

Université des Antilles et de la Guyane

- Faculté des Sciences Exactes et Naturelles –

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université des Antilles et de la Guyane

Spécialité : MATERIAUX

par

Nadiège NOMEDE-MARTYR

Etude de l'influence d'un liquide organique sur les propriétés tribologiques de particules minérales

Soutenue publiquement le 5 juillet 2010 devant la Commission d'Examen :

Mr D. MAZUYER	Professeur, Directeur LTDS, Ecole Centrale de Lyon	Rapporteur
Mr. M. DUBOIS	Professeur, Université Blaise-Pascal	Rapporteur
Mr. P. THOMAS	HDR, Université des Antilles et de la Guyane	Examineur
Mr. J.L. MANSOT	Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Directeur

Etude de l'influence d'un liquide organique sur les propriétés tribologiques de particules minérales

Cette thèse a été préparée au sein du laboratoire Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces de l'Université des Antilles et de la Guyane. Les travaux ont été cofinancés par la Région Guadeloupe et le Fond Social Européen.

*A ma famille,
Une pensée particulière pour Clotilde*

Risquer

Rire, c'est risquer de paraître fou...
Pleurer, c'est risquer de paraître sentimental...
Tendre la main, c'est risquer de s'engager...
Montrer ses sentiments, c'est risquer de s'exposer...
Faire connaître ses idées, ses rêves, c'est risquer d'être rejeté...
Aimer, c'est risquer de ne pas être aimé en retour...
Vivre c'est risquer de mourir...
Espérer, c'est risquer de désespérer...
Essayer, c'est risquer de faillir...
Mais nous devons en prendre le risque!
Le plus grand danger dans la vie est de ne pas risquer.
Celui qui ne risque rien... ne fait rien... n'a rien... n'est rien!"

Rudyard Kipling

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire Groupe des Technologies des Surfaces et Interfaces de l'Université des Antilles et de la Guyane, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-Louis MANSOT. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour m'avoir encadré durant ces années de thèse. J'ai sincèrement apprécié de travailler à ses côtés, je le remercie pour sa très grande rigueur scientifique, son enthousiasme manifeste et sa disponibilité à tous les instants.

J'exprime ma sincère gratitude à Messieurs Marc DUBOIS, Professeur à l'Université Blaise-Pascal et Denis MAZUYER, Directeur LTDS de l'Ecole Centrale de Lyon, pour avoir bien voulu accepter d'être rapporteurs de ce mémoire. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

J'ai été très honorée que Monsieur Philippe THOMAS, HDR à l'Université des Antilles et de la Guyane ait accepté de bien vouloir présider mon jury. Je le remercie pour son soutien, ses conseils ainsi que ses encouragements au long de toutes ces années. Que Madame Laurence ROMANA, Professeur à l'Université des Antilles et de la Guyane soit associée à ces remerciements. Je les remercie tout particulièrement pour la relecture minutieuse et critique de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement Monsieur Yves BERCION, Ingénieur d'étude à l'Université des Antilles et de la Guyane, pour son aide technique et scientifique qui m'a permis d'être rapidement opérationnelle et de tirer le meilleur parti de mes expériences. Je remercie également Messieurs Thierry CESAIRE, David HIMMEL, Karl DELBE et Mademoiselle Audrey SAULDUBOIS pour leur aide et leur gentillesse.

Que tous les membres du département de Physique soient assurés de ma gratitude pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein du département ainsi que les membres de l'Association des Jeunes Chercheurs.

Je n'aurais garde d'oublier Monsieur Philippe BILAS et Mademoiselle Marie-Odile JOANNES, pour leur soutien et leurs sincères encouragements. Merci!

Table des matières

Table des matières	2
1 Introduction générale	4
1.1 Etat de l'art	5
1.2 Position de l'étude	7
2 Matériel et méthode expérimentale	10
2.1 Structure cristalline et propriétés tribologiques des matériaux de l'étude . .	10
2.2 Technique de mesure des propriétés tribologiques	16
2.2.1 Tribomètre à grands déplacements	16
2.2.2 Tribomètre à petits déplacements	18
2.2.3 Films étudiés	22
2.3 Les techniques d'analyse de caractérisation	24
3 Mise en évidence de l'action positive d'un composé organique liquide sur les propriétés tribologiques des matériaux	31
3.1 Propriétés de frottement des particules	31
3.1.1 Propriétés tribologiques intrinsèques du graphite	31
3.1.2 Propriétés intrinsèques du nitrure de bore hexagonal	33
3.1.3 Propriétés intrinsèques du thiophosphate de nickel	35
3.1.4 Propriétés tribologiques de la calcite	35
3.2 Propriétés des particules en présence d'un composé organique liquide . . .	36
3.2.1 Propriétés tribologiques des particules en présence de dodécane . .	37
3.2.2 Propriétés tribologiques des particules en présence de pentane . . .	42
3.3 Conclusion et hypothèses	44
4 Evaluation des hypothèses	47
4.1 Hypothèse 1 : Intercalation des molécules organiques	47
4.1.1 Intercalation à pression ambiante	48
4.1.2 Intercalation sous pression	50
4.1.3 Intercalation sous pression et cisaillement	52
4.2 Hypothèse 2 : Adsorption des molécules organiques	60
4.2.1 Influence de l'addition de molécules organiques sous atmosphère contrôlée	61

4.2.2	Influence du type de molécules choisies sur les propriétés tribologiques des particules	63
4.2.3	Influence des molécules adsorbées sur les propriétés mécaniques des matériaux	67
4.2.4	Influence des molécules adsorbées sur les propriétés tribologiques . .	69
4.3	Hypothèse 3 : Lubrification par l'hydrogène	70
4.4	Conclusion	71
5	Caractérisation de l'influence de la présence de liquide sur les propriétés tribologiques des particules	72
5.1	Influence de l'épaisseur du film déposé et de la présence de liquide	72
5.2	Mise en évidence de la présence du liquide dans le contact	77
5.3	Conclusion	82
6	Caractérisation physico-chimique des tribofilms	84
6.1	Evolution de la taille des cristallites au cours du frottement	85
6.1.1	Cas des cristallites de graphite	85
6.1.2	Les cristallites de nitrure de bore hexagonal	88
6.2	Nature et composition chimique des tribofilms de graphite	92
6.2.1	Tribofilm formé par du graphite pur	95
6.2.2	Tribofilm formé de graphite en présence d'éthanol	97
6.3	Nature et composition chimique des tribofilms de nitrure de bore hexagonal	99
6.3.1	Tribofilm formé de nitrure de bore pur	102
6.3.2	Tribofilm de nitrure de bore en présence d'éthanol	102
6.4	Propriétés mécaniques des tribofilms	105
6.4.1	Caractérisation du substrat	106
6.4.2	Caractérisation du tribofilm de graphite/substrat	108
6.4.3	Caractérisation du tribofilm de nitrure de bore hexagonal/substrat .	113
6.5	Conclusion	117
7	Effet de la charge normale appliquée Effet de la forme des particules	118
7.1	Effet de la charge normale appliquée	118
7.2	Effet de la forme des particules	119
8	Conclusion générale	123
	Bibliographie	128

Chapitre 1

Introduction générale

La tribologie est définie comme la science et la technique qui étudie le mouvement relatif entre deux surfaces qui interagissent [1]. Elle concerne le frottement, la lubrification et l'usure. Le frottement, résultante tangentielle qui s'oppose au mouvement, a des effets bénéfiques dans certaines applications de la vie courante (le lavage, le freinage...) mais, est également à l'origine d'effets néfastes et très coûteux : usure, perte d'énergie, perte de rendement...

Le contrôle des processus de frottement et d'usure se fait par le biais de la lubrification. Plusieurs régimes de lubrification sont ainsi identifiés - hydrodynamique (HD), élasto-hydrodynamique (EHD), mixte et limite selon l'épaisseur du film de lubrifiant entre les surfaces frottantes. Ce dernier régime est rencontré lorsque la vitesse de glissement est quasiment nulle et la charge supportée par le contact, élevée. Il est caractérisé par l'absence d'un film lubrifiant au niveau du contact résultant en un frottement élevé et une usure importante des surfaces frottantes [2].

Au niveau industriel, les techniques de fabrication de pièces métalliques (les engrenages, les roulements à bille, les segments, pistons et chemises) doivent répondre aux exigences économiques grandissantes du marché comme : accroître la durabilité des matériaux, augmenter leurs performances, réduire le coût de la maintenance, baisser la consommation en énergie... Les bases lubrifiantes pures ne pouvant assurer toutes les fonctions protectrices, il a été nécessaire d'ajouter des additifs pour accroître leur capacité et leur durée de vie [3,4].

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, une huile lubrifiante est constituée d'une base (huile minérale ou synthétique) et d'additifs (anti-usure, réducteur de frottement, anti-oxydant, détergent, dispersant, améliorateur d'indice de viscosité...). Ces derniers peuvent représenter jusqu'à 30 % de la masse du lubrifiant [5]. Le travail présenté s'intéresse plus spécifiquement aux additifs anti-usures et réducteurs de frottement actifs en régime de lubrification limite.

1.1 Etat de l'art

Le dialkyl dithiophosphate de zinc (ZnDTP) est l'additif conventionnel utilisé dans les huiles de graissage. Il est connu depuis les années 30 pour ses propriétés antioxydante, anticorrosive, dispersante mais surtout anti-usure [6–8]. Il a été l'objet de nombreuses études approfondies qui ont permis d'établir les principales caractéristiques de son mode d'action.

Il a ainsi été établi que le processus anti-usure en présence de ZnDTP est associé à la formation d'un film anti-usure par réaction entre les molécules de l'additif et les surfaces frottantes dans les conditions physiques du contact (pression, température et cisaillement) [9–12]. La construction du film anti-usure n'est pas instantanée (période d'induction) et les surfaces subissent une usure importante avant que ne soit atteint le régime où l'usure est quasiment nulle. Le film une fois formé protège la surface en s'usant préférentiellement et se reforme simultanément grâce à la présence d'additifs dans la solution [13]. L'efficacité de cet additif est associée à la phase amorphe constituée de polyphosphate de zinc et de composés soufrés [?, 14–22]. La figure 1.1 présente la structure du film anti-usure formé à partir de l'action du ZnDTP [23].

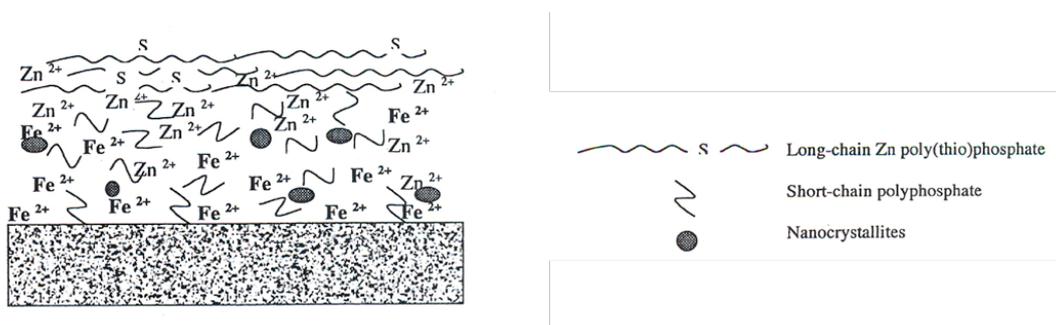


FIG. 1.1: Représentation des différentes couches formées par le dialkyl dithiophosphate de zinc d'après J.M. Martin et al [23].

Cependant, le ZnDTP est un additif très efficace lors du contact de matériaux ferreux mais inefficace pour les pièces mécaniques en matériaux inertes chimiquement (chrome, céramiques...). De plus, depuis les années 90, avec la mise en place des post-traitements des gaz d'échappement par les catalyseurs ainsi que les nouvelles réglementations sur l'environnement limitant l'utilisation du soufre et du phosphore, il a été nécessaire de mettre en oeuvre de nouvelles stratégies de lubrification qui protègent les surfaces en contact sans réactions chimiques entre les additifs et le substrat et qui réduisent le frottement.

Les additifs colloïdaux tels que l'alkyl benzène sulfonate de calcium surbasé (OCABS) sont des additifs générateurs de la phase "tribo-active" sans réaction avec le support.

Ils sont utilisés dès les années 50 comme anticorrosion, détergent, antirouille [24–26]. Ce n'est que plus récemment que leurs propriétés anti-usure ont été mises en évidence [27,28].

Les micelles d'OCABS sont constituées de carbonates de calcium amorphes métastables entourés par des molécules organiques d'alkyl sulfonates [29]. Le film anti-usure se construit d'abord par une adsorption des micelles sur les surfaces qui lors du passage dans le contact glissant, perdent leurs chaînes hydrocarbonées, les noyaux de carbonate de calcium se cristallisent et s'agrègent de manière à former un film polycristallin adhérent aux surfaces métalliques. La cohésion du film est assurée par la présence de la phase intergranulaire amorphe. La réduction du frottement est associée à la présence de micelles sur les surfaces en contact et les propriétés anti-usures au matériau cristallin. La figure 1.2 est une schématisation de la structure du film formé.

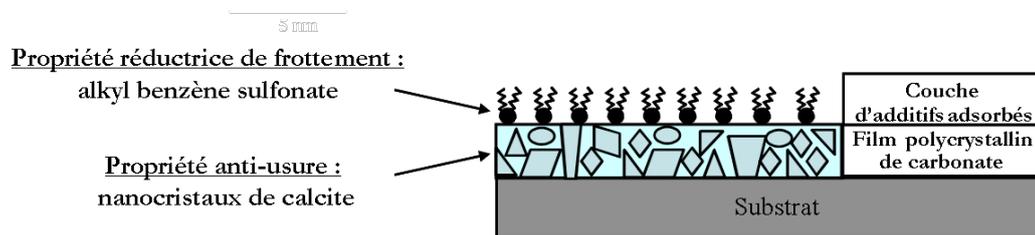


FIG. 1.2: Schématisation de la structure du film formé par l'alkyl benzène sulfonate de calcium surbasé (OCABS) [30].

D'autres stratégies de lubrification basées sur l'utilisation de nanoparticules de composés lamellaires ont été mises en place.

Elles consistent à :

- alimenter le contact avec des nanoparticules de la phase triboprotectrice, par exemple les nanoparticules de graphite, qui par agglomération dans les conditions physiques du contact en glissement vont former le film protecteur [31] ;
- alimenter le contact avec des nanoparticules précurseurs de la phase triboactive, par exemple les nano-oignons de carbone [32] qui sous contact s'exfolient pour former un film à structure lamellaire [33].

En règle générale, une des premières étapes de la stratégie de la lubrification consiste à sélectionner la phase triboactive qui sera introduite dans le contact. Pour cela, il est nécessaire d'en évaluer les propriétés tribologiques à l'état solide en déposant le composé sur les surfaces.

Une seconde étape consiste à évaluer l'influence des interactions entre le matériau choisi, la base lubrifiante et les autres additifs sur ses propriétés tribologiques (potentialisation ou effets antagonistes).

Les composés lamellaires sont préférentiellement choisis car connus pour leurs excellentes propriétés de frottement associées à la présence de faibles liaisons interfeuillettes qui facilitent le glissement d'un feuillet par rapport à l'autre. Ils sont utilisés comme lubrifiants solides dans les conditions de la lubrification limite depuis les années 50 [2,31,34,35].

Dans certaines conditions expérimentales, les paramètres tels que l'atmosphère environnante, la vitesse de glissement, etc.. ne favorisent pas l'alimentation du contact par les nanoparticules pour permettre la formation d'un film triboprotecteur stable. Par conséquent, la mesure des propriétés tribologiques du matériau devient impossible car le film tribologique ne se forme pas et le coefficient de frottement atteint très vite la valeur correspondant au coefficient de frottement d'un contact acier/acier.

Au laboratoire, une technique a été mise en place afin de permettre une bonne alimentation du contact par les nanoparticules permettant la construction du film tribologique et par la même occasion d'aborder la problématique des interactions additif - base lubrifiante.

Elle consiste à introduire au niveau du contact quelques gouttes d'un composé aliphatique liquide non volatil ou volatil. En présence du liquide volatil, l'expérience tribologique débute en présence du composé et se poursuit après l'évaporation de celui-ci permettant ainsi l'étude des propriétés tribologiques de l'additif d'abord en présence du liquide puis ensuite à sec.

1.2 Position de l'étude

Les premiers essais ont été effectués avec des particules de thiophosphate de nickel, matériau présentant une structure lamellaire avec des interactions interfeuillettes fortes, et ont montré, qu'en présence de dodécane, les propriétés de frottement des particules de thiophosphate de nickel étaient améliorées de façon drastique [36, 37].

Le but de ce travail est de comprendre le processus d'interaction existant entre différents types de particules et les composés organiques liquides conduisant à l'amélioration des propriétés tribologiques.

Pour ce faire, nous avons étudié le comportement tribologique de différents types de matériaux en présence de plusieurs composés organiques liquides :

- le graphite
- le nitrure de bore hexagonal
- le thiophosphate de nickel
- le carbonate de calcium

Les trois premiers composés sont de véritables lamellaires présentant un gap de van der Waals dans leur structure. Les énergies de liaisons interfeuillettes sont croissantes lorsque l'on passe du graphite au nitrure de bore hexagonal et au thiophosphate de nickel.

Le carbonate de calcium est le principal constituant du tribofilm formé en présence de nanoparticules de dialkyl benzène sulfonate de calcium surbasé (OCABS) utilisées comme additifs dans les lubrifiants commerciaux (mécanisme d'action décrit en première partie de ce chapitre). Il présente une forte anisotropie lui conférant un fort caractère bidimensionnel.

L'utilisation de ces matériaux qui ont des propriétés tribologiques intrinsèques très différentes devrait nous permettre de quantifier et de comprendre l'influence des interactions molécules organiques - particules.

La suite de ce manuscrit est organisée de la façon suivante :

Le **deuxième chapitre** présente une description succincte de la structure cristalline et des propriétés de frottement de chacun des matériaux de l'étude. Cette description est suivie de la présentation du dispositif expérimental utilisé pour la mesure des propriétés tribologiques des matériaux et des différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les films tribologiques formés au cours des expériences de frottement.

Le **troisième chapitre** expose les résultats obtenus mettant en évidence une action positive de deux alcanes liquides - le dodécane et le pentane - sur les propriétés tribologiques des particules étudiées et la proposition de plusieurs hypothèses concernant les interactions mises en jeu.

Le **quatrième chapitre** est consacré à l'évaluation de trois premières hypothèses avancées susceptibles d'expliquer la réduction du frottement des particules en présence d'un composé organique liquide.

- l'intercalation des molécules organiques entre les feuillettes des composés lamellaires,
- l'adsorption des molécules organiques à la surface des particules,
- la lubrification par l'hydrogène.

Le **cinquième chapitre** où nous montrons que l'amélioration des propriétés tribologiques des particules est principalement attribuée à la présence du composé organique sous forme

de liquide.

Le **sixième chapitre** est consacré à la caractérisation des propriétés physico-chimiques des deux types de tribofilms (formé par des particules pures ou en présence d'un composé organique liquide) afin de pouvoir proposer une structure possible de la phase interfaciale dans le contact en glissement en présence de liquide organique.

Enfin, le **septième chapitre** met en évidence un effet de la charge normale appliquée et un effet de la forme des particules quant à l'amélioration des propriétés tribologiques en présence d'un composé organique sous forme liquide.

Chapitre 2

Matériel et méthode expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les structures cristallines et les propriétés tribologiques des différents matériaux étudiés reportées dans la littérature. En deuxième partie, nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés pour mesurer les propriétés tribologiques; un tribomètre alternatif à géométrie de contact sphère/plan à déplacements macroscopiques et un second à petits déplacements. Et enfin, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les produits initiaux et les différents tribofilms obtenus.

2.1 Structure cristalline et propriétés tribologiques des matériaux de l'étude

Le graphite

Le graphite fait partie de la famille des lubrifiants solides. Ses excellentes propriétés de frottement sont attribuées à sa structure lamellaire [34]. La figure 2.1 est une représentation en perspective et en projection dans le plan xoy de la structure cristalline du graphite.

Il est composé d'empilements de feuillets hexagonaux non compacts. Chaque feuillet (nommé graphène) est constitué d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes et distants de 0,142 nm [38, 39]. Les feuillets sont distants de 0,335 nm et sont liés par des interactions faibles, de type van der Waals. Celles-ci favorisent le clivage des plans de graphène les uns par rapport aux autres. L'empilement est de type ABAB où le plan B est translaté de $\vec{r} = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b}$ (\vec{a} et \vec{b} étant les vecteurs unitaires de la maille) par rapport au plan A. La structure appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de la maille cristalline sont $a = b = 0,247$ nm , $c = 0,672$ nm.

Il existe également une forme rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$) résultant d'un

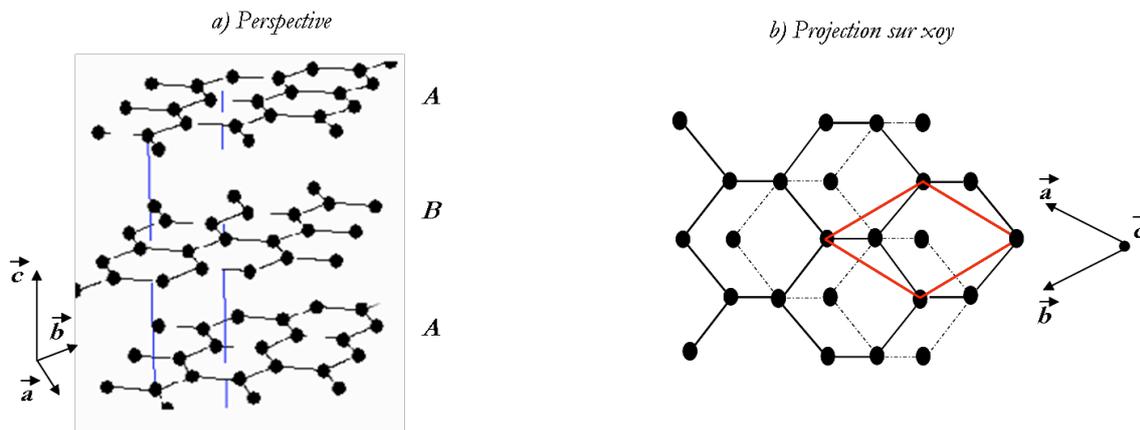


FIG. 2.1: Schématisation de la structure cristalline du graphite. La structure appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de la maille cristalline sont $a = b = 0,247$ nm , $c = 0,672$ nm. **a** - Vue en perspective. **b** - Projection dans le plan xy .

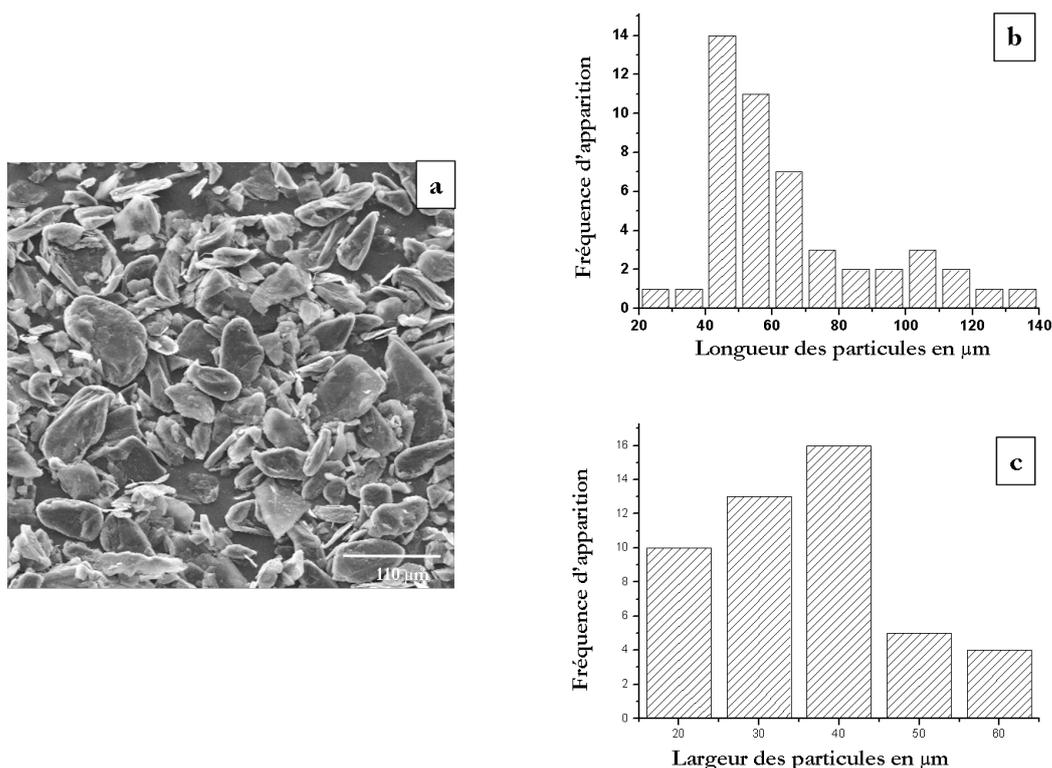


FIG. 2.2: Évaluation de la taille des particules de graphite UF_4 avant les expériences tribologiques. **a** - Photographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre de graphite UF_4 . Les particules présentent des formes ovales et sont aplaties, la plupart ayant moins de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur. **b** - et **c** - Représentation sous forme d'histogrammes de la longueur et de la largeur des particules. La longueur et la largeur moyenne sont respectivement de $55 \mu\text{m}$ et de $37 \mu\text{m}$.

empilement ABCABC des plans de graphène, le plan C étant à nouveau translaté de \vec{r} par rapport au plan B. Cette forme rhomboédrique existe toujours en faible proportion dans les graphites [40].

Il a été démontré que l'atmosphère environnante influence les propriétés tribologiques du graphite [41–44]. Sous air, à température et pression ambiantes, le coefficient de frottement du graphite est de l'ordre de 0,1 [35, 45]. Cette faible valeur est généralement attribuée à la présence de faibles interactions entre les feuillets de graphène et une orientation des cristaux parallèlement à la direction de glissement [35, 46–48].

Nous avons utilisé pour cette étude un graphite de type UF4, il s'agit d'un graphite naturel de Madagascar broyé et commercialisé par la société Carbone Lorraine. La figure 2.2 présente une photographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de cette poudre.

Les particules de graphite présentent des formes ovales et aplaties. Les longueurs et largeurs moyennes étant respectivement de $55 \mu m$ et de $37 \mu m$ avec une épaisseur moyenne de l'ordre $8 \mu m$ avant le début des tests tribologiques.

Le nitrure de bore hexagonal

Le nitrure de bore hexagonal (hBN) ou “graphite blanc” présente une structure lamellaire similaire à celle du graphite [49]. La figure 2.3 présente une vue en perspective de la structure cristalline de hBN et une projection sur le plan xoy qui met en évidence le décalage entre deux feuillets successifs.

Il est constitué d'un empilement de feuillets hexagonaux d'atomes de bore et d'azote. Chaque atome de bore est lié dans un même plan à trois atomes d'azote, et réciproquement. Les liaisons sont covalentes et la distance B-N est de $0,144 \text{ nm}$. La séquence des plans est de type AA'AA' [50]. Les plans A' sont déduits des plans A par une rotation de 60° et une translation $(0, 0, 1/2)$. Contrairement au graphite, les atomes sont alignés verticalement. La structure appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille sont $a = b = 0,250 \text{ nm}$, $c = 0,665 \text{ nm}$.

Le nitrure de bore hexagonal présente des propriétés lubrifiantes supérieures au graphite à haute température. En régime de lubrification limite, à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, le coefficient de frottement du nitrure de bore hexagonal est $\mu_{hBN} = 0,1$ alors que celui du graphite est $\mu_{graphite} \simeq 1,0$ [35].

Des travaux réalisés par Kimura en 1999 ont montré l'efficacité du nitrure de bore hexagonal en tant qu'additif dans les huiles lubrifiantes [51]. Saito et al ont étudié les propriétés tribologiques du niture de bore hexagonal dans l'eau et ont attribué la chute du coefficient

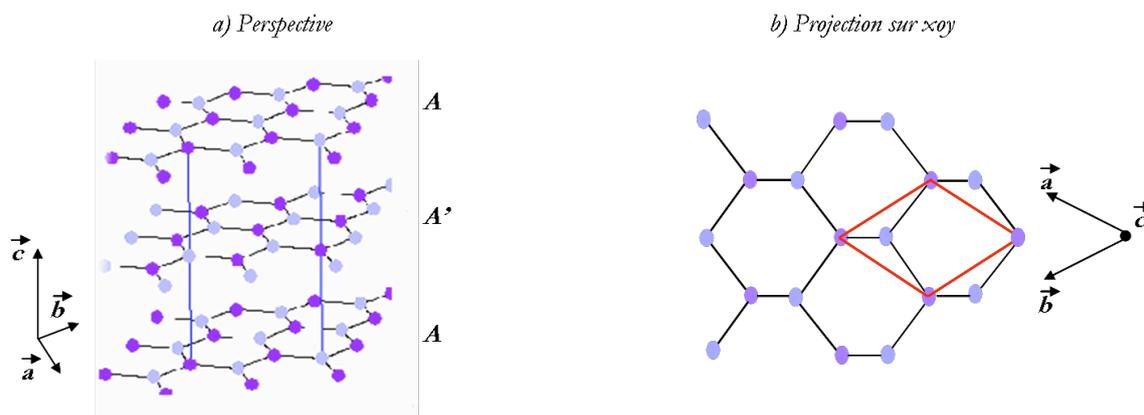


FIG. 2.3: Représentation de la structure cristalline du nitrure de bore hexagonal. La structure appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille sont $a = b = 0,250$ nm, $c = 0,665$ nm. **a** - Vue en perspective. **b** - Projection dans le plan xoy .

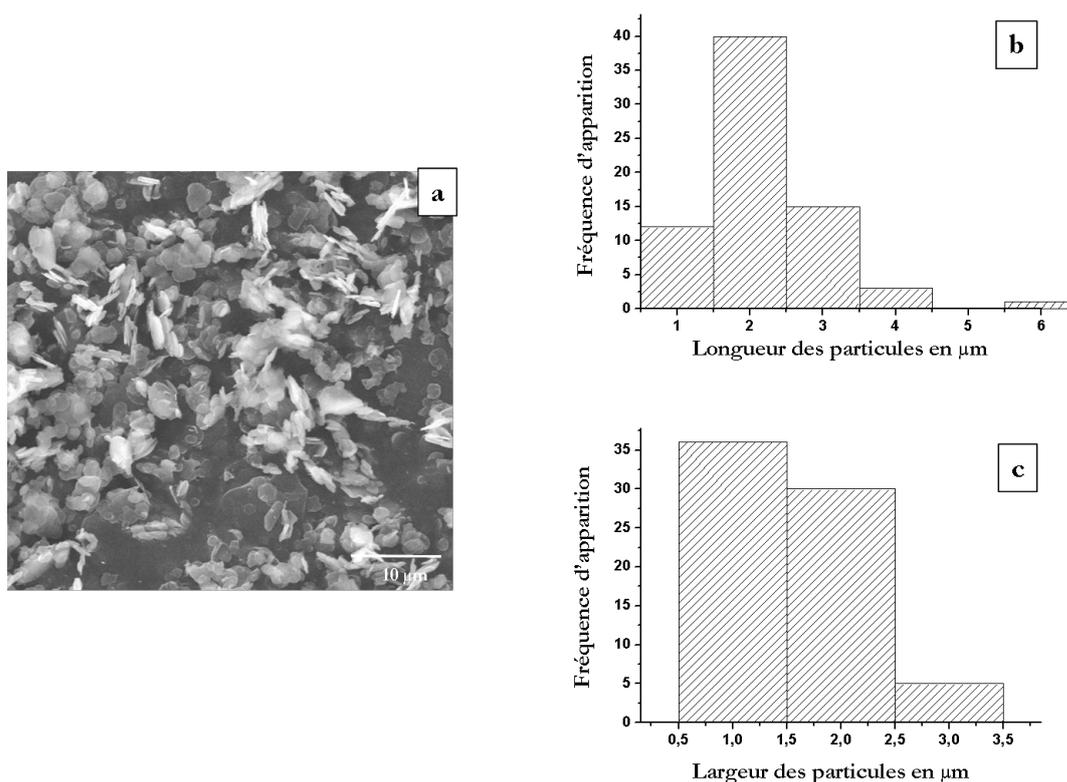


FIG. 2.4: Evaluation de la taille des particules de nitrure de bore hexagonal **a** - Photographie réalisée en microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre. **b** - et **c** - Représentation sous forme d'histogrammes de la longueur et de la largeur des particules. Les particules présentent une longueur et une largeur moyenne de $2 \mu\text{m}$ et de $1,5 \mu\text{m}$ respectivement avec une épaisseur d'environ $0,2 \mu\text{m}$.

de frottement à la formation de molécules d'ammoniac [52, 53]. Dans le cas d'expériences menées sous vide, le coefficient de frottement est de 0,7 [54].

Le nitrure de bore hexagonal utilisé pour cette étude est commercialisé par la société "Sigma Aldrich". La figure 2.4 présente une photographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre de nitrure de bore.

Les particules ont des formes arrondies et aplaties. Elles ont une épaisseur moyenne de $0,2 \mu m$ et des longueurs et largeurs moyennes respectivement de l'ordre $2 \mu m$ et de $1,5 \mu m$ au début des tests tribologiques.

Le thiophosphate de nickel

Le thiophosphate de nickel ($NiPS_3$) fait partie de la classe des semiconducteurs lamellaires dont la structure a été décrite par Klingen et al [55]. C'est un chalcogénophosphate lamellaire de formule générale MPX_3 où M est l'élément métallique et X correspond à l'élément soufre. La figure 2.5 présente une vue en perspective et en projection dans le plan xoy de la structure cristalline du thiophosphate de nickel.

Les composés MPS_3 , sont de symétrie monoclinique et dérivent d'un empilement compact ABC d'atomes de soufre. Entre les couches formées par l'empilement ABC des atomes de soufre, un plan de sites octaédriques sur deux est vide (lacune de van der Waals), l'autre est occupé de manière ordonnée pour $2/3$ par des atomes de métal et pour $1/3$ par des paires de phosphores perpendiculaires au plan des sites. La structure appartient au groupe d'espace $C2/m$. Les paramètres de maille sont $a = 0,5812 \text{ nm}$, $b = 1,0070 \text{ nm}$, $c = 0,6632 \text{ nm}$, $\beta = 106,98^\circ$.

Le caractère bidimensionnel de ces matériaux peut s'exprimer par la succession de feuillets $XM_{2/3}(P_2)_{1/3}X$ séparés par des lacunes de van der Waals [56, 57].

Aucune donnée n'a été publiée concernant les propriétés de frottement du thiophosphate de nickel. Par rapport au graphite et au nitrure de bore, les liaisons interfeuillets sont plus fortes, ce qui laisse supposer un glissement des feuillets défavorisé. On s'attend donc à une valeur de coefficient de frottement plus élevée.

Le thiophosphate de nickel utilisé pour cette étude a été synthétisé par Ouvrard [56] utilisant la procédure suivante : la poudre de nickel a été placée en présence de soufre et de phosphore dans un tube sous vide. Le mélange a ensuite été chauffé à une température de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ à raison de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ par jour. Après une durée de cinq jours à la température de synthèse, il a été refroidi de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ par jour. La figure 2.6 présente une photographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre de thiophosphate de nickel.

Les particules sont de diverses formes et d'une épaisseur d'environ $4 \mu m$. Elles ont des

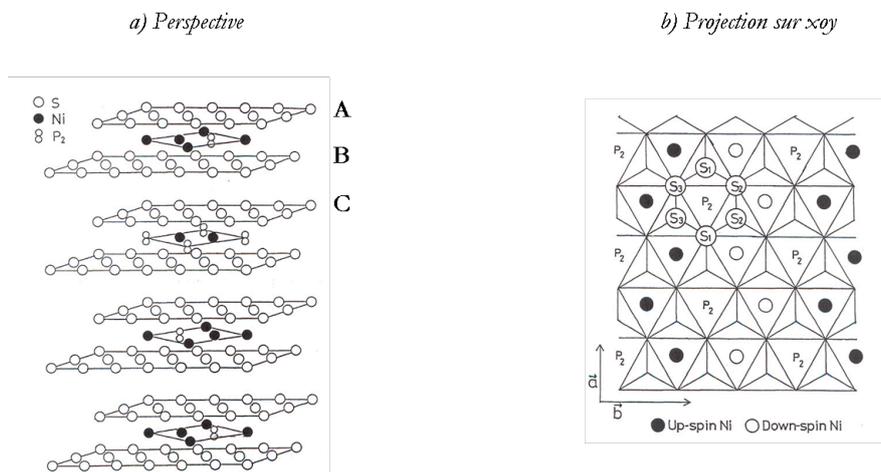


FIG. 2.5: Représentation de la structure cristalline du thiophosphate de nickel. La structure appartient au groupe d'espace $C2/m$. Les paramètres de maille sont $a = 0,5812 \text{ nm}$, $b = 1,0070 \text{ nm}$, $c = 0,6632 \text{ nm}$, $\beta = 106.,98^\circ$. **a** - Vue en perspective. **b** - Projection dans le plan xoy . [58]

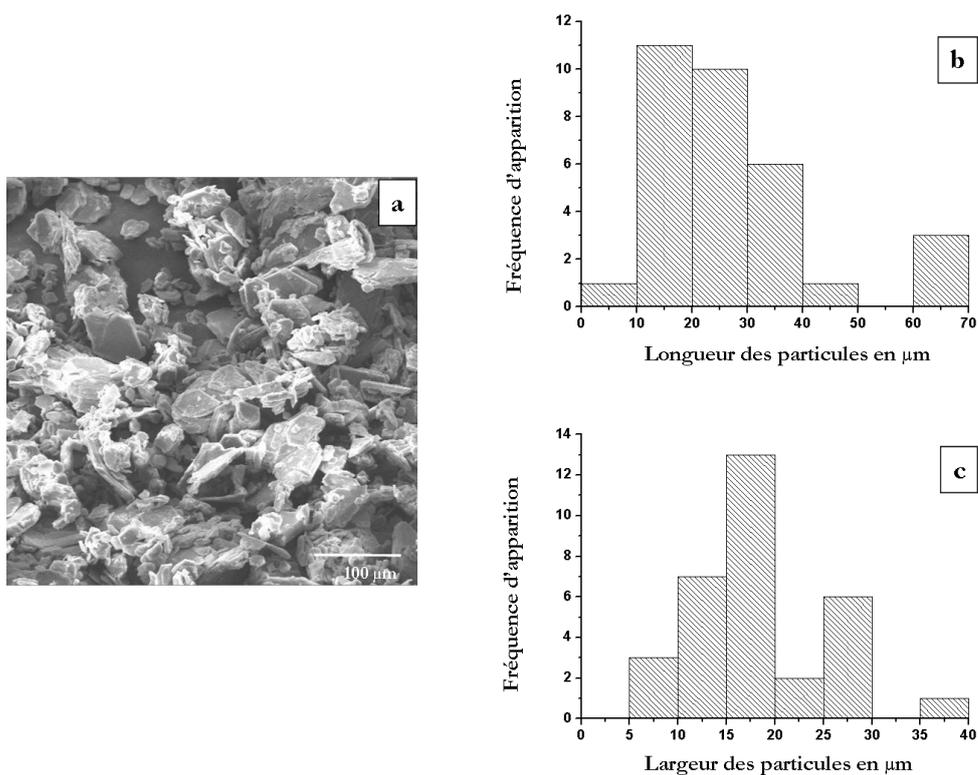


FIG. 2.6: Evaluation de la taille des particules de thiophosphate de nickel ($NiPS_3$). **a** - Photographie réalisée en microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre. **b** - et **c** - Représentation sous forme d'histogrammes de la longueur et de la largeur des particules. Elles présentent une longueur et une largeur moyenne de $25 \mu\text{m}$ et de $17 \mu\text{m}$ respectivement une épaisseur moyenne d'environ $4 \mu\text{m}$.

longueurs et largeurs moyennes de l'ordre $25 \mu m$ et de $17 \mu m$ au début des tests tribologiques.

Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) cristallise naturellement avec deux formes principales ; l'aragonite et la calcite. Compte tenu de la présence du carbonate de calcium sous forme de calcite dans les tribofilms obtenus dans le cas des OCABS, nous avons réalisé nos essais tribologiques sur la phase calcite qui cristallise dans un système trigonal à réseau rhomboédrique. La figure 2.7 présente une vue en perspective et la maille rhomboédrique de la structure de la calcite.

La calcite peut être comparée à un assemblage cubique compact de radicaux CO_3 . Ils forment un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par l'oxygène. Les liaisons CO sont des liaisons covalentes. Les atomes de calcium prennent place dans les sites octaédriques et alternent avec les groupes carbonates selon l'axe C. Les groupes carbonates présentent la même orientation dans chaque couche et sont opposés dans deux couches successives [59, 60]. La structure montre le caractère fortement bidimensionnel du composé responsable de l'anisotropie de ses propriétés physiques.

La figure 2.8 présente une photographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre de calcite avant les expériences de frottement.

Les particules sont développées de façon équivalente dans les différentes directions (forme pseudo sphérique ou cubique). Leur dimension moyenne est de $30 \mu m$. On peut voir que les particules sont constituées d'assemblages de cristaux tabulaires dont l'épaisseur (parallèle à C) est plus faible que leurs dimensions selon a et b.

2.2 Technique de mesure des propriétés tribologiques

Le dispositif expérimental mis en oeuvre afin de mesurer les propriétés tribologiques des matériaux de l'étude est un tribomètre alternatif à géométrie de contact sphère/plan. Les expériences sont réalisées dans les conditions de la lubrification limite (faible vitesse de déplacement relative, charge appliquée importante). Deux types de tribomètres sont utilisés pour cette étude ; un tribomètre à grands déplacements et un tribomètre à petits déplacements.

2.2.1 Tribomètre à grands déplacements

Le tribomètre à grands déplacements permet des déplacements de 0,5 à 6 mm. Il a été utilisé pour l'ensemble des expériences de frottement réalisées dans cette étude.

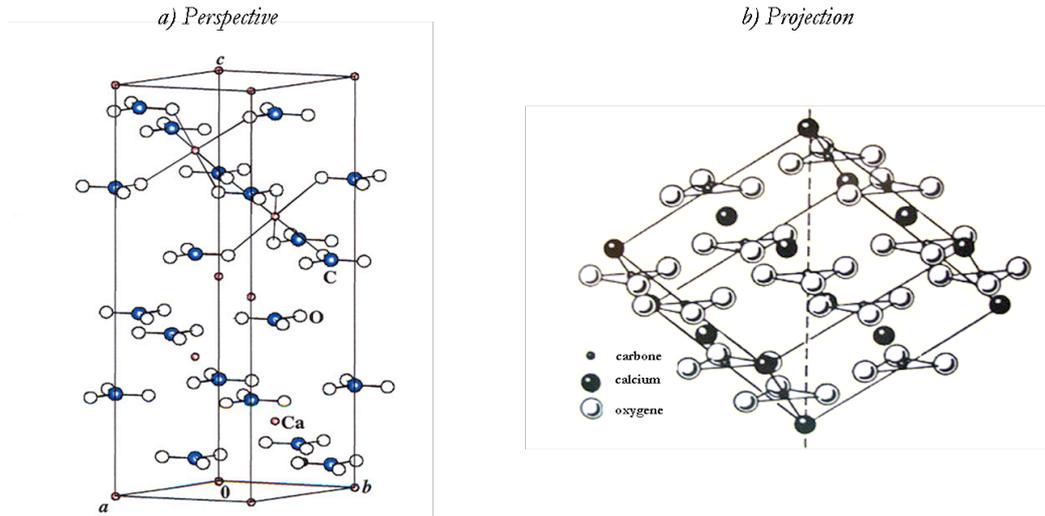


FIG. 2.7: Structure cristalline de la calcite. La structure appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les paramètres de la maille sont $a = 4,98776 \text{ \AA}$, $c = 17,05242 \text{ \AA}$. **a** - Vue en perspective. **b** - Représentation de la maille romboédrique. [60]

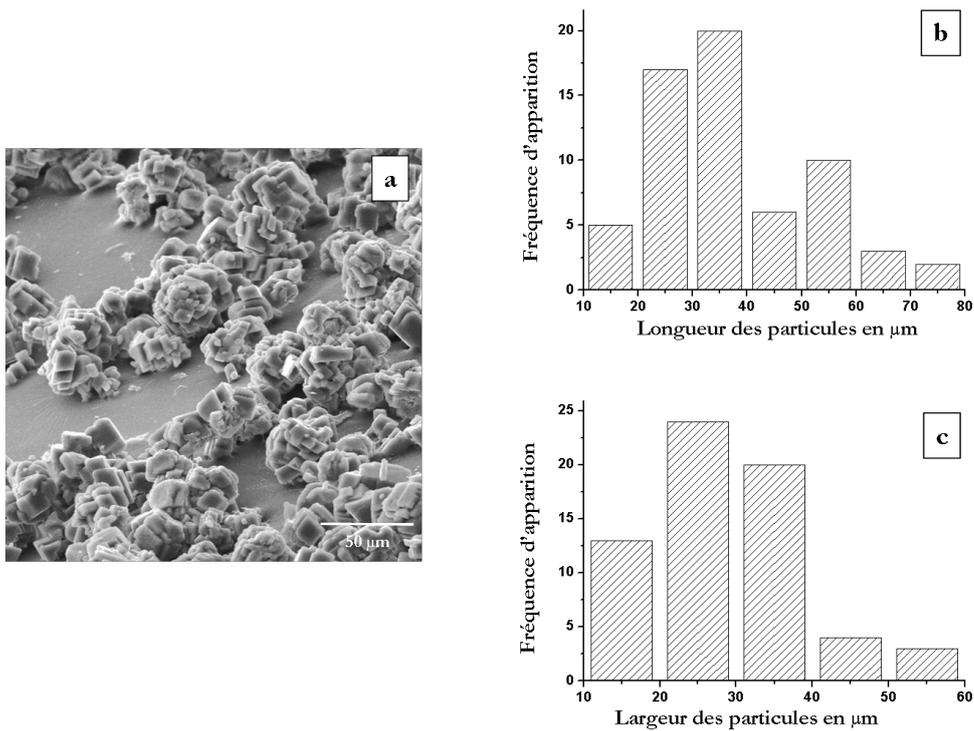


FIG. 2.8: Evaluation de la taille des particules de calcite (CaCO_3). **a** - Photographie réalisée en microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre. **b** - et **c** - Histogrammes de distributions de la longueur et de la largeur de la calcite. Les particules sont développées de façon équivalente dans les différentes directions et ont des formes pseudo sphériques ou cubiques. Leur dimension moyenne est de $30 \mu\text{m}$.

La bille en acier 100C6 de rayon de 4,75 mm est mise au contact d'un plan en acier 100C6 de rayon 4,75 mm. Une représentation schématique ainsi que le contexte métallurgique sont présentés figure 2.9.

La bille est fixée sur un porte-bille avec de la colle cyanoacrylate. Elle se déplace sur le plan à une vitesse moyenne de 4 mm/s grâce à un pot vibrant qui permet un mouvement alternatif de fréquence 1 Hz. Le déplacement est mesuré à l'aide d'un capteur inductif de position. Le plan est immobilisé dans un porte-plan monté sur une platine micrométrique triaxiale. Un cycle est défini comme un aller-retour de la bille sur le plan.

Une charge normale constante F_N de 5 N est appliquée sur la bille durant l'essai. Selon la théorie de Hertz (décrite en annexe), le rayon de la zone de contact est de 54 μm pour un maximum de pression de 0,8 GPa. On mesure la force tangentielle F_T qui s'oppose au déplacement de la bille. Les mesures des forces normales et tangentielles sont réalisées par l'intermédiaire de capteurs piézoélectriques.

L'enregistrement de ces signaux permet de calculer directement le coefficient de frottement dynamique μ . Les courbes de frottement représentées correspondent à l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles.

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (2.1)$$

2.2.2 Tribomètre à petits déplacements

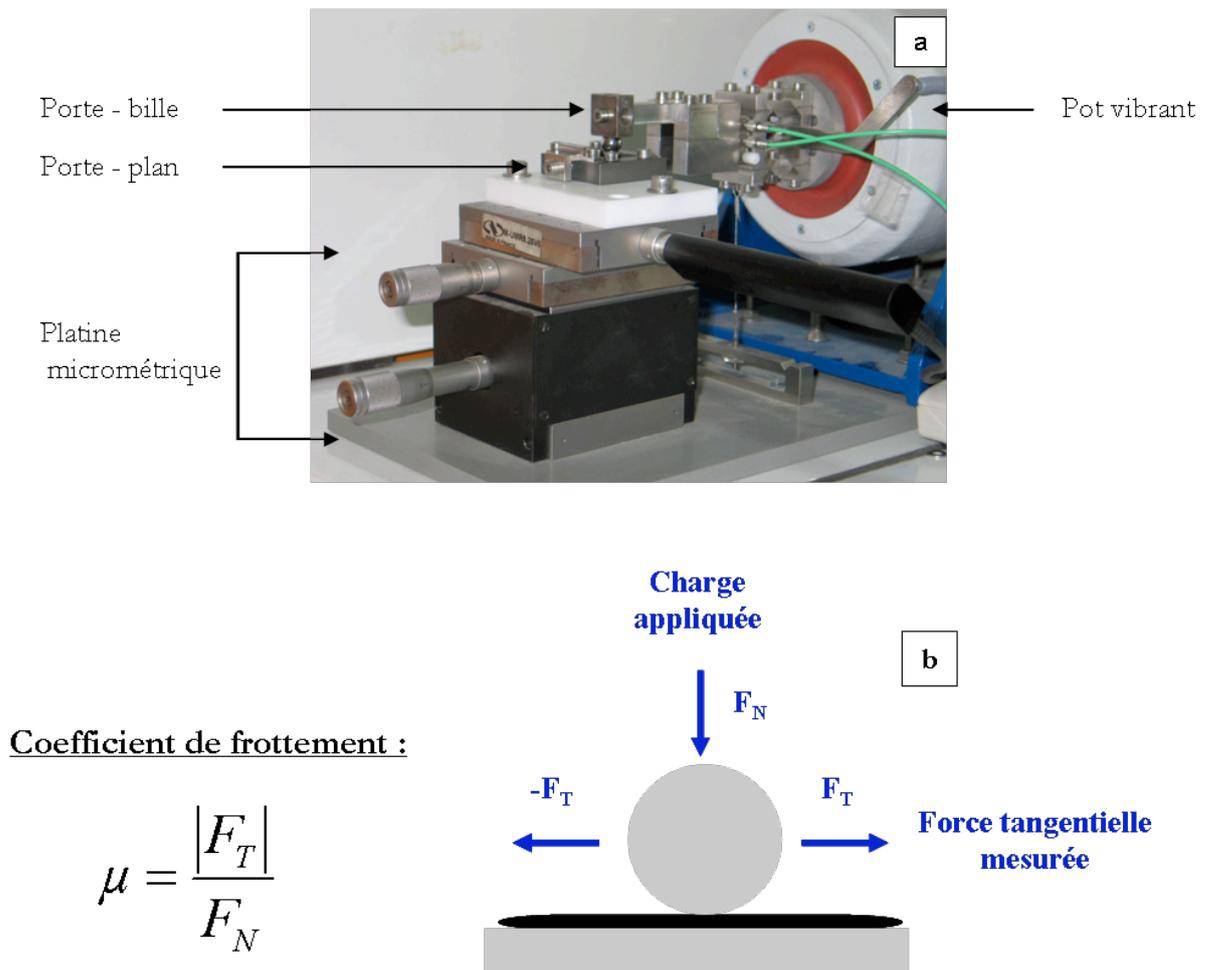
Le tribomètre à petits déplacements ou "fretting" permet des déplacements de 0,1 à 100 μm .

Le contact sphère/plan est établi entre un pion en saphir avec un embout sphérique et un plan en acier 100C6. Les caractéristiques du pion et une description du dispositif sont présentées à la figure 2.10. Ce tribomètre a été conçu de manière à réaliser des analyses in situ en spectroscopie Raman.

Le pion est fixé par un système de pince, l'ensemble est conçu pour avoir une rigidité maximale. Le plan est monté sur une table auto-correctrice qui permet une grande précision des déplacements (fig.2.10.b). Le pion reste fixe et le plan est animé de mouvements alternatifs de faible amplitude. Le système de déplacement de la table est régulé par un quartz piézo-électrique qui est alimenté par un amplificateur.

La force normale est appliquée par un système de vérin pneumatique. Les capteurs de forces et de déplacements sont des capteurs piézoélectriques de grande raideur.

Tribomètre alternatif sphère/plan sous atmosphère ambiante à déplacements macroscopiques



Conditions expérimentales :

Film déposé par la méthode de burnishing

Force normale appliquée $F_N = 5 \text{ N}$

Pression de contact maximale $P_m = 0,8 \text{ GPa}$

Rayon de la zone de contact $a = 54 \text{ }\mu\text{m}$

Vitesse moyenne de glissement $v = 4 \text{ mm/s}$

Contexte métallurgique :

Bille : acier 100C6

$R = 4,75 \text{ mm}$

Module d'Young

Coefficient de Poisson

Dureté Vickers

Plan : acier 100C6

$R = 4,75 \text{ mm}$

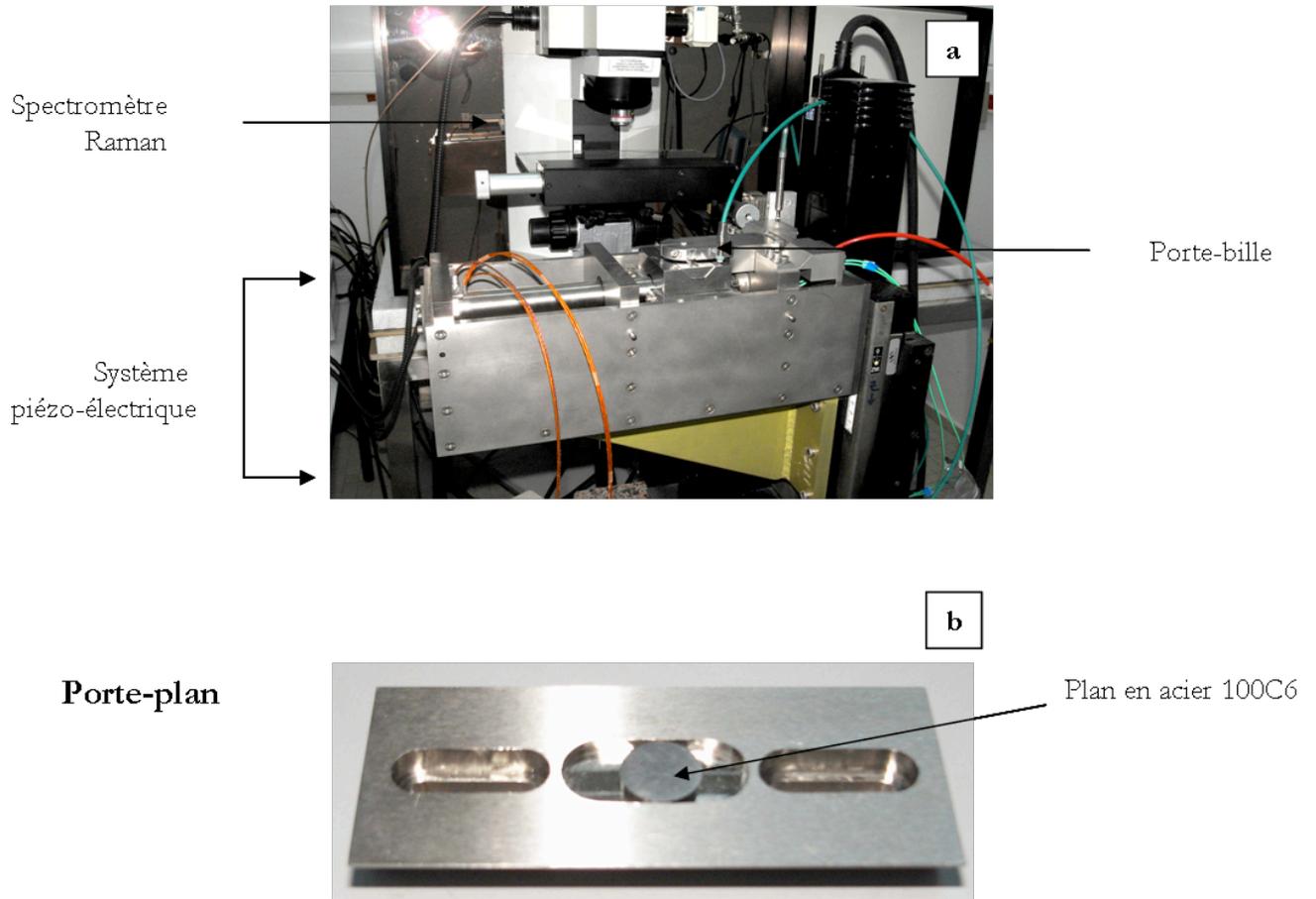
$E = 205 \text{ GPa}$

$\nu = 0.3$

850

FIG. 2.9: Description du tribomètre alternatif à géométrie de contact sphère/plan à déplacements macroscopiques. **a** - Photographie du tribomètre. **b** - Schématisation de la géométrie sphère/plan, conditions expérimentales et contexte métallurgique.

Tribomètre alternatif sphère/plan sous atmosphère ambiante à déplacements microscopiques



Conditions expérimentales :

Film déposé par la méthode de burnishing	
Force normale appliquée	$F_N = 5 \text{ N}$
Pression maximale	$P_m = 1 \text{ GPa}$
Rayon de la zone de contact	$a = 50 \text{ }\mu\text{m}$
Amplitude de déplacement	$D = 0,1 \text{ à } 100 \text{ }\mu\text{m}$

Contexte métallurgique :

Bille : Saphir	Plan : acier 100C6
$D = 10 \text{ mm}$	$R = 4,75 \text{ mm}$
Module d'Young_{saphir}	$E = 380 \text{ GPa}$
Coefficient de Poisson_{saphir}	$\nu = 0.3$

FIG. 2.10: Description du tribomètre alternatif à géométrie de contact sphère/plan à petits déplacements ou “fretting”. **a** - Photographie du tribomètre . **b** - Photographie du porte-plan, conditions expérimentales et contexte métallurgique de l'étude.

Une charge normale F_N de 5 N est appliquée sur le plan. Selon la théorie de Hertz, le rayon de la zone de contact est de 50 μm pour un maximum de pression de 1 GPa.

Durant le test, la force normale F_N , la force tangentielle F_T , le déplacement D sont enregistrés. L'amplitude de la force tangentielle est enregistrée pour chaque cycle en fonction du déplacement. Les essais de fretting sont caractérisés par les courbes $F_T = f(D)$.

Ces courbes décrivent des boucles caractérisant le glissement. L'énergie dissipée ε_r calculée correspond à l'aire de la boucle de fretting. La figure 2.11 présente trois types de boucles $F_T = f(D)$ [61] :

- Fermé : la force tangentielle augmente linéairement avec le déplacement. On dit qu'il y a collage.
- Elliptique : la force tangentielle n'évolue plus linéairement avec le déplacement. Dans un contact sphère/plan, la zone située en périphérie du contact glisse alors que le centre reste collé. On dit que le contact est alors sollicité en glissement partiel.
- Parallélogramme : l'effort tangentielle augmente linéairement avec le déplacement comme précédemment, puis reste constant ou augmente légèrement à partir d'une valeur seuil. le cycle $F_T = f(D)$ est alors caractéristique d'un glissement total.

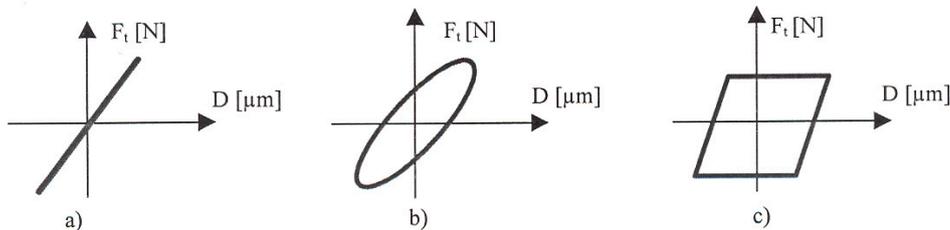


FIG. 2.11: Les trois types de courbes caractérisant le frottement $F_T = f(D)$ [62] **a** - collage, **b** - glissement partiel, **c** - glissement total

Pour s'affranchir des variations de la force normale, nous avons représenté les courbes par le rapport $\frac{F_T}{F_N}$ en fonction du déplacement D . Il est important de noter que dans le cas d'un glissement partiel, le coefficient de frottement n'est pas directement calculé par la relation $\mu = \frac{F_T}{F_N}$ [63, 64].

2.2.3 Films étudiés

Préparation des substrats en acier

La composition élémentaire de l'acier 100C6 est donnée dans le tableau 2.2.

Fe	Cr	Mn	Si	P	C	S
0,97	1,45	0,35	0,23	0,025	1	0,025

TAB. 2.2: *Composition élémentaire de l'acier 100C6 (pourcentage en poids)*

La bille est utilisée dans son état de rugosité initiale (50 nm crête à crête) tandis que le plan est préparé à l'aide de disques abrasifs. La rugosité des plans est d'environ 350 nm. Les rayures sont multidirectionnelles de manière à ne pas présenter d'orientations préférentielles. Ce polissage favorise le maintien du lubrifiant solide sur la surface du plan lors de la charge et du déplacement de la bille.

Après préparation, les plans sont rincés successivement dans des bains d'acétone recta pur (99.5%), de pentane et d'éthanol recta pur (99.5%) sous ultrasons (générateur d'ultrasons BRANSON 35510). Les bains durent en moyenne 5 min ce qui permet l'extraction des particules résiduelles d'abrasif.

Méthode de dépôt du film

Le film de lubrifiant solide déposé sur le plan est préparé par une technique proche de celle du beurrage ou "burnishing".

Ce procédé consiste à écraser manuellement entre deux plans une petite quantité de poudre de manière à obtenir un film mince d'une épaisseur moyenne de $2 \mu m$. Une épaisseur trop importante conduira à une surestimation du coefficient de frottement associée à la présence d'une "pénombre de Hertz" (voir figure 2.12) importante par rapport à l'aire de contact en présence d'un film mince.

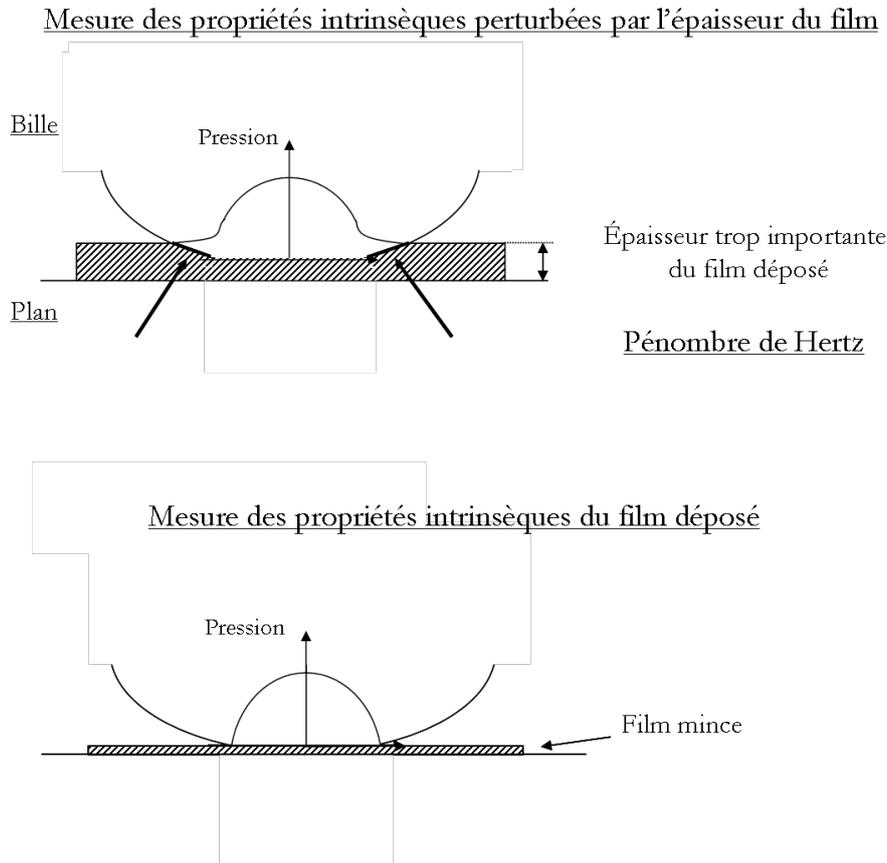


FIG. 2.12: Schématisation de l'effet d'une épaisseur trop importante du film déposé montrant dans le cas d'un film trop épais la zone de contact (haute pression) et la pénombre de Hertz qui participe à la force de frottement mesurée.

Protocoles tribologiques

Deux protocoles ont été utilisés pour l'étude des propriétés tribologiques des films de particules et de l'influence des composés organiques liquides. La figure 2.13 présente une schématisation des expériences réalisées.

- a) Les essais tribologiques sont réalisés sur le film déposé sur les surfaces sous argon ou sous air pour évaluer le coefficient de frottement propre au film seul.
- b) Les essais tribologiques débutent sur le film de particules (sous air ou sous argon) puis un liquide organique est ajouté au contact permettant d'évaluer l'action du composé organique sur le comportement en frottement du film étudié. Dans le cas d'un liquide volatil, on poursuit l'essai jusqu'à totale évaporation du composé organique pour étudier le comportement tribologique du film après retour aux conditions d'atmosphère initiale.

Propriétés intrinsèques des particules

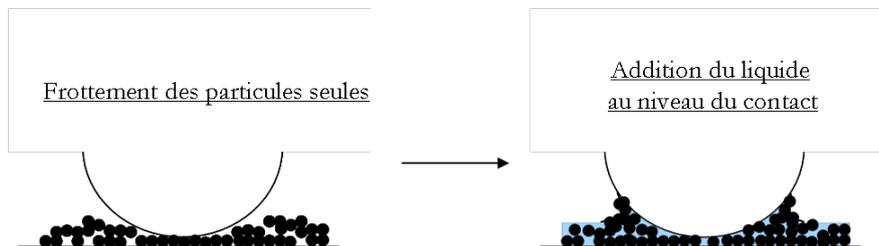
Après le dépôt de la poudre sur le plan en acier, on commence l'expérience de frottement



Formation d'un film tribologique ou tribofilm de particules pures

Influence du liquide sur le frottement des particules

L'expérience commence par le frottement des particules pures puis on ajoute le composé organique liquide au niveau du contact sans interrompre l'essai.



Formation d'un film tribologique de particules en présence d'un composé organique liquide

FIG. 2.13: Schématisation des deux protocoles tribologiques utilisés. Film tribologique formé en présence de particules pures. Film tribologique formé en présence d'un composé organique liquide.

2.3 Les techniques d'analyse de caractérisation

Afin de pouvoir analyser les poudres initiales et les films tribologiques formés par des particules pures et les tribofilms formés par des particules en présence d'un composé organique liquide, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales.

La diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique qui permet d'identifier la structure de matériaux cristallins. Elle consiste à envoyer des rayons X sur l'échantillon et de mesurer les intensités des rayons X diffractés selon les différentes directions de l'espace.

En effet, un cristal est constitué de motifs (atome ou groupement chimique) qui se répètent régulièrement. Ces motifs définissent des plans appelés plans réticulaires et sont associés à

une famille de plans qui est caractérisée par une orientation, une distance interréticulaire, une densité et un nombre de plans équivalents. Irradiés par un faisceau monochromatique et parallèle de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes et diffractent le faisceau dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires. Les interférences seront constructives si la différence de chemin optique des rayons réfléchis provenant des différents plans est un multiple entier de la longueur d'onde (λ). Ces ondes diffusées par les différents plans sont en phase, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interréticulaire d . D'où la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n.\lambda \quad (2.2)$$

avec

d : la distance interréticulaire, distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : le demi-angle de déviation, moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur ;

n : l'ordre de réflexion ;

λ : la longueur d'onde des rayons X.

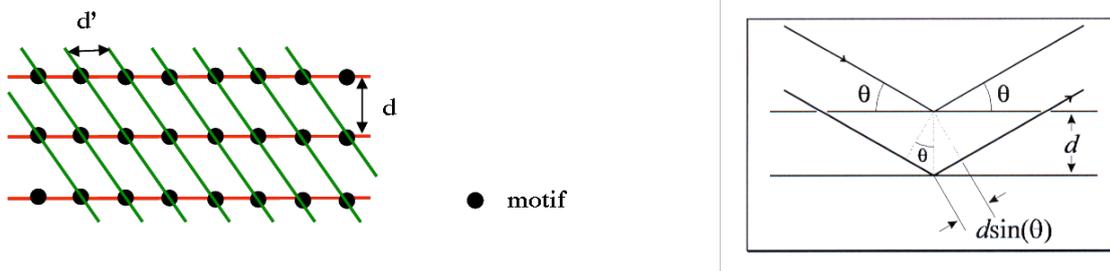


FIG. 2.14: Représentation de la trace de deux familles (en rouge et en vert) de plans réticulaires dans un réseau carré en 2D. Schématisation de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

Les monocristaux sont orientés aléatoirement et ne seront par conséquent pas tous susceptibles de remplir la condition de Bragg. Seul ceux qui seront bien placés diffractent les rayons X avec un angle θ par rapport aux plans réticulaires, formant ainsi une frange circulaire d'interférence constructive.

Notre diffractomètre est de type X'Pert Pro Philips et utilise une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Dans notre étude, les échantillons sont sous forme de poudre et de pastilles positionnés sur un porte-échantillon rotatif (2 tours/s).

La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de caractériser de manière non-destructive la structure moléculaire et la composition chimique des échantillons à l'état solide, liquide ou gazeux. L'analyse se fait par excitation de l'échantillon par une puissante source lumineuse monochromatique de fréquence ν_0 (faisceau excitateur). La quasi-totalité des photons constituant ce faisceau est réfléchi ou transmise sans interaction. Une fraction plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace après interaction avec la matière.

La plus grande partie des photons diffusés ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement incident (diffusion Rayleigh). Pour moins d'environ un cent millième des photons diffusés, un changement de fréquence résultant d'un échange d'énergie entre les photons et la matière est observé. La figure 2.15 présente une schématisation des différents processus de diffusion pouvant intervenir.

Les spectres Raman représentent l'intensité du rayonnement diffusé en fonction du nombre d'onde relatif $\bar{\nu}$. Ainsi, le nombre d'onde relatif est caractéristique d'une transition entre deux niveaux vibrationnels de l'échantillon et aura la même valeur quelle que soit l'excitatrice utilisée.

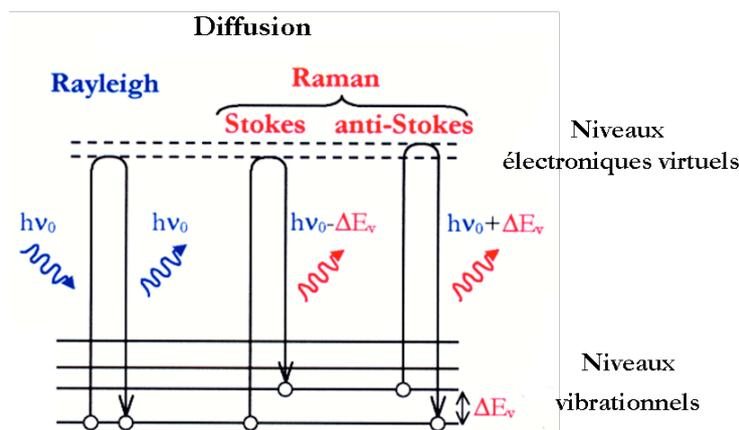


FIG. 2.15: Schéma des processus de la diffusion Rayleigh et Raman. La radiation excitatrice a une énergie $h\nu_0$. Les processus de diffusion Rayleigh sans changement de fréquence et Raman avec changement de fréquence se produisent simultanément, la diffusion Rayleigh étant plus importante.

A chaque mode de vibration de la molécule, sous réserve que ce mode soit actif en Raman, correspond une raie Stokes et une raie anti-Stokes symétriques par rapport à la raie Rayleigh. Généralement, seules les raies Stokes, plus intenses, sont étudiées. Le zéro de l'échelle des nombres d'ondes relatifs coïncide donc avec la raie de diffusion Rayleigh.

Les spectres Raman sont obtenus au moyen d'un spectromètre multi canaux HR 800 HORIBA, qui utilise un détecteur CCD refroidi par effet Peltier pour enregistrer le signal. Une excitatrice verte ($\lambda_{vert} = 532 \text{ nm}$) a été utilisée. Le pré-monochromateur est un filtre

edge et le monochromateur est un réseau holographique de 1800 traits/mm. Dans les conditions standard (lentille objective $\times 50$, diamètre du trou confocal $500 \mu m$, fente d'entrée du spectromètre $500 \mu m$), le diamètre de la sonde est de $7 \mu m$, la résolution est de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ et la dispersion de $0,75 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ [65]. Pour définir avec précision les positions des bandes Raman, les raies d'émission caractéristiques d'une lampe à vapeur de mercure ont été utilisées comme étalon interne.

La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'obtenir une image de la topographie ainsi que la composition chimique d'un échantillon. Cette analyse est principalement basée sur la détection d'électrons secondaires de basse énergie générés lors des interactions électrons incident-matière.

En effet, les électrons secondaires résultent d'interactions inélastiques avec les électrons des atomes de l'échantillon. Ils acquièrent une énergie suffisante pour aller vers les orbitales plus haute en énergie. Pour revenir à leur position d'origine, ils émettent des photons, généralement des photons X qui permettent de caractériser les éléments des atomes de l'échantillon. Ils peuvent aussi acquérir une énergie cinétique suffisante pour être éjecté de la surface du matériau et permettre ainsi d'observer la topographie. Les électrons rétrodiffusés sont aussi utilisés. Ils résultent d'interactions élastiques avec les noyaux des atomes et permettent d'observer le contraste de composition chimique.

Nous travaillons dans cette étude à haute et à basse énergie sur un microscope HITACHI S-2500. Nous avons aussi utilisé en basse énergie un microscope ZEISS et un FEI Quanta 250.

La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de réaliser de l'imagerie et de la diffraction sur un échantillon. Le faisceau d'électrons d'une énergie de quelques KV est diffracté en plusieurs faisceaux qui se recombinent pour former une image. On peut aussi obtenir un cliché de diffraction caractérisant les directions des électrons et ainsi caractérisant les cristaux.

En mode image, l'image peut être formée uniquement par les électrons non-diffractés, il s'agit du mode en champ clair : seul le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon est sélectionné. Dans le cas du mode en champ sombre, l'image est formée par les électrons diffractés à un angle particulier. En utilisant un diaphragme qui permet de sélectionner un faisceau diffracté. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres.

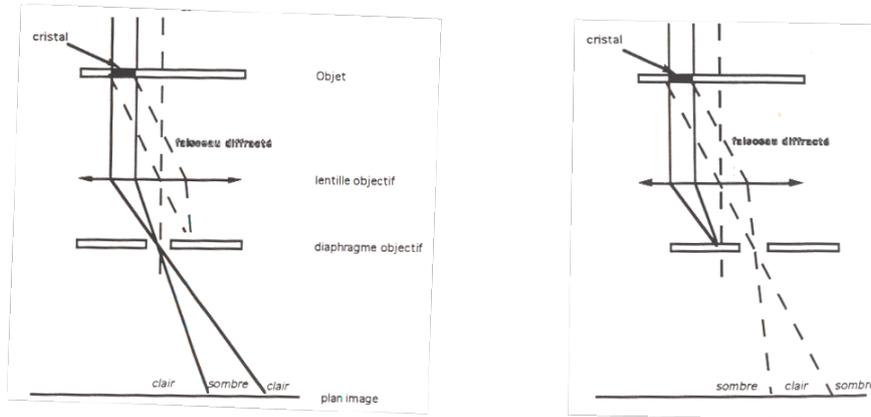


FIG. 2.16: *Dispositif utilisé en mode image en champ clair (à droite) et champ sombre (à gauche) [Thèse Birken].*

Le microscope électronique en transmission permet aussi de réaliser l'analyse chimique locale à partir des interactions électrons incidents-matière en utilisant la spectroscopie par perte d'énergie d'électron transmis et un analyseur de rayons X.

La spectroscopie par perte d'énergie d'électrons transmis permet d'analyser les variations d'énergie des électrons incidents après la traversée de l'échantillon et l'interaction de ces électrons avec la matière. Cette technique permet l'identification et la quantification des éléments présents dans l'échantillon et responsables des pertes caractéristiques.

Le microscope électronique utilisé pour nos investigations est un MET-FEI Tecnai G2-F 20 Philips 200kV à canon à émission électronique par effet de champ aimablement mis à notre disposition par le centre de recherche EDF des Renardières.

Le nano-indentomètre

Le nano-indentation est une technique d'analyse qui permet mesurer le module élastique et la dureté de film mince ou de matériau de petite dimension à partir de la charge d'indentation appliquée (en millinewton) et de la profondeur de pénétration (en nanomètre), d'où le terme nano-indentation.

Pour notre étude, nous avons utilisé un indenteur de type Berkovich. Il est constitué d'une pointe en diamant de forme pyramidale à base triangulaire. Une schématisation de ce type de pointe ainsi que des paramètres d'indentation correspondants sont décrites sur la figure 2.17.

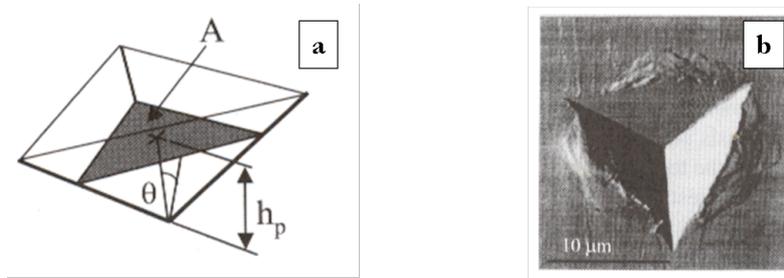


FIG. 2.17: **a** - Paramètre d'un indentation d'une pointe de type Berkovich. A : l'aire projetée de contact, θ : l'angle formé par les faces de la pyramide, h_p : la profondeur de contact. **b** - Impression résiduelle d'une pointe Berkovich dans de l'acier [66]

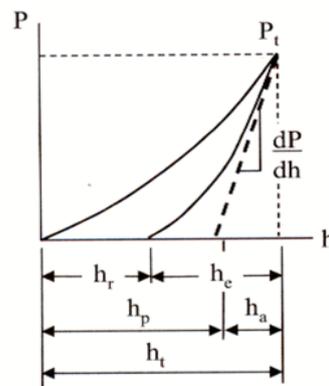


FIG. 2.18: **a** - Courbe de charge et décharge pour une expérience d'indentation avec une charge maximale P_t et la profondeur d'enfoncement totale dans l'échantillon h . La profondeur de contact h_p et la pente de la courbe de décharge élastique $\frac{dP}{dh}$ permettent de calculer la dureté et le module élastique de l'échantillon. h_r est la profondeur de l'empreinte résiduelle, h_e est le déplacement associé au recouvrement élastique durant la décharge [66].

La dureté est calculée à partir de la charge appliquée et de l'aire de contact de la pointe à travers la surface.

$$H = \frac{P}{A} = \frac{P}{24,5h_p} \quad (2.3)$$

Le module d'Young réduit E_r dépend du coefficient de Poisson ν .

$$E_r = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (2.4)$$

Il est généralement déterminé à partir de la pente de la courbe de décharge élastique et de l'aire de contact.

$$E_r = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \frac{dP}{dh} \quad (2.5)$$

Nous avons utilisé un nanoindenteur « XP » de MTS équipé d'un système CSM (Continuous Stiffness Measurement). Grâce à cet appareil, on peut réaliser des tests mécaniques dynamiques permettant de mesurer les paramètres du matériau en fonction de la profondeur d'indentation. La technique consiste à surimposer une force alternative de petites amplitudes (typiquement quelques nanomètres) à la force normale continue. Pour chaque profondeur d'indentation, on enregistre des courbes de nano charge et de nano décharge permettant alors de remonter aux paramètres mécaniques d'intérêt (H et E_r).

La microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) permet de mesurer l'interaction entre une pointe très fine et une surface. Le microscope à force atomique est équipé d'une mesure de force latérale qui permet la mesure quantitative des propriétés tribologiques de surfaces à l'échelle nanométrique.

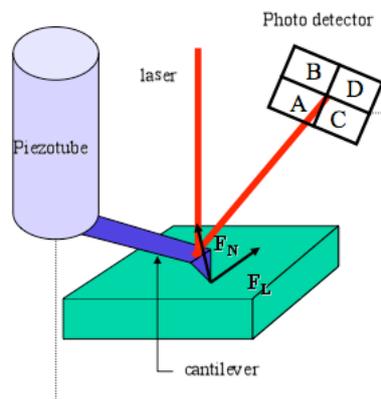


FIG. 2.19: *Principe de l'AFM/FFM. La pointe balaye l'échantillon grâce aux déplacements du tube piezo électrique. Les mouvements du microlevier sont détectés grâce à un système optique.*

La pointe est fixée à l'extrémité d'un microlevier et montée sur un tube piezo électrique qui permet des déplacements dans les trois directions de l'espace. Elle balaye la surface de l'échantillon étudié et les forces d'interactions provoquent des mouvements de flexion et de torsion du microlevier. Un système de détection optique permet de mesurer simultanément les forces normales et tangentielles qui permettent de remonter à la topographie de la surface et aux propriétés de frottement.

Chapitre 3

Mise en évidence de l'action positive d'un composé organique liquide sur les propriétés tribologiques des matériaux

Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés tribologiques intrinsèques sous air ambiant des matériaux de l'étude et mettre en évidence l'action positive de deux composés aliphatiques liquides sur leurs propriétés de frottement. Pour montrer ce phénomène, nous avons utilisé un alcane volatil, le pentane, et un alcane non volatil, le dodécane, utilisé comme huile de base dans le laboratoire. Nous avons aussi réalisé des photographies en microscopie photonique en champ clair des traces d'usure obtenues dans le cas du graphite et du nitrure de bore hexagonal. En conclusion, nous émettons trois premières hypothèses susceptibles d'expliquer le processus de réduction du frottement en présence d'un composé organique liquide.

3.1 Propriétés de frottement des particules

3.1.1 Propriétés tribologiques intrinsèques du graphite

La figure 3.1.a présente une courbe de l'évolution du coefficient de frottement du graphite pur sous air en fonction du nombre de cycles. Un agrandissement de cette courbe de quelques cycles est reporté sur la figure 3.1.b.

Aux premiers cycles, le coefficient de frottement a une valeur élevée $\mu = 0,23 \pm 0,01$. Puis, il chute progressivement sur une vingtaine de cycles pour atteindre $\mu = 0,09 \pm 0,01$. Cette partie de la courbe correspond à la période de formation du tribofilm. Après cette période dite d'induction, le coefficient de frottement reste stable jusqu'à la fin de l'expérience de 200 cycles.

Sur l'ensemble des expériences réalisées, la période d'induction varie entre 10 et 50 cycles

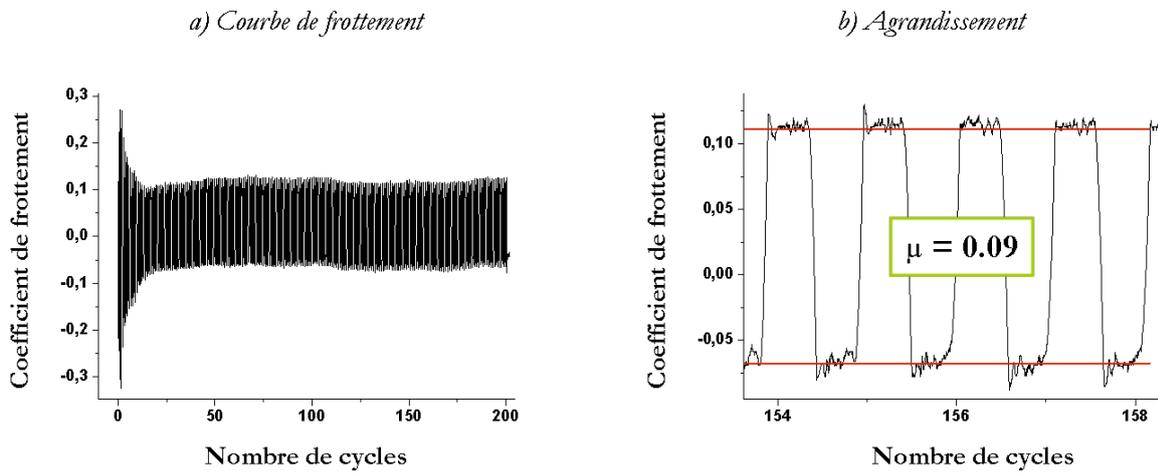


FIG. 3.1: **a** - Evolution du coefficient de frottement du graphite pur en fonction du nombre de cycles sous air ambiant. La courbe de frottement présente une période d'induction d'une vingtaine de cycles avant la stabilisation du coefficient de frottement. **b** - Agrandissement de la courbe de frottement autour du 156^{ème} cycle. Le coefficient de frottement stabilisé est $\mu = 0,09 \pm 0,01$.

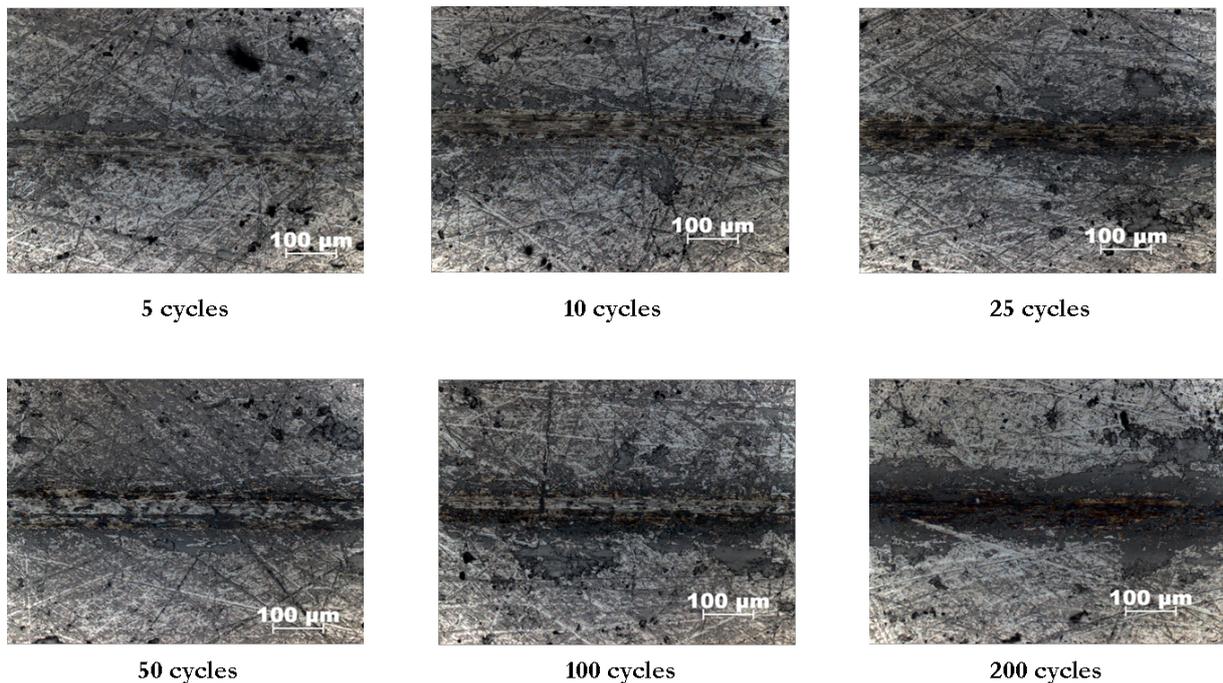


FIG. 3.2: Photographies en microscopie photonique en champ clair des traces d'usure de graphite pur observées à différentes étapes du frottement : 5, 10, 25, 50, 100 et 200 cycles. Mise en évidence de la formation du tribofilm au cours du frottement. Les rayures initiales de préparation du plan sont visibles au niveau des traces.

et la stabilisation du coefficient de frottement au delà de 200 cycles.

La figure 3.2 montre des photographies réalisées en microscopie photonique des traces d'usure à 5, 10, 25, 50, 100 et 200 cycles. Etant impossible de repositionner la bille dans la trace après chaque prise de vue, chaque photographie correspond à un dépôt différent.

Sur l'ensemble des photographies, les traces d'usure ont une largeur d'environ $100 \mu m$ correspondant au diamètre prévu par le théorème de Hertz. Nous pouvons remarquer que les traces s'assombrissent au fur et à mesure du nombre de cycles mettant en évidence la formation du film tribologique et caractérisant la période d'induction observée lors des tests tribologiques.

3.1.2 Propriétés intrinsèques du nitrure de bore hexagonal

La figure 3.3.a présente une courbe représentant l'évolution du coefficient de frottement du nitrure de bore hexagonal pur sous air en fonction du nombre de cycles. Un agrandissement de cette courbe de quelques cycles est reporté sur la figure 3.3.b.

Le coefficient de frottement du nitrure de bore hexagonal pur est élevé au début de l'expérience $\mu = 0,60 \pm 0,01$. Il se maintient à cette valeur sur une vingtaine de cycles puis il chute progressivement pour se stabiliser à $\mu = 0,42 \pm 0,02$ sur une trentaine de cycles et augmente ensuite pour atteindre la valeur du coefficient de frottement de départ. Cette valeur est proche du coefficient du contact acier/acier ($\mu = 0,75$). Cette augmentation témoigne de la détérioration progressive du film. La figure 3.3.b présente un agrandissement de quelques cycles de la zone stabilisée.

Sur l'ensemble des expériences de frottement réalisées, le coefficient de frottement de la phase stabilisée est compris entre 0,40 et 0,50.

La figure 3.4 présente les photographies en microscopie photonique en champ clair des traces de frottement obtenues à 5, 10, 25, 50, 100 et 200 cycles.

Les traces d'usure ont une largeur moyenne de $100 \mu m$. Les parties marrons en bord de trace représentent probablement la formation d'oxyde de fer mettant en évidence que le nitrure de bore pur ne forme pas un film tribologique continu dans l'interface de glissement.

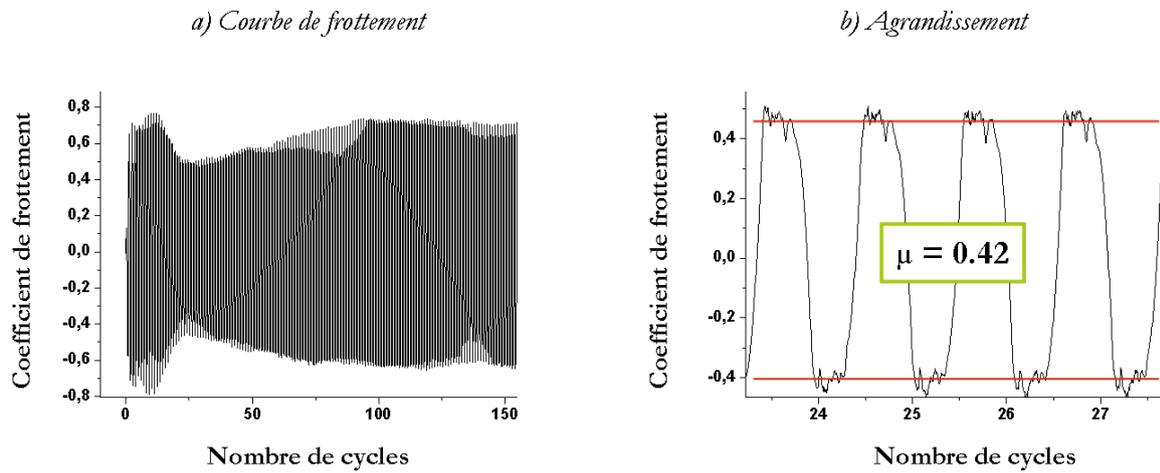


FIG. 3.3: **a** - Evolution du coefficient de frottement du nitrure de bore hexagonal pur en fonction du nombre de cycles sous air ambiant. La période de stabilisation du coefficient de frottement est d'une trentaine de cycles. **b** - Agrandissement de la courbe de frottement autour du 25^{ème} cycle. Le coefficient de frottement est $\mu = 0,42 \pm 0,02$. Le film se dégrade rapidement.

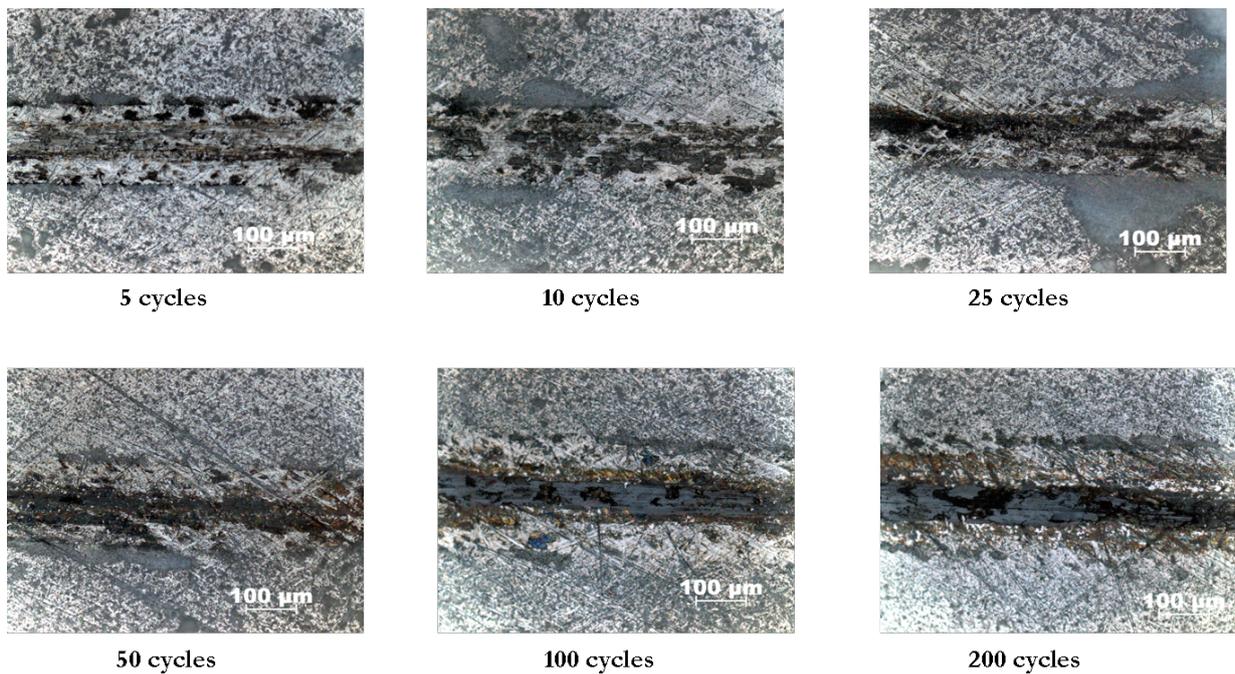


FIG. 3.4: Photographies en microscopie photonique en champ clair des traces de frottement de nitrure de bore pur à différentes étapes : 5, 10, 25, 50, 100 et 200 cycles. Les couleurs marrons caractérisent probablement la formation d'oxyde de fer.

3.1.3 Propriétés intrinsèques du thiophosphate de nickel

La figure 3.5 présente une courbe de frottement de 100 cycles obtenue pour des particules de thiophosphate de nickel pur sous air ambiant.

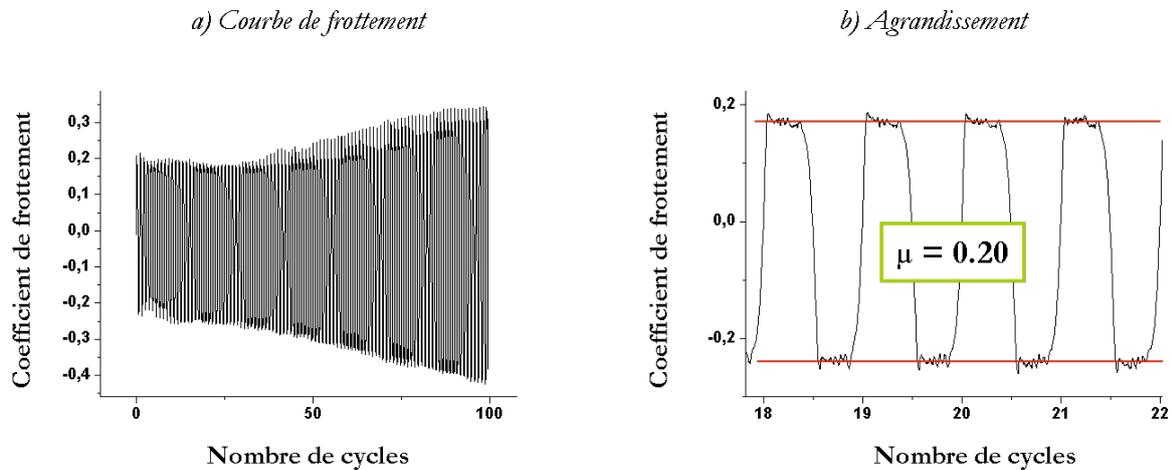


FIG. 3.5: **a** - Evolution du coefficient de frottement du thiophosphate de nickel pur en fonction du nombre de cycles sous air ambiant. Après une quarantaine de cycles, le coefficient de frottement augmente illustrant la dégradation du film. **b** - Agrandissement de la courbe de frottement autour du 20^{ème} cycle. Le coefficient de frottement est $\mu = 0,20 \pm 0,01$.

Pour l'expérience présentée, il apparaît clairement deux stades sur la courbe de frottement. Au cours des 30 premiers cycles, le coefficient de frottement est stable et vaut $\mu = 0,20 \pm 0,01$ (fig.3.5.b). Il augmente dans la deuxième partie pour atteindre $\mu = 0,75$ caractéristique d'un contact acier/acier. Cette augmentation du coefficient de frottement est observée sur l'ensemble des expériences réalisées.

Le coefficient de frottement du N_iPS_3 pur est obtenu dès le premier cycle, il n'y a pas de période d'induction. Sur l'ensemble des expériences réalisées, il est compris entre 0,20 et 0,25. L'augmentation du coefficient de frottement est due à la destruction progressive du film au cours du frottement.

3.1.4 Propriétés tribologiques de la calcite

La figure 3.6 présente l'évolution du coefficient de frottement des particules de calcite pures sous air ambiant en fonction du nombre de cycles. Un agrandissement de la zone stabilisée est reporté sur la figure 3.6.b.

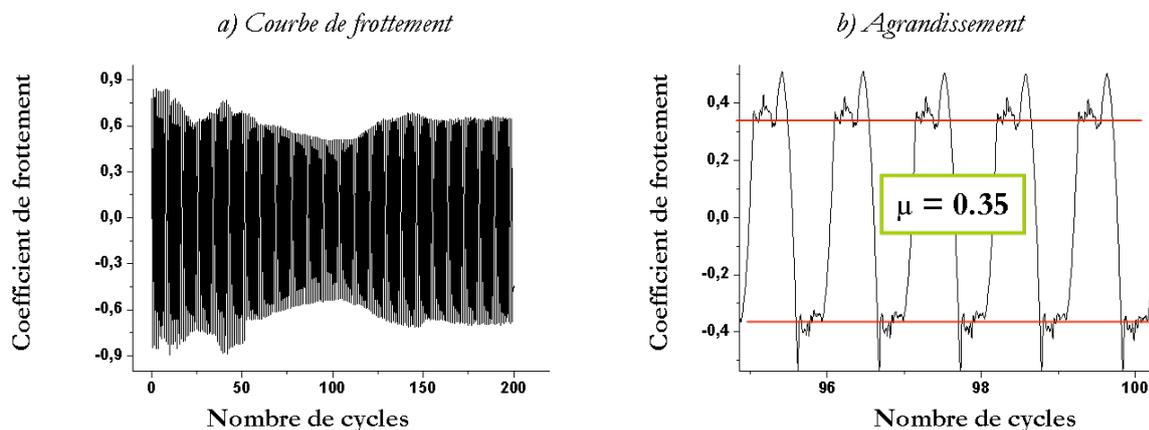


FIG. 3.6: **a** - Evolution du coefficient de frottement de la calcite pure en fonction du nombre de cycles sous air. La courbe de frottement est de 200 cycles.
b - Agrandissement de la courbe de frottement autour du 98^{ème} cycle. Le coefficient de frottement est de $\mu = 0,35 \pm 0,01$.

Le coefficient de frottement de la calcite est élevé au début de l'expérience $\mu = 0,60 \pm 0,01$. Il se maintient à cette valeur sur une soixantaine de cycles puis chute progressivement pour se stabiliser à $\mu = 0,35 \pm 0,02$ sur une vingtaine de cycles. Il augmente ensuite pour atteindre la valeur du coefficient de frottement de départ. Cette augmentation témoigne de la détérioration progressive du film au cours du frottement.

Conclusion

Les matériaux étudiés présentent des propriétés tribologiques intrinsèques différentes sous air ambiant. Les coefficients de frottement des films de particules étudiées sont par ordre croissant : pour le graphite $\mu = 0,09 \pm 0,01$, pour le thiophosphate de nickel $\mu = 0,23 \pm 0,02$, la calcite $\mu = 0,35 \pm 0,01$ et pour le nitrure de bore hexagonal $\mu = 0,45 \pm 0,05$. Ces valeurs différentes peuvent en partie être associées aux différences d'énergie d'interaction entre les feuillets composant ces différents matériaux. Il est à noter que dans les conditions environnementales utilisées, sauf dans le cas du graphite, les films étudiés présentent une faible stabilité en fonction du nombre de cycles associée à une faible adhésion sur les substrats et à l'absence de réalimentation du contact en particules neuves.

3.2 Propriétés des particules en présence d'un composé organique liquide

Pour étudier l'influence des composés organiques liquides sur les propriétés tribologiques des matériaux étudiés, nous avons utilisé un alcane volatil, le pentane, et un alcane

non volatil, le dodécane.

Les tests tribologiques ont été effectués sous air. Ils ont été réalisés sur les matériaux purs puis le liquide a été ajouté au niveau du contact sans interrompre l'expérience.

Comme précédemment, des photographies en microscopie photonique en champ clair des traces d'usure du graphite et du niture de bore hexagonal ont été réalisées à différentes étapes du frottement. La numérotation indiquée correspond au nombre de cycles réalisés en présence de dodécane.

Les coefficients de frottement acier/composés organiques liquides purs/acier sont identiques pour le dodécane et le pentane $\mu = 0,65 \pm 0,01$.

3.2.1 Propriétés tribologiques des particules en présence de dodécane

Cas du graphite

La figure 3.7 présente l'évolution des propriétés tribologiques des particules de graphite à l'addition du dodécane. Un agrandissement de la courbe à l'addition du liquide est présenté 3.7.b.

Les premiers cycles correspondent à la période d'induction relative à la formation du film tribologique de graphite pur. Sur une vingtaine de cycles, le coefficient de frottement diminue progressivement de $\mu = 0,24 \pm 0,01$ à $\mu = 0,08 \pm 0,01$ en accord avec les expériences présentées antérieurement.

A l'addition du dodécane, la réduction du coefficient de frottement est immédiate. Il atteint une valeur $\mu = 0,045 \pm 0,005$ et reste stable jusqu'à la fin de l'expérience. La diminution du coefficient de frottement est observée que le dodécane soit ajouté au début, pendant ou après la période d'induction. La stabilité du coefficient de frottement observée à l'ajout du dodécane est associée à une stabilité de la phase interfaciale : le liquide permet sans cesse la réalimentation du contact par des particules neuves.

Les photographies en microscopie photonique en champ clair des traces d'usure sont présentées sur la figure 3.8.

Dès les premiers cycles de frottement, les traces sont recouvertes d'un tribofilm. La largeur apparente des traces est supérieure au diamètre prévu par la théorie de Hertz ($\approx 200 \mu m$). Ceci pouvant être associé à l'agglomération de particules dans la pénombre de Hertz (zone de basse pression).

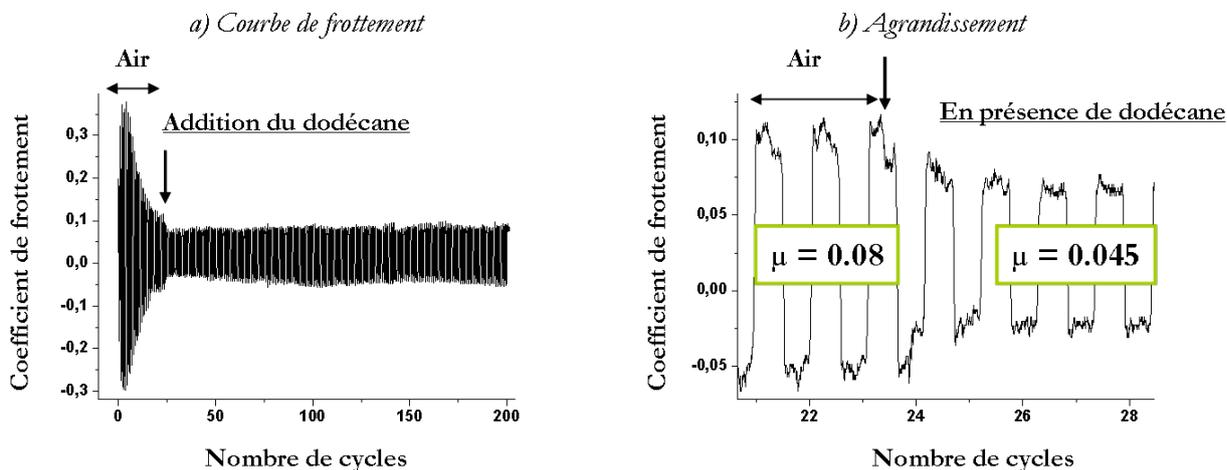


FIG. 3.7: **a** - Evolution du coefficient de frottement du graphite sous air puis après addition du dodécane en fonction du nombre de cycles. L'expérience commence par le frottement des particules pures. L'addition du dodécane a lieu au 24^{ème} cycle. **b** - Agrandissement de la courbe de frottement autour du 24^{ème} cycle. Le coefficient de frottement chute brutalement en présence de dodécane et passe de $\mu = 0,08 \pm 0,01$ à $\mu = 0,045 \pm 0,005$.

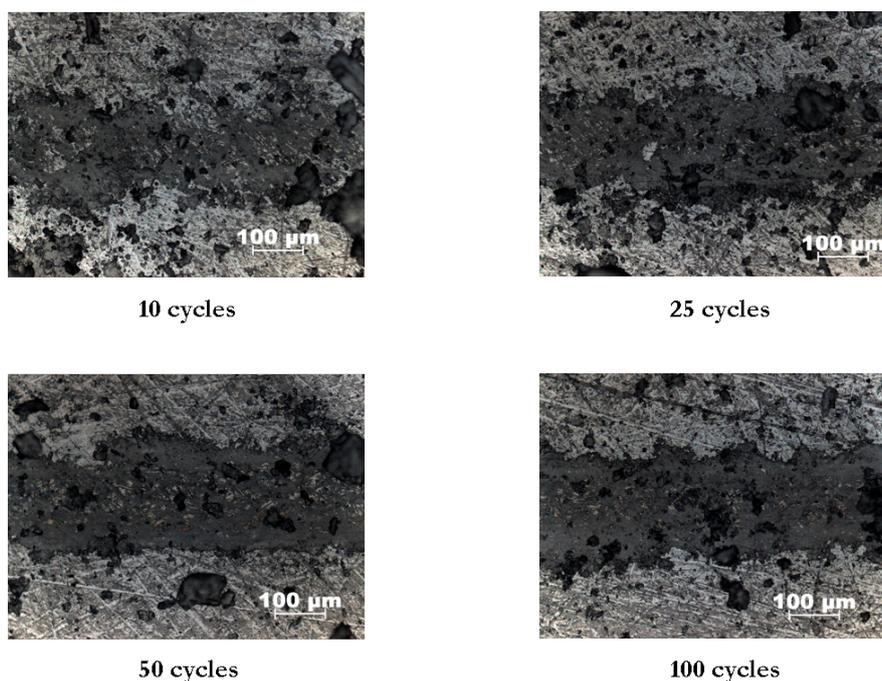


FIG. 3.8: Photographies en microscopie photonique en champ clair des traces de frottement obtenues pour le graphite en présence du dodécane à 10, 25, 50 et 100 cycles. Elles sont recouvertes d'un film tribologique.

Cas du nitrure de bore hexagonal

La figure 3.9 présente l'évolution du coefficient de frottement du nitrure de bore hexagonal en fonction du nombre de cycles à l'addition du dodécane sous air ambiant. Un agrandissement de la courbe de frottement à l'addition du liquide est présenté 3.9.b.

Les premiers cycles correspondent au frottement du nitrure de bore pur. Comme indiqué précédemment, le coefficient de frottement passe de $\mu = 0,63 \pm 0,01$ à $\mu = 0,44 \pm 0,01$ au cours du frottement.

A l'addition du dodécane au 34^{ème} cycle, le coefficient de frottement chute instantanément à une valeur de $\mu = 0,25 \pm 0,01$ et diminue progressivement sur une dizaine de cycles pour se stabiliser à $\mu = 0,045 \pm 0,005$. Ce coefficient reste constant jusqu'à l'arrêt de l'expérience (plusieurs centaines de cycles).

La figure 3.10 présente des photographies en microscopie photonique réalisées en champ clair à 10, 25, 50 et 100 cycles.

Sur les différentes photographies, les parties blanches correspondent au film de nitrure de bore déposé initialement. Les grains observés au niveau de la trace ont été déposés par la bille lors de la rupture du contact. La largeur de la trace de frottement est plus nettement visible sur la photographie de la trace correspondant à 100 cycles (flèche rouge). La couleur transparente du film tribologique permet de voir les rayures de préparation initiales du plan avant l'expérience ce qui laisse supposer qu'il a de bonnes propriétés réductrices de frottement, en accord avec le faible coefficient de frottement mesuré lors des tests. Cet aspect transparent peut être associé à la compacité du film par rapport au film déposé initialement et au fait que les particules soient probablement orientées parallèlement à la surface de glissement.

Cas du thiophosphate de nickel

La figure 3.11 présente l'évolution du coefficient de frottement du thiophosphate de nickel en fonction du nombre de cycles à l'addition du dodécane sous air ambiant.

Le coefficient de frottement des particules seules au cours des premiers cycles de l'expérience est $\mu = 0,20 \pm 0,01$. A l'addition du dodécane, il diminue brutalement et atteint la valeur $\mu = 0,07 \pm 0,01$.

Le film de thiophosphate de nickel formé en présence de dodécane reste stable jusqu'à la fin du test (plusieurs centaines de cycles).

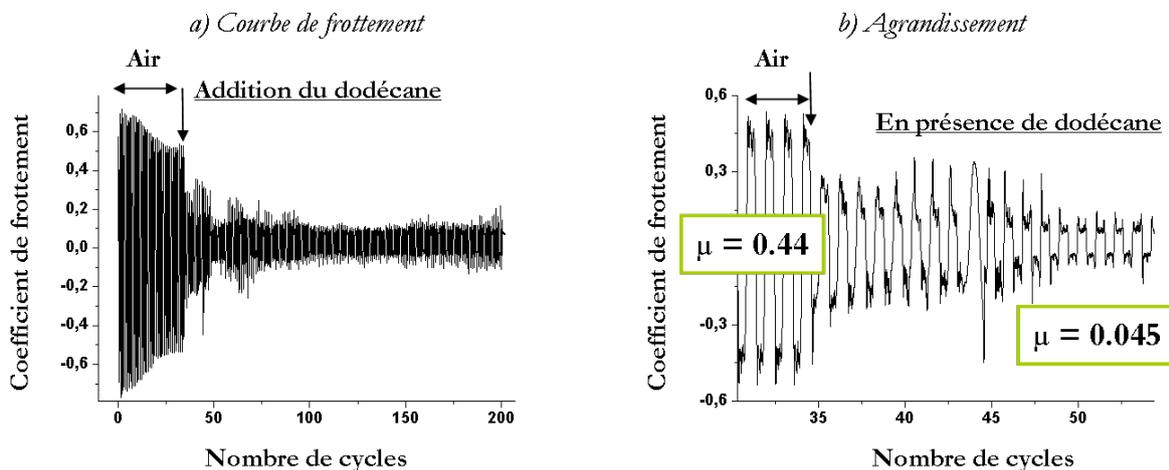


FIG. 3.9: **a** - Evolution du coefficient de frottement du nitrure de bore hexagonal sous air puis après addition du dodécane en fonction du nombre de cycles. L'addition du dodécane a lieu au 34^{ème} cycle. **b** - Agrandissement de la courbe de frottement autour du 40^{ème} cycle. Le coefficient de frottement chute progressivement en présence de dodécane et se stabilise à $\mu = 0,045 \pm 0,005$.

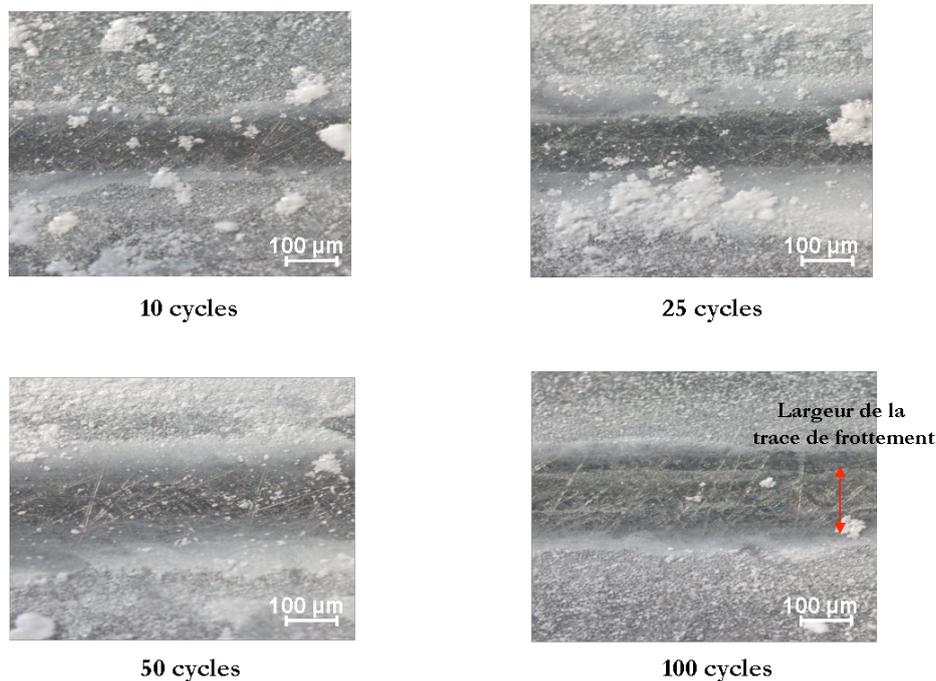


FIG. 3.10: Photographies en microscopie photonique en champ clair des traces de frottement de nitrure de bore hexagonal en présence de dodécane à 10, 25, 50 et 100 cycles. Les traces de frottement semblent recouvertes d'un film ayant un aspect transparent laissant apparaître les rayures de préparation du plan.

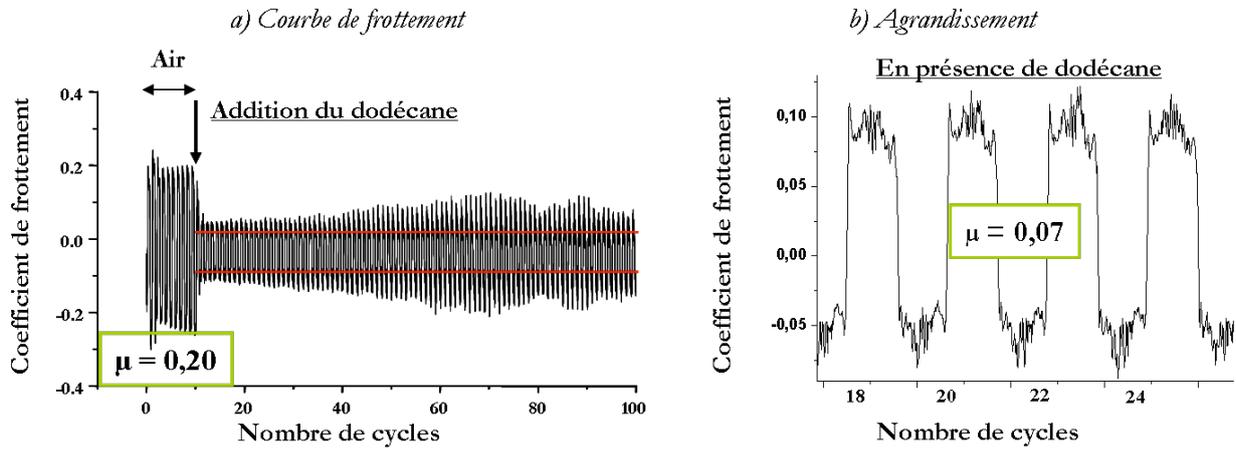


FIG. 3.11: **a** - Evolution du coefficient de frottement du thiophosphate de nickel à l'air puis après addition du dodécane en fonction du nombre de cycles sous atmosphère ambiante. L'addition du dodécane a lieu au 10^{ème} cycle. Le coefficient de frottement chute dès l'addition du dodécane et reste stable jusqu'à la fin du test. **b** - Agrandissement de la courbe de frottement autour du 40^{ème} cycle en présence de dodécane $\mu = 0,07 \pm 0,01$.

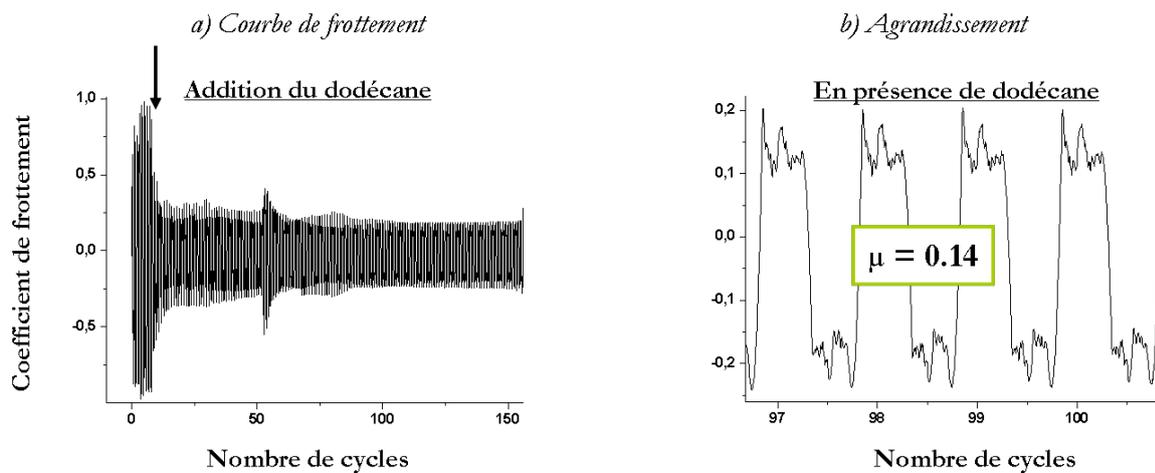


FIG. 3.12: **a** - Evolution du coefficient de frottement du carbonate de calcium à l'air puis après addition du dodécane en fonction du nombre de cycles sous atmosphère ambiante. L'addition du dodécane a lieu au 10^{ème} cycle. Le coefficient de frottement chute dès l'addition du dodécane et reste stable jusqu'à la fin de l'expérience. **b** - Agrandissement de la courbe de frottement autour du 98^{ème} cycle en présence de dodécane $\mu = 0,14 \pm 0,01$.

Cas de la calcite

La figure 3.12 présente l'évolution des propriétés tribologiques des particules de calcite à l'addition du dodécane. L'expérience a été réalisée sous air ambiant.

L'expérience tribologique commence par le frottement des particules de calcite pures, le coefficient de frottement est élevé $\mu = 0,65 \pm 0,01$.

Il chute immédiatement à l'addition du dodécane. En présence de dodécane, la valeur du coefficient de frottement des particules de calcite est $\mu = 0,14 \pm 0,01$ et reste constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Conclusion

Les expériences tribologiques réalisées sur les différents matériaux montrent que les propriétés de frottement des particules sont améliorées en présence de dodécane .

Les coefficients de frottement du graphite, du nitrure de bore hexagonal, du thiophosphate de nickel et de la calcite chutent dès l'addition du composé organique liquide. Ils sont réduits à la même valeur $\mu = 0,05 \pm 0,01$, sauf dans le cas de la calcite où $\mu = 0,14 \pm 0,01$. Ce dernier cas sera étudié au chapitre 7.

Ces coefficients de frottement restent stables indépendamment du nombre de cycles effectués alors qu'ils augmentent lors du frottement de particules seules.

Dès les premiers cycles, les traces de frottement sont recouvertes d'un film tribologique qui protège le support métallique. La présence de liquide semble donc favoriser la stabilité du tribofilm par l'effet d'alimentation du contact par les particules en suspension dans l'hydrocarbure liquide.

3.2.2 Propriétés tribologiques des particules en présence de pentane

La figure 3.13 présente l'évolution des propriétés tribologiques sous air ambiant du graphite, du nitrure de bore hexagonal, du thiophosphate de nickel et de la calcite à l'addition du pentane. La pression de vapeur saturante du pentane à 18 °C de 53,3 kPa.

Les expériences tribologiques commencent par le frottement des particules pures, puis du pentane est introduit au niveau du contact sans interrompre l'expérience. A l'addition du pentane, la chute des coefficients de frottement est immédiate.

Sur les agrandissements des courbes de frottement, nous pouvons voir qu'en présence de pentane, les coefficients de frottement du graphite, de nitrure de bore hexagonal et du thiophosphate de nickel sont réduits à des valeurs voisines.

Dans le cas du graphite et du thiophosphate de nickel, la chute du coefficient de frottement est immédiate alors que pour le nitrure de bore hexagonal une période d'induction

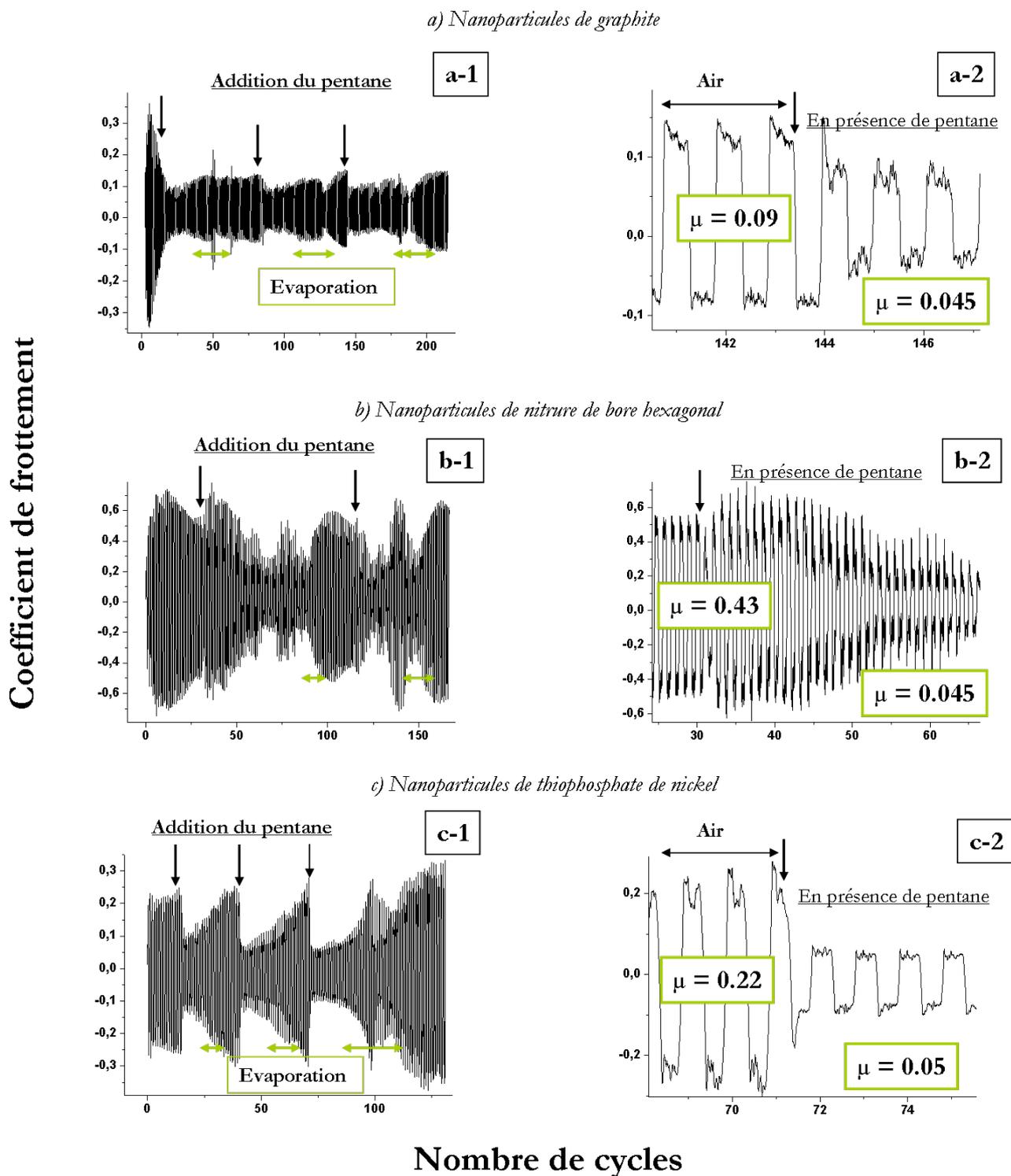


FIG. 3.13: Evolution des coefficients de frottement sous air des particules puis après addition du pentane et agrandissement de la courbe de frottement correspondant. **a** - Particules de graphite. **b** - Particules de nitrure de bore hexagonal. **c** - Particules de thiophosphate de nickel. En présence de pentane, les coefficients de frottement sont réduits à des valeurs voisines $\mu = 0,05 \pm 0,01$. Ils augmentent lors de l'évaporation du pentane. Un nouvel ajout du pentane fait chuter les coefficients de frottement.

d'une vingtaine de cycles est observée avant d'atteindre une valeur stable.

$$\mu_{\text{graphite}+\text{pentane}} = \mu_{\text{BN}+\text{pentane}} = \mu_{\text{NiPS}_3+\text{pentane}} = 0,05 \pm 0,01$$

Tandis que dans le cas de la calcite en présence de pentane, la réduction du coefficient de frottement est moins importante $\mu_{\text{calcite}} = 0,21 \pm 0,01$.

Durant la phase d'évaporation du composé organique volatil, les coefficients de frottement remontent à la valeur correspondant aux coefficients de frottement des particules pures.

Dans chacun des cas étudiés, ce phénomène est réversible. Un nouvel ajout du pentane au cours du même test de frottement entraîne de nouveau la chute du coefficient de frottement puis lors de l'évaporation une augmentation du coefficient à la valeur de départ, comme cela avait été observé initialement sur le thiophosphate de nickel [36].

En présence de pentane, les propriétés tribologiques des particules de graphite, de nitrure de bore hexagonal, de thiophosphate de nickel sont identiques à celles observées en présence de dodécane pour ces mêmes composés. Le cas de la calcite sera étudié au chapitre 7.

3.3 Conclusion et hypothèses

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés tribologiques intrinsèques des matériaux de l'étude et mis en évidence une action positive de deux types d'alcane liquides (le dodécane et le pentane) sur les propriétés tribologiques. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.1.

	Graphite	Nitrure de bore hexagonal	Thiophosphate de nickel	Calcite
Coefficient de frottement du matériau pur	$0,09 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,05$	$0,23 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,01$
Coefficient de frottement en présence de dodécane	$0,05 \pm 0,01$			$0,14 \pm 0,01$
Coefficient de frottement en présence de pentane	$0,05 \pm 0,01$			$0,21 \pm 0,01$

TAB. 3.1: Récapitulatif des coefficients de frottement des différents matériaux de l'étude obtenus sous air ambiant, en présence de dodécane et en présence de pentane dans les conditions de lubrification limite.

Dans le cas des films tribologiques obtenus à partir de particules pures, la valeur des coefficients de frottement est élevée. Les films tribologiques formés se détériorent rapidement au cours du frottement dans le cas du nitrure de bore hexagonal, du thiophosphate de nickel et de la calcite.

En présence d'un composé organique liquide (volatil ou non), les propriétés de frottement de ces matériaux sont améliorées. Ce phénomène se traduit par :

- Une diminution instantanée du coefficient de frottement des particules à l'addition du composé organique liquide.

La valeur des coefficients de frottement obtenus est identique pour l'ensemble des matériaux, excepté dans le cas de la calcite. La réduction est moins importante mais, reste significative par rapport au coefficient de frottement des particules pures.

- Une usure peu importante voire nulle des surfaces frottantes en présence d'un composé organique liquide.

Dès les premiers cycles en présence de liquide, les traces de frottement sont recouvertes d'un tribofilm.

Trois hypothèses peuvent dans un premier temps être avancées au niveau des interactions molécules organiques/particules pour expliquer les résultats observés.

Hypothèse 1 : Intercalation des molécules organiques dans les gaps de van der Waals des composés lamellaires.

Les propriétés de frottement des matériaux lamellaires sont généralement attribuées à la présence dans leur structure d'espaces interfeuillet (gap de van der Waals) au travers desquels les interactions entre les feuillets sont faibles favorisant ainsi leur glissement les uns par rapport aux autres [34]. La présence de ces espaces rend possible l'intercalation d'espèces chimiques entre les feuillets entraînant des modifications de structure et donc d'interactions entre feuillets (augmentation de la distance interfeuillet). Cela peut engendrer un changement des propriétés tribologiques du matériau de base [67–69].

Hypothèse 2 : Adsorption des molécules organiques à la surface des particules

En présence de molécules organiques, deux types d'adsorption sont à envisager ;

- une adsorption des molécules organiques sur les surfaces métalliques en contact [70, 71],

- une adsorption des molécules organiques à la surface des particules [2, 42, 72, 73]

L'adsorption des molécules organiques peut entraîner une modification des énergies de surface des particules et donc des énergies d'interaction entre particules, ce qui par conséquent favorise la mobilité des particules et fait chuter le coefficient de frottement.

Hypothèse 3 : La lubrification par l'hydrogène

Le clivage des plans constituant les matériaux lamellaires - particulièrement le graphite et le nitrure de bore hexagonal - peut entraîner la création de liaisons pendantes responsables d'interactions fortes [48, 74]. La présence d'hydrogène moléculaire ou radicalaire libéré lors de la dégradation de lubrifiants hydrogénés (alcools, hydrocarbures) dans les conditions physico chimiques du contact glissant peut conduire à l'hydrogénation des sites réactifs (liaisons pendantes) réduisant ainsi les interactions fortes entre particules ou feuillets. Ce mécanisme a été mis en évidence dans le cas de film mince de diamant [75–78].

La figure 3.14 présente une schématisation de la lubrification par l'hydrogène.

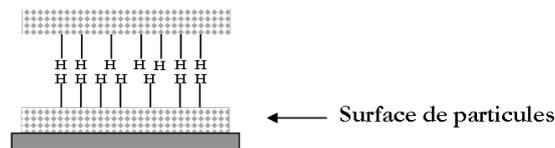


FIG. 3.14: Schématisation de l'interaction entre deux surfaces hydrogénées.

Chacune de ces trois hypothèses sera étudiée au chapitre suivant.

Chapitre 4

Evaluation des hypothèses

Au chapitre précédent, nous avons montré que la présence d'un composé organique liquide au niveau du contact améliore les propriétés tribologiques des matériaux étudiés. Pour expliquer ce phénomène, nous avons avancé trois hypothèses relatives au mode d'action possible des molécules du composé organique.

- Les molécules organiques peuvent s'intercaler dans les gaps de van der Waals des matériaux lamellaires réduisant les interactions interfeuillettes pouvant conduire ainsi à une réduction du coefficient de frottement. Il peut s'agir d'une intercalation à pression ambiante, sous pression ou sous pression et cisaillement.
- Les molécules peuvent s'adsorber à la surface des particules et sur les surfaces métalliques. Il peut s'agir d'une adsorption des molécules du milieu extérieur ou d'une adsorption des molécules du composé organique. Ce processus peut entraîner une modification des propriétés de surface des particules et une modification de leurs interactions conduisant à l'abaissement du coefficient de frottement.
- L'hydrogène libéré lors de la dégradation des molécules organiques sous pression et cisaillement lors du contact en glissement peut se lier aux liaisons pendantes créées lors du clivage des plans. Il peut s'agir alors d'un processus de lubrification par pont hydrogène.

Dans ce chapitre, nous allons évaluer chacune de ces différentes hypothèses.

4.1 Hypothèse 1 : Intercalation des molécules organiques

L'intercalation des molécules organiques dans les gaps de van der Waals des composés lamellaires se traduit par une augmentation des distances interfeuillettes. Cette modification de la structure cristalline est censée entraîner une modification des propriétés du

matériau initial, notamment des propriétés de frottement. Ce processus peut avoir lieu à pression ambiante, sous pression [79] ou sous pression et cisaillement [36].

Afin de vérifier l'hypothèse de l'intercalation à pression ambiante, nous avons comparé le diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur de la poudre de particules pures avec celui obtenu sur un mélange de particules et de liquide.

Pour évaluer l'hypothèse de l'intercalation sous pression, nous avons réalisé une pastille constituée de particules comprimées en présence d'un liquide et comparé le diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur cette pastille avec celui de la poudre du matériau pur utilisé.

Et enfin, concernant l'hypothèse de l'intercalation sous pression et cisaillement, nous avons étudié le comportement des particules directement mises en présence d'un liquide dans un contact sphère/plan soumis à de très petits déplacements (D inférieur à $2 \mu m$). Ceci permettant d'appréhender le comportement de la phase interfaciale liquide-particules sans réalimentation du contact.

4.1.1 Intercalation à pression ambiante

La figure 4.1 présente les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur les particules pures (courbes en noir) et le mélange de particules et de dodécane (courbes en rouge). Les expériences ont été réalisées sur de la poudre de graphite (fig.4.1.a), de thiophosphate de nickel (fig.4.1.b) et de la calcite (fig.4.1.c). Le mélange intime de particules et de dodécane a été obtenu par broyage dans un mortier en agate de la poudre en présence du dodécane.

Dans le cas de ces trois composés, la présence de dodécane en mélange intime avec les particules ne conduit pas à une modification des paramètres structuraux (augmentation du paramètre C et de la distance interfeuille) caractéristique de l'intercalation des molécules dans l'espace de van der Waals. Ceci démontre l'absence d'intercalation à pression ambiante des molécules organiques dans les matériaux étudiés.

Cependant, sur les trois diffractogrammes obtenus en présence de dodécane (en rouge), nous pouvons noter la présence d'un large pic enregistré vers 19° attribué au dodécane présent dans le mélange (indiqué par une flèche) [80].

De manière à identifier formellement cette bande, nous avons réalisé un cliché de diffraction sur du dodécane liquide pur. La figure 4.2 présente le diagramme du dodécane liquide pur (a) et le diagramme de diffraction de rayons X du graphite en présence de dodécane (b).

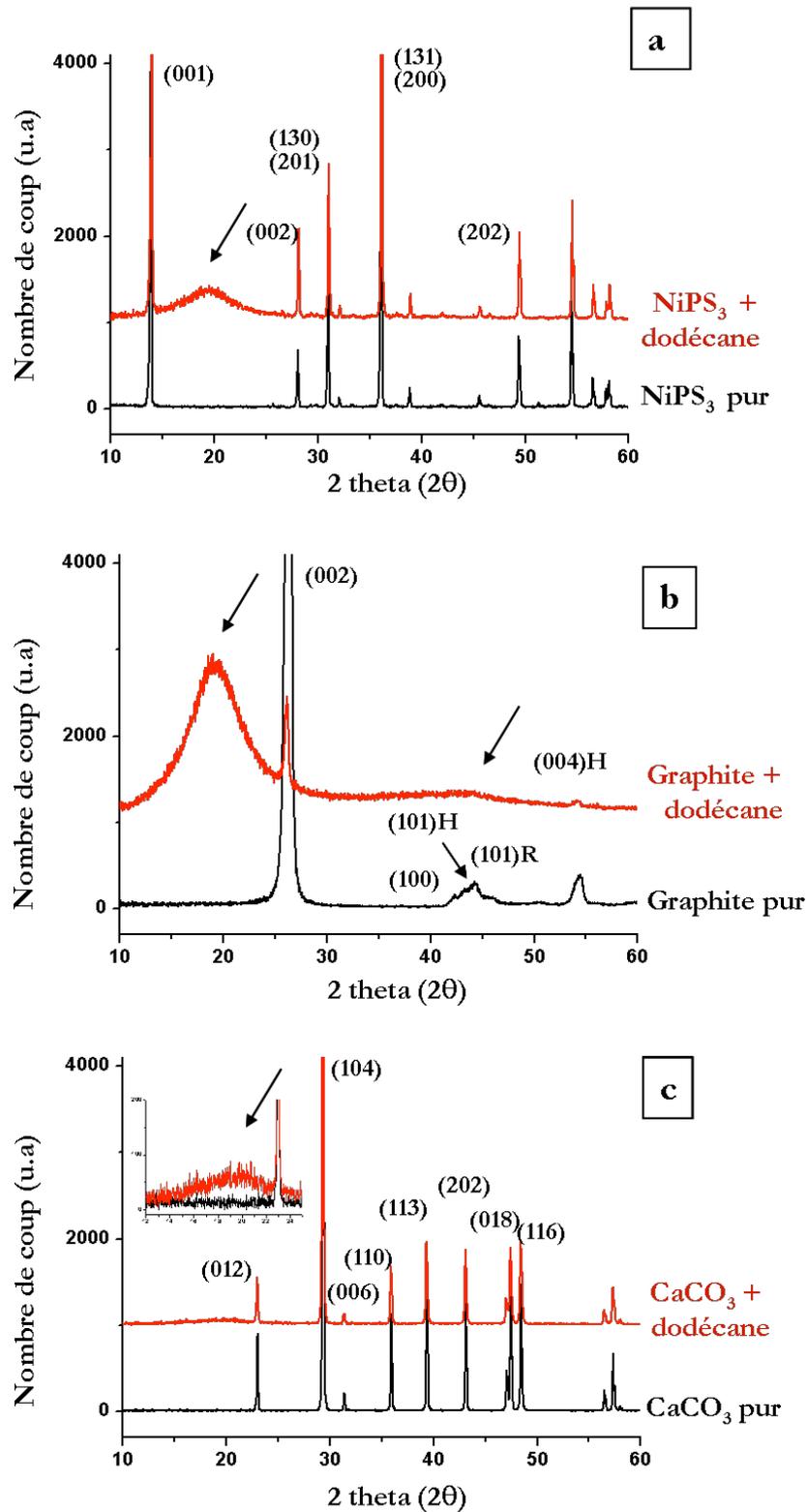


FIG. 4.1: Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur de la poudre de particules pures (en noir) et de la poudre de particules en présence de dodécane (en rouge). **a** - Cas du thiophosphate de nickel (NiPS₃). **b** - Cas du graphite. **c** - Cas de la calcite (CaCO₃). La position des pics de diffraction qui caractérisent les différents matériaux n'est pas modifiée en présence de dodécane. La présence d'un pic large situé à 19° sur les spectres en rouge dans chacun des cas est associée à la présence de dodécane (flèche noire).

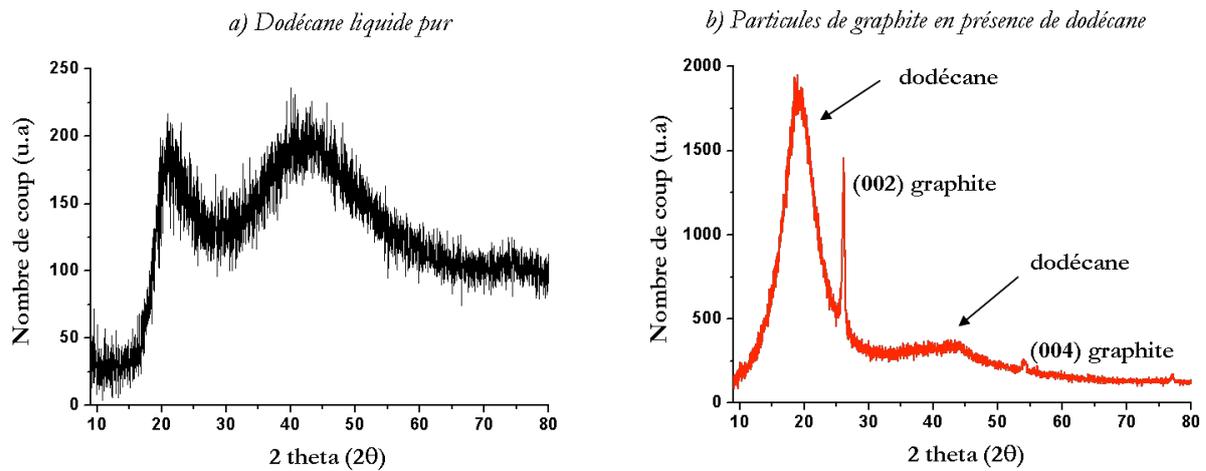


FIG. 4.2: **a** - Diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur du dodécane liquide pur. Les pics caractéristiques du dodécane sont situés vers 22° et 42° . **b** - Diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur de la poudre de graphite en présence de dodécane. Le premier pic caractérisant le dodécane est déplacé vers 19° et le deuxième, moins intense vers 43° . Ceci est attribué à l'adsorption de molécules de dodécane sur les particules.

Les pics caractéristiques du dodécane liquide pur sont situées vers 22° et 42° .

En présence des particules de graphite, le premier pic est déplacé à 19° et présente une très forte intensité. Le deuxième pic est moins intense et est situé à 43° .

Les différences de position et surtout d'intensité des pics entre le liquide pur et en présence de particules solides peuvent s'expliquer par la disposition aléatoire des molécules organiques dans le liquide, alors qu'en présence de particules elles sont en partie organisées par interaction (adsorption) avec les surfaces des particules.

L'invariance de la structure des composés lamellaires en présence de dodécane à pression ambiante démontre l'absence d'intercalation des molécules organiques dans les composés.

4.1.2 Intercalation sous pression

De manière à vérifier l'hypothèse de l'intercalation sous pression, les diagrammes de diffraction sont acquis sur de la poudre de calcite pure et sur une pastille frittée à température ambiante en présence de dodécane.

Le mélange de la calcite et de dodécane obtenu par broyage dans un mortier en agate est comprimé sous 1 GPa à l'aide d'une "presse". Cette pression correspond à la pression de Hertz au centre d'un contact de Hertz pour une charge normale appliquée de 5 N. La pastille a une surface de 1 cm^2 .

La figure 4.3 présente les diagrammes de diffraction obtenus sur la poudre de calcite pure et sur la pastille du mélange.

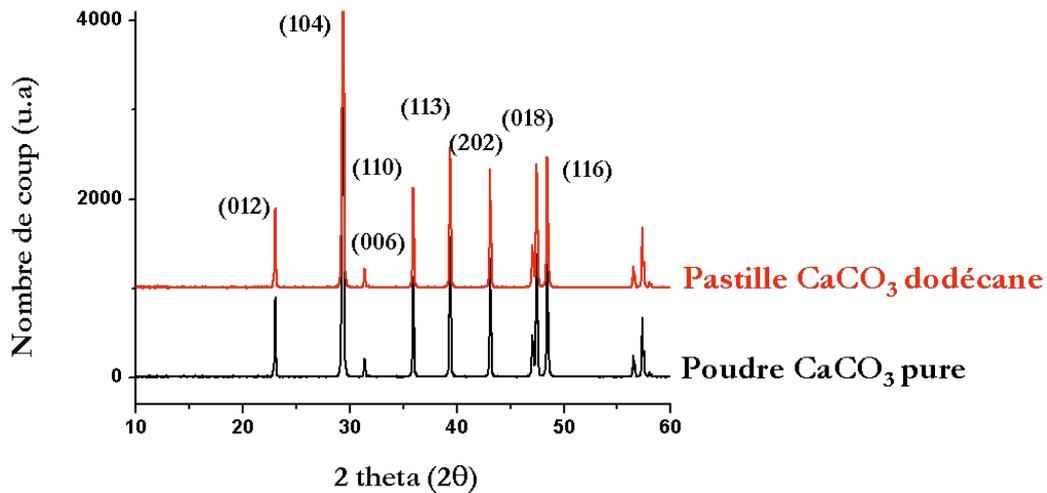


FIG. 4.3: Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur de la poudre de calcite pure (en noir) et sur une pastille de calcite comprimée en présence de dodécane sous une pression de 1 GPa (en rouge). Les positions des pics correspondant à la calcite ne sont pas modifiées.

Les positions des pics de diffraction correspondant à la phase de la calcite pure dans la poudre et dans la pastille préparée sous pression en présence de dodécane montrent qu'il n'y a pas d'intercalation du dodécane. Les pics de diffraction ne sont pas déplacés, ni élargis.

Le pic correspondant au dodécane n'est pas détecté mettant en évidence la très faible quantité de dodécane dans la pastille.

Des essais de préparation de pastilles comprimées (dans des conditions expérimentales similaire au CaCO₃) ont été réalisés avec la poudre de nitrure de bore. Dans le cas du composé pur, les pastilles ont pu être obtenues. Par contre, en présence de dodécane le mélange s'est échappé de la cellule de compression (par l'espace entre le piston et la chemise dont l'épaisseur est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$) en cours de la mise en charge, le mélange ayant un comportement de type fluide.

4.1.3 Intercalation sous pression et cisaillement

En vue d'évaluer l'hypothèse de l'intercalation sous pression et cisaillement, nous avons réalisé des expériences tribologiques, sous air, à l'aide du tribomètre à petits déplacements sur des particules de graphite et de calcite en présence de dodécane.

Ces expériences ont été réalisées à des amplitudes de déplacements très inférieures au diamètre de la zone de contact (D inférieur à $2 \mu m$). Dans le cas d'une intercalation sous pression et cisaillement des molécules organiques dans le lamellaire, en mettant en présence les particules et le liquide, on devrait observer une chute du coefficient de frottement ou du taux de cisaillement dès la mise sous cisaillement à faible amplitude de déplacements se traduisant entre autre par une augmentation de la distance de glissement.

Pour cette hypothèse, deux types d'expériences tribologiques ont été réalisées :

- La première ; l'expérience comme par le frottement des particules pures déposées sur le plan en acier par la méthode de burnishing. Après 20 cycles, nous avons arrêté le test et additionné le dodécane sans défaire le contact, attendu 5 minutes pour laisser pénétrer le liquide au niveau du contact par capillarité si le matériau a une structure nanoporeuse (cas d'un matériau granulaire en présence d'un liquide) et repris l'expérience de frottement.
- La deuxième expérience a consisté à mettre directement les particules en présence du composé organique liquide avant d'établir le contact.

Les résultats tribologiques obtenus caractérisent ainsi le comportement en frottement des particules directement mises en présence du liquide.

Dans chacun des cas - frottement du matériau pur et en présence de dodécane - nous avons représenté les courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ obtenus pour le premier et le dernier cycle. L'énergie dissipée est calculée à partir de l'aire des courbes $F_T = f(D)$. F_T et F_N sont respectivement les forces tangentielle et normale, D le déplacement imposé.

Cas des particules de graphite

Les expériences de frottement ont été réalisées avec une charge normale appliquée $F_N = 5 \text{ N}$ et un déplacement imposé $D = \pm 0,8 \mu m$. Le rayon de la zone de contact de Hertz est $a = 50 \mu m$. La figure 4.4 présente les résultats obtenus lors du frottement du

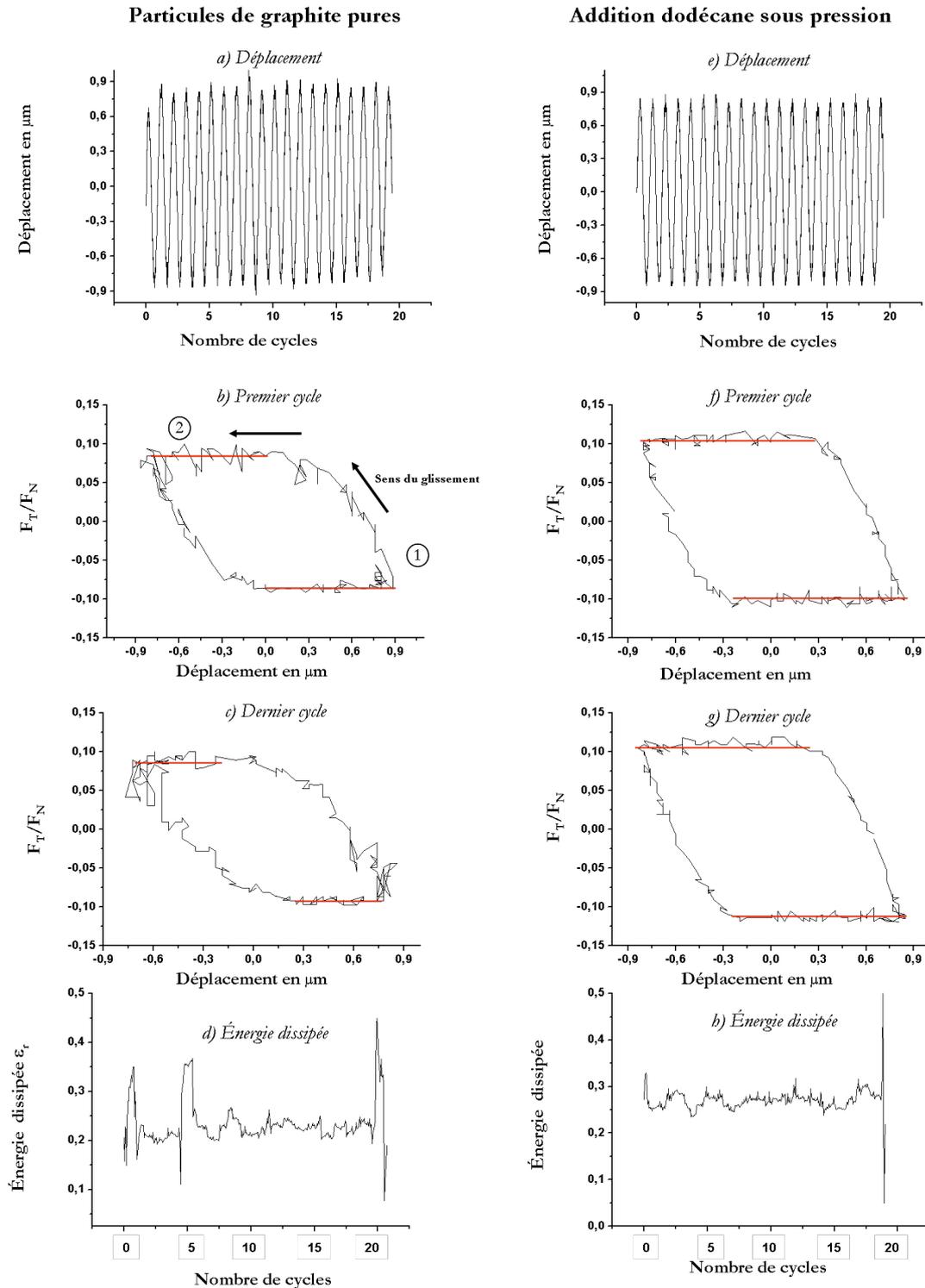


FIG. 4.4: *Expériences tribologiques réalisées au tribomètre à petits déplacements sur des particules de graphite pures (à gauche) et à l'addition du dodécane sans défaire le contact (à droite). La charge normale est $F_N = 5 \text{ N}$. a - Le déplacement imposé est $D = \pm 0,8 \mu\text{m}$ et est inférieur au rayon de la zone de contact $a = 50 \mu\text{m}$. b - et c - Courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ obtenues lors du frottement des particules pures au premier et dernier cycle. d - Énergie dissipée calculée à partir de l'aire des courbes $F_T = f(D)$ au cours de l'essai. e - Déplacement imposé inférieur au diamètre de la zone de contact. f - et g - Courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ obtenues en présence de dodécane au premier et dernier cycle. h - Énergie dissipée calculée au cours du test. A l'addition du dodécane le coefficient de frottement ne diminue pas.*

graphite pur et à l'addition du dodécane au niveau du contact sans défaire ce dernier.

Lors du frottement du graphite pur l'allure des courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ est différente du premier (fig.4.4.b) et au dernier cycle (fig.4.4.c). Nous pouvons noter sur les deux courbes représentées deux zones caractérisant le type de glissement [81]. La première (au début de l'expérience, zone numérotée 1) est la partie où la force tangentielle évolue linéairement avec le déplacement. Cette partie est caractéristique d'une zone de collage.

La deuxième où la force tangentielle reste constante en fonction de distance caractérisant ainsi la distance de glissement total permettant de mesurer le coefficient de frottement des particules. La zone intermédiaire entre le régime de collage et le régime de glissement totale correspond à du glissement partiel [82].

Ce dernier régime est caractérisé par une loop de frottement constituée d'une zone linéaire à faible déplacement ; zone élastique ou collée et d'une zone de glissement à la périphérie du contact ; surface qui augmente en fonction du déplacement appliqué. Le coefficient de frottement n'est pas obtenu par le calcul direct $\mu = \frac{F_T}{F_N}$ [63, 64].

Lors du frottement du graphite pur, les courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ correspondent à du glissement totale et évoluent au cours du frottement. Au début de l'expérience (figure4.4.b), le rapport $F_T/F_{N_{début}}$ correspondant au coefficient de frottement est 0,08 et la distance de glissement est d'environ $D_{graphite-début} = 0,8 \mu m$. Au dernier cycle, le coefficient de frottement est légèrement supérieur $\mu = 0,085$ et la distance de glissement diminue $D_{graphite-fin} = 0,6 \mu m$. Le coefficient de frottement obtenu correspond au coefficient du graphite pur $\mu = 0,09 \pm 0,01$. L'énergie dissipée calculée est $\varepsilon_{r_{graphite}} \simeq 0,24 \pm 0,02$.

A l'addition du dodécane sans défaire le contact, les distance de glissement totale sont plus importante. Au début de l'expérience (figure4.4.f), le coefficient de frottement est $\mu = 0,095 \pm 0,05$ et la distance de glissement est d'environ $1 \mu m$. Au dernier cycle, le coefficient de frottement est du même ordre de grandeur $\mu = 0,11 \pm 0,01$ ainsi que la distance de glissement. L'énergie dissipée calculée est ($\varepsilon_r \simeq 0,26 \pm 0,02$).

Nous constatons que dans ces conditions expérimentales, qu'en présence de dodécane le coefficient de frottement du graphite ne chute pas. Il correspond au coefficient de frottement du graphite pur obtenu au cours de cette étude. La différence vient de l'amplitude de la zone de glissement totale, plus importante en présence de dodécane qu'à sec. Ceci peut être attribué au glissement des particules qui est facilité par la présence du composé organique liquide dans le contact.

Pour la deuxième expérience, les particules solides en présence de dodécane ajouté avant d'établir le contact, les résultats sont présentés sur la figure 4.5. Les paramètres de

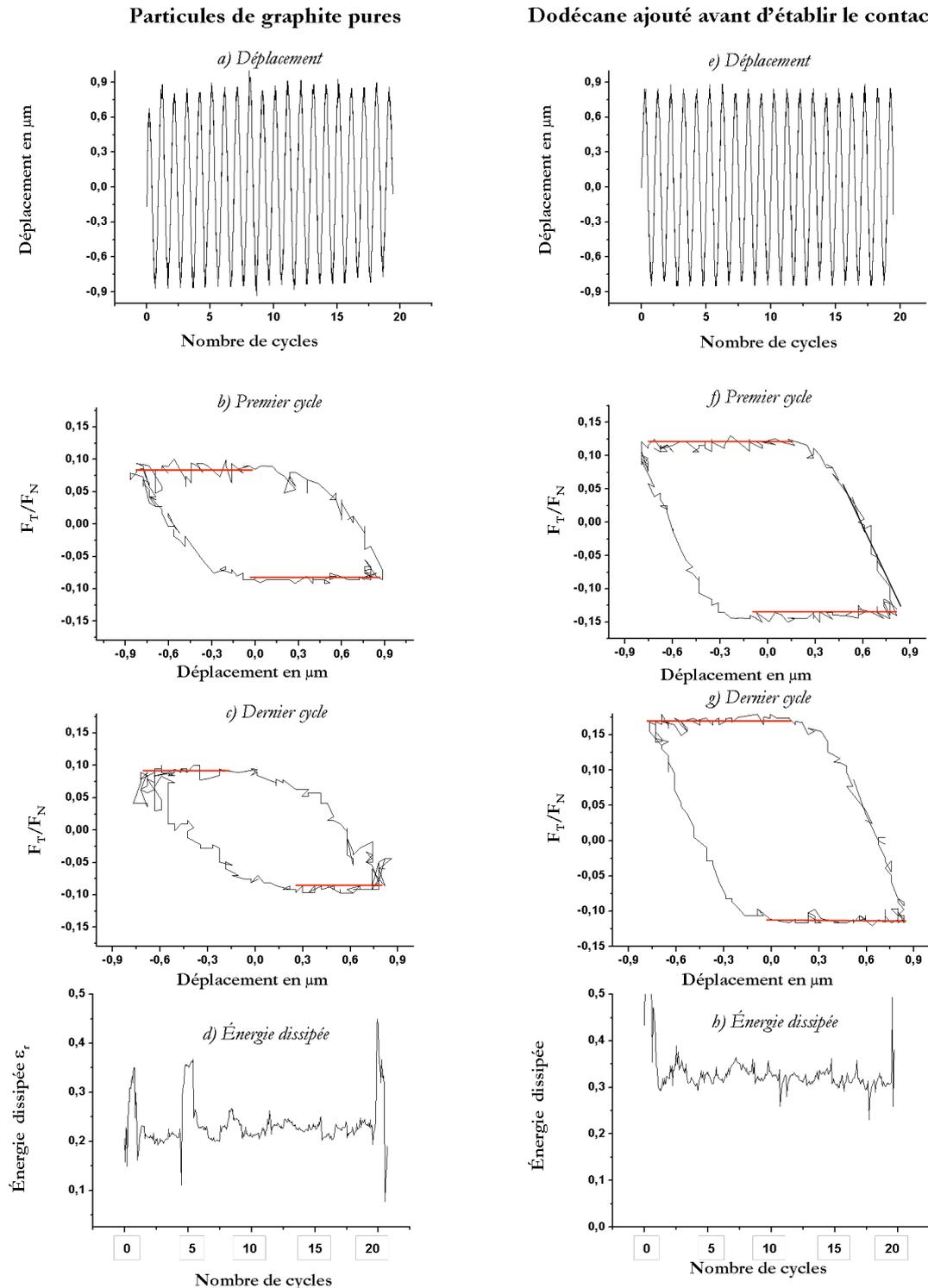


FIG. 4.5: *Expériences tribologiques réalisées au tribomètre à petits déplacements sur des nanoparticules de graphite pures (à gauche) et des particules en présence de dodécane ajouté avant d'établir le contact (à droite). a - Le déplacement imposé est $D = \pm 0,80 \mu\text{m}$ et est inférieur au rayon de la zone de contact. b - et c - Courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ obtenues lors du frottement du graphite au premier et dernier cycle. d - Énergie dissipée calculée à partir de l'aire des cycles $F_T = f(D)$ durant le test. e - Déplacement imposé inférieur au diamètre de la zone de contact. f - et g - Courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ obtenus en présence de dodécane au premier et dernier cycle. h - L'énergie dissipée calculée à partir de l'aire des cycles $F_T = f(D)$ correspondants. En présence du dodécane ajouté avant d'établir le contact, les propriétés de frottement des particules de graphite ne sont pas modifiées.*

l'expérience ainsi que la présentation des résultats ne sont pas modifiés.

Comparé au frottement des particules de graphite pures, les courbes de frottement sont différentes. Dès le premier cycle, le coefficient de frottement est plus élevé $\mu = 0,12 \pm 0,01$, la distance de glissement est plus importante (environ $1 \mu m$). Au dernier cycle, figure 4.5.g, le coefficient de frottement augmente $\mu = 0,14 \pm 0,01$, la distance de glissement n'est pas modifiée. Cette différence de comportement en comparaison avec le frottement des particules pures s'accompagne d'une augmentation de l'énergie dissipée calculée au cours du frottement $\varepsilon_r \simeq 0,33 \pm 0,01$.

Ces résultats confirment qu'il n'y a pas d'intercalation des molécules organiques sous pression et cisaillement au cours du test de frottement. Le coefficient de frottement du graphite ne chute pas en présence du composé organique liquide. La faible quantité de composé organique liquide coincée dans le contact n'est pas suffisante pour modifier le coefficient de frottement des particules de graphite.

Sur les particules de calcite

Les expériences de frottement ont été réalisées avec une amplitude de déplacement $D \simeq \pm 0,6 \mu m$ et une charge normale appliquée constante $F_N = 5 \text{ N}$. La figure 4.6 présente les résultats du frottement des particules de calcite pures et à l'addition du dodécane sans défaire le contact.

Lors des expériences menées sur des particules pures, on note une évolution des courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ en fonction du nombre de cycles. Au premier cycle, la distance de glissement est d'environ $0,1 \mu m$ (fig.4.4.b) puis, diminue rapidement au cours de l'expérience. A la fin du test, il n'y a pas de glissement total (fig.4.4.c). Cette évolution est corrélée avec l'énergie (fig.4.4.d), importante au début de l'expérience $\varepsilon_{r_{début}} \simeq 0,15$ et qui chute progressivement $\varepsilon_{r_{fin}} \simeq 0,04$.

Notons aussi qu'au cours du frottement de la calcite pure, l'amplitude du déplacement diminue (fig.4.4.a) ; $D_{début} = \pm 0,6 \mu m$ et $D_{fin} = 0,4 \mu m$, et que la force tangentielle reste constante du début à la fin de l'expérience. Ce comportement a été observé sur l'ensemble des expériences réalisées. Il peut s'expliquer par un réarrangement des grains au contact et par les propriétés de frottement élevées de ce composé ($\mu = 0,60 \pm 0,01$ en grand déplacement).

A l'addition du dodécane (fig.4.4.e), les courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ ne sont pas modifiées. Du début à la fin de l'expérience (fig.4.4.f et g), il n'y a pas de glissement partiel et le rapport $\frac{F_T}{F_N}$ reste inchangé. Ce qui est corrélé avec l'évolution de l'énergie qui reste constante tout au long de l'expérience et identique à l'énergie observée lors du frottement à sec $\varepsilon_r \simeq 0,04$.

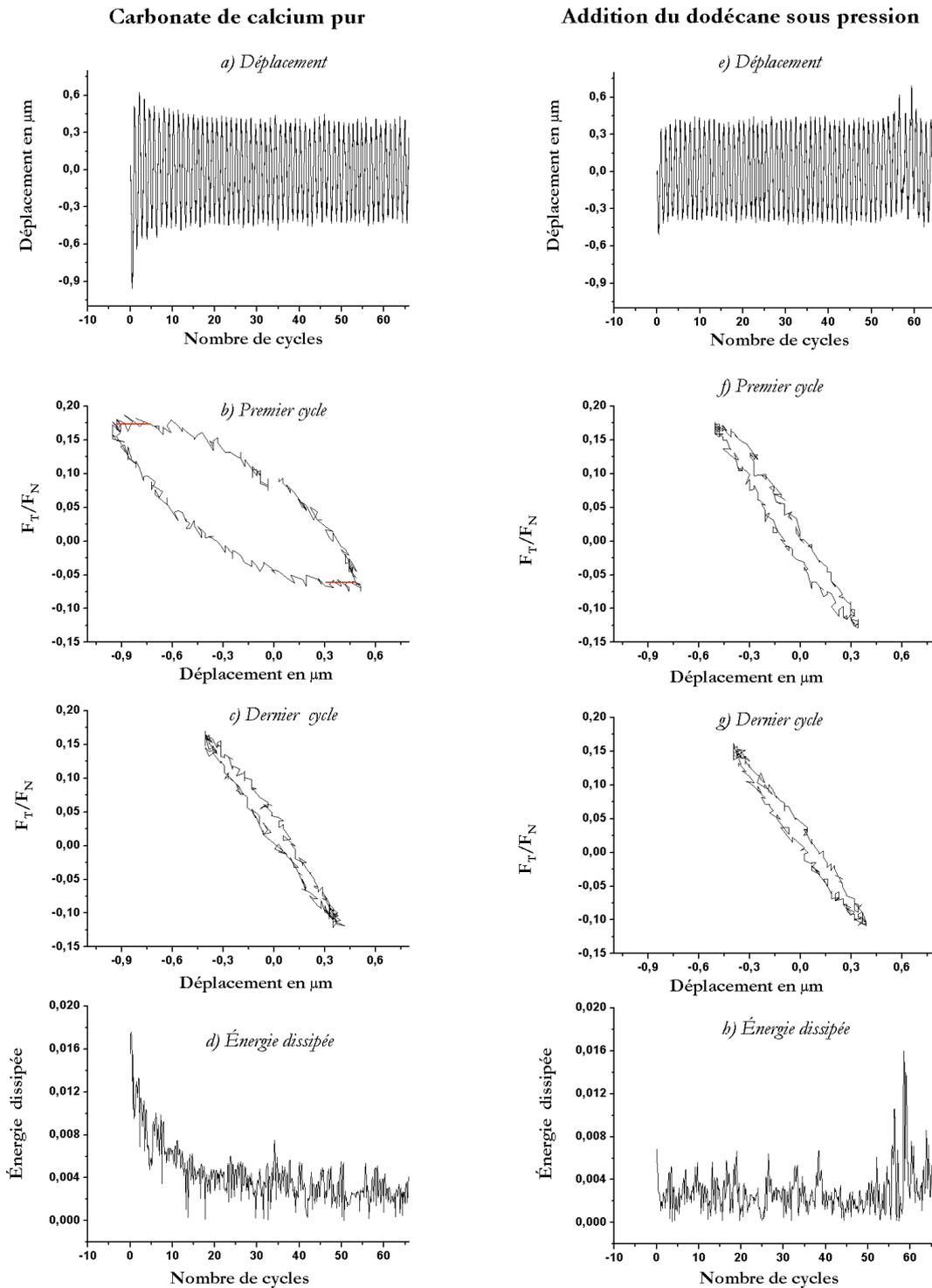


FIG. 4.6: *Expériences tribologiques réalisées au tribomètre à petits déplacements sur des particules de calcite pures (à gauche) et à l'addition du dodécane sans défaire le contact (à droite). a - Le déplacement imposé est $D = \pm 0,6 \mu\text{m}$ diminue au cours du frottement. b - et c - Courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ représentent le premier et le dernier cycle. d - Énergie dissipée calculée à partir de l'aire des cycles $F_T = f(D)$. e - Déplacement imposé inférieur au diamètre de la zone de contact. f - et g - Courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ représentant le premier et dernier cycle en présence de dodécane. h - Énergie dissipée calculée par cycle. A l'addition du dodécane les propriétés de frottement des nanoparticules ne sont pas modifiées.*

Au cours du frottement, l'amplitude de déplacement de la fin de l'expérience précédente est conservée $D_{fin} = 0,4 \mu m$.

Entre la fin du frottement des particules pures et lors de l'ajout du dodécane sous pression, il n'y a pas de modification des propriétés de frottement de la calcite pure.

Comme pour le graphite, nous avons conforter ces résultats en réalisant une expérience tribologique avec du dodécane ajouté avant d'établir le contact et donc avant de commencer l'expérience tribologique.

De la même manière que pour le frottement des particules de $CaCO_3$ pures, nous observons que le déplacement chute au cours du frottement et est du même ordre de grandeur (Fig.4.7.e). L'évolution des courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ est identique. Au premier cycle, la distance de glissement totale est d'environ $0,1 \mu m$ (Fig.4.7.f) puis diminue (Fig.4.7.g). La force tangentielle n'est pas modifiée.

Le comportement de la calcite pure et en présence de dodécane ajouté avant l'expérience est équivalent. La courbe de l'énergie dissipée calculée par cycle est identique $\varepsilon_{r_{début}} \simeq 0,15$ et $\varepsilon_{r_{fin}} \simeq 0,04$.

Comme pour le graphite, on s'attendait à avoir une amélioration des propriétés de frottement des particules de calcite en présence de dodécane. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas de changement significatif entre le frottement des particules pures et celui des particules en présence de dodécane. Par conséquent, il n'y a pas d'intercalation des molécules organiques sous pression et cisaillement.

Conclusion

L'ensemble des résultats montre que l'intercalation n'intervient pas dans le processus de réduction du frottement des particules en présence de composé organique liquide.

- Il n'y a pas d'intercalation à pression ambiante des molécules organiques dans les gaps de van der Waals des matériaux à structure lamellaire. Les positions des pics de diffraction qui caractérisent les matériaux analysés ne sont pas modifiées sur le diagramme obtenu sur la poudre en présence du composé liquide.
- Il n'y a pas d'intercalation des molécules organiques sous pression. Les positions des pics de diffractions qui caractérisent le matériau ne sont pas modifiées sur le diagramme obtenu sur une pastille fabriquée sous pression en présence d'un composé

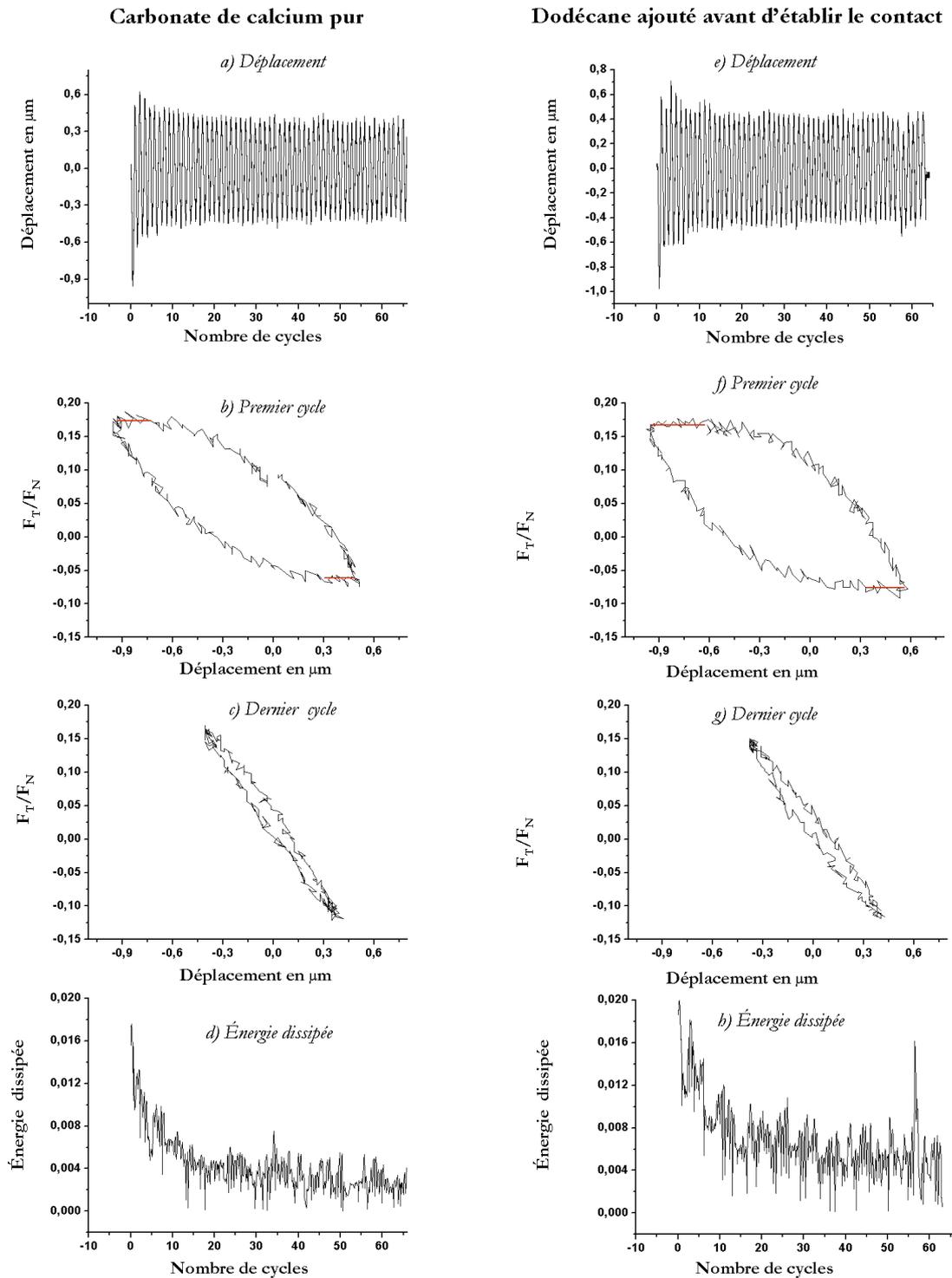


FIG. 4.7: *Expériences tribologiques réalisées au tribomètre à petits déplacements sur des particules de calcite pures (à gauche) et des particules en présence de dodécane ajouté avant d'établir le contact (à droite). a - Le déplacement imposé est $D = \pm 0,06 \mu\text{m}$. b - et c - Courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ au premier et dernier cycle à sec d - Energie dissipée calculée. f - et g - Courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ obtenues en présence de dodécane au premier et dernier cycle. h - Energie dissipée calculée au cours du test. En présence du dodécane ajouté avant d'établir le contact, les propriétés de frottement des nanoparticules ne sont pas modifiées.*

organique liquide.

- Il n’y pas d’intercalation des molécules organiques sous pression et cisaillement. Avec des amplitudes de déplacements inférieurs au rayon de la zone de contact et en présence d’un composé organique liquide ajouté sous pression ou avant d’établir le contact, les coefficients de frottement des particules ne sont pas réduits.

4.2 Hypothèse 2 : Adsorption des molécules organiques

L’adsorption des molécules organiques à la surface des particules entraîne une modification des énergies de surface des particules et par conséquent une modification des propriétés de frottement intergrains dans un matériau granulaire. La modification des interactions entre particules diffère en fonction du type de molécules adsorbées [70]. De plus, il a été montré que les molécules du milieu extérieur comme l’oxygène et l’eau peuvent s’adsorber à la surface des particules de manière à faciliter leur mobilité et par conséquent réduire leur coefficient de frottement [41, 42, 83].

Afin de s’affranchir de l’effet de l’adsorption des molécules d’oxygène et d’eau, nous avons d’abord travaillé sous atmosphère inerte d’argon en boîte à gants. Nous avons ensuite étudié l’effet de la présence de molécules organiques, sous atmosphère contrôlée, en introduisant au niveau du contact du pentane sous forme de vapeur puis sous forme de liquide. Enfin, pour étudier l’influence des propriétés spécifiques des molécules organiques choisies sur les propriétés tribologiques des particules, nous avons travaillé sous air en présence de différents liquides de polarité, de longueur de chaîne hydrocarbonée et de propriétés tensio-actives différentes.

Afin de mieux appréhender l’influence de l’adsorption des molécules sur les propriétés de glissement intergrains, deux autres tests ont été réalisés.

- Mesure de la dureté des pastilles compactées sous pression sans et en présence d’un liquide

En effet, on peut s’attendre à ce que la modification des énergies de surface des grains entraîne une modification de la dureté du matériau (exemple des matériaux granulaires secs ou humides [84, 85]). Afin de pouvoir étudier l’influence des molécules adsorbées sur les propriétés mécaniques des matériaux, nous avons fabriqué deux types de pastilles : une pastille compactée avec des particules seules et l’autre, compactée en présence de liquide. Nous avons ensuite mesuré la dureté de ces deux pastilles en utilisant un nano-indentomètre.

- Mesure des propriétés tribologiques des particules avec des couches de molécules

adsorbées

Pour évaluer l'effet de l'adsorption des molécules organiques, nous avons étudié le comportement tribologique des particules directement mises en contact avec le liquide. Comme dans le cas des expériences tribologiques présentées pour l'hypothèse 1 (intercalation sous pression et cisaillement) les amplitudes de débattements sont inférieures au diamètre de la zone de contact de Hertz pour éviter la réalimentation du contact. Dans le cas d'une adsorption des molécules, on devrait observer une chute du coefficient de frottement ou du taux de cisaillement.

4.2.1 Influence de l'addition de molécules organiques sous atmosphère contrôlée

Les expériences tribologiques ont été réalisées en utilisant un tribomètre à déplacements macroscopiques placé dans l'enceinte d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon (voir en annexe la photographie de la boîte à gants). Le dispositif permet d'atteindre de faibles concentrations en oxygène (moins de 0,25 ppm) et en eau (moins de 4 ppm).

La figure 4.8 présente les courbes de frottement obtenues pour trois essais d'environ 300 cycles réalisés sur le thiophosphate de nickel. La première a été obtenue sous argon pur et les deux autres en présence de pentane sous forme vapeur et sous forme liquide.

Lors du frottement des particules de thiophosphate de nickel sous argon pur, le coefficient de frottement au début de l'expérience est très élevé $\mu = 0,4$. Il diminue ensuite progressivement. Après une période d'induction d'environ 200 cycles, il se stabilise à $\mu = 0,22$. Ce coefficient équivaut au coefficient du $NiPS_3$ obtenu sous air ambiant.

Pour les deux autres essais, il a été nécessaire de désoxygéner le pentane. Pour ce faire, nous avons fait buller de l'argon dans le liquide pendant 10 min. Les courbes de frottement présentées commencent par la phase stabilisée du coefficient du $NiPS_3$ sous argon pur.

Le pentane sous forme de vapeur a été introduit en déposant du pentane liquide dans le réservoir entourant le plan en acier. La présence de vapeur de pentane à haute concentration au voisinage du contact entraîne la chute immédiate du coefficient de frottement. Au début de l'expérience, le coefficient de frottement est $\mu \simeq 0,22$ et correspond au coefficient de frottement du thiophosphate de nickel pur. Ce dernier diminue brusquement à la valeur de 0,12 et se stabilise autour de 0,18 tant que le pentane reste présent (fig.4.8.b).

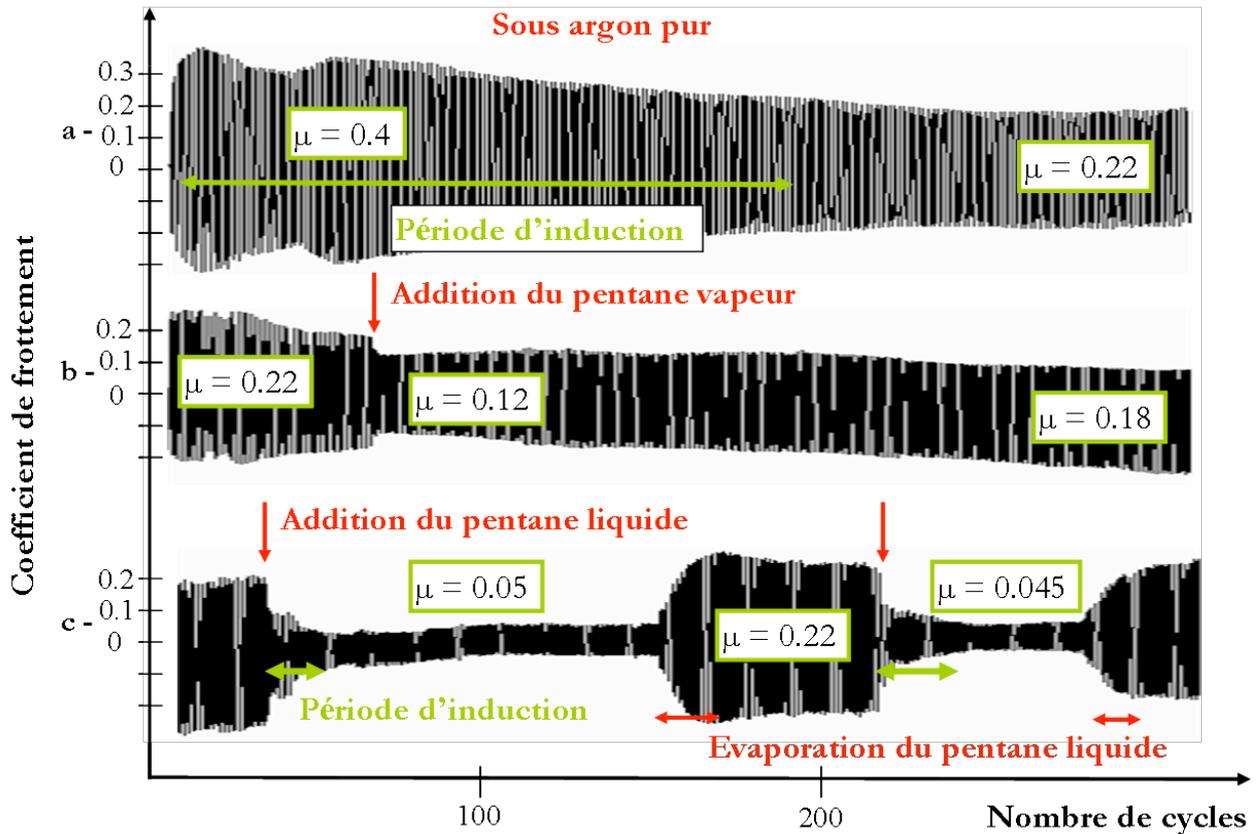


FIG. 4.8: *Expériences tribologiques réalisées sous atmosphère inerte d'argon sur des particules de thiophosphate de nickel. a - Sous argon pur. Après une période d'induction le coefficient de frottement équivaut à celui obtenu sous air. b - En présence de pentane sous forme de vapeur. Le coefficient de frottement chute. c - En présence de pentane sous forme liquide. Les propriétés tribologiques sont identiques à celles obtenues sous air ambiant.*

L'effet le plus remarquable est obtenu en présence de pentane liquide (fig.4.8.c). Le coefficient de frottement stabilisé du $NiPS_3$ sous argon est pour cette expérience $\mu \simeq 0,24$. A l'addition du pentane liquide, il chute brutalement à $\mu = 0,08$ puis progressivement, sur une dizaine de cycles, il chute et atteint $\mu = 0,05$. Cette valeur reste stable sur une centaine de cycles. Lors de l'évaporation du pentane, il augmente à la valeur du coefficient stabilisé du $NiPS_3$ sous argon $\mu = 0,25$ pour se stabiliser à 0,22. Comme on peut le voir sur la figure 4.8.c, l'ajout une nouvelle fois du pentane liquide au niveau du contact fait de nouveau chuter le coefficient avec les différentes phases décrites précédemment indiquant ainsi la reproductibilité du phénomène.

Sous air et sous argon, les coefficients de frottement du thiophosphate de nickel pur sont équivalents. La seule différence provient de l'apparition d'une période d'induction sous argon. Cette phase n'apparaît pas à l'air et pourrait être due à l'orientation accélérée des particules lors de la formation du film tribologique en présence des molécules (oxygène et eau) contenue dans l'air.

En présence de vapeur de pentane, le coefficient de frottement chute mais la diminution est plus importante en présence du composé sous forme liquide. Cette chute laisse supposer un effet possible de l'adsorption des molécules de pentane.

En présence de pentane liquide le coefficient de frottement et le comportement tribologique du thiophosphate de nickel sous argon est équivalent à celui du $NiPS_3$ sous air à l'exception de la période d'induction (plus longue sous argon).

La comparaison des expériences menées sous argon et sous air, nous a permis de mettre en évidence une réduction de la phase d'induction sous air attribuable à l'adsorption des molécules d'eau et d'oxygène présentes dans l'air permettant ainsi une orientation plus rapide des particules dans le film tribologique.

Par contre, il a été montré que les coefficients de frottement en présence de liquide organiques ne sont pas affectés par l'atmosphère environnant, ce qui nous conduit à réaliser les essais en présence de liquide sous air.

4.2.2 Influence du type de molécules choisies sur les propriétés tribologiques des particules

Les expériences tribologiques ont été réalisées sous air sur du graphite et du nitrure de bore hexagonal. Afin de mettre en évidence un possible effet d'adsorption des molécules organiques à la surface des particules, nous avons étudié l'influence des propriétés des molécules organiques sur le comportement tribologique des particules. Les composés organiques liquides présentent des longueurs de chaîne carbonée, des polarités et des propriétés tensio-actives différentes. Selon le type de molécules, l'adsorption devrait être différente et entraîner des modifications des énergies de surface différentes.

En effet, selon leur structure les molécules peuvent interagir par interaction de van der Waals, par interaction dipolaire ou par pont hydrogène avec les surfaces des particules. Comme cela est schématisé sur la figure 4.9, les molécules amphiphiles s'adsorbent sous forme de brosse sur les surfaces alors que les alcanes (molécules apolaires) s'adsorbent allongés sur les surfaces.

Dans le tableau 4.1 sont indiquées la formule brute, la nature, la température d'ébullition, la masse molaire, la viscosité et la tension superficielle de chacun des liquides utilisés.

La figure 4.10 présente les coefficients de frottement en fonction des tensions superficielles des composés organiques liquides (a) et en fonction de l'épaisseur théorique du film monomoléculaire adsorbé (b). Ces coefficients ont été obtenus lors du frottement

Adsorption des molécules apolaires



Adsorption des molécules polaires

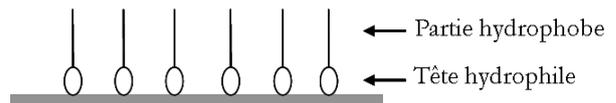


FIG. 4.9: Schématisation de l'adsorption des molécules apolaires et des molécules amphiphiles sur une surface.

Composé chimique	Formule brute	Nature	Température d'ébullition en °C	Masse molaire en g.mol ⁻¹	Viscosité en mPa.s	Tension superficielle en mN/m
Éther de pétrole (98% pentane)	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	alcane	36	72,1488	0,224	13,6
Éther éthylique	C ₄ H ₁₀ O	éther	35	74,1216	0,224	17,06
Hexane	C ₆ H ₁₄	alcane	68,7	86,1754	0,300	17,91 (25°C)
Éthanol	C ₂ H ₆ O	alcool	79	46,0684	1,074	22,32
Acétone	C ₃ H ₆ O	cétone	56,1	58,0791	0,306	23,32
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	ester	77,1	88,1051	0,423	23,75
Dodécane	C ₁₂ H ₂₆	alcane	215,9	170,3348	1,383	25,35
Toluène	C ₇ H ₈	aromatique	111	92,1384	0,560	28,53
Diméthyle-3,5-hexanoïque (ou Acide cécanoïque [®])	C ₈ H ₁₆ O ₂	acide gras	237	114,2114	5,020	31,6
Eau	H ₂ O		100	18	0,890	72,8
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	triol	290	92,0938	934	64

TAB. 4.1: Tableau récapitulatif des propriétés de différents composés organiques liquides

acier/composé organique liquide pur/acier (triangle vert) et du frottement acier/particules en présence d'un composé organique/acier dans le cas du graphite (point rouge) et du nitrure de bore (étoile bleue).

Les coefficients de frottement des composés organiques diminuent lorsque la tension superficielle des molécules augmentent, à l'exception du dodécane. Les alcanes présentent les coefficients de frottement les plus élevés. Pour les autres composés étudiés, le coefficient est nettement inférieur et varie peu en fonction de la tension superficielle.

Les coefficients de frottement des composés organiques purs diminuent lorsque l'épaisseur théorique du film monomoléculaire adsorbé augmente. Ce résultat est en accord avec des études antérieures de Zisman et de Mansot [70, 71].

En présence des différents composés organiques liquides, les coefficients de frottement du graphite et du nitrure de bore hexagonal sont inférieurs aux coefficients des matériaux purs et aux coefficients des composés organiques liquides purs. Quelque soit la tension superficielle du composé organique, le type d'adsorption ou l'épaisseur du film monomoléculaire adsorbé, les coefficients de frottement des particules sont identiques, à l'exception des coefficients obtenus en présence d'acide cécanoïque et de glycérol.

$$\mu_{\text{graphite+liquide}} = \mu_{\text{hBN+liquide}} = 0,05 \pm 0,01$$

$$\mu_{\text{CK}_8\text{-acier}} \simeq \mu_{\text{graphite+CK}_8} = \mu_{\text{hBN+CK}_8} = 0,12 \pm 0,01$$

$$\mu_{\text{glycérol-acier}} \simeq 0,17 \pm 0,02 \text{ et } \mu_{\text{graphite+glycérol}} = \mu_{\text{hBN+glycérol}} = 0,12 \pm 0,01$$

Afin de comprendre les résultats obtenus dans le cas de l'acide cécanoïque et du glycérol, nous avons étudié l'évolution des coefficients de frottement des particules en fonction de la viscosité des composés liquides. La figure 4.11 présente la courbe obtenue.

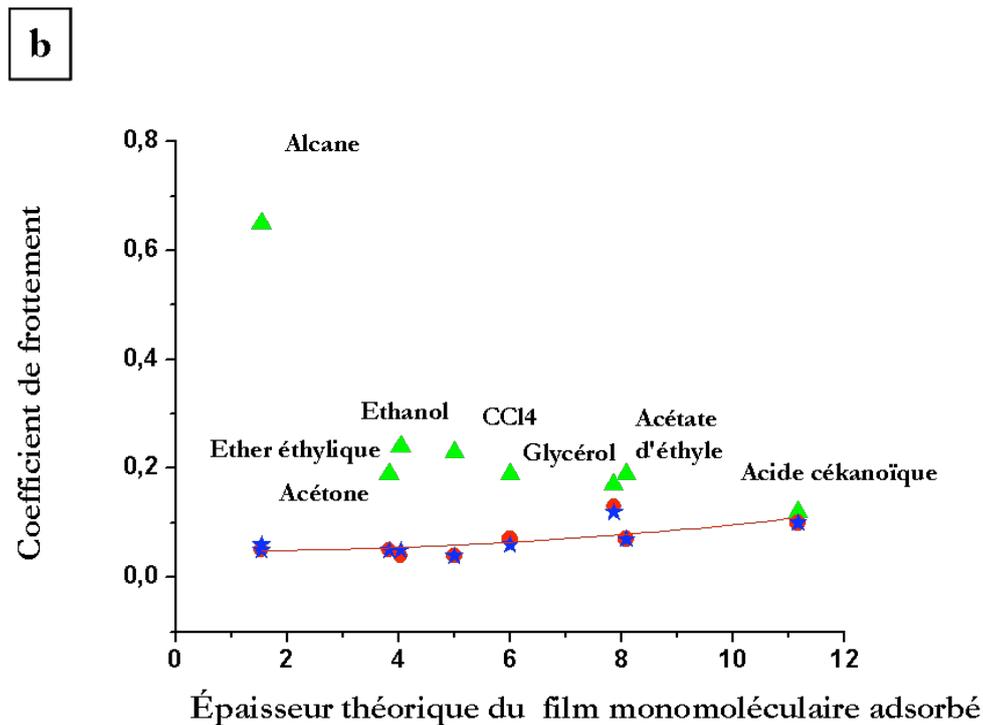
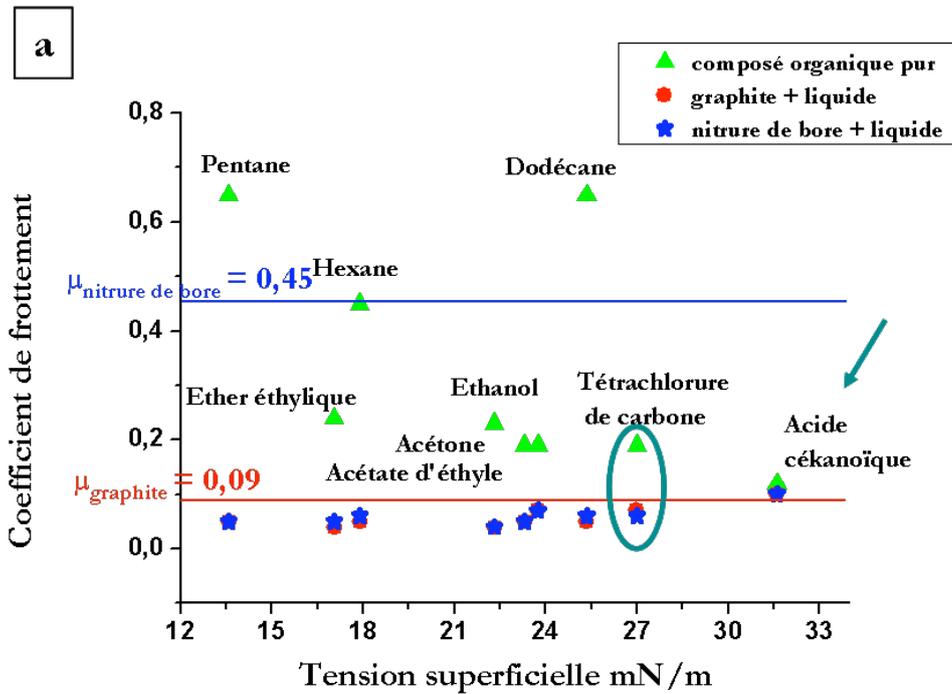


FIG. 4.10: Coefficients de frottement du graphite (en point rouge) et du nitride de bore hexagonal (en étoile bleue) obtenus sous air en présence de différents composés liquides. **a** - Evolution des coefficients en fonction des tensions superficielles des liquides utilisés. **b** - Evolution des coefficients de frottement en fonction de l'épaisseur théorique du film monomoléculaire adsorbé de chaque composé liquide. Quelles que soient les propriétés tensio-actives et la longueur de la chaîne carbonée de la molécule organique, les coefficients de frottement des particules sont $\mu = 0,06 \pm 0,01$, sauf dans le cas de l'acide cécanoïque et du glycérol.

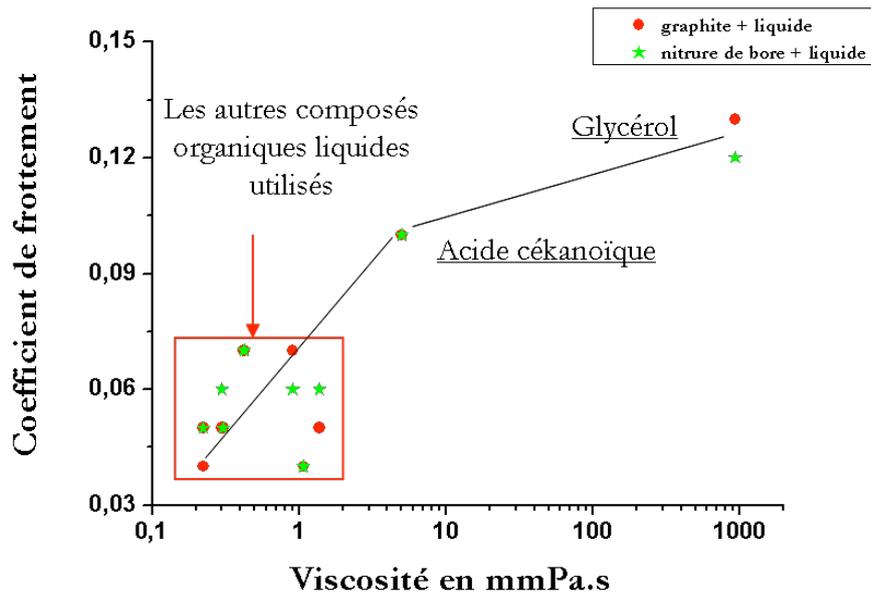


FIG. 4.11: Evolution des coefficients de frottement du graphite et du nitrure de bore obtenus en présence de différents composés organiques liquides en fonction de la viscosité des liquides utilisés. La réduction du coefficient de frottement est moins importante en présence d'un liquide ayant une forte viscosité.

Cette représentation permet de mettre en évidence une relation entre la viscosité du liquide et la réduction du frottement des particules en présence d'un composé organique liquide. En effet, la chute du coefficient de frottement semble d'autant moins importante que la viscosité du liquide augmente.

En conclusion, nous avons montré que quelles que soient les propriétés du composé liquide utilisé, les coefficients de frottement des particules sont réduits à la même valeur et que la viscosité apparaît comme étant un paramètre important dans le mécanisme de réduction du frottement. Ce point sera abordé au chapitre suivant.

4.2.3 Influence des molécules adsorbées sur les propriétés mécaniques des matériaux

La présence de molécules organiques adsorbées à la surface des particules est censée modifier les interactions entre particules. Dans le cas d'un matériau granulaire, on devrait observer une différence de comportement mécanique entre un matériau aggloméré à sec et un matériau aggloméré en présence de liquide où un film de molécules adsorbé est présent

à la surface des particules.

Pour étudier l'influence du liquide sur les particules, nous avons fabriqué deux types de pastilles, l'une constituée de particules pures et l'autre compactée en présence de dodécane. Pour mesurer les propriétés de dureté (H) de ces pastilles, nous avons utilisé un nano-indentomètre.

Nous avons travaillé avec de la calcite et du thiophosphate de nickel. Les pastilles ont été fabriquées dans les mêmes conditions que précédemment (Hypothèse 1 section 4.1.2) en appliquant une pression de 1 GPa. Les expériences au nano-indentomètre ont été réalisées en mode dynamique nous permettant ainsi d'évaluer la dureté du matériau en fonction de la profondeur d'indentation.

La figure 4.12 présente une schématisation des deux types de pastilles fabriquées, des microphotographies réalisées au MEB sur les pastilles de particules de calcite compactées seules (a) et en présence de dodécane (b) ainsi que l'évolution de la dureté mesurée en fonction de la profondeur d'indentation sur ces deux pastilles de calcite (c et d). Pour ces tests, la profondeur d'enfoncement de la pointe est de $15 \mu m$.

Les microphotographies réalisées sur les tranches des pastilles compactées à sec et en présence de liquide ne montrent pas de différences significatives de l'arrangement des particules (fig.4.12. a et b).

Les valeurs de dureté mesurées sont proches

$$H_{Calcite} = 0,18 \pm 0,02 \text{ GPa} \text{ et } H_{Calcite-dodécane} = 0,21 \pm 0,03 \text{ GPa}$$

La dureté la plus importante est obtenue par compactage en présence de dodécane. Le liquide a probablement facilité la compaction des grains. La couche de molécules adsorbées n'a pas par contre réduit les interactions entre grains.

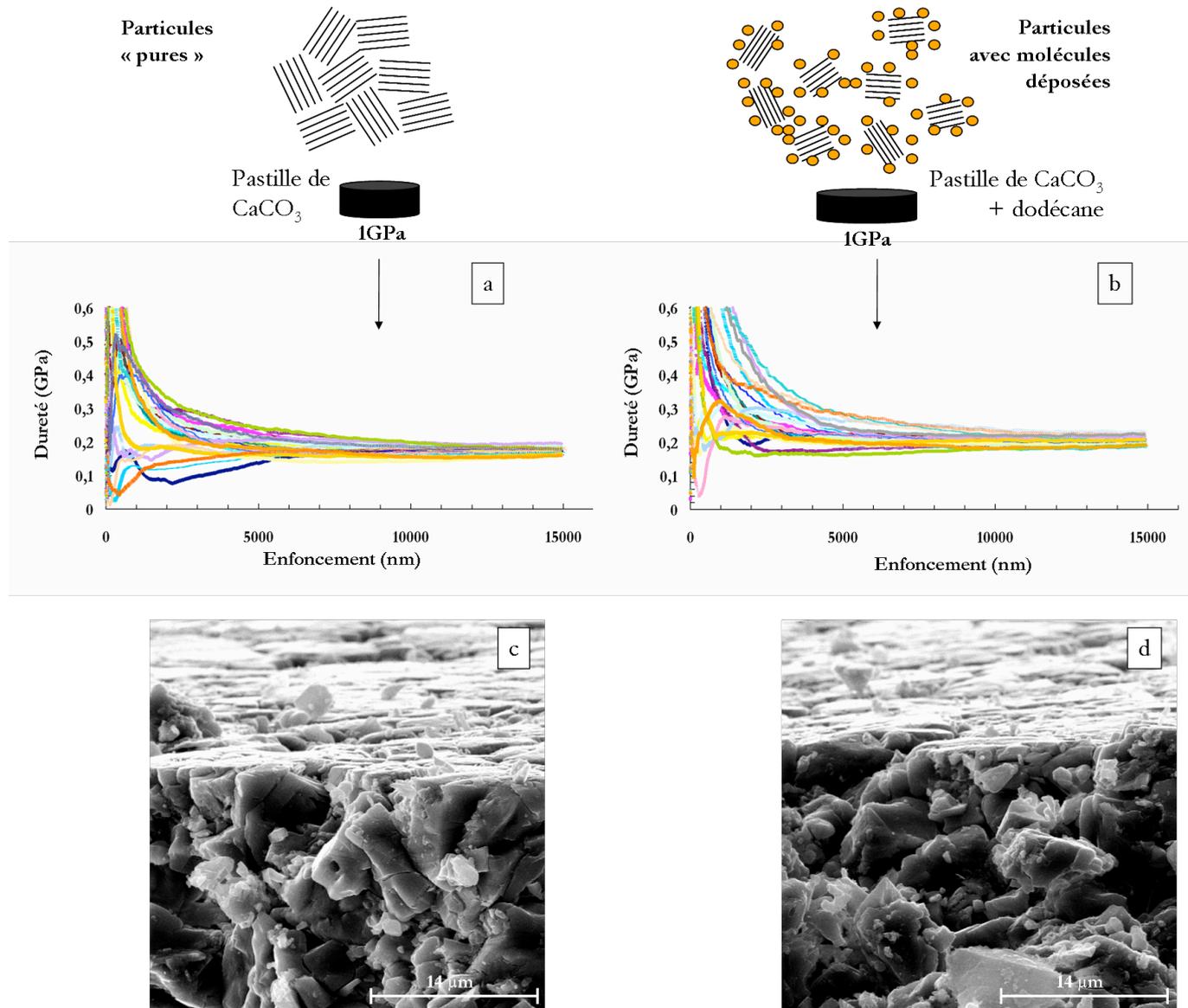


FIG. 4.12: **a** et **b** - Microphotographies des tranches des pastilles de calcite compactées sans liquide et présence de dodécane. Pas de différences au niveau de l'arrangement des particules. **c** et **d** - Evolution des courbes de dureté en fonction de la profondeur d'indentation sur les deux pastilles de calcite. Les duretés mesurées sont proches.

Par conséquent, nous pouvons conclure que la présence de molécules organiques liquides n'est pas suffisante pour modifier de façon importante les propriétés de surface des particules.

4.2.4 Influence des molécules adsorbées sur les propriétés tribologiques

Dans le cas d'une adsorption des molécules organiques à la surface des particules, on devrait observer une modification du comportement tribologique ou du taux de cisaillement des particules. Pour évaluer cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences

tribologiques à des déplacements inférieurs à $2 \mu m$, de manière à avoir un contact entre les particules et le liquide.

Les résultats des expériences tribologiques sont présentées sur les figures 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 de la partie hypothèse 1 section 4.1.3.

Ces expériences ont montré qu'en contact direct avec le liquide, les propriétés de frottement des particules ne sont pas modifiées. L'allure des courbes $\frac{F_T}{F_N} = f(D)$ ne change pas en présence du liquide, l'énergie dissipée calculée lors du frottement des particules pures ou en présence de liquide est identique.

Par conséquent, nous déduisons que l'adsorption des molécules organiques sur les particules n'est pas un processus suffisant pour expliquer la chute du coefficient de frottement des particules en présence de liquide.

Conclusion

Les expériences réalisées montrent que l'hypothèse de l'adsorption des molécules organiques ne suffit pas à expliquer la réduction du frottement des particules en présence d'un composé organique liquide.

- Le comportement tribologiques des particules en présence de liquide (volatil ou non volatil) est identique sous air ambiant et sous atmosphère contrôlée.
- Pour des composés organiques de viscosité voisine, la chute des coefficients de frottement est du même ordre quelque soit le composé organique utilisé ($\mu = 0,05 \pm 0,01$).
- Il n'y a pas de modification des propriétés mécaniques du matériau granulaire lors de la mise en contact des nanoparticules et du liquide (nano-indentation, fretting).

4.3 Hypothèse 3 : Lubrification par l'hydrogène

Pour vérifier les possibilité d'une lubrification par l'hydrogène, nous avons réalisé des expériences tribologiques en présence d'un composé organique exempt d'hydrogène; le tétrachlorure de carbone CCl_4 . De cette manière, lors du contact en glissement, il n'y aura pas des molécules d'hydrogène dans le contact en utilisant ce liquide.

Les caractéristiques de ce composé sont indiquées dans le tableau 4.1. Les coefficients de frottement des particules de graphite et de nitrure de bore hexagonal en présence de tétrachlorure de carbone sont présentés à la figure 4.10.

En présence de tétrachlorure de carbone, les propriétés de frottement des particules sont améliorées. Les coefficients de frottement sont réduits à des valeurs équivalentes aux autres composés organiques liquides.

$$\mu_{\text{graphite+liquide}} = \mu_{\text{hBN+liquide}} = \mu_{\text{graphite+CCL}_4} = \mu_{\text{hBN+CCL}_4} = 0,05 \pm 0,01$$

Cette expérience permet de mettre en évidence que la lubrification par l'hydrogène n'est pas le mécanisme de réduction du frottement des particules en présence d'un composé organique liquide.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré :

- qu'il n'y a pas d'intercalation des molécules organiques dans le gap de van der Waals des matériaux étudiés sous pression atmosphérique, sous pression et sous pression et cisaillement.
- qu'il n'y a pas de lubrification par l'hydrogène,
- que l'adsorption des molécules organiques à la surface des particules n'est pas un phénomène suffisant pour expliquer la réduction du coefficient de frottement.

Néanmoins, lors de l'évaluation de l'hypothèse sur l'adsorption des molécules organiques, nous avons mis en évidence que la viscosité du composé organique utilisé influence la réduction du coefficient de frottement des particules.

Cette remarque nous permet de proposer une quatrième hypothèse susceptible d'expliquer l'amélioration des propriétés de frottement des particules.

Hypothèse 4 : Influence de la présence simultanée des particules et d'un liquide au niveau du contact

Chapitre 5

Caractérisation de l'influence de la présence de liquide sur les propriétés tribologiques des particules

Nous avons montré au chapitre précédent que la viscosité du liquide utilisé est un paramètre important dans le mécanisme de réduction des propriétés de frottement des particules. Dans le but de montrer que cette amélioration est principalement attribuée à la présence du composé organique sous forme liquide dans le contact, nous avons mis au point trois expériences que nous allons décrire dans ce chapitre.

- Le but de la première expérience est de montrer l'influence de la présence de liquide et l'influence de l'épaisseur du film de molécules déposé à la surface des particules sur leurs propriétés tribologiques.
- La deuxième expérience permet de mettre en évidence l'importance de la présence de liquide sur les propriétés tribologiques des particules.
- Et enfin, la troisième est une expérience qui a permis d'identifier les différents composés présents dans un contact en glissement.

5.1 Influence de l'épaisseur du film déposé et de la présence de liquide

Afin d'évaluer l'influence de l'adsorption des molécules organiques et l'influence de la présence du composé organique sous forme liquide, nous avons réalisé une expérience tribologique mettant en évidence l'action combinée de ces deux processus.

Cette expérience a été réalisée avec des particules de nitrure de bore hexagonal en présence de molécules d'acide cécanoïque et de pentane liquide.

Nous avons utilisé le nitrure de bore hexagonal car le coefficient de frottement des particules pures est élevé ($\mu = 0,45$) et est supérieur aux coefficients de frottement obtenus en présence d'acide cécanoïque ($\mu = 0,12$) et en présence de pentane ($\mu = 0,05$).

Nous avons choisi l'acide cécanoïque en raison de l'énergie d'adsorption élevée de ce composé associée à la liaison des molécules avec les surfaces par pont d'hydrogène (10 kCal/mol). Le choix du pentane s'explique par le caractère volatil et la faible viscosité ($\nu = 0,224$ mPa.s) de ce composé.

L'expérience débute par la formation d'un film de molécules d'acide cécanoïque adsorbé sur les particules de nitrure de bore. Dans un pilulier, nous avons introduit 0,0396 g de nitrure de bore et 0,1510 g d'acide cécanoïque. Le mélange obtenu a une consistance pâteuse.

La surface spécifique du nitrure de bore a été mesurée par un porosimètre au mercure au laboratoire de chimie COVACHIM de l'université. Les pores considérés pour cette étude ont un diamètre de 20 à 2.10^6 Å.

$$S_{hBN} = 11,5 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

La densité volumique de l'acide cécanoïque et du pentane sont :

$$\rho_{CK_8} = 0,914 \text{ g/cm}^3 \text{ et } \rho_{pentane} = 0,63 \text{ g/cm}^3$$

Des films d'acide cécanoïque d'épaisseur différente sont déposés sur les particules de nitrure de bore hexagonal à partir de solution d'acide cécanoïque dans le pentane. Des films d'épaisseur moyenne 72 ± 7 Å et 17 ± 2 Å ont ainsi été obtenus. Le matériau après évaporation est pulvérulent.

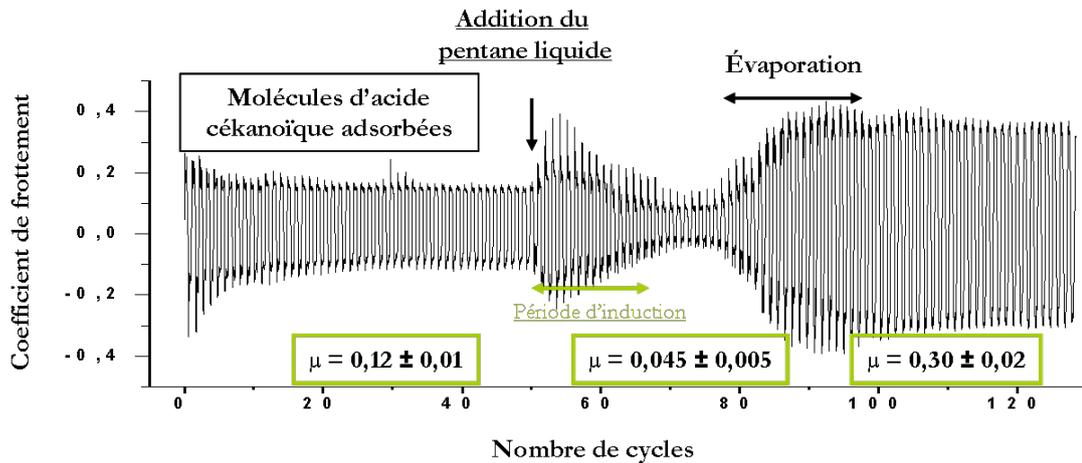
Nous rappelons que l'épaisseur d'une couche monomoléculaire d'acide cécanoïque est de l'ordre de 11 Å. Dans le premier cas, le film a une épaisseur de l'ordre de 7 couches de molécules d'acide cécanoïque et dans l'autre environ 2 monocouches.

La poudre a ensuite été déposée sur un plan acier afin de réaliser l'essais de frottement en utilisant le tribomètre à grands déplacements sous air. L'expérience commence par le frottement de la poudre seule. Après quelques cycles, le pentane liquide est additionné au contact. Le frottement continu après évaporation de celui-ci.

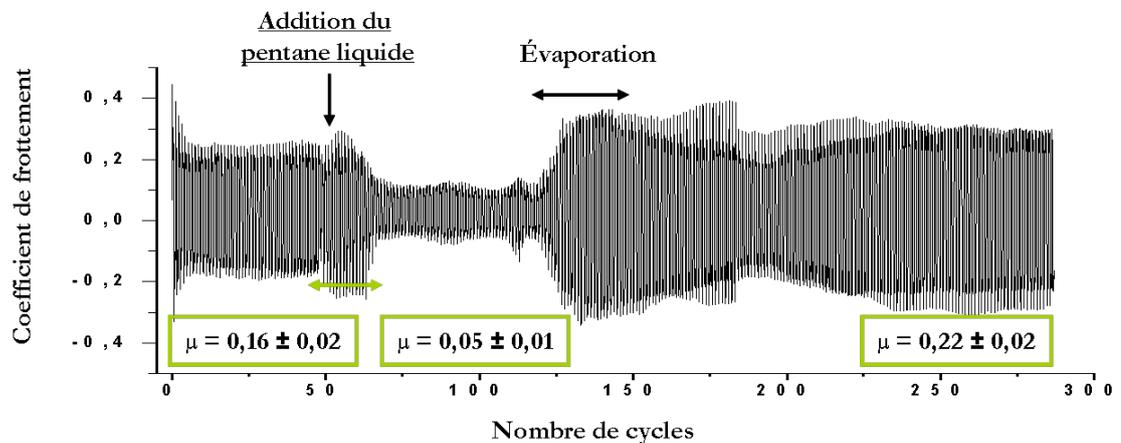
La figure 5.1 présente l'évolution du coefficient de frottement au cours de ces différentes étapes pour les deux épaisseurs de film déposé étudiés. La figure 5.1.c est une schématisation des différentes étapes. Au début de l'expérience, des molécules d'acide cécanoïque sont déposées à la surface des particules de nitrure de bore (par dispersion des particules

dans de l'acide cécanoïque dilué au pentane). Puis, au cours de l'expérience on introduit quelques gouttes de pentane sous forme liquide au niveau du contact. L'expérience tribologique se poursuit après évaporation totale du composé liquide.

a)- Épaisseur du film adsorbé de 72 Å

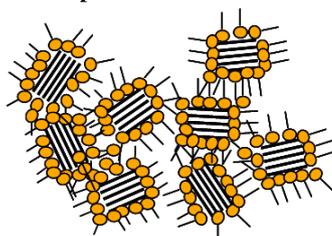


b)- Épaisseur du film adsorbé de 17 Å

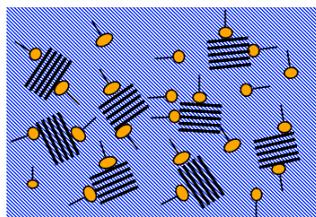


c)- Schématisation des différentes phases de l'expérience tribologique

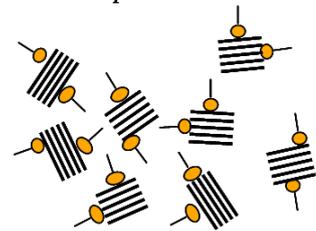
Molécules d'acide cécanoïque adsorbées à la surface des particules



Particules en présence de pentane liquide



Molécules d'acide cécanoïque présentes après évaporation du pentane



● Molécule d'acide cécanoïque ■ Particule de nitrure de bore hexagonal ■ Pentane liquide

FIG. 5.1: Expériences tribologiques réalisées sur des particules de nitrure de bore hexagonal sur lesquelles ont été adsorbées des molécules d'acide cécanoïque. Addition du pentane en cours d'essais. **a** - Evolution du coefficient de frottement des particules avec une épaisseur de film de molécules adsorbé de 72 ± 7 Å **b** - Evolution du coefficient de frottement des particules avec une épaisseur de film de molécules adsorbé de 17 ± 2 Å. **c** - Schématisation des différentes phases de l'expérience de frottement.

Cas du film de $72 \pm 7 \text{ \AA}$ d'épaisseur de molécules d'acide cécanoïque déposé : dès les premiers cycles, nous remarquons que le coefficient de frottement est inférieur au coefficient du nitrure de bore hexagonal pur. Il est égal à $\mu = 0,12 \pm 0,01$ et reste stable. Cette valeur est équivalente au coefficient de frottement du nitrure de bore en présence d'acide cécanoïque sous forme liquide.

Puis, à l'addition du pentane liquide, le coefficient de frottement chute après une période d'induction d'une vingtaine de cycles. Il atteint $\mu = 0,045 \pm 0,005$ qui est équivalent au coefficient obtenu lors du frottement du nitrure de bore hexagonal en présence de pentane liquide seul.

Lors de l'évaporation du pentane, le coefficient de frottement augmente $\mu = 0,30 \pm 0,02$. Cette valeur est inférieure au coefficient de frottement du nitrure de bore pur. Ceci peut être attribué à la présence de molécules d'acide cécanoïque résiduelles à la surface des particules d'une épaisseur plus faible après évaporation du pentane.

Cas du film de molécules de $17 \pm 2 \text{ \AA}$ d'épaisseur ; le coefficient de frottement est plus élevé au début de l'expérience que précédemment $\mu = 0,16 \pm 0,02$. Il tend vers des valeurs correspondant à un film monomoléculaire adsorbé [70].

A l'addition du pentane, celui-ci chute à une valeur équivalente au coefficient du nitrure de bore hexagonal en présence de pentane $\mu = 0,05 \pm 0,01$. Puis, lors de l'évaporation du composé volatil, il augmente mais comme dans le cas précédent n'atteint pas le coefficient des particules pures. Sur une période d'une cinquantaine de cycles, il passe de $0,30 \pm 0,02$ à $0,22 \pm 0,02$ et se stabilise jusqu'à la fin de l'essai.

Conclusion

Les expériences qui ont été réalisées sur la poudre de nitrure de bore préalablement imprégnée de molécules d'acide cécanoïque avec différentes épaisseurs de films ont montrées :

- que la présence de molécules organiques à la surface des particules réduit leur coefficient de frottement,
- que la chute du coefficient de frottement est fonction de l'épaisseur du film présent à la surface des particules,

Film épais $\mu = 0,12 \pm 0,01$ en présence de pentane $\mu = 0,05 \pm 0,01$

Film quasi-moléculaire $\mu = 0,16 \pm 0,02$ en présence de pentane $\mu = 0,05 \pm 0,01$

- et que l'action la plus importante est liée la présence de liquide au niveau du contact.

Les expériences ont donc permis mettre en évidence que le processus de réduction du frottement principalement est associé à la présence du liquide.

5.2 Mise en évidence de la présence du liquide dans le contact

Les deux expériences précédentes ont montré que la présence de liquide au niveau du contact entraîne la chute du coefficient de frottement des particules. Afin de confirmer la présence simultanée de particules et de liquide dans le contact, nous avons réalisé des analyses Raman in situ du contact en glissement.

Le tribomètre utilisé pour ces expériences est un tribomètre à géométrie de contact sphère/plan. Le plan en matière transparente (saphir, verre) est placé en position supérieure afin de permettre l'analyse Raman dans le contact en glissement.

La figure 5.2 présente les spectres Raman du graphite, du nitrure de bore hexagonal, du dodécane, du saphir, du verre, du soufre S8 et de l'huile synthétique la polyphényle éther 5P4E. Le tableau 5.1 résume les positions des bandes Raman les plus intenses pour les différents composés.

Comme nous pouvons le voir, un certain nombre de composés présente des bandes proches qui ne permettront pas d'identifier clairement la présence simultanée du liquide et des particules solides dans le contact. Deux combinaisons de composés seront ainsi utilisées : le soufre solide S8 en présence de dodécane sur un plan en saphir et le nitrure de bore hexagonal en présence de l'huile 5P4E en utilisant un plan en verre.

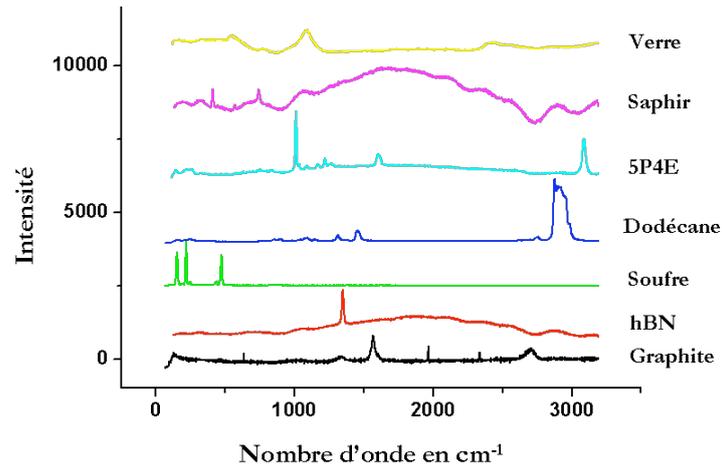


FIG. 5.2: Ensemble des spectres Raman des principaux composés utilisés pour cette étude ; graphite, nitrure de bore hexagonal, soufre, dodécane, l'huile 5P4E et des plans transparents le saphir et le verre. Les bandes Raman sont proches et ne permettent pas d'identifier les particules solides et le liquide simultanément.

Matériaux de l'étude	Raies Raman
Graphite	1360 cm^{-1} et 1582 cm^{-1}
Nitrure de bore hexagonal	1366 cm^{-1}
Soufre	156, 222, 477 cm^{-1}
Dodécane	1310 , 1380, 1450 et 2800 cm^{-1}
Saphir	411 , 7 45 cm^{-1} et fluorescence vers 1969 cm^{-1}
Verre	548, 1087, 2430 et 2546 cm^{-1}

TAB. 5.1: Bandes Raman des différents matériaux de l'étude

Etude de la phase interfaciale du contact acier/verre en présence de particules de soufre et de dodécane

Le contact utilisé est constitué d'une bille en acier 100C6 poli ($R_a = 50$ nm) et d'un plan en verre dépoli ($R_a = 350$ nm). La charge normale appliquée est de 5 N et la vitesse de glissement de 4 mm/s. Les spectres Raman sont acquis avec l'objectif x10 conduisant à une taille de sonde de 10 μm de diamètre.

Les résultats tribologiques obtenus dans le cas de particules de soufre pures et de particules de soufre en présence de dodécane sont présentés sur la figure 5.3. Comme nous pouvons le voir, la présence du dodécane fait chuter le coefficient de frottement de 0,23 à

0,12.

Les spectres Raman enregistrés sur le soufre pur et dans le contact en glissement en présence de soufre et de dodécane sont reportés sur la figure 5.4. Comme nous pouvons le noter les bandes caractéristiques du soufre et du dodécane

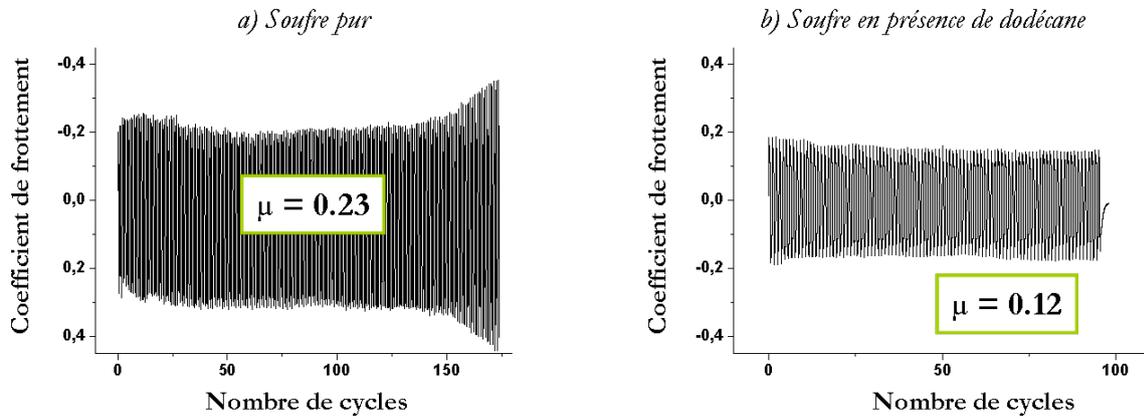


FIG. 5.3: Evolution des coefficients de frottement obtenus sous air en fonction du nombre de cycles du soufre pur (a) et du soufre en présence de dodécane (b). En présence de dodécane, les propriétés tribologiques du soufre sont améliorées.

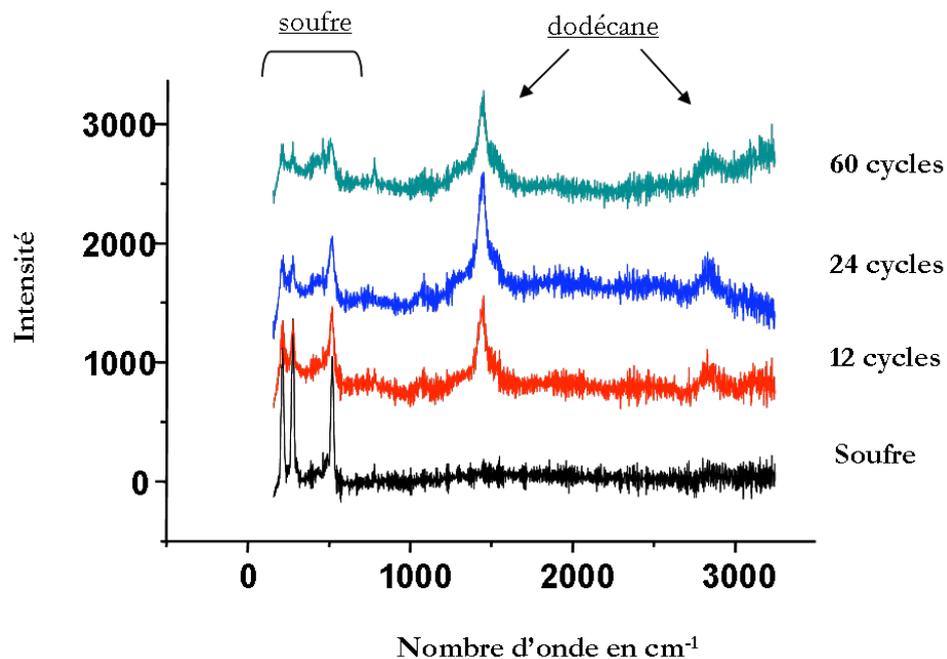


FIG. 5.4: Spectres Raman obtenus sur des particules de soufre pures (en noir) et sur un contact sphère/plan en régime de lubrification limite en présence de soufre et de dodécane au cours du frottement. Les pics Raman du dodécane sont situés vers 1445 cm^{-1} et vers 2800 cm^{-1} . Au cours de cette expérience, les deux composés sont identifiés simultanément.

sont visibles sur les différents spectres mettant en évidence la présence simultanée des deux composés dans le contact en glissement.

Cas des particules de nitrure de bore en présence de 5P4E

Les expériences tribologiques sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. L'huile 5P4E a été choisie pour la bande Raman très intense que présente son spectre vers 1000 cm^{-1} correspondant au mode de respiration trigonal des noyaux aromatiques. La forte viscosité de cette huile (2,1 Pa.s à température ambiante) devrait conduire à une réduction de frottement inférieure à celle obtenue en présence de dodécane ou de pentane.

La figure 5.6 présente l'évolution du coefficient de frottement du nitrure de bore en présence de la 5P4E. Le coefficient de frottement de la 5P4E pure est $\mu = 0,10 \pm 0,01$ (figure 5.5). A l'addition de 5P4E au niveau du contact, le coefficient de frottement du nitrure de bore (initialement de 0,65) chute $\mu = 0,09 \pm 0,01$. Le coefficient est stable jusqu'à la fin de l'expérience.

Compte tenu de la faible intensité de la raie Raman du nitrure de bore hexagonal, les spectres ont été obtenus avec un temps d'acquisition de 120 s. La figure 5.7 présente les spectres Raman enregistrés dans l'interface tribologique statique sans charge normale appliquée (a) puis en dynamique à différentes étapes du frottement pour une charge normale $F_N = 5\text{ N}$ (b). Pour une meilleure visibilité des pics du nitrure de bore et de la 5P4E, le spectre du verre a été soustrait.

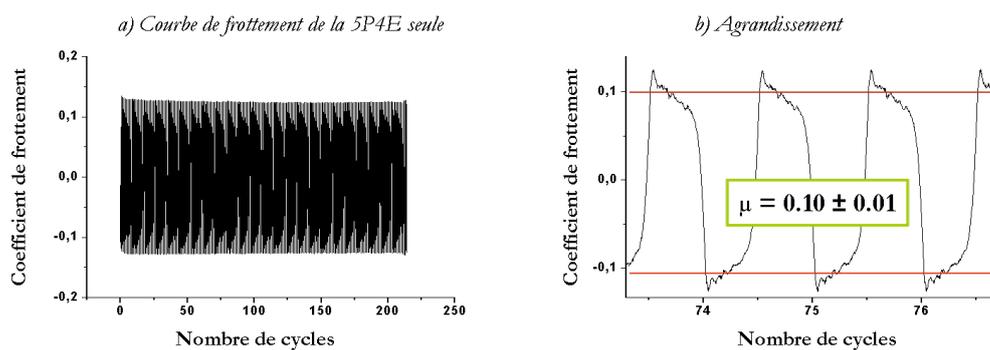


FIG. 5.5: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de l'huile 5P4E sous air. Le coefficient chute $\mu = 0,10 \pm 0,01$.

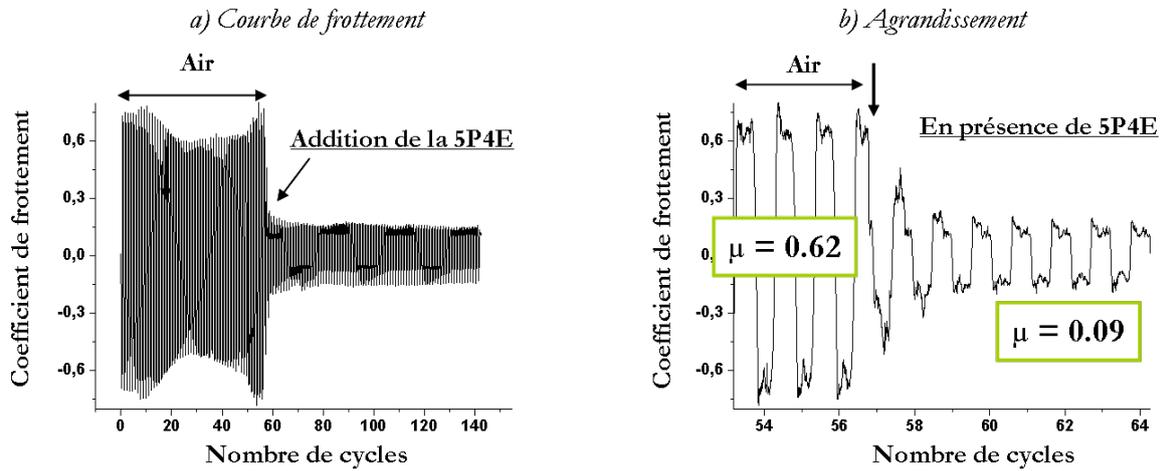


FIG. 5.6: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles du nitrure de bore hexagonal en présence de 5P4E sous air. Le coefficient chute $\mu = 0,09 \pm 0,01$.

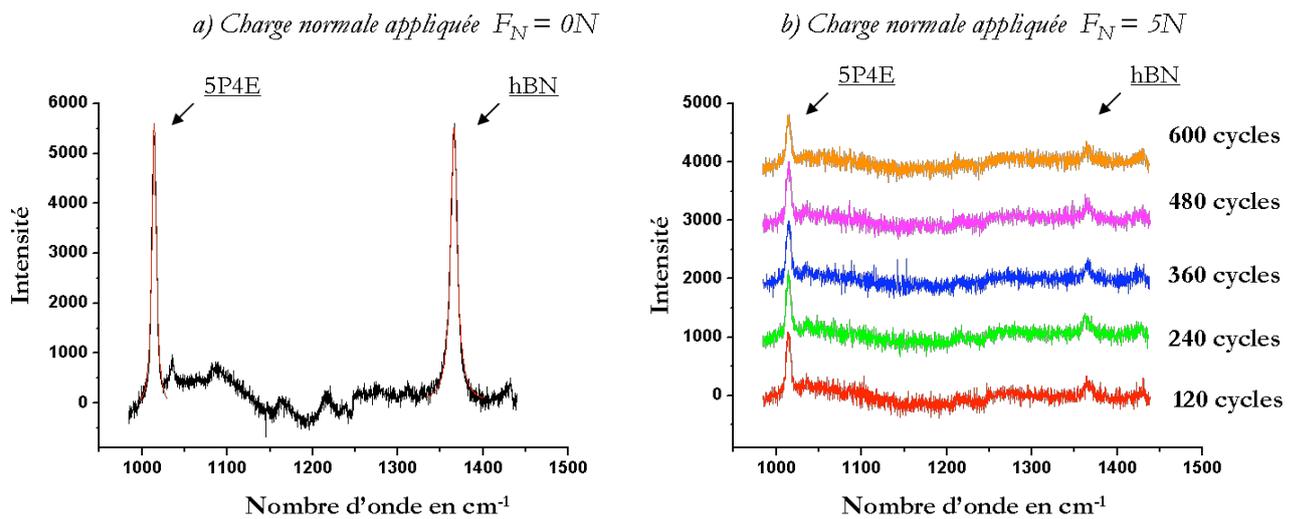


FIG. 5.7: Spectres Raman obtenus dans l'interphase de contact sphère-plan en régime de lubrification limitée en présence de nitrure de bore hexagonal et de 5P4E. **a** - Contact statique, charge normale appliquée est de 0 N. La raie Raman du hBN est située à 1366 cm^{-1} et celle de la 5P4E à 1014 cm^{-1} . **b** - Contact dynamique (4 mm/s), charge normale appliquée 5 N. Les spectres ont été réalisés à différentes étapes du frottement. Les spectres révèlent la présence simultanée de particules et du liquide.

Avant l'expérience de frottement, en statique, sans charge normale appliquée ($F_N = 0$ N), la bande du nitrure de bore est situé à 1366 cm^{-1} et celle de la 5P4E vers 1014 cm^{-1} .

Au cours du frottement (fig.5.7.b), les spectres Raman acquis dans l'interface en glissement montrent les raies Raman caractéristiques de ces deux composés confirmant la présence simultanée des particules solides et du liquide dans l'interface de glissement.

Conclusion

Les analyses Raman in situ dans le contact sphère/plan dynamique obtenus en présence de particules de soufre et de dodécane ou en présence de particules de nitrure de bore hexagonal et de 5P4E ont permis de montrer la présence simultanée des deux types des particules solides et du liquide dans l'interface de glissement.

Ces résultats confirment le fait que la réduction du coefficient de frottement est associée à la présence de particules solides et du composé organique liquide dans l'interface de glissement.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'amélioration des propriétés de frottement des particules est principalement attribuée à la présence simultanée de particules solides et du composé organique liquide dans l'interface de glissement.

De plus, nous avons montré que l'effet du liquide présent dans le contact est plus important que l'effet de l'adsorption des molécules organiques à la surface des particules solides.

La présence simultanée de particules solides et de liquide dans l'interface tribologique nous a conduit à envisager deux possibilités de structures du film interfacial permettant d'expliquer la réduction du frottement. Celles-ci sont schématiquement présentées sur la figure 5.8 .

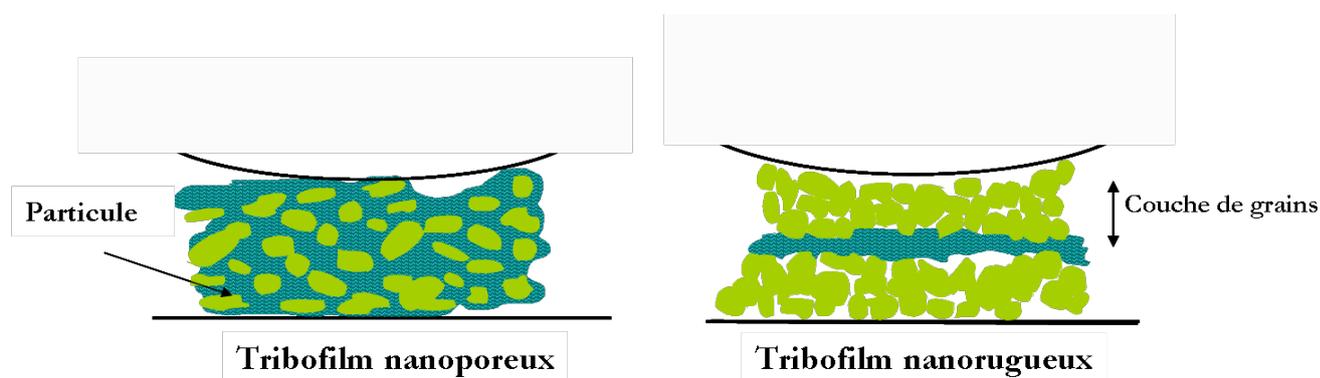


FIG. 5.8: Schématisation des deux types de structures envisageables pour le tribofilm en présence d'un composé organique liquide : un film nanoporeux ou un film nanorugueux

- Dans la première hypothèse, la phase interfaciale serait composée de particules solides en suspension dans la phase liquide. Les particules étant entourées de liquide, leur mobilité serait facilitée.
- Dans l'autre cas, l'interface serait stratifiée, des couches nanorugueuses compactes constituées par les particules solides séparées par film mince de liquide le régime de lubrification d'un régime mixte.

Afin de pouvoir statuer sur la structure de la phase interfaciale formée en présence de liquide, nous allons au prochain chapitre, évaluer la composition chimique, la structure et les propriétés mécaniques des deux types de films tribologiques formés par des particules pures et formés en présence d'un composé organique liquide.

Chapitre 6

Caractérisation physico-chimique des tribofilms

Nous avons montré au chapitre précédent que la présence de liquide au niveau du contact est le paramètre responsable de la modification des propriétés tribologiques des particules. Pour expliquer ce phénomène, nous avons envisagé deux structures possibles de la phase interfaciale en présence d'un liquide dans le contact en glissement : deux films nanorugueux séparés par un film mince de liquide ou un matériau composite constitué de particules solides en dispersion dans le liquide. Afin de pouvoir comprendre le mécanisme d'action et tenter de déterminer la structure du film interfacial, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques des deux types de films tribologiques formés à la suite des expériences de frottement : les films formés en présence de particules seules et les films formés en présence d'un liquide volatil. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux paramètres suivants :

- L'évolution de la taille des cristallites au cours du frottement.

En présence d'un liquide dans le contact, le coefficient de frottement étant plus faible, la contrainte exercée sur les cristallites devrait être moins importante que celle exercée sur les cristallites au cours du frottement à sec. On s'attendrait à avoir une réduction de taille moins importante en présence de liquide.

- La morphologie et composition physico-chimique des films tribologiques

Cette analyse va nous permettre de vérifier si en présence ou non de liquide, le film formé a une structure amorphe ou polycristalline et si les particules ont une orientation préférentielle au cours du frottement.

- Les propriétés mécaniques des films tribologiques

Selon la structure de l'interface en cours de glissement, les propriétés des films présents sur les surfaces de glissement en fin d'essais après évaporation du liquide en particulier la phase interfaciale composite (particules en suspension dans le liquide) devrait conduire à un film résiduel sur les surfaces nanoporeux dont les propriétés mécaniques devraient être très inférieures au film compact correspondant à la deuxième hypothèse.

6.1 Evolution de la taille des cristallites au cours du frottement

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence simultanée de liquide et de particules au niveau du contact est à l'origine de la réduction du frottement. Dans ces conditions les particules devraient subir des contraintes de cisaillement plus faibles. En présence de liquide, le film solide persistant sur les surfaces à la fin des essais tribologiques devrait donc être constitué de cristallites de plus grande dimension qu'en absence de liquide.

Afin d'évaluer l'évolution de la taille des cristallites au cours du frottement, nous avons analysé par spectroscopie Raman des tribofilms obtenus sous air et en présence d'un liquide à différentes étapes du frottement.

Cette étude a été réalisée sur du graphite et du nitrure de bore purs et en présence d'éthanol, à la suite d'expériences de 5, 10, 25, 50 et 100 cycles.

6.1.1 Cas des cristallites de graphite

Le premier spectre Raman du graphite a été observé par Tuinstra et Koenig en 1970 [86]. Ils ont mis en évidence le mode E_{2g_2} ou bande G situé à 1575 cm^{-1} et une bande D située autour de 1355 cm^{-1} . La bande G est associée à un mode de vibration relatif au déplacement des atomes de carbone suivant les plans de graphène. La bande D caractérise le désordre dans l'échantillon.

Ce n'est qu'en 1975 que la bande située autour de 42 cm^{-1} a été mise en évidence par Nemanich et al [87]. Il a été attribué au mode E_{2g_2} caractérisant les vibrations interplans. En 1977, la bande D' située à 1613 cm^{-1} associée aux désordres a été découverte par Matea et al [88, 89]. Sur le spectre Raman du graphite, on note aussi la présence d'une large bande autour de 1080 cm^{-1} que certains auteurs interprètent comme un mode du graphite en présence de défauts (liaisons entre atomes de carbone de type sp^3) [90,91].

Tuinstra et Koenig [86] furent les premiers à mettre en évidence une relation entre la longueur de cohérence L_a des cristallites dans le graphite et le rapport des intensités des raies Raman associées aux modes D et G.

$$L_a(\dot{A}) = C(\lambda) \cdot \frac{I_{G_{1580cm^{-1}}}}{I_{D_{1350cm^{-1}}}} \quad (6.1)$$

avec $C(\lambda = 514,5nm) = 44$. Cette relation sera utilisée pour suivre l'évolution de la taille des domaines graphitiques au cours du frottement.

La figure 6.1 présente des analyses Raman effectuées sur le film de graphite de départ (6.1.a), sur un film tribologique de graphite pur obtenu après une expérience de frottement de 100 cycles (6.1.b) et sur un film tribologique de graphite en présence d'éthanol obtenu après 100 cycles (6.1.c).

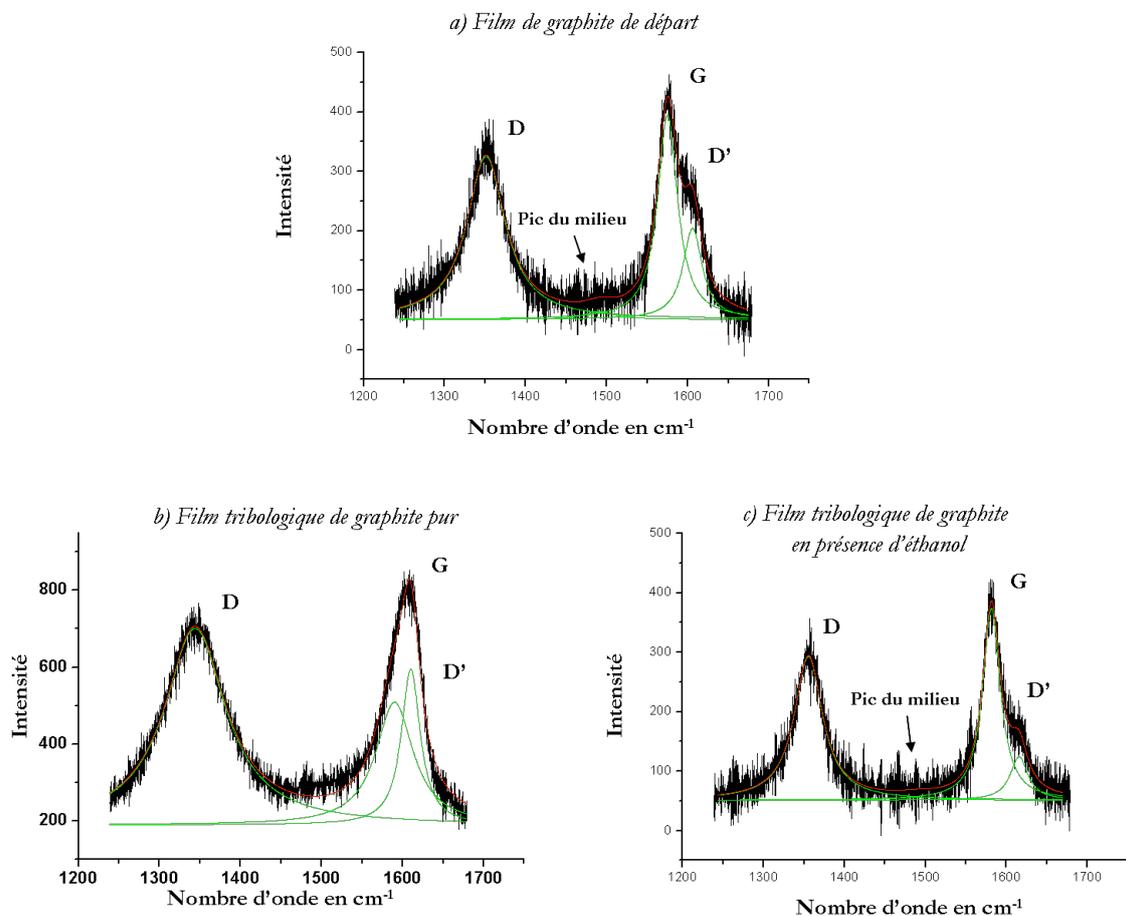


FIG. 6.1: Spectres Raman décomposés en utilisant des lorentziennes pour caractériser les différentes bandes Raman du graphite (les bandes D, G et D'). **a** - Spectre du film de graphite de départ. **b** - Spectre du film tribologique de graphite pur après une expérience de frottement de 100 cycles. **c** - Spectre du film tribologique de graphite en présence d'éthanol après une expérience de frottement de 100 cycles.

Les spectres Raman ont été décomposés en assimilant les formes des raies à des lorentziennes (grâce un logiciel de calcul "Origin"). Cet ajustement a permis de caractériser la

position et la largeur à mi-hauteur de chacune des bandes Raman du graphite. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 6.1.

	Film de graphite de départ	Film tribologique de graphite pur formé après 100 cycles	Film tribologique de graphite en présence d'éthanol formé après 100 cycles
Position du pic D (cm^{-1})	1356	1344	1358
Largeur du pic D (cm^{-1})	42	92	56
Position du pic G (cm^{-1})	1582	1590	1581
Largeur du pic G (cm^{-1})	26	57	28
Position du pic D' (cm^{-1})	1615	1610	1614
Largeur du pic D' (cm^{-1})	26	28	29
Rapport d'intensité I_D/I_G	1,2	2,6	1,3

TAB. 6.1: Caractéristiques des bandes Raman du graphite obtenues après décomposition par des lorentziennes des spectres Raman acquis sur les différents films : film de graphite de départ, film tribologique de graphite pur formé après 100 cycles et film tribologique de graphite en présence d'éthanol formé après une expérience de 100 cycles.

L'examen des spectres Raman collectés sur le film de graphite de départ et sur le film tribologique obtenu avec le graphite en présence d'éthanol montre que pour ces deux cas, les bandes D, G et D' ont des positions et des largeurs à mi-hauteur assez proches et surtout les rapports $\frac{I_D}{I_G}$ sont équivalents.

En ce qui concerne le tribofilm obtenu avec le graphite pur, la bande D s'élargit et est décalée vers les basses fréquences. Les bandes G et D' ne sont plus dissociables (le maximum du pic composite étant déplacé vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$). Le rapport d'intensités des pics D et G montrent une augmentation du désordre par rapport au graphite initial.

Afin de caractériser le niveau d'organisation des films tribologiques, nous avons utilisé la relation 6.1 qui permet de connaître l'extension spatiale (L_a) des cristallites de graphite selon les plans de graphène à partir du rapport des intensités des bandes D et G. La figure 6.2 présente l'évolution du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ ainsi que l'évolution de la taille des cristallites calculée en fonction du nombre de cycles de frottement.

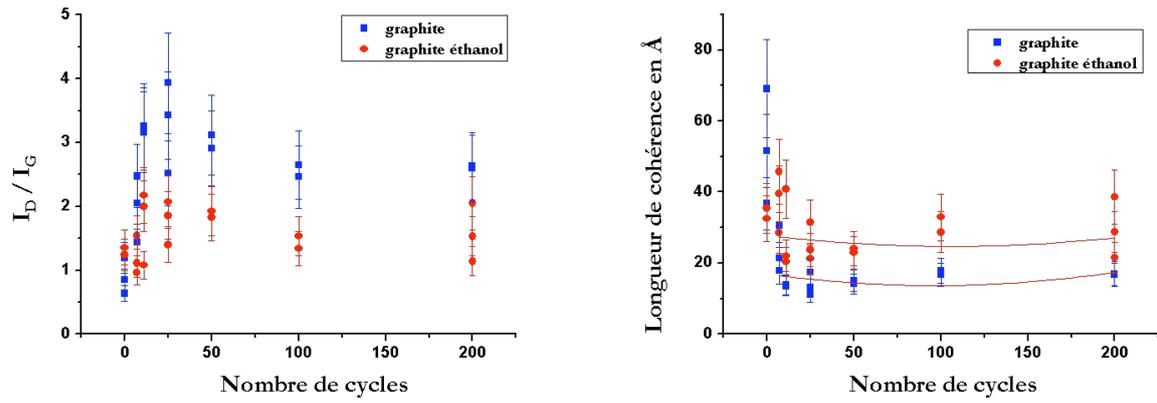


FIG. 6.2: Evolution au cours du frottement du rapport des intensités des bandes D et G et de la taille des cristallites constituant les films tribologiques formés à partir du graphite pur (en carré bleu) et à partir du graphite en présence d'éthanol (en point rouge). La taille de cristallites est plus grande dans le cas du film obtenu en présence de dodécane.

Pour chaque étape de frottement dans chacun des cas, l'analyse Raman a été réalisée sur des films différents, ce qui explique la dispersion des résultats observées.

Au cours du frottement en présence de graphite pur, le rapport $\frac{I_D}{I_G}$ ainsi que la taille des cristallites qui en est déduite montrent une augmentation du désordre dans le film tribologique. En effet, alors que la taille moyenne des cristallites de départ est de 55 ± 5 Å, celle-ci diminue pour atteindre une valeur asymptotique de 16 ± 3 Å après seulement 20 cycles.

Dans le cas du tribofilm de graphite obtenu en présence d'éthanol, l'évolution du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ et des tailles des cristallites qui en découlent montrent une plus faible désorganisation des cristallites. La valeur asymptotique étant au environ de 28 ± 3 Å.

Les cristallites constituant les films tribologiques formés par des particules de graphite pur présentent une taille inférieure à celles des cristallites des films tribologiques formés en présence d'éthanol montrant qu'en présence d'un liquide, les contraintes mécaniques subies par les particules solides sont moindres.

6.1.2 Les cristallites de nitrure de bore hexagonal

Le premier spectre Raman du nitrure de bore hexagonal a été observé par Greick et al [92]. Les deux modes clairement définis sont attribués à la symétrie de vibration E_{2g} , à $51,8 \text{ cm}^{-1}$ et 1366 cm^{-1} . Ils caractérisent les vibrations inter- et intra-plans, respectivement.

Nemanich et al ont montré que la raie caractérisant le mode de vibration intra-plan (à 1366 cm^{-1}) est déplacée vers les hautes fréquences et s'élargit avec la diminution de la taille des cristallites [93]. Ils ont proposé deux relations basées sur les caractéristiques de ce pic Raman (la position et la largeur à mi-hauteur) pour calculer la taille des cristallites L_a du nitrure de bore hexagonal.

La figure 6.3 présente un spectre caractéristique du nitrure de bore hexagonal obtenu sur le film de départ (6.3.a), sur un film tribologique de nitrure de bore pur obtenu après une expérience de frottement de 50 cycles (6.3.b) et sur un film tribologique de nitrure de bore en présence d'éthanol obtenu après 50 cycles (6.3.c). Comme précédemment, les spectres Raman ont été décomposés en utilisant des lorentziennes. Cet ajustement a permis de caractériser la position, la largeur à mi-hauteur de la bande Raman du nitrure de bore hexagonal. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 6.2.

L'analyse de ces spectres montre que dans le cas du film déposé et du film tribologique obtenu en présence d'éthanol les bandes Raman ont des positions ainsi que des largeurs à mi-hauteur identiques. Tandis qu'en ce qui concerne le tribofilm obtenu avec le nitrure de bore pur, la bande Raman s'élargit et est décalée vers les basses fréquences. Ce comportement montre d'après Nemanich et al, une diminution de la taille des cristallites.

Pour évaluer l'évolution de la taille des cristallites, nous avons utilisé la relation décrite ci dessous.

$$L_a(A) = \frac{1417}{\Gamma_{1/2} - 8,70} \quad (6.2)$$

avec $\Gamma_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur en cm^{-1} .

La figure 6.4 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic caractéristique du nitrure de bore et l'évolution de la taille des cristallites en fonction du nombre de cycles qui est déduite en utilisant la formule 6.2.

Par diffraction de rayons X, on trouve pour le nitrure de bore hexagonal $L_a = 32,5\text{ nm}$ et $L_c = 18\text{ nm}$.

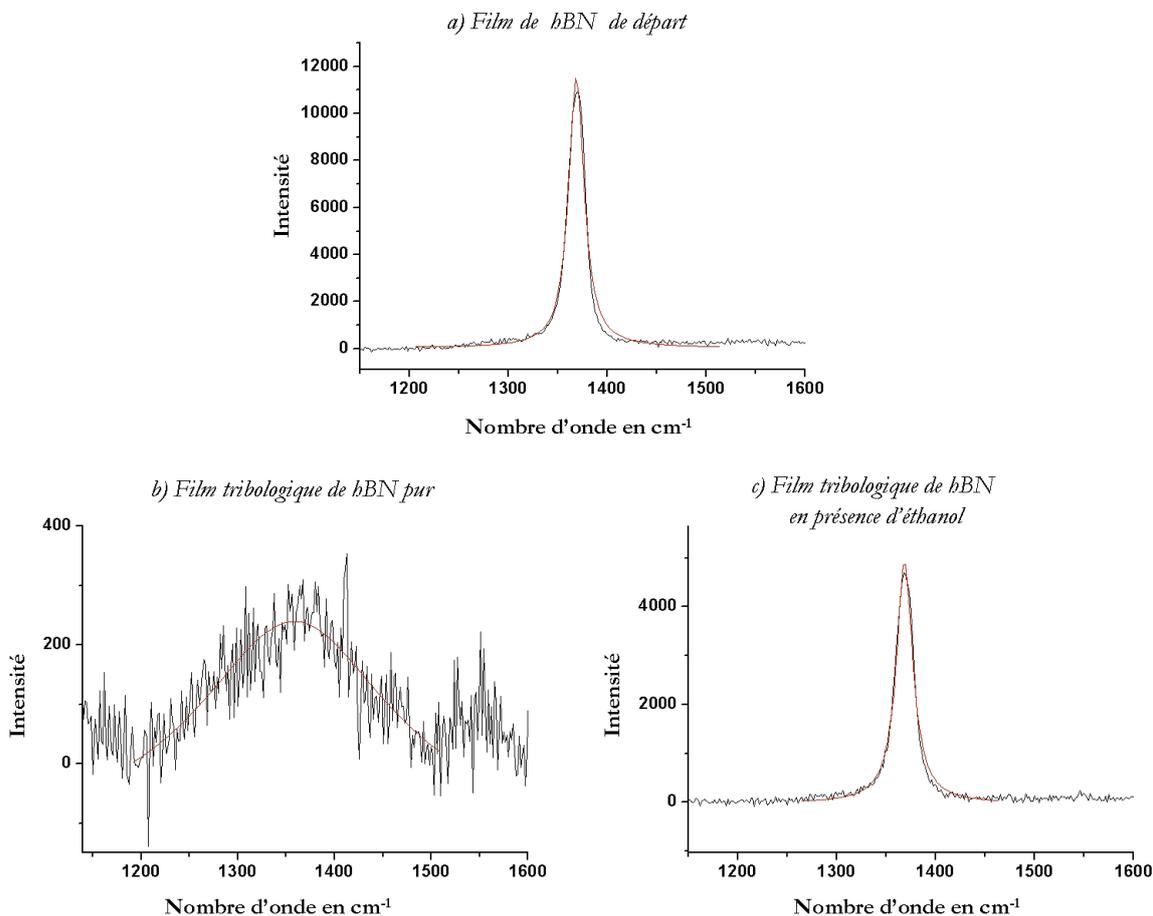


FIG. 6.3: Spectres Raman décomposés en utilisant des lorentziennes pour caractériser la bande Raman du nitrure de bore hexagonal. **a** - Spectre Raman obtenu sur le film de départ. **b** - Spectre Raman sur le film tribologique de hBN pur après une expérience de frottement de 50 cycles. **c** - Spectre Raman sur le film tribologique de hBN en présence d'éthanol après 50 cycles.

	Film de hBN de départ	Tribofilm de hBN pur formé après 50 cycles	Tribofilm de hBN formé en présence d'éthanol après 50 cycles
Position du pic en cm^{-1}	1368	1358	1369
Largeur du pic en cm^{-1}	19	156	20

TAB. 6.2: Caractéristiques de la bande Raman du nitrure de bore hexagonal obtenues après décomposition par des lorentziennes des spectres Raman acquis sur les différents films : film de hBN de départ, film tribologique de hBN pur formé après 50 cycles et film tribologique de hBN en présence d'éthanol formé après 50 cycles.

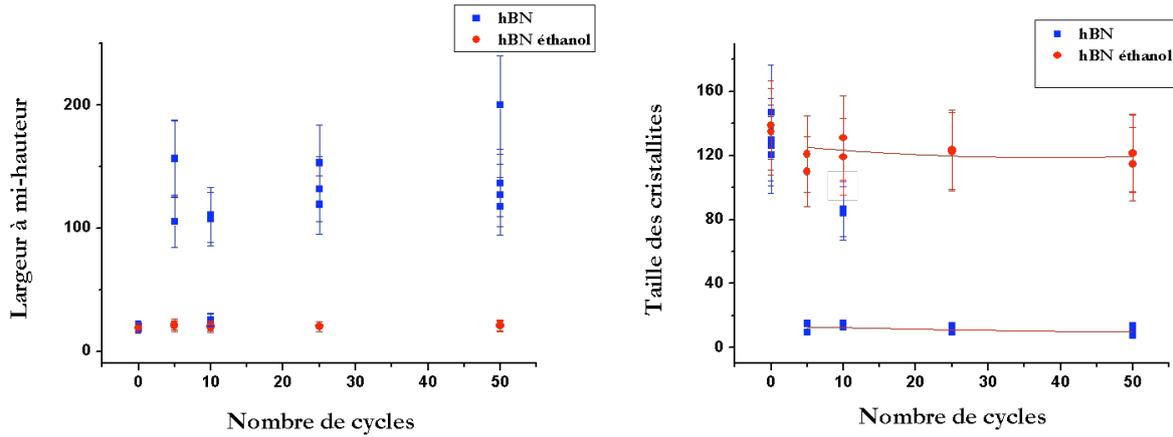


FIG. 6.4: Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic caractéristique du nitrure de bore hexagonal et de la taille des cristallites en fonction du nombre de cycles. Les analyses Raman ont été réalisées à 0, 5, 10, 25 et 50 cycles sur des films tribologiques de nitrure de bore hexagonal pur (en carré bleu) et sur des films formés en présence d'éthanol (en point rouge).

Comme nous pouvons le voir, dans le cas des tribofilms de nitrure de bore hexagonal pur, le pic s'élargit au cours du frottement, traduisant une diminution de la taille des cristallites. La taille moyenne des cristallites passe de la valeur initiale $130 \pm 17 \text{ \AA}$ à la valeur asymptotique de $13 \pm 5 \text{ \AA}$ après 10 cycles.

Alors que dans le cas des tribofilms de nitrure de bore obtenus en présence d'éthanol, il n'y a pas d'évolution significative de la largeur à mi-hauteur du pic en fonction du nombre de cycles. La taille moyenne des particules reste identique à celle du matériau de départ et voisines de $127 \pm 5 \text{ \AA}$.

Au cours du frottement, les cristallites constituant les films tribologiques formés par le nitrure de bore hexagonal pur ont une taille inférieure aux cristallites des tribofilms formés en présence d'éthanol. Ici encore, la présence de liquide au niveau du contact limite l'amorphisation du composé au cours du frottement traduisant la réduction des contraintes mécaniques subies par les particules solides dans le contact lorsque le liquide est présent.

Conclusion

L'analyse par spectroscopie Raman des films tribologiques formés à partir de particules pures et en présence d'un composé organique liquide révèle une différence au niveau

de l'évolution de la taille des cristallites au cours du frottement.

En absence de liquide, le processus de frottement conduit rapidement (10 cycles) à la création d'un tribofilm de structure peu organisée où les domaines cristallins ont des tailles de l'ordre de 10 à 16 Å. En présence d'éthanol, les particules semblent peu affectées par le frottement, les tailles des domaines cristallins identifiés dans les tribofilms restant du même ordre de grandeur que dans le composé initial.

Pour le graphite

$$L_{a_{\text{graphite-initial}}} = 55 \text{ \AA} \text{ et } L_{a_{\text{graphite-ethanol}}} = 28 \pm 3 \text{ \AA}$$

Pour le nitrure de bore

$$L_{a_{\text{hBN-initial}}} = 130 \pm 7 \text{ \AA} \text{ et } L_{a_{\text{hBN-ethanol}}} = 127 \pm 7 \text{ \AA}$$

Ces expériences confirment la présence du composé organique liquide qui se traduit par une diminution des contraintes subies par les particules en cours du glissement.

6.2 Nature et composition chimique des tribofilms de graphite

Pour étudier la nature et la composition chimique des tribofilms formés de particules graphite pures et en présence de liquide, nous avons analysé ces films en microscopie électronique en transmission. Les films tribologiques analysés ont été obtenus à la suite d'expériences de 30 cycles.

Nous avons dans un premier temps caractérisé les particules de graphite avant l'expérience de frottement. La figure 6.5 présente deux microphotographies de cette poudre réalisées en microscopie électronique à balayage.

La poudre de graphite est constituée de particules ayant des formes aplaties et des tailles qui varient entre 20 et 30 μm . Elles ont une épaisseur moyenne de 2 μm .

La figure 6.6 présente les analyses par spectrométrie d'émission de rayons X en dispersion d'énergie (EDS) réalisées en microscopie électronique en transmission sur le film de graphite déposé sur le plan en acier 100C6 avant l'expérience de frottement.

La zone sur laquelle ont été réalisées les analyses est présentée sur la figure 6.6.a (image en champ clair). La figure 6.6.b présente un spectre de perte d'énergie réalisé sur ce film. Nous pouvons voir clairement apparaître les transitions $1s \rightarrow \pi^*$ et $1s \rightarrow \sigma^*$ caractéristique de la présence de liaisons carbone-carbone σ et π .

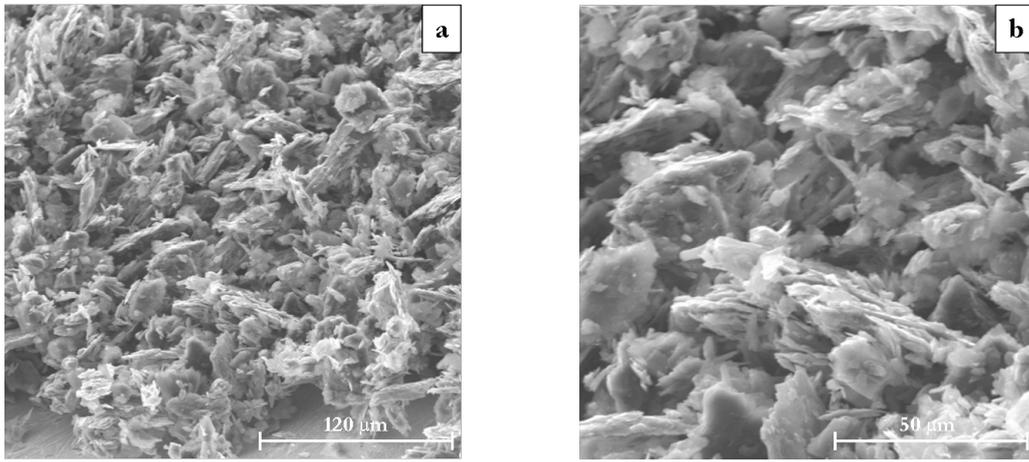


FIG. 6.5: *Microphotographies en électrons secondaires réalisées en microscopie électronique à balayage sur la poudre de graphite utilisée pour les expériences tribologiques. Les particules ont une taille moyenne de 25 µm et une épaisseur moyenne de 2 µm.*

Sur la figure 6.6.c présentant le spectre d'analyse X obtenu sur le film de graphite de départ, nous pouvons voir que celui-ci est constitué essentiellement de carbone. L'oxygène, le fer et le chrome sont détectés en faibles quantités. Ces éléments peuvent être associés à la présence de particules d'oxyde de fer extraites des substrats en même temps que les fragments de film de graphite lors de la préparation de l'échantillon. Le signal de cuivre visible sur le spectre provient de la grille support de cuivre sur laquelle a été déposé le tribofilm en vue de l'observation au MET.

La diffraction électronique présente des anneaux de Debye-Scherrer en accord avec la structure polycristalline du film. Le premier anneau correspond aux distances interréticulaires (002). Sa présence dans le diagramme révèle qu'un certain nombre de cristallites ont leur axe C parallèle à la surface du substrat. Le deuxième et le troisième anneaux correspondent respectivement aux plans (122) et (011) et révèlent la présence de particules orientées avec leur axe C incliné par rapport à la surface du substrat.

Les images en champ sombre enregistrées par la technique de faisceau tournant (rocking beam) sur les anneaux correspondant aux réflexions (122) et (002) confirment que les cristallites (apparaissant en clair) ne présentent pas d'orientation préférentielle. Ceci montre que la procédure de dépôt du graphite (méthode de burnishing) n'induit pas d'orientation préférentielle des particules de graphite sur le substrat.

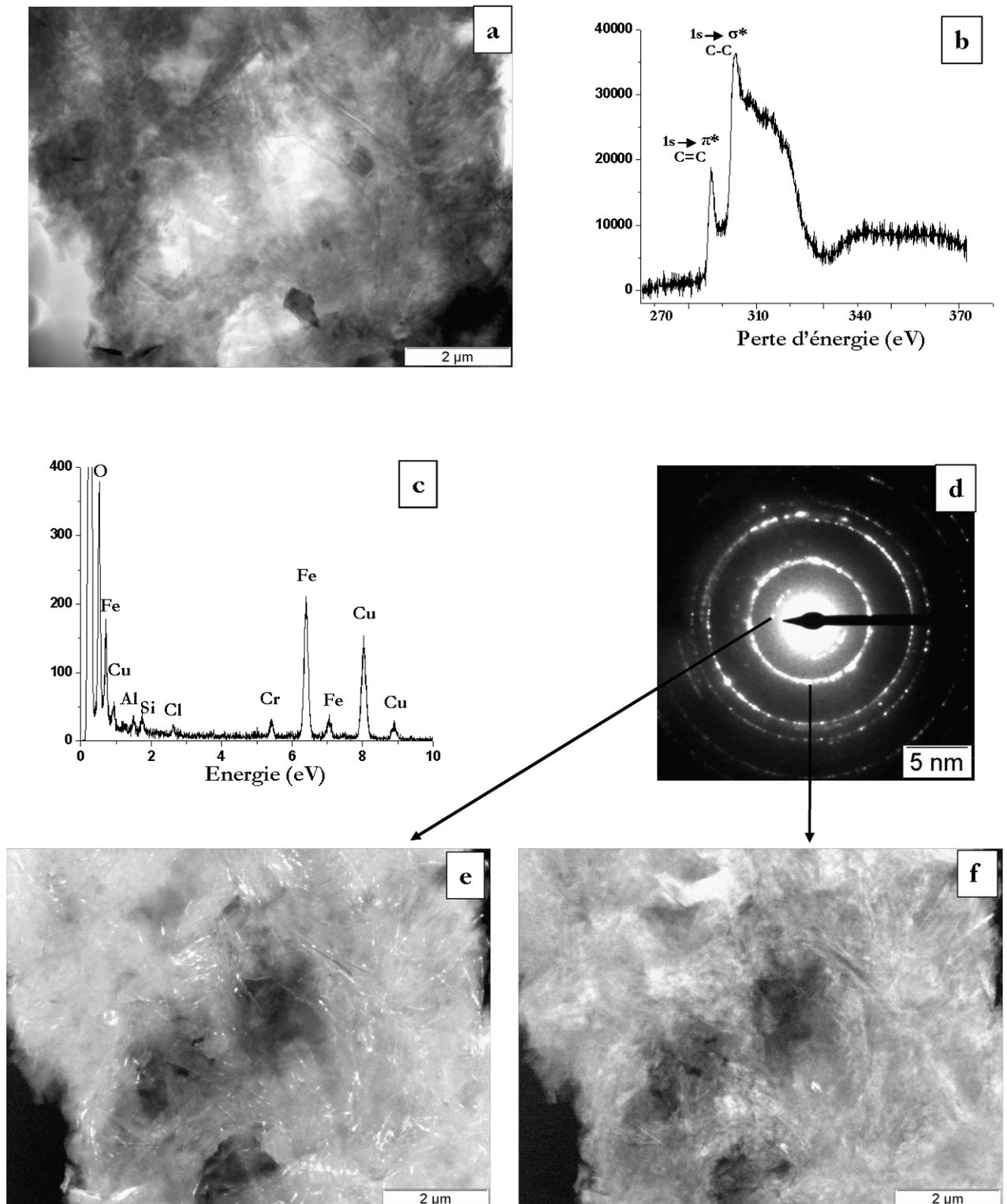


FIG. 6.6: Analyse en microscopie électronique en transmission analytique des particules constituant le film de graphite de départ. **a** - Image en champ clair. **b** - Spectre de pertes d'énergie enregistré au seuil K du carbone. **c** - Spectre de rayons X enregistré sur le film. La présence de fer et de chrome provient du plan en acier 100C6 sur lequel a été déposé le film, le signal du cuivre est dû à la grille porte-échantillon en cuivre. **d** - Cliché de diffraction électronique. La présence des anneaux de Debye-Scherrer confirme la nature polycristalline du film. **e** - et **f** - Les microphotographies en champ sombre annulaire réalisées respectivement en utilisant les électrons diffractés par les plans (002) et (122) montrent que les cristaux sont aléatoirement orientés.

6.2.1 Tribofilm formé par du graphite pur

La figure 6.7 présente des microphotographies en électrons secondaires réalisées à 10 kV de tensions d'accélération en microscopie électronique à balayage (MEB) sur un tribofilm de graphite pur.

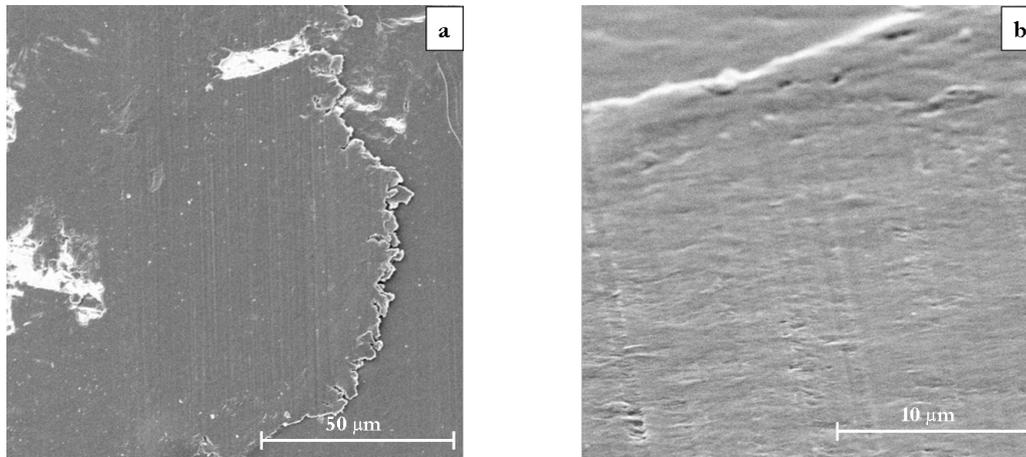


FIG. 6.7: **a** - Microphotographie en microscope électronique à balayage d'un tribofilm formé par des particules de graphite pur sous air, réalisée à une tension d'accélération de 10 kV. **b** - Agrandissement d'une zone de ce tribofilm réalisée avec une inclinaison de l'échantillon de 85°. Les rayures de frottement sont nettement visibles à la surface du film.

Le tribofilm formé par des particules de graphite pur semble être homogène sur toute la trace de frottement, on ne distingue pas de particules individuelles. Les rayures causées par le frottement de la bille en acier sont visibles à la surface du film.

La figure 6.8 présente les analyses EDS réalisées sur le film tribologique de graphite pur au MET.

La zone sur laquelle ont été réalisées les analyses est présentée sur la figure 6.8.a (image en champ clair) et la figure 6.8.b présente un spectre de perte d'énergie réalisé sur ce film qui comme précédemment révèle la présence de carbone simple et double..

Le film tribologique de graphite pur est principalement constitué de carbone, quelques traces d'oxygène et de fer. Le fer détecté en faible quantité provient du substrat, le signal de cuivre est dû à la grille support.

La présence des anneaux de Debye-Scherrer continus montre que le tribofilm est de nature polycristalline. L'indexation ainsi que les microphotographies en champ sombre réalisées en rocking beam en sélectionnant les différents anneaux (002), (122) et (011) révèlent la présence de particules ayant leur axe C orienté parallèlement à la surface du substrat (Fig. 6.8.e) ainsi qu'un certain nombre présentant des axes C inclinés par rapport à la surface du substrat (Fig. 6.8. f et g).

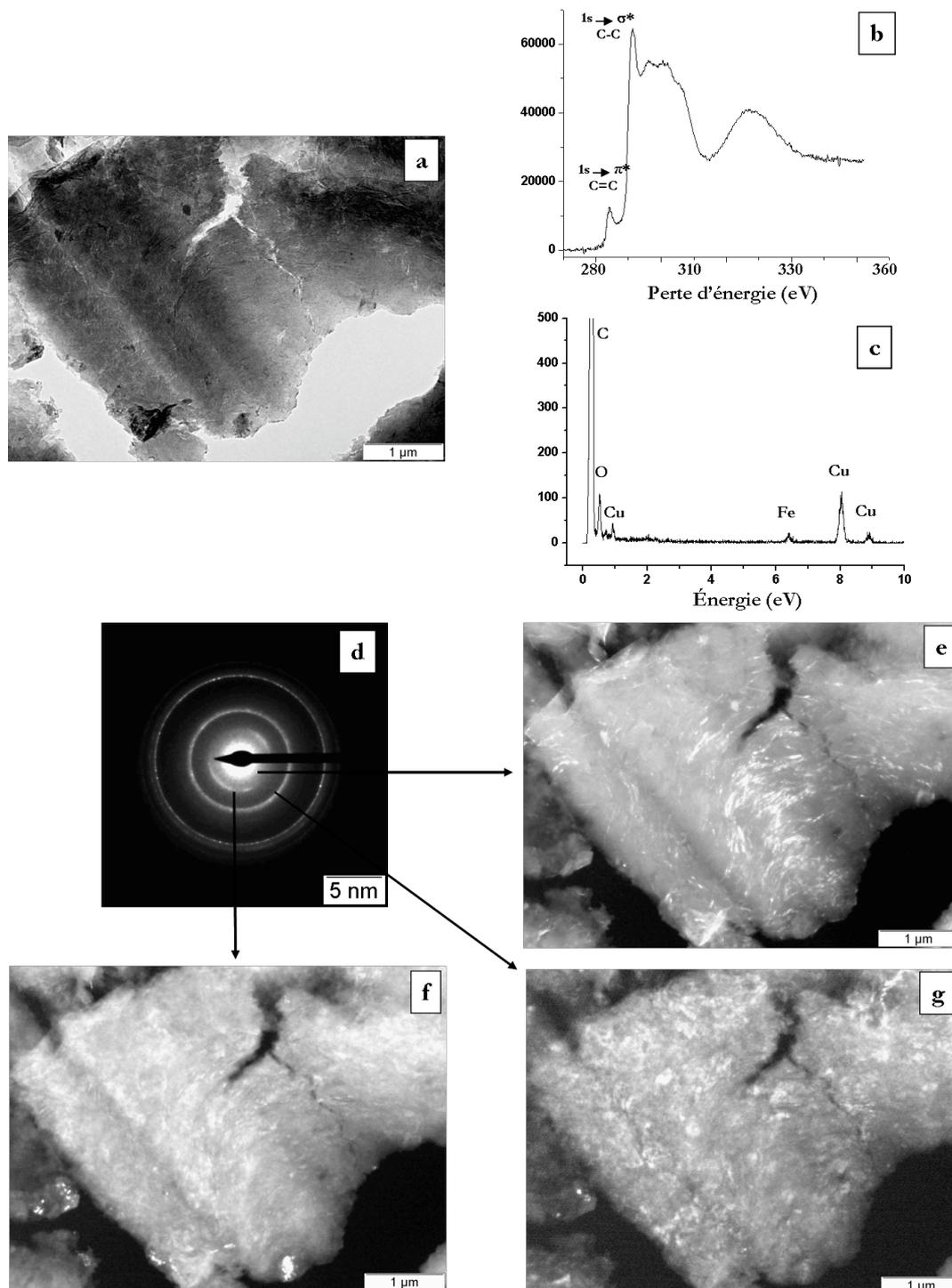


FIG. 6.8: Analyse en microscopie électronique en transmission analytique des particules constituant un film tribologique de graphite pur. **a** - Image en champ clair. **b** - Spectre de pertes d'énergie enregistré au seuil K du carbone. **c** - Spectre de rayons X. La présence de fer, du chrome et de cuivre provient de la préparation de l'échantillon. **d** - Cliché de diffraction électronique. La présence des anneaux de Debye Scherrer confirme la nature polycristalline du film. **e** - **f** - **g** - Les microphotographies en champ sombre annulaire réalisées respectivement en utilisant les électrons diffractés par les plans (002), (122) et (011) de Debye-Scherrer montrent que les cristaux sont aléatoirement orientés.

Les particules du tribofilm ne présentent donc pas d'orientation particulière par rapport aux surfaces de frottement. Les images champ sombre montrent que le film est formé de cristallites de dimension très inférieure au micromètre.

6.2.2 Tribofilm formé de graphite en présence d'éthanol

La figure 6.9 présente deux microphotographies en électrons secondaires réalisées en microscopie électronique à balayage sur un tribofilm de graphite formé en présence d'éthanol. Elles ont été réalisées avec une tension d'accélération de 10 kV. Le support a été rincé à l'éthanol afin d'éliminer les particules de graphite venues se déposer sur la surface du tribofilm après l'expérience de frottement.

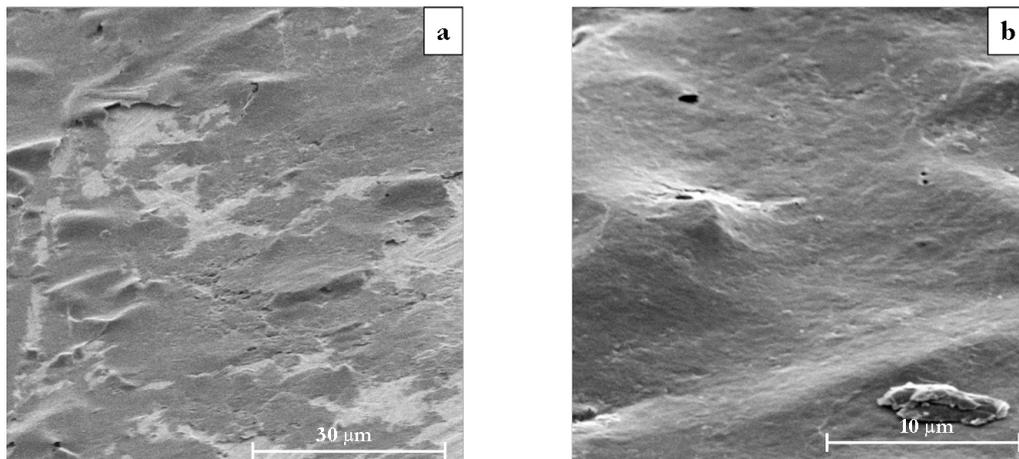


FIG. 6.9: **a** - Microphotographie en microscope électronique à balayage d'un tribofilm de graphite obtenu en présence d'éthanol avec une tension d'accélération de 10 kV. **b** - Agrandissement d'une zone de ce tribofilm réalisé dans les mêmes conditions. Les rayures de frottement ne sont pas visibles. Le film apparaît peu adhérent au substrat.

Sur la microphotographie figure 6.9.a, nous remarquons que le film n'est pas homogène. On observe des ondulations et des zones où le film a été décollé laissant apparaître le substrat métallique. Les rayures du plan réalisées lors de la préparation de l'expérience sont nettement visibles à travers les "trous" du film. Sur un agrandissement d'une partie du film tribologique (fig. 6.9.b), nous constatons qu'il n'y a pas de rayures à la surface du film contrairement au film obtenu lors du frottement des particules seules. La surface du film présente des irrégularités qui semblent correspondre à l'émergence de particules de

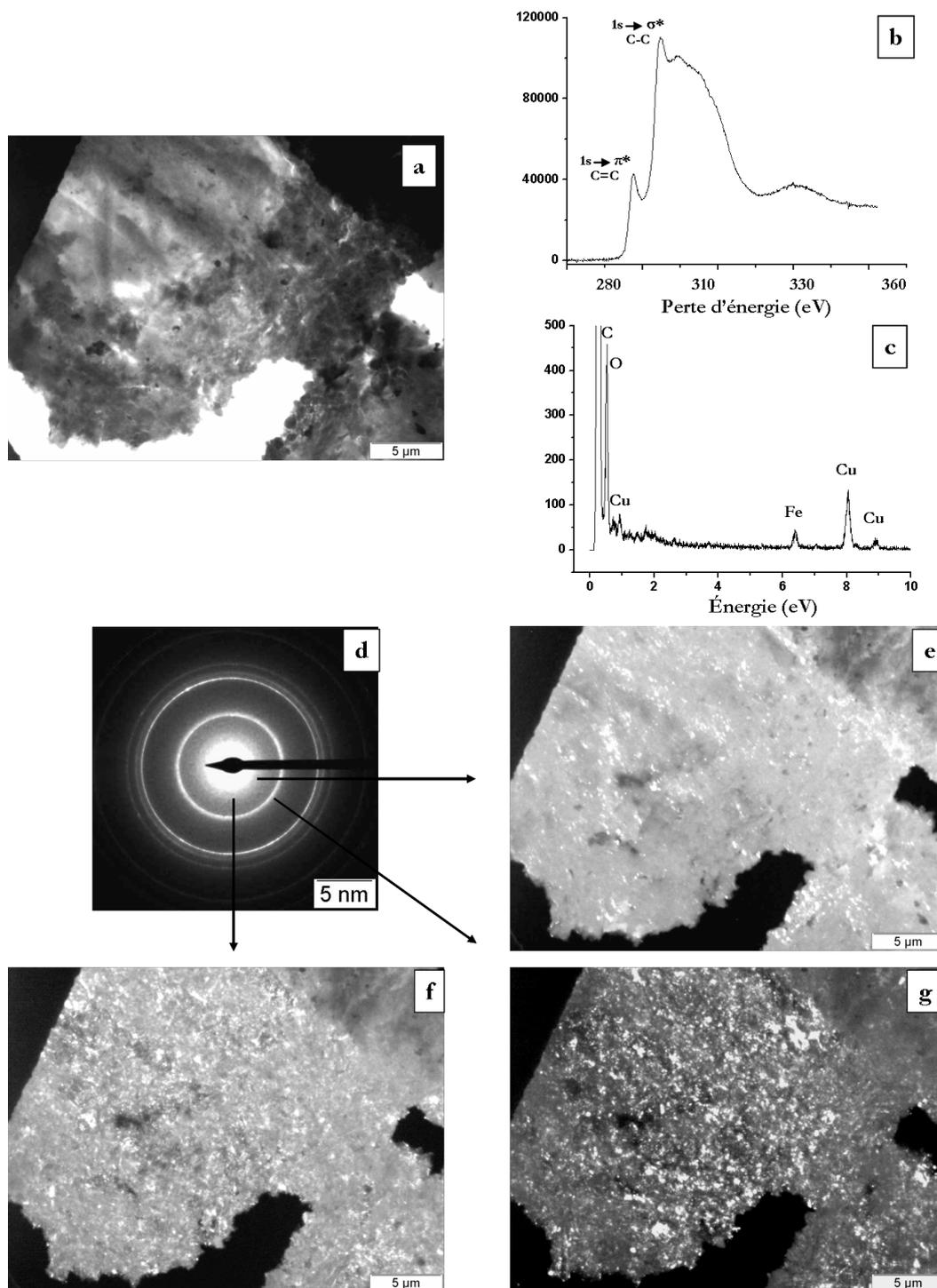


FIG. 6.10: Analyse en microscopie électronique en transmission analytique des particules constituant le film tribologique de graphite en présence d'éthanol. **a** - Image en champ clair. **b** - Spectre de pertes d'énergie. **c** - Spectre de rayons X enregistré sur le tribofilm. La présence du fer, du chrome et du cuivre provient de la préparation de l'échantillon. **d** - Cliché de diffraction électronique. **e** - **f** - **g** - Les microphotographies en champ sombre annulaire réalisées respectivement en utilisant les électrons diffractés par les plans (002), (122) et (011) de Debye-Scherrer montrent que les cristaux sont aléatoirement orientés.

tailles de l'ordre de 1 à 2 μm .

La figure 6.10 présente les analyses réalisées sur un film tribologique de graphite obtenu en présence d'éthanol en microscopie électronique en transmission.

La zone sur laquelle ont été réalisées les analyses est présentée sur la figure 6.10.a (image en champ clair) et la figure 6.10.b présente un spectre de perte d'énergie réalisé sur ce film qui comme dans les cas précédent montre les liaisons $1s \rightarrow \pi^*$ et $1s \rightarrow \sigma^*$ du carbone. Le spectre d'analyse X de ce film, figure 6.10.c, montre qu'il est constitué majoritairement de carbone. Les traces de fer, de l'oxygène et de cuivre détectés proviennent de la préparation de l'échantillon et du support.

Les microphotographies en champ sombre réalisées avec les électrons diffractées par les plans (002), (122) et (011) indiquent peu de particules orientées avec l'axe C parallèle aux surfaces de glissement. Les zones claires de dimensions 1 à 2 μm visibles sur les clichés f et g correspondent à des particules de graphite montrant la faible réduction de taille en présence de liquide.

Conclusion

Les films tribologiques formés de graphite pur ou en présence d'un composé organique liquide ont une structure polycristalline.

Le tribofilm obtenu avec les particules seules présente une structure plus désorganisée que celui obtenu en présence d'éthanol (tailles de cristallites).

Le tribofilm obtenu en présence d'éthanol est peu adhérent sur les surfaces et ne présente pas de rayures à sa surface contrairement au tribofilm formé avec les particules de graphite seules. Ceci pouvant être attribué à la présence de liquide dans le contact.

6.3 Nature et composition chimique des tribofilms de nitrure de bore hexagonal

Les films tribologiques analysés ont été obtenus à la suite d'expériences de 20 cycles sur du nitrure de bore hexagonal pur et en présence d'éthanol.

En suivant le même procédé que précédemment, nous avons d'abord analysé le film de nitrure de bore déposé avant l'expérience de frottement. La figure 6.11 présente deux microphotographies réalisées en microscopie électronique à balayage de la poudre de BN.

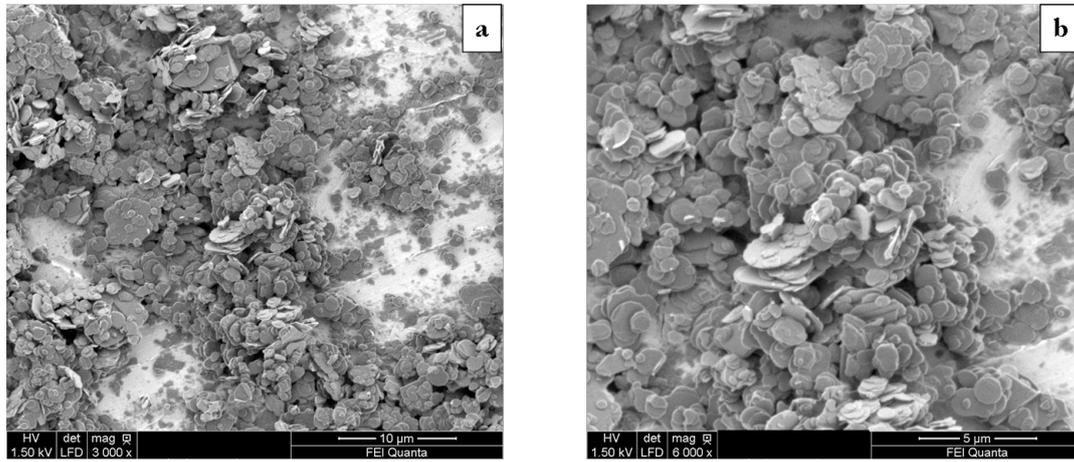


FIG. 6.11: **a** - Photographie réalisée en microscopie électronique à balayage sur la poudre de nitrure de bore hexagonal utilisée pour les expériences tribologiques. **b** - Agrandissement de la photographie. Les particules ont une taille moyenne de $2\ \mu\text{m}$ et une épaisseur moyenne de $0,1\ \mu\text{m}$.

Les particules de nitrure de bore hexagonal avant l'expérience tribologique ont une forme de disque de $2\ \mu\text{m}$ de diamètre moyen et d'épaisseur comprise entre $0,05$ et $0,2\ \mu\text{m}$.

La figure 6.12 présente les analyses EDS réalisées sur le film déposé de nitrure de bore au MET.

La zone sur laquelle ont été réalisées les analyses est présentée sur la figure 6.12.a (image en champ clair) et la figure 6.12.b présente les spectres de perte d'énergie enregistrés sur le film aux seuils K du bore et K de l'azote. On note la transition $1s \rightarrow \pi^*$ caractéristique des liaisons BN simple et double.

La diffraction électronique réalisée sur le film présente des anneaux de Debye-Scherrer (figure 6.12.d) en accord avec la nature polycristalline attendue du film de nitrure de bore de départ. Les images en champ sombre en sélectionnant les anneaux (122) et (011) ont été réalisées et montrent que chacune des particules de nitrure de bore est constituée de domaines monocristallins de petite dimension.

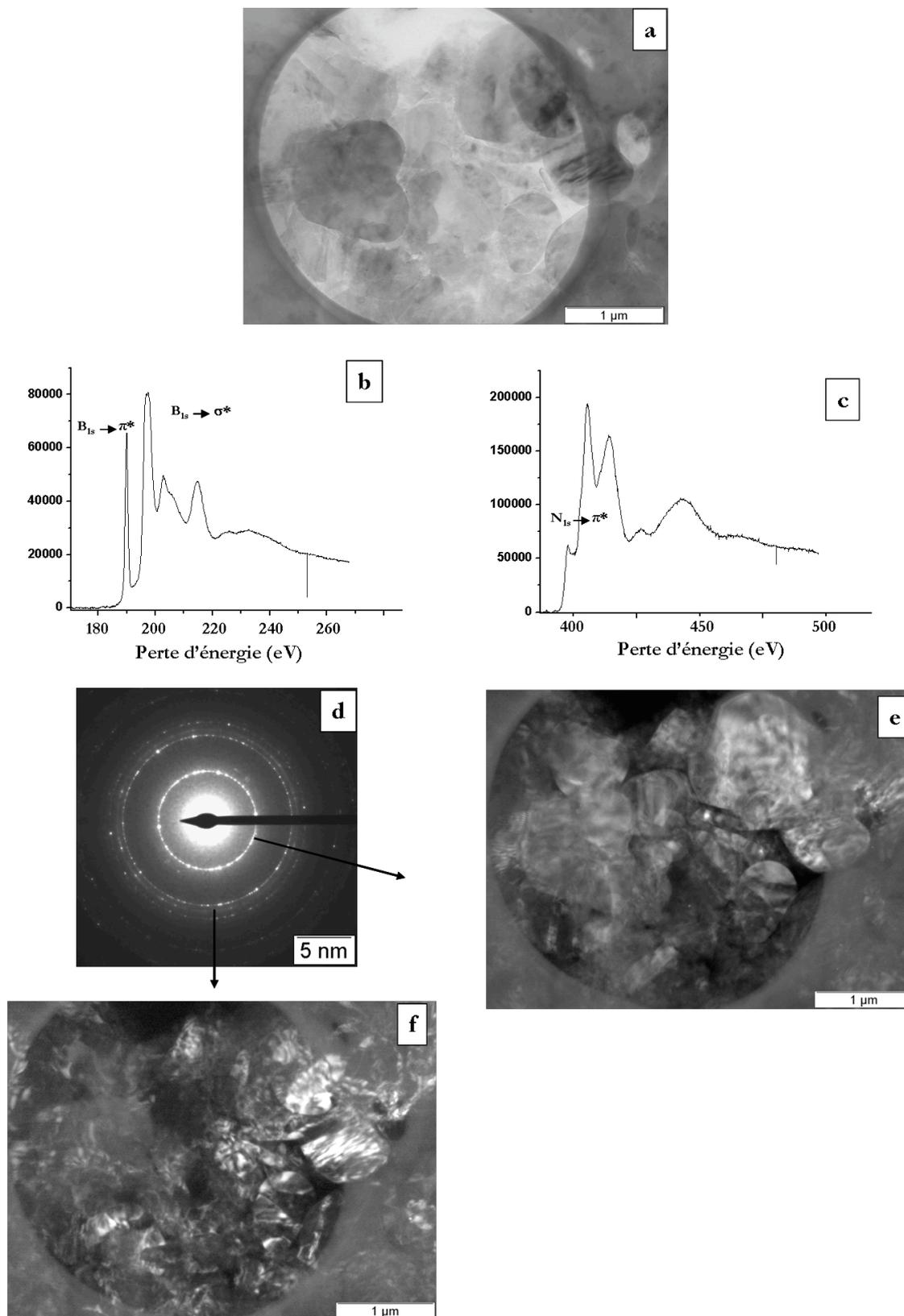


FIG. 6.12: Analyse en microscopie électronique en transmission du film de nitrure de bore hexagonal pur de départ. **a** - Image en champ clair. **b** - et **c** - Spectres de pertes d'énergie enregistrés sur le film aux seuils K du bore et K de l'azote. **d** - Cliché de diffraction électronique. La présence des anneaux de Debye-Scherrer confirme la nature polycristalline du film. **e** - et **f** - Les microphotographies en champ sombre annulaire réalisées respectivement en utilisant les électrons diffractés par les plans (122) et (011) de Debye-Scherrer montrent que les cristaux ne présentent pas d'orientation particulière.

6.3.1 Tribofilm formé de nitrure de bore pur

La figure 6.13 présente des deux microphotographies réalisées en microscopie électronique à balayage sur un tribofilm de nitrure de bore pur. Elles ont été réalisées avec une tension d'accélération de 2 kV.

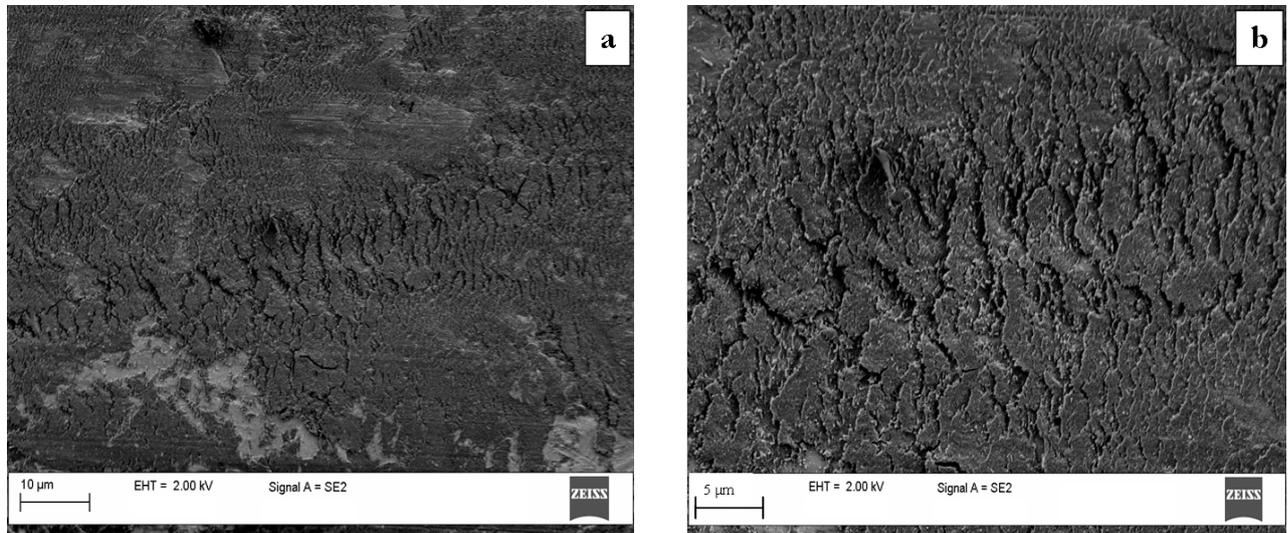


FIG. 6.13: **a** - Microphotographie réalisée en microscopie électronique à balayage sur un tribofilm formé des particules de nitrure de bore hexagonal pures obtenu sous air avec une tension d'accélération de 2 kV. **b** - Agrandissement d'une zone du film. Le film tribologique est caractérisé par des fissures orientées perpendiculairement à la direction du glissement. Les rayures de frottement sont visibles à la surface.

Les microphotographies mettent en évidence que le film est constitué de particules de petites dimensions ($\ll 1 \mu\text{m}$) qui lui confèrent une fragilité caractérisée par la présence de fractures perpendiculaires à la direction de glissement allant jusqu'au substrat. Les rayures causées par le frottement de la bille en acier sont visibles à la surface du film.

Aucune analyse en microscopie électronique en transmission n'a pu être réalisée sur les films tribologiques de nitrure de bore hexagonal pur car la forte adhésion du tribofilm sur les surfaces ne nous a pas permis d'extraire ce film des différents plans en acier utilisés.

6.3.2 Tribofilm de nitrure de bore en présence d'éthanol

La figure 6.14 présente deux microphotographies réalisées en microscopie électronique à balayage sur le tribofilm de nitrure de bore obtenu en présence d'éthanol. Elles ont été réalisées avec une tension d'accélération de 1,50 kV.

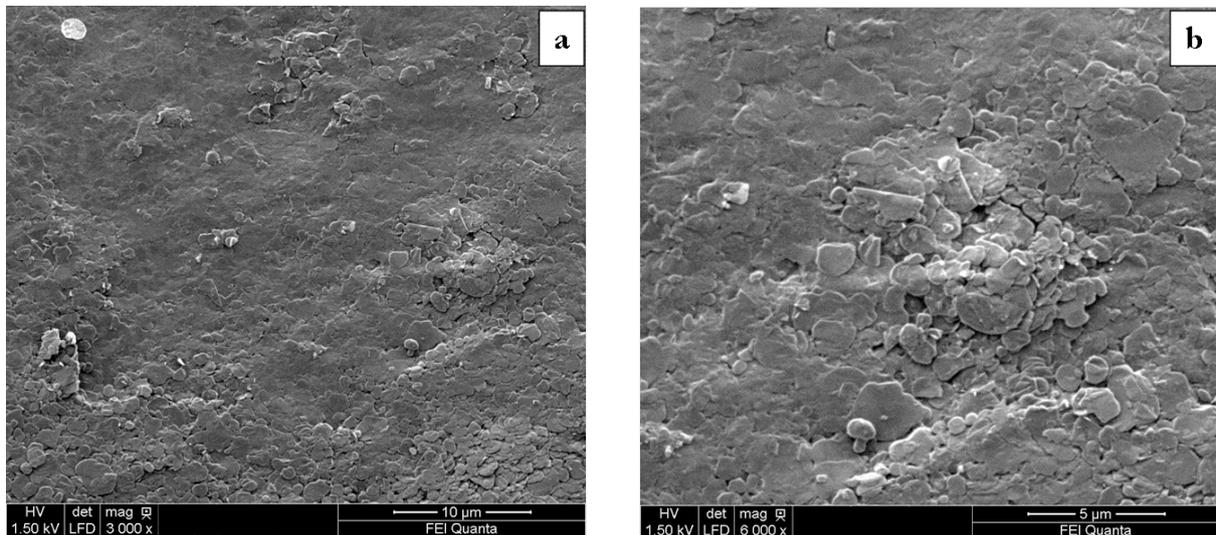


FIG. 6.14: **a** - Microphotographie réalisée en microscopie électronique à balayage sur un tribofilm de nitrure de bore hexagonal formé en présence d'éthanol sous air, obtenue avec une tension d'accélération de 1,5 kV. **b** - Un agrandissement d'une zone de ce tribofilm. Il n'y a pas de rayures dues au frottement. Les dimensions des particules constituant le film présentent des formes (disques) et des dimensions (0,5 - 5 μm) voisines de celles des particules initiales. Les particules semblent orientées parallèlement à la surface du plan en acier.

La microphotographie figure.6.14.a montre que la trace de frottement est recouverte par un tribofilm d'une épaisseur homogène. Aucune rayure n'est visible à la surface du film. Celui-ci est constitué de particules individuelles orientées avec leurs feuilletés parallèles au plan de glissement (surfaces frottantes). Sur l'agrandissement d'une zone de ce film fig.6.14.b, nous remarquons que les dimensions des particules (arrondie et de taille moyenne de 2 μm) ont été conservées au cours du frottement, confirmant les résultats déjà obtenus en Raman.

La figure 6.15 présente les analyses EDS réalisées sur le tribofilm de nitrure de bore obtenu en présence d'éthanol au MET.

La zone sur laquelle ont été réalisées les analyses est présentée sur la figure 6.15.a (image en champ clair).

La figure 6.15.b présente le spectre de rayons X enregistré sur le film. Le tribofilm est constitué essentiellement de bore et d'azote. On détecte quelques traces de fer, de chrome (plan en acier 100C6) et d'oxygène. Le signal du cuivre est toujours dû à la grille support.

La figure 6.15. c et d présente les spectres de perte d'énergie enregistrés sur le film aux seuils K du bore et K de l'azote. Les structures fines présentes aux seuils K du bore et de l'azote confirment la forte cristallinité du tribofilm. L'intensité du pic $B_{1s} \rightarrow \sigma^*$ au seuil

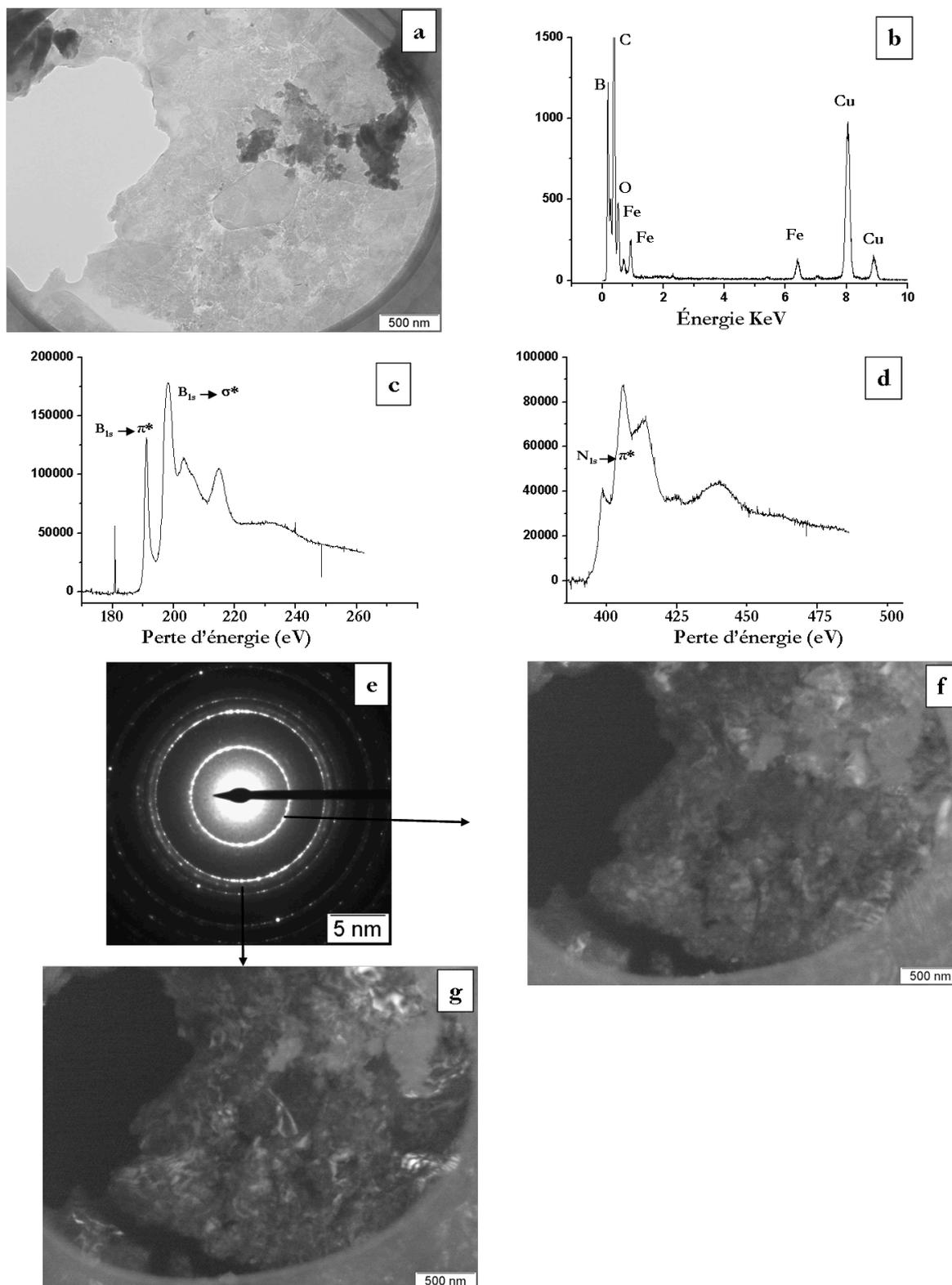


FIG. 6.15: Analyses en microscopie électronique en transmission analytique des particules constituant le film tribologique de nitrure de bore hexagonal obtenu en présence d'éthanol. **a** - Image en champ clair. **b** - Spectre de rayons X. **c** - et **d** - Spectres de pertes d'énergie enregistrés sur le film aux seuil K du bore et K de l'azote. **e** - Cliché de diffraction électronique. La présence des anneaux de Debye-Scherrer confirme la nature polycristalline du tribofilm. **f** - et **g** - Microphotographies en champ sombre réalisées respectivement aux anneaux (122) et (011) de Debye-Scherrer.

du bore révèle que les particules sont plutôt orientées avec leur axe C perpendiculaire au faisceau incident (parallèlement au plan de glissement).

La présence des anneaux de Debye-Scherrer (figure 6.10.e) indique que le film est polycristallin. L'absence de l'anneau correspondant aux plans (002) confirme l'orientation des particules parallèlement à la surface du plan en acier (parallèle au plan de glissement). Les microphotographies enregistrées par la technique de faisceaux tournant sur les anneaux (122) et (011) montrent des particules de dimensions de quelques micromètres dont la faible épaisseur permet une déformation conduisant aux contrastes ténus observés sur les images.

Conclusion

Les films tribologiques de nitrure de bore pur et en présence d'un composé organique liquide ont une structure polycristalline.

Les analyses mettent en évidence que le frottement en présence du nitrure de bore seul se fait dans des conditions plus sévères

- film désorganisé (fissuré)
- présence de traces de frottement à la surface du film.

En présence de liquide, les particules de nitrure de bore sont soumises à des contraintes mécaniques atténuées caractérisées par

- pas d'évolution de la taille des particules
- orientation des particules parallèlement à surface de glissement.

6.4 Propriétés mécaniques des tribofilms

Pour étudier les propriétés mécaniques des films tribologiques, nous avons utilisé un nano-indentomètre et déterminé le module d'Young réduit E_r et la dureté H de chacun des types de films. Les mesures de ces propriétés mécaniques vont aider à déterminer le type de la structure des tribofilms obtenus en présence d'un composé organique liquide.

En effet, dans le cas d'une structure nanoporeuse du tribofilm, en présence d'un liquide, nous devrions observer une différence de comportement mécanique comparé au film tribologique formé par des particules pures - Comportement semblable à celui d'un matériau granulaire en milieu humide.

Alors que dans le cas d'une structure nanorugueuse du film, les propriétés mécaniques (évaluées) des deux types de films tribologiques - à sec et en présence de liquide - devraient

être identiques. La présence du liquide entre les couches de particules comprimées ne devrait pas influencer la mesure des propriétés mécaniques.

Les expériences ont été réalisées sur des films tribologiques de graphite et de nitrure de bore hexagonal obtenus à sec et en présence d'éthanol après 35 cycles.

Les films tribologiques étudiés sont déposés sur un plan en acier qui peut influencer la mesure des propriétés mécaniques des films. Il est couramment admis que pour un système bicouche film/substrat, la valeur de la dureté mesurée sur le film peut être influencée par le substrat à des profondeurs d'indentation voisines de 10% de l'épaisseur du film [66]. Dans le cas de la mesure du module d'Young réduit, aucune règle n'est établie mais l'influence du substrat se manifeste à de plus faibles épaisseurs.

Nous avons utilisé comme échantillon de référence la silice, afin de vérifier la géométrie de la pointe de l'indentomètre avant et après chaque série d'expériences. Les valeurs attendues du module d'Young réduit ($E_{r_{silice}} = 72$ GPa) et de la dureté ($H_{silice} = 9$ GPa) ont été obtenues à partir des profondeurs d'indentation de 20 nm et de 50 nm respectivement. Pour les expériences réalisées, les paramètres mécaniques seront prélevés à ces profondeurs d'enfoncement. Nous avons pris soin de réaliser les indentations sur les zones recouvertes de façon homogène par le film.

Pour chaque film, deux séries de 25 indents ont été réalisées. Seul seront prises en compte les courbes présentant un palier pour mesurer les caractéristiques du film (sans influence du substrat).

6.4.1 Caractérisation du substrat

Les plans en acier servant de support pour les tribofilms sont préparés dans les conditions expérimentales de l'étude (rayures multidirectionnelles réalisées avec un disque abrasif de grains de $35 \mu m$). Pour comparaison, nous avons mesuré les propriétés mécaniques d'un plan en acier ayant une plus faible rugosité (rayures multidirectionnelles réalisées par un polissage avec des grains de $3 \mu m$).

La figure 6.16 présente les images topographiques et les profils de rugosité des surfaces réalisés au microscope à force atomique des deux plans en acier étudiés. Ces analyses montrent que le plan préparé pour les expériences tribologiques à une rugosité de $R_a = 1,5 \mu m$ en comparaison avec le plan poli de rugosité plus faible $R_a = 20$ nm.

La figure 6.17 présente l'évolution des courbes de module d'Young réduit E_r et de dureté H en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe pour les deux types plans en

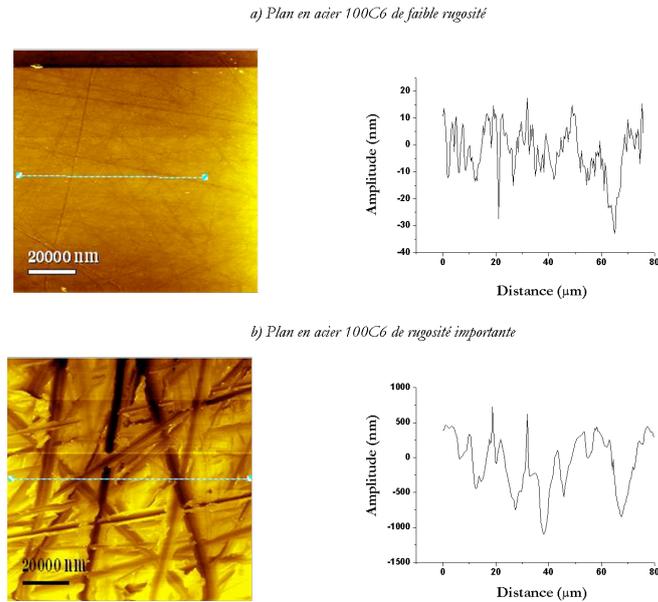


FIG. 6.16: Profil de rugosité réalisé en microscopie à force atomique sur **a** - Le plan en acier 100C6 de faible rugosité ($R_a = 20$ nm). **b** - Le plan en acier 100C6 de plus importante rugosité $R_a = 1,5$ μm . Plan servant de substrat aux tribofilms.

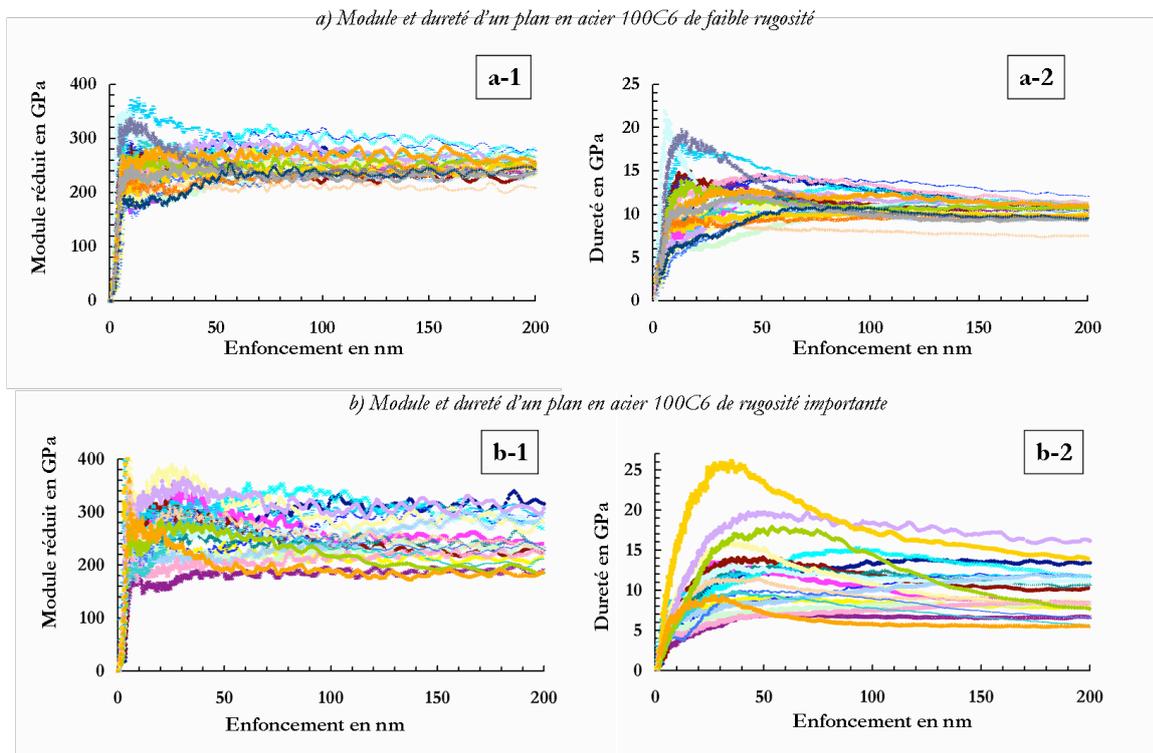


FIG. 6.17: Evolution des courbes de module réduit E_r et des courbes de dureté H en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe d'un indentomètre à travers la surface. **a** - Plan en acier 100C6 ayant une faible rugosité. $E_r = 250 \pm 20$ GPa et $H = 10 \pm 2$ GPa. **b** - Plan en acier 100C6 ayant une rugosité plus importante. Plan préparé dans les conditions expérimentales de l'étude. Les courbes sont très dispersées.

acier étudiés. Les essais ont été réalisés à une profondeur d'enfoncement de 200 nm.

Dans les deux cas, les courbes de module réduit et de dureté tendent vers des valeurs asymptotiques identiques. On remarque que les courbes obtenues pour les mesures du plan de rugosité plus importante sont très dispersées.

Sur le plan poli

$$E_{r_{poli}} = 250 \pm 20 \text{ GPa et } H_{poli} = 10 \pm 2 \text{ GPa}$$

Sur le plan dépoli

$$E_{r_{dépoli}} = 250 \pm 80 \text{ GPa et } H_{dépoli} = 10 \pm 5 \text{ GPa}$$

Ces résultats confirment l'influence de la rugosité de la surface sur les mesures des propriétés mécaniques des surfaces à l'échelle nanométrique.

6.4.2 Caractérisation du tribofilm de graphite/substrat

La microphotographie, figure 6.18 réalisée au microscope électronique à balayage sans inclinaison du plan montre l'allure du film tribologique de graphite pur. Les expériences d'indentation ont été réalisées sur l'ensemble de la trace de frottement (partie centrale et parties périphériques). Aucune différence de comportement n'a été observé.

Sur l'agrandissement d'une partie de la trace de frottement figure 6.18.b, obtenu avec une inclinaison de 70° du plan, nous pouvons voir que ce film a une très faible épaisseur (inférieure à $1 \mu\text{m}$).

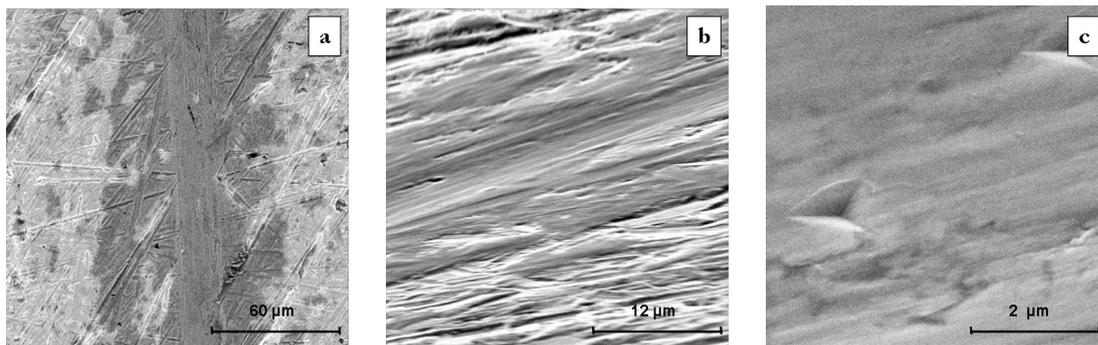


FIG. 6.18: **a** - Microphotographie réalisée en microscopie électronique à balayage du film tribologique de graphite pur étudié réalisé sans inclinaison de la trace. Les indentations ont été réalisées sur l'ensemble de la trace. **b** - Agrandissement de la partie centrale de la trace. Photographie réalisée avec une inclinaison de 70° . Le film paraît lisse et d'une épaisseur inférieure à $1 \mu\text{m}$. **c** - Microphotographie réalisé avec une inclinaison de 45° après l'expérience d'indentation.

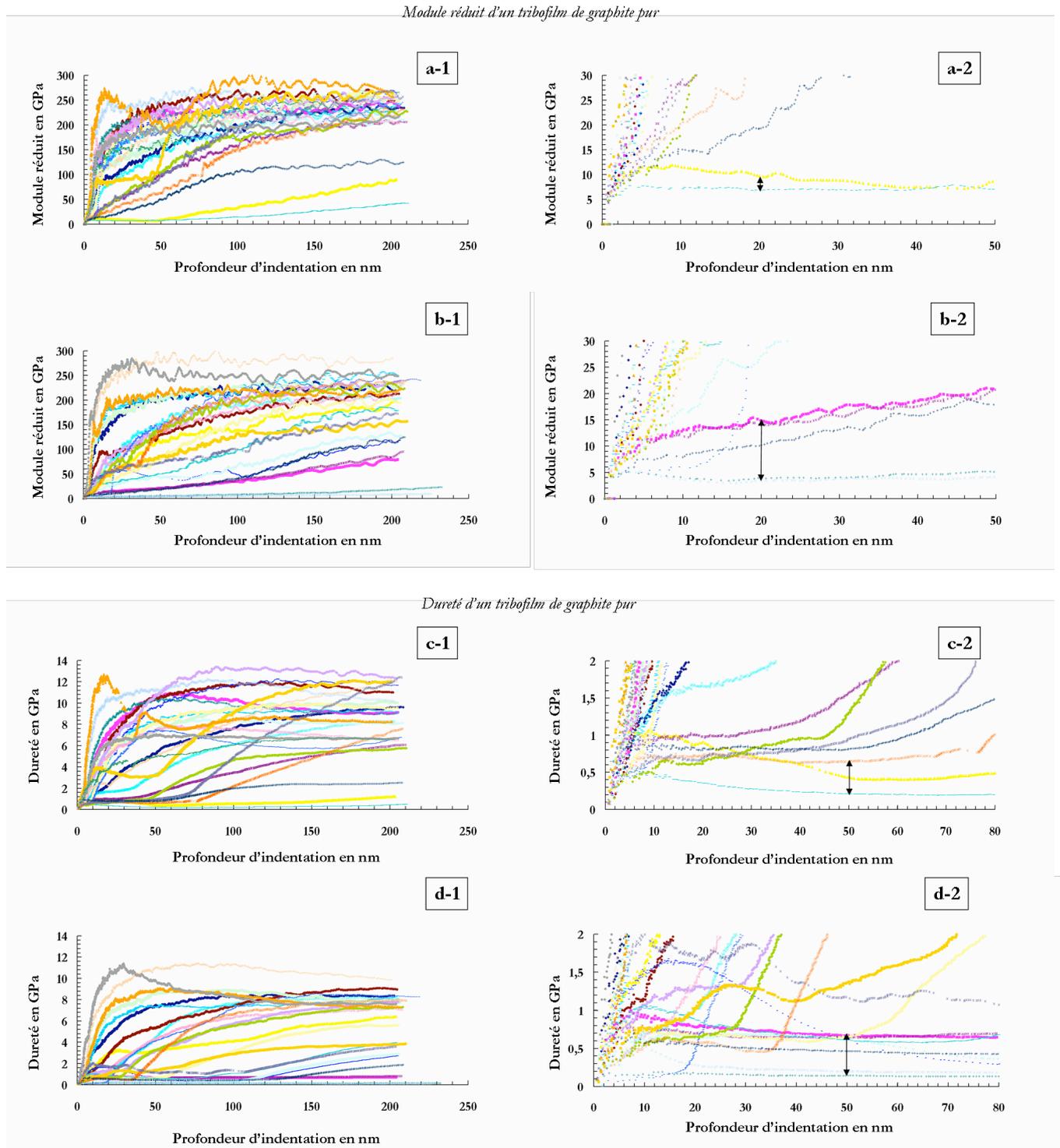


FIG. 6.19: Mesure des propriétés mécaniques d'un film tribologique de graphite pur en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe de l'indentomètre à travers la surface (200 nm). **a** et **b** - Evolution des modules d'Young réduits E_r et des duretés mesurées sur les deux séries d'indents. Les courbes remontent à de faibles profondeurs d'enfoncement aux valeurs caractéristiques de l'acier. **c** - Evolution de la valeur moyenne calculée du module réduit et de la dureté, à 20 nm $E_r = 9 \pm 6$ GPa et à 50 nm $H = 0,40 \pm 0,25$ GPa.

La figure 6.18.c présente une microphotographie de la trace laissée après une indentation

sur le film et met en évidence l'aspect lisse du film. Elle a été réalisée avec une inclinaison de 45° .

La figure 6.19 présente l'évolution du module d'Young réduit et de la dureté en fonction de la profondeur d'indentation pour les deux séries d'indents.

Les courbes de module réduit sont très dispersées. Nous pouvons remarquer qu'une grande partie d'entre elles remontent à la valeur du module d'Young de l'acier pour de faibles profondeurs d'indentation. Ce comportement traduit que le film tribologique de graphite sec est peu épais.

Afin de mesurer les propriétés tribologiques du film, nous nous sommes intéressés aux courbes présentant un pallier. La valeur moyenne du module a été mesurée à une profondeur d'indentation de 20 nm.

$$E_{r_{\text{graphite}}} = 9 \pm 6 \text{ GPa}$$

La valeur moyenne de la dureté à 50 nm.

$$H_{\text{Graphite}} = 0,40 \pm 0,25 \text{ GPa}$$

Compte-tenu du faible nombre de courbes présentant un pallier, les valeurs de module d'Young réduit et de dureté ne peuvent être qu'indicatives.

Des tests de nano-indentation ont été réalisés sur du graphite massif HOPG - graphite orienté avec un axe C perpendiculaire à la surface sont

$$E_{r_{\text{Gmassif}}} = 10 \pm 2 \text{ GPa et } H_{\text{Gmassif}} = 0,35 \pm 0,05 \text{ GPa.}$$

Les valeurs mesurées sont proches des valeurs du film tribologique de graphite pur.

La figure 6.20.a présente une microphotographie réalisée au microscope électronique

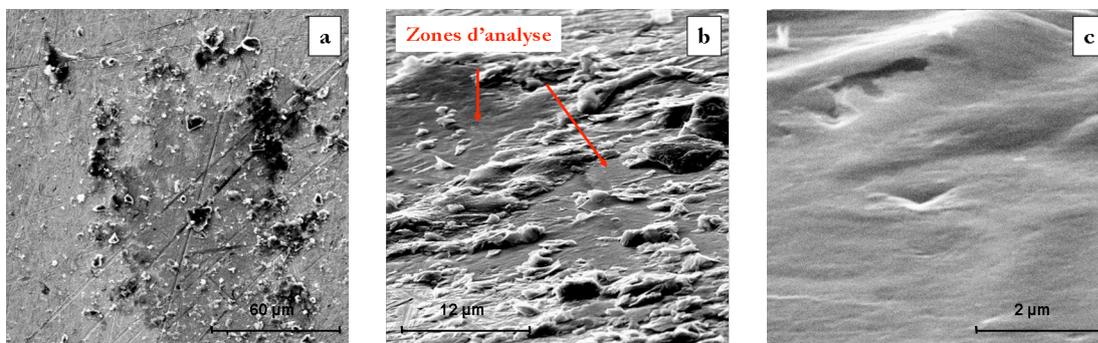


FIG. 6.20: **a** - Microphotographie réalisée en microscopie électronique à balayage du film tribologique de graphite obtenu en présence d'éthanol. **b** - Agrandissement de cette trace avec une inclinaison de 70° . Les particules présentes sur le film ont été déposées après évaporation du liquide. **c** - Les indentations ont été réalisées sur les zones "lisses" du film.

à balayage sans inclinaison du plan, de la trace de frottement en présence d'éthanol. Les particules présentes à la surface ont été déposées après avoir défait le contact lors de l'évaporation de l'éthanol. Les analyses d'indentation ont été réalisées sur les parties lisses du film, comme l'indique la photographie réalisée avec une inclinaison de 70° (figure 6.20.b).

La figure 6.20.c présente une microphotographie réalisée avec une inclinaison de 45° du plan d'une trace laissée après une indentation sur le film. On peut remarquer l'aspect lisse du film tribologique au niveau de l'indentation.

Pour les deux séries d'indents, l'évolution du module d'Young réduit et de la dureté du film tribologique de graphite formé en présence d'éthanol déposé sur un plan en acier en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe sont présentées sur la figure 6.21.

Nous pouvons remarquer que la dispersion des courbes est moindre comparée à celles du film de graphite sec. Dans chacune des deux séries d'indents, seule une courbe remonte aux valeurs caractéristiques de l'acier, les autres courbes présentant un palier indiquant que le film a une épaisseur plus importante.

La valeur moyenne du module d'Young réduit mesurée à 20 nm est :

$$E_{r_{\text{Graphite-Ethanol}}} = 7 \pm 4 \text{ GPa}$$

La valeur moyenne de la dureté mesurée à 50 nm est :

$$H_{\text{graphite-Ethanol}} = 0,16 \pm 0,13 \text{ GPa}$$

Conclusion

Ces expériences ont permis de mettre en évidence que :

- Le film tribologique de graphite pur a une plus faible épaisseur que le film de graphite obtenu en présence d'éthanol.
- Les valeurs moyennes de module d'Young réduit et de dureté mesurées sur le film tribologique formé en présence d'éthanol sont inférieures à celle du film formé à sec. Il est donc plus facile de déformer élastiquement et plastiquement sous l'effet de la pression le film tribologique de graphite formé en présence d'éthanol, ce qui renforce l'hypothèse de la nature poreuse du film.

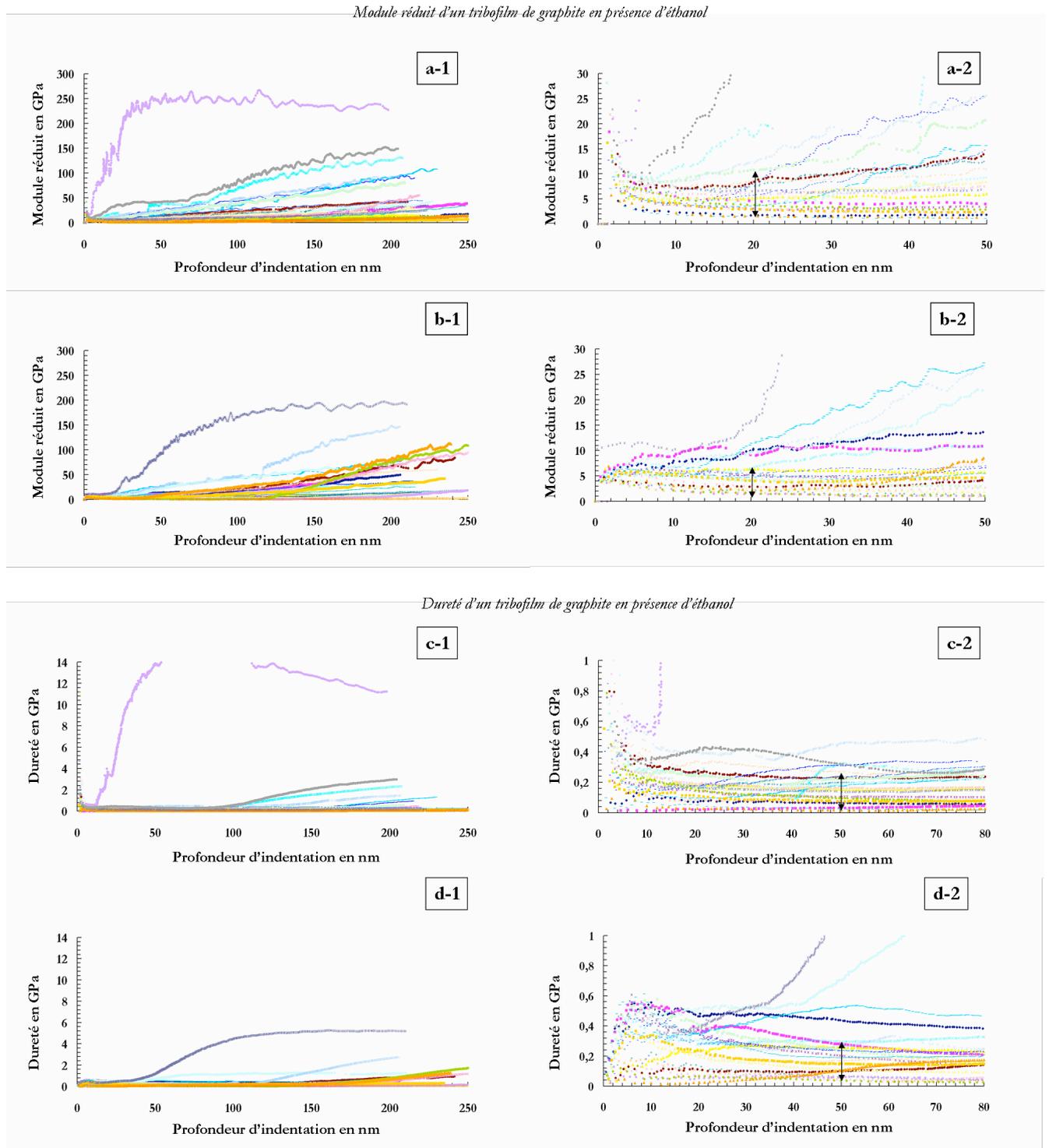


FIG. 6.21: Mesure des propriétés mécaniques d'un film tribologique de graphite en présence d'éthanol en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe de l'indentomètre à travers la surface (200 nm). **a** et **b** - Evolution des modules d'Young réduits E_r et des duretés mesurées sur les deux séries d'indents. **c** - Evolution de la valeur moyenne calculée du module réduit et de la dureté, à 20 nm $E_r = 7 \pm 4$ GPa et à 50 nm $H = 0,16 \pm 0,13$ GPa. Les mesures mécaniques sont plus faibles.

6.4.3 Caractérisation du tribofilm de nitrure de bore hexagonal/substrat

La figure 6.22.a présente une microphotographie réalisée au microscope électronique à balayage sans inclinaison du plan sur lequel est déposé le film tribologique de nitrure de bore pur étudié. Les analyses d'indentation ont été réalisées sur l'ensemble de la trace. Sur l'agrandissement d'une partie de la trace, photographie réalisée avec une inclinaison de 50° (figure 6.22.b), nous pouvons remarquer la présence de fissures perpendiculaires à la direction de glissement caractérisant le film de nitrure de bore pur (figure 6.13). Ces fissures sont nettement visibles sur la figure 6.22.c au niveau de la trace laissée après une indentation sur le film.

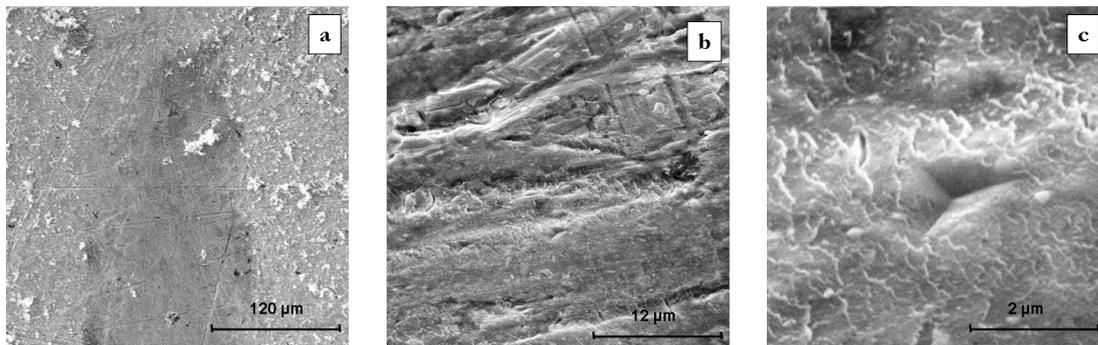


FIG. 6.22: **a** - Microphotographie réalisée en microscopie électronique à balayage du film tribologique de nitrure de bore pur. **b** - Agrandissement de cette trace réalisé avec une inclinaison de 50° . Le film est constitué de fissures. **c** - Photographie réalisée d'une trace laissée après un indent.

Nous gardons la même présentation que le graphite concernant les résultats obtenus en nano-indentation. Les essais ont été réalisés comme précédemment à 200 nm. La figure 6.23 présente l'évolution du module d'Young réduit (a et b) et de la dureté (c et d) du film tribologique de nitrure de bore hexagonal pur déposé sur un plan en acier en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe pour les deux séries d'indents.

Les courbes de module réduit et de dureté sont dispersées, mais cette dispersion est moindre comparé aux courbes obtenues dans le cas du graphite pur. La rugosité du film de nitrure de bore hexagonal est probablement à l'origine de cette dispersion (les fissures). Les valeurs moyennes de module et de dureté ont été calculées sur une vingtaine de courbes présentant un palier, les autres remontant très lentement au cours de l'indentation sans atteindre, pour un grand nombre d'entre elles, les valeurs caractéristiques de l'acier à 200 nm.

La valeur moyenne mesurée du module d'Young réduit mesurée à 20 nm est :

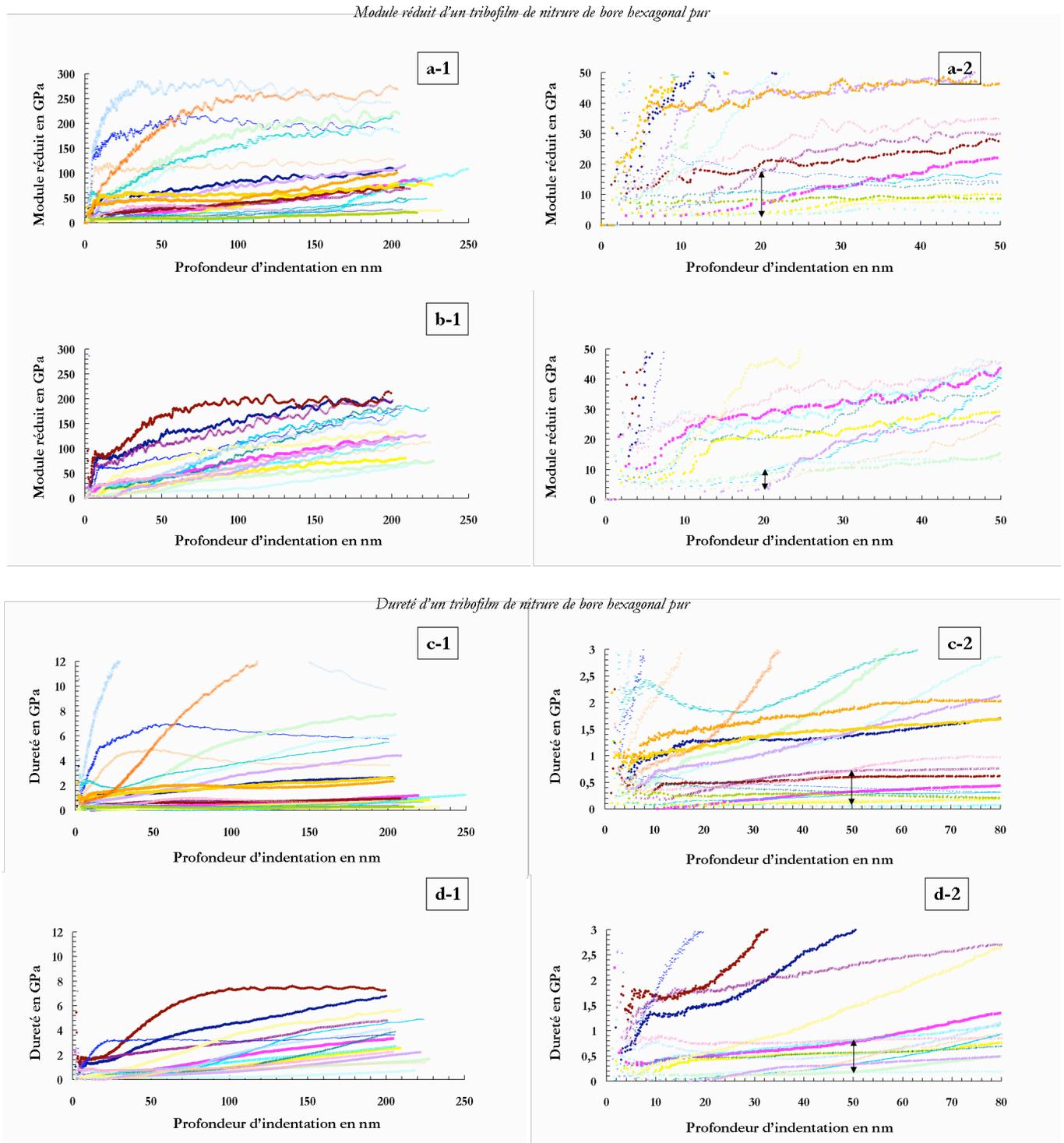


FIG. 6.23: Mesure des propriétés mécaniques d'un film tribologique de nitrure de bore hexagonal pur en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe de l'indentomètre à travers la surface (200 nm). **a** et **b** - Evolution des modules d'Young réduits E_r et des duretés mesurées sur les deux séries d'indents. **c** - Evolution de la valeur moyenne calculée du module réduit et de la dureté, à 20 nm $E_r = 11 \pm 7$ GPa et à 50 nm $H = 0,40 \pm 0,35$ GPa.

$$E_{rBN} = 11 \pm 7 \text{ GPa}$$

La valeur moyenne mesurée de la dureté mesurée à 50 nm est :

$$H_{BN} = 0,40 \pm 0,35 \text{ GPa}$$

La figure 6.24.a présente une microphotographie réalisée au microscope électronique à balayage sans inclinaison du plan du film tribologique de nitrure de bore obtenu en présence d'éthanol. Les rayures de préparation du plan sont visibles au niveau de la trace d'usure, caractéristique déjà observée au chapitre 3 figure 3.10. Les analyses d'indentation ont été réalisées sur l'ensemble de la trace. Sur l'agrandissement de la trace inclinée à 50° (figure 6.22.b), on peut remarquer la présence de particules de nitrure de bore à la surface du film.

La figure 6.24.c présente une microphotographie réalisée avec une inclinaison de 45° du plan d'une trace laissée après une indentation sur le film. On peut observer l'aspect lisse du film tribologique au niveau de l'indentation.

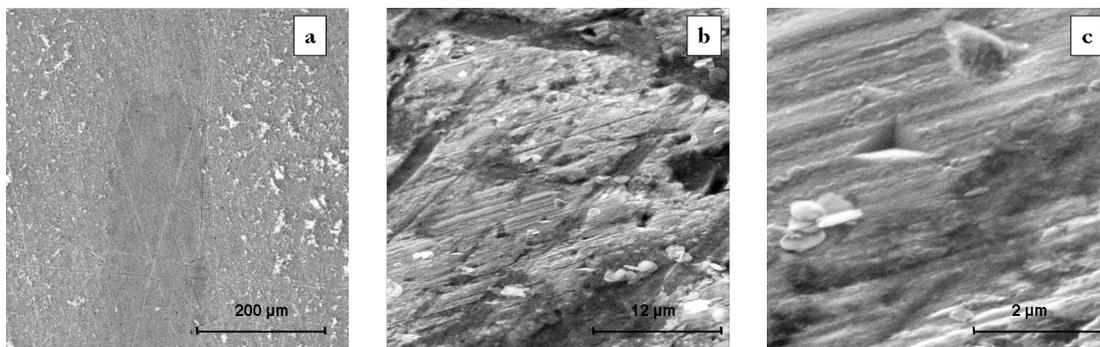


FIG. 6.24: **a** - Microphotographie en microscopie électronique à balayage du film tribologique de nitrure de bore en présence d'éthanol. **b** - Photographie réalisé en inclinant la trace de 50° du film. **c** - Photographie réalisé d'une trace laissée après un indent.

Pour les deux séries d'indents, l'évolution des modules d'Young réduits et des duretés mesurés sur le film tribologique de nitrure de bore en présence d'éthanol déposé sur un plan en acier en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe sont présentées sur la figure 6.25.

Nous pouvons remarquer comme précédemment, que les courbes de module réduit et de dureté sont dispersées et que peu de courbes remontent aux valeurs caractéristiques de l'acier. Par rapport aux nombres de courbes présentant un pallier, cette dispersion ne pourrait pas être liée à l'épaisseur du film mais à la topographie de ce film - particules alignées sous forme d'écailles (6.25.c).

La valeur moyenne du module d'Young réduit mesurée à 20 nm est :

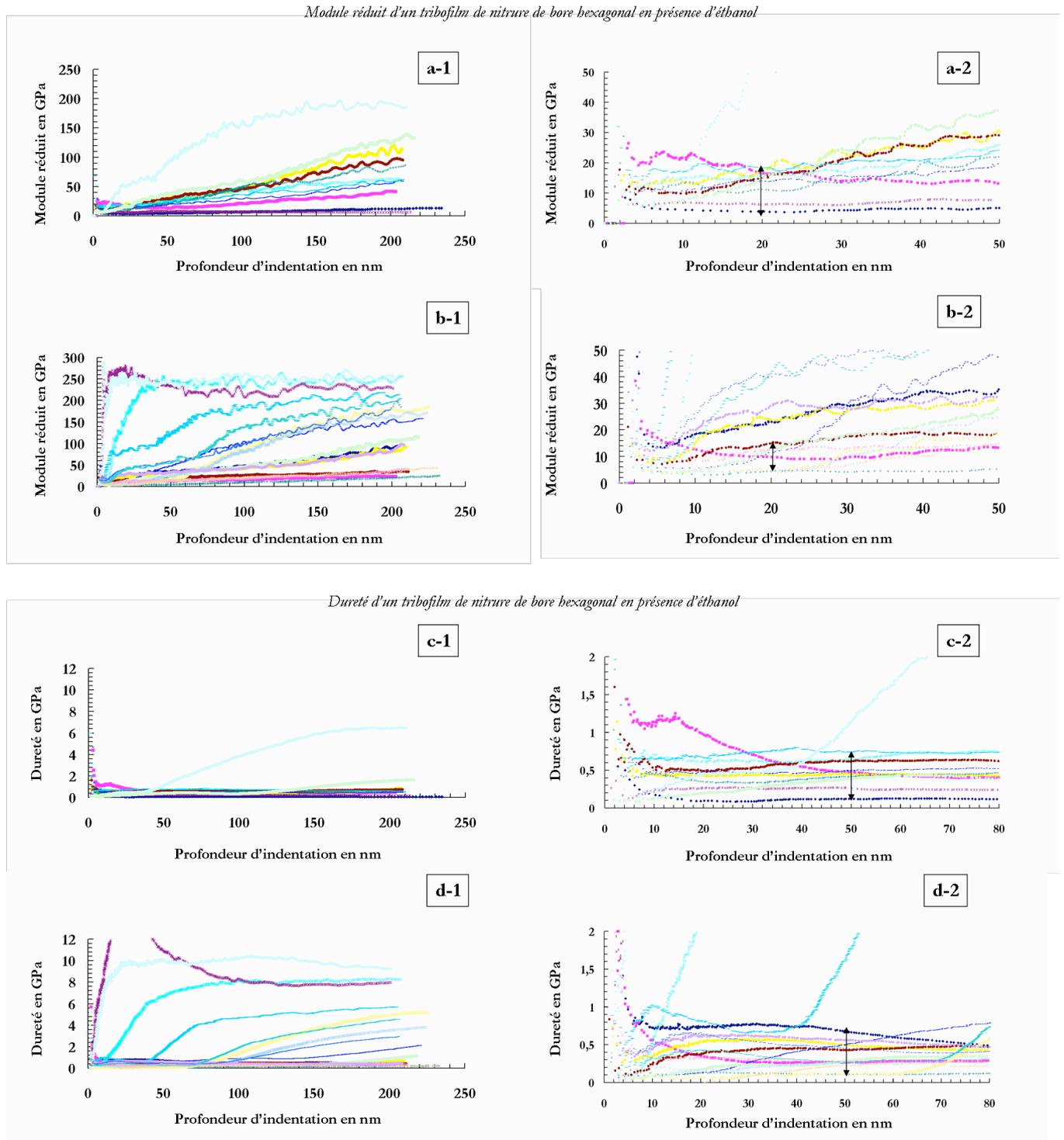


FIG. 6.25: Mesure des propriétés mécaniques d'un film tribologique de nitrure de bore hexagonal formé en présence d'éthanol en fonction de la profondeur d'enfoncement de la pointe de l'indentomètre à travers la surface (200 nm). **a** et **b** - Evolution des modules d'Young réduits E_r et des duretés mesurées sur les deux séries d'indents. **c** - Evolution de la valeur moyenne calculée du module réduit et de la dureté, à 20 nm $E_r = 11 \pm 3$ GPa et à 50 nm $H = 0,4 \pm 0,3$ GPa.

$$E_{r_{BN-Ethanol}} = 11 \pm 6 \text{ GPa}$$

La valeur moyenne de la dureté mesurée à 50 nm est :

$$H_{BN-Ethanol} = 0,4 \pm 0,3 \text{ GPa.}$$

Conclusion

Les expériences de nano-indentation ont montré, comme dans le cas du graphite, que le film de nitrure de bore obtenu en présence d'éthanol a une épaisseur plus importante que celui qui a été obtenu après le frottement à sec.

Cependant, les valeurs moyennes du module d'Young réduit et de la dureté obtenues sur le film tribologique formé de nitrure de bore pur et en présence d'éthanol ne semblent pas montrer de différences de comportement entre ces deux films.

Dans la limite de la précision des mesures, nous n'avons pas observé de différences de comportement entre le film à sec et formé de liquide. Nous ne pouvons pas conclure sur la nature du film tribologique formé en présence d'un liquide.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en exergue que les films tribologiques de graphite et les films de nitrure de bore hexagonal qu'ils soient formé à sec ou en présence d'un liquide ont une structure polycristalline. A sec le film est moins organisé qu'en présence d'un liquide et présente une épaisseur inférieure à celle d'un film obtenu en présence d'un liquide. Cependant du graphite au nitrure de bore, le comportement des particules lors du frottement est différent.

Les particules de graphite constituant les films tribologiques obtenus à sec ou en présence d'un liquide ont une orientation aléatoire. Mais, la présence de liquide au niveau du contact a pour effet de diminuer les interactions entre grains conférant à ce film une nature plus fragile par rapport au film tribologique formé à sec.

Alors que, dans le cas des films tribologiques de nitrure de bore hexagonal obtenus en présence d'un liquide, les particules sont en grande majorité orientées dans le sens du glissement. Il n'y a pas de différence significative des propriétés mécaniques étudiées entre le film constitué à sec et le film obtenu en présence d'un liquide.

Chapitre 7

Effet de la charge normale appliquée Effet de la forme des particules

Le régime de lubrification limite se caractérise par une pression élevée appliquée au contact et une faible vitesse de glissement. Au cours de cette étude, l'ensemble des expériences tribologiques ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales ; une charge normale appliquée de 5 N et une vitesse moyenne de glissement de 4 mm/s. Dans ce chapitre, nous allons évaluer l'effet de la charge normale appliquée sur le processus de réduction du frottement induit par la présence de liquide au niveau du contact en conservant la vitesse de glissement constante.

De plus, nous avons remarqué que pour l'ensemble des matériaux étudiés en présence d'un composé liquide que les propriétés de frottement des particules sont améliorées. Cependant, les coefficients de frottement sont réduits au même ordre de grandeur ($\mu = 0,06$) à l'exception du carbonate de calcium et du soufre. En effet, les coefficients obtenus pour ces particules chutent mais la valeur obtenue est plus élevée ($\mu = 0,12$). Ce comportement s'explique probablement par la forme de ces particules. Dans ce chapitre, nous allons aussi évaluer l'influence de la forme des particules sur la réduction du coefficient de frottement générée par la présence du liquide.

7.1 Effet de la charge normale appliquée

Afin d'étudier l'effet de la charge normale appliquée sur la réduction du coefficient de frottement des particules en présence d'un composé liquide, nous avons réalisé des expériences tribologiques de 5 à 40 N (limite maximale du tribomètre) à une vitesse de glissement moyenne de 4 mm/s.

Ces expériences ont été réalisées sur du graphite en présence de dodécane. La figure 7.1 présente les différents coefficients de frottement obtenus.

Pour une charge normale appliquée de 5 à 17 N, le coefficient de frottement du graphite en

présence de dodécane à une valeur stable $\mu = 0,05 \pm 0,01$. Au delà de 17 N, il augmente de façon progressive pour atteindre une valeur proche du coefficient de frottement des particules pures pour des charges normales de l'ordre de 40 N.

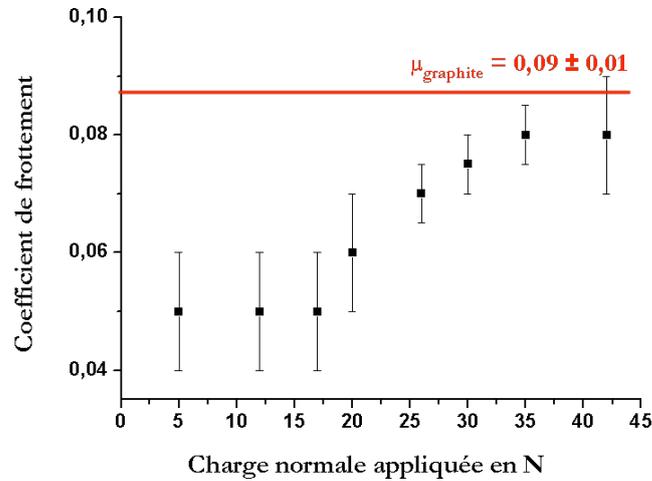


FIG. 7.1: Evolution du coefficient de frottement du graphite en présence du dodécane en fonction de la charge normale appliquée. Au delà de 17 N, le coefficient de frottement augmente.

Conclusion

Ces expériences mettent en évidence l'influence de la charge normale appliquée sur la réduction du coefficient de frottement des particules en présence d'un liquide.

7.2 Effet de la forme des particules

Afin d'évaluer l'influence de la forme des particules sur la réduction du coefficient de frottement induit par la présence d'un liquide, nous avons réalisé des expériences tribologiques en utilisant des matériaux présentant des facteurs de forme différents.

Le tableau 7.1 présente les différents types de particules étudiées.

La figure 7.2 présente l'ensemble des coefficients de frottement obtenus sur les particules à sec et en présence d'un composé organique liquide.

Particules	Dimension	Paramètres (Longueur, largeur, épaisseur)
Nanofibres de carbone	1	$L = 2 - 200 \mu\text{m}$ diamètre = $80 - 200 \text{ nm}$
Nitride de bore hexagonal	2	$L_{\text{moy}} = 2 \mu\text{m}$ $l_{\text{moy}} = 2 \mu\text{m}$ $e_{\text{moy}} = 0,1 \mu\text{m}$
Graphite	2	$L_{\text{moy}} = 55 \mu\text{m}$ $l_{\text{moy}} = 17 \mu\text{m}$ $e_{\text{moy}} = 2 \mu\text{m}$
Thiophosphate de nickel	2	$L_{\text{moy}} = 25 \mu\text{m}$ $l_{\text{moy}} = 17 \mu\text{m}$ $e_{\text{moy}} = 3 \mu\text{m}$
Calcite	3	$L_{\text{moy}} = l_{\text{moy}} = e_{\text{moy}} = 30 \mu\text{m}$
Soufre	3	$L_{\text{moy}} =$ $l_{\text{moy}} =$ $e_{\text{moy}} =$
Nanodiamant ND4	3	diamètre _{moy} = 4 nm
Nanodiamant ND30	3	diamètre _{moy} = 30 nm
Nanodiamant ND50	3	diamètre _{moy} = 50 nm

TAB. 7.1: Récapitulatif de la longueur, de la largeur et de l'épaisseur moyennes des différentes particules présentant des facteurs de forme différents utilisées pour l'étude. Les particules sont unidimensionnelles, bimensionnelles ou tridimensionnelles

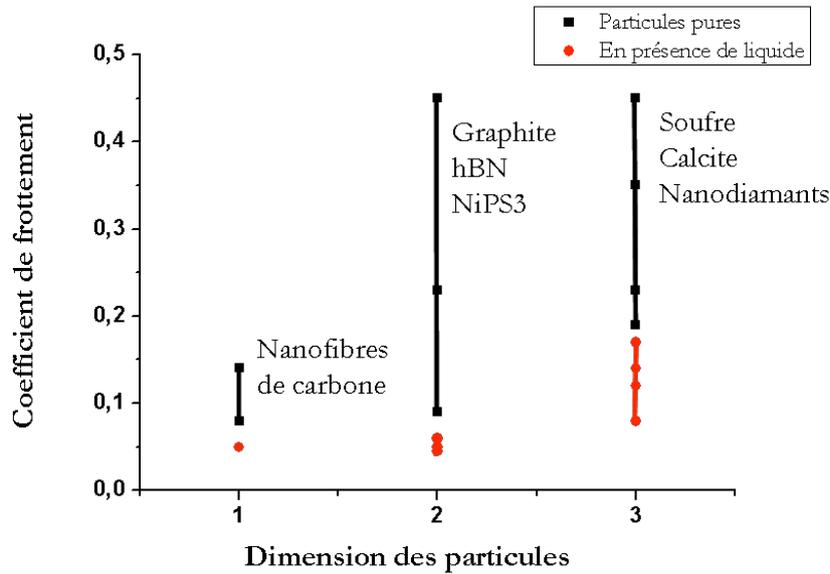


FIG. 7.2: Coefficients de frottement obtenus à sec et en présence d'un composé organique liquide pour les différents types de particules unidimensionnelles, bidimensionnelles et tridimensionnelles. En présence de liquide le coefficient de frottement chute, la valeur du coefficient de frottement est plus importante dans le cas des matériaux tridimensionnels.

Nous pouvons remarquer qu'en présence d'un composé organique liquide, le coefficient de frottement des matériaux unidimensionnels et bidimensionnels est du même ordre de grandeur $\mu = 0,05 \pm 0,01$. Tandis que dans le cas de matériaux tridimensionnels, la chute du coefficient de frottement est moins importante $\mu = 0,13 \pm 0,01$.

Conclusion

Ces expériences montrent que le facteur de forme influence de façon importante la réduction du coefficient de frottement en présence d'un composé organique liquide. Ce qui était attendu compte tenu de la présence de simultanée de particules solides et de liquide dans l'interface de glissement.

Cas spécifique des nanofibres de carbone fluorées

La figure 7.3 présente l'évolution des coefficients de frottement des nanofibres fluorées à l'air et en présence de pentane en fonction du taux de fluoration [94].

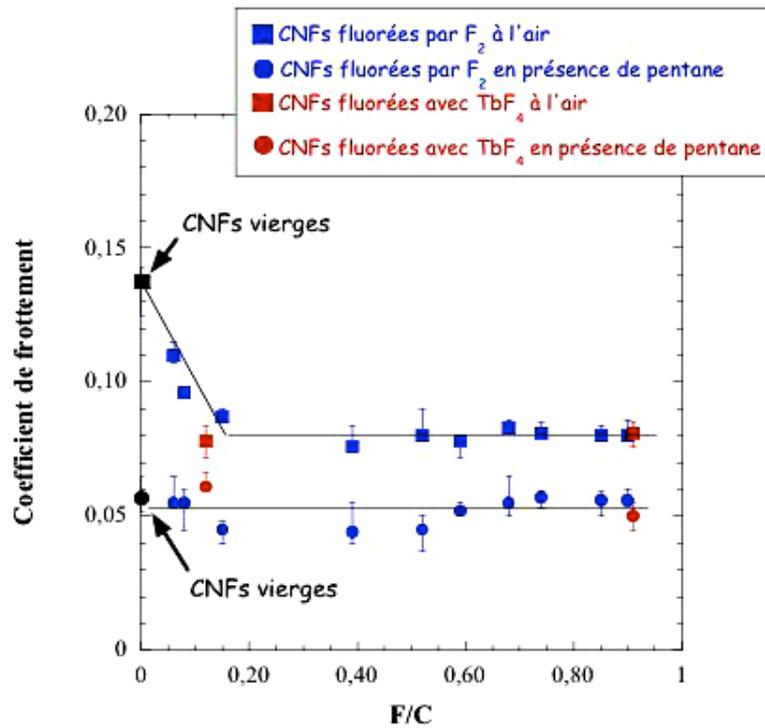


FIG. 7.3: Evolution du coefficient de frottement des nanofibres fluorées en fonction du taux de fluoration. Le frottement à lieu à l'air (sous forme de carré) et en présence de pentane (sous forme de rond). Le coefficient de frottement chute en présence du composé liquide quel que soit le taux de fluoration.

A sec le coefficient de frottement diminue en fonction du taux de fluoration dans la gamme de $0 \leq F/C \leq 0,15$ puis se stabilise pour des valeurs supérieures. Ce comportement est associé à l'abaissement de l'énergie de surface des nanofibres résultant de la fluoration des couches superficielles.

On peut noter qu'en présence de pentane, le coefficient de frottement obtenu est constant quel que soit le taux de fluoration confirmant ainsi un effet prépondérant de la présence de liquide par rapport aux effets de surfaces.

Chapitre 8

Conclusion générale

L'objet de ce travail a été la compréhension du processus de réduction du frottement généré lors de l'ajout d'un composé organique liquide à un film pulvérulent de lubrifiant solide au niveau d'un contact sphère/plan en régime de lubrification limite.

Au cours de cette étude, nous avons montré que le mécanisme d'action du composé organique n'était pas associé à :

- l'intercalation des molécules organiques dans les gaps de van der Waals des particules,
- une lubrification par l'hydrogène,

Il a été aussi démontré que le processus d'adsorption des molécules organiques à la surface des particules n'est pas suffisant pour expliquer l'amplitude du phénomène de réduction du frottement enregistré.

L'analyse des expériences réalisées avec différents composés organiques de propriétés physiques et chimiques différentes associées à des expérimentations complémentaires, nous ont permis de démontrer que le processus de réduction du frottement était associé à la présence du composé organique à l'état liquide dans l'interface de glissement.

Les analyses in situ par spectroscopie Raman ont confirmé la présence simultanée des particules solides et du liquide dans l'interface tribologique. Nous avons pu montrer que cet effet de réduction du frottement agissait quel que soient les propriétés tribologiques intrinsèques et la forme des particules solides utilisées. Ce dernier paramètre conduisant néanmoins à la mise en évidence d'une influence de la forme sur l'abaissement du coefficient de frottement. Ce dernier étant plus important pour les matériaux uni et bi dimensionnel.

L'ensemble des résultats obtenus nous a conduit à émettre deux hypothèses de structures de la phase interfaciale susceptible de conduire aux effets enregistrés :

-
- la phase interfaciale est constituée d'une dispersion de particules dans le liquide,
 - l'interface est constitué de films superficiels compacts de particules séparés par un film liquide d'épaisseur nanométrique.

La caractérisation de la structure et des propriétés mécaniques des films restant sur les surfaces à l'issue des expériences réalisées en présence d'un liquide volatil ne nous ont pas permis à ce jour de déterminer l'hypothèse la plus probable. Des expériences complémentaires sont en cours de réalisation pour atteindre cet objectif.

D'un point de vue application, ce phénomène de réduction du frottement en présence de particules solides et de liquide de faible viscosité peut conduire au développement de nouvelles stratégies de lubrification mettant en oeuvre des micro ou nano particules en régime de lubrification limite.

Annexe

Annexe 1 : La théorie de Hertz

Quand deux solides **1** et **2** sont mis en contact sous charge, ils se touchent dans un premier temps en un point O puis sur une surface finie, petite face aux dimensions des deux solides. Cette surface augmente à mesure que la charge augmente.

Dans le cas d'un contact statique non lubrifié entre deux sphères élastiques de rayon R_1 et R_2 . On applique une charge F_N et les sphères se rapprochent d'une quantité δ . Elles se déforment selon \vec{z} pendant la compression due à F_N . La zone de contact est circulaire avec un rayon a .

La théorie de Hertz (1882) est une approche satisfaisante pour déterminer la déformation élastique entre 2 solides en contact non lubrifié. Elle est basée sur les équations générales de l'élasticité et sur les hypothèses :

- Les solides sont homogènes, isotropes et les surfaces sont non conformes ;
- Les solides sont soumis à de petites déformations, sans dépasser leur limite élastique ;
- Les dimensions de l'aire de contact sont petites devant le rayon de courbure des surfaces, ainsi on peut considérer les solides comme des espaces semi infinis ;
- Les surfaces ne frottent pas, les forces d'adhésion ou de répulsion internes au contact sont négligées. La seule force prise en compte est la force normale F_N appliquée sur les solides.

Le rayon de courbure relatif R^* et le module élastique E^* sont :

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (8.1)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (8.2)$$

avec E_1, E_2 et ν_1, ν_2 étant respectivement les modules élastiques et les coefficients de Poisson des sphères de rayon R_1 et R_2 .

On déduit le rayon de l'aire de contact à partir des caractéristiques mécaniques du matériau :

$$a = \left(\frac{3F_N R}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (8.3)$$

et le rapprochement du centre des deux sphères :

$$\delta = \left(\frac{a^2}{R^*} \right) = \left(\frac{9F_N^2}{16R^* E^*} \right) \quad (8.4)$$

Dans le cas d'un contact circulaire, Hertz propose une distribution semi-ellipsoïdale de la pression qui s'exprime ainsi :

$$P(r) = P_0 \left[1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (8.5)$$

où r est la coordonnée de l'espace dans le plan du contact ($r^2 = x^2 + y^2$),
 p_0 est la pression maximale atteinte au centre du contact.

La pression répartie sur la surface de contact équilibre la charge appliquée F_N :

$$F_N = \int_0^a p(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} \times P_0 \pi a^2 \quad (8.6)$$

La pression moyenne dans le contact P_m est

$$P_m = \frac{F_N}{\pi a^2} \quad (8.7)$$

La pression maximale P_o est :

$$P_0 = \frac{2}{3} \times P_m$$

Bibliographie

- [1] OECD. Glossary of terms and definitions in field of friction. *Organisation for Economic Cooperation and Development*, 1969.
- [2] F.D. Bowden and D. Tabor. *The friction and lubrication of solids*. Oxford Clasic texts in the physical sciences, 1954.
- [3] A. Cameron. *Basic lubrication theory, 2e ed.* Ellis Harwood Ltd, 1976.
- [4] A. Dorinson and L.C. Ludema. Mechanics and chemistry in lubrication. *Tribology series 9, Elsevier, Amterdam*, 1985.
- [5] Booser E.R., editor. *Tibology data hardbook*. Society of tribologists and Lubrication Engineers.
- [6] P.A. Assef. *US Patent 2261047*, 1941.
- [7] E.W. Cook and W.D. Thomas. *US Patent 2344392*, 1944.
- [8] H.C. Freuler. *US Patent 2364283 and 2364284*, 1994.
- [9] E.H. Loeser, R.C. Wiquist, and S.B. Twiss. *ASLE Trans.*, 2 :329, 1959.
- [10] J.M. Georges, J.M. Martin, T.G. Mathia, Ph. Kapsa, G. Meille, and H. Montes. Mechanism of boundary lubrication with zinc dithiophosphate. *Wear*, 53 :9–34, 1979.
- [11] L. Taylor, A. Dratva, and H.A. Spikes. Friction and wear behavior of zinc dialkyl-dithiophosphate additive. *Tribology Transactions*, 43 :469, 2000.
- [12] H Fujita and H.A. Spikes. The formation of zinc dithiophosphate antiwear films. *Proc. I. Mech. E Ser. J.*, 218 :265, 2004.
- [13] J.M. Martin. *Contribution à la tribologie : étude du mécanisme d'action d'un additif anti-usure en régime de lubrification limite. Aspect chimiques dans le cas des organodithiophosphates métalliques*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon, 1978.
- [14] W.A. Glaeser. *ASLE Trans*, 26 :49, 1977.
- [15] I. Berbezier. *ECL*, 1984.
- [16] J.M. Martin, J.L. Mansot, I. Berbezier, and H. Dexpert. The nature and origin of wear particles from boundary lubrication with a zinc dialkyl dithiophosphate. *Wear*, 93 :117–126, 1984.

-
- [17] J.M. Martin, J.L. Mansot, I. Berbezier, and M. Belin. Microstructural aspects of lubricated mild wear with zinc dialkyldithiophosphate. *Wear*, 107 :355–366, 1986b.
- [18] A. Molina. Isolation and chemical characterization of a zinc dialkyldithiophosphate-derived antiwear agent. *ASLE Trans*, 30 :479–485, 1987.
- [19] P.A. Bennett. *ASLE Trans*, 2 :78, 1959.
- [20] H. von Luther and S.K. Sinka. *Erdol u Kohle-Erdgas-Petrochemie*, 22 :530, 1969.
- [21] M. Belin, J.M. Martin, and J.L. Mansot. Role of iron in the amorphization process in friction-induced phosphate glasses. *Trib. Trans*, 32 :410, 1989.
- [22] D.S. Martin, P. Weightman, and J.T. Gauntlell. The adsorption on n-dodecane and n-pentane onto highly oriented pyrolytic graphite studied by atomic force microscopy. *Surface Science*, 424 :187–198, 1999.
- [23] J.M. Martin, C. Grossiord, T. Le Mogne, S. Bec, and A. Tonck. The two-layer structure of zndtp tribofilms part i : Aes, xps and xanes analyses. *Tribology International*, 34 :523–530, 2001.
- [24] G.. Pritzker. Use of phosphorus sulfide organic reaction products as 'lube' oil additives". *National Petroleum News*, 37 :793, 1945.
- [25] D. Langevin, P.L. Luisi, and B.E. Straub. Reverse micelles. *Plenum New York*, page 287, 1982.
- [26] J.F. Marsh. Colloidal lubricant additives. *Chemistry and Industry*, 20 :470–473, 1987.
- [27] J.M. Martin, J.L. Mansot, and M. Hallouis. Energy filtered electron microscopy (efem) of overbased reverse micelles. *Ultramicroscopy*, 30 :321–328, 1989.
- [28] M. Hallouis. *Etude analytique des phases tribochimiques avec des additifs colloidaux*. Phd Thesis, 1989.
- [29] J.L. Mansot, M. Hallouis, and J.M. Martin. Colloidal antiwear additives 1. structural study of overbased calcium alkylbenzene sulfonate micelles. *Colloids and Surfaces A*, 71 :123–124, 1993a.
- [30] J.L. Mansot and J.M. Martin. *Nanolubricants*. Carbon-Based Nanolubricants, 2008.
- [31] F.P. Bowden. *Research*, 3 :383, 1950.
- [32] D. Ugarte. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359 :707–709, 1992.
- [33] L. Joly-Pottuz and N. Ohmae. *Nanolubricants*. Carbon-Based Nanolubricants, 2008.
- [34] W. Bragg. Introduction to crystal analysis. *G. Bell and Son Ltd., London*, page 64, 1928.
- [35] RF. Deacon and J.F. Goodman. Lubrication by lamellar solids. *Proc. Royal Society London Ser., A* 243 (125) :464–482, 1958.

-
- [36] K Delbé, P. Thomas, J.L. Mansot, and B Célestine. Influence of environmental conditions on tribologic properties of pristine nips3. In *32nd Leeds Lyon Symposium on tribology, Lyon, France, 2005*.
- [37] N. Nomedé-Martyr, D. Himmel, K. Delbé, L. Romana, P. Thomas, and J.L. Mansot. Influence of environment on tribological properties of lamellar solid lubricants : the case of nickel thiophosphate nips3. In *American Chemical Society, 2008*.
- [38] J.D. Bernal. The structure of graphite. *Proceeding of Royal Society A*, 106 :749, 1924.
- [39] P. Trucanor and R. Chen. Structure of graphite by neutron diffraction. *Nature (London)*, 258 :136–137, 1975.
- [40] H. Lipson and A.R. Stockes. A new structure of carbon. *Nature (London)*, 149 :328, 1942.
- [41] J.K. Lancaster. A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear. *Tribology International*, 23 :371–389, 1990.
- [42] H. Zaidi, H. Nery, and D. Paulmier. Stability of lubricating properties of graphite by orientation of the crystallites in the presence of water vapour. *Appl. Surface Science*, 70-71 :180–185, 1993.
- [43] B.K. Yen. Influence of water and oxygen on the tribology of carbon materials with sp² valence configuration. *Wear*, 192 :208, 1996.
- [44] F. Robert, D. Paulmier, H. Zaïdi, and E. Schouller. Combined influence of an inert gas environment and a mechanical action on a graphite surface. *Wear*, 181-183 :687, 1995.
- [45] J. Spreadborough. The frictional behaviour of graphite. *Wear*, 1961.
- [46] R.O. Jenkins. *Phil. Mag.*, 17 :457, 1934.
- [47] G.A. Tomlinson. *Phil. Mag.*, 7 :907, 1929.
- [48] R. Holm. *Electrical contacts*, page 193, 1946.
- [49] R.S. Pease. An x-ray study of boron nitride. *Acta Cryst.*, 5 :536–561, 1952.
- [50] G. Will, G. Nover, and von der Gönna. New experimental results on the phase diagram of boron nitride. *J. Solid State Chemistry*, 154 :280–285, 2000.
- [51] Y. Kimura, T. Wakabayashi, K. Okada, T. Wada, and H. Nishikawa. Boron nitride as lubricant additive. *Wear*, 232 :199–206, 1999.
- [52] T. Saito, Y. Imada, and F. Honda. Chemical influence on wear of si₃n₄ and hbn in water. *Wear*, 236 :153–158, 1999.
- [53] T. Saito and F. Honda. Chemical contribution to friction behavior of sintered hexagonal boron nitride in water. *Wear*, 237 :253, 2000.

-
- [54] G.W. Rowe. Some observations of the frictional behavior of boron nitride and of graphite. *Wear*, 3 :274–285, 1960.
- [55] Von W. Klingen, G. Eulenberger, and H. Hahn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 401 :97, 1973.
- [56] G. Ouvard. *Etude physicochimique des phases MPS3 (M=Mn, Fe, Ni) - NiPS3 nouvelle cathode à insertion de lithium*. PhD thesis, 1980.
- [57] R. Brec, G. Ouvard, A. Louisy, J. Rouxel, and A. Le Mehauté. *Solid State Ionics*, 6 :185, 1982.
- [58] N. Kurita and K Nakao. Band structure of magnetic layered semiconductor nips3. *Journal of the physical society of Japan*, 58 :232–243, 1989.
- [59] W.L. Bragg. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of x-rays. *Royal Society Publishing*, 89 :248–277, 1913.
- [60] S.M. Antao, I. Hassan, and W.H. Mulder. In situ study of the r3c to r3m orientational disorder in calcite. *Physical Chemistry Minerals*, 36 :159–169, 2009.
- [61] A.B. Vannes and L. Vincent. *Méthodologie d'un choix de revêtement pour applications tribologiques : intérêt des traitements lasers, chap 13, Laser de puissance et traitements des matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1991.
- [62] G. Pillon, A. Han, and B. Vannes. Conception d'un tribomètre pour l'étude des phénomènes de collage. In *16ème congrès Français de Mécanique*, 2003.
- [63] S. Fouvry, Ph Ka, and L. Vincent. Analysis of sliding behaviour for fretting loadings : determination of transition criteria. *Wear*, 185 :35–46, 1995.
- [64] S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouani, and L. Vincent. Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept. *Wear*, 203-204 :393–403, 1997.
- [65] D. Himmel. Application de la microspectrométrie raman à la mesure in situ de paramètres physiques régnant dans un contact sphère/plan en régime de lubrification élastohydrodynamique. Master's thesis, Université des Antilles et de la Guyane, 2005.
- [66] A.C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*. Mechanical Engineering series, 2004.
- [67] P. Thomas. Contribution à l'étude de l'insertion électrochimique du sodium dans différentes structures carbonées. Master's thesis, Université Henry Poincaré, Nancy I, 1999.
- [68] P. Thomas, K. Delbe, D. Himmel, J.L. Mansot, F. Cadoré, K. Guérin, M. Dubois, C. Delabarre, and A. Hamwi. Tribological properties of low-temperature graphite fluorides. influence of the structure on the lubricating performances. *Journal of Physics and chemistry of solids*, 67 :1095, 2006.
- [69] K. Delbé. *Contribution à la compréhension des propriétés tribologiques intrinsèques de composés lamellaires : application aux composés d'intercalation du graphite*. PhD thesis, Université des Antilles et de la Guyane, Pointe-à-Pitre, 2008.

-
- [70] W.A. Zisman. 1950.
- [71] J.L. Mansot. Aspects microscopiques de l'action des réducteurs de frottement en lubrification limite. *Thèse de doctorat*, Université de Reims Champagne-Ardène, 1982.
- [72] J.K. Lancaster and J.R. Pitchard. *J. Phys.*, 13 :1551, 1980.
- [73] F. Robert, H. Zaidi, and D. Paulmier. *Finn. J. Tribology*, 3 :65 – 73, 1992.
- [74] R.H. Savage. Graphite lubrication. *Journal of applied physics*, 19 n°1, 1948.
- [75] A. Vanhulsel, B Blanpain, J.P. Celis, J. Roos, E. Dekempeneer, and J. Smeets. Study of the wear behaviour of diamond-like coatings at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 98 :1047–1052, 1998.
- [76] M.I.D.B. Bouchet, J.M. Martin, T.L. Mogne, and B. Vacher. Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by modtc and zddp additives. *Tribology International*, 38 :257–264, 2005.
- [77] S. Miyake, T. Saito, Y. Yasuda, Y. Okamoto, and M. Kano. Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (dlc) films due to metal addition. *Tribology International*, 37 :751–761, 2004.
- [78] T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia, and S. Arrowsmith. Effect of oil additives on the durability of hydrogenated dlc coating under boundary lubrication conditions. *Wear*, 266 :147–157, 2009.
- [79] F. Goutfer-Wurmser, C. Herold, and P. Lagrange. Intercalation of sulphur with potassium into graphite. *Carbon*, 34, Issue 6 :821–823, 1996.
- [80] P. Espaeau, P.A. Reynolds, T. Dowling, D. Cookson, and J.W. White. X-ray diffraction from layers of n-alkanes adsorbed on graphite. *Journa Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (17) :3201–3208, 1997.
- [81] R.D. Mindlin. Compliance of elastic bodies in contact. *Trans ASME, J. Appl. Mech.*, 16 :259–268, 1949.
- [82] Z.R. Zhou, S. Fayeulle, and L. Vincent. Cracking behaviour of various aluminium alloys during frtting wear. *Wear*, 155 :317–330, 1992.
- [83] H. Zaidi, F. Robert, and D. Paulmier. Influence of adsorbed gases on the surface energy of graphite : consequences on the friction behaviour. *Thin Solid Films*, 264 :46–51, 1995.
- [84] T.C. Haltsey and A.J. Levine. How sandcastles fall. *Physical Review Letters*, 80 :3141–3144, 1998.
- [85] F. Soulié. *Cohésion par capillarité et comportement mécanique de milieux granulaires*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2005.

-
- [86] F. Tunistra and J.L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *Journal Chemical Physic*, 53 :1126, 1970.
- [87] R.J. Nemanich, G. Lucovsky, and S.A. Solin. *Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics*, page 619, 1975.
- [88] H. Matea and Y. Sato. *Solid State Commun*, 23 :23, 1977.
- [89] R. Al-Jishi and G. Dresselhaus. Lattice-dynamical model for graphite. *Physical Review B*, 26 :4514, 1982.
- [90] Y. Kawashima and G. Katagri. Fundamentals, overtones and combinations in the raman spectrum of graphite. *Physical Review B*, 52 :10053, 1995.
- [91] A.C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphen and graphite. *Journal of Chemical Phyics*, 143 :47, 2007.
- [92] R. Geick, C.H. Perry, and G. Rupprecht. Normal modes in hexagonal boron nitride. *Physical Review*, 146 n°2 :542–547, 1966.
- [93] R.J. Nemanich, S.A. Solin, and R.M. Martin. Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Physical Review B*, 23 :6348–6356, 1981.
- [94] P. Thomas, D. Himmel, J.L. Mansot, M. Dubois, K. Guérin, W. Zhang, and A. Hamwi. Tribological propperties of fluorinated carbon nanofibres. *Tribo Letters*, 34 :49, 2009.