***Abstract***

The trend towards greater energy conservation and the reduction of greenhouse gases demands that fuel consumption of mechanical systems continues to be decreased. Solid and liquid lubrication may play essential role in energy preservation, as there are many moving parts in mechanical systems. In recent years, significant improvement in lowering energy consumption has been made by lowering friction.

Some hard materials like Diamond-Like-Carbon (DLC) and silicon-based ceramics (SiC and Si3N4) have being studied since more than two decades as solid lubricants due to their exceptional tribological and mechanical properties, such as low friction. A unique and amazing tribological feature of some ceramics is their ability to show ultra-low friction force (0.01 <friction coefficient (CoF) <0.1) in the presence of some biodegradable green lubricants like water, alcohols or unsaturated fatty acids... Therefore, the prospect of achieving "near-zero" friction or "superlubricity" (CoF <0.01) by identifying specific types of material tribopairs, lubricants and test conditions is extremely valuable for preserving not only our energy resources but also preventing our planet from catastrophic health and environmental consequences.

However, at the opposite of DLC coatings, water lubrication of certain hard ceramics materials, mainly SiC and Si3N4, provides superlow friction after a strong tribochemical wear of the material in the contact zone, involving gross material removal and a decrease of the contact pressure that can lead finally to lubrication by a hydrodynamic film.

Thus, how to further decrease CoF of DLC coatings and Si-based ceramics without creating an enormous wear scar has drawn researchers’ attention. Attempts have been made by adding acid, salt, nano-particles, and long chain polymers into water. However, the majority of them require high sliding speed to realize superlow friction.

In this thesis, we demonstrate alternative way to minimize friction, wear and achieve superlubricity. Guiding idea is to *in situ* generate low friction termination surfaces and/or carbonaceous frictionless species. For instance, through analyzing steel wear after friction of steel/ta-C DLC tribopair in glycerol, strong FeOOH signal has been detected. Those OH branches on FeOOH serve as the low friction ‘brush’ and prohibit formation of strong interfacial bonding. Interestingly, by changing steel/ta-C DLC into Si3N4/Si3N4, chemical reaction between glycerol and Si3N4 has driven the generation of graphene-nitride nanolayers which are in charge of superlubricity in wide range temperature. Inspired by this result, hypericin – a molecule rich in 6-folded carbon rings has been directly added into glycerol. Its presence sharply cuts down the running-in time of steel/SiC pair achieving superlubricity regime. Unlike another aromatic additive, it shows great affinity towards steel surface and continuously feeds the contact zone during friction process. Moreover, it seems to show some photosensitivity impacting its friction performance.

Most recent research of De Barros Bouchet and al. and Takuya and al. enlightens us that tribo- and/or mechanochemical reactions can provoke a rehybridation of ta-C surface from sp3 orbital to sp2 orbital. Therefore, in vegetable castor oil, we directly compare the tribological performances difference between a-C and ta-C. It has been confirmed that a-C rich in sp2-hybridized carbon overrides sp3 carbon ta-C in the same lubrication condition and the sliding speed required to reach superlubricity is slower for a-C. Furthermore, through tailoring the tribopair, the importance of amorphous a-C material, combining high sp2/sp3 ratio and interesting mechanical properties, to reach superlubricity in castor oil is emphasized since steel/steel or steel/ceramic tribopairs will inevitably increase surface roughness resulting in CoF surpasses 0.01.

As the main component of castor oil, the lubricity of fatty ricinoleic acid is later studied. This work reveals that ricinoleic acid isn’t the cause of steel surface oxidation and surface roughness increasing. On the contrary, when it lubricates steel/Si3N4 with suitable conditions, superlubricity can be established. And due to the presence of OH group on its molecule, its lubricity is superior to oleic acid or linoleic acid for steel/Si3N4. Similar to the case of glycerol lubricating steel, OH function on fatty acid molecule is expected to prohibit the interdigitation among fatty acid chains and reduce friction.

Keywords: Superlubricity mechanisms, Si-based ceramics, DLC materials, OH-based lubrication, surface aromatization, sustainable chemical polishing.

***Résumé***

L’efficacité énergétique et la réduction des émissions de gaz à effet de serre exigent une diminution de la consommation de carburant des systèmes mécaniques. La lubrification solide et liquide, permettant de diminuer les pertes par frottement, peut jouer un rôle essentiel dans la préservation d'énergie des systèmes mécaniques qui comportent de nombreuses pièces mobiles. Ainsi, ces dernières années, la réduction de la consommation d'énergie a été considérablement améliorée grâce à de nouvelles technologies de lubrification.

Certains matériaux durs comme les Diamond-Like-Carbon (DLC) et les céramiques à base de silicium (SiC et Si3N4) sont étudiés depuis plus de deux décennies comme lubrifiants solides en raison de leurs propriétés tribologiques et mécaniques exceptionnelles, en particulier un coefficient de frottement (CoF) faible. Une caractéristique tribologique unique et étonnante de certaines céramiques est leur capacité à présenter un frottement ultra-faible (CoF inférieur à 0,04) en présence de certains lubrifiants verts biodégradables comme l'eau, les alcools ou les acides gras insaturés...

Cependant, à l'opposé des revêtements DLC, la lubrification à l'eau de certaines céramiques dures, principalement SiC et Si3N4, fournit un frottement extrêmement faible après une forte usure tribochimique du matériau, impliquant un enlèvement brut de matière et une diminution de la pression de contact, qui provoque finalement une transition vers un régime de lubrification hydrodynamique.

Ainsi, de nombreuses études sur la manière de réduire davantage le CoF des DLC et des céramiques à base de Si sans engendrer une forte usure sont en cours. Des essais ont été faits en ajoutant de l'acide, du sel, des nanoparticules et des polymères à longue chaîne dans le solvant aqueux. Cependant, dans la plupart de ces cas, une vitesse de glissement très élevée est nécessaire pour atteindre l’objectif ci-dessus.

Dans cette thèse, nous proposons de nouvelles technologies pour atteindre des niveaux de frottement super faibles, également appelés supraglissement (CoF inférieur ou égal à 0,01) et des taux d’usures modérés. L'idée directrice est de générer *in situ* des espèces fournissant du frottement faible. Par exemple, en analysant la trace d'usure formée sur l'acier après frottement d’un tribo-couple acier/ta-C (DLC) dans le glycérol, un fort signal du composé FeOOH est détecté. Les terminaisons -OH sur le FeOOH conduisent à un faible frottement en empêchant la formation d'une liaison forte à l’interface. Il est intéressant de noter qu'en remplaçant l'acier par le Si3N4, la réaction chimique entre le glycérol et ce dernier entraîne la génération de nanostructures de nitrures de graphene permettant l’obtention de supraglissement sur une plage de température très large. Inspirée par ce résultat, l'hypéricine, une molécule riche en cycles carbonés sextuples, est directement ajoutée au glycérol comme additif. Sa présence dans le glycérol réduit considérablement la période d’induction nécessaire pour atteindre le régime de supraglissement du couple acier/SiC. Contrairement à d’autres additifs aromatiques, l'hypéricine présente une grande affinité avec la surface en acier et alimente continument le contact pendant le glissement.

Les recherches les plus récentes de De Barros Bouchet and al. et Takuya and al. nous éclairent sur le fait qu'une réaction tribo- et/ou mécanochimique peut provoquer une réhybridation du carbone sp3 vers sp2 de la surface du ta-C. C'est pourquoi, dans l'huile de ricin, nous comparons les performances tribologique des revêtements a-C et ta-C. Le premier, riche en carbone sp2, surpasse les performances du second en terme de réduction de frottement. De plus, le régime supraglissant est prolongé pour des vitesse de glissement plus faibles avec le a-C. De plus, l'importance du revêtement a-C pour atteindre le supraglissement en présence d'huile de ricin est mise en évidence par l’utilisation des couples acier/acier et acier/céramique qui conduisent inévitablement à une augmentation de la rugosité de surface lors du frottement provoquant une augmentation du CoF.

En tant que principal composant de l'huile de ricin, le pouvoir lubrifiant de l'acide ricinoléique est étudié. Ce travail révèle que l'acide ricinoléique n'est pas la cause d'une oxydation de la surface de l'acier et de l'augmentation de la rugosité de surface. Au contraire, lorsqu'il lubrifie le couple acier/Si3N4 dans des conditions appropriées, le supraglissement peut être établie. De plus, en raison de la présence d'un groupement OH sur sa molécule, son pouvoir lubrifiant est supérieur à celui de l'acide oléique et de l'acide linoléique pour le couple acier/Si3N4. Comme dans le cas de l'acier lubrifié au glycérol, la fonction -OH de la molécule d'acide gras permet de limiter l'interaction entre les chaînes d'acides gras réduisant ainsi le frottement.

Mots clés : Supraglissement, céramiques à base de Si, revêtements DLC, lubrification aqueuse, polissage chimique, aromatisation de surface.