

Caractérisation de nano-oignons de carbone: corrélation entre leurs propriétés physiques et leurs propriétés tribologiques

L. JOLY-POTTUZ^{1,2}, B. VACHER², J.-M. MARTIN², T. EPICIER¹

1: Laboratoire MATEIS, umr CNRS 5510, INSA de Lyon, 7 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex

2: LTDS, umr CNRS 5513, Ecole Centrale de Lyon, 36, avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex.

Utilisés comme additifs de lubrification, les nano-oignons de carbone présentent des propriétés tribologiques très prometteuses, beaucoup plus intéressantes que la structure lamellaire correspondante, le graphite. Nous avons utilisé l'EELS, la diffraction à sélection d'aire (SAED) et l'imagerie fond noir pour caractériser les nanoparticules avant et après frottement. A partir de résultats obtenus par EELS, le graphite peut être considéré plus dur « électroniquement » que les oignons, ce qui peut expliquer son abrasivité plus importante dans le contact. La SAED et l'imagerie fond noir ont montré que les nano-oignons sont intacts après frottement et forme un film qui « piège » les particules d'oxyde de fer créées par usure des pièces frottantes. Ces différentes techniques ont abouti à une meilleure compréhension des propriétés tribologiques des oignons de carbone.

Les résultats obtenus récemment avec des nano-oignons de carbone (structure sphérique multifeuillet), utilisés comme additifs de lubrification, montrent des propriétés tribologiques très intéressantes avec notamment des propriétés anti-usure supérieures à la structure lamellaire correspondante : le graphite. Dans ce travail, nous avons utilisé la spectroscopie de perte d'énergie (EELS), la diffraction électronique en mode sélection d'aire (SAED) et l'imagerie fond noir filtrée pour caractériser les oignons de carbone avant et après frottement (les oignons ont synthétisés à l'Université de Kobe, Japon, par le laboratoire du Professeur Ohmae). Une première partie de ce travail, basée sur les récents travaux de Oleshko, s'est tournée vers une comparaison des propriétés physiques du graphite et des nano-oignons. Dans un deuxième temps, l'observation de particules après frottement a permis de comprendre les bonnes propriétés anti-usure observées pour ces nanoparticules.

Des images MET haute résolution des nano-oignons montrent leur structure quasi-sphérique de fullerènes emboîtés avec un diamètre de l'ordre de 5 nm (figure 1). A partir du cliché de diffraction, la distance entre les plans de graphite a été déterminée égale à 0.35 nm, ce qui correspond à une expansion de 10% par rapport à la structure lamellaire.

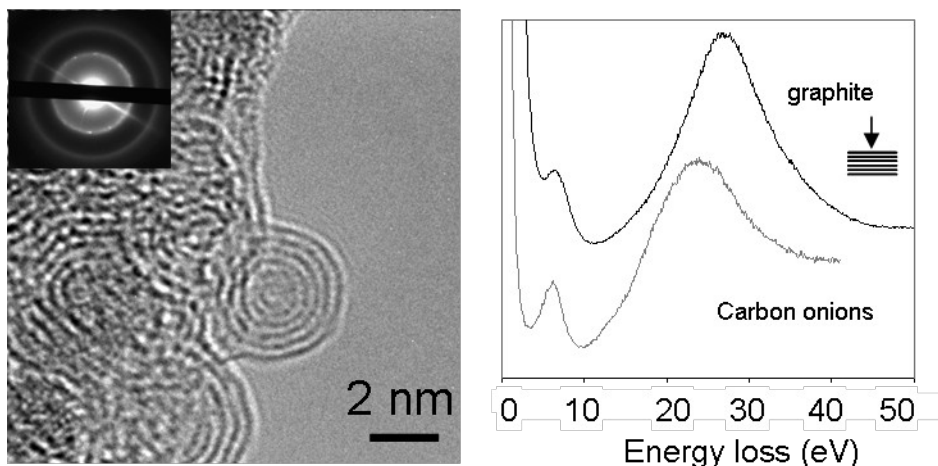


Figure 1 : Image d'oignons de carbone avec, en encadré, le cliché de diffraction d'un ensemble de particules. Spectre EELS obtenu sur les oignons et le graphite

Howe et Oleshko ont récemment déterminé des relations empiriques entre le maximum du pic de faible perte d'énergie des électrons (dite perte par plasmons $-E_p$) et la dureté (H) pour les matériaux carbonés. [1] :

$$\log(H) = -7.44 + 6.1\log(E_p) \quad (1)$$

D'autres relations permettent de relier E_p à la densité du carbone (D) [2] :

$$\log(D) = -202.71\log(E_p)^2 + 605.84\log(E_p) - 450.72 \quad (2)$$

L'utilisation de ces relations et des analyses EELS effectuées sur le graphite et les oignons permet de comparer leurs propriétés physiques. Ainsi, on obtient des densités respectives égales à 2897 et 2593 kg/m³. Ces valeurs sont un peu plus élevées que celles obtenues dans la littérature, mais on peut constater une chute de densité de 10% pour les oignons ce qui est en accord avec l'augmentation de l'espacement inter-feuillet déterminée par SAED. En ce qui concerne la dureté, on obtient respectivement des valeurs égales à 25 et 10 GPa. La valeur obtenue pour le graphite correspond à la dureté due aux liaisons dans les plans de graphite (ce qui explique la valeur élevée obtenue). Ainsi, on peut considérer que le graphite est plus dur « électroniquement » que les oignons, ce qui pourrait expliquer son caractère plus abrasif dans le contact.

Des analyses de particules d'usure collectées après un essai de frottement ont permis d'observer la présence d'oignons de carbone intacts (figure 2c) et de particules d'oxyde de fer (figure 2d). Le cliché de diffraction montre que les oxydes présents sont soit de la maghémite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ soit de la magnétite Fe_3O_4 . La différenciation des deux structures est très difficile, mais on peut en tous les cas constater qu'il ne s'agit pas d'hématite Fe_2O_3 (forme stable et abrasive d'oxyde de fer). Les oignons forment un film qui semble « piéger » les oxydes de fer évitant ainsi une usure supplémentaire.

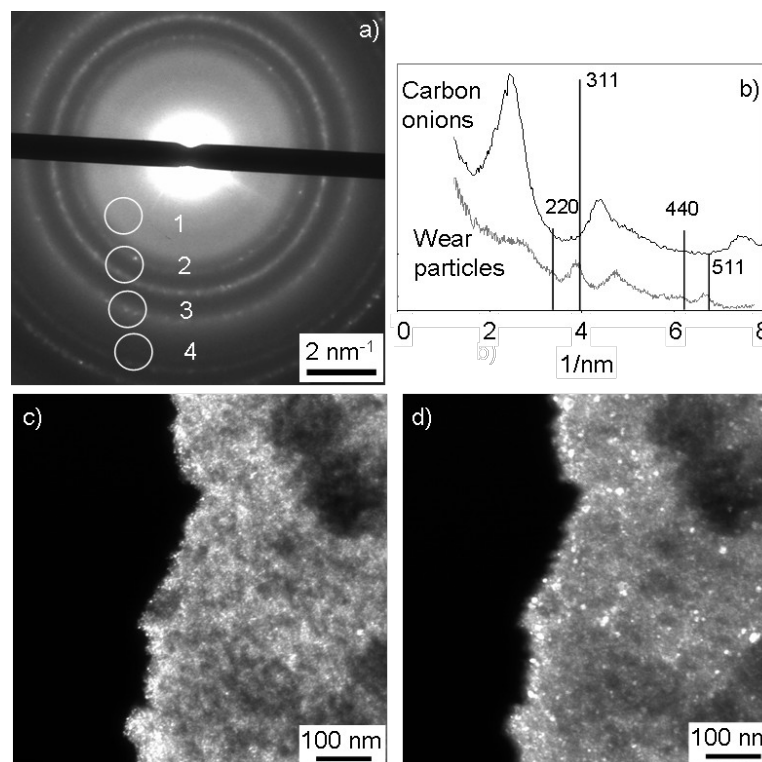


Figure 2: cliché de diffraction d'une particule d'usure avec les emplacements du diaphragme de contraste utilisés pour obtenir les images en fond noir (c) correspondant à l'anneau (002) du graphite et (d) correspondant à deux anneaux de l'oxyde de fer.

L'utilisation des différentes techniques (HRTEM, SAED, EELS, imagerie fond noir) a permis d'obtenir des informations clés dans la compréhension des mécanismes des propriétés tribologiques des nano-oignons de carbone.

[1] J.M. Howe and V.P. Oleshko. Journal of Electron Microscopy 2004; 53 (4): 339-351

[2] Xu S, Tay BK, Tan HS, Zhong L and Tu YQ. Journal of Applied Physics 1996; 79(9): 7234-7240