrogen, however, no corrosion is expected in this case. In our reactions, water molecules are formed and ethylene can also be released. When the acids formed leave the contact area after sliding, they come in contact with glycerol and can react to form glycerol acetate and water. Thus, corrosion of steel may not have the time to take place. This is corroborated by the fact that no corrosion was observed in the case of a static loaded contact (without sliding before). This observation strongly suggests that the degradation of glycerol under the combined effect of pressure and shear and water molecules released by the reaction are in agreement with the prediction of our MD calculations.

In Fig. 7, we compare the friction properties of steel surfaces lubricated by glycerol and glycerol+1 wt % of myo-inositol using the pin-on-flat tribometer. At ambient temperature, it is remarkable to see the positive effect of inositol in reducing friction of steel/glycerol system in the superlow regime. No other lubricant is found to reach such a friction value with steel/steel tribological system except in hydrodynamic lubrication. Compared to polar molecules under boundary lubrication, friction is about ten times lower, showing outstanding tribology performance. What is more, absolutely no wear track on steel is visible by optical microscopy. It is thought that the mechanism of friction reduction of steel by inositol is similar to the case of ta-C with glycerol and that inositol molecules can also produce water molecules inside the contact area. MD simulations are currently under consideration. Moreover, we observed that in the presence of the solution of inositol, friction increases after a certain time and tends to reach the value of pure glycerol. If we add another drop of solution in the contact, then friction decreases again in the superlow regime. This strongly suggests that inositol has been consumed by the friction process, possibly in forming water and quinone according to the reaction:

$$C_6H_6(OH)_6 \rightarrow 4H_2O + C_6H_4O_2.$$

E. Model of superlubricity by glycerol

Since the pioneering work of Tabor in the 1950s, the mechanism of friction reduction under boundary lubrication has always been attributed to the effect of long chain polar (amphiphilic) molecules. In the so-called "self-assembled monolayer (SAM)" or "monolayer" model, the polar extremity of the molecule is strongly chemisorbed on the native oxide layer present on the steel surface while the paraffinic moiety extends outside the metal surface. The amphiphilic molecules must have at least ten carbons in their aliphatic chain in order to promote the formation of a crystal-like structure in the monolayer. Then, low friction is generally attributed to the easy sliding of methyl groups of SAMs over each other, as described by molecular dynamics simulations of Harrison[24] for example. The drawback of this situation is that the monolayer has a limited durability and molecules generally desorb at elevated temperature. Another problem is that superlow friction values (below 0.01) are only attained at very low contact pressures (below 10 MPa in the surface force apparatus, for example). At several hundred MPa contact pressures, or more in macroscale situations, friction never drops down below 0.04. In our experiments, the SAM model cannot be applied since glycerol molecule has not such a long aliphatic chain. Then, there is an opportunity for another lubrication mechanism here, which we discuss in the following, in the light of our findings. The new model, which we call "H-bond network" model, is based on three chronological steps that we further describe in the case of a carbon surface (ta-C).

(1) Hydroxylation of the solid friction surface by a tribochemical reaction of nascent surface with alcohols groups leading to an OH/H -terminated surface of ta-C. This reaction is enhanced by contact pressure and temperature. The hydroxylation of surfaces by the tribochemical reaction was evidenced by ToF-SIMS experiments performed using liquid deuterated glycerol molecules.[3,15] By using gas phase lubrication in this work, we show here even the best confirmation for this reaction (see Table I). Further evidence for the OH-terminated surface is given by observing the very good wettability of the wear scar by pure water, the contact angle drastically decreasing inside the worn area compared to the virgin area.[25]

(2) Formation of a hydrogen bond network tribofilm con-

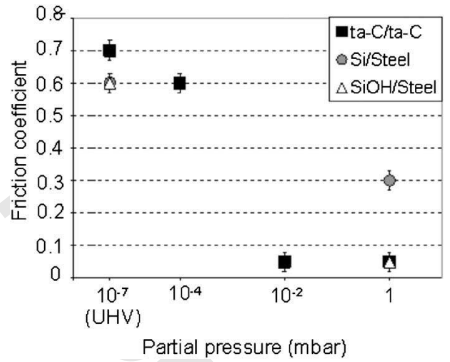


FIG. 8. Steady-state friction coefficient values for different friction pairs vs glycerol partial pressure in the ECT tribometer. All friction experiments were carried at 80 °C. The sliding speed was 1 mm/s and the track length was 2 mm under a normal load of 1 N (corresponding to a maximum contact pressure of 300 MPa). After the induction period corresponding to dangling bonds formation, the glycerol molecules react with the carbon surface providing efficient lubrication. This set of experiments also suggests that previously formed OH-terminated surface (Si-OH) is important for the friction reduction of silicon by glycerol. Glycerol can hardly lubricate native and untreated silicon surfaces.

sisting of glycerol molecules adsorbed on the OH-terminated surface by H bond. This is more probable at a lower temperature. The presence of some residual glycerol molecules adsorbed on the OH-terminated surface was first shown by ToF-SIMS analysis performed directly on the worn surface. The parent molecular ion $C_3H_8O_3^+$, characteristic of the glycerol molecule is found in the ToF-SIMS mass spectrum, even after washing the surface.[3,15] To give further evidence of the role of glycerol molecules on the OH-terminated surface, we performed friction tests using ta-C/taC, Si/steel, and Si-OH/steel friction pairs at different gaseous partial pressures of glycerol in the ECT tribometer. For the silicon surface, the hydroxylation was obtained by plasma of water vapor. Friction data are summarized in Fig. 8. For virgin silicon surface, there is only a light lubrication effect by glycerol gas; at the opposite, friction of the OH-terminated silicon surface was drastically reduced by glycerol molecules. This result strongly suggests that both OH-terminated surface and the presence of glycerol molecules are important for the friction reduction mechanism.

(3) Tribodegradation of intercalated glycerol molecules, producing organic acids and water inside the contact. The acids formed can immediately react with glycerol at the exit of the contact to form glycerol acetate and water. However, acids can react with steel surface and cause corrosion. The main benefit effect on friction could be related to the existence of a lower viscosity interface film that is produced (compared to pure glycerol). This behavior was suggested by Raviv and Klein[26] who showed that bound water in hydration layers remain extremely fluid. The explanation of low friction by a "waterlike layer" itself is still speculative but has been proposed by Lee and Spencer,[27] for example, in the case of polymer brushes. By using our high vacuum tribometer, we previously studied friction of steel on *in situ* fabricated amorphous ice as a function of temperature in the range of 100–0 °C.[28] We observed a clear reduction of friction when the temperature is above −20 °C. It is well argued in the literature that, at this temperature, a liquid water molecular layer (typically 1–2 nm thick) is present on the solid ice surface.[29] We attributed the friction reduction of this experiment to the sliding on the liquidlike water layer. In our MD experiment, we did not observe the general tendency to layering, a property of liquids confined between very smooth solid surfaces.[30] At the opposite, the initially ordered glycerol layers were disordered, suggesting a more liquidlike response. Eventually, the worn surfaces were found hydrophilic.[25] Moreover, in this case, it has been observed that water film confined between such hydrophilic surfaces are stable while water nanofilm is spontaneously ejected between two hydrophobic surfaces.[31] In our case, we can only speculate on a synergistic effect of OH-terminated surface with short chain polyol molecules eventually forming a low viscosity water-containing nanofilm in the hydrogen bond network system. What is particular in our experiments compared to other published works is that water molecules are generated inside the contact zone and they cannot be easily ejected. However, in our case, it is practically impossible to give full analytical proof for this phenomenon due to technological difficulties to detect very low quantities of water in glycerol. New experiment with deuterated glycerol and NMR spectroscopy are planed in the near future.

IV. CONCLUSIONS

We present here a new tribological macrosystem that is able to reach superlubricity under practical conditions of boundary lubrication at ambient temperature. Typically, the use of steel surfaces and/or ta-C coated surfaces lubricated by selected polyhydric alcohols molecules can give unsurpassed low friction values below 0.01, approaching the so-called superlubricity regime (when sliding is approaching pure rolling). Previously, this performance had only been attained with *a*-C:H and MoS_2 coatings under ultrahigh vacuum or in inert gas atmosphere (dry friction regime). The mechanism of friction reduction is basically different from the one known for classical boundary lubrication by long-chain polar molecules. The proposed new mechanism (H-bond network model) is based on the existence of a network of H-bond interactions in the confined interface zone.

First, the grafting of the friction surface by hydroxyl groups is necessary and we show that it is brought by a tribochemical reaction between the surface and the alcohol groups. This is well supported by ToF-SIMS analyses and computer simulations experiments.

Second, the polyols molecules adsorb on the OH-terminated surface, thanks to H bonds, and eventually intercalate between the two contacting OH-terminated surfaces. The sliding occurs through rapid changes of H-bond locations in the whole network.

Third, we have strong experimental and numerical evidences of the tribodegradation of glycerol molecules under the combined effects of pressure and shear, generating aldehydes or organic acids and water molecules. At present, we

can only speculate that superlow friction is related to the presence of a water-containing nanometer-thick tribofilm existing in the contact area, possibly by changing viscosity-pressure properties of the mixture. We observed that the tribodegradation of glycerol is detrimental in the steel on steel combination because of associated corrosive effects. In the case of ta-C coated surfaces, the formation of water could be an advantage.

There are many other polyhydric alcohols and cyclitols that would be certainly interesting in boundary lubrication and could be applied in macromachine, as well as medical devices.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Nissan Motors Co. Ltd. for financial support for this research and Magali Phaner and Yann Chevolot from the LEOM Laboratory of Ecole Centrale de Lyon for providing hydroxylated and nonhydroxylated silicon wafer samples.

[1] M. Hirano and K. Shinjo, Phys. Rev. B **41**, 11837 (1990).
[2] J. B. Sokoloff, Phys. Rev. B **42**, 760 (1990).
[3] *Superlubricity*, edited by A. Erdemir and J. M. Martin (Elsevier, New York, 2007).
[4] F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids* (Clarendon, Oxford, 1964), Pts. 1 and 2, pp. 110–121 and 158–185.
[5] P. W. Bridgeman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **71**, 387 (1936).
[6] I. Singer, R. N. Bolster, J. Wegang, S. Fayeulle, and B. C. Stupp, Appl. Phys. Lett. **57**, 995 (1990).
[7] J. M. Martin, C. Donnet, T. Le Mogne, and T. Epicier, Phys. Rev. B **48**, 10583 (1993).
[8] C. Donnet, T. Le Mogne, and J. M. Martin, Surf. Coat. Technol. **62**, 406 (1993).
[9] T. Le-Mogne, C. Donnet, J. M. Martin, A. Tonck, N. Millard-Pinard, S. Fayeulle, and N. Moncoffre, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 1998 (1994).
[10] J. M. Martin, H. Pascal, C. Donnet, T. Le-Mogne, J. L. Loubet, and T. Epicier, Surf. Coat. Technol. **68/69**, 427 (1994). AQ: #3
[11] C. Donnet, J. M. Martin, T. Le-Mogne, and M. Belin, Tribol. Int. **29**, 123 (1996).
[12] C. Donnet, J. Fontaine, T. Le-Mogne, M. Belin, C. Héau, J. P. Terrat, F. Vaux, and G. Pont, Surf. Coat. Technol. **120-121**, 548 (1999).
[13] M. Chhowalla and G. A. J. Amaratunga, Nature (London) **407**, 164 (2000).
[14] F. Ilie, Tribol. Int. **39**, 774 (2006).
[15] M. I. de Barros Bouchet, C. Matta, T. Le Mogne, J. M. Martin, and T. Sagawa, Tribology - Materials, Surfaces and Interfaces **1**, 28 (2007). AQ: #4
[16] J. Tannous, M. I. De Barros Bouchet, T. L. Mogne, P. Charles, and J. M. Martin, Tribology - Materials, Surfaces and Interfaces **1**, 98 (2007).
[17] M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet, and T. L. Mogne, Tribol. Lett. **18**, 245 (2005).
[18] J. Robertson, Philos. Mag. B **76**, 335 (1997).
[19] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. A **105**, 9396 (2001).
[20] A. C. T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. S. Zhang, X. Xu, and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A **107**, 3803 (2003).
[21] C. Donnet, M. Belin, J. C. Augé, J. M. Martin, A. Grill, and V. Patel, Surf. Coat. Technol. **68/69**, 626 (1994). AQ #5
[22] Y. Yasuda, M. Kano, M. Mabuchi, and S. Abou, Proceedings of SAE, 2003 (unpublished), Paper No. 01-1101. AQ #6
[23] Q. Zhang, Y. Qi, L. G. Hector, T. Cagin, and W. A. Goddard III, Phys. Rev. B **72**, 045406 (2005).
[24] J. A. Harrison, G. T. Gao, R. J. Harrison, G. M. Chateauneuf, and P. T. Mikulski, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H. S. Nalwa (■, Los Angeles, 2004), pp. 511–527. AQ #7
[25] C. Matta, M. I. De Barros Bouchet, T. Le Mogne, B. Vacher, J. M. Martin, and T. Sagawa, Lubr. Sci. **20**, 137 (2007). AQ #8
[26] U. Raviv and J. Klein, Science **297**, 1540 (2002).
[27] S. Lee and N. D. Spencer, Tribol. Int. **38**, 922 (2005). AQ #9
[28] H. Liang, J. M. Martin, and T. Le-Mogne, Acta Mater. **51**, 2639 (2003).
[29] J. G. Dash, H. Y. Fu, and J. S. Wettlaufer, Rep. Prog. Phys. **58**, 115 (1995).
[30] J. Gao, W. D. Luedtke, and U. Landman, Phys. Rev. Lett. **79**, 705 (1997).
[31] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. (Academic, New York, 1991).

AUTHOR QUERIES —

#1 Q1: AU- pls. define “XAES” if possible
#2 Q2: AU- pls. check renumbering of Refs. 15–21
#3 Q3: CrossRef reports the volume should be ′68-69′ not ′68/69′ in the reference 10 ′Martin, Pascal, Donnet, Le-Mogne, Loubet, Epicier, 1994′.
#4 Q4: Au: Pls. Check journal title in Refs. 16 and 17.
#5 Q5: CrossRef reports the volume should be ′68-69′ not ′68/69′ in the reference 15 ′Donnet, Belin, Augé, Martin, Grill, Patel, 1994′.
#6 Q6: Author: Please check and update Ref. 22
#7 Q7: Au: Pls. Supply publisher in Ref. 24.
#8 Q8: CrossRef reports the year should be ′2008′ not ′2007′ in the reference 25 ′Matta, De Barros Bouchet, Le Mogne, Vacher, Martin, Sagawa, 2007′.
#9 Q9: CrossRef reports the year should be ′2006′ not ′2005′ in the reference 27 ′Lee, Spencer, 2005′.

PROOF COPY [BJ10900] 102820PRB

Improved mixed and boundary lubrication with glycerol-diamond technology

M. I. De Barros Bouchet[1], C. Matta[1], Th. Le-Mogne[1], J. Michel Martin[1], T. Sagawa[2], S. Okuda[2] and M. Kano[3]

The fuel economy and reduction of harmful elements in lubricants are becoming important issues in the automotive industry. An approach to respond to these requirements is the potential use of low friction coatings in engine components exposed to boundary lubrication conditions. Diamond-like carbon (DLC) coatings extensively studied as ultralow friction films to protect the surfaces of ductile metals for space applications are expected to fulfil this part. The main purpose of this work is to investigate the friction and wear properties of glycerol lubricated DLC coatings under boundary lubrication conditions. The DLC material consists of tetrahedral hydrogen free amorphous diamond-like carbon (denoted as ta-C) as shown by the time of flight secondary ion mass spectroscopy (ToF-SIMS) analyses and the nanoindentation measurements. The friction coefficient below 0·01, called superlubricity, and no measurable wear were obtained by sliding the ta-C/ta-C friction pair in the presence of pure glycerol as a lubricant at 353 K. The mechanism by which glycerol is able to reduce the friction in the millirange was revealed by ToF SIMS analyses inside and outside wear scars formed by friction experiments using deuterated glycerol and ^{13}C glycerol.

Keywords: Boundary lubrication, DLC coatings, surface analyses

Introduction

Since the 1940s, zinc dithiophosphates (ZDDP) have been used in motor oils because of their ability to reduce mild wear under boundary lubrication. However, from the environmental point of view, phosphorus and sulphur are undesirable elements. An approach to reduce their amount in engine oils is the potential use of low friction coatings on mechanical components submitted to boundary lubrication conditions. Diamond-like carbon (DLC) coatings present a wide range of tribological behaviour, including superlow friction coefficient in ultrahigh vacuum and inert gas environmental conditions.[1–4] The engine oil environment that provides different lubrication conditions must lead to such low friction levels with carbon based materials in the near future to meet the economical and environmental requirements.

In previous papers,[5,6] the authors evaluated the friction properties of different DLC materials lubricated using usual organosulphur additives and ester additives added in a polyalphaolefin (PAO) base oil. The investigated DLC material included hydrogen containing DLC (a-C:H) and hydrogen free DLC (a-C). Very promising results were found with glycerol mono-oleate (GMO) and selected tetrahedral hydrogen free DLC (ta-C) material.[7] Indeed, ultralow friction phenomenon without measurable wear was provided by the ta-C coating in the presence of ester containing oil. The present paper focuses on the lubrication of ta-C material in the presence of 'simple' glycerol molecules, which contain alcohol chemical function (OH) as GMO.

Experimental

Lubricated sliding test experiments

A pure glycerol was used as lubricant and displayed a thermal viscosity of 28·2 mPa s and a piezoviscosity of 4·3 GPa^{-1} at 80°C. The SRV sliding tests were performed using a reciprocating, needle pin on flat disc tribometer, which was lubricated before the test by wetting it using several droplets (5 cm^3) of the glycerol at 80°C. The pins, 18 mm in diameter and 22 mm in length, were made of hardened steel and polished to a surface roughness Ra of 0·05 μm. The disc, 24 mm in diameter and 7·9 mm in thickness, was made of carburised steel. The reciprocating pins were pressed against the stationary disc by a force of 400 N, which generated a contact pressure of 270 MPa. The track length was 3·0 mm and the sliding speed was 0·3 m s^{-1}. In these testing conditions and by assuming a ta-C coating surface roughness of ~30 nm, the lambda ratio

[1]Laboratory of Tribology and System Dynamics, Ecole Centrale de Lyon, 69134 Ecully, France
[2]Materials Engineering Department, Nissan Motor Co. Ltd, 6-1, Daikoku-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, Japan
[3]Materials Research Laboratory, Nissan Motor Co. Ltd, 1 Natsushima-cho, Yokosuka 237-8523, Japan

*Corresponding author, email maria-isabel.de-barros@ec-lyon.fr

© 2007 W. S. Maney & Son Ltd
Received 12 December 2006; accepted 5 February 2007
DOI 10.1179/175158407X181507

was ~1. A mixed EHD and boundary lubrication regime was achieved.

Tribofilms were also generated by sliding a ta-C coated steel cylinder on a ta-C coated steel flat in a Cameron-Plint friction machine. This configuration was used to generate a relatively large tribofilm area in mild/severe tribological conditions (sliding speed and contact pressure). The diameter and length of the ta-C coated cylinder were 6 and 5 mm respectively. The ta-C coated flat was immersed in the pure glycerol. The friction tests were performed at 80°C with a sliding speed of $0{\cdot}01\ m{\cdot}s^{-1}$ under a normal load of 315 N (a contact pressure of ~800 MPa). The solid tribochemical film formed during these tests covers a rectangular area of $5 \times 7\ mm^2$. In these testing conditions, the boundary lubrication regime was clearly achieved with a calculated lambda ratio lower than 0·07.

Each friction experiment was repeated four times under the same conditions to check the reproducibility of the measurements.

DLC coatings preparation

The ta-C DLC coating was applied to the polished carburised steel disc and the hardened steel pins and cylinders with a thickness of ~0·9 μm from a graphite target by arc ion plating, a physical vapour deposition (PVD) process, and did not contain hydrogen.

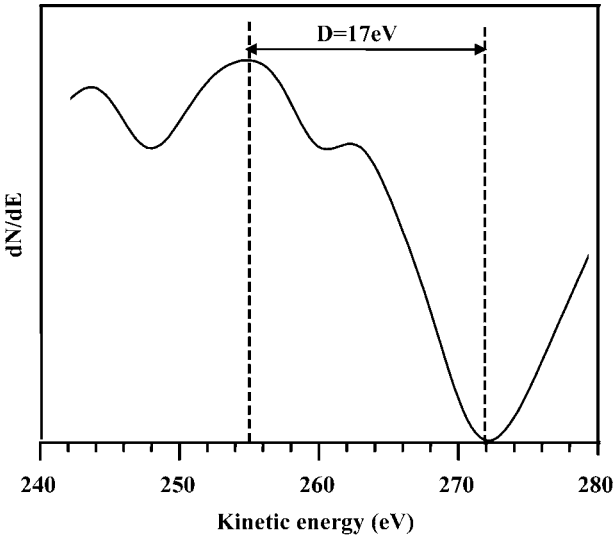
Nanoindentation measurements

Several indentation tests have been made on the ta-C coatings to measure mechanical properties (hardness and Young's modulus) of these coatings. Experiments were performed using a nanoindenter with a Berkovich indenter (three sided pyramid, the angle between edge 115°12). Thus, the imposed deformation is ~7%. The system has load and displacement amplitudes of 500 mN and 100 μm respectively, and load and displacement resolutions of 10 mN and 0·5 nm respectively. Continuous stiffness measurement is used, which means that a small oscillation is superimposed to the large scale DC loading. The excitation amplitude is continuously adjusted such that the corresponding displacement amplitude remains constant at 3 nm. The displacement and force amplitudes, as well as the phase angle between the two, are monitored using a lock-in amplifier (frequency specific amplification). By observing the resultant displacement amplitude and the phase shift between the force and the displacement, it can thus be inferred that the stiffness S at all displacements can be measured. Thus, the elastic modulus and the hardness as a continuous function of indenter displacement can be obtained. The frequency of the sinusoidal motion ranges from 5×10^{-3} to 60 Hz. For the experiments reported in the present paper, a frequency of 32 Hz was used.

Surface analysis experiments

Auger electron spectroscopy (AES) data were obtained using a VG 220I apparatus. AES spectra were recorded with the $0{\cdot}5 \times 0{\cdot}5\ \mu m^2$ focused electron beam which permits a high spatial resolution. Special attention has been paid to the Auger C KLL line to obtain a good signal/noise ratio. Interestingly, the thickness probed in AES is ~5 nm with the exponential decay.

Time of flight secondary ion mass spectroscopy (ToF sims) experiments were performed using a ToF sims V apparatus from ION-TOF. For static SIMS analysis (SSIMS), the Au^+ pulsed ion beam of 25 keV energy was used for scanning an area of $100 \times 100\ \mu m^2$ on the surface. The diameter of the spot was <1 μm to obtain average information. In SSIMS, chemical information is coming from a depth of 0·1–1 nm below the surface. This is much more near surface information than the ones obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and AES techniques. For dynamic SIMS (DSIMS) analyses, depth profiles were obtained by combining depth profiling with secondary ion analysis. Sputter erosion was achieved using low energy O_2^+ ion beam of 0·5 keV. Analysis of the crater centre was performed using high energy Ga^+ ion beam of 15 keV. Before surface analyses, all samples tested in friction were cleaned using heptane in an ultrasonic bath for 15 min. It is important to mention that the glycerol is not soluble in heptane but is emulsified with an ultrasonic bath.



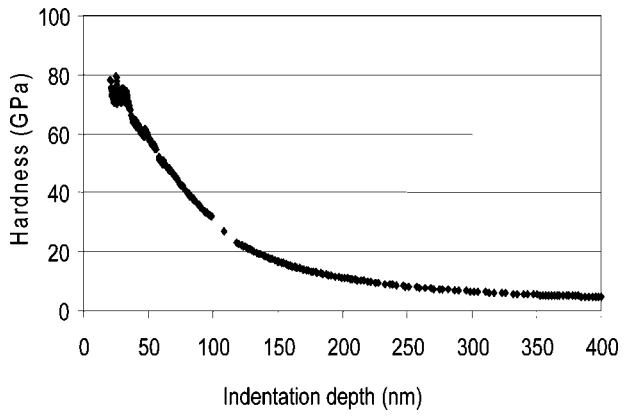
1 Derivated d*N*/d*E* AES spectrum of ta-C coating

Results and discussion

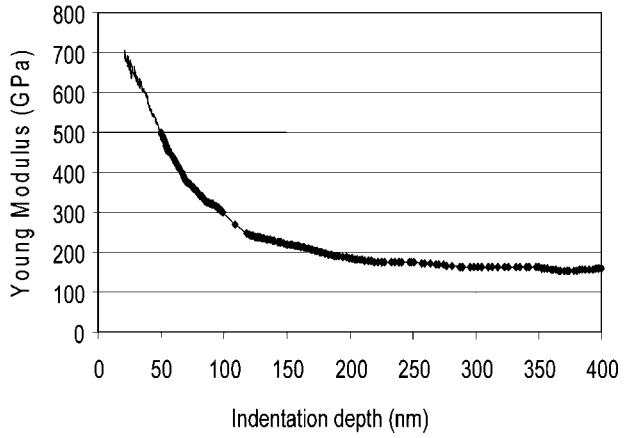
Characterisation of ta-C coating material

The present AES experiments show that the ta-C material is composed mostly of carbon with sp^3 hybridisation connected to form a percolating three-dimensional (3D) interconnected framework. Indeed, the AES derivated spectrum of ta-C coating shows a fine structure that is assigned to KVV transitions involving π electrons (Fig. 1). These observations are in good agreement with the works by Mizokawa *et al.*,[8,9] who indicated, as a fingerprint of the different carbon atoms arrangement, the distance D between the maximum of the positive going excursion and the minimum of the negative going excursion in the derivative AES spectra (Fig. 1). The percentage of sp^3 sites in the ta-C coating is then estimated to be 70%. This result is consistent with previous X-ray absorption near edge structure (XANES) studies published elsewhere.[7] The very high values of hardness and Young's modulus obtained by nanoindentation for the ta-C coating confirmed the strong sp^3 carbon amount. Figures 2 and 3 reveal a hardness of ~65 GPa and a Young's modulus of ~650 GPa respectively for the ta-C material.

To verify the lack of hydrogen in the ta-C coating, DSIMS profiling experiments were performed. They



2 Evolution of ta-C coating hardness *v.* indentation depth



3 Evolution of ta-C coating Young's modulus *v.* indentation depth

clearly showed no hydrogen in the ta-C coating bulk (Fig. 4). A chromium based interlayer used here to improve the adhesion of the coating to the steel substrate is clearly seen.

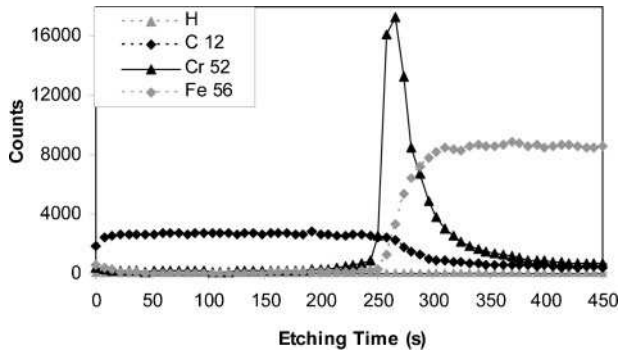
In conclusion, the present material would be denoted as tetrahedral amorphous hydrogen free carbon or ta-C in the C–H phase diagram terminology of Robertson,[10] close to the diamond material. Its characteristics are summarised in Table 1.

Friction of ta-C/ta-C couple in presence of glycerol

Friction properties of ta-C/ta-C couple lubricated using pure glycerol were evaluated using a SRV test. The friction coefficient obtained for ta-C/ta-C couple lubricated using pure glycerol is compared with that obtained for a steel/steel couple (Fig. 5). The authors have also reported previous results obtained using these different material combinations in the presence of ester containing oil[7] for comparison. Amazing results were obtained for the ta-C/ta-C combination because the vanishing of friction and zero wear behaviour were observed using pure glycerol at 80°C. As shown in Fig. 5, the friction

Table 1 Composition and property of ta-C coating

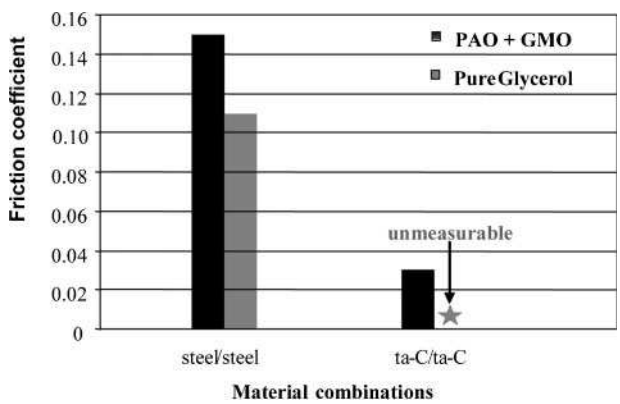
Surface roughness (Ra), nm	30 ± 10
Hardness, GPa	≈65
Young's modulus, GPa	≈650
Hydrogen content, at.-%	<1



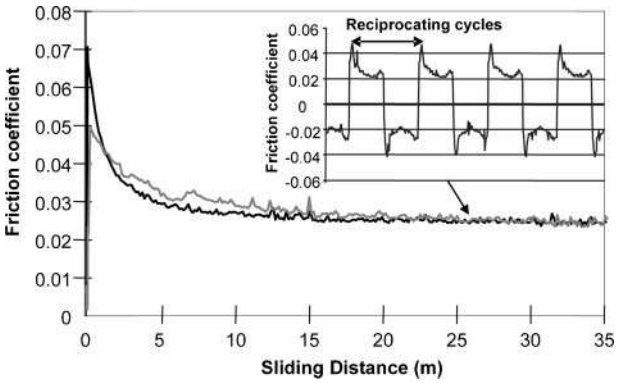
4 DSIMS profiles of H, C, Cr and Fe elements obtained on ta-C coated steel substrate

coefficient was below 0·01, but the exact value could not be measured using the equipment at hand. Indeed, the wear scar is not visible by optical microscopy. This strongly suggests that the superlubricity phenomenon involves the interaction between the ta-C material and the alcohol chemical function (OH), which is common to both GMO and glycerol molecules, due to the formation of a low shear strength tribofilm on the ta-C sliding surfaces.

By considering that the uppermost sliding surface controls macroscale friction behaviour, it is very important to use extreme surface analytical tools to investigate the nature of the triboformed film. To generate a large tribofilm area making easier the analyses, friction experiments were carried out in a Cameron-Plint tribometer. Moreover, to understand the tribochemical reactions which generate by friction the low shear strength tribofilm from organic component glycerol on the organic ta-C surface, pure ^{13}C glycerol and deuterated glycerol lubricants were used. For the ^{13}C glycerol, ^{13}C was substituted for all carbon atoms and in the case of deuterated glycerol, only the hydrogen atom of hydroxyl group was substituted. The evolution of the average friction coefficients *v.* sliding distance obtained using ta-C/ta-C couples lubricated by ^{13}C glycerol and glycerol is shown in Fig. 6. Most notable here is that the ta-C/ta-C pair lubricated using glycerol exhibited an ultralow friction coefficient of ~0·025, even in high severe boundary lubrication conditions (low sliding speed 0·01 m s^{-1} and high contact pressure 800 MPa). Moreover, it is the same for the ^{13}C glycerol lubricant. The insert in Fig. 6 reveals the accurate evolution of the



5 Friction coefficients of steel/steel and ta-C/ta-C couples lubricated using PAO+GMO oil and glycerol (sliding speed 0·3 m s^{-1} and pressure contact 270 MPa)

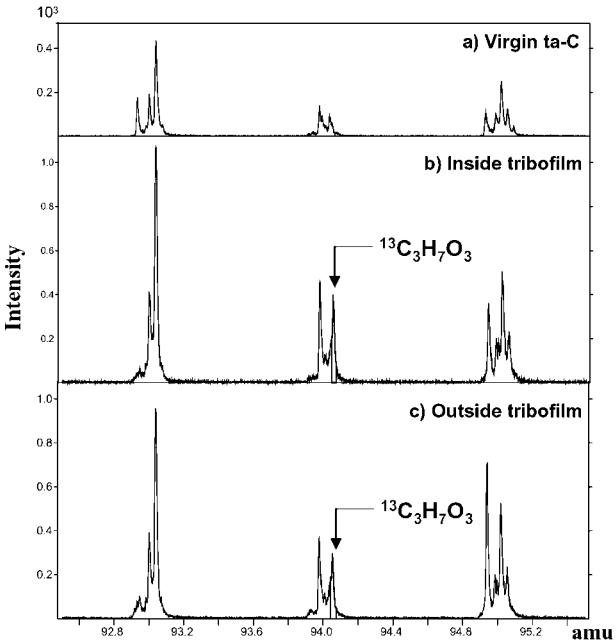


6 Friction coefficients of ta-C/ta-C couple lubricated using glycerol (black) and using ^{13}C glycerol (grey)

friction coefficient during a reciprocating cycle of the Cameron-Plint test using glycerol. It is interesting to note that the friction increases drastically upon direction change when sliding speed reaches zero. This result has already been observed in a previous paper where different tribometers were used to investigate the effect of direction motion.[11] In the present study, the difference between the friction results observed using the two friction machines might be due to the more severe tribological conditions used in the Cameron-Plint machine.

Superlubricity mechanism as studied by ToF SIMS

To study the origin of the superlow and ultralow friction observed for glycerol lubricated ta-C coatings in boundary lubrication regime, a sensitive surface molecular analysis technique, static time of flight secondary ion mass spectroscopy, was performed on the wear tracks obtained using pure ^{13}C glycerol and pure deuterated glycerol lubricants. It is assumed that the tribofilms formed with the SRV and Cameron-Plint tribometers are similar; the higher friction level obtained with the last kind of test is due to the severer testing conditions of the boundary lubrication regime. This is in good agreement with pure EHD experiments on the glycerol by Vergne.[12] SSIMS spectra were recorded inside and outside the tribofilm area to clarify the material change on the ta-C surface after ultralow friction tests. Moreover, these spectra were compared with that obtained on the surface of a virgin ta-C coating to improve the understanding of the tribochemical reactions. The negative ion spectra recorded inside and outside the tribofilm formed on ta-C coating after the ^{13}C glycerol lubricated friction test are compared with the spectrum of the virgin ta-C surface (Fig. 7). They clearly show the presence of the ^{13}C glycerol molecules ($^{13}C_3H_7O_3$-) and their characteristic ion fragments ($^{13}C_2H_3O_2$-, ^{13}CHO-, $^{13}CH_2$-, $^{13}CH_2O$-) on the ta-C surface after the friction experiment.



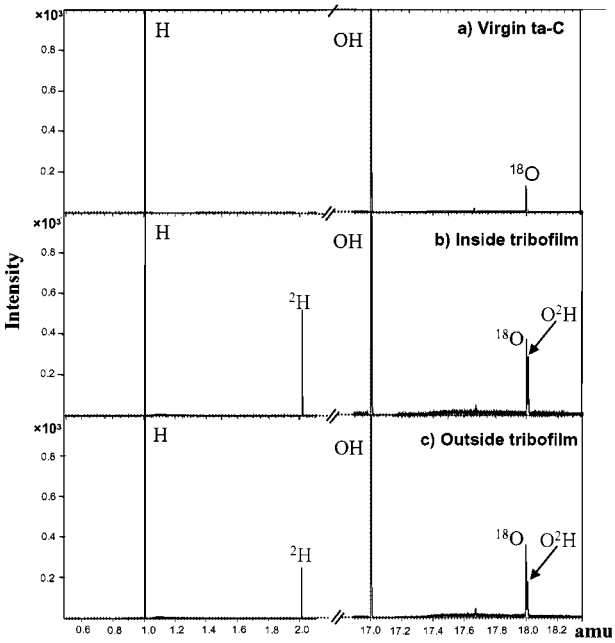
7 ToF sims surface analyses: negative ion spectrum of virgin ta-C surface (*a*) is compared with spectra obtained inside wear track (*b*) and outside wear track (*c*) after friction test lubricated using ^{13}C glycerol

No higher molecular mass containing ^{13}C obtained by polymerisation of glycerol was found; thus, the hypothesis that superlow friction results are due to lubrication of long chain molecules is not probable in the present case. It seems to be difficult to assume that higher molecular masses containing ^{13}C are harder to be desorbed than ^{13}C glycerol molecules and then going undetectable because the ion clusters C*n* with $n \geqslant 8$ mostly characteristic of ta-C material can be detected. Moreover, no new species created by friction were detected inside the tribofilm in comparison with outside. Table 2 reports the relative intensities of the ^{13}C glycerol molecules ($^{13}C_3H_7O_3$-) and their characteristic ion fragments ($^{13}C_2H_3O_2$-, ^{13}CHO-, $^{13}CH_2$-, $^{13}CH_2O$-) *v.* the sum of intensities of the ions C*n* ($n \geqslant 5$) which are mostly characteristic of ta-C material. The relative intensities of the ^{13}C components were found nearly twice higher inside the wear scar than outside, indicating the possible adsorption of glycerol fragments on the ta-C surface. The relative intensity of the alcohol group (OH) is also reported in Table 2. No significant increase of OH amount was observed after the friction experiment in comparison with virgin ta-C surface probably due to a tribofilm screening effect and to the strong presence of OH in the ambient air contamination.

However, the ultralow friction experiments using deuterated glycerol lubricant on ta-C coating showed a significant increase in ^{2}H and $O^{2}H$ species inside the tribofilm in comparison with outside as shown by the

Table 2 Relative intensities of ^{13}C glycerol molecules ($^{13}C_3H_7O_3$-) and their characteristic ion fragments ($^{13}C_2H_3O_2$-, ^{13}CHO-, $^{13}CH_2$-, $^{13}CH_2O$-) *v.* sum of intensities of ion clusters C*n* ($n \geqslant 5$) and relative intensity of alcohol group (OH)

	OH	$^{13}CH_2$	^{13}CHO	$^{13}CH_2O$	$^{13}C_2H_3O_2$	$^{13}C_3H_7O_3$	ΣC_n ($n \geqslant 5$)
Virgin ta-C	883 479	NM	NM	NM	NM	NM	100
Inside tribofilm on ta-C	63 579	1055	155	118	1488	208	100
Outside tribofilm on ta-C	54 534	609	103	69	987	107	100



8 ToF sims surface analyses: negative ion spectrum of virgin ta-C surface (*a*) is compared with spectra obtained inside wear track (*b*) and outside wear track (*c*) after friction test lubricated using deuterated glycerol

negative ions spectra presented in Fig. 8. Obviously, these species do not appear on the virgin ta-C surface. The ratio between their intensities and the sum of the intensities of ion clusters C*n* ($n \geqslant 5$) was found to be more than twice higher inside the tribofilm. This suggests hydroxylation of the surface carbon atoms due to frictional process which leads to low energy hydrogen interactions between hydroxylated ta-C surfaces.

Summary and conclusions

The present paper reports a unique tribological system, which produces extremely low friction (friction coefficient below 0·01, called superlubricity) under mixed and boundary lubrication conditions and unmeasurable wear. The surface material consists of tetrahedral hydrogen free amorphous diamond-like carbon as a thin coating (ta-C). Superlubricity was obtained by sliding the ta-C/ta-C friction pair in the presence of pure glycerol as lubricant at 353 K with a contact pressure of 270 MPa and a sliding speed of 0·3 m s^{-1}. The severer are the testing conditions, the higher is the friction level of this system. The ToF SIMS experiments provide a molecular level explanation for the superlubricity in terms of the formation of a low friction tribofilm involving first hydroxylation of surface carbon atoms that occurs upon sliding. The origin of this new kind of superlubricity can be attributed to the low energy Van der Waals interaction between two sliding hydroxylated carbon surfaces (OH terminated carbon film surface).

References

1. C. Donnet, J. Fontaine, T. Le Mogne, M. Belin, C. Héau, J. P. Terrat, F. Vaux and G. Pont: *Surf. Coat. Technol.*, 1999, **120–121**, 548–554.
2. J. A. Heimberg, K. J. Wahl, I. L. Singer and A. Eldemir: *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, (17), 2449–2451.
3. C. Donnet, J. Fontaine, A. Grill and T. Le Mogne: *Tribol. Lett.*, 2000, **9**, 3–4.
4. J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill and T. Le Mogne: *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **146–147**, 286–291.
5. M. Kano, Y. Yasuda and J. Ye: *Handb. Tribol. Lubr.*, 2002, **10**, 80–83.
6. Y. Yasuda, M. Kano, M. Mabuchi and S. Abou: Proc. SAE World Congress and Exhibition 2003, Detroit, MI, USA, March 2003, SAE International, Paper 2003-01-1101.
7. M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet and T. Le Mogne: *Tribol. Lett.*, 2005, **18**, (2), 245–251.
8. Y. Mizokawa, T. Miyasato, S. Nakamura, K. M. Geib and C. W. Wilmsen: *Surf. Sci.*, 1987, **182**, 431.
9. A. A. Galuska, H. H. Madden and R. E. Allred: *Appl. Surf. Sci.*, 1988, **32**, 253.
10. J. Robertson: 'Amorphous carbon: state of the art', (ed. S. R. P. Silva *et al.*); 1998, Singapore, Wold Scientific.
11. J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet, T. Le Mogne and M. Kano: Proc. World Tribology Conference 2005, Washington, DC, USA, September 2005, Proceedray No.63953.
12. P. Vergne: 'Super low traction under EHD and mixed lubrication regimes'; 2007, Elsevier, eds. Ali Erdemir and Jean Michel-Narlin, to be published 2007.

Superlow friction of *ta*-C lubricated by glycerol: An electron energy loss spectroscopy study

L. Joly-Pottuz[a)]
INSA de Lyon, MATEIS, Bât. Blaise Pascal, 7 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne, France

C. Matta, M. I. de Barros Bouchet, B. Vacher, and J. M. Martin
Ecole Centrale de Lyon, LTDS, 36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully, France

T. Sagawa
Nissan Motor Company, Limited, Yokohama, Japan

(Received 31 May 2007; accepted 21 July 2007; published online 27 September 2007)

Energy-filtering transmission electron microscopy (EFTEM) analysis coupled with the technique of samples preparation, focused ion beam, was used to study physical, chemical, and mechanical properties of diamond-like carbon coatings (DLCs). Two different coatings (*ta*-C and *a*-C:H) were investigated, presenting different tribological behaviors in a boundary lubrication regime with glycerol. Electron energy loss spectroscopy appears to be a very powerful technique to characterize such DLC coatings. Special attention was paid to the maximum energy of the plasmon peak, which was used to evaluate some physical and mechanical properties of DLC coatings (density, sp^3/sp^2 ratio, hardness). For *ta*-C superlubric coating, EFTEM results show a rearrangement of the DLC bulk structure under the friction process. Typically, the transformation of sp^3 carbon into sp^2 carbon was clearly observed and permits a self-adaptation of the coating, allowing it to support shearing without any delamination in spite of important compressive residual stresses in the coating. Moreover, the formation of graphitic carbon is evidenced at the top surface. This graphitic layer certainly helps the lubrication by glycerol in forming OH termination. © *2007 American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.2779256]

I. INTRODUCTION

Diamond-like carbon (DLC) coatings are attracting more and more interest for a wide range of tribological applications in dry and vacuum atmospheres, because they are made of carbon and they are friendly for the environment.[1] Furthermore, deposition techniques are now very efficient and reliable, and different kinds of coatings can be realized by deposition on many types of substrates. So far, there are relatively few papers on applications of DLC coatings under lubricated conditions. However, the use of DLC coatings with environmentally friendly lubricants might provide environmentally more acceptable solutions compared to today's existing practices. Tribological results published recently show that hydrogen-free DLC (*ta*-C) material provides ultralow friction levels, being able even to reach superlubricity, when it is lubricated by some alcohols.[2]

Observation and analysis of DLC coatings by energy-filtering transmission electron microscopy (so-called EFTEM) requires working with a sample "transparent" to electrons in the same way than for conventional transmission electron microscopy (TEM). Practically, this means a sample with a thickness lower than 100 nm. Initially, TEM analyses of DLC were performed after dissolution of the substrate by strong acid attack and the recovery of the coatings on a TEM sample grid.[3,4] Recently, a more interesting sample preparation technique has been made available for TEM investigation. The focused ion beam (FIB) technique consists of nanomachining a transversal thin cut directly from the surface of the sample by ion sputtering (lift-out technique). Details of the sample preparation by the FIB technique can be found in several papers.[5,6] The FIB technique is of great interest for DLC coating analyses and particularly in our case, since it allows observation of the interface between the coating and its substrate, but also the properties of the coating itself at different depths.

Electron energy loss spectroscopy (EELS) performed in a transmission electron microscope was already used to study DLC coatings. It is a very useful technique to distinguish the different forms and hybridization states of carbon atoms. An EELS spectrum can be decomposed into three parts: the zero-loss peak centered at 0 eV, the low-loss region (<100 eV energy loss), and the high-loss region (>100 eV). The high-loss region typically shows ionization edges of the elements present in the sample (except hydrogen when it is bound to carbon). From the carbon *K*-edge, EELS already made it possible to determine the sp^2/sp^3 ratio in DLC samples.[7] The low-loss region corresponds to collective excitation of $(\pi+\sigma)$ valence electrons and is called plasmon excitation. This part of the EELS spectrum is not often used for analytical purposes. Plasmon can exist as bulk, surface, or interface excitations. Recently, plasmon loss spectroscopy was envisaged to characterize physical properties of materials. In 1960, Leder and Suddeth observed a correlation between the maximum energy of the plasmon peak and some physical properties, like density, for carbon materials (graphite, carbon film).[8] Dielectric function can also be determined from the plasmon peak, since the imaginary part of the in-

[a)]Electronic mail: lucile.joly-pottuz@ec-lyon.fr

 © 2007 American Institute of Physics

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

TABLE I. Characteristics of the two DLC coatings analyzed (hardness was determined by nanoindentation measurement).

Coatings	Hydrogen content (at. %)	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)	Deposition technique	Surface roughness (rms)	Compressive residual stresses[a] (GPa)
ta-C	0%	60–70	650	Cathodic arc ion plating PVD	20–40 nm	−5
a-C:H	40%	20	150	Plasma CVD	20–40 nm	Not known

[a]Residual stresses were measured by bending deflection method.

verse of the dielectric function can be determined from the plasmon peak spectrum. Gilman studied the possibility of correlating volume plasmon excitations to mechanical properties of materials.[9] Recently, Oleshko *et al.* demonstrated that the maximum energy of the low-loss peak is correlated with some mechanical properties of material such as bulk and shear moduli, Young's modulus, and even hardness in some cases.[10,11] For hardness measurement, Oleshko used two empirical relationships: one for covalent semiconductors and another one for carbon-based compounds.[12] Xu *et al*-.studied the mechanical properties of *ta*-C coatings as a function of ion energy used in the deposition process.[13]

Electron spectroscopic imaging (ESI) is a technique able to produce elemental mapping in FIB preparation. The image-spectrum technique consists of acquiring a series of energy-filtered images at different energy losses. Then, EELS spectra can be reconstructed from any selected area down to the nm^2 scale. This method was carefully described by Reimer[14] and Lavergne *et al.*[15] Yan *et al.* developed a method of processing ESI images to improve the carbon *K*-edge spectra extracted from ESI series.[16] Spectra obtained on DLC and extracted from postprocessed images were found to be as accurate as those obtained by probe analysis and they were used to calculate the sp^3/sp^2 ratio for some DLC coatings.

In this article, we present a FIB-EFTEM characterization of two DLC coatings (*ta*-C and *a*-C:H) by plasmon EELS spectroscopy and image spectrum ESI. TEM samples were prepared by FIB with the lift-out method[5] which allows observation of the whole coating and the interface with the substrate. We also determined the mechanical properties of these coatings and particularly, their hardness, and we compared the values with those obtained by the nanoindentation technique. The two coatings were tested with glycerol as a lubricant under boundary lubrication conditions. Characterization of the *ta*-C coating after friction testing is also shown, and results permit better understanding of the lubrication mechanism of *ta*-C material in the presence of OH-containing additives.

II. EXPERIMENTAL SECTION

A. *ta*-C and *a*-C:H coatings preparation

ta-C (hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon) and *a*-C:H (hydrogenated amorphous carbon) coatings were deposited on polished AISI 52100 bearing steel flats and cylinders by a physical vapor deposition (PVD) process (arc ion plating) for *ta*-C and a chemical vapor deposition (CVD) process for *a*-C:H. Characteristics of these two coatings are summarized in Table I.

a-C:H coating containing hydrogen was obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The PECVD was performed in plasma sustained by radio frequency discharge after hydrocarbon gas was introduced to the vacuum chamber. In the PECVD reactor, substrates are placed on the radio frequency powered electrode so that carbon and hydrogen was deposited into the substrates. Any hydrocarbon can be used as a precursor for DLC deposition by the PECVD method. In this study, CH_4 gas was used. This deposition of DLC was carried out at substrate temperatures below 200 °C. Hydrogen content was determined by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) analysis and is from 30 to 40 at. %.

ta-C coatings were obtained by cathodic arc ion plating, a physical vapor deposition (PVD) process. This process is mainly used as TiN, CrN, or TiAlN coatings for cutting tools. Target materials in vacuum arc discharge between cathode and anode were vaporized and ionized. Graphite was used as the target material. By applying a negative voltage to the substrate, ionized carbon was deposited to the substrates. This deposition of DLC was carried out at substrate temperatures below 200 °C. This process does not use hydrocarbon as target materials so that hydrogen content is very small. This DLC shows harder characteristics than the other PECVD-fabricated DLC.

These films were coated on steel substrates with a surface roughness *Ra* of 10–30 nm in order to reduce the surface roughness of the coating. The surface roughness after the coating process was controlled in a range of *Ra* 20–40 nm.

Mechanical properties (hardness) of the coatings were determined by indentation measurements. Experiments were performed using a nanoindenter with a Berkovich indenter (three-sided pyramid, angle between edges: 115.12°). The imposed deformation was about 7%. Continuous stiffness measurement was used.

B. FIB preparation and TEM study

TEM samples were prepared by the FIB technique. A transversal cut of each sample was performed to obtain a 100-nm-thick cross section of the coating. To preserve the top of a coating, a Pt layer was previously deposited on the DLC coating before nanomachining by a Ga^+ ion beam. EFTEM experiments were performed on an LEO 912 energy

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

filter equipped with a cold stage holder in order to minimize irradiation damage. The microscope equipped with an omega energy filter was operated with an accelerating voltage of 120 kV. EELS spectra in the nanoprobe mode (spot size of 0.5 nm) were acquired using a JEOL 2010F operating with a 200 kV accelerating voltage. FIB samples were also observed using an FEI XL 30 ESEM FEG operating in vacuum (accelerating voltage of 30 kV). Observations were performed using a secondary electron (SE) detector to obtain a topographic image of the FIB preparation, or in the transmission mode to compare results obtained with the other accelerating voltages (200 kV and 120 kV).

C. Friction experiments

Friction tests were performed in a Cameron-Plint tribometer with a cylinder on flat configuration and a reciprocating movement. Before the test all samples were cleaned with heptane and alcohol in an ultrasonic bath and then friction tests were performed at 80 °C with a sliding speed of 0.01 m s^{-1} under a normal load of 315 N (corresponding to a maximum Hertzian contact pressure of 0.8 GPa with a 6 mm cylinder) for 1 h in the presence of pure glycerol ($C_3H_8O_3$). The stroke length was equal to 7 mm to obtain a total sliding distance of 36 m. We performed preliminary tests with glycerol at several temperatures from 20 °C to 100 °C (not shown in this paper). Low friction coefficients (from 0.03 to 0.07) were obtained at all temperatures tested, and the lowest friction coefficient was obtained at 80 °C. Thus, we chose this temperature to perform the friction experiments in this study.

Each friction test was repeated three times under the same conditions to check the reproducibility of the measurements.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Characterization of pristine *ta*-C and *a*-C:H coatings

The evaluation of the physical properties from plasmon loss spectra was performed using different relations. We used the empirical relationship between the energy of the low-loss peak (E_p) and the hardness (H) proposed by Howe and Oleshko:[12]

$$\log(H) = -7.44 + 6.1 \log(E_p). \quad (1)$$

The relation obtained by Xu *et al.*[13] connects the hardness of *ta*-C coatings to the deposition bias energy used, and a relation between the energy of the low-loss peak (E_p) and the hardness (H) was deduced:

$$\log(H) = -4 + 3.8 \log(E_p). \quad (2)$$

The measurement of density (D) and sp^3/sp^2 ratio (R) were also obtained from the energy of the plasmon peak maximum according the following relations:

$$\log(D) = -202.71 \log(E_p)^2 + 605.84 \log(E_p) - 450.72, \quad (3)$$

$$\log(R) = 1.0519 \log(E_p) + 1.9563. \quad (4)$$

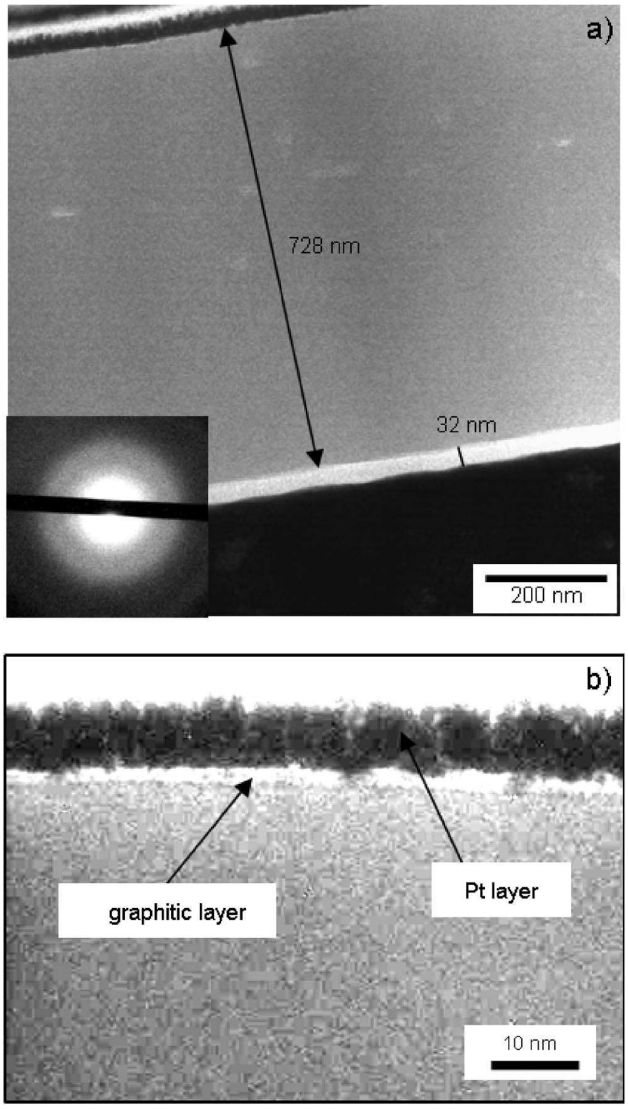


FIG. 1. (a) EFTEM image at 30 eV of *ta*-C coating. The coating is 728 nm thick and an interlayer of 32 nm is present between the main coating and the iron substrate. A Pt protective coating (25 nm) was deposited on the DLC coating before cutting. (b) Energy-filtered image at 6 eV of the top of the coating. A graphitic layer 2 nm thick can be observed at the extreme surface (just below the Pt coating which was only 7 nm thick on this area).

1. ta-C coating

Figure 1(a) shows an EFTEM image recorded at 30 eV energy loss of the *ta*-C coating, which easily reveals the presence of a 30-nm-thick interlayer between the carbon coating and the steel substrate. The carbon coating has essentially an amorphous structure, as revealed by the electron diffraction pattern also shown in Fig. 1. The carbon coating is 730 nm thick. A TEM image at a higher magnification on the top of the coating shows the presence of a very thin layer at the extreme surface. An ESI image was performed at 6 eV energy loss, energy corresponding to the transition π/π^* in graphitic carbon [Fig. 1(b)]. In these conditions, a 3-nm-thick layer becomes bright, confirming the presence of graphitic carbon at the top surface of the coating. At this stage, the coating can be described as composed of a main amor-

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

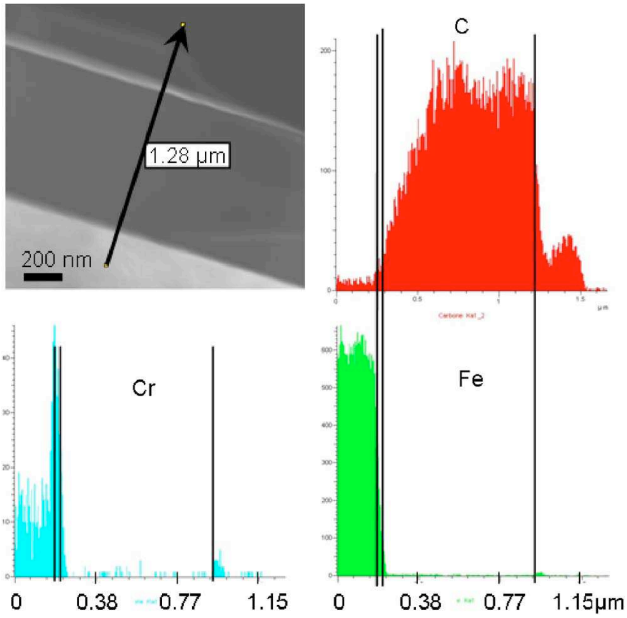


FIG. 2. EDS analysis (line scan) on the entire coating (from the substrate to the resin coating deposited on the Pt layer). Profiles of carbon, iron, and chromium elements along the line scan.

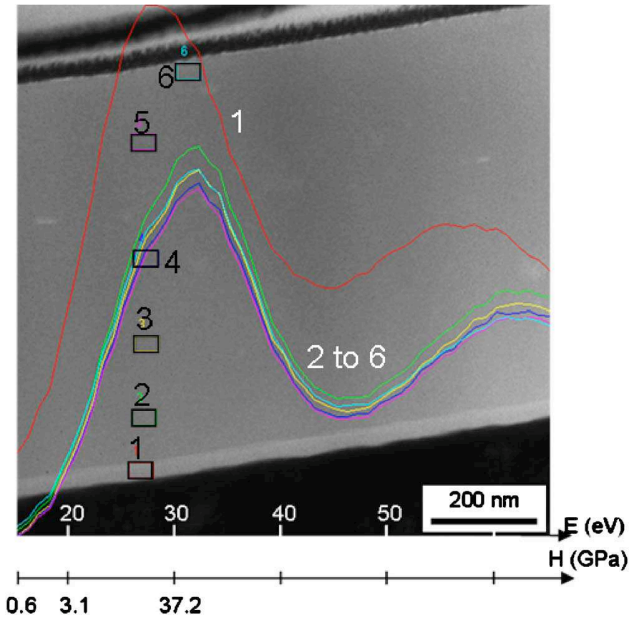


FIG. 3. EFTEM image at 30 eV with reconstructed spectra of a set of images between 11 and 66 eV on six positions indicated in the picture (position 1: interlayer; position 2–5: main coating). A corresponding scale of hardness calculated with the relation of Howe *et al.* is mentioned below the picture.

phous carbon layer (730 nm), an interlayer near the substrate (30 nm), and a very thin graphitic layer at the extreme surface (3 nm).

Energy-dispersive spectroscopy (EDS) analysis was used to analyze more precisely the interlayer between the coating and the substrate. A line scan was performed across the coating from the substrate to the platinum layer deposited on the DLC coating before FIB machining (Fig. 2). Three elements were monitored: carbon, iron, and chromium. Results show that the interlayer is mainly composed of chromium, iron, and carbon.

EFTEM with the ESI method was used to study the homogeneity of the main coating and the characteristics of the interlayer (Fig. 3). A series of energy-loss images were acquired between 11 and 66 eV. The image obtained at 30 eV is presented in Fig. 3. Then low-loss spectra were reconstructed from six selected areas of 1300 nm^2 each: one in the interlayer (position 1) and five at different positions inside the main part of the coating (positions 2–6). Spectra obtained on positions 2–6 are very similar, proving the homogeneity in the carbon structure on the entire coating thickness. A shift in the plasmon loss peak energy can only be observed for the spectrum on position 1. Empirical relations existing between the maximum of the low-loss plasmon peak and the value of the hardness typically show an increase of energy of the plasmon peak with hardness. This means that the interlayer presents a lower hardness than the carbon coating.

The plasmon peak for the interlayer is at 28 eV energy loss, which corresponds to a hardness of about 24 GPa, while the energy of the plasmon peak in carbon is at 31.7 eV, corresponding to about 52 GPa. By using the relationship obtained from the results of Xu, we obtain a hardness of 31 GPa for the interlayer and 50 GPa for the main coating. Hardness was determined equal to 60/70 GPa by nanoindentation measurement (Table I). This proves that EELS is a valuable technique to determine hardness. Also, using the relations Eqs. (3) and (4), we can deduce the density and the sp^3/sp^2 ratio for the main coating. We found 87% of sp^3 carbon and a density of 3430 kg/m^3. Crystalline diamond contains 100% of sp^3 carbon and presents a density of 3517 kg/m^3 and a hardness of approximately 100 GPa.

2. *a*-C:H coating

TEM observations on the *a*-C:H coating reveal that this coating is in fact composed of four different layers with different thicknesses, as shown in Fig. 4. TEM coupled with the FIB preparation technique was the only method able to show the presence of this multilayer structure.

A series of energy-loss images between 11 and 33 eV was acquired. The image obtained at 20 eV is presented in Fig. 3. Reconstructed plasmon loss spectra from four selected areas corresponding to the four layers visible in the TEM image are shown in Fig. 5. These results show that the coating is composed of four superimposed layers with an increasing hardness starting from the substrate to the top of the main coating. Table II summarizes the energy of the low-loss peak and the corresponding calculated hardness according to Eq. (1).

B. Friction of *ta*-C and *a*-C:H with glycerol

Friction properties of a *ta*-C/*ta*-C couple and a *a*-C:H/*a*-C:H couple lubricated in the presence of pure glycerol were evaluated. The evolution of the average friction coefficient versus sliding distance obtained for these two couples is shown in Fig. 6 and compared with that obtained for a steel/steel couple. The couple *ta*-C/*ta*-C exhibited an ultralow friction coefficient of ~0.025 in comparison to

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

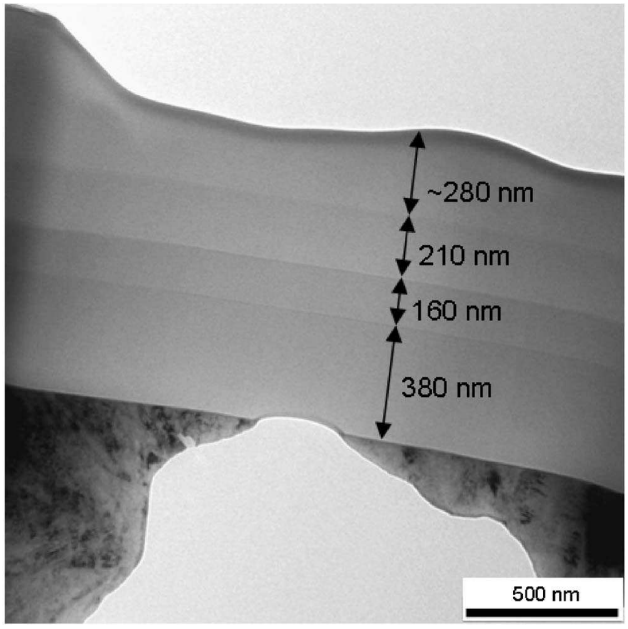


FIG. 4. TEM picture of *a*-C:H coating showing that it is in fact composed of four parts.

a-C:H/*a*-C:H ($\mu \sim 0.1$) and steel/steel ($\mu \sim 0.15$) couples under the same conditions. After friction tests, optical images of the flats revealed wear for the steel/steel couple [Fig. 7(a)] and delamination for the *a*-C:H/*a*-C:H couple [Fig. 7(b)], while no apparent wear was found for the *ta*-C/*ta*-C couple [Fig. 7(c)], but the formation of a tribofilm is observed with a blue-pink pigmentation (not visible on the black/white image). The origin of this pigmentation is still unknown.

C. Characterization of *ta*-C coatings after friction test

FIB EFTEM analysis on the *a*-C:H coating after friction could not be undertaken because of its early delamination. A

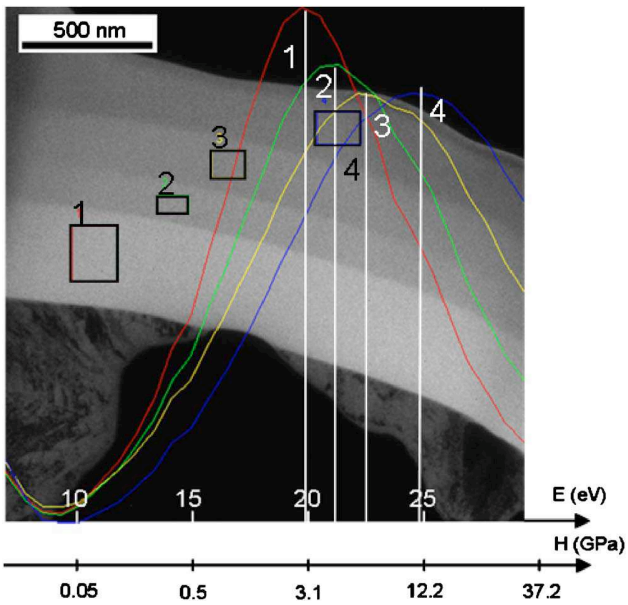


FIG. 5. EFTEM image with reconstructed spectra of a set of images between 11 and 33 eV on four positions indicated in the picture corresponding to the four parts of the coating. A corresponding scale of hardness calculated with the relation of Howe *et al.* is mentioned below the picture.

TABLE II. Energy of the low-loss peak for the four stratas of the *a*-C:H coating and the corresponding calculated hardness from Eq. (1).

E (eV)	Hardness (GPa)
19.8	2.9
21.2	4.5
22.5	6.4
24.8	11.6

FIB EFTEM analysis was then performed on the *ta*-C coating after friction testing in the pink-blue wear scar area. A 30 eV energy loss ESI image is reported in Fig. 8(a) to be directly compared with the one obtained on the pristine coating in Fig. 1(a). A measurement of the thickness of the carbon coating clearly indicates that a carbon thickness of about 75 nm was lost during the friction test with glycerol. A lot of tree-like structures can also be clearly observed in the bulk of the carbon film, but the interlayer itself was not modified [Fig. 8(b)]. These structures start from a certain depth inside the coating and seem to grow up and expand toward the top of the surface.

Using the image-spectrum method previously described, a series of energy-loss images between 13 and 40 eV was acquired. The image obtained at 30 eV is presented in Fig. 9. Then EELS low-loss spectra were reconstructed from nine selected areas: eight at different positions inside the main part of the coating (positions 1–8) and one in the interlayer (position 9). The spectrum of the interlayer is similar to the one before friction in the pristine sample, confirming that the adhesion of carbon to steel has not been modified. The comparison of spectra obtained from positions 1–8 indicates that the main coating became nonhomogeneous, contrary to the pristine coating. An energy shift in the energy of the plasmon peak maximum is clearly depicted, corresponding to an increase of the energy of the plasmon peak maximum with coating depth. Table III summarizes the energy of the plasmon peak maximum and the corresponding calculated hard-

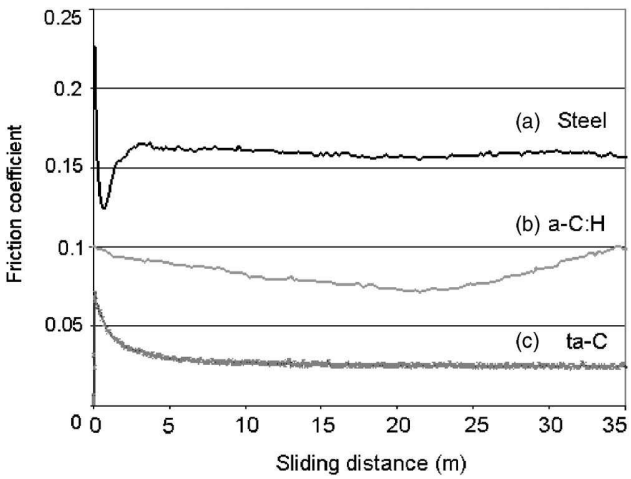


FIG. 6. Friction coefficients of (a) a steel/steel couple (black), (b) an *a*-C:H/*a*-C:H couple (gray), and (c) a *ta*-C/*ta*-C couple (dark gray) lubricated by pure glycerol.

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

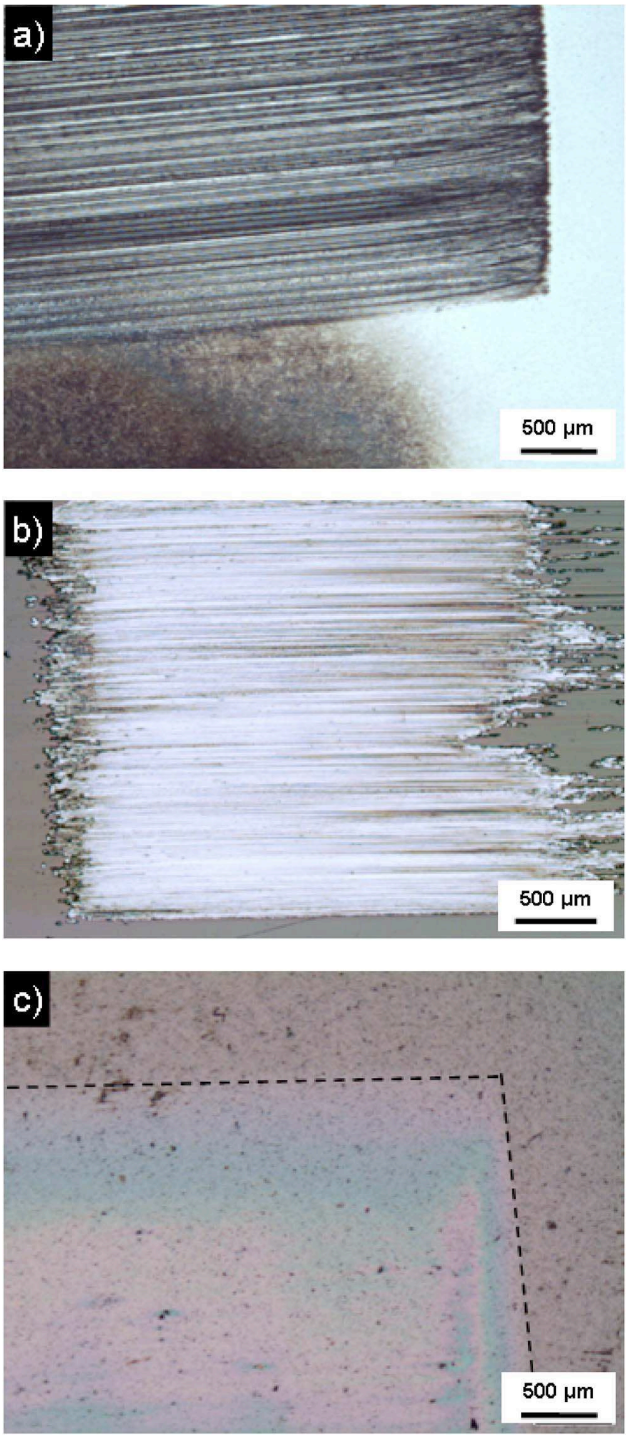


FIG. 7. Optical image of flat wear scar of (a) steel, (b) *a*-C:H, and (c) *ta*-C (tribofilm, see dashed line).

ness according to Eq. (1). These results clearly show a significant reduction in hardness at the top of the *ta*-C coating, after friction.

Scanning electron microscopy (SEM) observations were carried out on the two sides of the FIB sample and are shown in Fig. 10. They appear very smooth, since no topographic contrast is observed. This suggests that the tree-like structures observed by EFTEM analysis are not an artifact due to FIB preparation but may indicate a structure modification of the *ta*-C structure during friction testing.

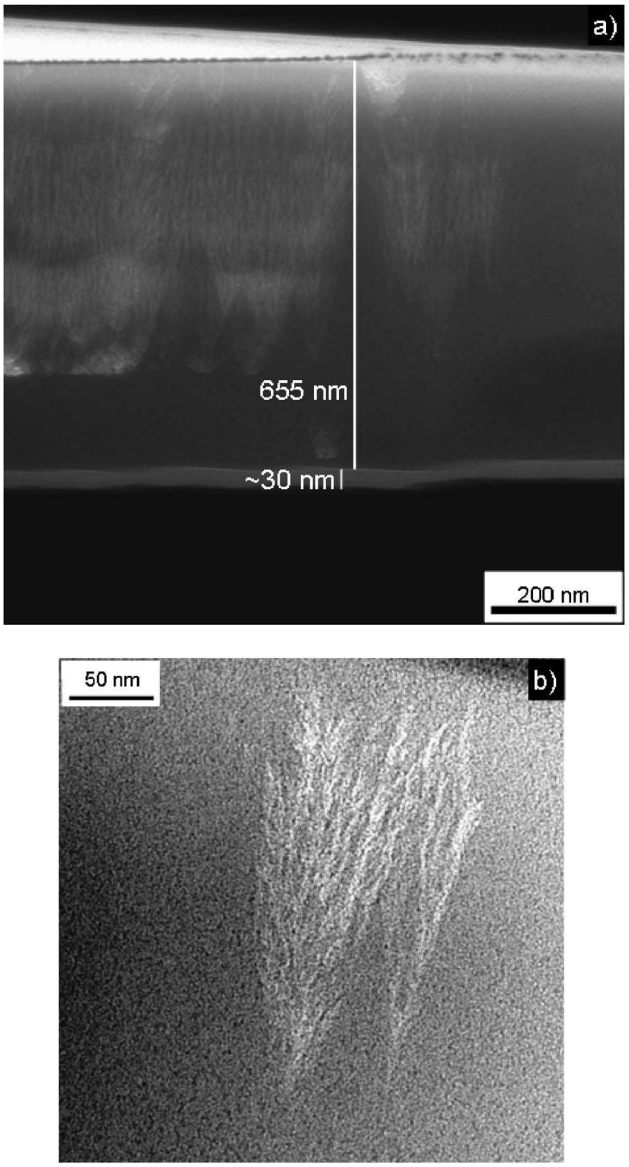


FIG. 8. (a) EFTEM image at 30 eV of *ta*-C coating after friction test. The coating is 655 nm thick and the interlayer of 30 nm is also present. (b) A kind of tree structure can be observed inside the coating.

The origin of the tree-like structures observed inside the coating is not obvious. We made an electron diffraction study in the tree-like structures and the corresponding dark field images. In the electron diffraction of the *ta*-C coating, a diffuse (002) basal plane ring is observed, corresponding to sp^2 carbon clusters present in the percolated sp^3 carbon network. The dark field image with the diaphragm positioned on the (002) ring effectively shows the presence of graphitic carbon in the tree-like structures but also in a well-defined layer at the top of the coating [Fig. 11(b)]. This observation is in good agreement with the gradient of hardness evidenced by the shift in the energy of the plasmon peak maximum (Fig. 9). An ESI image at 529 eV energy loss (*O-K* edge region, Fig. 12) shows the presence of oxygen on the top surface. This confirms the hydroxylation of the *ta*-C surface when the *ta*-C surface is lubricated with glycerol molecules.[2]

The thickness loss of the *ta*-C coating after the friction test is certainly due to a little wear. We can compare that to a

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

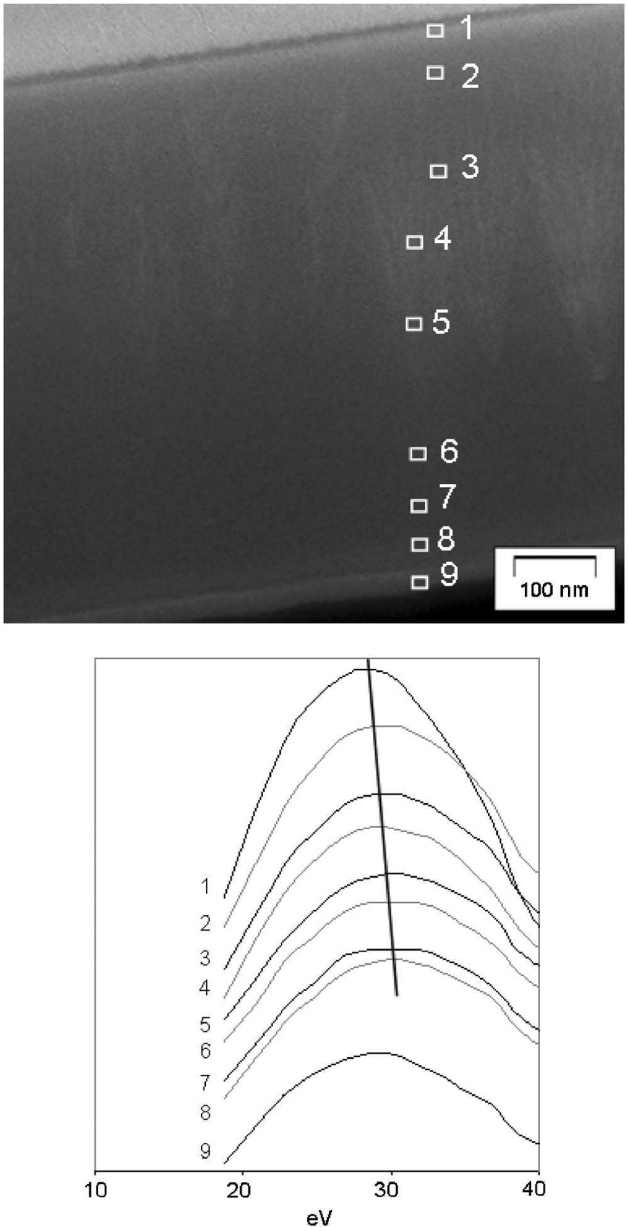


FIG. 9. EFTEM image at 30 eV with reconstructed spectra of a set of images between 13 and 40 eV on nine positions indicated in the picture (position 1–8: main coating, position 9: interlayer).

self-polishing of the *ta*-C coatings, which allows the perfect accommodation of two antagonistic surfaces. The formation of the sp^2-rich tree structures, which appear like clear zones in the higher part of the layer, results in a local density reduction in these zones. "Empty" volume generated by this transformation must be important and consequently, the compressive stresses must be released in the considered zones, which involves heterogeneities if the unaffected zones are considered. As these transformed zones are numerous, the global compressive stresses should strongly decrease. A reduction of the residual stresses was already observed for smooth, fine-grained diamond films with an increasing sp^2 content.[17] As ultralow friction was obtained with this coating in the presence of glycerol, we consider the hardness loss at the top of the coating beneficial, as a kind of self-adaptation

TABLE III. Energy of the low-loss peak of the nine spectra from Fig. 9 and their corresponding calculated hardness from Eq. (1).

Spectrum	E (eV)	H (GPa)
1	28.3	26
2	29	30.2
3	29.2	31.5
4	29.4	32.9
5	30	37.2
6	30.4	40.3
7	30.6	42
8	30.8	43.7
9	28.7	28.4

of the coating during the friction to release their high residual compressive stresses due to the elaboration process. Moreover, the graphitization which takes place on the extreme surface of the coating results from an active unsaturated sp^2-bonded surface being able to react with glycerol molecules. Friction experiments (not shown here) performed on pure graphite in a controlled atmosphere containing glycerol molecules confirm this high reactivity of sp^2 bonding toward OH groups.

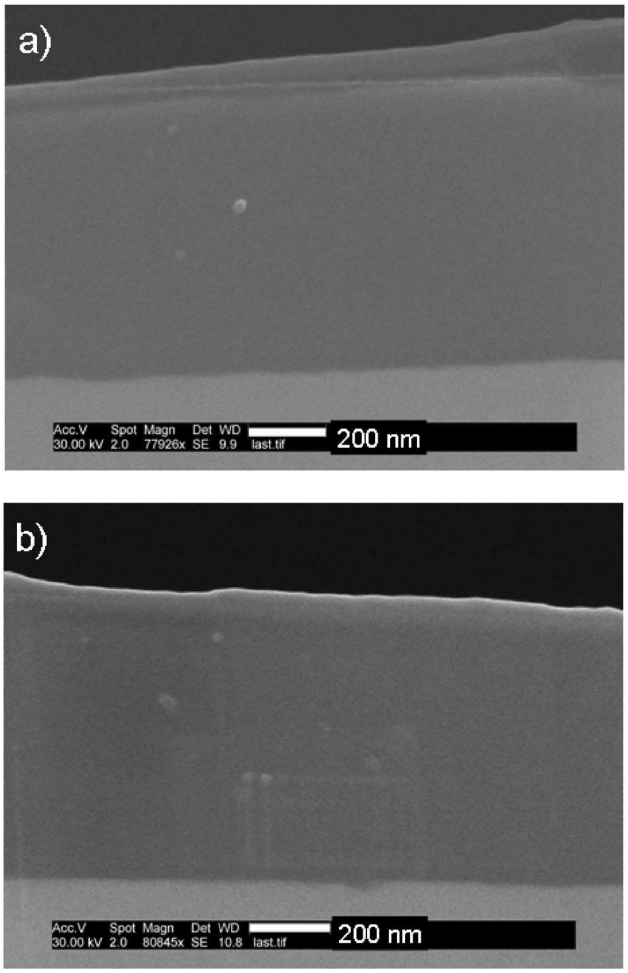


FIG. 10. SEM images of the *ta*-C coating after friction testing obtained by using a SE detector. These images give a topographic contrast.

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

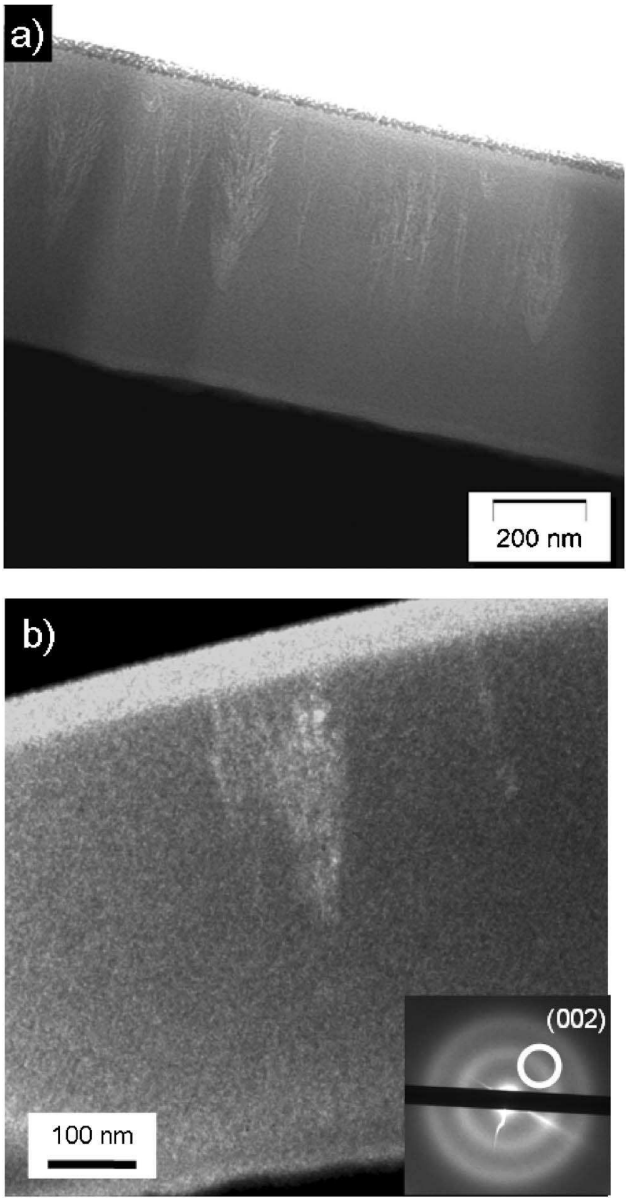


FIG. 11. Dark field image performed with the diaphragm positioned on the (002) ring. This image shows the graphitic nature of the tree-like structures and the presence of a well defined layer at the top of the coating.

All the results obtained for *ta*-C coatings confirm the lubrication mechanism proposed by Kano *et al.* for *ta*-C/*ta*-C contact lubricated by glycerol monooleate (GMO)[2] and also proposed by Matta *et al.* for *ta*-C/*ta*-C contact lubricated by glycerol,[18] which is based on a hydroxylation of the extreme surface of the *ta*-C coating. As proposed by Kano *et al.*, this mechanism is similar to the one observed for hydrogenated DLC, which presents hydrogen at the top surface. In that case, superlow friction has be explained by a repulsion between the two surfaces, since hydrogen atoms are slightly positively charged.[19] In the case of hydroxylated *ta*-C coatings, low friction can be attributed to the very low-energy interaction between OH-terminated surfaces sliding on each other.[2] Furthermore, results presented here suppose that the bulk coating is also responsible in this low-friction lubrication mechanism, since structural modifications are observed inside the coatings.

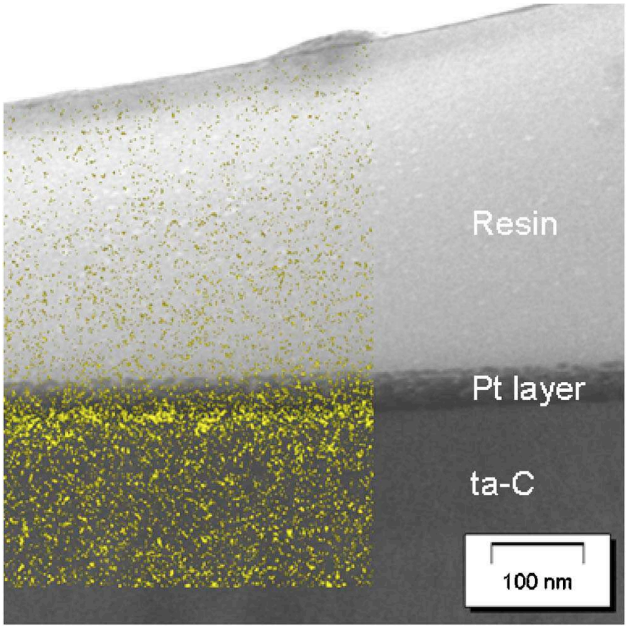


FIG. 12. Overlay of an ESI image of oxygen (529 eV) in yellow on a zero-loss image of the *ta*-C coating. These results prove a hydroxylation of the coating during friction testing.

IV. CONCLUSION

TEM (EELS and EFTEM) coupled with FIB sample preparation is a valuable technique to fully characterize DLC coatings from the extreme surface to the interface with the substrate. For *ta*-C coatings, a thin graphite layer on the extreme surface of the coating was evidenced before friction. The interface of the coating with the substrate was also studied to check the good adhesion of the coating on its substrate. For the *a*-C:H coating, the four-layer structure was observed. FIB/TEM was the only technique able to show this four-layer structure. Hardness values obtained for the two coatings by using EELS study and the relation of Howe *et al.* gives results close to those obtained by nanoindentation experiments. In the case of *a*-C:H coatings, the hardness measured by nanoindentation corresponds to a composite hardness of the coating, taking into account the various layers. Thus, EELS coupled with FIB gives more detailed information on the structure of the coatings than nanoindentation measurements.

Observations after friction of the *ta*-C coating allow monitoring of the structural changes of the coating during friction testing (the presence of the tree structures). Chemical changes of the extreme surface of the coating were also studied by EFTEM. The presence of oxygen at the top surface, due to a hydroxylation of the coating during friction with glycerol, was clearly observed.

TEM observations performed on FIB samples gave important results for a better understanding of the tribological results obtained with the *ta*-C coating lubricated with glycerol. These two techniques allow a structural and mechanical characterization of the *ta*-C coating and also a chemical characterization of the extreme surface. They can be considered very promising techniques to characterize tribological systems.

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

[1]A. Erdemir and C. Donnet, J. Phys. D **39**, R311 (2006).
[2]M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet, and T. Le Mogne, Tribol. Lett. **18**, 245 (2005).
[3]J. Kulik, Y. Lifshitz, G. D. Lempert, J. W. Rabalais, and D. Marton, J. Appl. Phys. **76**, 5063 (1994).
[4]G. M. Pharr, D. L. Callahan, S. D. McAdams, and T. Y. Tsui, Appl. Phys. Lett. **68**, 779 (1996).
[5]L. A. Giannuzzi, J. L. Drown, S. R. Brown, R. B. Irwin, and F. Stevie, Microsc. Res. Tech. **41**, 285 (1998).
[6]L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie, Micron **30**, 197 (1999).
[7]S. D. Berger, D. R. McKenzie, and P. J. Martin, Philos. Mag. Lett. **57**, 285 (1988).
[8]L. B. Leder and J. A. Suddeth, J. Appl. Phys. **31**, 1422 (1960).
[9]J. J. Gilman, Philos. Mag. B **79**, 643 (1999).
[10]V. P. Oleshko, M. Murayama, and J. M. Howe, Microsc. Microanal. **8**, 350 (2002).
[11]V. P. Oleshko and J. M. Howe, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **839**, 2.11.1 (2005).
[12]J. M. Howe and V. P. Oleshko, J. Electron Microsc. (Tokyo) **53**, 339 (2004).
[13]S. Xu, B. K. Tay, H. S. Tan, L. Zhong, and Y. Q. Tu, J. Appl. Phys. **79**, 7234 (1996).
[14]L. Reimer, *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy* (Springer-Verlag, New York, 1995).
[15]J. L. Lavergne, J. M. Martin, and M. Belin, Microsc. Microanal. Microstruct. **3**, 517 (1992).
[16]J. Y. Yan, F. R. Chen, and J. J. Kai, J. Electron Microsc. (Tokyo) **51**, 391 (2002).
[17]P. Djemia, C. Dugautier, T. Chauveau, E. Dogheche, M. I. De Barros Bouchet, and L. Vandenbuckle, J. Appl. Phys. **90**, 3771 (2001).
[18]C. Matta, M. I. De Barros Bouchet, T. Le Mogne, B. Vacher, J. M. Martin, and T. Sagawa, Lubr. Sci. (to be published).
[19]S. Dag and S. Ciraci, Phys. Rev. B **70**, 241401 (2004).

Downloaded 28 Sep 2007 to 156.18.46.125. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol. Coupling of experimental and simulation studies

M I De Barros Bouchet [1], C Matta [1], Th. Le-Mogne[1], J Michel Martin [1], Q Zhang [2], W Goddard III [2], M Kano [3], Y Mabuchi[4] and J Ye [5]

[1] Laboratory of Tribology and System Dynamics,Ecole Centrale de Lyon, 69134 Ecully, France
[2] Materials and Process Simulation Center, California Institute of Technology, Pasadena CA, USA
[3] Nissan Research Center, to Kanagawa Industrial Technology Center, 705-1, 1 Shimo-imaizumi, Ebina, Kanagawa 243-0435, Japan
[4] Materials Engineering Department, Nissan Motor Co., Ltd., 6-1,Daikoku-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, Japan
[5] Research Department, NISSAN ARC LTD., 1 Natsushima-cho, Yokosuka 237-8523, Japan

E-mail corresponding author: maria-isabel. de-barros@ec-lyon.fr

Abstract. We report a unique tribological system that produces superlubricity under boundary lubrication conditions with extremely little wear. This system is a thin coating of hydrogen-free amorphous Diamond-Like-Carbon (denoted as ta-C) at 353 K in a ta-C/ta-C friction pair lubricated with pure glycerol. To understand the mechanism of friction vanishing we performed ToF-SIMS experiments using deuterated glycerol and ^{13}C glycerol. This was complemented by first-principles-based computer simulations using the ReaxFF reactive force field to create an atomistic model of ta-C. These simulations show that DLC with the experimental density of 3.24 g/cc leads to an atomistic structure consisting of a 3D percolating network of tetrahedral (sp^3) carbons accounting for 71.5% of the total, in excellent agreement with the 70% deduced from our Auger spectroscopy and XANES experiments. The simulations show that the remaining carbons (with sp^2 and sp^1 character) attach in short chains of length 1 to 7. In sliding simulations including glycerol molecules, the surface atoms react readily to form a very smooth carbon surface containing OH-terminated groups. This agrees with our SIMS experiments. The simulations find that the OH atoms are mostly bound to surface sp^1 atoms leading to very flexible elastic response to sliding. Both simulations and experiments suggest that the origin of the superlubricity arises from the formation of this OH-terminated surface.

1 Introduction

1.1 Survey on Extremely low Friction under boundary lubrication

Systematic research on friction started with Leonardo da Vinci (1516). The traditional Amonton friction law $F=\mu N$ relates the friction force F to the normal load via the friction coefficient μ. The Bowden and Tabor model of friction provides a good starting point for understanding how a thin interface film can drastically reduce the friction coefficient [1]. The friction coefficient is assumed to depend on the normal load W, the real contact area A and the shear strength S of the interfacial tribofilm (or film transfer) as:

$$\mu=S\frac{A}{W} \qquad (1)$$

The shear strength S of solids at high pressure is generally observed to be pressure dependent, which can be approximated by [2]:

© 2007 IOP Publishing Ltd

$$S = S_0 + \alpha P \tag{2}$$

According to the Hertzian contact theory (below the elastic limits), and in the sphere-on-plane configuration, the friction coefficient μ depends of three variables as [3]:

$$\mu = S_0 \pi \left(3 \frac{R}{4} E \right)^{2/3} W^{-1/3} + \alpha \tag{3}$$

Where E is the composite elastic modulus of the contacting materials and R is the radius of the sphere. This simplified model assumes that the real contact area corresponds to the Hertzian zone, as calculated in equation (3). This assumption has been verified for soft and very thin interface films that lead to good accommodation in the contact geometry. Therefore, friction measurements at different normal loads can be useful to determine S_0 and α values in a given tribological system. However, equation (3) indicates that the minimum friction coefficient value is α so that the friction cannot vanish completely. For example friction experiments performed on MoS_2 coatings under different atmospheres [4-8] have led to α =0.001. On the other hand, if the shear strength of the interface is very low, say 25 MPa, μ is predicted to be a few thousandths (μ< 0.01) making the measurement of friction very difficult. The accuracy of mechanical devices measuring the friction tangential force and the normal load simultaneously makes it difficult to quantify the friction for μ< 0.01, which we refer to as extremely low friction or superlubricity.

In the case of very thin interface films such as H-terminated surfaces on carbon materials, or very thin tribofilms (thickness below 2 nm), it is not certain that equations (2) and (3) are still valid and the existence of a limiting value to the lowest friction attainable remains questionable.

1.2. Superlubricity of MoS_2 and DLC

The macroscopic friction laws in equations (1)-(3) result from the combined response of many microcontacts, which, in turn, constitute an ensemble of nanoscale contacts. Probably the most fundamental question in tribology concerns the route via which energy is dissipated in the contacts. Superlubricity (the vanishing of friction force) was predicted theoretically by Hirano [9] in 1991 based on frictional anisotropy between incommensurate crystal surfaces. This prediction was verified experimentally by some of the authors [4-8]. Thus in 1993 the friction coefficient on pure molybdenum disulphide (MoS_2) coatings was shown experimentally to become immeasurably small (i.e., below 0.002) in an ultrahigh vacuum [4]. High-resolution transmission electron microscopic (TEM) investigations [4] showed that the super low friction behavior probably has a structural origin, arising from the frictional anisotropy between rotated MoS_2 nanocrystals in the contact area. In 2000, Chhowalla and Amaratunga [10] reported similar ultralow friction and wear performance for a fullerene-like MoS_2 nanoparticle material. It was later discovered by several authors independently that some hydrogenated diamond-like carbon (DLC) coatings exhibit the same super low state with a friction coefficient lying in the millirange [11]. The super low friction property was obtained when sliding a DLC surface (a-C:H) containing a large amount of hydrogen (more than 40 atomic %) on steel (or the same DLC material) in an ultrahigh vacuum or in a dry inert gas atmosphere [11, 12]. Previous results indicated that hydrogen plays a dominant role in the friction behavior of a-C:H films [13, 14]. Here the formation of a transfer film on the steel counterface seems a necessary condition [15]. The resulting topcoats were suggested to interact through weak van der Waals forces and repulsive electrostatic forces due to positively charged H-terminated carbon atoms [14]. It is plausible that friction between H-terminated carbon surfaces would be low because the C-H/C-H interface has a low binding energy of 0.08 eV per bond. According to the model in equation (3), the shear strength of 10 MPa expected for such a system would lead to a steady-state friction coefficient lower than 0.01 [14].

Such systems with super low friction are certainly of great interest to address tribological issues for space applications, but for industrial machines, it is the friction under the boundary lubrication conditions that is relevant. We report here the first example of super low friction for such systems.

2. Methods

2.1. Sliding test experiments

The pin-on-disc sliding tests were conducted in the following manner. The pins, measuring 5 mm in diameter and 5 mm in length, were made of hardened bearing steel (AISI 52100) and polished to a surface roughness of Ra 0.05 micron. The disc measured 35 mm in diameter and 2.5 mm in thickness and was made of carburized steel. The three pins were secured to prevent them from rotating and were pressed against the toric sliding surface of the rotating disc at a position that was 20 mm in diameter from the center of the disc. Contact at the sliding interfaces was in the shape of lines under high Hertzian pressure of 700 MPa. Lubrication was provided by an oil bath heated to 353 K. The sliding speed was varied in a range of 0 to 1 m/s for the results in figure 1.

The SRV sliding tests were performed with a reciprocating, needle-pin-on-flat-disc tribometer that was lubricated before the test by wetting it with several droplets (5 cc) of the test oil heated to 353 K. The pins, measuring 18 mm in diameter and 22 mm in length, were made of hardened steel and polished to a surface roughness of Ra 0.05 micron. The disc measured 24 mm in diameter and 7.9 mm in thickness and was made of carburized steel. The reciprocating pins were pressed against the stationary disc by a force of 400 N that generated 270 MPa of pressure. The length of the track was 3.0 mm and the reciprocating time was 15 minutes at 50 Hz.

2.2. DLC coating preparation

The ta-C DLC coating was applied to the polished carburized steel disc and the hardened steel pins to a thickness of 0.5 micron from a graphite target by arc-ion plating, a physical vapor deposition (PVD) process, and did not contain hydrogen. The hydrogen-containing DLC (a-C:H) coating was applied to the polished carburized steel disc and hardened steel pins to a 1.0-micron thickness by a plasma-assisted chemical vapor deposition (CVD) process from hydrocarbon gas and contained about 20 at% of hydrogen.

2.3. Surface analysis experiments

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray Excited Auger Electron Spectroscopy (XAES) data were obtained using a VG 220I apparatus. XPS was performed with a non-monochromatized source that had a dual anode for MgKα or AlKα irradiation. The size of the X-ray probe was set at 100 $\times$100 μm^2 so that well spatially resolved analysis can be achieved. XAES spectra were recorded with the 0.5$\times$0.5 μm^2 focused electron beam which permits a high spatial resolution. Special attention has been paid to the Auger C_{KLL} line to obtain a good signal/noise ratio. Interestingly, the thickness probed in XPS and XAES is about 5 nm with the exponential decay.

Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) experiments were performed with a ToF-SIMS V apparatus from ION-TOF. For static Static SIMS analysis (SSIMS), Au^+ pulsed ion beam of 25 KeV energy was used for scanning an area of 100 $\times$100 μm^2 on the surface. The diameter of the spot was smaller than 1 μm in order to obtain average information. In SSIMS, chemical information is coming from a depth of 0.1-1 nm below the surface. This is much more near-surface information than the one obtained with XPS and XAES techniques. With pure ^{13}C glycerol (^{13}C G) and deuterated glycerol (^{2}H G) lubricants, SSIMS spectra were recorded inside and outside the tribofilm area to clarify the material change on the ta-C surface *after* the super low friction tests.

For Dynamic SIMS (DSIMS), depth profiles were obtained combining depth profiling with secondary ion analysis. Sputter erosion was achieved using O_2^+ ions low energy beam of 0.5 KeV. Analysis of the crater centre was performed using Ga+ ions high-energy beam of 15 KeV.

Before surface analysis, all samples tested in friction were cleaned with heptane in ultrasonic bath for 15 minutes. It is important to mention that the glycerol mono-oleate (GMO) and glycerol are not soluble in heptane but are emulsified with an ultrasonic bath.

2.4. FIB preparation and TEM study

Transmission Electron Microscopy sample was prepared by Focused Ion Beam technique. A transversal cut of ta-C sample was performed to obtain a 100 nm thick cross-section of the coating. To preserve the top of coating, a W layer was previously deposited on the DLC coating before nanomachining by a Ga+ ion beam. Energy Filtered TEM experiments were performed on a LEO 912 energy-filtering equipped with a cold stage holder, in order to avoid irradiation damage. The microscope equipped with an omega energy filter was operating with an accelerating voltage of 120 kV. EELS spectra in the nanoprobe mode (spot size of 0.5 nm) were acquired using a JEOL 2010F operating with a 200 kV accelerating voltage. FIB samples were also observed using a FEI XL 30 ESEM FEG operating in vacuum (accelerating voltage of 30kV). Observations were performed using secondary electron (SE) detector to obtain a topographic image of the FIB preparation, or in the transmission mode to compare results obtained with the other accelerating voltages (200 kV and 120 kV).

2.5. Computer simulation methods.

These studies used the ReaxFF reactive force field based on quantum mechanics studies of structures and reactions of many carbon-based systems [16]. Previous studies have documented the accuracy of ReaxFF to describe reactions and to prepare structures for amorphous systems [17].

2.5.1. The atomistic structure of Bulk ta-C DLC. In order to obtain an amorphous carbon structure from simulations, we started with a periodic cell containing 512 atoms in the diamond structure (4×4×4 superlattice), heated this system to 8000K for 2 ps to form the liquid phase, then quenched the system to 300 K at a cooling rate of 1400 and 100 K/ps, and finally equilibrated the structure at 300 K for 3 ps. The process was carried out for densities ranging from 2.7 to 3.4g/cm^3, leading to different energies. We found that lower cooling rates decrease the energy of DLC structures, leading to stable DLC structures with densities of 3.0 to 3.3g/cm^3. In this study, we discuss the 3.24 g/cc system (the experimental value).

2.5.2. Surface of ta-C DLC. To construct the surface of DLC, we cut through the cell with planes perpendicular to each of the x, y, and z direction. For each direction, we attempted to cut the solid at 40 places, equally spaced at 0.5 Å and spanning the periodic supercell of 14.75 Å. In each case, the two parts of the DLC were first separated by 1.5 Å and the positions of the atoms optimized to minimize the ReaxFF energy. Then we selected the plane with the lowest energy from each of the three sets and carried out MD at 300K while separating the planes by a total of 2.5 Å. Then we selected the best of these cases as the actual surface of this particular DLC structure. The results discuss one of these cases.

2.5.3. Computer Simulations of the frictional properties of lubricated surfaces of ta-C DLC. Using this surface we carried out MD simulations using ReaxFF, while sliding the top surface with respect to the bottom one [18, 19].

The ta-C/ta-C sliding couple was constructed by bringing two ta-C DLC slabs into contact. Periodic boundary conditions were imposed in the x-y plane, while about 45-48 Å of vacuum was allowed in the z direction. The bottom 0.9 Å of the lower slab (with 32 atoms per cell) were held rigid in all simulations

while the top 0.9 Å of the upper slab was slid at a constant velocity of 1nm/ps along the sliding direction. At each point, all remaining 480 atoms were allowed to move freely according to the forces. An external force was imposed along the z direction (perpendicular to the slabs) to keep the distance between the centers of mass of the two slabs constant. This provides the normal load.

Starting with the initial interface models at an initial temperature of 300 K we carried out constant energy MD simulations while keeping the cell parameters fixed (NVE). These calculations were carried out under a number of conditions including:

a) bare ta-C surfaces ;
b) introduction of 6 glycerol molecules to form a monolayer at the interface between ta-C surfaces,

3. Results and Discussion

We evaluated the friction properties under boundary lubrication conditions for more than 50 different kinds of DLC coating materials, including: hydrogen-containing DLC (a-C:H), metal-containing DLC (Me-C:H), and hydrogen-free DLC (a-C and ta-C). We found that the best performance is for hydrogen-free DLC (ta-C), which we focus on here.

3.1. Friction of Steel/DLC in presence of Glycerol Mono-Oleate (GMO)

We evaluated the effect of the friction-modifier additive glycerol mono-oleate (GMO) on the friction property of ta-C, when added in a poly-alpha-olefin (PAO) base oil. First, tribological tests were conducted using a pin-on-disc type machine consisting of three fixed pins sliding on a rotating disc as a function of the sliding speed (figure 1). The results are compared with those obtained with the a-C:H/steel pair in the same conditions and the results found for a needle bearing lubricated with 5W-30 engine oil. The results in figure 1 show that the friction coefficients of the ta-C/steel pairs are much lower than those of the a-C:H/steel pairs. Most notable here is that the ta-C/steel pair lubricated with PAO+GMO exhibited a super low friction coefficient of 0.006 at sliding speeds over 0.1 m/s (100 rpm), which is comparable to the friction coefficient of the needle bearing (pure rolling). This super low friction performance demonstrates for the first time that the rolling contact friction level of needle bearings can be obtained in sliding contact. The substantially lower friction coefficient observed for this material is consistent with the formation of a low-shear-strength tribofilm resulting from reactions of ta-C with GMO that might be formed on the hydrogen-free ta-C surface. To establish whether this is the case, we carried out experiments and computer simulations, as described below.

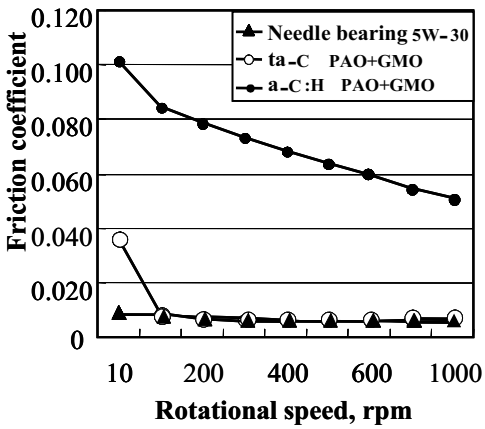


Figure 1: Friction properties of the ta-C/steel pair lubricated with PAO+GMO as a function of the sliding speed compared with those of a needle bearing.

We describe below computer simulations for ta-C finding that 71.5% of the carbon atoms have tetrahedral (sp^3) hybridization and connect to form a percolating 3D interconnected framework. This is corroborated by our XANES experiments [20] and XAES [21] results. Indeed, the XAES spectrum of ta-C coating in the derivative mode shows a fine structure that is assigned to KVV transitions involving π electrons as shown in figure 2. These observations are in good agreement with the works of Mizokawa et al. [22, 23], who indicated, as a fingerprint of the different carbon atoms arrangement, the distance D between the maximum of the positive-going excursion and the minimum of the negative-going excursion in the derivative XAES spectra. The percentage of sp^3 sites in our ta-C coating is thus estimated to 70%. This result is consistent with the high value for hardness (~ 65 GPa) and Young's modulus (650 GPa) we measured by nano-indentation and reported elsewhere [21]. In addition, our DSIMS profiling experiments detected no hydrogen in the bulk of the ta-C coating [21]. A chromium-based interlayer used to improve the adhesion of the ta-C coating to the steel substrate was also detected.

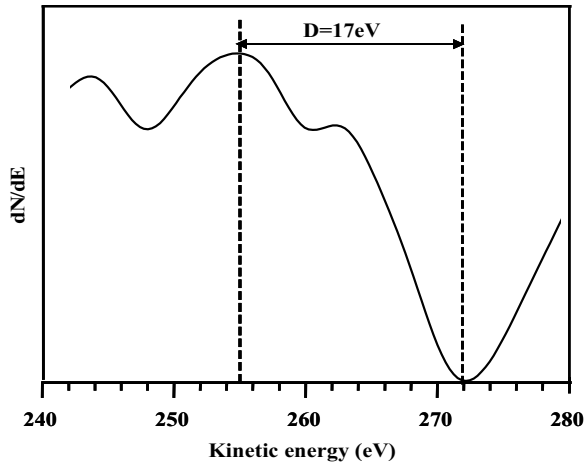


Figure 2: Derivated dN/dE XAES spectrum of ta-C.

Besides the surface sensitive application of AES and XANES, other techniques available for gaining direct imaging and information about changes in the cross-section of the sample were carried out. The Energy Filtered TEM image at 180 eV energy-loss with 7 eV slit width obtained on the FIB cross-section of the ta-C coated steel sample is presented in the figure 3(a). This loss energy permits to diminish the contrast of the image due to the difference between the iron and carbon atomic numbers. This leads to a best visualization of the AISI52100 steel structure and the 30 nm thick chromium-based interlayer previously detected by DSIMS. Notice the metal W layer located above the ta-C coating was necessary for applying the focused ion beam technique. The carbon coating is 730 nm thick and has essentially an amorphous structure. An EFTEM image was performed at 6 eV energy loss, energy corresponding to the π/π^* transition in graphitic carbon, and reported in figure 3(b). In these conditions, a 3 nm thick layer become bright showing the presence of sp^2-bonded carbon at the top surface of the coating. At this stage, our material would be denoted as tetrahedral amorphous carbon or ta-C in the C-H phase diagram terminology of Robertson [24] with an extreme surface (3 nm near to the W layer) richer in graphite-like carbon. This means that there is a chemical heterogeneity of the ta-C coating towards the surface region leading probably to a special surface reactivity in particular in presence of additives molecules.

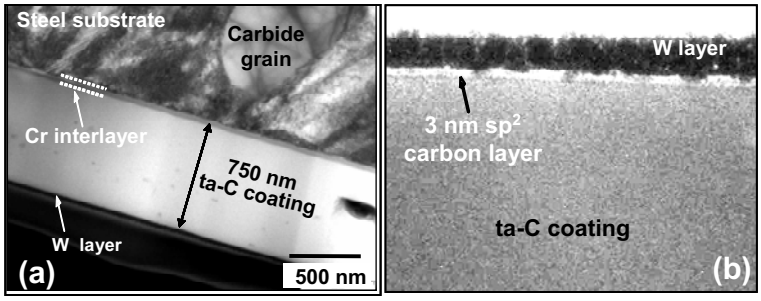


Figure 3: **(a)** EFTEM image at 180 eV energy-loss with 7 eV slit width of a cross-sectioned ta-C coating deposited on a steel substrate and **(b)** EFTEM image at 6 eV energy-loss with 4 eV slit width showing the 3 nm sp^2 carbon layer at the extreme surface of the ta-C coating.

Although the uppermost sliding surface and the underlying area are thought to control macro-scale friction behavior, it is difficult experimentally to estimate shear strength and friction behavior as a function of depth at the nanometer scale [25-28]. Recently, however, we developed a novel nanoscratch method to elucidate the macro-scale effect of reduced friction in relation to the nanoscale tribological properties [29]. The nanoscratch measurements reported in figure 4 show that the sliding area of the ta-C coated steel disc (which exhibits superlow friction in standard pin-on-disc tests) presents low shear strength and low friction coefficients at the nanoscale [29]. Figure 4 also shows the evolution of the nanoscale friction coefficient as a function of scratch depth for inside and outside the wear scar area for the three surface conditions. (1) a non-cleaned surface after the sliding test, (2) a cleaned surface subjected to supersonic cleaning in a hexane solvent and (3) a hexane-cleaned surface rewetted with PAO+GMO oil. The sliding area displayed a lower friction coefficient than the non-sliding area and with an obvious reduction within a depth of less than 5 nm from the surface. This result suggests that a thin tribofilm with low shear strength is formed on the sliding surface of the ta-C disc lubricated with PAO+GMO lubricant. The tribofilm was the reason for the ultralow friction observed for this material combination in the sliding tests. We show below results from the computer simulations consistent with this view.

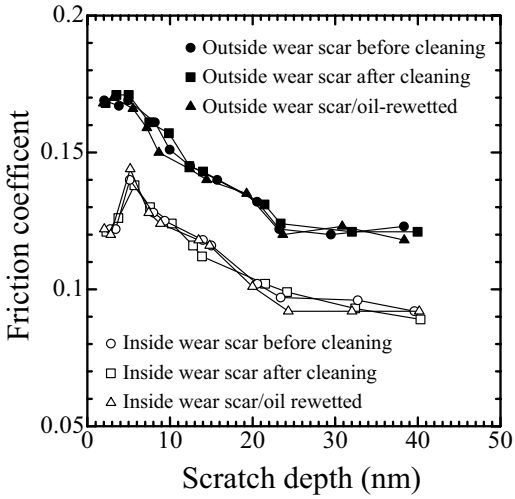


Figure 4: Nanoscratch measurements obtained for three surface conditions in a constant-force nanoscratching process using a conical diamond tip as a stylus for scratching.

3.2. Friction of DLC/DLC in presence of glycerol and GMO

Under boundary lubrication, the mechanism of friction reduction is usually attributed to the effect of long chain polar (amphiphilic) molecules. In the so-called "Self-Assembled Monolayer SAM" or "Monolayer" model, the polar extremity of the molecule is strongly chemisorbed on the native oxide layer present on the steel surface while the paraffinic moitie extends outside the metal surface. The amphiphilic molecules must have at least 10 carbons in their aliphatic chain in order to promote the formation of a crystal-like structure in the SAM layer. Then, low friction is generally attributed to easy sliding of methyl groups over each other, in a way described and also simulated by Molecular Dynamics in the literature by Harrison [30], for example. In our experiments, the SAM model could be applied to GMO since this molecule has a long chain. In order to identify the kind of friction mechanism obtained for ta-C material in presence of OH-containing additives we used pure glycerol which is a short chain molecule containing alcohol chemical functions.

Figure 5 reports the friction coefficients of different material combinations lubricated with PAO+GMO and pure glycerol (G) in a SRV test. Amazing results were obtained for the ta-C/ta-C combination. The friction coefficients of the ta-C couples were substantially lower than for a-C:H/a-C:H and for the steel/steel combinations. These results suggest strongly that the ultra-low friction phenomenon involves the interaction between the ta-C coating and the ester-containing oil due to the formation of a very thin and low-shear-strength tribofilm on the ta-C sliding surface. In addition, these outstanding characteristics of vanishing friction and zero-wear behavior were obtained for the ta-C/ta-C combination lubricated with pure glycerol G at 353 K. As shown in figure 5, the friction coefficient was below 0.01, but the exact value could not be measured with the equipment at hand. Indeed, the wear scar is not visible by optical microscopy. This result suggests that the superlubricity is only related to the alcohol chemical function (OH), which is common to both GMO and glycerol molecules.

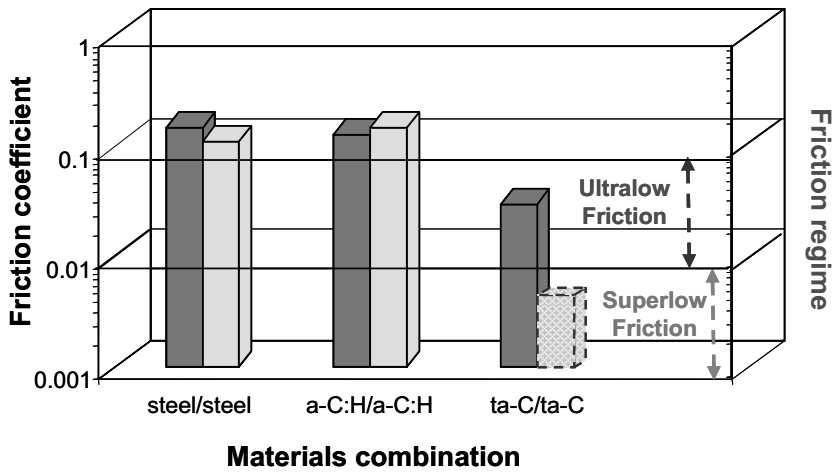


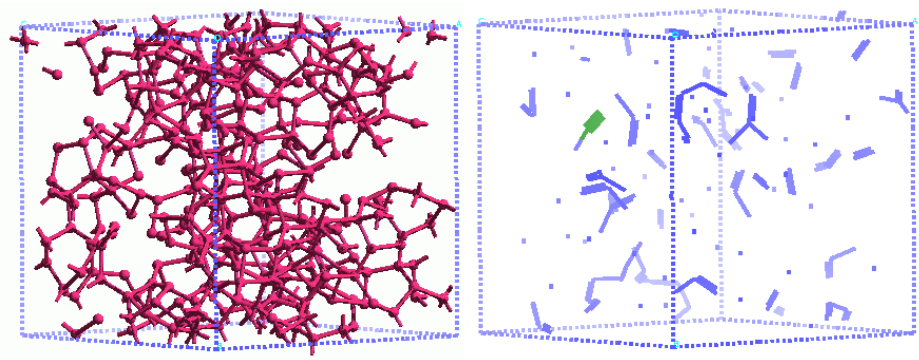
Figure 5: Steady-state friction coefficients obtained in SRV tests of steel/steel and DLC/DLC couples lubricated with PAO+GMO oil in dark gray and with pure glycerol in light gray.

3.3. Computer Simulations to determine the atomistic structures for bulk and surface ta-C DLC

Because of its amorphous character, it has not been possible to determine the detailed 3D structure using experimental methods. Because of its amorphous structure and the long time scales involved with its preparation, it is also quite difficult to predict the structure using first principles quantum mechanics (QM). In order to circumvent these difficulties we developed using the ReaxFF reactive force field [16,

17] based on first principles QM and capable of describing the molecular dynamics (MD) for much larger systems and for much longer times than possible with QM.

Using ReaxFF we predicted 3D structures for the ta-C DLC surface by first melting the a cell of carbon and then quenching to form a glass (details in the METHODS section). We focus here on the 3.24 g/cc system (the experimental value) we denote carbons having 4 single bonds as sp^3, a carbon with bonds to three atoms as sp^2, and a carbon with one or two bonds as sp^1. For the experimental density of 3.24 g/cm^3, we found that 71.5% of the carbon atoms have sp^3 character while 28.1% have sp^2 character and 0.4% atoms have sp^1 character. This is consistent with XAES experimental results, which leads to 70% sp^3 and 30% sp^2. We found that all of the sp^3 atoms interconnect to form a percolating tetrahedral network, to which isolated sp^2 atoms (36%) or short sometimes-branched chains (64%) of sp^2 atoms attach. The sp^1 atoms sometimes lie between two sp^2 atoms (allene) and sometimes are isolated. This structure is shown in figure 6. Here the sp^3 atoms are pink and the sp^2 atoms are blue.



A. sp^3 atoms B. sp^2 and sp^1 atoms

Figure 6: Atomistic 3D structure predicted for bulk DLC with density of 3.24 g/cm^3. Based on ReaxFF MD calculations, quenching from the melt at a cooling rate of 100K/ps.
(A) sp^3 atoms: 71.5% of 512 atoms; they form a percolating tetrahedral network
(B) sp^2 blue atoms: 28.1% and sp^1 green atoms: 0.4%. 36% sp^2 atoms are isolated

To construct the surface of DLC, we cut through the cell along 120 different planes and selected the lowest energy surface. Figure 7 shows the atomic character of the DLC surface formed from DLC bulk system with density of 3.18 g/cm^3 (this has 68% sp^3 and 32% sp^2 atoms). For the DLC surface slab, there are 52% sp^3, 37% sp^2, and 11% sp^1 atoms confirming the stronger sp^2 character of the ta-C top surface shown previously by EFTEM study. About 0.4% of the surface atoms have one bond connected with bulk C atoms.

3.4 Computer Simulations of the frictional properties of lubricated surfaces of ta-C

Using the ta-C surfaces, we carried out MD simulations while sliding the top surface with respect to the bottom one [18, 19]. For the bare surfaces, this leads to very high friction coefficients up to 1.0 and tremendous wear since the unsaturated C atoms at the interface can react by forming and breaking bonds. We then allowed this bare surface to interact glycerol molecules. We introduced 6 glycerol molecules to form a monolayer at the interface. During the sliding, the glycerol reacted with surface C atoms and decomposed. After sliding for 10 ps, we find that 6 H atoms and 4 O-R (OH or other fragments decomposed from glycerol) were adsorbed on the C surface, which did not change over an additional 40 ps. We found that the most active sites for reacting with H or O-R are sp^1 C radical sites. Within the

simulation time (40 ps), we found only one additional sp^2 C atom reacts with H. Figure 8 shows the structure of the simulation model after sliding for 20 ps. Here the atom character after reaction is indicated. The products of decomposition of glycerol were found to be OH, H, O, CH_2O, C_3H_3O, $C_3H_7O_3$, $C_2H_3O_2$, $C_3H_3O_2$. This dramatically reduced the friction coefficient to as low as 0.03 at 0.6 GPa. Thus, hydroxylation on the surface dramatically decreases the friction, leading to ultralow friction. Analyzing the response of the surface atoms during sliding, it appears that the bent C-OH bonds attached to the short sp^1 stubs at the surface make the surface layer very soft (bending the chains rather than compressing bonds) but still elastic, which appears to underlie the superlubricity.

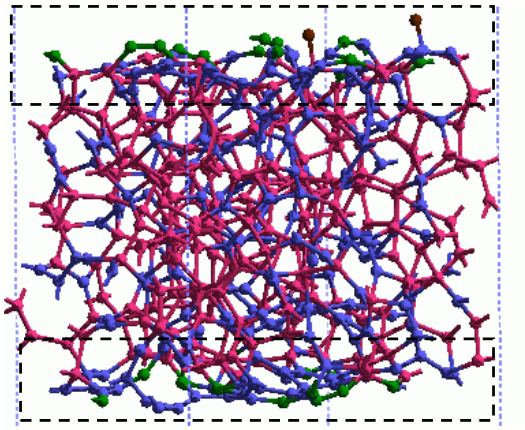


Figure 7: Atomistic 3D structure predicted for the DLC surface (from the bulk system with density of 3.18 g/cm^3). Based on ReaxFF MD calculations. sp^3 (pink): from 68% (bulk) to 52.0% (surface), sp^2 (blue): from 32% (bulk) to 36.7% (surface), sp^1 (green): from 0% (bulk) to 10.9% and there are 2 atoms (0.4%) only have one bond (brown).

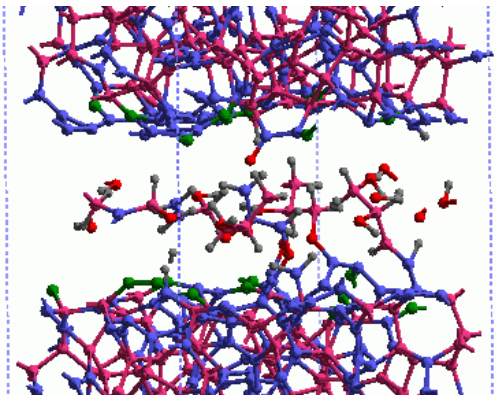


Figure 8: Structure of the glycerol lubricated ta-C after sliding for 20 ps at v=100m/s.
sp^3 C: pink; sp^2 C: blue; sp^1 C: green. O: red; H: gray. There are H and OH species adsorbed on ta-C surfaces and 5 other fragments that are not attached on the surfaces.

3.5. Superlubricity mechanism as studied by ToF-SIMS

To study experimentally the origin of the super low friction observed for glycerol-lubricated ta-C coatings in boundary lubrication, we used surface sensitive molecular analyses technique Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy (ToF-SIMS). In order to understand the tribochemical reactions that generate the tribofilm (wear track), we used pure ^{13}C glycerol (^{13}C G) and deuterated glycerol (^2H G) lubricants. For the ^{13}C glycerol, we substituted ^{13}C for all carbon atoms and in the case of deuterated glycerol only the hydrogen atom of hydroxyl group was substituted.

The friction results obtained with these specific products on ta-C material are very similar to those obtained with standard glycerol [21]. SSIMS spectra were recorded inside and outside the tribofilm area to clarify the material change on the ta-C surface after the super low friction tests. The negative ion spectra

recorded inside and outside the tribofilm formed on ta-C coating after the ^{13}C glycerol lubricated friction test are compared in figure 9 to the spectrum of the virgin ta-C surface. They show clearly the presence of the ^{13}C glycerol molecule ($^{13}C_3H_7O_3^-$) and their characteristic ion fragments ($^{13}C_2H_3O_2^-$, $^{13}CHO^-$, $^{13}CH_2^-$, $^{13}CH_2O^-$) on the ta-C surface after the friction experiment which is consistent with the results of computational simulations reported previously. No higher molecular masses containing ^{13}C obtained by polymerisation of glycerol were found; thus the hypothesis that super low friction results are due to long chain molecules lubrication can be rejected in our case. Also no new species created by the friction were detected inside the tribofilm in comparison with outside. Table 1 reports the relative intensities of the ^{13}C glycerol molecule ($^{13}C_3H_7O_3^-$) and their characteristic ion fragments ($^{13}C_2H_3O_2^-$, $^{13}CHO^-$, $^{13}CH_2^-$, $^{13}CH_2O^-$) versus to the sum of the cluster ion C_n (with $n\geq5$) intensities which are mostly characteristic of ta-C material. The relative intensities of the ^{13}C components were found nearly twice higher inside the wear scar than outside indicating the possible adsorption of glycerol fragments on ta-C surface. Table 1 also reports the relative intensity of the alcohol group (OH). No significant increase was observed for OH group after the friction experiment in comparison with virgin ta-C surface probably due to a tribofilm screening effect and to the strong presence of this specie in the ambient air contamination. However, the super low friction experiments performed with deuterated glycerol (^2H G) lubricant on ta-C coating showed a significant increase in ^2H and O^2H species inside the tribofilm in comparison with outside as shown by the negative ions spectra (figure 10). The ratio between these masses intensities (which are characteristic of deuterated glycerol) and the sum of the cluster ion C_n (with $n\geq5$) intensities was found to be more than twice higher inside the tribofilm, suggesting an hydroxylation of the surface carbon atoms due to frictional processes which leads to a low energy hydrogen interactions between glycerol molecules (and H_2O and other small molecules due to its dissociation under the friction) and hydroxylated ta-C surface.

Table 1: Results of SIMS analysis on DLC surfaces. The relative intensities of the ^{13}C glycerol molecule ($^{13}C_3H_7O_3^-$) and their characteristic ion fragments ($^{13}C_2H_3O_2^-$, $^{13}CHO^-$, $^{13}CH_2^-$, $^{13}CH_2O^-$) versus to the sum of the cluster ion Cn (with $n\geq5$) intensities are presented. The relative intensity of the alcohol group (OH) is also reported. These compositions are consistent with the fragmentation observed in the ReaxFF MD calculations for glycerol lubricated DLC.

	OH	$^{13}CH_2$	^{13}CHO	$^{13}CH_2O$	$^{13}C_2H_3O_2$	$^{13}C_3H_7O_3$	$\Sigma C_{n\geq5}$
Virgin ta-C	883479	NM	NM	NM	NM	NM	100
Inside tribofilm on ta-C	63579	1055	155	118	1488	208	100
Outside tribofilm on ta-C	54534	609	103	69	987	107	100

These experimental results are consistent with the computer simulation results suggesting that the origin of superlubricity in these conditions is attributed to the interaction between two sliding hydroxylated carbon surfaces (OH-terminated carbon film surface).

4. Summary

Summarizing, computer simulations and SIMS experiments confirm the origin of superlubricity of the glycerol lubricated ta-C/ta-C surface and provide an atomic level explanation for the superlubricity in terms of the formation of a low friction tribofilm involving first hydroxylation of surface carbon atoms that occurs upon beginning of the sliding.

The Nissan Engineers have estimated that using this extremely low friction low wear material for the sliding parts in a car engine could reduce fuel consumption of automobiles by 5%. If all automobiles around the world were to use this technology, it could reduce the production of CO_2 by 250 million tons/year.

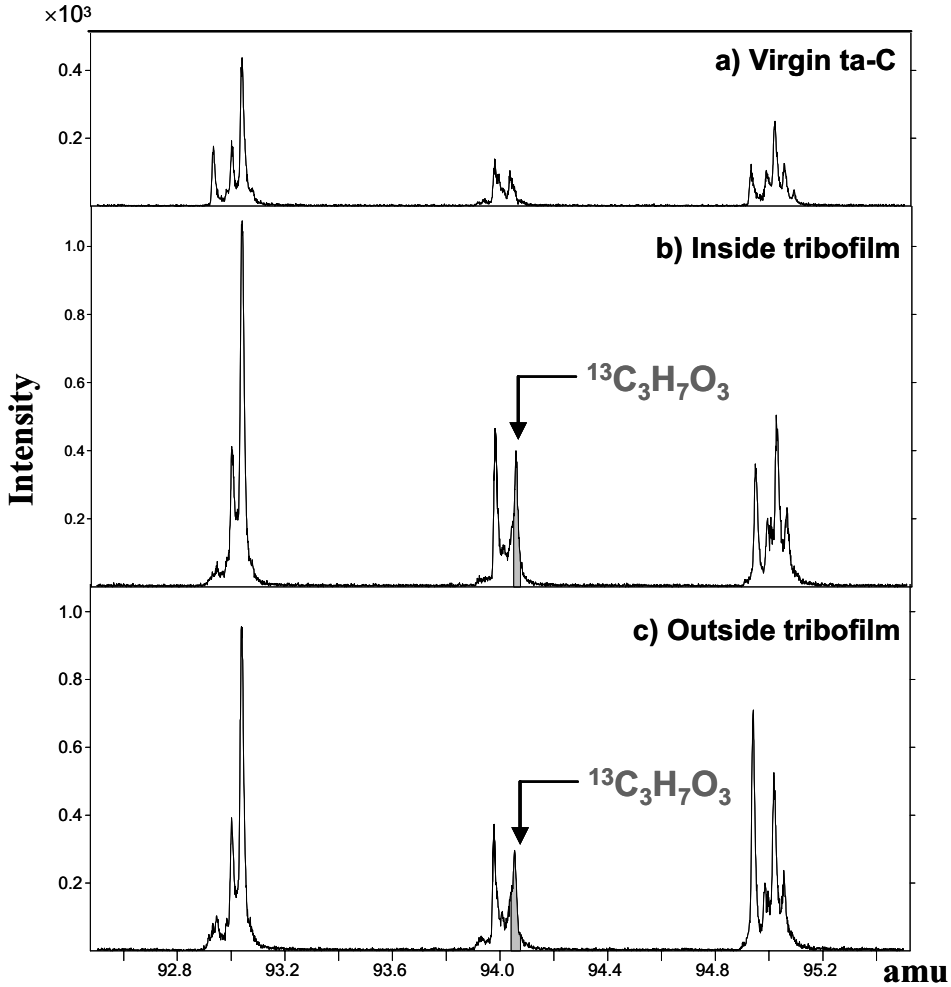


Figure 9: ToF-SIMS surface analyses. **a)** The negative ion spectrum of virgin ta-C surface is compared with spectra obtained **b)** inside the wear track and **c)** outside the wear track after the friction test lubricated with ^{13}C glycerol.

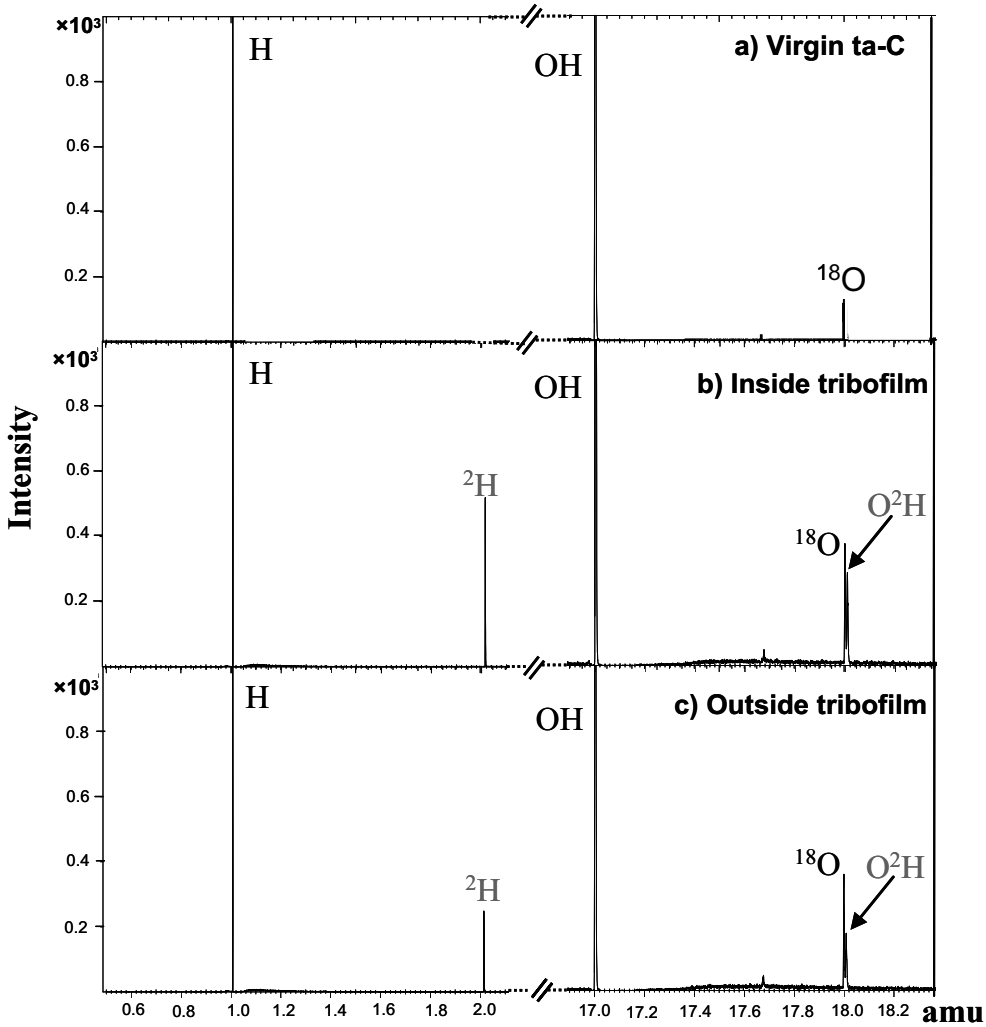


Figure 10: ToF-SIMS surface analyses. **a)** The negative ion spectrum of virgin ta-C surface is compared with spectra obtained **b)** inside the wear track and **c)** outside the wear track after the friction test lubricated with deuterated glycerol.

Acknowledgements
We would like to dedicate this paper to the memory of Dr. Michael Gardos who was instrumental in stimulating our research toward how fundamental chemistry of surfaces plays a role in friction and wear.

References

1. Bowden, F. P. and Tabor, D., 1964 "The friction and Lubrication of Solids, Clarendon Press, Oxford, Part1 pp. 110, Part 2: pp. 158.
2. Bridgeman, P. W., 1936 Proc. Am. Acad. Arts Sci. **7**1 387.
3. Singer, I. LI, Bolster, R. N., Wegang, J. Fayeulle, S., and Stupp, 1990 *Appl. Phys. Lett*. **57** 995.
4. Martin, J. M., Donnet, C., Le Mogne, T., Epicier, T., 1993 Superlubricity of Molybdenum Disulphide, *Physical Review* B **48** N14 10583.
5. Donnet, C., Le Mogne, T., and Martin, J. M., 1993 *Surface and Coatings Technology* **62** 406.
6. Le Mogne, T., Donnet, C., Martin, J. M., Tonck, A., Millard-Pinard, N., Fayeulle, S., and Moncoffre, N., 1994 *J. Vac. Sci. Technol*. A **12** (4) 1998.
7. Martin, J. M., Pascal, H., Donnet, C., Le Mogne, T., and Loubet, J. L., 1994 *Surface and Coatings Technology* **68/69**, 427.
8. Donnet, C., Martin, J. M., Le Mogne, T., and Belin, M., 1996 *Tribology International*, **29**, 2 123.
9. Hirano, M. and Martin, J. M., WTC 97, London, UK, 8-12 September (1997).
10. Chhowalla, M. and Amaratunga, G. A. J., 2000 *Nature* **407**, 164.
11. Donnet C., Fontaine J., Le Mogne T., Belin M., Héau C., Terrat J.P., Vaux F., Pont G., 1999 *Surface and Coatings Technology* **120-121** 548.
12. Heimberg, J., A., Wahl, K., J., Singer, I., L. and Eldemir, A., 2001 *Applied Physics Letters* **78** 17 2449.
13. Gao, F., Erdemir,A., and Tysoe, W.T., 2005 *Tribology Letters* **20** 221.
14. Donnet C., Fontaine J., Grill A., and Le Mogne T., 2000 *Tribology Letters* **9** 137.
15. Fontaine, J., Donnet, C., Grill, A. and Le Mogne, T., 2001 *Surface and Coatings Technology* **146-147** 286.
16. A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant and W.A. Goddard, 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396.
17. A.C.T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q.S. Zhang, X. Xu, and W.A. Goddard III, 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 3803.
18. G.T. Gao, P. T. Mikulski, and J. A. Harrison, 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 7202.
19. Q. Zhang, Y. Qi, L. G. Hector, T. Cagin, and W. A. Goddard III, 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045406.
20. Kano, M., Yasuda, Y. , Okamoto Y., Mabuchi Y., Hamada T. , Ueno T., Ye, J.,Konishi S., S. Takeshima, Martin J. M., De Barros Bouchet M. I. and Le Mogne, T., 2005 *Tribology Letters*, **18** 245.
21. De Barros Bouchet M. I., Matta C., Le Mogne T, Martin J. M., Sagawa T., Okuda S. and Kano M., 2007 *Tribology-Materials, Surfaces and Interface* **1** 28.
22. Mizokawa Y., Miyasato T., Nakamura S., Geib K.M. and Wilmsen C.W. 1987 *Surf. Sci.* **182** 431.
23. Galuska A.A., Madden H.H. and Allred R.E. 1988 *Appl. Surf. Sci.* **32** 253.
24. Robertson J., Amorphous Carbon: State of the Art, eds. Silva S.R.P., Robertson J., Milne W. and Amaratunga G.A, (Wold Scientific, Singapore, 1998) 32.
25. Warren, O. L., Graham, J. F., Norton, P. R., Houston, J. E. and Milchaske, T. A., Nanomechanical properties of films derived from zinc dialyldithophosphate 1998 Trib. Lett. **4** 189.
26. Graham, J. F., McCague, C. and Norton, P. R., 1999 Trib. Lett. **6** 149.
27. Bec, S., Tonck, A. and Georges, J. M., Coy, R. C., Bell, J. C. and Roper, G. W., 1999 Proc. R. Soc. Lond., A **455** 4181.
28. Mklozic, K. Topolovec, Graham, J., and Spikes, H. A., 2001 Trib. Lett. **11** 71.
29. Ye, J., Kano, M. and Yasuda, Y., 2004 J. Trib. Lett. **16** 107.
30. Harrison, J.A., Gao, G.T., Harrison, R.J., Chateauneuf, G.M., Mikulski, P.T., 2004 Nalwa, H.S. (Ed.), Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Los Angeles, 511.

ECOLE CENTRALE DE LYON

DIRECTION DE LA RECHERCHE

Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon

Nom-Prénom	*Corps grade*	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	*professeur*	AMPERE	ECL
BEROUAL Abderrahmane	*professeur*	AMPERE	ECL
BURET François	*maître de conférences*	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
MARTELET Claude	*professeur*	AMPERE	ECL
NICOLAS Alain	*professeur*	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
SIMONET Pascal	*chargé de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	*professeur*	AMPERE	ECL
VOLLAIRE Christian	*maître de conférences*	AMPERE	ECL
		Nbre Ampère 11	
HELLOUIN Yves	*maître de conférences*	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	*professeur*	DER EEA	ECL
		Nbre DER EEA 2	
GUIRALDENQ Pierre	*professeur émérite*	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	*professeur*	DER STMS	ECL
		Nbre DER STMS 2	
LOHEAC Jean-Pierre	*maître de conférences*	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	*professeur émérite*	ICJ	ECL
MARION Martine	*professeur*	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	*professeur*	ICJ	ECL
MUSY François	*maître de conférences*	ICJ	ECL
ROUY MIRONESCU Elisabeth	*professeur*	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	*maître de conférences*	ICJ	ECL
		Nbre ICJ 7	
DAVID Bertrand	*professeur*	ICTT	ECL
		Nbre ICTT 1	
CALLARD Anne-Ségolène	*maître de conférences*	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	*maître de conférences*	INL	ECL
GAFFIOT Frédéric	*professeur*	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	*maître de conférences*	INL	ECL
GARRIGUES Michel	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
JOSEPH Jacques	*professeur*	INL	ECL
KRAWCZYK Stanislas	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	*professeur émérite*	INL	ECL

O'CONNOR Ian	*maître de conférences*	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	*professeur*	INL	ECL
ROBACH Yves	*professeur*	INL	ECL
SEASSAL Christian	*chargé de recherche*	INL	CNRS/ECL
SOUTEYRAND Eliane	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 18

CHEN Liming	*professeur*	LIRIS	ECL

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	*professeur*	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	*professeur émérite*	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT genevièvre	*professeur émérite*	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	*maître de conférences*	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
HENRY Daniel	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	*professeur*	LMFA	ECL
JUVE Daniel	*professeur*	LMFA	ECL
LE RIBAULT Catherine	*chargée de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	*professeur*	LMFA	ECL
PERKINS Richard	*professeur*	LMFA	ECL
ROGER Michel	*professeur*	LMFA	ECL
SCOTT Julian	*professeur*	LMFA	ECL
SHAO Liang	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	*maître de conférences*	LMFA	ECL

Nbre LMFA 22

BENAYOUN Stéphane	*professeur*	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	*professeur*	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	*maître de conférences*	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	*maître de conférences*	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfrid	*chargé de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	*professeur émérite*	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	*chargé de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	*past*	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	*maître de conférences*	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	*professeur*	LTDS	ECL
JUVE Denyse	*ingénieur de recherche*	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	*chargé de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	*professeur*	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	*professeur*	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	*maître de conférences*	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	*maître de conférences*	LTDS	ECL
SIDOROFF François	*professeur*	LTDS	ECL
SINOU Jean-Jacques	*maître de conférences*	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	*professeur*	LTDS	ECL

THOUVEREZ Fabrice	*professeur*	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	*professeur*	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	*professeur émérite*	LTDS	ECL
		Nbre LTDS 25	
	Total HdR ECL	89	

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J-M. MARTIN

et les rapports de

Monsieur Ch. DONNET
Professeur - Laboratoire Hubert Curien UMR CNRS 5516 - Université Jean Monnet
18, rue Pr. Benoît Lauras - Bât. F - 42000 SAINT-ETIENNE

et de

Monsieur L. VANDENBULCKE
Directeur de Recherche CNRS - Institut de Combustion, Aérothermie, Réactivité et Environnement UPR 3021 CNRS - 1C avenue de la recherche scientifique - 45071 ORLEANS cedex 2

Mademoiselle MATTA Christine

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 7 avril 2008

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes

ECOLE CENTRALE DE LYON
SCOLARITE
3ème Cycle

J. JOSEPH

RESUME

La recherche de nouvelles technologies pour remplacer les additifs actuellement utilisés dans la lubrification automobile est une nécessité de nos jours pour des raisons économiques et environnementales. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la technologie des couches minces à base de carbone adamantin non hydrogéné (ta-C) couplées à un additif biodégradable et modificateur de frottement, le GMO, comme réponse à cette demande. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la caractérisation des couches étudiées en couplant différentes techniques (MEB, AFM, nano-indentation, ToF-SIMS, FIB/EFTEM). Celles-ci ont été définies comme des couches de carbone amorphe tétraédrique non hydrogéné, notées ta-C, essentiellement composées de carbone sp^3 avec la présence d'une fine couche plus riche en carbone graphitique à l'extrême surface, et possédant des propriétés mécaniques très intéressantes. La technique FIB/TEM s'est révélée être particulièrement intéressante pour étudier les propriétés structurales et mécaniques des couches minces très dures déposées sur un support plus mou. Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement tribologique de ces revêtements en lubrification limite et en présence de GMO. Des coefficients de frottement très faibles ($\leq$ 0,04) sont obtenus en mouvement alternatif et du supra-glissement (0,006) en mouvement rotatif avec absence d'usure apparente. Ces résultats n'ont jamais été observés auparavant sous conditions lubrifiées en régime limite. Par la suite, nous avons voulu comprendre le mécanisme d'action du couple ta-C/GMO afin d'optimiser les couches par l'élaborateur et les lubrifiants par le formulateur. Pour cela, nous avons procédé à une simplification du système tribologique en simulant le GMO par des molécules modèles simples (glycérol, éthanol, eau) contenant une fonction chimique identique: la fonction alcool. Ensuite, une démarche originale a été adoptée en modélisant la lubrification limite en phase liquide par la phase gazeuse au moyen d'un tribomètre sous environnement contrôlé. Les ta-C ont montré des faibles cœfficients de frottement en présence des molécules modèles ce qui a permit la validation de notre approche. La caractérisation du tribofilm et des couches après frottement a permis l'identification du mécanisme d'action. Celui-ci est basé sur l'hydroxylation de la surface carbonée puis la création d'un film interfacial constituer d'un réseau hydrogéné en perpétuelle reconstruction. Le cisaillement faible s'effectuera via des liaisons hydrogène entre les surfaces antagonistes. Ce film est formé de fragments de glycérol et notamment d'eau.

Mots clés: Couche mince de carbone adamantin, GMO, Alcools, Lubrification limite, Supra-glissement, Tribochimie, Lubrification gazeuse, analyse de surface, ToF-SIMS, FIB/TEM.

ABSTRACT

The automotive industry is seen as a major source of pollution and is accused to have a major contribution to global warming. For this reason and with the growing concern around the world on environment protection, the cars of tomorrow will have to meet new economical and environmental requirements. In response to this necessity, the automotive and oil industries are playing on all possible technologies to reduce fuel consumption in vehicles and harmful elements in lubricants. Coated products especially Diamond-like carbon (DLC) coatings are part of the solution because of their low friction coefficient and high wear resistance. In this study, we have being interested in adamantine amorphous carbon coatings (ta-C DLC) coupled to environmentally friendly and well known friction modifier Glycerol MonoOleate (GMO) as a new technology for boundary lubrication. First, we focused on characterizing the mechanical and structural properties of the coating by coupling different techniques (MEB, AFM, nano-indentation, ToF-SIMS, FIB/EFTEM). The coating was defined as ta-C hydrogen-free coating mainly composed of sp^3 carbon bonds with a thin 1-2 nm thick sp^2 rich layer at the extreme surface. They reveal high hardness (65±15 GPa) and Young modulus (600±100 GPa). The FIB/EFTEM technique revealed to be a very powerful technique to study structural and mechanical properties of thin coatings. Then, we focused on studying the friction behavior of ta-C in boundary lubrication regime in presence of GMO. They show superlubricity (μ<0.01) in unidirectional sliding and ultra-low friction ($\leq$ 0.04) in reciprocating sliding with no apparent wear. This behavior was never observed in boundary lubrication conditions. In order to optimize ta-C properties and lubricant formulation, we studied action mechanism of GMO on ta-C coatings. The tribosystem was simplified with modeling GMO by smaller molecules containing the same alcohol chemical function: glycerol, ethanol and water. Then by simulating the liquid boundary lubrication by gas phase lubrication and by tribofilm and coating characterizatrion after friction. The ta-C coatings revealed ultra-low friction in presence of model molecules which validates the methodology while surface analysis techniques permitted the identification of the action mechanism of GMO. The mechanism of friction reduction is based on grafting the friction surface by hydroxyl groups then by adsorption of the alcohols fragments on the OH-terminated surface by hydrogen bonds. The sliding occurs through rapid changes of H-bond location in the whole network. This action mechanism was confirmed by modelling the ta-C with other carbon surfaces (diamond).

Keywords: Diamond-Like Carbon coatings, GMO, Alcohols, Boundary Lubrication, Superlubricity, Tribochemitry, Gas phase lubrication, Surface analysis, ToF-SIMS, FIB/TEM.