



HAL
open science

Nanoindentation, viscoplasticité & piézo-mécanique de films de dithio-phosphate de zinc triboformés

Karim Demmou

► **To cite this version:**

Karim Demmou. Nanoindentation, viscoplasticité & piézo-mécanique de films de dithio-phosphate de zinc triboformés. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole centrale de Lyon, 2007. Français. NNT: . tel-01800307

HAL Id: tel-01800307

<https://hal.science/tel-01800307>

Submitted on 25 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée devant

L'Ecole Centrale de Lyon

Pour obtenir le Grade de **Docteur**

Spécialité : **Mécanique**

Par Karim DEMMOU
Ingénieur ESIREM

NANOINDENTATION, VISCOPLASTICITE ET PIEZO-MECANIQUE DE FILMS DE DITHIO-PHOSPHATE DE ZINC TRIBOFORMES

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, U.M.R. C.N.R.S. 5513
Soutenue publiquement à l'Ecole Centrale de Lyon, le 21 Novembre 2007

Devant le Jury composé de :

Pr. Marie-Christine LAFARIE-FRENOT
Dr. Etienne BARTHEL
Pr. Nicholas, D. SPENCER
Dr. Dominique FAURE
Dr. Sandrine BEC
Dr. Jean-Luc LOUBET

Rapporteur
Président
Examinateur
Examinateur
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse

THÈSE

Présentée devant

L'Ecole Centrale de Lyon

Pour obtenir le Grade de **Docteur**

Spécialité : **Mécanique**

Par Karim DEMMOU
Ingénieur ESIREM

NANOINDENTATION, VISCOPLASTICITE ET PIEZO-MECANIQUE DE FILMS DE DITHIO-PHOSPHATE DE ZINC TRIBOFORMES

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, U.M.R. C.N.R.S. 5513
Soutenue publiquement à l'Ecole Centrale de Lyon, le 21 Novembre 2007

Devant le Jury composé de :

Mme Marie-Christine LAFARIE
M. Etienne BARTHEL
M. Nicholas, D. SPENCER
M. Dominique FAURE
Mme Sandrine BEC
M. Jean-Luc LOUBET

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse

Remerciements

Avant toutes choses, je tiens à exprimer ici ma sincère gratitude envers Sandrine BEC et Jean-Luc LOUBET pour la confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ces trois enrichissantes années, d'une part, ainsi que pour leur implication et le profit que j'ai pu tirer de leur expérience tant d'un point de vue scientifique qu'humain.

Je souhaite également remercier les directeurs successifs du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, MM. Philippe KAPSA et Denis MAZUYER pour m'avoir accueilli au sein de cette structure. J'associe à ces remerciements tous les membres du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes et, plus particulièrement, M. Jean Michel MARTIN, Mlles Clothilde MINFRAY et Mélanie GAUVIN et M. Fabrice DASSENOY pour leur participation active à ces travaux de recherche.

Ensuite, évidemment, passer trois années en thèse serait difficilement supportable sans la convivialité et le soutien d'une équipe et de collègues thésards : Christelle, merci de m'avoir fait revoir le soleil du sud à chacune de nos discussions. Sophie, merci pour ta disponibilité et ta gentillesse, Viviane, c'est grâce aux piques que je te lançais que j'arrivais à me détendre, merci de m'avoir supporté ! Marion, Ah ! L'autre Sud ! Comme tu manges pour deux, il a bien fallu que je me mette à la diète... Mathieu, bien que tu sois le dernier arrivé, nous avons pu partager pas mal de choses et j'y ai trouvé beaucoup de plaisir (en tout bien tout honneur) ! L'autre Matthieu, amateur de Tripoux puisque presque Cantalou, avec qui c'est toujours un plaisir de partager la nostalgie de nos campagnes respectives où il fait si bon vivre !

Et, finalement, mais non des moindres, le soutien et l'assistance de ces gens qui ne voient majoritairement que les moments difficiles et de doutes de cette période, je parle bien sûr de la famille et des proches : Mille « MERCI » tout particuliers à mes parents et à ma petite sœur ainsi qu'aux quelques amis qu'il me reste suite à cette période... douloureuse ☺ : Cyrille, Kelly, Séb, Karine, Pierre...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	9
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	17
I- Chimie du ZDDP et formation des tribofilms	18
I-1. Nature chimique.....	18
I-2. Formation des films	20
I-3. Structure des tribofilms.....	21
I-4. Conclusions.....	24
II- Propriétés mécaniques des tribofilms de ZDDP	25
II-1. Mesures élastiques.....	25
II-2. Indentation quasi-statique.....	27
II-3. Indentation dynamique	30
II-4. Conclusions	32
III- Mécanique du contact & propriétés mécaniques.....	33
III-1. Théorie du contact élastique.....	33
III-2. Contact élasto-plastique	40
III-3. Courbes d'indentation et propriétés mécaniques.....	43
III-4. Evaluation et prise en compte des erreurs systématiques.....	50
III-5. Indentation de couches minces, effet du substrat	57
DIFFERENTS TRIBOFILMS DE DITHIOPHOSPHATE DE ZINC.....	67
I- Additifs étudiés	68
II- Production des tribofilms	70
II-1. Tribomètre Cameron-Plint.....	70
II-2. Matériaux en contact	71
II-3. Mode opératoire.....	72
III- Tribofilms obtenus	74
III-1. Résultats des essais tribologiques.....	74
III-2. Topographie des tribofilms	78
III-3. Composition des tribofilms	81
IV- Propriétés mécaniques des tribofilms	86
IV-1. Dispositif expérimental	86
IV-2. Déroulement de l'essai.....	87
IV-3. Exploitation des essais	88
IV-4. Résultats	95
V- Discussion.....	98
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA VITESSE DE DEFORMATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES D'UN TRIBOFILM.....	101
I- Introduction	102
II- Détails expérimentaux	102
II-1. Appareillage	102
II-2. Echantillon.....	103
II-3. Procédure de chauffage	103
II-4. Procédure d'essai et d'interprétation	104
III-Résultats expérimentaux.....	108
III-1. Influence de la température sur la dureté initiale, H_0 , et le comportement plastique du tribofilm ...	108
III-2. Influence du couplage $T-\mathcal{E}$ sur le module initial du tribofilm.....	111
III-3. Introduction du paramètre P/S^2	112

III-4. Influence du couplage T- \mathcal{E} sur la dureté initiale du tribofilm.....	112
III-5. Influence du couplage T- \mathcal{E} sur le coefficient χ	115
IV-Discussion	116
V- Conclusions et perspectives	120
« PIEZO-MECANIQUE » OU EFFET DE LA PRESSION HYDROSTATIQUE	123
I- Introduction	124
II- Procédure expérimentale	124
II-1. Echantillons	124
II-2. Mise en pression du tribofilm II-C6	125
II-3. Mesure des propriétés mécaniques	126
II-4. Réalisation et observation de la lame F.I.B. sur le tribofilm I-C8	126
III- Résultats (tribofilm II-C6)	128
III-1. Observations microscopiques.....	128
III-2. Propriétés mécaniques.....	130
IV- Résultats (tribofilm I-C8)	132
V- Discussion	133
VI- Conclusion	134
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	137
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	141
ANNEXE I : RELATIONS GEOMETRIQUES POUR LES POINTES UTILISEES EN NANOINDENTATION [72]	151
ANNEXE II : LISTE DE PUBLICATIONS	155

INTRODUCTION GENERALE

Dans notre société moderne, les transports ont pris une importance considérable au cours du dernier siècle. Le revers de ce besoin croissant en déplacements se trouve d'une part, dans les problèmes de pollutions grandissants que l'on rencontre à l'heure actuelle et, d'autre part, dans le pic pétrolier qui sera bientôt atteint. Présentant de faibles rendements énergétiques et pointé du doigt parmi les principaux émetteurs de polluants, le transport par des véhicules motorisés par des moteurs thermiques à combustion interne est soumis à des normes de plus en plus contraignantes. Ainsi, à l'heure où les enjeux environnementaux impliquent des contraintes croissantes et la demande en pétrole devient de plus en plus pressante, ce mode de transport doit évoluer.

Les constructeurs automobiles travaillent selon trois axes principaux : la réduction des émissions polluantes, la recyclabilité des véhicules et l'optimisation des intervalles de renouvellement des fluides internes *i.e.* économie de carburant et intervalles de vidange plus importants. Les constructeurs européens se sont donc engagés depuis 1996 à atteindre les objectifs fixés par les normes Euro présentées sur la figure i-1 en termes d'émissions polluantes. D'autre part, la recyclabilité des véhicules mis sur le marché depuis 2005 doit être assurée pour au moins 95%.

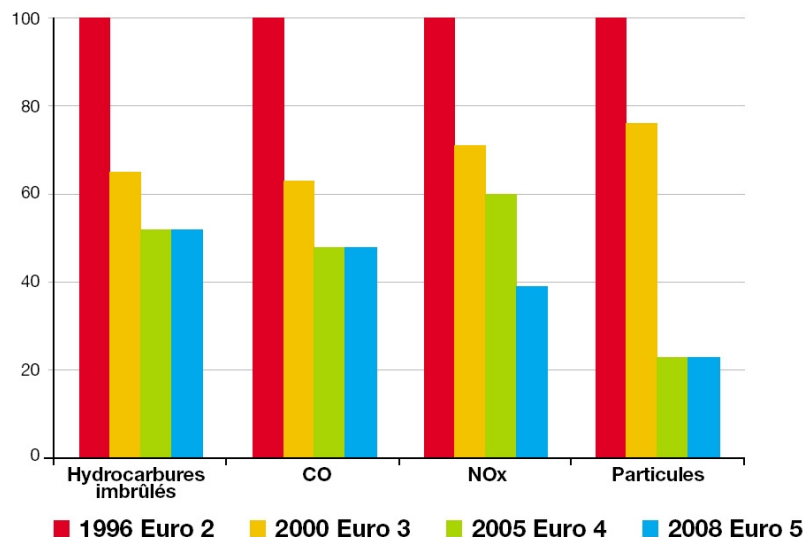


Figure i-1 : Préconisation des normes Euro depuis 1996 (Indice 100) d'après [1]

En ce qui concerne l'optimisation du renouvellement des fluides, les constructeurs travaillent en partenariat avec les groupes pétroliers pour accroître les performances des lubrifiants. D'une part, l'accroissement de la durée de vie de ces lubrifiants entraînera moins de rejet avec un objectif d'une vidange pour 100 000 km parcourus, d'autre part, ces lubrifiants hautes performances permettront des économies de carburants en diminuant les pertes dues aux frottements dans le moteur.

C'est en effet un des rôles du lubrifiant au sein du moteur. Il permet de réduire les frottements en formant un film protecteur plus ou moins épais entre les surfaces en frottement. L'épaisseur de ce film lubrifiant est fonction de la viscosité du fluide et de la sévérité du contact (vitesse et charge). Stribeck [2] établit plusieurs régimes de lubrification en étudiant le coefficient de frottement, μ , en fonction du coefficient de similitude $Z = \eta \frac{V}{F}$ avec η la viscosité du fluide considéré, V , la vitesse relative entre les deux éléments en frottement et F , la charge appliquée sur le contact (figure i-2).

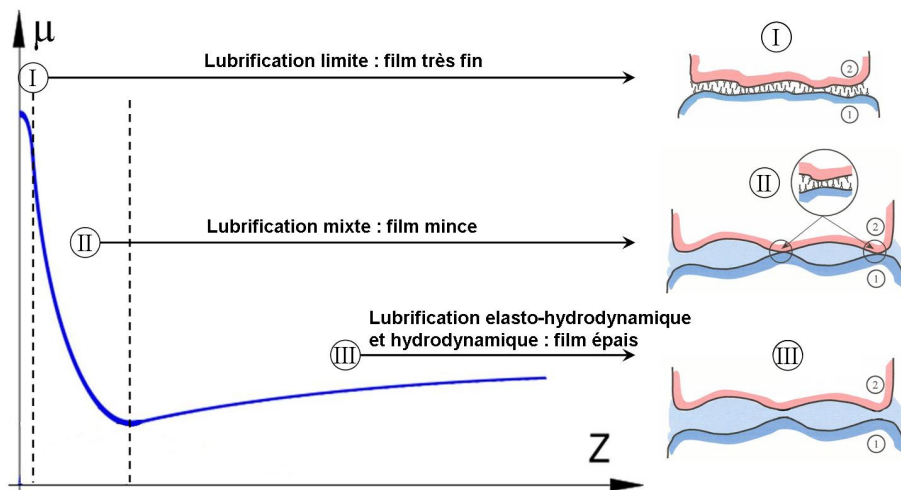


Figure i-2 : Modes de lubrification selon Stribeck [2]

Dans le cas de la lubrification limite (cas I), la portance du contact est globalement assurée par la rugosité des deux surfaces en regard. Seul un film très mince permet de limiter le frottement. Ici, la viscosité du fluide ne joue aucun rôle. Ce sont les propriétés du film interfacial qui déterminent les performances en terme de frottement.

La lubrification elasto-hydrodynamique (cas III) est caractérisée par la présence d'un film lubrifiant relativement épais entre les deux surfaces en frottement évitant ainsi le contact entre elles. La portance du contact est assurée par ce film d'huile et c'est la viscosité du fluide qui va influencer sur cette portance.

La lubrification mixte (cas II), comme son nom l'indique, représente une transition entre les cas I et III. Un film fluide est présent entre les deux surfaces mais il peut y'avoir contact entre des aspérités. Ces contacts diminuent avec l'augmentation de la vitesse et la réduction de la charge.

Au sein d'un moteur thermique, ces différents régimes de lubrification peuvent être rencontrés suivant le contact considéré. Par exemple, les contacts arbre-alésage dans le turbocompresseur et coussinet-vilebrequin dans le bas moteur sont le siège d'un régime de lubrification hydrodynamique alors que les contacts came-poussoir et segment-chemise sont soumis à un régime de lubrification limite. Ces différentes zones de contacts, dans un moteur thermique, sont illustrées sur la figure i-3.

Ainsi, les lubrifiants automobiles doivent permettre une lubrification efficace pour un large panel de conditions de contact. La figure i-4 montre les pertes énergétiques dues aux frottements au sein du moteur. Ces dernières représentent jusqu'à 40% de la consommation.

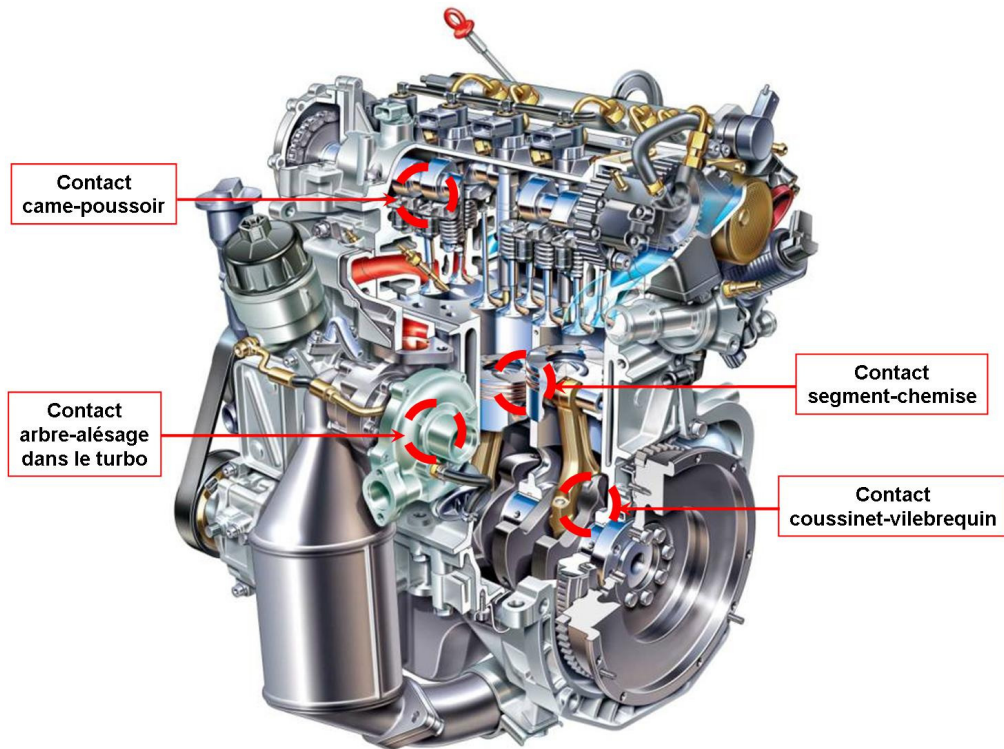


Figure i-3 : Vue éclatée d'un moteur thermique et illustrations de quelques zones de frottements.

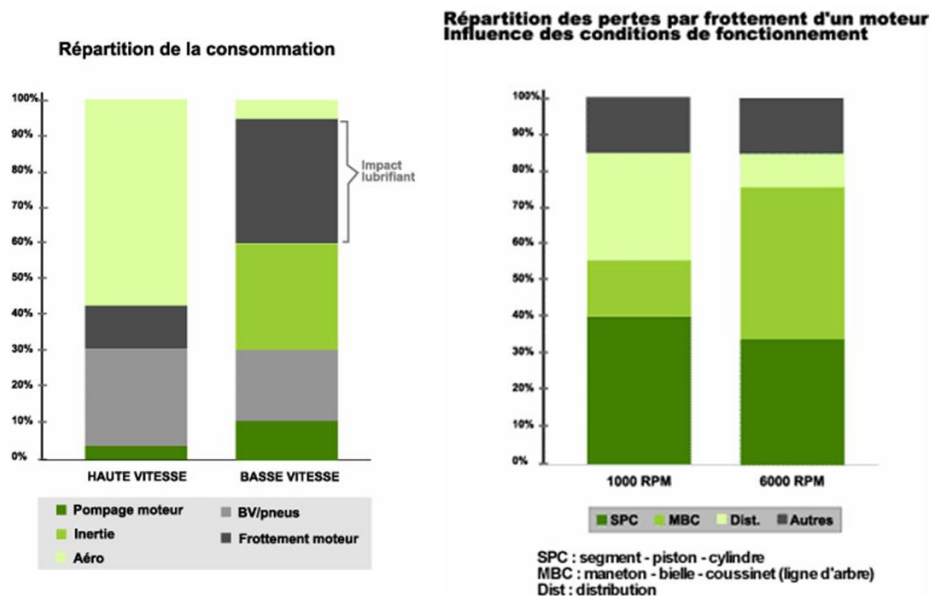


Figure i-4 : Part des frottements moteur dans la consommation d'un véhicule et répartition des pertes par frottements vis-à-vis des différentes zones de contact. D'après [3].

Le développement constant des véhicules motorisés depuis leur invention a été accompagné d'une évolution des lubrifiants. Ces derniers sont devenus des produits complexes. Ils sont aujourd'hui composés d'une base lubrifiante, huile minérale ou synthétique, pour environ 75%, et d'un cocktail d'additifs représentant 25% en volume. Ce cocktail d'additifs a pour rôle d'améliorer les caractéristiques de l'huile de base tout en les conservant le plus longtemps possible. Il regroupe des améliorants de viscosité, des antioxydants, des dispersants, des détergents, des additifs anti-usure, anti-rouille, extrême-

pression... La figure i-5 montre la composition d'un cocktail d'additifs standard pour un lubrifiant automobile.

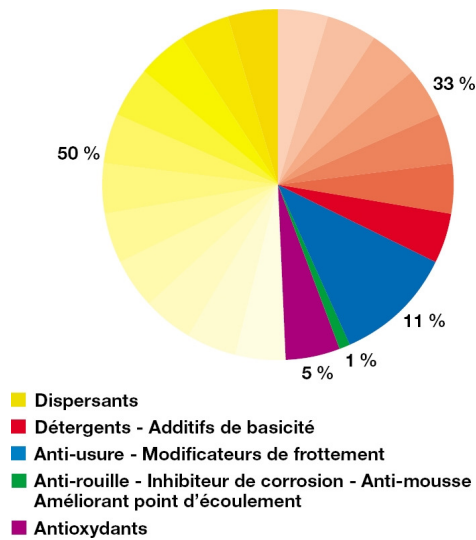


Figure i-5 : Cocktail d'additif dans une huile standard. D'après [1]

Le dithiophosphate de zinc, depuis sa découverte dans les années 30, est devenu un composant majeur de ces cocktails d'additifs. Il fût d'abord utilisé pour ses propriétés anti-oxydantes. Ce caractère permet d'empêcher une oxydation prématurée de l'huile de base et d'éviter ainsi la formation de vernis et l'augmentation de la viscosité. Puis, ses propriétés anti-usure et extrême pression furent mises en évidence. Le caractère anti-usure limite l'usure des pièces en contact et le caractère extrême pression permet d'éviter le grippage des pièces en mouvement dans des conditions de contact sévères (forte charge, faible vitesse).

L'utilisation de cet additif a peu évolué depuis la fin des années cinquante. Mais, en 1990, avec l'introduction des échappements catalytiques, il s'est révélé que les oxydes de phosphore et de soufre étaient des polluants délétères de ces organes et réduisaient leur durée de vie. Ce constat, associé à une volonté de réduction des émissions polluantes, a conduit à des réductions de plus en plus drastiques sur les teneurs en phosphore puis en soufre dans les huiles moteurs (tableau i-1).

	Spécifications API & ILSAC	Limite en phosphore et soufre
1989	SG	Pas de limite
1994	SH, GF-1	$P \leq 0,12\%$ en masse
1997	SJ, GF-2	$P \leq 0,10\%$ en masse
2000	SL, GF-3	$P \leq 0,10\%$ en masse
2004	GF-4	$0,06 \leq P \leq 0,08\%$ en masse $S \leq 0,5\%$ en masse

Tableau i-1 : Limites en phosphore et en soufre depuis 1989 d'après [4] (API : American Petroleum Institute, ILSAC : International Lubricant Standardization and Approval Committee)

Comme le ZDDP est le seul apport de phosphore dans les moteurs, ces normes ont appliqué une contrainte directe sur cet additif et une grande pression pour trouver un

remplaçant. Mais, en 2003, le marché du ZDDP en Amérique du nord représentait toujours plus de 180 millions de dollars avec 100 millions de tonnes vendues. Ce volume était absorbé à 90% dans les lubrifiants automobiles et les 10% restants l'étaient dans les lubrifiants industriels [5].

Ces chiffres montrent les difficultés rencontrées, malgré le regain de recherches concernant le ZDDP depuis les années 90, pour trouver un remplaçant techniquement et économiquement viable.

Les phénomènes physicochimiques qui prennent place au sein du contact avec ces additifs sont explorés depuis les années 40 et on dispose d'un certain nombre de connaissances concernant ces additifs en termes de processus de formation, de morphologie... Toutefois, les modes d'action mécaniques du ZDDP au sein du contact ne sont pas encore déterminés avec précision. De plus, la grande majorité des études sont effectuées dans des conditions relativement éloignées des conditions réelles de contact.

Dans ce cadre, nous tentons de rendre compte des propriétés de cet additif dans des conditions s'approchant des conditions réelles de contact à travers l'exploration des effets de la température, de la vitesse de déformation, de la pression de contact sur leurs propriétés mécaniques et leur comportement.

Le premier chapitre rend compte des connaissances acquises concernant les modes d'actions de l'additif d'abord d'un point de vue physico-chimique puis d'un point de vue mécanique. Ce second point est discuté à travers la théorie de la mécanique du contact de Hertz et les techniques d'analyse utilisées.

Le deuxième chapitre consiste en l'étude d'additifs de différents types. Nous quantifions leurs performances en terme de coefficient de frottement et confrontons leurs propriétés mécaniques à leurs différences structurelles.

Le troisième chapitre montre l'importance des paramètres température et vitesse de déformation sur les propriétés et le comportement mécanique du tribofilm au sein du contact. Nous verrons comment les effets conjoints de ces deux paramètres peuvent apporter des éléments d'explication concernant les performances de ce type d'additif.

Le quatrième et dernier chapitre traite de la réversibilité des phénomènes liés à l'application d'une importante pression hydrostatique sur le tribofilm.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

_Toc178675967

I- Chimie du ZDDP et formation des tribofilms	18
I-1. Nature chimique.....	18
I-2. Formation des films	20
I-3. Structure des tribofilms.....	21
I-4. Conclusions.....	24
II- Propriétés mécaniques des tribofilms de ZDDP	25
II-1. Mesures élastiques.....	25
II-2. Indentation quasi-statique.....	27
II-3. Indentation dynamique	30
II-4. Conclusions	32
III- Mécanique du contact & propriétés mécaniques.....	33
III-1. Théorie du contact élastique.....	33
III-2. Contact élasto-plastique	40
III-3. Courbes d'indentation et propriétés mécaniques.....	43
III-4. Evaluation et prise en compte des erreurs systématiques.....	50
III-5. Indentation de couches minces, effet du substrat	57

I- Chimie du ZDDP et formation des tribofilms

I-1. Nature chimique

La formule chimique générique des dithiophosphates de zinc est représentée sur la figure 1-1. Le groupement R représente un groupe alkyle (chaînes carbonées saturées) ou aryle (groupe fonctionnel dérivant d'un noyau aromatique).

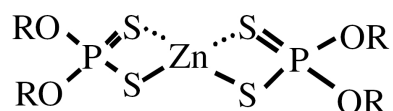


Figure 1-1: Formule générique des dithiophosphates de zinc (ZDDP) selon Spikes [4]

En solution, on retrouve le ZDDP sous forme monomérique et dimérique équilibrées mais dans les solvants de faible polarité, on peut le retrouver avec des structures d'ordre plus élevé (figure 1-2). D'autre part, la température est un paramètre important concernant la proportion dimère/monomère : la proportion de dimère augmente pour des températures élevées.

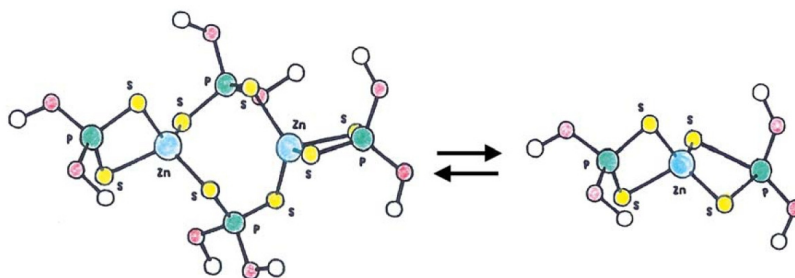


Figure 1-2 : Equilibre en solution entre les formes monomériques et dimériques du ZDDP selon Spikes [4]

En solution, le ZDDP possède trois modes de décomposition distincts : décomposition thermique, échange de cation métallique et réaction d'oxydation.

La décomposition thermique a été observée par plusieurs auteurs pour des températures comprises entre 130°C et 230°C selon les groupements alkyles de la molécule. Les produits de cette décomposition sont du phosphate de zinc, des sulfures d'alkyles, des mercaptants (thiols), du sulfure d'hydrogène et des oléfines.

La principale réaction ayant lieu lors de cette décomposition thermique consiste en l'échange des atomes d'oxygène et de soufre, ce qui se traduit par le transfert de groupements alkyles de l'oxygène vers le soufre comme indiqué sur la figure 1-3.

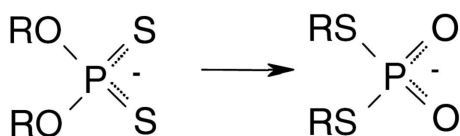


Figure 1-3 : Transfert des groupements alkyles lors de la décomposition thermique selon Fuller [6]

Cette réaction a une conséquence importante : les groupements R-S ainsi formés sont très facilement déplacés par des groupements phosphoryles de molécules avoisinantes pour former une chaîne polyphosphatique.

Bien que l'échange de cations métalliques en solution ait été mis en évidence depuis une trentaine d'années [7], on s'y est récemment intéressé dans le cadre des mélanges de ZDDP avec le modificateur de frottement qu'est le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) [8, 9]. En effet, suivant les conditions de mélange, on retrouve en solution un équilibre de dithiophosphates et dithiocarbamates de zinc et de molybdène. Ces conclusions ont également été faites dans le cas d'autres additifs complémentaires au ZDDP [10].

D'autre part, ce type de réaction peut avoir une influence importante sur la formation des films sur des surfaces métalliques.

Les dithiophosphates de zinc ont d'abord été utilisés pour leurs propriétés antioxydantes. En effet, ces composés possèdent la faculté de décomposer les peroxydes et hydroperoxydes présents dans les huiles et responsables de l'oxydation des hydrocarbures. Willermet [10], en s'appuyant sur les travaux de ses pairs, a mis en évidence les différentes étapes de cette décomposition ainsi que les produits obtenus (figure 1-4).

Parmi ces produits, on trouve l'acide thionique ainsi que le phosphorothioate ester qui, selon Willermet [10], sont des précurseurs du tribofilm. Spedding & Watkins, quant à eux, ont identifié une réaction hydrolytique en solution produisant du polyphosphate de zinc et un mélange de sulfures d'alkyles précurseurs du tribofilm [11]. Cependant, selon Spikes [4], Willermet, à la fin des années 70 arrivait à la conclusion que lorsque le ZDDP agit en tant que décomposant de peroxydes, les produits formés ne sont plus capables d'assurer efficacement la production de films anti-frottement de phosphate de zinc.

D'autre part, Almalaika et al. [12] ont pu mettre en évidence que lorsque le ZDDP réagit avec les hydroperoxydes et/ou des radicaux peroxydiques, les produits générés agissent eux-mêmes en tant qu'inhibiteurs d'oxydation. Cela explique les performances des ZDDP en tant qu'additifs antioxydant.

Jones & Coy ont également mis en évidence l'importance des groupements alkyles quant à la décomposition des molécules de ZDDP [13]: les molécules contenant des groupements alkyles secondaires se décomposent plus rapidement que les molécules contenant des groupements primaires.

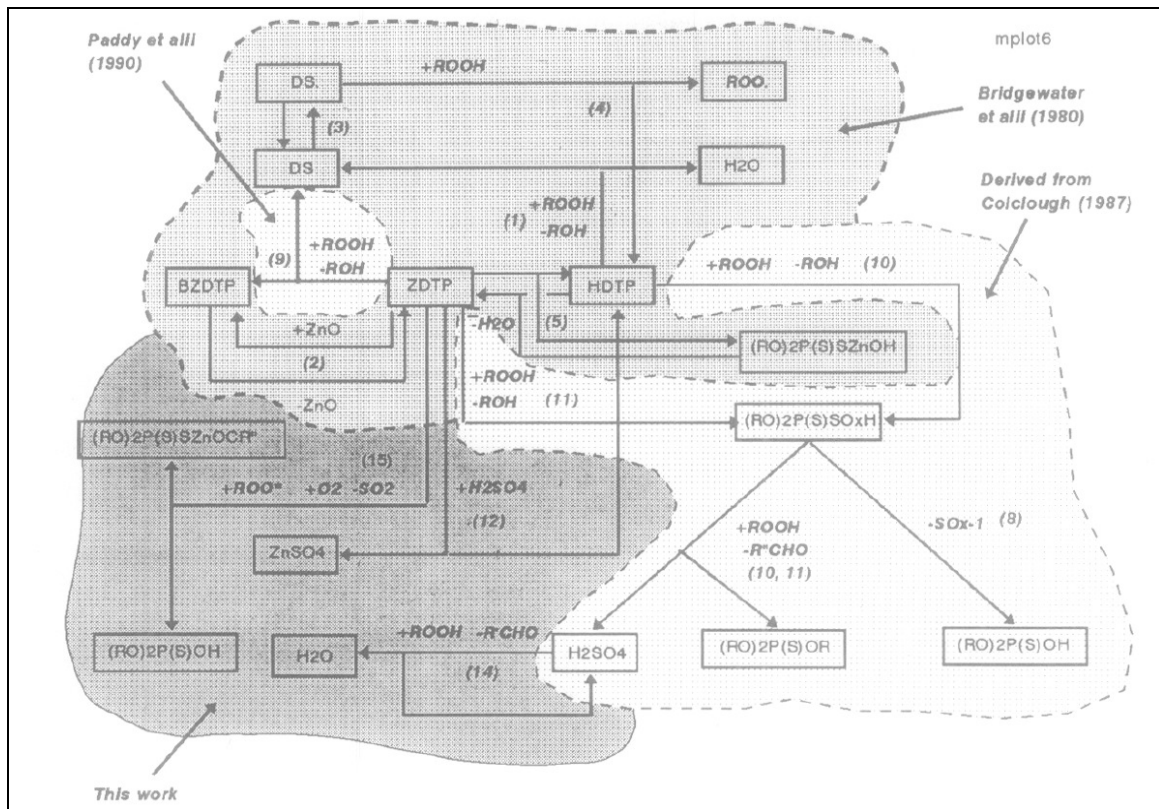


Figure 1-4 : Principaux mécanismes de la décomposition par voie d'oxydation des ZDDPs selon Willermet [10]

Les autres propriétés importantes de ces additifs, anti-usure et extrême pression, sont liées à leur capacité à former des films protecteurs.

I-2. Formation des films

La formation des films de ZDDP est la conséquence de deux effets. Elle résulte d'un effet thermique, d'une part : la solution chauffée produit un dépôt de ZDDP sur les surfaces. D'autre part, à l'effet thermique s'ajoute l'effet du frottement au cours duquel la pression et la température jouent un rôle.

➤ Mécanismes d'adsorption du ZDDP et formation de film par voie thermique

Yamaguchi *et al.* [14] décrivent un mécanisme d'adsorption par l'intermédiaire des atomes de soufre sur les surfaces métalliques, ce qui semble être corroboré par le mécanisme d'échange de cations métalliques décrit précédemment.

Dacre et Bovington [15] ont mis en évidence que, pour des températures supérieures à 60°C, on observait une chute importante de la proportion d'ions zinc dans le film comparativement à la proportion en solution et l'adsorption devenait irréversible. Cette chute pourrait, elle aussi, être expliquée par l'échange du zinc avec le fer présent dans les oxydes en surface, conduisant ainsi à l'adsorption des chaînes phosphatées via un dithiophosphate de fer.

Cependant, récemment, Fuller [6] a mis en évidence l'importance d'un composé qu'elle a appelé LI-ZDDP dans l'adsorption du ZDDP sur les surfaces ainsi qu'en tant que précurseur du film formé par frottement. Le LI-ZDDP est un isomère du ZDDP obtenu par substitution des atomes de soufre par des atomes d'oxygène comme expliqué dans le mécanisme de décomposition thermique.

➤ Mécanismes de formation du tribofilm

A travers les nombreuses études réalisées depuis les années 30, les auteurs ont pu proposer plusieurs scénarios de formation des tribofilms [6, 10, 16, 17].

Sans entrer dans le détail des mécanismes physico-chimiques, ceux-ci montrent des points communs. Dans chacun des scénarios, la phase initiatrice consiste en l'adsorption physique ou chimique du ZDDP sur la surface métallique ou sur les oxydes présents sur cette dernière. Puis intervient la dégradation du ZDDP par réaction d'oxydation produisant ainsi les précurseurs du tribofilm, espèces soufrées et phosphorées libérées dans la solution lubrifiante.

A partir de là, les avis divergent quant au passage du film thermique, première couche adsorbée de ZDDP, au tribofilm à part entière. Selon Willermet [10], les chaînes courtes de phosphate se forment et polymérisent par la suite. Mais Fuller et Yin [6, 16], suivis par Nicholls [18], proposent plutôt l'inverse : polymérisation et dépôt de phosphate à longues chaînes qui seraient ensuite réduites par hydrolyse ou échange de cations.

Il semble évident, comme l'écrit Spikes [4], que le meilleur moyen de trancher serait de pouvoir analyser in-situ les espèces produites et déposées sur la surface au cours de l'essai de frottement.

Mais, à ce jour, les techniques d'analyses ont été mises en œuvre sur les films formés post-frottement.

I-3. Structure des tribofilms

Depuis les années 40, l'étude des tribofilms de ZDDP a été conditionnée par la découverte et l'amélioration de techniques d'analyse de mieux en mieux résolues.

Dans les années 60, les techniques de radio-traçage des isotopes ^{32}P et ^{35}S ont permis de déterminer les proportions de phosphore et de soufre dans les tribofilms et d'estimer leur épaisseur, de l'ordre de la centaine de nanomètres [19, 20] ; la morphologie des tribofilms déposés sur les surfaces frottantes a été observée grâce aux techniques de microscopie interférentielle. La fluorescence X a été utilisée pour effectuer des analyses élémentaires des tribofilms et a confirmé les premiers résultats obtenus sur la proportion de phosphore et de soufre dans les tribofilms grâce au radio-traçage [21].

A partir des années 70, les techniques d'analyses surfaciques commencent à apparaître (XPS, AES, SIMS, EDAX) et permettent d'étudier la composition chimique des tribofilms. Ces techniques, couplées à des méthodes d'abrasion, ont permis de mettre en évidence la structure complexe de ces tribofilms [22, 23].

Au cours des années 80 et 90, en parallèle avec l'amélioration de ces techniques d'analyse de surface et la mise au point de nouvelles méthodes (STEM, EELS, EXAFS, XANES), les résultats obtenus sur les tribofilms de ZDDP ont été affinés. D'abord, dans la continuité des travaux déjà effectués, Palacios a pu montrer que les tribofilms atteignaient une épaisseur de l'ordre de 140 nm mais que les performances anti-usure étaient atteintes pour des épaisseurs moindres (~50 nm) [24, 25].

D'autre part, un intérêt particulier s'est porté sur les analyses « *in lubro* » (c'est-à-dire que le tribofilm est observé dans les conditions de contact). L'idée était en effet que le nettoyage des échantillons pouvait biaiser l'image que l'on se faisait du tribofilm en retirant des espèces chimiques importantes quant à ses propriétés et sa structure. Par ailleurs, comme la figure 1-5 en donne l'exemple, l'AFM et ses dérivés (LFM, EFM...) et des appareillages tels que SFA ou IFM ont permis de détailler la morphologie et les propriétés de ces tribofilms [26-31]. Il a ainsi été mis en évidence que ces films présentent une rugosité relativement importante du fait d'une morphologie très hétérogène composée d'îlots de taille variable et d'une altitude de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres.

Bell *et al.* au début des années 90 [32, 33], mettent en évidence, grâce à une technique cryogénique associée au ToF-SIMS, la présence d'une épaisse couche très riche en hydrocarbure en surface de film. Grâce à l'AFM, Pidduck *et al.* [26] confirment l'existence d'une couche visqueuse en surface des tribofilms. Bec *et al.* [31] observent également l'existence de cette couche visqueuse micrométrique d'alkyl-phosphate grâce à une machine à force de surface (SFA). Cette couche est mobile, facilement retirée par un nettoyage à l'heptane et ne présente qu'une très faible résistance mécanique. En utilisant l'imagerie LFM, Pidduck *et al.* montrent également l'importance de cette couche dans le comportement tribologique.

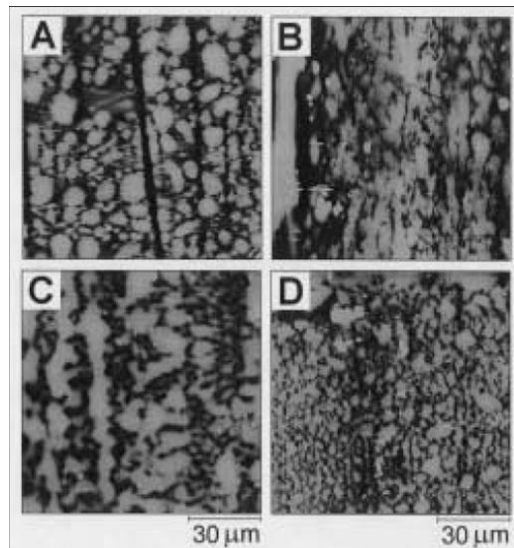


Figure 1-5: Images AFM (100µm x 100µm) de l'évolution de la structure en îlot du tribofilm pour plusieurs temps de frottement (A=10 min ; B=40 min ; C=60 min ; D=120 min) d'après Aktary *et al.* [29]

Durant les dix dernières années, la recherche académique s'est surtout intéressée à la composition et la structure des tribofilms formés sur les aciers. Nicholls *et al.* ont couplé plusieurs techniques d'analyse de surface leur permettant de produire des images chimiques de la surface [34, 35]. Ils ont ainsi pu identifier une proportion plus importante de longues chaînes polyphosphatées dans des zones d'altitude élevée (îlots) de grande taille alors que les vallées et les petits îlots semblent majoritairement composés de chaînes courtes.

D'autre part, Martin *et al.* ont également mis en œuvre plusieurs techniques d'analyses de surface sur les films et les particules d'usure [17, 36-39] pour déterminer leur composition et leur structure. Ils ont ainsi mis en évidence une proportion grandissante de cations fer par rapport au zinc au fur et à mesure que l'on se rapprochait de l'interface substrat/tribofilm. Ils ont également montré la présence de sulfures sous forme de ZnS à l'intérieur des îlots. Le point important de ces études repose sur la digestion des oxydes de fer de surface, ainsi que

les particules d'usure contenant de l'oxyde de fer, par le phosphate de zinc vitreux. Cela est associé notamment au fait que le film chimisorbé sur la surface à l'extérieur de la piste de frottement n'a pas attaqué la couche d'oxydes. Ce qui indique qu'un processus triboréactif est nécessaire pour l'élimination de cette couche d'oxydes. Martin *et al.* ont par ailleurs montré également que le tribofilm était formé de courtes chaînes d'orthophosphate de zinc et de fer recouvertes d'une fine couche de longues chaînes de pyrophosphate de zinc.

Ces différentes études ont conduits à plusieurs modèles de tribofilms décrits sur la figure 1-6.

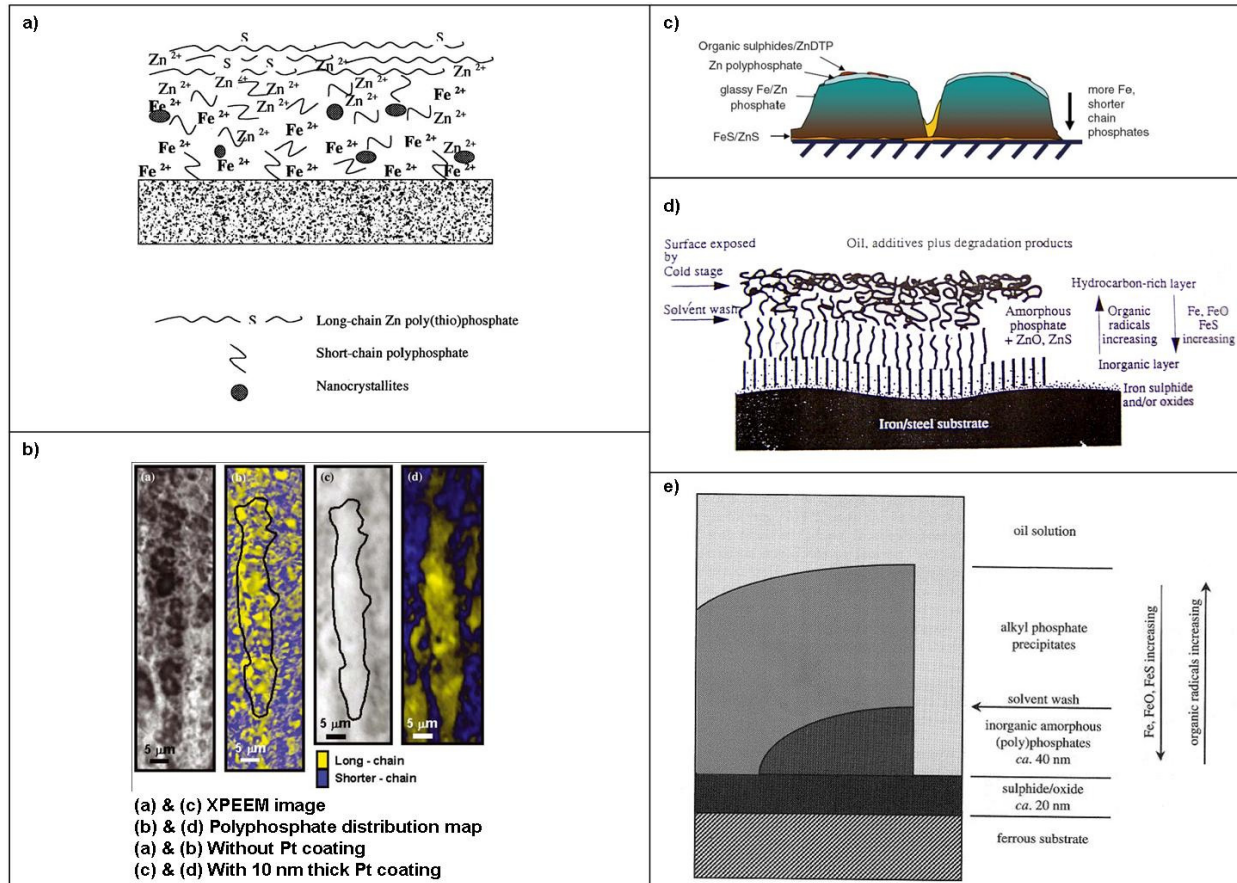


Figure 1-6 : Modèles schématiques de la structure des tribofilms de ZDDP : a) d'après Martin [38] ; b) d'après Nicholls [35] ; c) d'après Spikes[4], d) d'après Bell [33] & e) d'après Bec [31]

Ces différents modèles présentent le tribofilm comme un mélange de phosphates de fer et de zinc possédant des chaînes plus longues en surface et dont la proportion en fer augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'interface acier/film. La principale différence entre ces modèles concerne la couche d'oxyde et/ou de sulfure observée chez Spikes, Bell et Bec et qui est absente chez Martin.

I-4. Conclusions

Ainsi, concernant la formation et la structure des tribofilms, un certain nombre de connaissances sont acquises dont certaines sont accréditées par beaucoup d'auteurs :

- Les tribofilms se forment à des températures inférieures aux températures de formation des films thermiques et la vitesse de formation du tribofilm augmente avec la température.
- Ils se forment uniquement dans des conditions de lubrification limite, ils ne se forment pas lors d'un contact roulant ou si la couche hydrodynamique est sensiblement supérieure à la rugosité de surface [40-42].
- La composition chimique des tribofilms est similaire à celle des films thermiques mais ils sont mécaniquement plus résistants [6, 43, 44].
- Sur des surfaces frottantes en acier, leur épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres [30, 31, 45].
- Ils se forment par des îlots séparés et se développent graduellement jusqu'à couvrir la surface frottante mais en gardant l'hétérogénéité en épaisseur due aux îlots (Figure 1-5) [27, 30].
- Les îlots sont principalement composés de phosphate à l'état vitreux, recouvert d'une fine couche externe de polyphosphate de zinc. Au cœur du film, on observe du pyro- ou de l'ortho-phosphate [16, 38]. A l'extérieur des îlots, dans les « vallées », on observe majoritairement du zinc sous forme cationique mais la proportion de fer augmente avec la profondeur d'analyse jusqu'à la surface métallique [38].
- Plusieurs auteurs s'accordent sur la présence d'une fine couche d'oxyde ou de sulfure de fer ou de zinc à l'interface entre métal et îlots [31] mais Martin ne l'observe pas [38] puisque, selon lui, la « digestion » de la couche d'oxyde est la première étape de formation du tribofilm.

II- Propriétés mécaniques des tribofilms de ZDDP

Comparativement aux informations concernant la chimie et la structure de ces tribofilms on dispose de moins de ressources concernant leurs propriétés mécaniques.

En 1985, Tonck, Kapsa & Sabot produisent les premières mesures de propriétés mécaniques de tribofilms formés à partir de dialkyl-dithiophosphate de zinc [46]. Ils utilisent pour ce faire une bille de grand diamètre (9,5 mm), induisant une surface de contact de l'ordre de 1 cm^2 . La sollicitation du matériau est effectuée par le biais d'un pot vibrant entraînant des micro-glissements alternatifs de la bille sur le film, dont l'amplitude est inférieure à 1 nm. Ainsi, la raideur tangentielle du contact et le module de cisaillement du film peuvent être déterminés.

Cependant, compte tenu de la morphologie des films et du contact décrit, il est difficile d'estimer l'aire de contact réelle entre les îlots du tribofilm et la surface hémisphérique de la bille. En effet, du fait de leur faible épaisseur et de leur morphologie hétérogène, la sollicitation mécanique locale de ces films est difficile. Ce n'est que depuis une quinzaine d'années et l'avènement de moyens d'essais nanométriques en mécanique du contact (IFM, AFM, SFA, nanoindentation) qu'il est possible de mesurer spécifiquement les propriétés mécaniques des îlots de tribofilms assurant la charge dans le contact. Ainsi, plusieurs équipes s'intéressent à ces propriétés et à leurs influences dans le contact. Les appareillages et les approches étant différentes, nous avons choisis d'exposer les résultats obtenus en relation avec les techniques utilisées.

II-1. Mesures élastiques

Warren et Graham [27, 28], en 1998, utilisent un IFM pour mesurer le module élastique des tribofilms et des films thermiques. Ils utilisent une pointe de tungstène parabolique de rayon de courbure déterminé pour le contact et l'imagerie pré et post indentation. Ils se prémunissent de changements de géométrie de la pointe en effectuant, après chaque série d'indentations sur les échantillons de ZDDP, une indentation sur un échantillon d'or de référence.

Ils identifient une topographie « classique » du tribofilm avec des creux et des îlots et, du fait de l'alignement des îlots dans le sens de frottement, affectent à ces derniers le support de la majeure partie de la charge appliquée lors de l'essai tribologique. Grâce à la microscopie à force atomique, ils mesurent des différences maximales de hauteur de l'ordre de 400 et 250 nm pour les tribofilms et de l'ordre de 150 nm pour le film thermique. Cependant, même s'ils disposent de ces estimations de l'épaisseur des films, ils ne prennent pas en compte l'influence du substrat du module d'indentation mesuré.

En s'appuyant sur la théorie de la mécanique du contact élastique, développée par Hertz [47] et Sneddon [48], ils exploitent les portions élastiques de la courbe de charge (figure 1-7). Ces essais mettent en évidence des différences significatives concernant les propriétés élastiques du film suivant que la mesure est effectuée dans un creux ou sur un îlot : les mesures donnent un module d'indentation de 25 à 40 GPa pour les creux alors que celui-ci s'élève de 80 à 210 GPa pour les îlots, ce qui, pour la valeur supérieure, s'approche étonnamment de la valeur du module élastique du substrat.

D'autre part, ils mesurent la limite de cisaillement à partir de la charge à laquelle les équations de Hertz divergent des données expérimentales. Ils extraient ainsi une valeur de 2,6 GPa dans les creux et une valeur presque 2 fois plus élevée de 4,5 GPa sur les îlots.

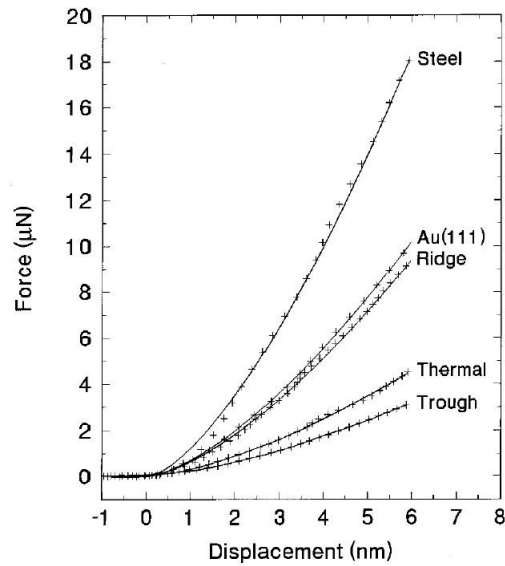


Figure 1-7 : Courbes de charge élastique obtenues par Warren *et al.* [27] grâce à l'IFM sur le substrat d'acier (Steel), de l'or monocristallin (Au(111)), le film thermique (Thermal), les îlots (Ridge) et les creux (Trough) du tribofilm. Les croix représentent les données effectivement mesurées, les lignes continues représentent les données calculées grâce à la théorie du contact élastique développée par Hertz.

Ye *et al.* [49] utilisent un AFM en mode « tapping » et mesurent les différences de propriétés élastiques de tribofilms ZDDP/MoDTC et ZDDP en générant une image de décalage de phase (figure 1-8). La fabrication des tribofilms est réalisée sur un montage pion-disque à 80°C avec 2 huiles commerciales contenant, pour l'une, l'additif anti usure ZDDP et, pour l'autre, le ZDDP et un additif modificateur de frottement, le MoDTC. Le pion est en acier 100C6 et le disque en acier cémenté. Les conditions de frottement durant l'essai sont une pression de contact de 700 MPa et une vitesse de 0,03 m.s⁻¹.

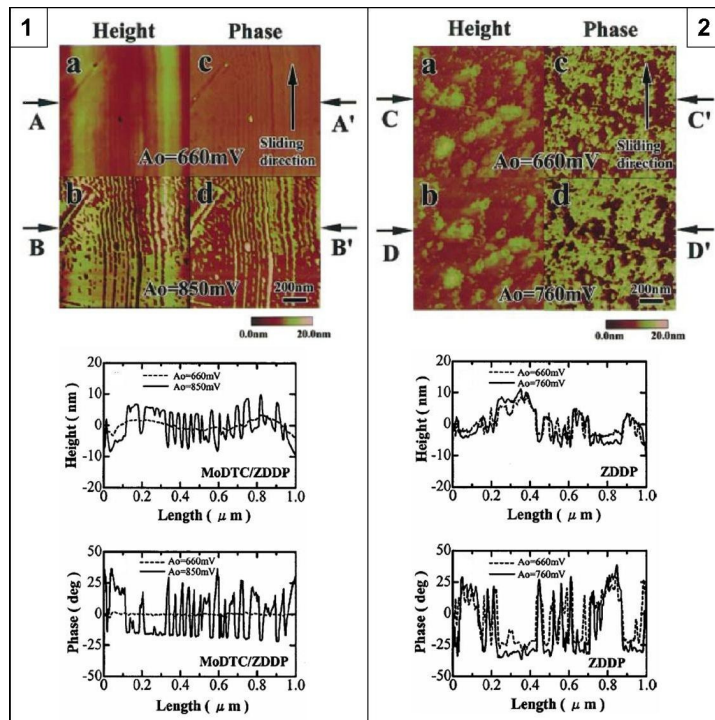


Figure 1-8 : Images et profils en AFM Mode "tapping" (topographie et phase) pour 2 amplitudes d'oscillation du levier sur des tribofilms (1) ZDDP/MoDTC et (2) ZDDP selon Ye *et al.*[49]

En AFM mode tapping, du fait de la différence des amplitudes maximales d'oscillations du cantilever (A_0 sur la figure 1-8) entre les 2 surfaces (ZDDP/MoDTC et ZDDP), Ye déduit que le module du ZDDP seul est plus élevé que le module du mélange ZDDP/MoDTC mais ne donnent pas de valeur pour cette propriété mécanique.

Ye *et al.* ne donnent pas de valeurs d'épaisseur pour les tribofilms étudiés avec l'IFM et ne peuvent donc pas prendre en compte l'influence du substrat. Mais, en tout état de cause, cela n'invalide pas leur étude comparative des propriétés des différents tribofilms obtenus si on suppose que les 2 films ont la même épaisseur. Cependant, les profils topographiques qu'ils montrent révèlent une faible différence de hauteur entre îlots et creux, de l'ordre de la vingtaine de nanomètres.

II-2. Indentation quasi-statique

Cette technique permet d'extraire à partir de la courbe de décharge, c'est-à-dire à charge maximale, les valeurs de dureté et de module élastique.

Ye *et al.* [50] utilisent également un nanoindenteur Triboscope[®] de Hysitron, Inc. équipé d'une pointe Berkovich, i.e. présentant un angle de $115,12^\circ$ entre arêtes. Les tribofilms sont fabriqués de façon identique à celle décrite précédemment. D'un point de vue topographique, Ye *et al.* mesurent, grâce au Triboscope[®], des îlots d'une hauteur maximale de 100 nm qu'ils choisissent comme position d'indentation.

Ye *et al.* trouvent, d'après la figure 1-9, pour des enfoncements supérieurs à 30 nm, des propriétés mécaniques constantes avec un module d'indentation proche du module d'élasticité du substrat, une dureté élevée de l'ordre de celle de la silice et pas de différence significative entre le tribofilm formé à partir de MoDTC/ZDDP et celui formé à partir de ZDDP seul. Ce résultat est surprenant puisqu'ils mesurent une épaisseur de tribofilm de 100 nm. Pour des enfoncements plus faibles, ils observent une augmentation des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la profondeur d'indentation (Figure 1-9-c). L'extrapolation des courbes de la figure 1-9-c à l'enfoncement nul donne un module d'indentation d'environ 75 GPa et une dureté de l'ordre de 2,5 GPa. Il est important de remarquer que Ye *et al.* ne soustraient pas l'influence du substrat des propriétés élastiques mesurées.

D'autre part, en étudiant les courbes de charge, Ye *et al.* mesurent, à un enfoncement de 1 nm, un module de 86,6 GPa pour le tribofilm ZDDP/MoDTC et de 130 GPa pour le tribofilm ZDDP. Ces valeurs sont sensiblement éloignées de celles observées grâce aux courbes de décharge obtenues en nanoindentation, surtout en ce qui concerne le tribofilm ZDDP.

De plus, grâce à la théorie du contact élastique de Hertz, Ye a pu estimer la limite élastique des tribofilms et mettre en évidence une différence de l'ordre de 30% entre ZDDP (3,3 GPa) et ZDDP/MoDTC (2,3 GPa).

Il convient également de remarquer que l'on devine, sur les images AFM, figure 1-9, la formation d'un bourrelet autour des indents qui n'est pas prise en compte dans les résultats de Ye *et al.*

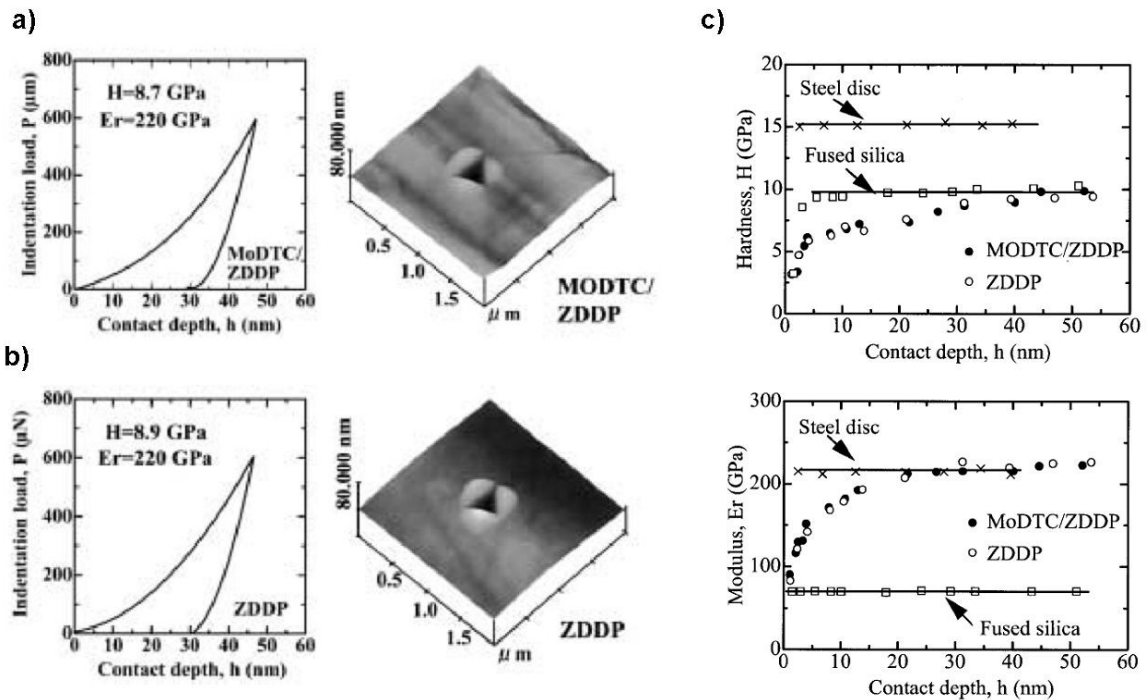


Figure 1-9 : Propriétés mécaniques de tribofilms selon Ye et al. [50] a) Courbe d'indentation (charge enfoncement) relative au tribofilm MoDTC/ZDDP et image AFM de l'empreinte résiduelle, b) Courbe d'indentation relative au tribofilm ZDDP et image AFM de l'empreinte résiduelle, c) Propriétés mécaniques en fonction de la profondeur d'indentation.

Aktary *et al.* [30] couplent l'utilisation d'un nanoindenteur Triboscope[®] de Hysitron, Inc. et d'un SPM Dimensions 3100[®] de Digital Instruments, Inc. pour l'imagerie. Ils utilisent une pointe « Cube corner » en diamant, présentant un angle de 90° entre arêtes, en appliquant une force maximale de $100 \mu\text{N}$ avec une vitesse de charge de $10 \mu\text{N/s}$. Pour déterminer le module réduit et la dureté des tribofilms testés, ils utilisent le logiciel fourni par Hysitron dans lequel est implémentée la méthode d'analyse de Oliver & Pharr [51] qui sera explicitée dans la partie III-3.2. Les tribofilms sont préparés à partir d'une solution contenant 1,49 % en masse d'un mélange commercial de ZDDP (15% Iso-octyle et 85% Iso-butyle) sur des substrats d'acier 100C6 grâce à un tribomètre Cameron-Plint en configuration sphère-plan. La charge appliquée est de 225 N et la fréquence de mouvement de 25 Hz sur une course de 7 mm.

Aktary *et al.* (figure 1-10) mesurent sur les îlots un module réduit de l'ordre de 90 ± 20 GPa et une dureté comprise entre 2 et 6 GPa. Dans leur démarche expérimentale, ils concluent que, une fois le tribofilm formé, ses propriétés mécaniques ne varient quasiment pas avec la durée du frottement. Ils mettent également en évidence une différence de propriétés mécaniques importante entre les tribofilms et les films formés par voie thermo-oxydative, ces derniers présentant un module réduit et une dureté nettement moindres. Cependant, avec des erreurs relatives de l'ordre de 30% sur le module et la dureté, il semble difficile de conclure quant à la dépendance ou l'indépendance des propriétés mécaniques vis-à-vis du paramètre temps de formation.

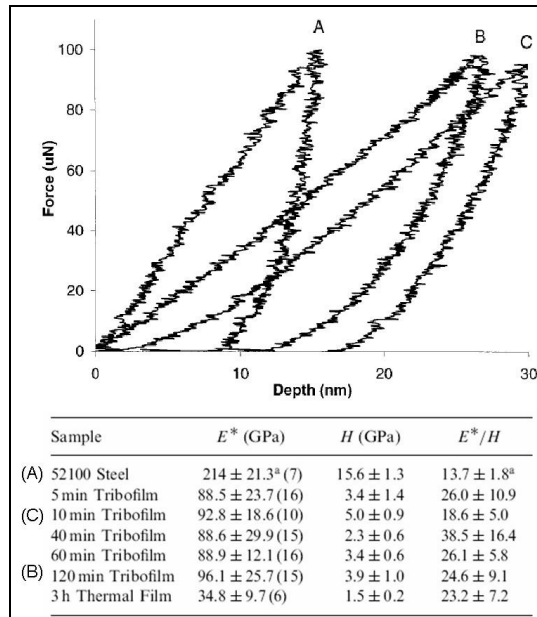


Figure 1-10 : Résultats de nanoindentation obtenus par Aktary *et al.* [30] sur des tribofilms réalisés avec différents temps de frottement

D'autre part, Aktary *et al.* ne prennent pas en compte l'influence du substrat dans leurs mesures de module d'élasticité et ne donnent pas l'évolution de l'épaisseur des tribofilms avec la durée de frottement. Or, le couplage de ces paramètres peut avoir une influence significative sur la mesure des propriétés élastiques.

Nicholls *et al.* [35, 52-55] utilisent également un Triboscope[®] de Hysitron, Inc. équipé d'une pointe Berkovich en diamant ainsi qu'un IFM pour mesurer les propriétés mécaniques des tribofilms. Les additifs utilisés sont les mêmes que ceux d'Aktary *et al.* et les tribofilms, générés sur substrat d'acier 100C6, sont également préparés dans les mêmes conditions que celles définies par Aktary *et al.* précédemment décrites.

Ainsi, dans un premier temps [52], Nicholls *et al.*, grâce au Triboscope[®], retrouvent les résultats de Warren et Graham [27], obtenus avec un IFM, concernant les propriétés élastiques des îlots mais sans mettre en évidence de différences significatives entre le centre et le bord des îlots. Ils trouvent un module réduit d'environ 75 à 90 GPa pour le tribofilm.

Dans un second temps [53], Nicholls *et al.* ont utilisé le modèle de décomposition de Song et Pharr [56] pour tenir compte des propriétés mécaniques du substrat lors des mesures élastiques et extraire le module du tribofilm de la mesure globale.

La figure 1-11 montre les îlots choisis pour effectuer les essais de nanoindentation et les résultats obtenus : l'îlot noté « Région 1 » a une épaisseur estimée à 115 nm, les essais d'indentation sont effectués à une charge maximale de 50 μ N correspondant à un enfoncement d'environ 15 nm dans le tribofilm. D'autre part, la zone d'indentation notée « Région 2 » a été choisie car elle est composée d'îlots plus petits (épaisseur estimée à ~85 nm) et semble correspondre à des longueurs de chaîne plus courtes. Pour les essais d'indentation effectués dans cette zone, où le film est plus fin, la charge maximale a été de 30 μ N. Cependant, les résultats obtenus en termes de propriétés mécaniques sont dispersés. Nicholls *et al.* associent cette dispersion à la faible épaisseur du film dans cette région

Pour la « Région 1 », le module réduit d'indentation film/substrat est de $80,5 \pm 4,5$ GPa et, après application du modèle, le module de film est évalué à 67,4 GPa. Ainsi, grâce au couplage de techniques d'analyse chimique à la nanoindentation, Nicholls *et al.* affirment « avoir réalisé la première corrélation entre les propriétés élastiques du tribofilm et la longueur des chaînes de polyphosphate qui le composent ».

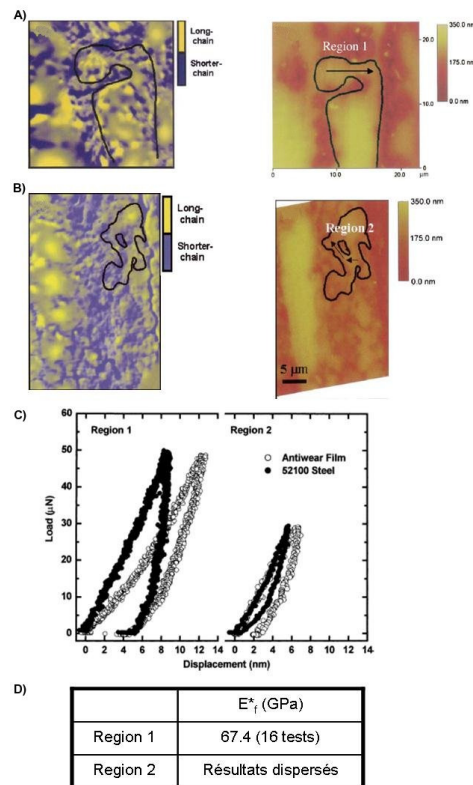


Figure 1-11 : A) Image XPEEM (gauche) et AFM (droite) de l'îlot noté Region 1, B) Image XPEEM (gauche) et AFM (droite) de l'îlot noté Region 2, C) Courbes d'indentation obtenues sur les échantillons Région 1 & 2 et sur le substrat à proximité, D) Résultats obtenus pour le module réduit du tribofilms d'après [53]

Nicholls et Pereira s'intéressent également aux propriétés mécaniques de tribofilms formés sur d'autres substrats et principalement sur alliage Al-Si [54, 55]. Le but est de modéliser le contact chemise-piston pour des moteurs chemisés en aluminium. Ils trouvent des îlots principalement formés sur les grains de Si (ce sont ces derniers qui supportent la majeure partie de la charge et non la matrice d'aluminium). Ces îlots présentent un module élastique du même ordre que ceux formés sur substrat acier, évalué autour de 75 GPa.

II-3. Indentation dynamique

Bec *et al.*, grâce à un appareil à force de surface (SFA), ont pu mesurer les propriétés mécaniques de tribofilms [31, 57-60]. Ce SFA possède la particularité de permettre une mesure continue de la raideur de contact grâce par des mesures dynamiques (méthode CSM décrite dans III-3.3.). D'autre part, étant conçu comme un tribomètre moléculaire, cet appareil permet également la mesure de la force tangentielle ainsi que de la raideur de contact tangentielle et permet donc d'effectuer des essais de frottement locaux [46, 61]. Il permet également l'imagerie topographique de la zone à indenter, le positionnement précis de la pointe sur la surface selon les 3 axes et le nano-usinage par rayages successifs de la surface.

Les premiers résultats obtenus grâce à cet appareil et une méthode de calcul originale, qui sera détaillée par la suite, sur des tribofilms relativement fins (50 à 100 nm) n'ont pas mis en évidence de différences significatives avec les auteurs cités ci-dessus [57]. Bec et Nicholls extraient les propriétés élastiques du film à partir du module mesuré qui prend en compte les

propriétés élastiques du substrat. Mais ils utilisent des modèles différents : Nicholls utilise le modèle de Song et Pharr alors que Bec *et al.* utilisent un modèle qu'ils ont développé pour des couches minces souples déposées sur des substrats plus raides [58, 62]. Ainsi, Bec *et al.* mesurent un module de film de l'ordre de 80 à 120 GPa. Cependant, ils sont les premiers à montrer des mesures de dureté pour ces films minces (2 à 4,5 GPa).

En 1999, Bec met en œuvre sa technique d'analyse sur des tribofilms formés à partir de ZDDP à chaînes alkyles secondaires sur un substrat d'acier EN31 (composition très proche du 100C6) par une machine AMSLER reproduisant le contact came-poussoir [31]. Bec mesure un module d'élasticité initial sensiblement plus faible, de 15 à 40 GPa, que celui obtenu par les auteurs précédents et met en évidence une augmentation des propriétés mécaniques du tribofilm avec la profondeur d'indentation. Pour dissocier cet effet d'un possible gradient de propriétés dans le tribofilm, Bec effectue des nano-usinages successifs de la surface du tribofilm (figure 1-12) puis mesure les propriétés mécaniques à la profondeur atteinte. Ces expérimentations ne montrent pas de gradient de propriété dans le tribofilm. Bec associe donc cette augmentation de module à l'augmentation de pression due au confinement du film sous l'indenteur au fur et à mesure de l'enfoncement. Ce phénomène, appelé « effet enclume » a déjà été observé sur des films minces polymériques déposés sur substrat dur [63] et sera détaillé dans la suite de ce mémoire.

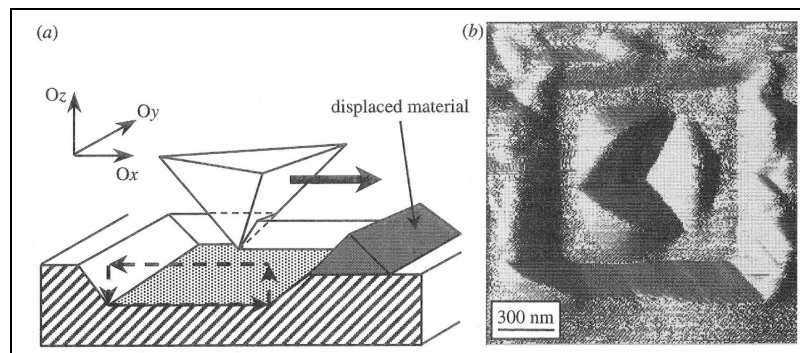


Figure 1-12 : Procédure de nano-usinage et indentation grâce au SFA muni d'une pointe Berkovich. (a) procédure d'abrasion de matière, (b) image de la zone creusée et de l'empreinte résiduelle de l'indentation effectuée à l'intérieur. D'après [31]

Grâce à ces travaux, complétés par des essais effectués sur des tribofilms n'ayant pas subi de nettoyage avec solvant préalable, comme le montre la figure 1-13, Bec *et al.* ont pu détailler le modèle de tribofilm présenté précédemment sur la figure 1-6 D.

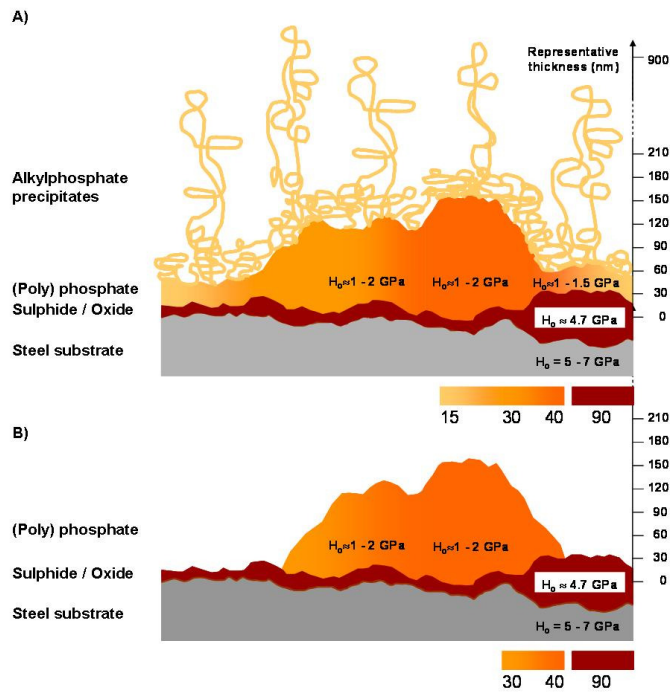


Figure 1-13 : Modèle détaillé de tribofilm A) avant nettoyage solvant, B) après nettoyage solvant ; d'après Bec *et al.* [31]

II-4. Conclusions

A travers cette revue des moyens et méthodes d'extraction des propriétés mécaniques des tribofilms de ZDDP, on se rend compte de la relative disparité des résultats et on peut identifier deux différences majeures : d'une part, les matériaux testés ne sont pas forcément les mêmes (ZDDP primaires, secondaires ou mélangés, à chaînes alkyles courtes ou longues, huiles solvantes variées) ni obtenus dans des conditions semblables (type de contact, température de la solution). D'autre part, les moyens de mesures et le type de sollicitations sont sensiblement différents : mesures en contact sphérique avec l'IFM, contact « pointu » avec le triboscope ou le SFA, mesures dynamiques avec le SFA et l'AFM et statiques pour les autres.

D'autre part, ce type d'essais, à l'échelle nanométrique, n'est pas aisé à interpréter. Même si tous reposent sur les principes de la mécanique du contact développée par Hertz, Sneddon et Johnson, il existe des subtilités que l'on peut déjà entrevoir : influence du substrat, estimation de l'aire de contact faussée du fait d'un amoncellement de matière en périphérie de l'indent, de la rugosité de surface et du défaut de la pointe utilisée...

C'est pourquoi il nous semble important de préciser les notions de mécanique du contact impliquées dans les essais d'indentation, les hypothèses associées et les différentes méthodes d'extractions de propriétés mécaniques associés à ces essais d'indentation locaux.

III- Mécanique du contact & propriétés mécaniques

Le développement, au cours des années 90, des méthodes d'indentation instrumentée nanométriques, c'est-à-dire permettant la mesure simultanée du déplacement et de la force appliquée avec des résolutions de l'ordre, respectivement, du pm et du nN, a permis d'envisager la mesure des propriétés mécaniques de couches minces. Associé à des tables micrométriques permettant de choisir précisément la zone désirée pour l'essai, cet outil est particulièrement adapté aux tribofilms. En effet, du fait de la structure hétérogène de ces tribofilms sous forme d'îlots dispersés sur la surface, il est important de connaître avec précision la zone sollicitée.

Après avoir décrit les principes théoriques sur lesquels reposent ces mesures, et les différentes méthodes d'extraction des propriétés mécaniques, nous mettrons en évidence les sources potentielles d'erreur pouvant affecter les résultats.

III-1. Théorie du contact élastique

Un corps élastique est un solide semi infini délimité par une surface libre à l'intérieur duquel les déformations sont proportionnelles aux contraintes appliquées. Résoudre le « problème élastique » consiste à calculer les contraintes et les déformations dans un corps élastique soumis à des conditions aux frontières définies en termes de contraintes, de déplacements ou d'une combinaison des deux.

La première tentative de solution d'un tel problème est à mettre au crédit de Hertz [47] qui, en 1882, a reconnu la similarité mathématique entre un corps élastique semi-infini et un champ de potentiels électriques. Cette analogie lui permit de calculer la surface de contact, la distribution de pression et le rapprochement mutuel entre 2 sphères en contact soumises à une charge donnée.

Dans la littérature relative à l'indentation, le modèle le plus fréquemment cité pour ce qui est du contact élastique est celui de Sneddon [48]. La figure 1-14 représente la géométrie de contact considérée.

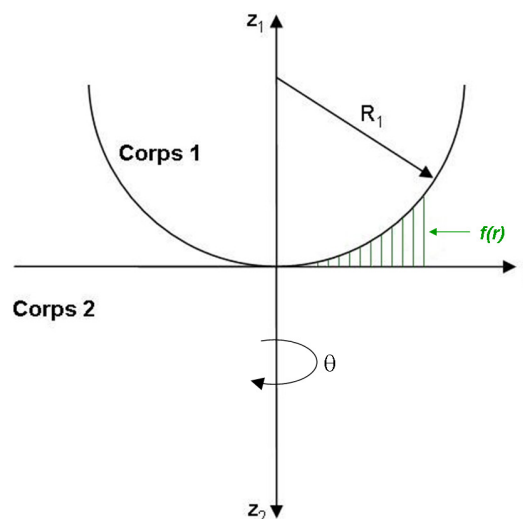


Figure 1-14 : Représentation schématique de la géométrie considérée pour le contact élastique et système de coordonnées associé.

L'origine du repère (r, z) est le point de premier contact entre le Corps 1 et le Corps 2. $f(r)$ représente la distance entre les surfaces des deux corps lorsque ceux-ci sont en contact ponctuel. D'autre part, on considérera les 2 corps en contact comme homogènes et élastiquement isotropes.

La figure 1-15 représente le contact sous charge. Les 2 corps sont déformés suite à l'application d'une charge normale.

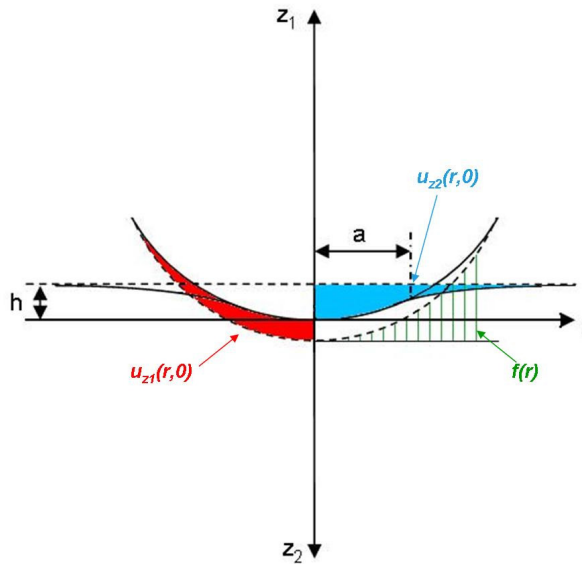


Figure 1-15 : Contact élastique sous charge normale d'après Sneddon. On observe les déformations des surfaces en contact en traits continus comparativement aux surfaces non déformées en pointillés.

Les pointillés sur la figure 1-15 représentent les surfaces originelles des 2 corps non déformés. a désigne le rayon de contact effectif entre les 2 surfaces. La figure 1-15 montre que, suite à l'application de la charge, la surface du Corps 1 a été déformée de $u_{z1}(r,0)$, et celle du Corps 2 l'a été de $u_{z2}(r,0)$.

Les problèmes d'indentation s'intéressent principalement à l'enfoncement global défini par h sur la figure 1-15. Ainsi, à l'intérieur du rayon de contact, la somme des déformations des surfaces doit être égale à l'enfoncement global moins la séparation originelle, $f(r)$. On a donc :

$$u_{z1}(r,0) + u_{z2}(r,0) = h - f(r), \text{ pour } r \leq a \quad \text{Eq. 1-1}$$

Par ailleurs, à l'extérieur du rayon de contact, on considère qu'il n'y a pas de contraintes normales, soit :

$$\sigma_{zz}(r,0) = 0, \text{ pour } r > a \quad \text{Eq. 1-2}$$

Considérant 1-1 et 1-2, en posant l'hypothèse d'un contact sans frottements on obtient :

$$\sigma_{rz}(r,0) = 0, \text{ pour } r \leq a \quad \text{Eq. 1-3}$$

1-1, 1-2 et 1-3 fournissent les conditions aux frontières du problème élastique en général modélisant la pénétration d'un corps dans une surface.

Sneddon résout ce problème en utilisant une méthode de transformation intégrale. Il obtient pour la charge :

$$P = \pi E_r a \int_0^1 \chi(t) \cdot dt \quad \text{Eq. 1-4}$$

Avec

$$\chi(t) = \frac{2}{\pi} \left[h - t \int_0^t \frac{f'(x)}{\sqrt{t^2 - x^2}} \cdot dx \right] \quad \text{Eq. 1-5}$$

Où x représente la coordonnée radiale adimensionnée, soit $x=r/a$.

Considérant une fonction $f(x)$ ne présentant pas de singularité aux frontières, c'est-à-dire pour $x=1$, l'enfoncement h est alors donné par

$$h = \int_0^1 \frac{f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} \cdot dx \quad \text{Eq. 1-6}$$

Et l'équation 1-4 peut alors s'écrire

$$P = 2E_r a \int_0^1 \frac{x^2 f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} \cdot dx \quad \text{Eq. 1-7}$$

Où E_r est le module réduit défini par

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad \text{Eq. 1-8}$$

Avec E_1 , ν_1 et E_2 , ν_2 qui sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson des Corps 1 et 2.

Les équations 1-6 et 1-7 sont les expressions générales définissant l'enfoncement et la charge nécessaire à un tel enfoncement entre 2 corps élastiques. Nous allons étudier plus précisément par la suite les cas du contact Hertzien (Sphère-plan ou paraboloïde-plan) et du contact cone-plan.

III-1.1. Contact entre une sphère ou un paraboloïde de révolution et un plan

a) Relations charge-enfoncement

Dans le cas d'un contact entre 2 sphères de rayons R_1 et R_2 , $f(r)$ s'exprime par

$$f(r) = R - \sqrt{R^2 - r^2} \quad \text{Eq. 1-9}$$

où $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$.

Si le corps 2 est un plan (R_2 infini) et pour de petits r , la relation 1-9 est proche de la relation 1-10, ci-dessous, utilisée par Hertz pour décrire le contact d'un parabolöide de révolution et d'un plan.

$$f(r) = \frac{r^2}{2R} \quad \text{Eq. 1-10}$$

Ainsi, à partir de l'équation 1-10, en posant $r = ax$ ($x \leq 1$), on a

$$f(x) = \frac{a^2 x^2}{2R} \quad \text{Eq. 1-11}$$

Et

$$f'(x) = \frac{a^2}{R} x \quad \text{Eq. 1-12}$$

Ainsi, l'équation 1-6 s'exprime par

$$h = \frac{a^2}{R} \int_0^1 \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} \cdot dx \quad \text{Eq. 1-13}$$

En utilisant un changement de variable $x = \sin t$ puis en intégrant par parties on obtient

$$h = \frac{a^2}{R} \quad \text{Eq. 1-14}$$

De même, pour la charge, l'équation 1-7 devient

$$P = \frac{2E_r a^3}{R} \int_0^1 \frac{x^3}{\sqrt{1-x^2}} \cdot dx \quad \text{Eq. 1-15}$$

Puis,

$$P = \frac{4E_r a^3}{3R} \quad \text{Eq. 1-16}$$

En combinant 1-14 et 1-16 on exprime la charge en fonction de l'enfoncement par

$$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h^{3/2} \quad \text{Eq. 1-17}$$

D'autre part, si l'on considère un indenteur rigide, i.e. $\frac{E_2}{E_1} \square 1$ ou $u_{z1}(r;0)=0$, alors la profondeur de contact, h_c , est égale à $f(x)$ évaluée au rayon de contact, soit pour $x=1$ ($r=a$) et on a

$$h_c = \frac{a^2}{2R} = \frac{h}{2} \quad \text{Eq. 1-18}$$

b) Calcul des contraintes dans le contact

La pression moyenne dans le contact, p_m , est le rapport entre la charge et l'aire de contact projetée dans le plan perpendiculaire à l'axe de charge au niveau de la frontière du contact définie par le rayon de contact, a . En utilisant 1-18, cette aire de contact est donc

$$A_c = \pi a^2 = \pi R h \quad \text{Eq. 1-19}$$

En effectuant ce rapport sur l'équation 1-17, on obtient

$$p_m = \frac{P}{A_c} = \frac{4E_r}{3\pi} \sqrt{\frac{h}{R}} \quad \text{Eq. 1-20}$$

A partir de 1-20, il est intéressant de faire deux observations. D'abord, la pression moyenne dans le contact, p_m , s'exprime seulement en fonction du module réduit, E_r , de la profondeur d'enfoncement, h , et du rayon, R , de la sphère. Ensuite, p_m tend vers 0 pour les petits enfoncements. Ces observations sont importantes car la dureté est définie comme la pression moyenne de contact entre indenteur et échantillon lorsque l'on passe dans le domaine de déformation plastique. Cela n'empêche pas de définir une pression moyenne dans le domaine élastique mais il ne s'agit pas de la dureté.

D'autre part, Hertz a montré que les contraintes axiales à l'intérieur du contact, i.e. pour $r < a$, s'exprimaient

$$\sigma_{zz}(r, 0) = p_0 \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} \quad \text{Eq. 1-21}$$

Où p_0 est la pression au centre du contact, i.e. $r=0$, et, dans ce cas, la pression maximale dans le contact. On retrouve la pression moyenne en intégrant 1-21 sur l'aire de contact pour retrouver la charge puis en divisant par A_c , soit :

$$P = \int_0^a \sigma_{zz}(r, 0) \cdot 2\pi r \cdot dr = \frac{2}{3} p_0 \pi a^2 \quad \text{Eq. 1-22}$$

$$p_m = \frac{P}{A_c} = \frac{2}{3} p_0 \quad \text{Eq. 1-23}$$

Par ailleurs, le long de l'axe de symétrie que représente l'axe des z , d'après [64], les contraintes de cisaillement sont décrites par

$$\sigma_{rz}(0, z) = -p_0 \left[(1+\nu) \left(1 - \frac{z}{a} \tan^{-1} \left(\frac{a}{z} \right) \right) + \frac{3}{2 \left(1 + \frac{z^2}{a^2} \right)} \right] \quad \text{Eq. 1-24}$$

En dérivant et en résolvant

$$\frac{d\sigma_{rz}(0, z)}{dz} = 0 \quad \text{Eq. 1-25}$$

on trouve, en considérant un coefficient de Poisson de 0,3, l'enfoncement pour lequel la contrainte de cisaillement sera maximale, $z=0,57a$. Ainsi, pour un matériau présentant un coefficient de Poisson de 0,3, la zone de cisaillement maximal se trouve en dessous de la surface de contact à une profondeur approximative représentant un peu plus de la moitié du rayon de contact. En intégrant cet enfoncement dans 1-24 on calcule la contrainte maximale de cisaillement

$$\tau_{\max} = 0,31p_0 = 0,47p_m \quad \text{Eq. 1-26}$$

III-1.2. Contact cône-plan

Nous allons ici nous intéresser au contact élastique entre un cône de demi-angle au sommet ψ et un plan comme défini sur la figure 1-16.

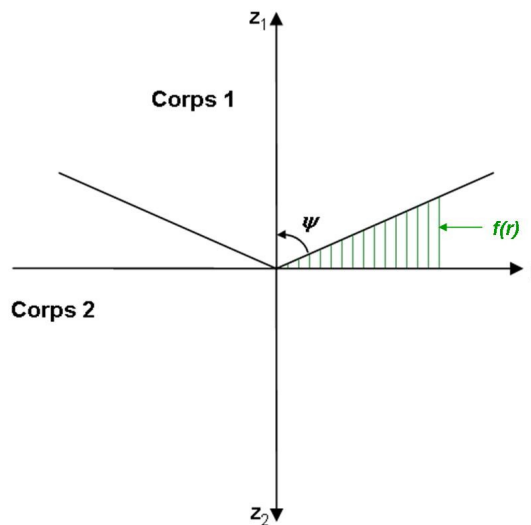


Figure 1-16 : Représentation schématique du contact cône-plan

a) Relations charge-enfoncement

Dans le cas du contact cône-plan, on a

$$f(r) = r \cot \psi \quad \text{Eq. 1-27}$$

Soit, en coordonnées adimensionnées

$$f(x) = ax \cot \psi \quad \text{Eq. 1-28}$$

Et

$$f'(x) = a \cot \psi \quad \text{Eq. 1-29}$$

Ainsi, grâce à 1-6 et 1-7, l'enfoncement et la charge sont

$$h = \frac{\pi}{2} a \cot \psi \quad \text{Eq. 1-30}$$

$$P = 2E_r a^2 \cot \psi \int_0^1 \frac{x^2}{\sqrt{1-x^2}} \cdot dx \quad \text{Eq. 1-31}$$

Et en effectuant le même changement de variable que précédemment, $x = \sin t$, la relation 1-31 devient

$$P = \frac{\pi}{2} E_r a^2 \cot \psi \quad \text{Eq. 1-32}$$

En combinant 1-30 et 1-32 on obtient finalement la charge en fonction de l'enfoncement

$$P = \frac{2}{\pi} E_r (\tan \psi) h^2 \quad \text{Eq. 1-33}$$

On remarque que la charge est proportionnelle au carré de l'enfoncement.

D'autre part, si l'on considère un indenteur rigide, i.e. $\frac{E_2}{E_1} = 1$, alors, comme dans le cas sphère-plan, la profondeur de contact h_c est égale à $f(x)$ évaluée au rayon de contact, soit pour $x=1$, et on a

$$h_c = a \cot \psi = \frac{2}{\pi} h \quad \text{Eq. 1-34}$$

b) Calcul des contraintes dans le contact

Considérant la définition de la pression moyenne donnée dans III-1.1.b, on a, dans le cas du contact cône-plan

$$p_m = \frac{P}{A_c} = \frac{2a^2 h^2}{\pi^2} E_r \tan \psi \quad \text{Eq. 1-35}$$

Love [65], en 1939, a calculé les champs de contraintes et de déformations dans le cas d'un contact élastique cône-plan. Il trouve

$$\sigma_{zz}(r, 0) = p_m \cosh^{-1} \left(\frac{a}{r} \right) \quad \text{Eq. 1-36}$$

Considérant un matériau incompressible pour le Corps 2, i.e. $\nu_2=0,5$, il trouve également

$$\sigma_{rz}(0, z) = \frac{E_r a^2 \cot \psi}{2(a^2 + z^2)} \quad \text{Eq. 1-37}$$

En cherchant la racine de la dérivée de $\sigma_{rz}(0, z)$ par rapport à z , on trouve que l'enfoncement pour lequel les contraintes de cisaillement sont maximales est $z=0$. Ainsi, au point de contact entre le cône et le plan la contrainte de cisaillement est

$$\sigma_{rz}(0,0) = \frac{E_r \cot \psi}{2} \quad \text{Eq. 1-38}$$

III-1.3. Récapitulatif des relations du contact élastique

	Paraboloïde, Sphère	Cône
h_c/h	$1/2$	$2/\pi$
$P=f(h)$	$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h^{3/2}$	$P = \frac{2}{\pi} E_r (\tan \psi) h^2$
$\sigma_{zz}(r,0)$	$p_0 \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2}$	$p_m \cosh^{-1}\left(\frac{a}{r}\right)$
$S = \frac{dP}{dh}$	$2E_r R^{1/2} h^{1/2} = 2E_r a$	$\frac{4}{\pi} E_r (\tan \psi) h = 2E_r a$

Tableau 1-1 : Récapitulatif des principales relations établies dans le cadre de la mécanique du contact élastique entre un solide de révolution indéformable et un plan.

Le tableau 1-1 récapitule les relations entre charge, déplacement et contrainte dans le cadre de l'enfoncement d'un indenteur sphérique ou conique dans un plan. De plus, on voit apparaître la raideur de contact définie par $S = \frac{dP}{dh}$. Ce paramètre sera utilisé lors de l'interprétation des courbes charge déplacement obtenues à partir des essais d'indentation instrumentée.

III-2. Contact élasto-plastique

Nous allons ici introduire le critère pour l'établissement des déformations plastiques au sein du matériau. Cette analyse a été développée par Tabor [66] pour les métaux. Il s'agit de considérer que l'établissement de la plasticité est gouverné par le critère de Tresca, qui définit que les déformations plastiques débutent lorsque les contraintes de cisaillement maximales atteignent un seuil critique donné par

$$\tau_{\max} = k = \frac{\sigma_y}{2} \quad \text{Eq. 1-39}$$

Où k et σ_y représentent les limites élastiques respectivement en cisaillement et en tension.

III-2.1. Cas du contact sphérique

Nous avons vu que, dans le cas d'un contact sphérique, considérant un indenteur rigide et un matériau avec un coefficient de Poisson de 0,3, les contraintes maximales de cisaillement ont lieu le long de l'axe z , à une profondeur de $0,57a$ sous la surface de contact et ont une valeur de $0,31p_0$.

En utilisant le critère de Tresca, on a

$$p_0 = 1,6\sigma_y \quad \text{Eq. 1-40}$$

$$p_m = 1,1\sigma_y \quad \text{Eq. 1-41}$$

Ainsi, la plastification débute lorsque la pression moyenne de contact est supérieure de 10% à la limite élastique en tension. En substituant p_m dans 1-20, on obtient

$$h_{plast} = 0,62R\pi^2 \left(\frac{\sigma_y}{E_r} \right)^2 \quad \text{Eq. 1-42}$$

Ainsi, l'enfoncement pour lequel les déformations plastiques débutent, h_{plast} , est proportionnel au rayon de contact de l'indenteur, R , et à $\left(\frac{\sigma_y}{E_r} \right)^2$.

III-2.2. Cas du contact conique

De même, dans le cas du contact avec un cône on a vu que, pour un matériau incompressible et un indenteur rigide, les contraintes de cisaillement maximales avait lieu au niveau de la pointe de l'indenteur et valaient, d'après 1-38,

$$\tau_{\max} = \sigma_{rz}(0,0) = \frac{E_r \cot \psi}{2} \quad \text{Eq. 1-43}$$

Ainsi,

$$\sigma_y = E_r \cot \psi \quad \text{Eq. 1-44}$$

Et la plastification aura lieu au niveau de la pointe du cône si $\cot \psi \geq \frac{\sigma_y}{E_r}$. Ainsi, dans le cas du contact conique avec un matériau incompressible, la plastification est gouvernée par la géométrie de l'indenteur et n'est reliée ni à la charge appliquée, ni à la pression de contact.

III-2.3. Plasticité

La dureté, H , d'un matériau est, en général, définie comme la pression moyenne de contact :

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \text{Eq. 1-45}$$

Tabor [66] a montré que, si le processus de pénétration de l'indenteur dans le plan génère des déformations purement plastiques, alors la dureté était directement proportionnelle à la limite élastique du matériau testé. Ainsi,

$$H = C\sigma_y \quad \text{Eq. 1-46}$$

C , appelé facteur de contrainte, est compris entre 2,8 et 3,2 pour les métaux et est, selon Tabor, indépendant de la géométrie de contact mise en œuvre.

Cependant, différents modes de durcissement des matériaux existent : écrouissage, effet enclume, phénomènes d'accommodation temporelle... Ainsi la dureté peut être sujette à variation selon le niveau de déformation appliquée et/ou la façon dont est appliquée cette déformation.

Les champs de déformations développées sous l'indenteur sont complexes et on parlera de déformation caractéristique. Cette déformation caractéristique est un scalaire permettant de quantifier le champ de déformations générées. Dans le cas des indenteurs « pointus », Tabor établit cette déformation caractéristique, ε_c :

$$\varepsilon_c = 0,2 \cdot \cot \psi \quad \text{Eq. 1-47}$$

On remarque que cette déformation est indépendante de la charge et de l'enfoncement et qu'elle augmente pour des angles caractéristiques, ψ , de plus en plus petits.

D'autre part, pour les indenteurs sphériques, on a

$$\varepsilon = 0,2 \cdot \frac{a}{R} \quad \text{Eq. 1-48}$$

Dans ce cas, la déformation caractéristique est liée à la géométrie de l'indenteur mais également à l'enfoncement de celui-ci dans le matériau. La déformation grandit avec le rayon de contact, donc avec l'enfoncement de l'indenteur.

III-3. Courbes d'indentation et propriétés mécaniques

Les techniques d'indentation instrumentées ont été développées au cours des vingt dernières années dans le but de caractériser les propriétés mécaniques de petits volumes de matière. La particularité de ces techniques réside dans le fait de mesurer en continu la charge appliquée et l'enfoncement qui s'ensuit dans le matériau. Ainsi, la surface de contact peut être connue tout au long de l'enfoncement de l'indenteur dans le matériau et mise en relation avec la charge appliquée au travers des courbes charge-enfoncement (Figure 1-17).

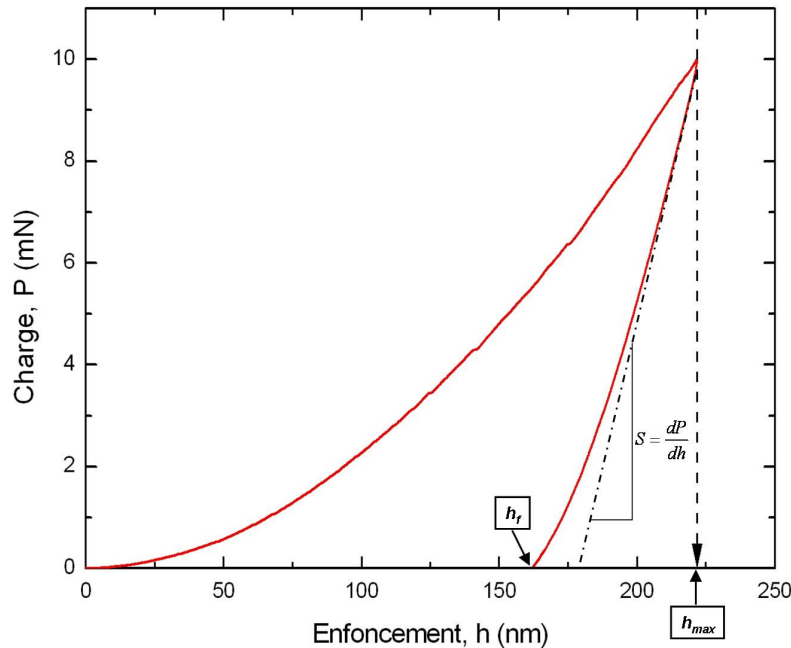


Figure 1-17 : Exemple de courbe charge-enfoncement obtenue à partir d'un essai d'indentation instrumentée, h_{max} est l'enfoncement maximal de l'indenteur dans le matériau, h_f est la profondeur de l'empreinte plastique rémanente dans le matériau.

On est donc en mesure, grâce à la théorie du contact décrite précédemment, d'accéder à la dureté et au module d'Young des matériaux testés.

En effet, la dureté et le module d'indentation sont définis respectivement à partir de 1-45 et tableau 1-1 par

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \text{Eq. 1-49}$$

Et

$$E_r = \frac{S}{2a} = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad \text{Eq. 1-50}$$

Eq. 1-50 est valable pour tout type d'indenteur axisymétrique, i.e. sphère, parabolôïde, cône. Cependant, la simulation numérique par éléments finis a mis en évidence, en ce qui concerne les indenteurs pyramidaux à base carrée et triangulaire, une erreur systématique respectivement de 1,2% et 3,4%. Ainsi, le module sera corrigé d'un facteur β valant 1,012

pour une pyramide à base carrée Vickers ou 1,034 dans le cas d'un indenteur Berkovich ou « Cube corner », tout deux pyramides à base triangulaire. Ainsi, le module d'indentation sera :

$$E_r = \frac{S}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad \text{Eq. 1-51}$$

On remarque d'après les équations 1-49 et 1-51 que les données indispensables à la mesure du module d'élasticité et de la dureté sont la raideur de contact, S , et l'aire de contact, A_c .

L'objet de cette partie est de détailler les méthodes de calcul des propriétés mécaniques à partir des courbes d'indentation et de donner un aperçu des sources d'erreurs potentielles, de leur importance et des moyens d'y pallier.

Dans un premier temps, nous considérerons que nous sommes en présence de corps isotropes, dont les dimensions sont grandes vis-à-vis de la profondeur d'indentation. L'indenteur sera également considéré comme idéal. En outre, nous excluons tout phénomène de dépendance temporelle de la déformation au sein des matériaux indentés.

Par la suite, nous mettrons en évidence les défauts de géométrie de l'indenteur, les phénomènes liés à la plasticité des matériaux indentés et à la dépendance temporelle à la déformation.

III-3.1. Approche de Loubet [67]

Pour l'interprétation des courbes d'indentation, Loubet [67] part de l'idée que le champ des contraintes et des déformations dans un massif semi infini élasto-plastique est la somme de deux contributions : contraintes et déformations d'un matériau purement plastique additionnées aux contraintes et déformations d'un matériau élastique comme le montre la figure 1-18.

Il a été montré expérimentalement que pour la partie chargement d'une courbe d'indentation on peut écrire :

$$P = Kh^n \quad \text{Eq. 1-52}$$

Où K et n représentent des constantes rendant compte des propriétés du matériau et de la géométrie de l'indenteur. D'un point de vue théorique, nous avons vu grâce à Hertz et Sneddon que, dans le cas d'un contact purement élastique avec un indenteur conique on avait :

$$P = K_e h^2 \quad \text{avec} \quad K_e = \frac{2E_r \tan \psi}{\pi} \quad \text{Eq. 1-53}$$

De même dans le cas d'un matériau rigide plastique on a

$$P = K_p h^2 \quad \text{avec} \quad K_p = \frac{4H \sin \psi}{\cos^2 \psi} \quad \text{Eq. 1-54}$$

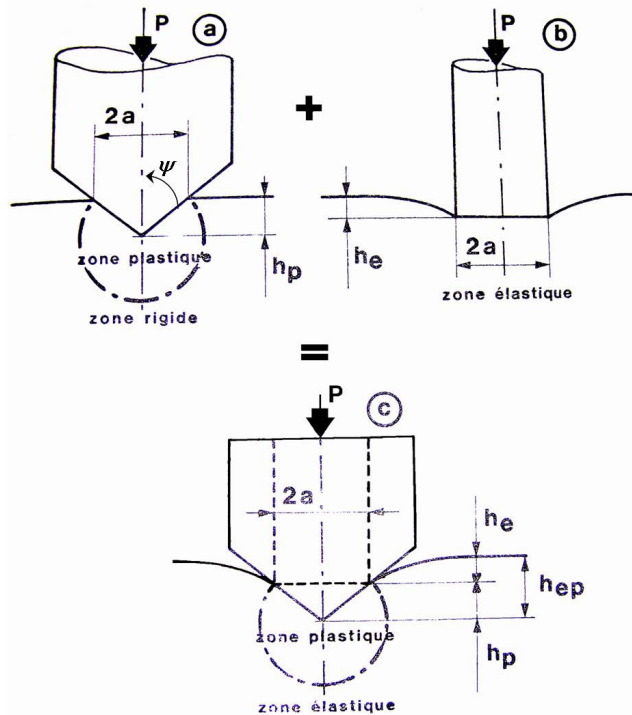


Figure 1-18 : Modélisation d'un contact élasto-plastique avec un cône de demi angle ψ selon Loubet
a) Contact plastique, b) Contact élastique, c) contact élasto-plastique

Ainsi, par analogie avec les deux cas extrêmes, Loubet suppose qu'il existe un paramètre K_{ep} , fonction de E_r , H et ψ tel que, pour l'indentation d'un matériau élasto-plastique par un indenteur conique, on ait

$$P = K_{ep} h^2 \quad \text{Eq. 1-55}$$

Pour résoudre K_{ep} , Loubet propose une démarche empirique consistant à dire que les équations 1-53 et 1-54 sont respectivement représentatives de deux ressorts non-linéaires montés en série. On a donc,

$$\frac{1}{K_{ep}} = \left(\frac{1}{\sqrt{K_e}} + \frac{1}{\sqrt{K_p}} \right)^2 \quad \text{Eq. 1-56}$$

En posant l'hypothèse que la pénétration de l'indenteur dans l'échantillon est uniquement gouvernée par les lois de la plasticité, c'est-à-dire que l'élasticité du matériau ne crée aucune augmentation d'aire de contact, Loubet obtient pour K_{ep}

$$K_{ep} = 4 \sin \psi \cdot \left(\frac{\sqrt{\pi H}}{E_r} + \frac{\cos \psi}{\sqrt{H}} \right)^{-2} \quad \text{Eq. 1-57}$$

Que nous avons ici généralisé car Loubet s'était intéressé à l'indentation Vickers ($\psi=70,3^\circ$).

En confrontant son modèle à la courbe d'indentation obtenue sur un acier 100C6 de propriétés connues, Loubet obtient une bonne corrélation.

D'autre part, en ce qui concerne la décharge, Loubet identifie également deux situations extrêmes [67]. La première consiste à considérer un matériau rigide plastique, donc, à dire que la relaxation des contraintes ne modifie pas la forme et les dimensions de l'empreinte. Ainsi, la courbe de décharge suivrait la loi du poinçon plan et, dans ces conditions, on aurait une hauteur de contact, appelée h_r , par Loubet, telle que :

$$h_r = h - \frac{P}{S} \quad \text{Eq. 1-58}$$

Et

$$P = 2E_r a (h - h_r)^2 \quad \text{Eq. 1-59}$$

h_r correspond donc à l'intersection de la tangente à la courbe de décharge, définie par S sur la figure 1-17, avec l'axe des enfoncements.

La seconde hypothèse consiste à considérer un matériau purement élastique impliquant une disparition de l'empreinte avec le déchargement.

Les résultats expérimentaux de Loubet obtenus avec une pointe Vickers sur un acier 100C6 traité montrent une situation intermédiaire. Cependant, on remarque que pour le début de la décharge, la courbe expérimentale correspond mieux à la première hypothèse.

D'autre part, Loubet *et al.* ont développé une méthode originale de calcul de l'aire de contact qui sera explicitée à travers l'étude des sources d'erreurs en indentation et leur prise en compte.

III-3.2. Approche de Oliver & Pharr [51, 68]

Cette méthode, développée dans les années 90 et affinée en 2004, est très utilisée dans la communauté de l'indentation instrumentée et implémentée dans les logiciels de traitement de nombreux appareillages.

a) Détermination de la raideur de contact

Oliver & Pharr considèrent que la courbe de décharge est purement élastique. En s'appuyant sur les travaux de Sneddon [48], ils approximent cette courbe de décharge par

$$P = B (h - h_f)^m \quad \text{Eq. 1-60}$$

Où P est la charge appliquée, h est l'enfoncement, h_f est la profondeur de l'empreinte rémanente, B et m sont des paramètres empiriques. Ils obtiennent de bonnes corrélations sur différents types de matériaux et à différentes charges maximales.

Ainsi, considérant le début de la décharge, on a, à la profondeur maximale d'indentation

$$S_{|h_{\max}} = \frac{dP}{dh} = Bm(h-h_f)^{m-1} \Big|_{h_{\max}} \quad \text{Eq. 1-61}$$

Et, l'établissement expérimental de B et m permet le calcul de la raideur de contact pour $h=h_{\max}$.

b) Détermination de la hauteur de contact h_c

L'enfoncement total, h , de l'indenteur dans le matériau est la somme de 2 contributions : d'une part, la hauteur de contact, h_c , entre l'indenteur et l'échantillon et, d'autre part, l'enfoncement élastique, h_s , de la surface en périphérie de la zone de contact.

$$h = h_c + h_s \quad \text{Eq. 1-62}$$

Considérant la décharge comme élastique, il est possible d'utiliser les expressions de Sneddon décrivant h_s . Pour un indenteur conique, on a

$$h_s = \frac{(\pi-2)}{\pi}(h-h_f) \quad \text{Eq. 1-63}$$

D'autre part, les équations charge-enfoncement développées par Sneddon dans le cas de l'indentation conique permettent d'écrire

$$(h-h_f) = 2 \frac{P}{S} \quad \text{Eq. 1-64}$$

Et en combinant 1-63 et 1-64 on obtient,

$$h_s = \frac{2(\pi-2)}{\pi} \cdot \frac{P}{S} \quad \text{Eq. 1-65}$$

Finalement, la hauteur de contact sera

$$h_c = h - \eta \cdot \frac{P}{S} \quad \text{Eq. 1-66}$$

Où $\eta = \frac{2(\pi-2)}{\pi} = 0,727$ est une constante géométrique relative à la morphologie d'indenteur mise en œuvre. Dans le cadre de l'indentation conique, $\eta=0,72$; pour les indenteurs sphériques ou paraboloidaux, $\eta=0,75$. Pour le cas des indenteurs pointus, Berkovich, Vickers, « Cube corner », les calculs sont effectués pour des cônes de demi-angle ψ présentant le même rapport A_c/h . Cependant, expérimentalement, il apparaît plus opportun de prendre $\eta=0,75$ pour ces géométries d'indenteurs pointus.

III-3.3. Conclusion partielle

Chacune des deux approches exposées établit une équation permettant de calculer la hauteur de contact théorique (Eq. 1-58 et 1-66). Sur un matériau déterminé soumis à un essai d'indentation, h_c demeurera donc supérieure à h_r , entraînant une aire de contact supérieure dans le cas de l'approche de Oliver et Pharr à celle déterminée grâce à l'approche de Loubet et al.. Donc, les propriétés mécaniques déterminées en utilisant les équations de Loubet seront plus élevées que celles déterminées en utilisant la méthode de Oliver et Pharr.

Il faut également remarquer que, à charge équivalente, cet écart se réduit avec l'augmentation de la raideur de contact.

De plus, chacun des auteurs complète son approche par une prise en compte originale des sources potentielles d'erreurs. Ces prises en compte seront détaillées dans la partie III-4.

III-3.4. Méthode dynamique – Mesure continue de la raideur de contact (CSM[®] : Continuous Stiffness Measurement)

Les deux approches décrites précédemment peuvent être qualifiées de statiques et ne permettent de mesurer le module d'élasticité qu'à un enfoncement donné puisque la raideur de contact est déterminée à partir de la pente à la décharge. L'étude des propriétés mécaniques de couches minces a mis en évidence la nécessité de mesurer ces propriétés en fonction de la profondeur d'indentation. Ainsi, une technique permettant d'obtenir les propriétés mécaniques en fonction de la profondeur d'enfoncement consiste à effectuer plusieurs cycles charge-décharge incomplète (figure 1-19) afin de mesurer la raideur de contact à partir de la pente de la décharge à des enfoncements donnés en utilisant les relations de la mécanique du contact [69].

Cette technique a été raffinée en superposant au signal de force (ou de déplacement) un signal sinusoïdal d'amplitude et de fréquence déterminées [58, 68, 70-72] (figure 1-20).

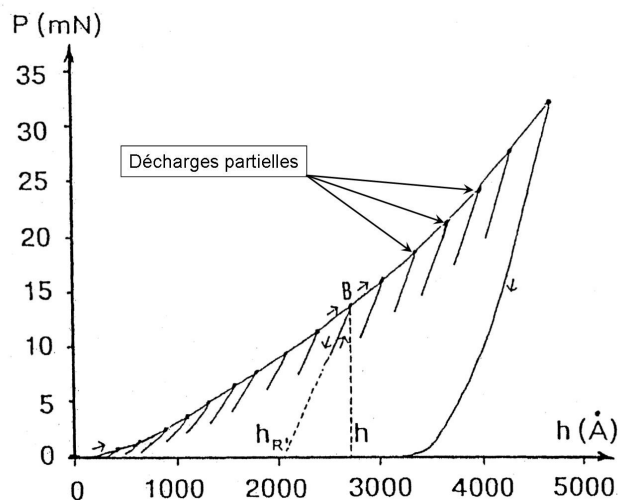


Figure 1-19 : Courbe d'indentation présentant plusieurs décharges partielles pour mesurer la raideur de contact en fonction de l'enfoncement d'après [69].

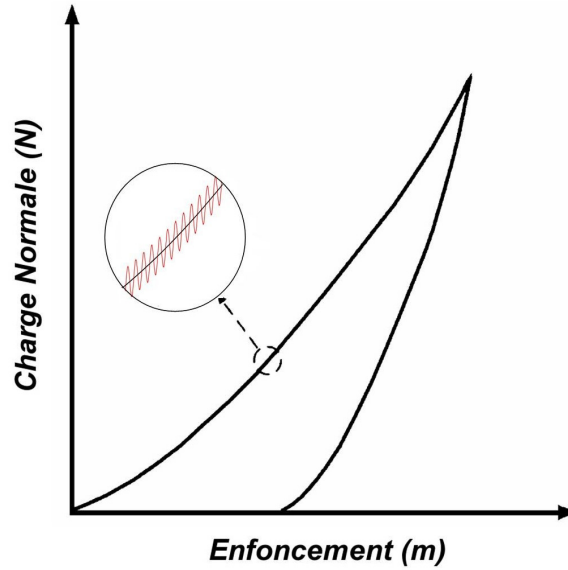


Figure 1-20 : Représentation schématique de la superposition d'un signal sinusoïdal sur le signal de force permettant de mesurer à tout instant la raideur de contact

En modélisant mécaniquement le contact indenteur/échantillon comme décrit sur la figure 1-20, si $P = P_0 \sin(\omega t)$ est le signal superposé au signal de force (dans le cas d'un dispositif piloté en force), la réponse en mouvement de l'indenteur sera décrite par :

$$m \ddot{h} + C \dot{h} + kh = P_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq 1-67}$$

Où m est la masse de la colonne d'indentation soumise aux oscillations, $C = C_i + C_s$ est le coefficient d'amortissement global comprenant le coefficient d'amortissement de l'appareillage, C_i , et le coefficient d'amortissement du contact, C_s , $k = K_i + S$ est la raideur globale comprenant la raideur, K_i , de l'appareillage et la raideur, S , du contact et dont la solution est

$$h = h_a \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Eq. 1-68}$$

Ainsi on obtient l'amplitude, h_a , et le déphasage, δ , entre sollicitation et réponse.

$$h_a = \frac{P_0}{\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + (C\omega)^2}} \quad \text{Eq. 1-69}$$

Et

$$\tan \delta = \frac{C\omega}{k - m\omega^2} \quad \text{Eq. 1-70}$$

$\tan \varphi$ et h_a sont mesurés, ω et P_0 sont imposés, C_i , K_i et m sont connus.

Ainsi, tout au long de l'enfoncement, on dispose d'une mesure de la raideur de contact S , donc du module d'élasticité de l'échantillon. Un autre avantage de cette méthode est qu'elle permet également de mesurer le coefficient d'amortissement de l'échantillon (composante

déphasée de la raideur : $S' = \omega C_s$) et ainsi de déterminer si le comportement de l'échantillon présente une composante visqueuse. D'autre part, on obtient aussi une meilleure définition du point initial de contact grâce aux variations de raideur avant et après contact [68]. Ce paramètre, origine de la mesure d'enfoncement, se révèle critique puisqu'il a une incidence directe sur l'aire de contact.

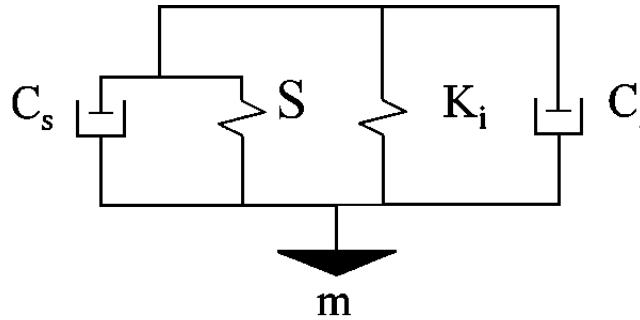


Figure 1-21 : Modélisation mécanique du contact indenteur/échantillon d'après [71].
 m , représente la masse de la colonne d'indentation soumise à l'oscillation, S et C_s représentent respectivement la raideur et le coefficient d'amortissement du contact, K_i et C_i représentent respectivement la raideur et le coefficient d'amortissement de l'appareillage

L'extraction des propriétés mécaniques repose ensuite sur l'une des approches développées par Loubet *et al.* ou Oliver & Pharr. Mais on dispose grâce à cette technique d'une mesure des propriétés mécaniques tout au long de l'enfoncement de l'indenteur.

III-4. Evaluation et prise en compte des erreurs systématiques

Comme nous venons de le voir à travers la description des méthodes de calcul de propriétés mécaniques à partir d'essais d'indentation instrumentée, le point critique réside dans l'estimation de l'aire de contact. Or les sources d'erreurs systématiques affectant cette aire de contact sont relativement nombreuses : le défaut de pointe, la formation d'un bourrelet plastique en périphérie de l'indent, la définition précise du point de contact auxquelles il faut ajouter la prise en compte de la rugosité de la surface indentée, la dérive thermique au cours de l'essai... Tous ces paramètres ont une influence plus ou moins directe sur l'aire de contact.

Nous allons ici, mettre en évidence plusieurs sources d'erreurs potentielles et décrire les moyens et techniques à disposition pour les corriger.

III-4.1. Défaut de pointe

Dans le cas des indenteurs pointus (coniques, Berkovich, Vickers « Cube corner »), très utilisés en indentation instrumentée, la pointe n'est jamais parfaite. A travers la comparaison entre une pointe idéale et une pointe réelle, la figure 1-22 met en évidence la sous estimation du rayon de contact, donc de l'aire de contact, engendrée par le défaut de pointe.

Oliver & Pharr préconisent, pour corriger cette imperfection géométrique des indenteurs, l'établissement d'une fonction d'aire de contact, $A_c = f(h_c)$ [51, 68]. Pour ce faire, ils mettent en oeuvre une mesure itérative de l'aire de contact lors d'indentation à plusieurs

enfoncements sur des matériaux étalons. Grâce à ces mesures il est possible de tracer $A_c=f(h_c)$ et Oliver & Pharr approchent les résultats expérimentaux par une fonction du type

$$A_c = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + \dots + C_8 h_c^{1/28} \quad \text{Eq. 1-71}$$

Ils remarquent que l'équation 1-71 n'a pas de signification physique mais permet d'approcher les données expérimentales sur une grande plage de profondeur d'indentation [68]. D'autre part, l'établissement de cette fonction d'aire nécessite une approche itérative du fait de l'interdépendance entre les propriétés calculées et la fonction d'aire. Cette procédure peut se révéler relativement lourde et permet difficilement de suivre l'évolution de la géométrie de la pointe au cours du temps, i.e. de prendre en compte l'usure de la pointe au fur et à mesure des essais.

Une autre approche, développée par Loubet, consiste à ajouter une hauteur constante, h_0 , équivalente à la partie émoussée de la pointe [69] (figure 1-22) évitant ainsi la sous estimation de l'aire de contact et la surestimation des propriétés mécaniques qui en résulte. La hauteur h_j représentée sur la figure 1-22 représente l'incertitude sur la géométrie de la pointe. Cette hauteur, comme la hauteur équivalente de défaut de pointe, est variable suivant la pointe utilisée et est matérialisée sur la figure 1-23 comme le défaut de linéarité de la raideur en fonction de l'enfoncement.

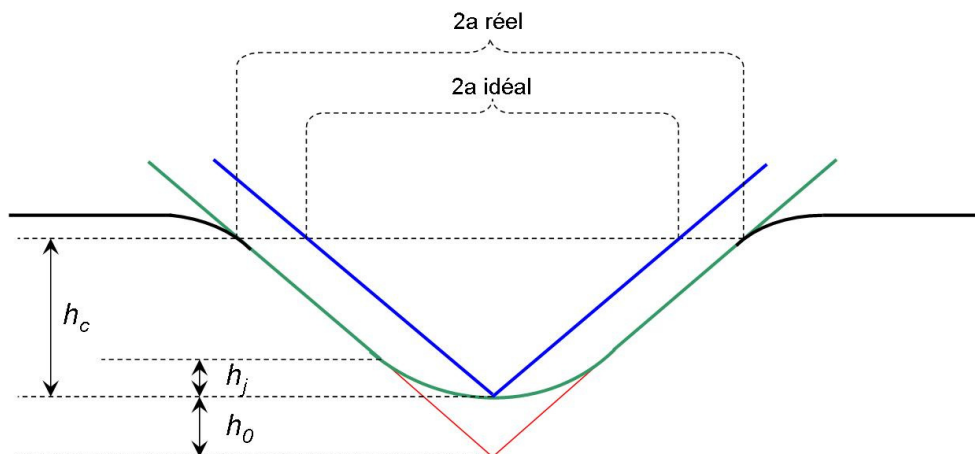


Figure 1-22 : Représentation schématique de la hauteur équivalente du défaut de pointe h_0 et de la zone paraboloidale h_j . En bleu, une pointe parfaite avec le même point de contact que la pointe réelle, représentée en vert, la portion rouge représente la partie émoussée de la pointe réelle. On remarque la différence de rayon de contact, donc d'aire de contact, entre les 2 cas.

La procédure de mesure de ce défaut de pointe est facilitée par la mesure continue de la raideur de contact. Comme le montre la théorie de l'indentation conique (Tableau 1-1), l'indentation d'un matériau massif homogène fournit une réponse linéaire en terme de raideur de contact en fonction de l'enfoncement, h . La figure 1-23 représente la courbe $S=f(h)$ utilisée pour l'estimation de la hauteur équivalente de défaut de pointe.

Le matériau de référence utilisé pour cette calibration est ici de la silice fondue présentant l'avantage d'avoir une très faible rugosité de surface.

Ainsi, la prise en compte de ce défaut de pointe s'effectue en ajoutant h_0 à h_r pour le calcul de l'aire de contact et on obtient :

$$A_c = \frac{4}{\pi} \tan^2 \psi \times (h_r + h_0)^2 \quad \text{Eq. 1-72}$$

Cela a pour effet de donner une meilleure estimation de l'aire de contact pour les petits enfoncements. En effet, pour des enfoncements supérieurs à $5 \times h_0$, l'erreur relative entre l'aire de contact réelle et l'aire de contact d'une pointe idéale devient très faible.

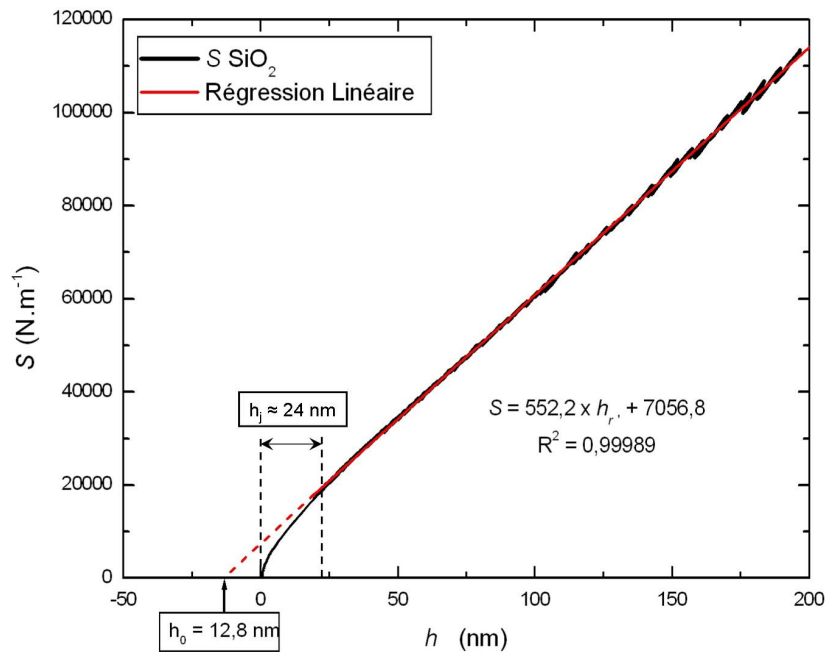


Figure 1-23 : Exemple d'étalonnage du défaut de pointe sur la silice fondue. L'extrapolation pour une raideur nulle permet la mesure du défaut de pointe, h_0 . La portion h_j , définie sur la figure 1-22, correspond environ aux 25 premiers nanomètres dont on ne tient pas compte pour la régression linéaire.

III-4.2. Formation d'un bourrelet plastique autour de l'indent

Ce phénomène ayant lieu dans le cas de matériaux élasto-plastiques a été décrit par Tabor [66] et est relié au rapport du module d'Young, E , et de la limite d'élasticité, σ_y ainsi qu'au coefficient d'érouissage du matériau [68, 73].

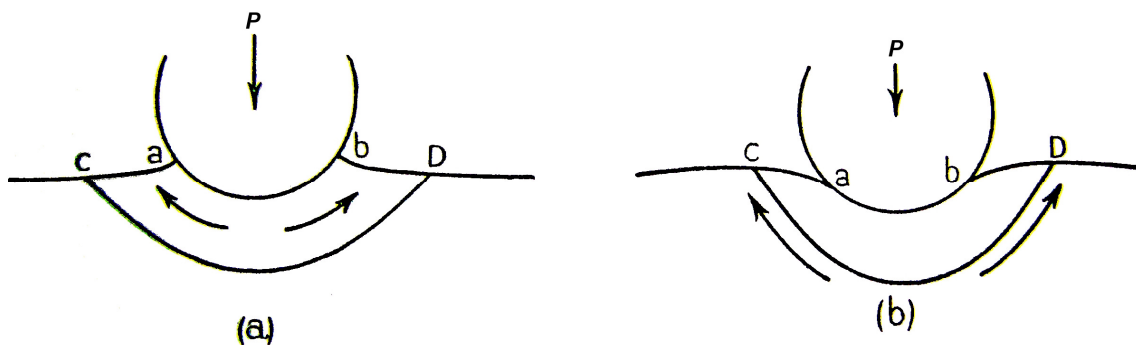


Figure 1-24 : Représentation schématique du flux plastique de matière autour d'un indenteur sphérique a) pour un métal écrouit, le déplacement de matière a lieu à l'intérieur de aCdb, b) pour un métal recuit, le déplacement de matière a lieu à l'extérieur de aCdb, d'après Tabor [66].

Tabor remarque que pour des métaux écrouis, σ_y élevé, le flux plastique de matière a lieu dans une zone proche de l'indenteur et produit un amoncellement de matière autour de l'indenteur. Pour des métaux recuits, σ_y plus faible, il observe que ce même flux plastique de matière a lieu dans une zone plus éloignée de l'indenteur comme l'indique la figure 1-24.

Ce phénomène a pour effet d'augmenter la surface réelle de contact et d'ainsi entraîner une sous-estimation non négligeable des propriétés mécaniques du matériau testé.

La correction de cette aire de contact supplémentaire non directement imputable à l'enfoncement de l'indenteur peut être effectuée à posteriori grâce à l'observation des empreintes résiduelles [31, 58, 74]. Comme le montre la figure 1-25, une méthode de prise en compte du bourrelet plastique consiste à mesurer le rapport entre l'aire de contact réelle, $A_{c-réelle}$, incluant le bourrelet plastique en périphérie de l'indent, et l'aire de contact théorique, triangulaire, $A_{c-théo}$, n'incluant pas ce bourrelet plastique.

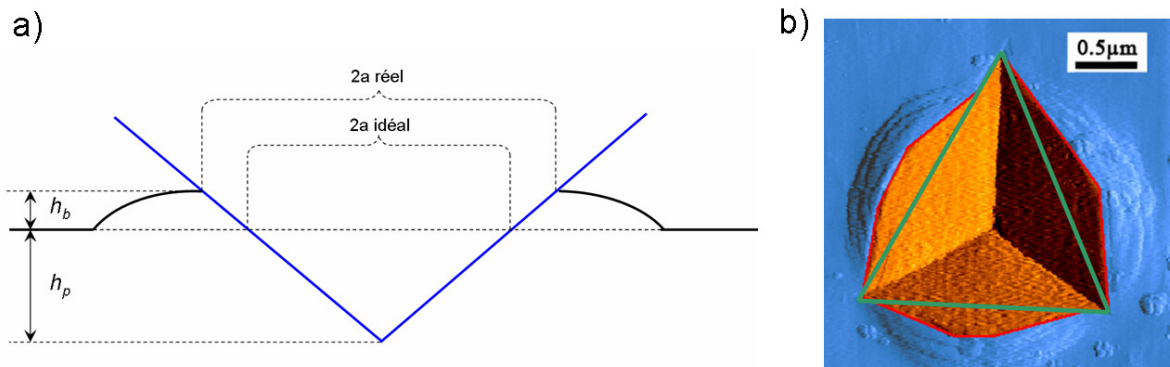


Figure 1-25 : a) Schématisation de l'aire de contact générée par la formation d'un bourrelet plastique de hauteur h_b autour de l'indent b) Mesure de $A_{c-théo}$ (en vert) et de $A_{c-réelle}$ (en rouge).

En considérant que ce rapport surfacique est constant quel que soit l'enfoncement de l'indenteur, on peut le prendre en compte dans le calcul de l'enfoncement par le biais d'un paramètre, $\Lambda^2 = A_{c-réelle} / A_{c-théo}$. Ainsi, l'aire de contact réelle corrigée du défaut de pointe et du bourrelet dans le cas d'un indenteur de type Berkovitch devient :

$$A_c = 24,56 \times \Lambda^2 \times (h_r + h_0)^2 \quad \text{Eq. 1-73}$$

L'introduction du paramètre Λ permet de prendre en compte la contribution de la formation du bourrelet à l'aire de contact tout au long de l'enfoncement de l'indenteur et est ainsi bien adaptée à la mise en œuvre de la méthode CSM[®].

Cependant, Oliver et Pharr ont récemment montré, dans le cadre de l'indentation sphérique, une dépendance de la proportion de bourrelet avec l'enfoncement de l'indenteur [68]. Ainsi, Λ , serait fonction de h_c . Mais ce phénomène serait limité dans le cas de l'indentation Berkovich du fait de la plastification quasi immédiate du matériau.

III-4.3. Dérive thermique

Des variations même faibles de température entraînent une élongation ou une contraction des éléments mobiles de l'appareillage ou encore une dérive des capteurs de force et/ou de déplacement. Ainsi, du fait de la faible échelle d'enfoncement de l'indenteur et de la durée plus ou moins longue de l'essai, ces dérives, élongations ou contractions thermiques peuvent engendrer une erreur sur la mesure de l'enfoncement ou de la force appliquée.

Certains auteurs [72] préconisent, pour les appareils asservis en force, de mesurer cette élongation en effectuant un maintien de la charge maximale pendant une durée déterminée, t , et de mesurer le déplacement de l'indenteur à charge constante (Figure 1-26). Ainsi le rapport $\Delta h/t$ permet d'estimer la dérive thermique en nm/s au cours de l'essai.

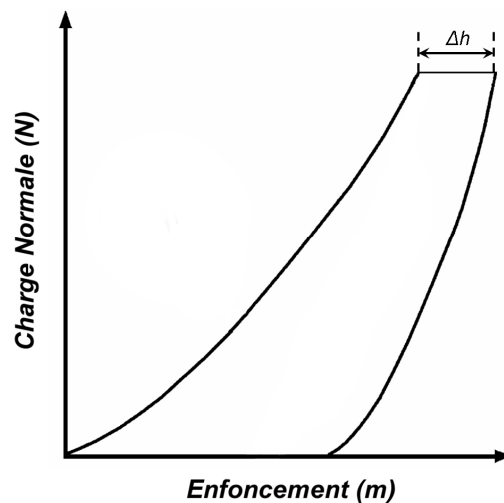


Figure 1-26 : Principe de mesure de la dérive thermique selon [Ref]

Cette méthode d'estimation de la dérive thermique présente 2 inconvénients. D'une part, avec le maintien de la charge maximale lors de l'essai, on prend également en compte l'enfoncement de l'indenteur dû au fluage éventuel du matériau sollicité et il se peut même que ce soit l'effet prépondérant contribuant à cet enfoncement à charge constante. D'autre part, cette mesure de dérive thermique suppose que cette dernière soit constante tout au long de l'essai.

D'autres préconisent un maintien à charge constante après que la décharge ait été effectuée à 95%. Le fluage sera plus faible puisque la force appliquée sera moindre. Cette technique est illustrée sur la figure 1-27.

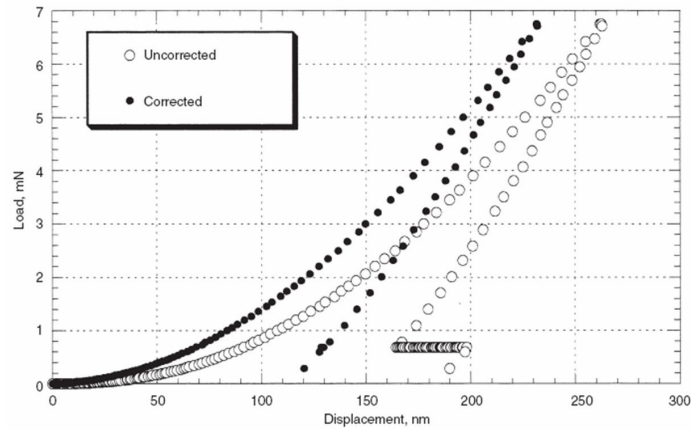


Figure 1-27 : Représentation d’une courbe d’indentation non corrigée de la dérive thermique (○) et du maintien à charge constante (0,7 mN) lors de la décharge permettant d’obtenir la courbe corrigée (●). D’après [75].

Une autre méthode, schématisée sur la figure 1-28, consiste à effectuer un cycle charge-décharge supplémentaire. Considérant que la décharge correspond à une récupération des déformations élastiques générées au cours de la charge, la première et la seconde décharge doivent se superposer.

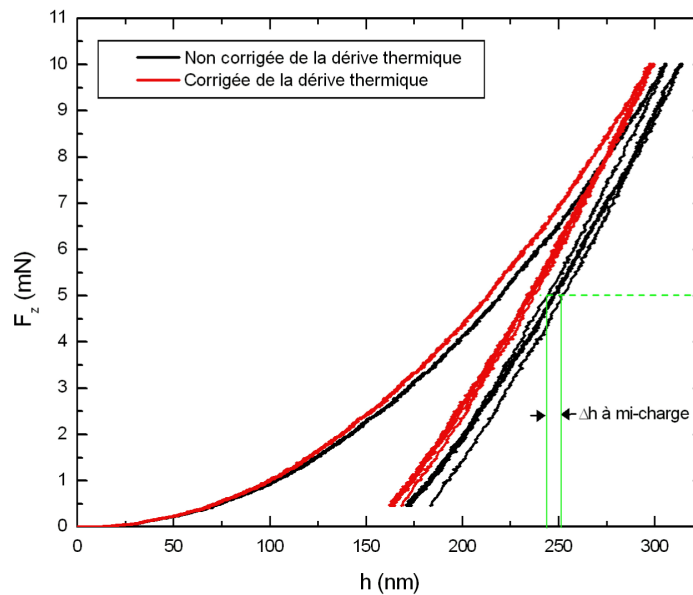


Figure 1-28 : Principe de correction de la dérive thermique grâce à un double cycle charge-décharge sur un échantillon de silice fondue.

Si tel n’est pas le cas, la différence d’enfoncement entre les deux décharges n’est pas due à un effet lié au matériau mais liée à l’appareillage.

Une correction possible consiste donc à faire coïncider les deux courbes de décharge. Connaissant le temps qui s’est écoulé entre le passage de la première décharge à la moitié de la charge maximale et le passage de la seconde décharge à ce même point, la mesure de la différence d’enfoncement entre ces 2 points (Δh à mi-charge) permet d’exprimer la dérive thermique en $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 1-28 montre, en noir, une courbe obtenue sur de la silice fondue sans être corrigée de la dérive thermique et, en rouge, la même courbe corrigée de la dérive thermique.

Ici aussi, l'inconvénient est de considérer une dérive thermique constante tout au long de l'essai, ce qui peut être faux surtout pour des essais très longs. Mais cette technique permet de décorréler les effets temporels dus à l'échantillon comme le fluage.

Pour des appareils asservis en déplacement, on mesure directement ΔP entre l'instant précédant le contact lors de la charge et l'instant suivant la perte de contact à la décharge. Grâce à une régression linéaire entre ces deux points, on redresse le signal de force dans la zone concernée. L'inconvénient est, ici aussi, de considérer une dérive thermique constante tout au long de l'indentation surtout dans le cadre d'essais longs.

III.4.4. Vitesse de déformation

La réponse d'un matériau a une contrainte est, en général, dépendante de plusieurs facteurs : le type de sollicitation, la vitesse à laquelle la sollicitation est appliquée, la microstructure, la température...

Dans le cadre de la nanoindentation avec des indenteurs « pointus » (Vickers, Berkovich, Cônes...) la déformation moyenne au sein du contact est constante et liée à l'angle d'ouverture de l'indenteur (Cf. III-2.3.). Cependant, Mayo et Nix [76] définissent la vitesse de déformation comme le rapport entre la vitesse d'enfoncement ($dh/dt = \dot{h}$) à l'instant t et l'enfoncement, h , à ce même instant t .

Lucas et al. [77] mettent en évidence que les essais de nanoindentation a vitesse de charge ($dP/dt = \dot{P}$) constante génèrent une vitesse de déformation variable au cours de l'essai et préconisent d'effectuer ces essais en contrôlant la vitesse de charge de telle sorte que $\dot{P} = k \times e^{at}$ ou bien, \dot{P}/P soit constant. La figure 1-29 montrent les vitesses de déformation obtenues suivant que la charge est effectuée à vitesse constante ou suivant une loi exponentielle.

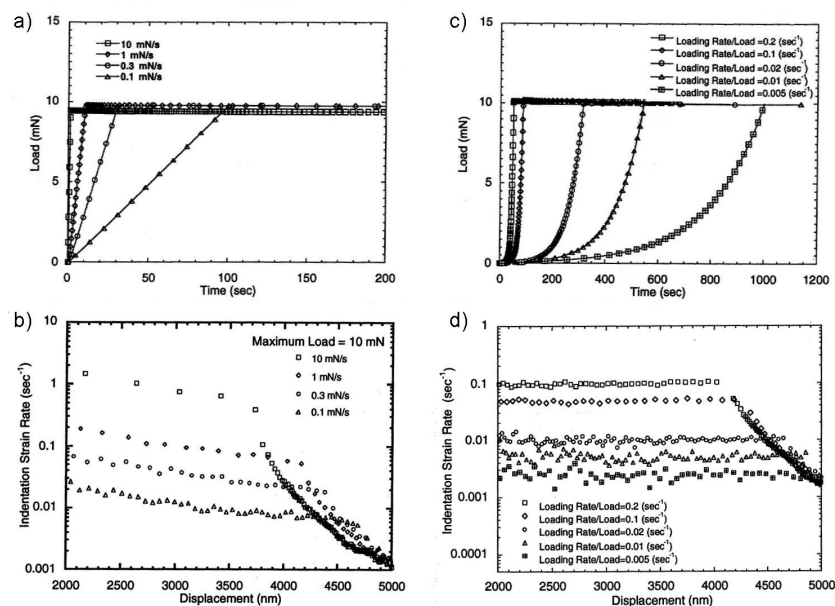


Figure 1-29 : a) Une vitesse de charge constante suivie d'un maintien à charge constante génère b) des vitesses de déformation variables au cours de l'essai. c) Une charge exponentielle en fonction du temps génère d) des vitesses de déformation constantes au cours de l'essai. D'après [77].

Ainsi, pour maîtriser les effets temporels de relaxation dans les matériaux présentant un caractère visqueux, il est préconisé d'effectuer les essais à \dot{P}/P constant.

III-4.5. Détermination du point de contact

Lors de la mise en œuvre de la méthode statique, le contact est détecté lorsque la force normale devient supérieure à la limite de résolution de l'appareillage. Ainsi, l'origine des enfoncements correspond à une force qui n'est pas nulle. Cela signifie qu'à l'origine des enfoncements l'indenteur est déjà un petit peu enfoncé dans l'échantillon ce qui génère une sous estimation de l'aire de contact et, donc, une surestimation des propriétés mécaniques.

Mais les appareils de nanoindentation sont de mieux en mieux résolus en terme de force et de déplacement. Cela limite grandement cette pénétration initiale.

D'autre part, la mesure continue de la raideur de contact permet une détection plus fine du contact [68]. Notamment grâce aux signaux de raideur de contact, de déphasage et d'amplitude de la sollicitation sinusoïdale qui présentent un pic visible comme le montre la figure 1-30.

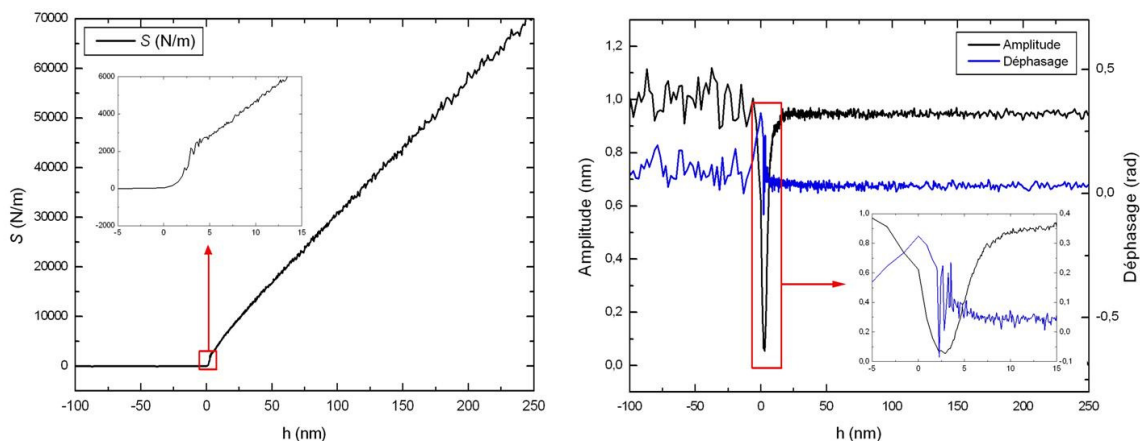


Figure 1-30 : Détermination du point de contact grâce à la mesure continue de la raideur de contact, S , de l'amplitude et du déphasage de la sollicitation sinusoïdale.

Ces points de repères sont utilisés pour la détermination précise du point de contact.

III-5. Indentation de couches minces, effet du substrat

Les techniques d'indentation instrumentée permettent de mesurer les propriétés de petits volumes de matière et sont donc particulièrement adaptées à l'étude des couches minces. Cependant, lors d'un essai de nanoindentation sur un film déposé sur un substrat, mesure-t-on les propriétés mécaniques du film ou une propriété composite issue de la contribution du film et du substrat ? Et si tel est le cas, comment extraire les propriétés du film ?

La première approche a été de considérer empiriquement le film comme massif tant que l'enfoncement maximal de l'indenteur demeurait inférieur à 10% de l'épaisseur du film.

Ainsi, le substrat ne serait sollicité mécaniquement qu'au-delà de cette profondeur d'indentation.

Cette règle, dite « règle des 10% », ne repose sur aucune considération physique et il a été montré que l'influence des propriétés élastiques du substrat était sensible dès le contact. Cela a révélé la nécessité de modèles de composition des propriétés élastiques du film et du substrat. Nous présentons ici plusieurs modèles de composition et proposons une étude comparative. Dans ces modèles, le module d'élasticité du substrat et l'épaisseur du film sont supposés connus.

III-5.1. Lois de mélange

Les lois de mélanges sont des modèles de composition des propriétés élastiques du film et du substrat ayant la forme des équations 1-74 ou 1-75. Ils ont été établis empiriquement, comme les modèle linéaire et exponentiel, ou dérivés de solution analytique à partir du contact d'un poinçon plan avec un film déposé sur un substrat, comme le modèle de Gao. Un module composite, E_c , est calculé à partir de l'addition du module, soit du film, E_f , soit du substrat, E_s , avec un mélange des deux propriétés élastiques pondéré par une fonction de l'enfoncement [78].

$$E_c = E_s + (E_f - E_s) \times \Phi(x) \quad \text{Eq. 1-74}$$

$$E_c = E_f + (E_s - E_f) \times \Psi(x) \quad \text{Eq. 1-75}$$

x représente la variable d'enfoncement qui, selon les cas, sera h/t , enfoncement sur épaisseur, a/t , rayon de contact sur épaisseur ou simplement h .

Le tableau 1-2 donne le détail de différents modèles, parmi lesquels les suivants sont des lois de mélange :

a) Modèle Linéaire

Il s'agit de l'expression empirique la plus simple pour la composition des propriétés élastiques d'un film sur un substrat. Il a pour expression

$$E_c^* = E_f^* + (E_s^* - E_f^*)x \quad \text{Eq. 1-76}$$

Où $x=a/t$.

Par construction, ce modèle ne tient pas compte de l'asymptote définie par E_s^* . Cependant, il peut s'avérer valide pour des films épais et de faibles profondeurs d'indentation, i.e. $x \ll 1$.

b) Modèle exponentiel

Cette loi de mélange permet d'obtenir une transition plus douce de E_f^* vers E_s^* et de respecter l'asymptote définie par le module du substrat, E_s^* . Ce modèle a pour expression

$$E_c^* = E_s^* + (E_f^* - E_s^*) \cdot e^{-\alpha x} \quad \text{Eq. 1-77}$$

Où $x=a/t$ et α est une constante déterminée expérimentalement.

Ce modèle ne donne pas de résultats satisfaisants dans le cas de deux matériaux aux propriétés élastiques proches. Cependant, il permet d'obtenir des estimations correctes dans le cas d'un film souple déposé sur un substrat plus raide.

c) Modèle de Gao *et al.*

Gao *et al.* [79] ont calculé une solution analytique au problème du contact d'un poinçon plan sur un corps élastique semi-infini recouvert d'une couche d'un matériau différent. Ils trouvent l'expression suivante pour le module composite E_c^*

$$E_c^* = \frac{(1-\nu)E_s^* + ((1-\nu_f)E_f^* - (1-\nu_s)E_s^*) \cdot I_0(y)}{(1-\nu_s) - (\nu_f - \nu_s) \cdot I_1(y)} \quad \text{Eq. 1-78}$$

Avec

$$I_0 = \frac{2}{\pi} \arctan y + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \left[(1-2\nu)y \times \ln\left(\frac{1+y^2}{y^2}\right) - \frac{y}{1+y^2} \right] \quad \text{Eq. 1-79}$$

Et

$$I_1 = \frac{2}{\pi} \arctan y + \frac{y}{\pi} \ln\left(\frac{1+y^2}{y^2}\right) \quad \text{Eq. 1-80}$$

Où $y=t/a$.

Ce modèle présente l'avantage de ne pas faire intervenir de paramètre empirique ajustable mais ne permet d'extraire le module du film que si le rapport E_f^*/E_s^* est inférieur à 2. De plus, il présente l'inconvénient de nécessiter la connaissance des coefficients de Poisson du film et du substrat, respectivement ν_f et ν_s .

d) Modèle de Perriot et Barthel

Perriot et Barthel reprennent les calculs développés par Li et Chou [80] qui, à travers l'analyse du contact élastique d'un indenteur axisymétrique sur un substrat recouvert d'une couche, modélisent l'essai de nanoindentation. Li et Chou évaluent le déplacement, le champ de contrainte et la relation charge-enfoncement dans le système film-substrat grâce à la transformée de Hankel.

Perriot et Barthel, en utilisant les champs auxiliaires introduits par Sneddon [48], reformulent les expressions de Li et Chou.

Le traitement numérique des expressions ainsi obtenues leur permet de tracer $(E_c^* - E_f^*)/(E_s^* - E_f^*)$ en fonction de a/t pour des rapports E_s^*/E_f^* allant de 0,01 à 100. Cette étude est effectuée dans le cadre de géométries de contact différentes (cône, sphère, poinçon plan) et comparées au modèle de Gao. La figure 1-31 montre les résultats obtenus par Perriot et Barthel.

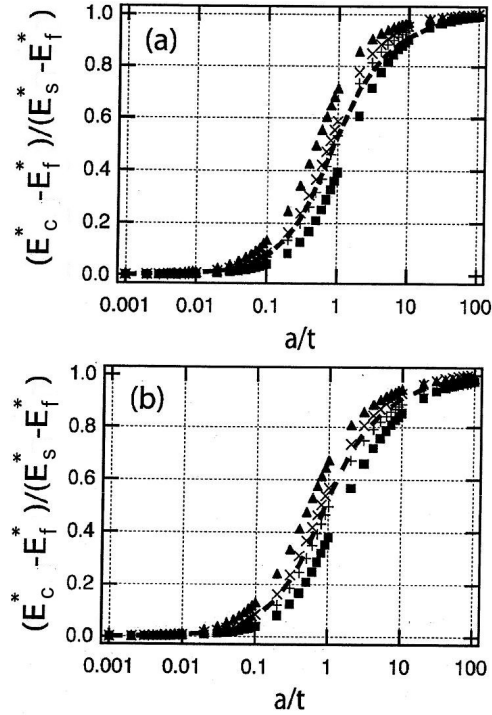


Figure 1-31 : Evolution du paramètre $(E_c^* - E_f^*) / (E_s^* - E_f^*)$ avec le rayon de contact pour des rapports E_s^* / E_f^* de 0,5 (▲), 0,9 (×), 1,1 (+) et 2 (■) dans le cadre de l'indentation avec un cône (a) et avec un poinçon plan (b). Le tracé en pointillé représente le modèle de Gao pour un film et un substrat de propriétés élastiques proches. D'après [81].

Les courbes obtenues peuvent être approchées par une fonction de type

$$E_c^* = E_f^* + \frac{E_s^* - E_f^*}{1 + (y\beta_0)^n} \quad \text{Eq. 1-81}$$

Où $y=t/a$, β_0 représente la valeur de y pour laquelle $E_c^* = (E_s^* + E_f^*)/2$ et correspond au changement de courbure de $(E_c^* - E_f^*) / (E_s^* - E_f^*) = f(a/t)$ sur la figure 1-30. n est un paramètre ajustable qui varie entre 1,06 et 1,27 pour des rapports E_s^* / E_f^* allant de 100 à 0,01.

Les avantages de ce modèle sont, d'une part, de reposer sur une solution analytique au problème du contact élastique entre un indenteur et un substrat revêtu d'une couche et, d'autre part, d'être valide pour une grande plage de rapports E_s^* / E_f^* .

Cependant, ce modèle reposant sur la détermination de deux paramètres, β_0 et n , il peut conduire à plusieurs résultats différents.

III-5.2. Ressorts en série

Une autre approche consiste à modéliser l'ensemble film-substrat par deux ressorts montés en série (Figure 1-32).

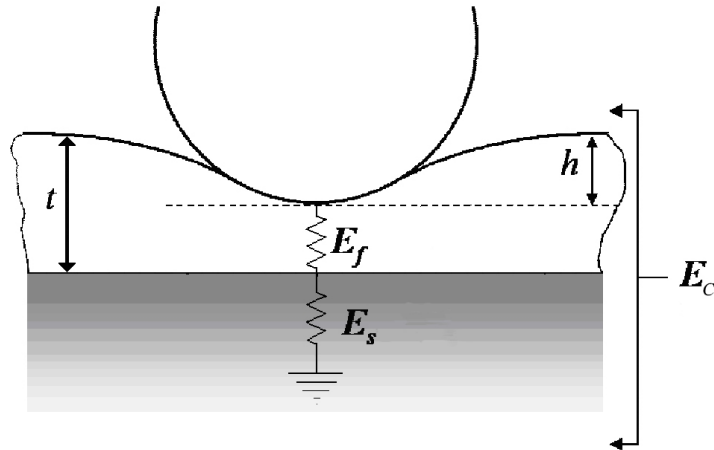


Figure 1-32 : Représentation schématique du contact sphérique avec un film de module E_f et d'épaisseur t déposé sur un substrat de module E_s .

Dans ce cas, on utilise les complaisances des matériaux et les modèles dérivés ont la forme suivante :

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1}{E_f} + \left(\frac{1}{E_s} - \frac{1}{E_f} \right) \times \Gamma(x) \quad \text{Eq. 1-76}$$

Le tableau 1-2 donne plusieurs exemples de modèles développés sur la base de cette hypothèse.

a) Modèle de Doerner-Nix

Doerner-Nix [82] proposent un modèle empirique ayant pour expression

$$\frac{1}{E_c^*} = \frac{1}{E_f^*} + \left(\frac{1}{E_s^*} - \frac{1}{E_f^*} \right) \cdot e^{-\alpha y} \quad \text{Eq. 1-77}$$

Où α est un paramètre ajustable.

Il n'est pas possible d'inverser cette relation pour utiliser une relation linéaire. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre une procédure d'optimisation pour la détermination du couple optimum (α, E_f^*). Le critère d'optimisation choisi et la tolérance autour de la valeur d'optimisation auront leur importance quant au résultat final.

b) Modèle de Song-Pharr (Gao modifié)

Song et Pharr ont récemment proposé une expression dérivée de l'approche de Gao pour étendre l'application de son modèle à une plus large plage de discordances entre E_s^* et E_f^* . D'autre part, au lieu de considérer y comme variable d'enfoncement, ils utilisent $z = \frac{t-h}{a}$. L'expression de ce modèle est donnée par l'équation 1-78, ci-dessous.

$$\frac{1}{E_c^*} = \frac{(1-\nu_s) \cdot (1-\nu_f)}{[1 - (1-I_1)\nu_f - I_1\nu_s]} \cdot \left[\frac{1-I_0}{(1-\nu_s)E_s^*} + \frac{I_0}{(1-\nu_f)E_f^*} \right] \quad \text{Eq. 1-78}$$

Ce modèle a été confronté à des simulations par éléments finis ainsi qu'à des essais de nanoindentation et les résultats obtenus sont en bonne adéquation avec les valeurs de module composite simulées et mesurées.

c) Modèle de Bec *et al.*

Bec *et al.*, à travers l'analyse du contact d'un poinçon plan sur un massif revêtu d'une couche, proposent un modèle de composition des propriétés élastiques du film et du substrat [58, 83]. La figure 1-33 détaille la géométrie et les grandeurs du problème considéré.

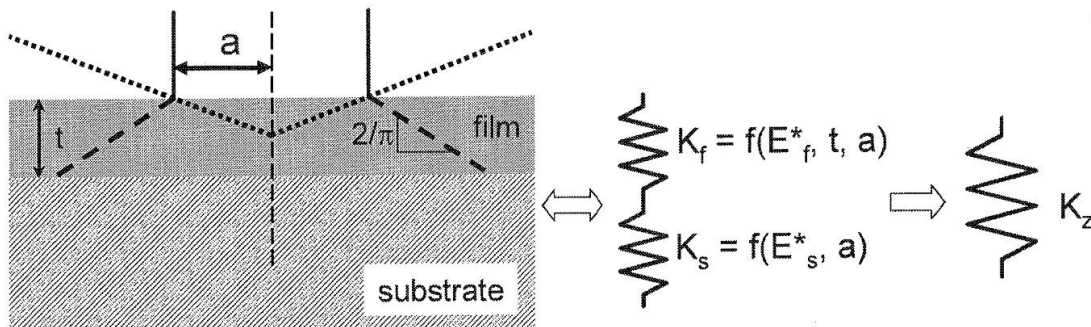


Figure 1-33 : Représentation schématique du contact considéré par Bec *et al.* pour l'établissement du modèle. Ils associent deux ressorts de raideur respective K_f et K_s en série. D'après [62].

Ils aboutissent à l'expression ci-dessous pour le module composite E_c^* :

$$\frac{1}{E_c^*} = \left(1 + \frac{2}{\pi} y\right)^{-1} \cdot \left(\frac{2}{\pi E_f^*} y + \frac{1}{E_s^*}\right) \quad \text{Eq. 1-79}$$

Cette approche présente l'avantage de ne pas nécessiter de paramètre adaptable. Dans une étude récente [62], Bec *et al.* montrent que le modèle est adapté pour une plage importante de rapport E_s^*/E_f^* ainsi que pour des profondeurs d'indentation importante.

III-5.3. Confrontation des modèles

	Expression	Caractéristiques
Linéaire [78]	$E_c^* = E_f^* + (E_s^* - E_f^*)x$	Le plus simple mais qui ne tient pas compte de l'asymptote définie par E_s^* . Ce modèle est donc utilisable pour de faibles pénétrations.
Exponentiel [78]	$E_c^* = E_s^* + (E_f^* - E_s^*) \cdot e^{-\alpha x}$	Paramètre empirique α , film compliant, substrat rigide
Gao [79]	$E_c^* = \frac{(1-\nu)E_s^* + ((1-\nu_f)E_f^* - (1-\nu_s)E_s^*) \cdot I_0(y)}{(1-\nu_s) - (\nu_f - \nu_s) \cdot I_1(y)}$	Nécessite la connaissance des coefficients de Poisson. Valide pour $0,5 < E_f/E_s < 2$
Doerner-Nix [82]	$\frac{1}{E_c^*} = \frac{1}{E_f^*} + \left(\frac{1}{E_s^*} - \frac{1}{E_f^*} \right) \cdot e^{-\alpha y}$	Paramètre empirique α ,
Song-Pharr [56]	$\frac{1}{E_c^*} = \frac{(1-\nu_s) \cdot (1-\nu_f)}{[1 - (1-I_1)\nu_f - I_1\nu_s]} \cdot \left[\frac{1-I_0}{(1-\nu_s)E_s^*} + \frac{I_0}{(1-\nu_f)E_f^*} \right]$	Nécessite la connaissance des coefficients de Poisson
Bec <i>et al.</i> [31, 62]	$\frac{1}{E_c^*} = \left(1 + \frac{2}{\pi} y \right)^{-1} \cdot \left(\frac{2}{\pi E_f^*} y + \frac{1}{E_s^*} \right)$	
Perriot et Barthel [81]	$E_c^* = E_f^* + \frac{E_s^* - E_f^*}{1 + (y\beta_0)^n}$	Paramètres β_0 et n .

Tableau 1-2 : Différents modèles de composition des propriétés élastiques du film et du substrat. La variable d'enfoncement est différente suivant le modèle : $x=a/t$, $y=t/a$, $z=(t-h)/a$.

Mençik *et al.* ont utilisé en 1996 plusieurs modèles différents pour extraire les propriétés de différents types de couches minces déposés sur des substrats variés [78]. Ils ont conclu à la bonne corrélation des valeurs expérimentales et des valeurs obtenues avec le modèle analytique de Gao et le modèle empirique dit exponentiel.

Roche a également étudié en 2004 plusieurs modèles pour extraire les propriétés élastiques de films polymères déposés sur du verre [63]. La figure 1-34 montre les résultats expérimentaux et la corrélation avec les valeurs de module composite calculées grâce aux différents modèles. Cette étude met en évidence l'inadéquation des modèles linéaire et de Gao pour ce type de films. On remarque également que les modèles exponentiel et de Song-Pharr divergent pour les grands enfoncements.

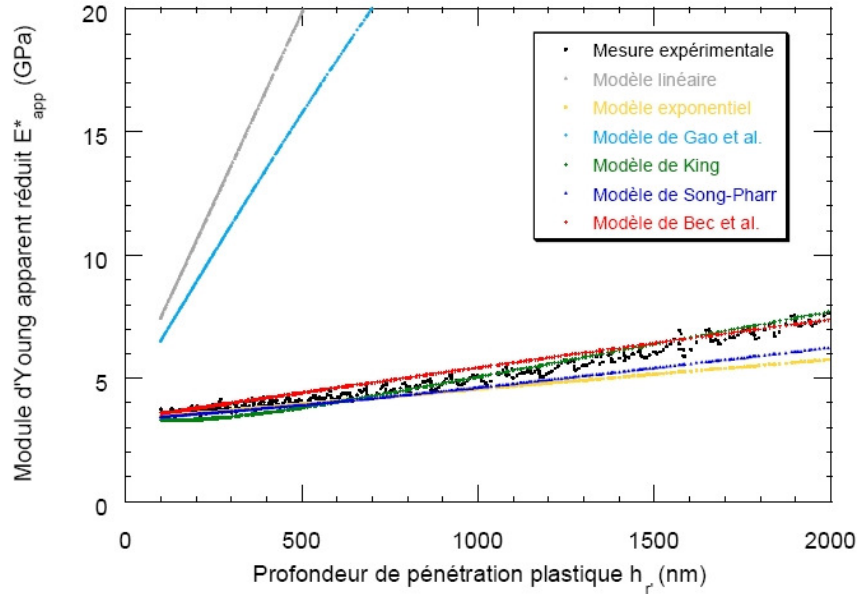


Figure 1-34 : Application de plusieurs modèles pour la détermination du module d'un film polymère de $7,8 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposé sur un substrat en verre ($E_s=75 \text{ GPa}$, $\nu_s=0,17$, $E_f=3 \text{ GPa}$, $\nu_f=0,3$) d'après Roche [63]

Récemment, Bec et al. [62] ont mis en évidence que les erreurs relatives sur le module du substrat et sur l'estimation de l'épaisseur du film avaient une influence non négligeable sur le module composite calculé et ce, pour plusieurs modèles comme le met en évidence la figure 1-35, ci-dessous.

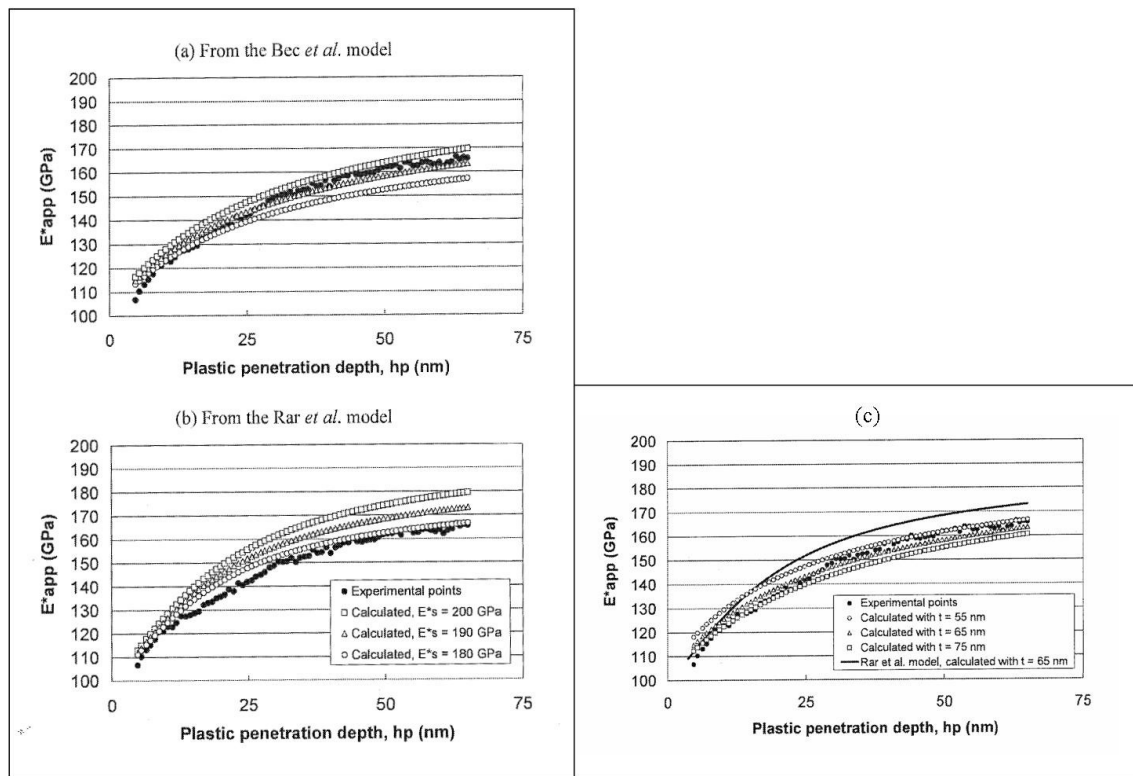


Figure 1-35 : Influence sur le module composite, E_{app}^* ($=E_c^*$), d'une erreur d'environ 5% sur le module du substrat, E_s^* , dans le cadre de l'utilisation (a) du modèle de Bec *et al.* et (b) du modèle de Song-Pharr. (c) Influence de l'erreur sur l'estimation de l'épaisseur du film pour le modèle de Bec *et al.*, le modèle de Rar *et al.* est mentionné ici comme référence. D'après [62]

A travers ces études, on constate que la pertinence d'un modèle de composition des propriétés élastiques du film et du substrat par rapport à un autre semble être liée aux matériaux testés et plus particulièrement au rapport E_f^*/E_s^* . D'autre part, la majorité de ces modèles nécessitent l'utilisation d'un ou plusieurs paramètres, difficiles à interpréter, permettant de pondérer l'influence du film et du substrat sur la propriété composite. Seuls les modèles de Gao et de Bec ne nécessitent pas de paramètre accordable.

Quoi qu'il en soit, l'influence des erreurs sur le module du substrat ou sur l'estimation de l'épaisseur semble être du même ordre que celle entre les différents modèles.

DIFFERENTS TRIBOFILMS DE DITHIOPHOSPHATE DE ZINC

I- Additifs étudiés	68
II- Production des tribofilms	70
II-1. Tribomètre Cameron-Plint.....	70
II-2. Matériaux en contact	71
II-3. Mode opératoire.....	72
III- Tribofilms obtenus	74
III-1. Résultats des essais tribologiques.....	74
III-2. Topographie des tribofilms	78
III-3. Composition des tribofilms	81
IV- Propriétés mécaniques des tribofilms	86
IV-1. Dispositif expérimental	86
IV-2. Déroulement de l'essai	87
IV-3. Exploitation des essais	88
IV-4. Résultats	95
V- Discussion.....	98

L'objet de cette partie est, dans un premier temps, d'identifier les additifs étudiés, de quantifier leurs différences en tant qu'additifs de lubrification ainsi qu'en tant que films triboformés et de montrer la méthode de fabrication de ces tribofilms ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

Par la suite nous développerons la technique de caractérisation mécanique employée ainsi que la méthode d'exploitation mise en œuvre. Puis nous montrerons et discuterons les résultats obtenus en termes de propriétés mécaniques.

I- Additifs étudiés

Nous nous sommes intéressés à quatre additifs de type alkyles, c'est-à-dire que les atomes d'oxygène des phosphates portent des chaînes carbonées saturées, et non aryles (groupement cycliques). Nous avons choisi deux additifs à chaîne longue, I-C12 et II-C6, et deux à chaîne courte, I-C4 et II-iC3, et deux additifs formés à partir d'alcools primaires alors que les deux autres ont été formés à partir d'alcools secondaires. Le tribofilm formé à partir de l'additif I-C8 a été fabriqué par C. MINFRAY [84] selon les mêmes conditions opératoires, à une charge de 350N, et est utilisé en qualité de référence. Le détail de ces différents additifs est donné dans le Tableau 2-1 et les compositions massiques dans le Tableau 2-2, ci-dessous.

Ces additifs ont été mis en solution dans une huile synthétique (PAO 6, Numéro CAS : 68037-01-4) avec une proportion massique de 3% d'additif. Cette proportion a été retenue de façon à former facilement des tribofilms et que la consommation d'additif dans le contact ne soit pas le facteur limitant de la réaction.

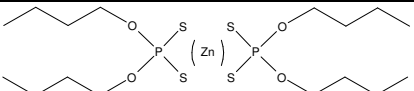
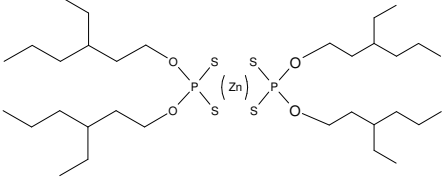
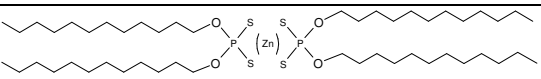
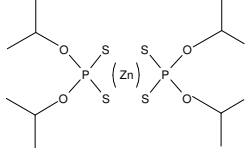
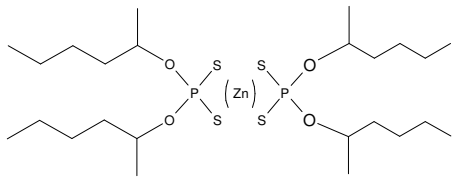

Appellation	Type	Nom	Formule
I-C4	Primaire – Chaîne courte	zinc bis (O,O-di-butyl dithiophosphate)	
I-C8	Primaire – Chaîne intermédiaire	zinc bis (O,O-di-(ethyl-3-hexyl) dithiophosphate)	
I-C12	Primaire – Chaîne longue	zinc bis (O,O-di-dodecanyl dithiophosphate)	
II-iC3	Secondaire – Chaîne courte	zinc bis (O,O-di-isopropyl dithiophosphate)	
II-C6	Secondaire – Chaîne longue	zinc bis (O,O-di-hexyl dithiophosphate)	
PAO 6	Huile synthétique (solvant)	1-Decene, homopolymère hydrogéné	

Tableau 2-1 : Appellation, type, nom et formule des différents additifs dialkyl dithiophosphate de zinc utilisés (MDL ISIS™/Draw 2.5 & www.emolecules.com)

Appellation	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	%C	%H	%O	%P	%S	%Zn
I-C4	554,08	34,68	7,64	11,55	11,18	23,15	11,80
I-C8	778,52	49,37	9,58	8,22	7,96	16,47	8,40
I-C12	1002,95	57,48	10,65	6,38	6,18	12,79	6,52
II-iC3	497,98	28,94	6,88	12,85	12,44	25,76	13,13
II-C6	666,30	43,26	8,77	9,60	9,30	19,25	9,81
PAO 6	140,27	85,63	14,37	0	0	0	0

Tableau 2-2 : Masse molaire et composition massique des différents dialkyl dithiophosphate utilisés et de l'huile solvante (MDL ISIS™/Draw 2.5)

Cependant, les teneurs finales de Soufre et de Phosphore sont supérieures à la norme EURO 2004. Cette norme limite la proportion massique de phosphore à 0,08% et celle en soufre à 0,3%. Dans nos mélanges la proportion massique de phosphore varie de 0,20 à 0,37% et celle de soufre de 0,41 à 0,77% suivant l'additif utilisé (Tableau 2-3).

Appellation	%P	%S	%Zn
I-C4	0,34	0,69	0,35
I-C8	0,24	0,49	0,25
I-C12	0,20	0,41	0,20
II-iC3	0,37	0,77	0,39
II-C6	0,26	0,53	0,27

Tableau 2-3 : Teneurs massiques de phosphore, soufre et zinc dans les solutions lubrifiantes

II- Production des tribofilms

II-1. Tribomètre Cameron-Plint

Pour effectuer les essais de frottements et produire les tribofilms, nous utilisons un tribomètre Cameron-Plint TE77 en configuration de contact cylindre-plan représenté sur la figure 2-1.

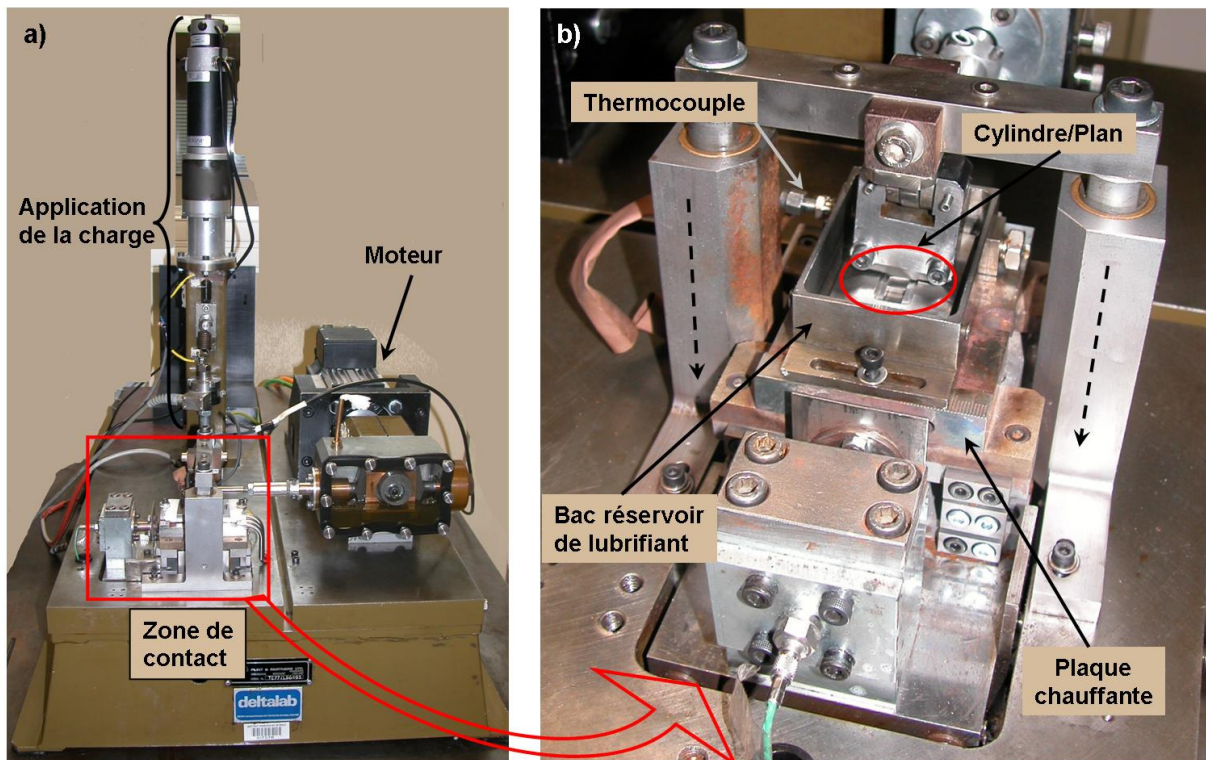


Figure 2-1 : a) Vue d'ensemble du tribomètre Cameron-Plint TE77, b) Agrandissement de la zone de contact, les flèches pointillées verticales indiquent les axes d'application de la charge

Cet appareil est un tribomètre alternatif. Le mouvement est réalisé au moyen d'une bielle entraînée par un moteur rotatif. A l'autre extrémité de la bielle, un support permet de fixer le cylindre. Ce support est interchangeable ce qui permet d'adapter plusieurs configurations de contact.

La charge est appliquée perpendiculairement à la direction du mouvement à l'aide d'un ressort dont la tension est pilotée par le biais d'un moteur. La force tangentielle est mesurée grâce à un capteur de force piézo-électrique dont la résolution est de 1 mN.

La température de la solution lubrifiante dans le bac est maintenue constante grâce à un dispositif de chauffage électrique asservi par thermocouple. On dispose ainsi de plusieurs paramètres contrôlables : température, fréquence, charge, type de contact.

II-2. Matériaux en contact

Le plan et le cylindre sont en acier allié AISI 52100, habituellement désigné 100C6. Il s'agit d'un acier à roulement traité thermiquement dont le module d'élasticité est d'environ 210 GPa et la dureté de 60 à 66 HRC soit 700 à 850 HV. Le Tableau 2-4 donne la composition de cet alliage.

	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr
AISI 52100	0,98 à 1,1	0,25 à 0,45	0,025	0,025	0,15 à 0,3	1,3 à 1,6

Tableau 2-4 : Composition de l'acier AISI 52100 (100C6)

Les dimensions du plan et du cylindre sont détaillées sur la figure 2-2 suivante.

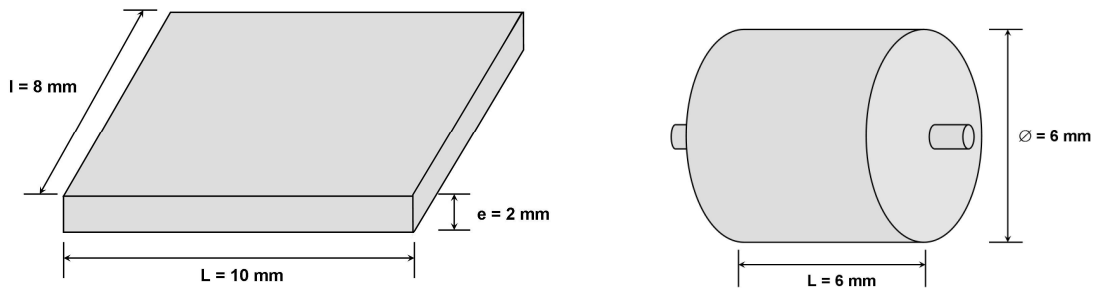


Figure 2-2 : Schémas du plan et du cylindre utilisés pour l'essai de frottement

Avant utilisation le cylindre et le plan sont polis successivement avec des disques de granulométrie P250, P600, P800, P1200, P2500 & P4000 puis avec une solution contenant des particules d'alumine de 1 μm . Après polissage, on obtient pour le plan un paramètre de rugosité RMS $R < 3\text{nm}$ sur une image AFM de $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ (Figure 2-3).

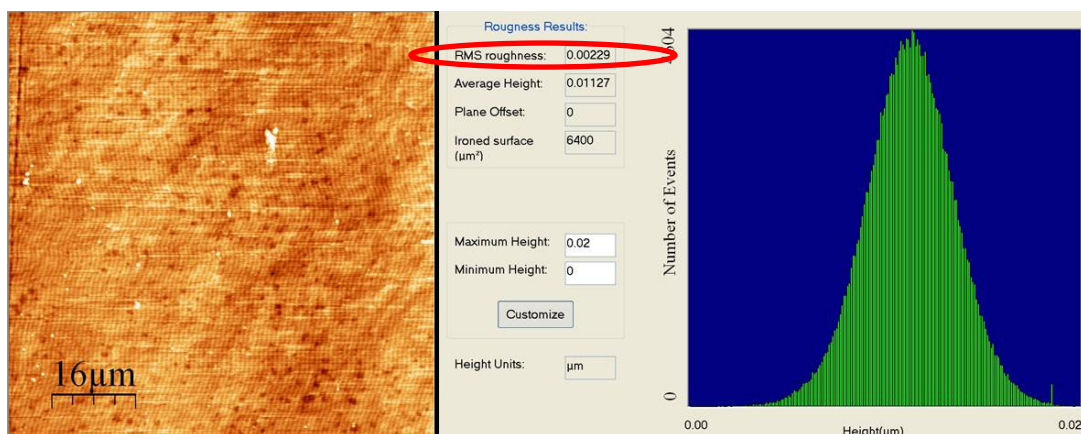


Figure 2-3 : Image de topographie AFM $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ et résultats de rugosité pour le plan en acier AISI 52100

Le cylindre est poli grâce à un dispositif rotatif sur lequel sont disposées des bandelettes de papier de granulométries citées précédemment. On verra dans la partie III que cette procédure semble légèrement « gauchir » le cylindre.

II-3. Mode opératoire

Pour obtenir des tribofilms il est nécessaire de travailler en mode de lubrification limite, c'est-à-dire, selon Stribeck, que le paramètre Λ , rapport de l'épaisseur du film élastohydrodynamique à l'écart type de la rugosité des matériaux en contact, soit inférieur à 0,5.

Minfray [39, 85], grâce au modèle de Moes-Venner [86], a déterminé les paramètres de pression et de vitesse pour lesquels le film d'huile remplira ces conditions. Nous avons mis en œuvre les mêmes paramètres de frottement ces derniers ayant fait leurs preuves quant à l'obtention de tribofilms.

Le plan est placé dans un bac qui contiendra la solution lubrifiante et bloqué par une contre plaque. L'ensemble bac-plan est ensuite disposé sur le tribomètre sans être bloqué. Avant de bloquer l'ensemble dans le tribomètre, le cylindre est positionné et bloqué au bout de la bielle puis mis en position de frottement en alignant l'ensemble bac-plan avec le cylindre. Une fois le cylindre et le plan en contact, on débloque le cylindre de son support et on applique alors une légère charge (environ 50N) de façon à s'assurer que la totalité de la longueur du cylindre est en contact avec le plan. Après avoir resserré le support du cylindre, la charge est retirée et le bac rempli avec la solution lubrifiante.

Avant de commencer l'essai de frottement, la solution est portée à 80°C, température suffisamment faible pour éviter la décomposition thermique des molécules de ZDDP et suffisamment élevée pour augmenter le taux de formation du tribofilm (cf. Chapitre I).

Avant d'appliquer la charge de l'essai proprement dite, celui-ci débute par une période de rodage de 5 minutes où la charge appliquée est de 50N. Ce qui, en regard des conditions de frottement et selon Hertz [47], correspond à une pression moyenne de contact d'environ 250 MPa, soit une pression maximale de 330 MPa.

Une fois la période de rodage terminée, la charge de l'essai est appliquée progressivement à une vitesse de 1 N/s jusqu'à atteindre la charge déterminée. A partir de là, l'essai dure une heure.

La course de la bielle étant de 7 mm, la longueur de contact est également de 7 mm. La fréquence de rotation du moteur est fixée à 7 Hz. Cela représente une vitesse moyenne du cylindre par rapport au plan de 0,1 m/s.

Cependant, il est important de remarquer que la bielle décrit un mouvement sinusoïdal, ainsi la vitesse n'est pas constante sur toute la longueur du plan et s'annule même aux extrémités de la piste de frottement (vitesse maximale au milieu de la trace d'environ 0,155 m/s), comme l'indique la figure 2-4. Cela engendre des conditions de contact plus sévères aux extrémités. On se contentera donc d'effectuer les analyses ultérieures à l'intérieur d'une zone couvrant environ 80% de la surface frottante en rejetant 10% à chacune des extrémités.

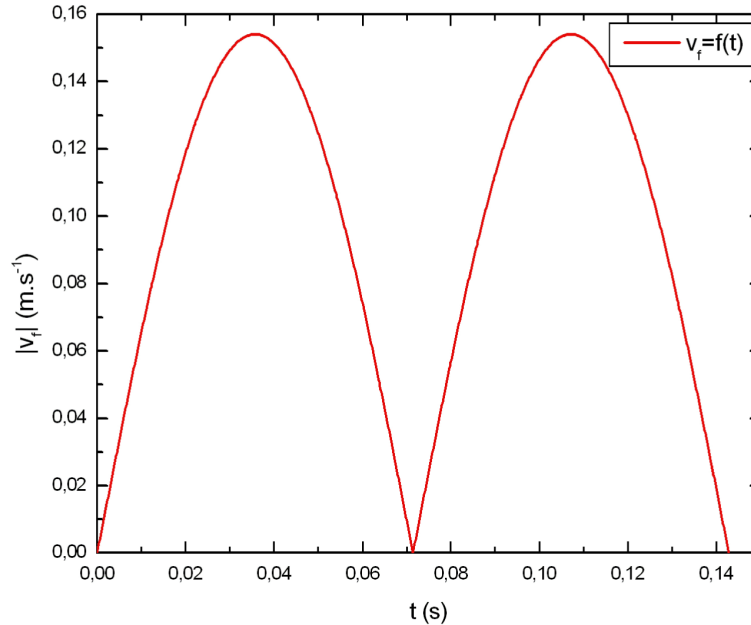


Figure 2-4 : Profil de vitesse sur un aller retour du tribomètre

Nous avons produit des tribofilms à deux charges de contacts différentes (150 & 350 N) de façon à évaluer l'influence de la pression de contact subie au cours de leur formation sur leurs propriétés mécaniques.

Le tableau 2-5, ci-dessous, résume les conditions de contact mises en œuvre pour la fabrication des tribofilms. P_m représente la pression moyenne dans le contact et P_M , la pression maximale.

Température	80°C
Fréquence	7 Hz
Course	7 mm
Largeur du contact	~5,5 mm
Durée	1h à charge max (5 min de rodage à 50N + rampe de 1Ns^{-1} jusqu'à la charge max)
Charges	350 N ($P_m \approx 700$ MPa, $P_M \approx 880$ MPa) 150 N ($P_m \approx 450$ MPa, $P_M \approx 580$ MPa)

Tableau 2-5 : Résumé des conditions de frottement

Cependant, il faut remarquer que l'usure au cours de l'essai affecte grandement l'aire de contact. A 150 N, l'aire de contact finale, mesurée sur le cylindre du fait de l'usure, vaut environ $0,80 \pm 0,15 \text{ mm}^2$. Il faut comparer cette valeur à l'aire de contact de Hertz qui, elle, vaut $0,33 \text{ mm}^2$. Ainsi, la pression moyenne de contact au cours de l'essai passe de 450 à environ 180 MPa. De même à 350 N, la pression moyenne de contact passe de 700 à environ 200 MPa. Malheureusement, dans ce type d'essai on ne peut accéder à la valeur de la pression de contact en continu au cours de l'essai.

A la fin de l'essai, le plan est nettoyé pendant 2 x 15 min dans un bain à ultrasons avec de l'acétone. L'ensemble bac, contre plaque, support de cylindre et visserie est également nettoyé dans les mêmes conditions pendant les quinze premières minutes.

Dans un souci de reproductibilité, nous avons effectué deux séries d'essais pour chaque couple additif-charge.

III- Tribofilms obtenus

III-1. Résultats des essais tribologiques

III-1.1. Coefficients de frottement

La figure 2-5 ci-dessous montre les résultats obtenus en terme de coefficient de frottement, μ , en fonction du temps pour les différents couples additifs-charge.

En terme de frottement, cette figure montre que les additifs fabriqués à partir d'alcools primaires (I-C4 et I-C12) semblent présenter un coefficient de frottement plus faible, ce, quelle que soit la charge appliquée. On remarque également que l'additif primaire à chaîne longue (I-C12) offre de meilleures performances sur ce critère. Cela est en accord avec les résultats de Minfray [84] : elle observe, pour l'additif I-C12 utilisé à 350 N dans les mêmes conditions, un coefficient de frottement stabilisé à environ 0,1.

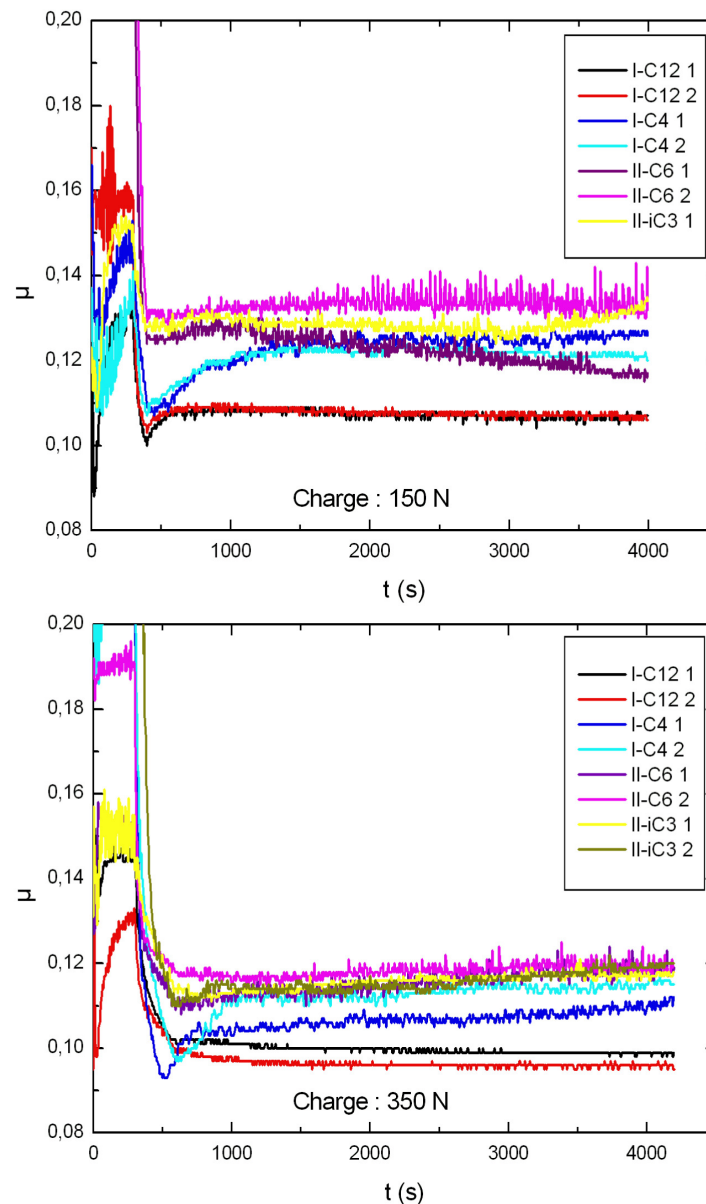


Figure 2-5 : Coefficients de frottement en fonction du temps obtenus à 150N et 350N pour les quatre additifs

III-1.2. Morphologie des tribofilms

D'un point de vue morphologique, les tribofilms obtenus sont très différents suivant le type d'additif utilisé et la charge appliquée. La figure 2-6 montre les résultats obtenus en microscopie optique pour tous les couples additif-charge mis en œuvre.

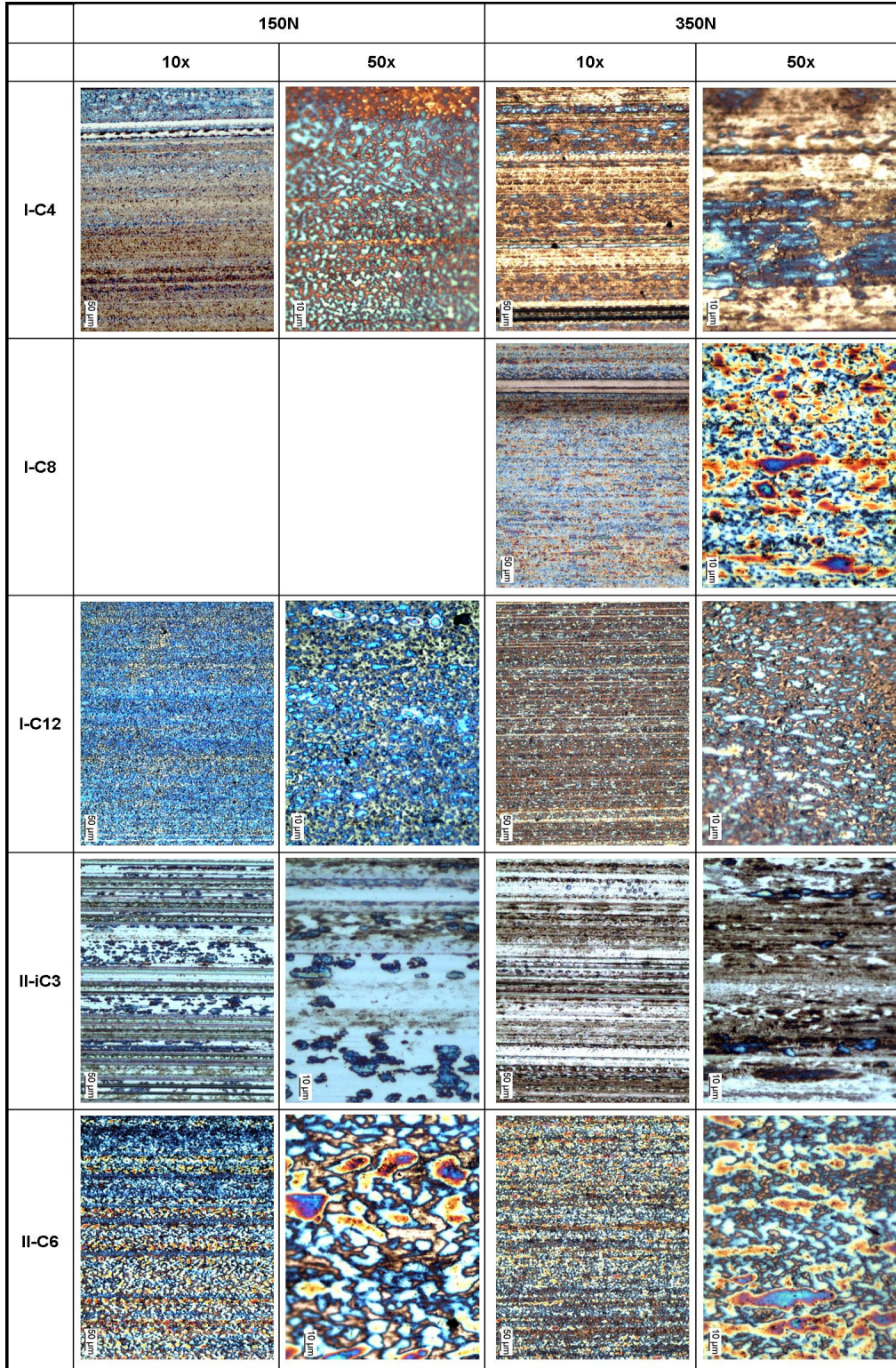


Figure 2-6 : Morphologie des tribofilms obtenus à 150 & 350N en microscopie optique à 2 grossissements (x10 et x50). Direction de frottement horizontale. Les variations de couleur observées sont liées à des variations d'épaisseur.

On constate que les additifs à chaîne longue (I-C12, I-C8 & II-C6) fournissent plus d'îlots et des îlots de surface plus importante, surtout à charge élevée. D'autre part, les tribofilms obtenus avec les chaînes courtes présentent des îlots plus petits et plus répartis sur la surface frottante. On constate également, à charge importante, que le film obtenu avec des additifs à chaîne courte semble moins adhérer sur la surface de 100C6 puisqu'on observe pour I-C4 et II-iC3 de grandes zones où le substrat est nu ainsi que des traces d'usure dans le sens du frottement.

Ainsi, les chaînes alkyles longues, dérivées d'alcools primaires ou secondaires, semblent favoriser la formation de grands îlots et une couverture plus complète de la surface frottante.

On remarque également une irisation des îlots. Cette irisation est due à la réfraction de la lumière et aux différences d'épaisseur du tribofilm comme dans le cas, observable quotidiennement, d'une couche d'huile dans une flaque d'eau.

III-1.3. Usure des matériaux en contact

Un moyen de mesurer l'usure qui a eu lieu au cours de l'essai de frottement consiste à mesurer le volume de matière érodée. Ce paramètre est difficilement accessible sur le plan mais est lié à la largeur, T , de la trace sur le cylindre comme le montre la figure 2-7.

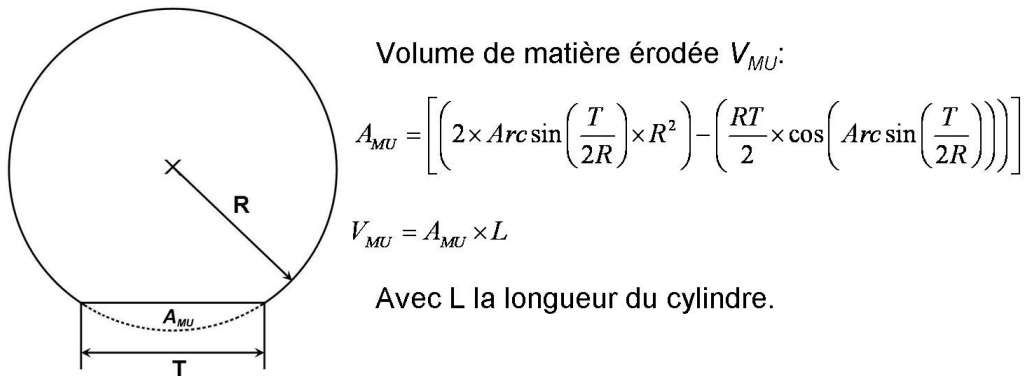


Figure 2-7 : Calcul du volume de matière usée lors de l'essai de frottement

En termes d'usure, les traces obtenues sur le cylindre avec les quatre additifs présentent approximativement les mêmes largeurs que ce soit avec une charge de 150N ou de 350N. La figure 2-8 donne un exemple de la trace d'usure mesurée sur le cylindre après un test de frottement à 150 N avec une huile additivée à 3% en masse de I-C4.

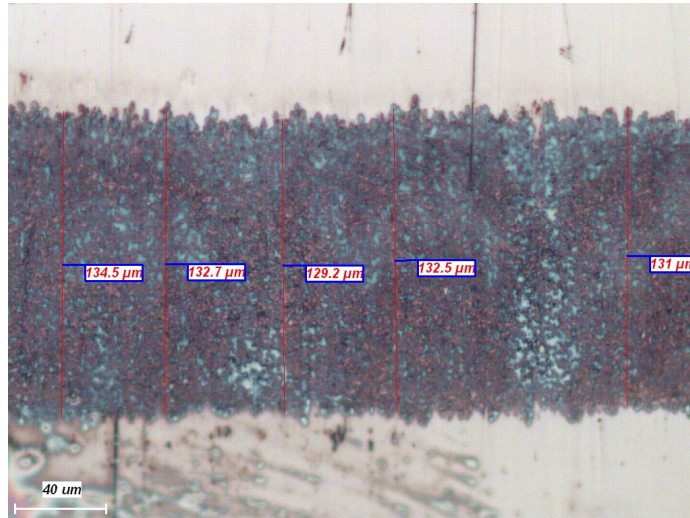


Figure 2-8 : Exemple de trace résiduelle obtenue sur le cylindre avec l'additif I-C4 à 150 N. La mesure de la largeur de la trace permet de calculer le volume de matière usée ainsi que la pression de contact finale.

Cependant, à grossissement plus faible, on observe sur le cylindre une trace ellipsoïdale ce qui semblerait indiquer que le polissage du cylindre l'a légèrement « gauchi ». On a un cylindre avec une forme très atténuée de tonneau. Nous ne sommes également pas à l'abri d'un défaut d'alignement (de parallélisme) entre la surface du plan et la génératrice du cylindre. Ainsi, du fait du cumul d'erreurs géométriques, la mesure de la largeur de la trace d'usure est insuffisante à rendre compte de l'usure proprement dite. Il n'est donc pas aisé d'interpréter les résultats obtenus en termes d'usure puisque, comme le montre la figure 2-9, une faible variation de la largeur de la trace d'usure entraîne d'importante variation du volume de matière usée. Sur cette figure, nous avons seulement repéré les gammes de largeurs de trace obtenues à 150N et 350N et indiqué les volumes de matière usée correspondants.

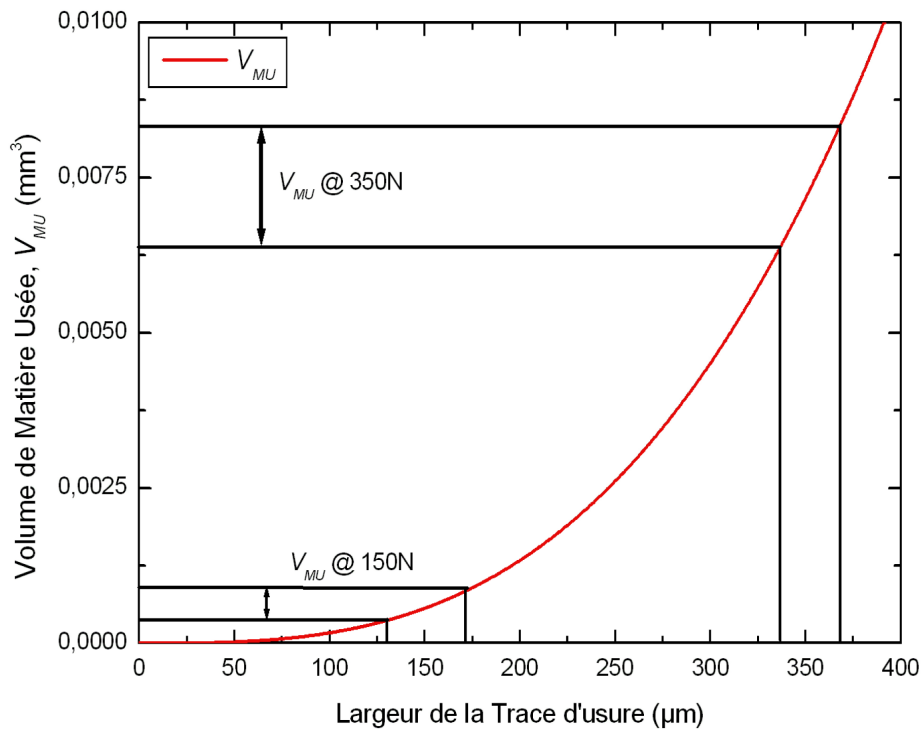


Figure 2-9 : Volume de matière usée en fonction de la largeur de la trace d'usure. La gamme de largeur de traces et de V_{MU} obtenus à 150N et 350N sont matérialisés par les traits noirs.

III-2. Topographie des tribofilms

Nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM) afin d'obtenir des images topographiques de haute résolution. Ce dispositif est un microscope à champ proche permettant de mesurer la topographie d'un échantillon avec une résolution meilleure que l'Angström par le biais de la déflexion d'un levier de raideur connue au bout duquel se trouve une pointe d'angle et de rayon de courbure très faible (voir la figure 2-10-a).

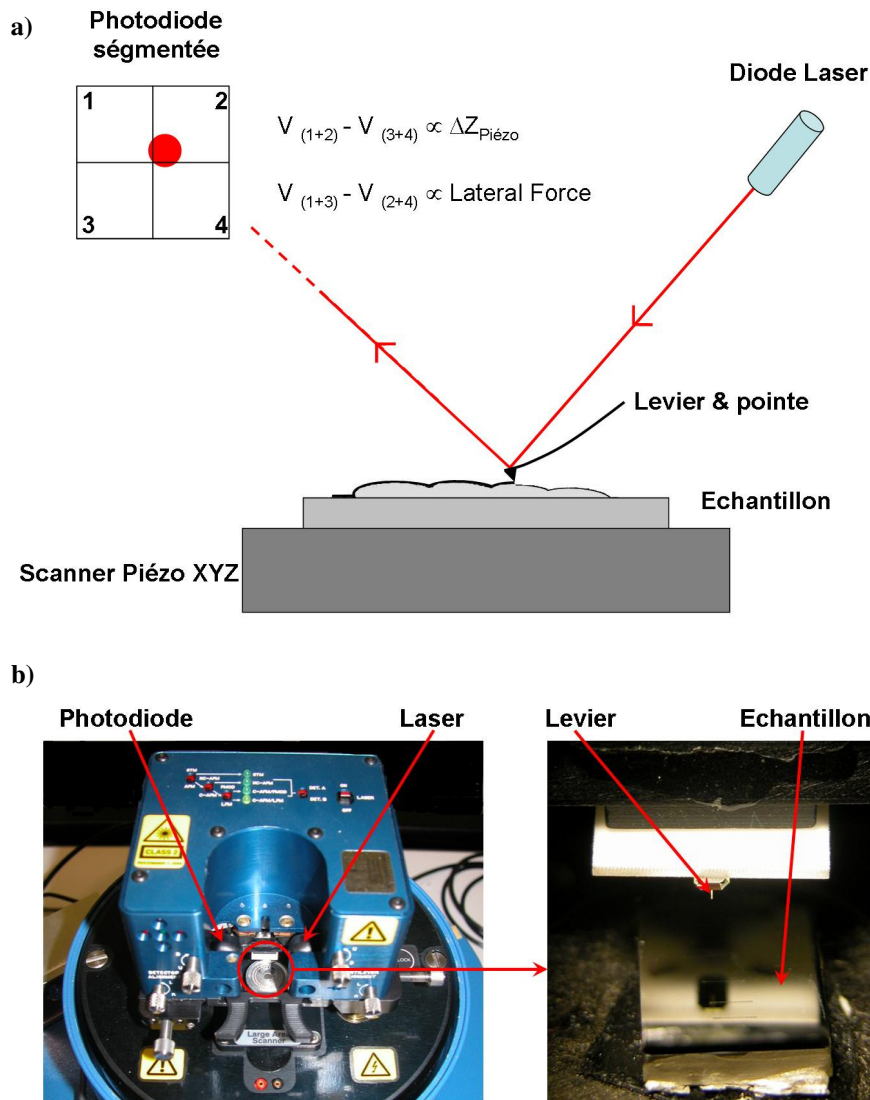


Figure 2-10 : a) Schéma de principe de la microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy). b) AFM VEECO® CPII : tête AFM intégrant un émetteur Laser et une photodiode, détail du levier et de l'échantillon (la pointe se trouve encore environ 5 mm au dessus de l'échantillon)

Lors du balayage, la force d'appui de la pointe sur l'échantillon, donc la déflexion du levier, doit rester constante. L'élongation du scanner piézoélectrique suivant l'axe Z est donc asservie par la mesure continue de $\Delta Z_{\text{Piézo}}$. La mesure de l'élongation, Z, du scanner

piézoélectrique en fonction de la position de balayage donne ainsi une image de la topographie de l'échantillon.

Nous disposons d'un AFM VEECO® CPII avec des résolutions en X et Y inférieures à 0,02 nm et inférieure à 0,007 nm en Z. Nous l'avons utilisé en mode contact avec des pointes MPP-31 dont les caractéristiques mécaniques et géométriques sont détaillées dans la figure 2-11.

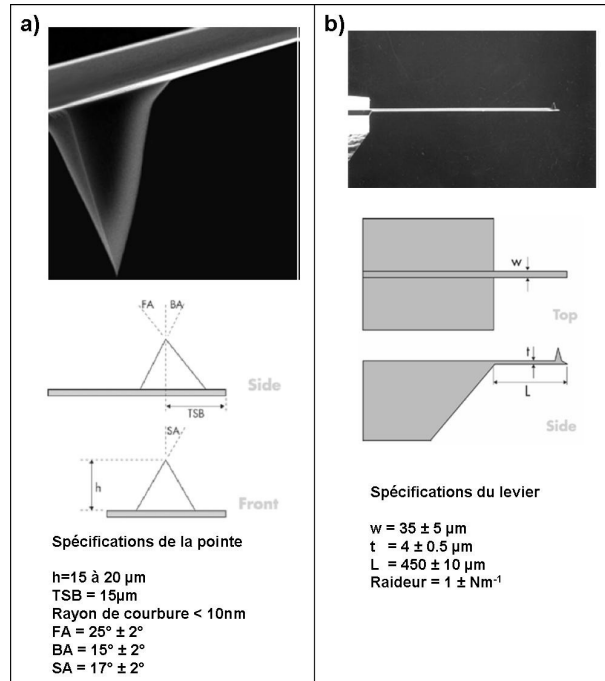


Figure 2-11 : Représentation schématique et spécifications des MPP-31 a) de la pointe et b) du levier (d'après www.veecoprobes.com)

Cet appareil nous a donc permis de mesurer la hauteur des îlots des tribofilms. La figure 2-12 montre un exemple d'image topographique obtenue sur le tribofilm produit à partir d'additif I-C12 à une charge de 350N dans une zone où il demeure de l'acier « nu », non recouvert par le tribofilm. Les mesures de hauteur des îlots sont effectuées par le biais des profils topographiques relatifs aux lignes 1,2 et 3 définies sur l'image.

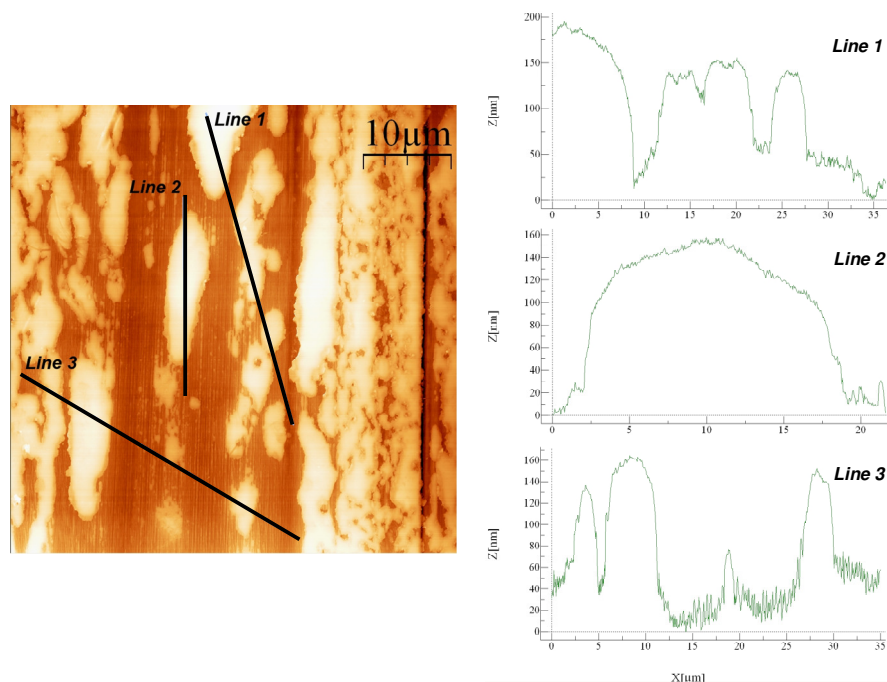


Figure 2-12 : Image AFM mode topographie (50µm x 50µm) du tribofilm obtenu avec l’additif I-C12 à 350N de charge. Nous avons choisi une zone où le substrat d’acier est nu en sous couche de façon à avoir une référence pour la mesure de la hauteur des îlots. Les 3 profils, à droite, représentent la topographie de l’échantillon suivant les lignes définies sur l’image.

Ainsi, pour les 9 couples additif-charge, le tableau 2-6 détaille les mesures de hauteur d’îlots.

Couple Additif-Charge	Hauteur moyenne d’îlot (nm)
I-C4 – 150N	120 ± 20 nm
I-C12 – 150N	170 ± 30 nm
II-iC3 – 150N	160 ± 20 nm
II-C6 – 150N	175 ± 30 nm
I-C4 – 350N	225 ± 30 nm
I-C8 – 350N	250 ± 50 nm
I-C12 – 350N	175 ± 30 nm
II-iC3 – 350N	140 ± 20 nm
II-C6 – 350N	270 ± 30 nm

Tableau 2-6 : Mesure des hauteurs des îlots en fonction des conditions de l’essai tribologique

On constate, d’une part, que plus la charge est élevée plus les tribofilms sont épais et, d’autre part, que plus les chaînes alkyles de l’additif utilisé sont longues, plus les tribofilms sont épais. Cependant, dans le cas de l’additif I-C12, l’augmentation de charge normale lors de l’essai tribologique ne semble pas influencer l’épaisseur des îlots.

En revanche, le fait que les chaînes alkyles soient dérivées d’un alcool primaire ou secondaire ne semble pas avoir d’influence vis-à-vis de l’épaisseur des tribofilms.

III-3. Composition des tribofilms

III-3.1. Dispositif expérimental et conditions opératoires

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) TESCAN VEGA[®] pour effectuer de l'imagerie en électrons secondaires ainsi que de l'analyse élémentaire, grâce à la sonde EDX RÖNTEC X-FLASH[®] intégrée, sur les tribofilms obtenus à partir des différents additifs. (EDX : Energy Dispersive X-Ray = Analyse Dispersive en Energie de Rayons X)

La technique d'analyse élémentaire EDX permet d'identifier les éléments en présence dans les premiers microns sous la surface, à une profondeur qui dépend de la tension d'accélération du faisceau d'électrons incidents et de la composition de l'échantillon. Plus la tension d'accélération est élevée, plus les électrons pourront pénétrer profondément dans l'échantillon et plus l'information élémentaire recueillie prendra en compte les couches inférieures de l'échantillon. Cette profondeur de pénétration est également dépendante du numéro atomique, Z , des éléments considérés. Plus le numéro atomique sera élevé moins les électrons pourront pénétrer. Par exemple, les simulations de Monte Carlo effectuées pour du cuivre (Cu, $Z=29$) avec des tensions d'accélération de 30 ; 20 et 10 kV donnent, respectivement, des profondeurs d'émission de rayons X de 1,7 μm , 1,4 μm et 350 nm (figure 2-13).

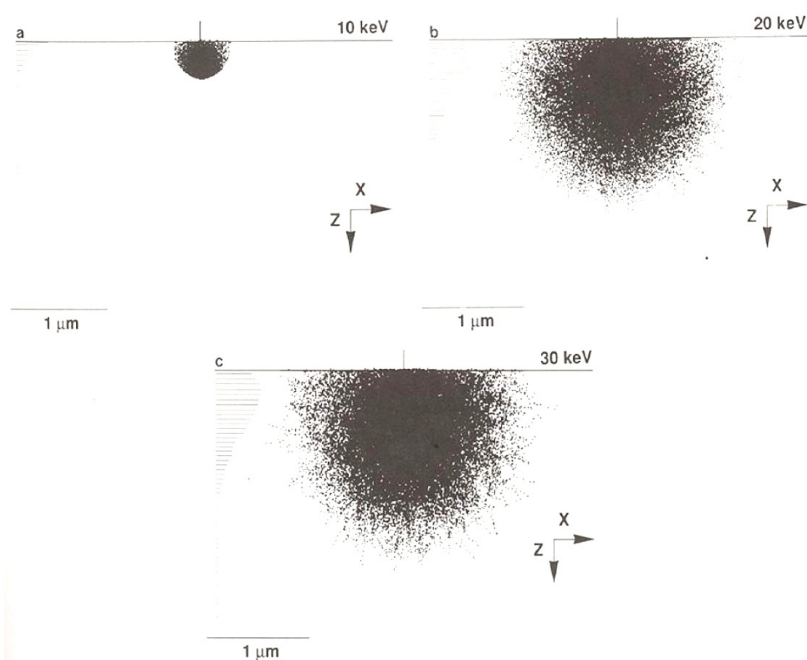


Figure 2-13 : Simulation de Monte Carlo du volume d'émission de rayons X dans du cuivre ($Z_{\text{Cu}} = 29$) pour des tensions d'accélération de a) 10 kV, b) 20kV et c) 30kV.

(Source : http://www.web.pdx.edu/~jiaoj/teaching_files/ph451_lect8.pdf)

Cette technique permet aussi, par reconstruction de spectre, d'avoir une information semi-quantitative concernant les éléments en présence. Cependant, pour que cette analyse semi-quantitative soit fiable, il est nécessaire d'étalonner le détecteur avec des échantillons standards de composition préalablement déterminée. Ce type d'étalons n'existe pas pour les tribofilms de dithiophosphate de zinc. Par ailleurs, cette technique ne permet, sous vide, de

détecter que les éléments ayant un numéro atomique supérieur à 10. Les mesures sur le carbone ou l'oxygène grâce à cette technique ne sont donc pas fiables.

Les tribofilms de dithiophosphate étant isolants, les images en électrons secondaires, les spectres d'émission X et les cartographies élémentaires ont été obtenus avec des tensions d'accélération de 10 et 5 kV, d'une part pour éviter leur détérioration et, d'autre part, pour limiter la pénétration des électrons incidents. Cette faible tension d'accélération, limitant la pénétration des électrons incidents, nous permet également de réduire l'information « élémentaire » émanant du substrat. Cependant, elle demeure trop importante pour nous garantir une analyse élémentaire exclusivement dans les tribofilms, ces derniers étant très hétérogènes en épaisseur. Les spectres obtenus montrent donc un important pic de fer ainsi que des pics plus faibles de chrome et de silicium, éléments entrants dans la composition de l'acier AISI 52100 (Figure 2-14).

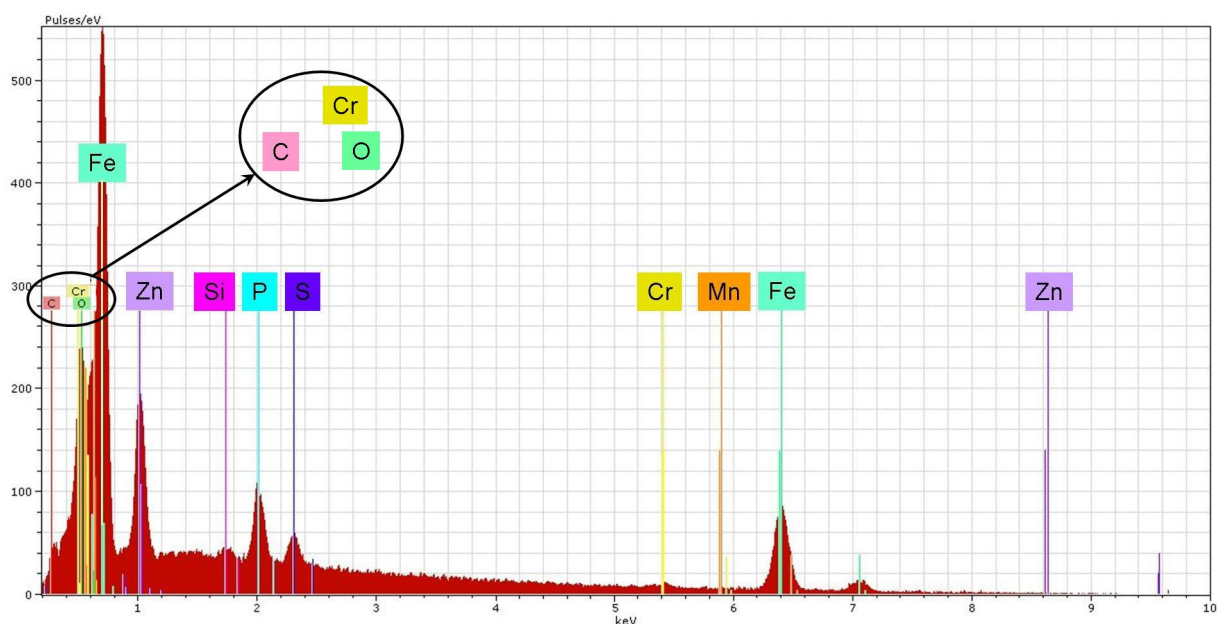


Figure 2-14 : Exemple de spectre EDX obtenu sur un tribofilm formé à 150 N à partir de l'additif II-C6 sur une zone d'environ 3000 μm^2 , avec une durée d'acquisition de 500 s et sous une tension de 10 kV.

Parallèlement à l'acquisition de spectres d'émission de rayons X sur des aires importantes et du fait de la grande résolution latérale de la microscopie électronique à balayage, il est possible de focaliser le faisceau d'électrons incidents ponctuellement et d'effectuer une analyse EDX à l'endroit de cette sonde avec un diamètre inférieur à 1 μm . Nous nous sommes donc intéressés à la composition des îlots eux-mêmes.

Cependant, à 10 kV, les simulations de Monte Carlo montrent une profondeur de pénétration de l'ordre de 500 nm sous la surface pour des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 25 (Figure 2-13). Cette profondeur est supérieure aux épaisseurs des tribofilms définies dans le tableau 2-6 et, même avec une sonde « ponctuelle » focalisée sur un îlot, nous récupérons l'information élémentaire concernant le substrat. Le problème demeure avec une tension d'accélération de 5 kV mais le signal de fer dû au substrat est nettement moins important. Cependant, à 5 kV et avec une taille de spot équivalente, le nombre de photons X produits par les électrons incidents est nettement plus faible qu'à 10 kV. Cela entraîne une durée d'acquisition plus importante pour effectuer une analyse quantitative.

Ainsi, pour tous les échantillons, nous avons travaillé avec un spot de 200 nanomètres de diamètre avec une tension d'accélération de 5 kV et une durée d'acquisition constante de 500 secondes. Pour nous affranchir des différences d'épaisseur des tribofilms et de la contribution du substrat dans les analyses élémentaires, nous nous sommes intéressés aux valeurs des rapports P/S et P/Zn pour les différents tribofilms que nous avons fabriqués.

III-3.2. Résultats obtenus

La figure 2-15 montre les compositions atomiques relatives des îlots des tribofilms obtenus pour les 9 couples additifs-charge. Pour chaque couple additif-charge, 5 acquisitions ont été effectuées sur 5 îlots différents dans la zone centrale du tribofilm de façon à décorrélérer l'influence potentielle de la vitesse de frottement. Chacune des valeurs de la figure 2-15 correspond à une moyenne effectuée sur ces 5 acquisitions.

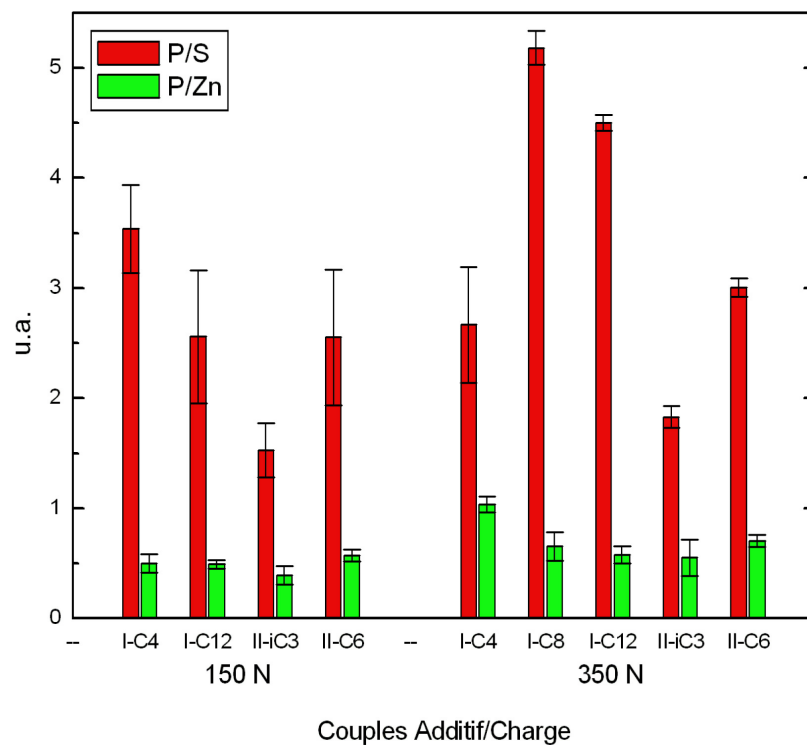


Figure 2-15 : Ratios P/S et P/Zn obtenus par EDX sur les îlots des tribofilms, avec une tension d'accélération de 5 kV, un spot de diamètre 200 nm et une durée d'acquisition de 500 s.

Notons d'abord que les rapports atomiques P/S et P/Zn sont respectivement de 0,5 et 2 à l'origine dans tous les additifs utilisés (Tableau 2-1). Les rapports P/S et P/Zn sont donc, respectivement, plus élevé et plus faible dans le tribofilm que dans l'additif originel, ce, quels que soient la charge et l'additif utilisés. Cette observation concorde avec la polymérisation de chaînes polyphosphatiques sous l'effet du frottement et peut également être le signe d'une consommation de soufre puisque sa proportion est moindre.

On remarque ensuite, surtout à faible charge, une dispersion importante des résultats. Cette dispersion pourrait être due à des différences effectives de composition entre les îlots d'un même tribofilm. Ces différences de composition pourraient être exacerbées à faible charge du fait d'une pression de contact inhomogène sur les rugosités. A charge élevée, ces

rugosités sont abrasées plus rapidement, la pression de contact est homogène plus rapidement et les îlots ont également des compositions plus homogènes. Seul l'additif I-C4 présente une dispersion aussi importante à 150 N qu'à 350 N dans la composition des îlots.

D'autre part, l'effet de l'augmentation de la charge sur la composition relative est différent d'un additif à l'autre. Le rapport P/Zn augmente avec l'augmentation de charge mais de façon plus exacerbée pour les additifs à chaîne courte (I-C4 et II-iC3). De même, le rapport P/S semble augmenter sous l'effet de l'augmentation de la pression de contact, mais sans pouvoir dégager de tendance suivant le type d'additif. Seul l'additif I-C4 présente un rapport P/S plus faible sous forte pression de contact. Pour les autres additifs, cette augmentation de P/S et P/Zn, sous forte pression de contact, pourrait être due à une polymérisation plus importante et des chaînes polyphosphatiques plus longues.

Il faut également souligner que le tribofilme obtenu à partir de l'additif II-iC3 à 150N présente une particularité notable. Sur ce tribofilme uniquement, l'imagerie en électrons secondaires à 10 kV met en évidence deux types d'îlots : des îlots sombres contenant zinc, phosphore et soufre et des îlots plus clairs pour lesquels la proportion de phosphore est nettement moindre (Figure 2-16).

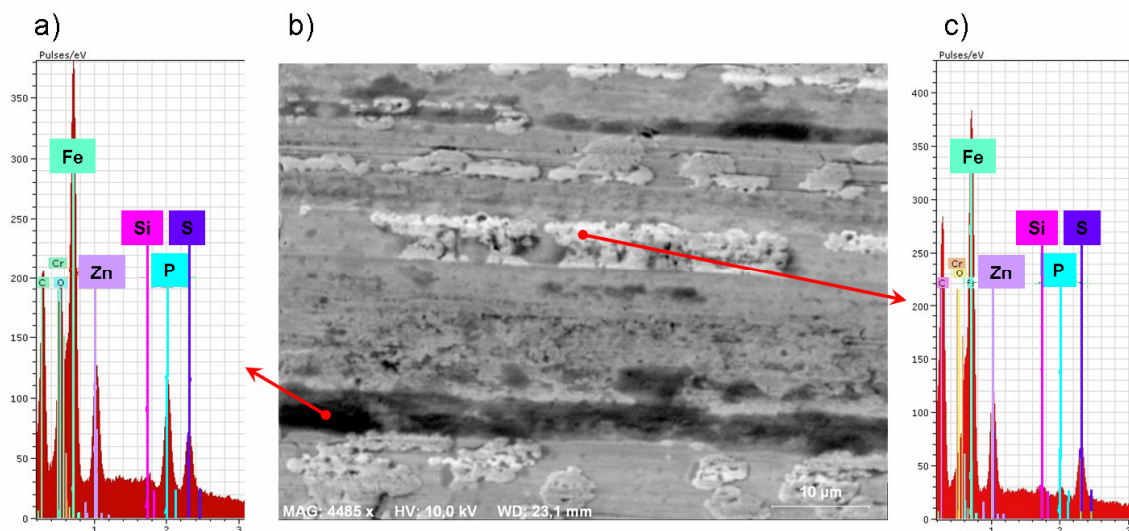


Figure 2-16 : MEB-EDX 10 kV sur II-iC3 150 N a) Spectre obtenu sur un îlot sombre, b) Image en électrons secondaires et indication des zones de pointés EDX, c) Spectre obtenu sur un îlot clair.

Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué des analyses élémentaires à 5 kV. Bien qu'avec cette tension d'accélération le contraste ne soit pas aussi marqué qu'à 10 kV, des zones riches en soufre ont été identifiées grâce à une cartographie élémentaire de la zone étudiée, et des analyses ponctuelles ont été effectuées sur ces zones riches en soufre ainsi que sur les îlots sombres dans les mêmes conditions que pour les autres tribofilms, c'est-à-dire taille de spot de 200 nm et durée d'acquisition de 500 secondes. La figure 2-17 met en évidence les différences de compositions observées.

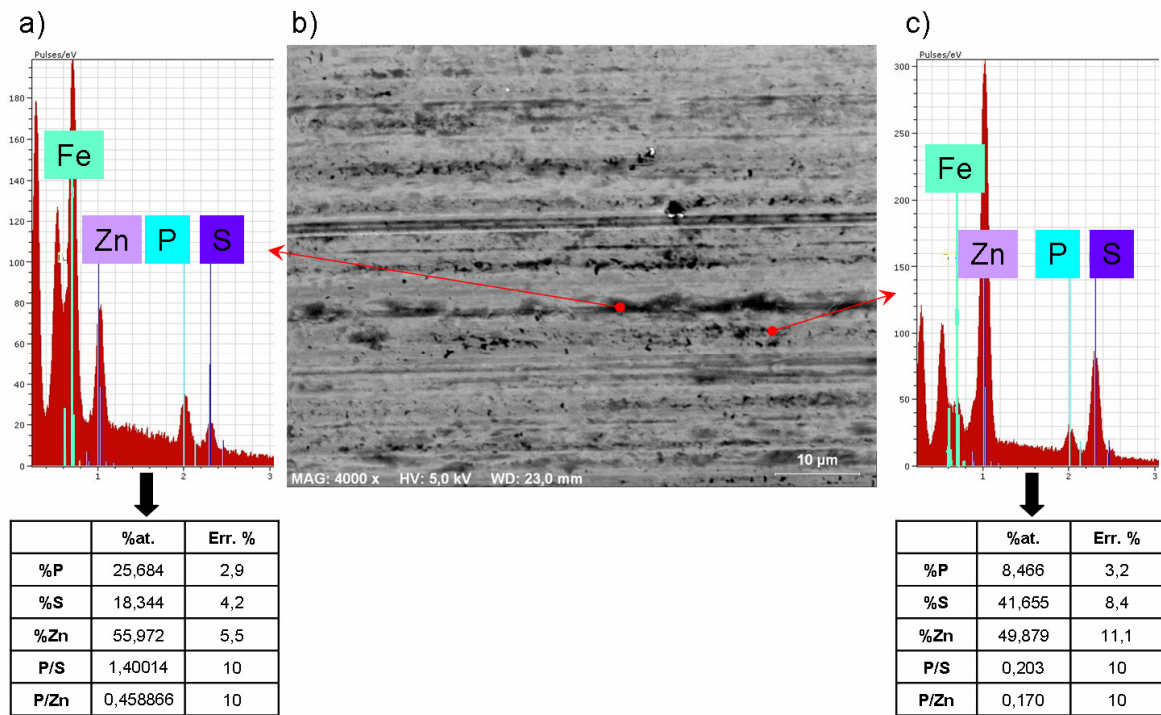


Figure 2-17 : MEB-EDX 5kV sur II-iC3 150N a) Spectre et quantification obtenus sur un îlot sombre, b) Image en électrons secondaires et indication des zones d'analyses EDX ponctuelles, c) Spectre et quantification obtenus sur une zone riche en soufre.

Ces zones riches en soufre n'ont pas été observées sur les autres tribofilms et les résultats donnés dans la figure 2-15 concernant les compositions relatives du tribofilm II-iC3 à 150N sont issus de mesures effectuées uniquement sur les îlots sombres. Cependant, si le contraste entre les zones riches en soufre et les zones plus pauvres apparaît bien en microscopie électronique, il n'est pas possible de distinguer ces zones riches en soufre en microscopie optique.

IV- Propriétés mécaniques des tribofilms

IV-1. Dispositif expérimental

Pour mesurer les propriétés mécaniques des tribofilms obtenus, nous avons utilisé un nanoindenteur SA2[®] de MTS. Cet équipement, associé au DCM (Dynamic Contact Module), permet une grande résolution en force et en déplacement, respectivement inférieure à 1 nN et inférieure à 1 pm. De plus, grâce au microscope optique intégré, cet appareil permet un positionnement précis de la zone à tester. Cela est primordial compte tenu de l'hétérogénéité du tribofilm.

Ce nanoindenteur intègre également un module permettant de mettre en œuvre la technique de mesure continue de la raideur de contact (CSM, Continuous Stiffness Measurement) décrite dans le chapitre I.

Cet équipement est installé sur une table anti vibration Minus K[®], elle-même disposée sur un marbre. L'ensemble Nanoindenteur SA2-table Minus K[®] est intégré dans une chambre acoustique (Figure 2-17) pour compléter l'isolation.

Le SA2 est équipé d'une pointe Berkovich, présentant un angle entre arêtes de 115,12° et dont les caractéristiques et les relations aire de contact-profondeur d'enfoncement sont détaillées dans l'annexe 1.

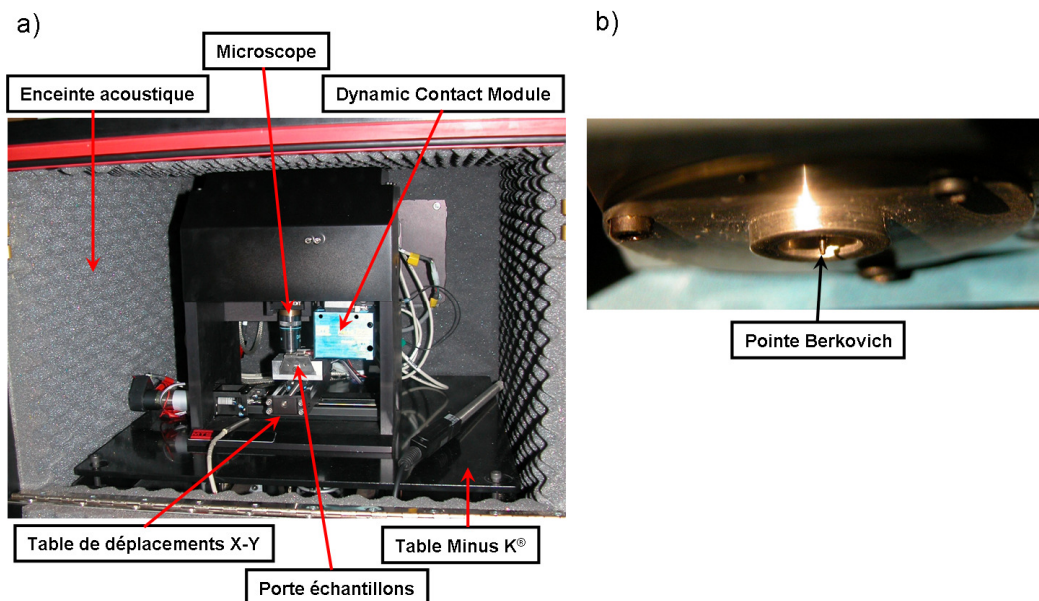


Figure 2-17 : a) Ensemble nanoindenteur SA2[®], Table Minus K[®], enceinte acoustique. b) Détail vue de dessous de la tête DCM, on aperçoit la pointe Berkovich sortie de son logement.

De même que pour les analyses élémentaires, nous nous sommes intéressés aux îlots formés dans la zone centrale de la trace de frottement. En effet, les îlots formés en extrémité de trace sont obtenus à des vitesses de frottement faibles et correspondent donc, selon Stribeck, à des conditions tribologiques plus sévères [2].

Le microscope associé à la table de déplacement micrométrique en X et en Y nous permet de choisir la zone à indenter avec une précision latérale de l'ordre de 1 μm . La figure 2-18 illustre le choix d'un îlot.

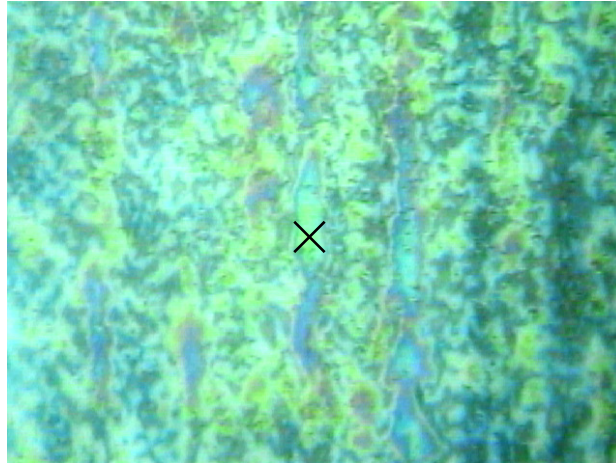


Figure 2-18 : Choix d'un îlot en vue d'un essai d'indentation sur le tribofilm I-C8 350N. La photographie de 160 μm x 120 μm est obtenue grâce au microscope intégré dans le nanoindenteur. Le positionnement de l'indent est réalisé à 1 μm près.

IV-2. Déroulement de l'essai

Une fois la position d'indentation déterminée, l'essai est lancé.

Dans un premier temps, l'appareil effectue une procédure de détection de surface à une distance de 50 μm de la position choisie pour l'indentation. Une fois la surface détectée, c'est-à-dire que la raideur de contact mesurée est supérieure à 25% de la raideur des lames ressorts du nanoindenteur, la pointe remonte à une hauteur choisie par l'utilisateur au dessus de la surface détectée.

La pointe, une fois remontée, est positionnée au dessus de la zone d'indentation, puis descend vers la surface à une vitesse déterminée par l'utilisateur. Dans notre cas, nous avons choisi une vitesse de 2,5 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ afin d'avoir une résolution temporelle importante pour la détermination du point de contact.

Une fois le contact détecté, la charge commence par augmenter à une vitesse $\dot{P}_0 = 200 \text{ nN}\cdot\text{s}^{-1}$ correspondant à la vitesse de charge minimale que l'appareil peut assurer. Mais, pour pallier les éventuels effets viscoplastiques il est important de travailler à une vitesse de déformation constante (Voir Chapitre I). Nous avons fixé, pour tous les tribofilms, une vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon} = 0,003 \text{ s}^{-1}$.

La charge normale continue d'augmenter à cette vitesse jusqu'à une charge seuil $P_s = \frac{\dot{P}_0}{\dot{\epsilon}}$. Ainsi, la charge seuil, à partir de laquelle la vitesse de déformation est constante, est $P_s \approx 70 \mu\text{N}$.

Une fois cette charge atteinte, l'indenteur continue donc à s'enfoncer dans l'échantillon à une vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon} = \frac{\dot{P}}{P} = 0,003 \text{ s}^{-1}$ jusqu'à atteindre la charge maximale définie par l'utilisateur. La charge augmente donc de façon exponentielle avec le temps.

La charge maximale pour nos essais a été choisie égale à 10 mN, ce qui correspond à un enfoncement de l'ordre de l'épaisseur des tribofilms.

Dès que la charge maximale est atteinte, la colonne se rétracte avec la même consigne que lors de la phase de chargement, $\dot{\varepsilon} = 0,003s^{-1}$, jusqu'à 95% de la charge maximale, soit 0,5 mN. Puis, dès que la charge atteint cette valeur, le second cycle charge-décharge débute avec les mêmes paramètres que le premier. Ce second cycle nous permettra de corriger la dérive thermique (Voir Chapitre I). La seconde décharge est complète, l'appareil passe à l'essai suivant et réitère la procédure.

IV-3. Exploitation des essais

IV-3.1. Préalables à l'exploitation des essais

a) Défaut de pointe

Le défaut de pointe est étalonné sur la silice comme expliqué dans le Chapitre I. Cependant, comme le montre la figure 2-19, les îlots ne sont pas complètement lisses et présentent localement des rugosités de plusieurs nanomètres et des écarts crête-crête de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

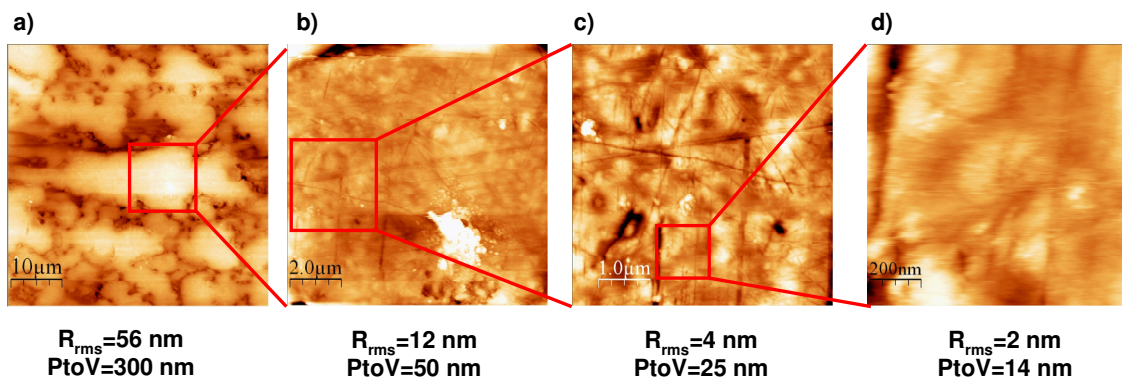


Figure 2-19 : Images AFM d'un tribofilms, rugosité RMS et maximum « Peak to Valley » a) sur une zone de 50 x 50 μm , b) sur une zone de 10 x 10 μm , c) sur une zone de 5 x 5 μm et d) sur une zone de 1 x 1 μm

Le fait de poser la pointe sur un creux ou une bosse induit une erreur dans le calcul de l'aire de contact surtout sur les 20 à 30 premiers nanomètres.

D'autre part, Bec *et al.* [57, 58] ont effectué des mesures dynamiques sur des îlots de tribofilms en utilisant une machine à force de surface équipée d'une pointe Berkovich. Ce dispositif permet, par palpement, de réaliser un profil de la zone où l'on souhaite faire l'essai d'indentation et ainsi de choisir l'endroit le moins rugueux possible. Ces mesures ont révélé une dureté constante aux faibles enfoncements, puis une augmentation de la dureté à partir d'un seuil d'enfoncement.

La figure 2-20 met en évidence l'influence du défaut de pointe sur la valeur de la dureté. Ainsi, compte tenu de la rugosité de surface des échantillons et des résultats préalables de Bec *et al.*, nous avons, pour chaque essai, ajusté de quelques nanomètres la valeur du défaut de pointe évalué sur la silice afin d'obtenir une dureté constante pour les faibles enfoncements (quelques dizaines de nanomètres). Cette procédure, qui n'affecte pas les mesures pour les enfoncements plus importants, nous permet de corriger l'erreur introduite par la rugosité locale à l'endroit indenté.

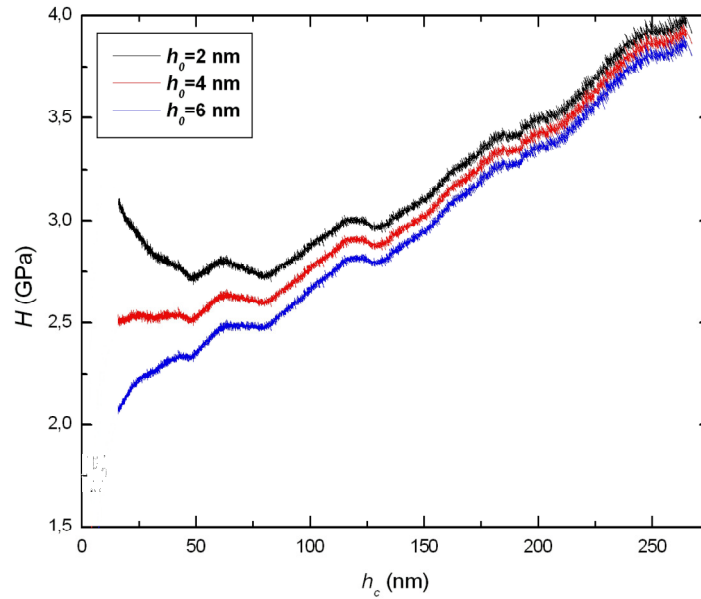


Figure 2-20 : Influence de la valeur de défaut pointe, h_0 , sur la dureté.

b) Evaluation du coefficient de bourrelet : Λ

Post-indentation, l'imagerie AFM nous permet de vérifier le bon positionnement des indents sur les îlots car il est difficile de distinguer les empreintes rémanentes, qui ont un diamètre de l'ordre de 2 à 3 μm , en microscopie optique. L'AFM nous permet également d'estimer l'épaisseur des îlots par rapport au substrat. De plus, les images détaillées effectuées sur chaque empreinte rémanente nous permettent de calculer le rapport entre l'aire de contact réelle et l'aire de contact théorique et ainsi de déterminer le coefficient de bourrelet plastique pour chaque indent (voir figure 2-21, ci-dessous).

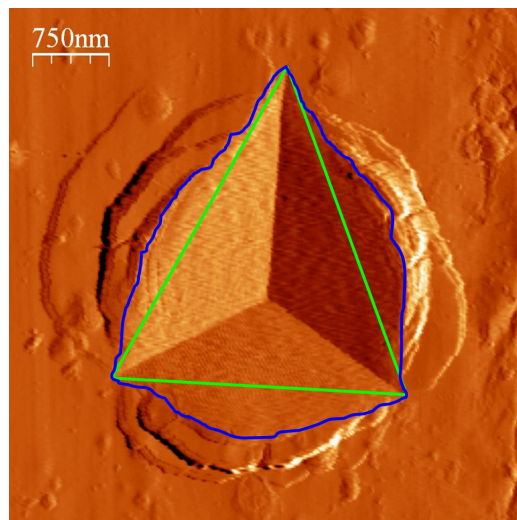


Figure 2-21 : Image AFM en mode erreur (image dérivée de l'image topographique dont les différences de contraste montrent les changements de pente de la topographie) d'un indent sur un îlot. Le triangle vert met en évidence l'aire de contact théorique, le polyèdre bleu montre l'aire de contact réelle.

IV-3.2. Exploitation des mesures

Pour chaque essai, la première étape consiste à définir précisément le point de contact. La figure 2-22 montre un exemple de la détermination du point de contact, C, grâce aux courbes d'amplitude d'oscillation, h_a , de charge, P , et de raideur de contact, S_t .

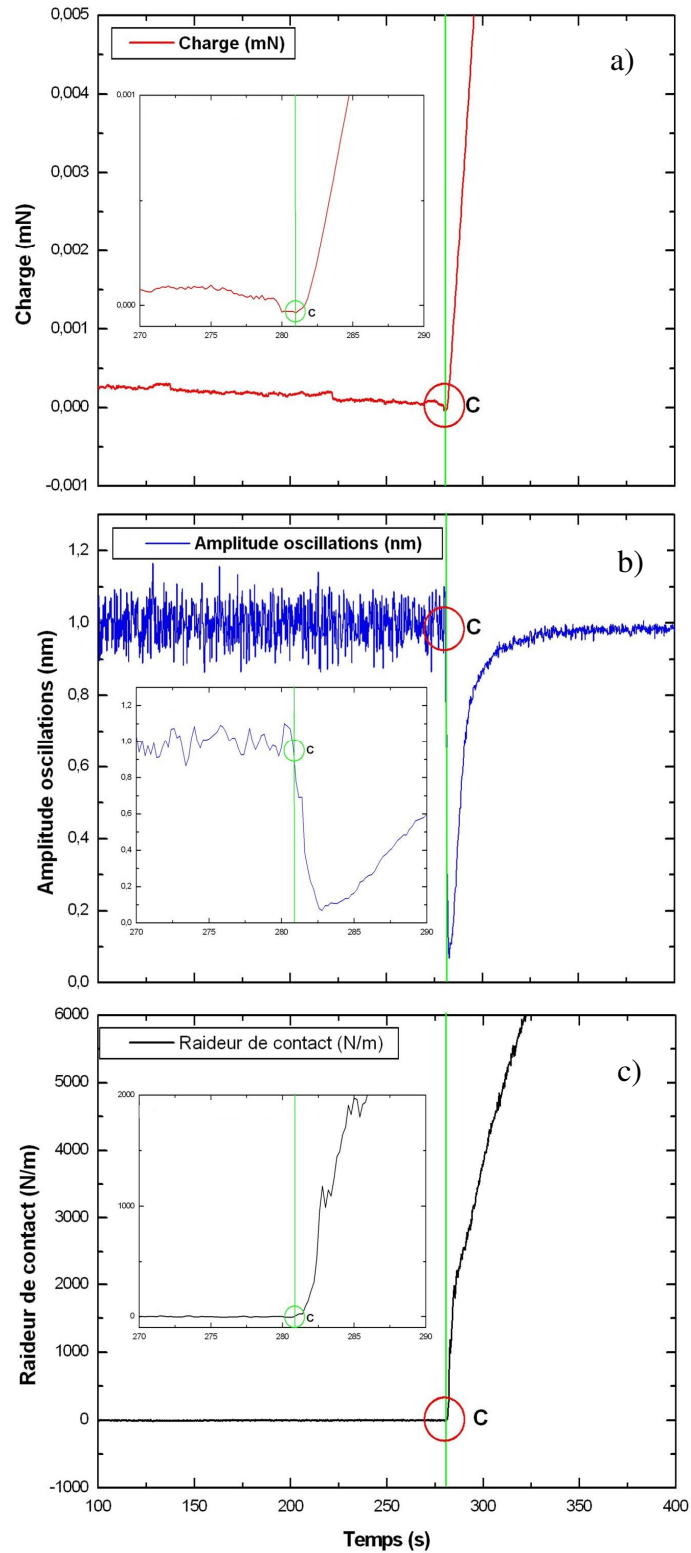


Figure 2-22 : Détermination du point de contact initial, C, grâce aux courbes $P=f(t)$ (a), $h_a=f(t)$ (b) et $S_t=f(t)$ (c). Ici, le contact a lieu à l'instant $t=281$ s.

Une fois le point de contact établi, nous traitons quatre signaux : le signal de force normale, dont l'offset a été établi de façon à avoir $P=0$ nN au point de contact, le signal de raideur de contact, S_r , le signal de déplacement, dont l'offset a également été établi de façon à avoir $h=0$ nm au point de contact et le signal de référence temporelle.

La raideur de contact, S_r , mesurée par ce type d'appareillage intègre une composante due à l'appareillage appelée raideur de bâti, S_i . Dans un premier temps, nous effectuons donc la correction de cette raideur de bâti :

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S_r} - \frac{1}{S_i} \quad \text{Eq. 2-1}$$

S_e représente la raideur de l'échantillon. Dans le cas du SA2, nous avons $S_i=500$ kN.m⁻¹.

Le double cycle charge décharge nous permet de corriger la dérive thermique comme explicité dans le premier chapitre.

De plus, comme nous l'avons également vu dans le premier chapitre, les résultats expérimentaux obtenus par Loubet [67] suggèrent que, dans les premiers instants de la décharge, la courbe de décharge suit la loi du poinçon plan. La méthode CSM consistant en une succession de cycles charge-décharge de faible amplitude, il est opportun d'appliquer ici la même hypothèse. On calcule ainsi l'enfoncement plastique théorique, h_r ,

$$h_r = h - \frac{P}{S_e} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Puis, l'aire de contact, A_c , en prenant en compte les sources d'erreurs précédemment citées :

$$A_c = 24,56 \times \Lambda^2 (h_r + h_0)^2 \quad \text{Eq. 2-3}$$

Où Λ et h_0 sont respectivement le coefficient de bourrelet et la hauteur équivalente de défaut de pointe.

Les relations 1-49 et 1-50 nous permettent de calculer le module réduit d'indentation, E_r , et la dureté, H , de l'échantillon.

$$E_r = \frac{S_e}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad \text{avec } \beta=1,034 \quad \text{Eq. 2-4}$$

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \text{Eq. 2-5}$$

Finalement le module réduit, E_e^* , de l'échantillon est obtenu en soustrayant les propriétés élastiques de l'indenteur en diamant ($E_i=1100$ GPa & $\nu_i=0,07$).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_e^2}{E_e} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Eq. 2-6}$$

$$E_e^* = \frac{E_e}{1-\nu_e^2} = \left(\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 2-7}$$

La figure 2-23 présente un exemple des résultats obtenus en termes de module réduit et de dureté sur le tribofilm I-C4 fabriqué avec une force normale de 350 N. Le défaut de pointe vaut 4 nm et le coefficient de bourrelet 1,28.

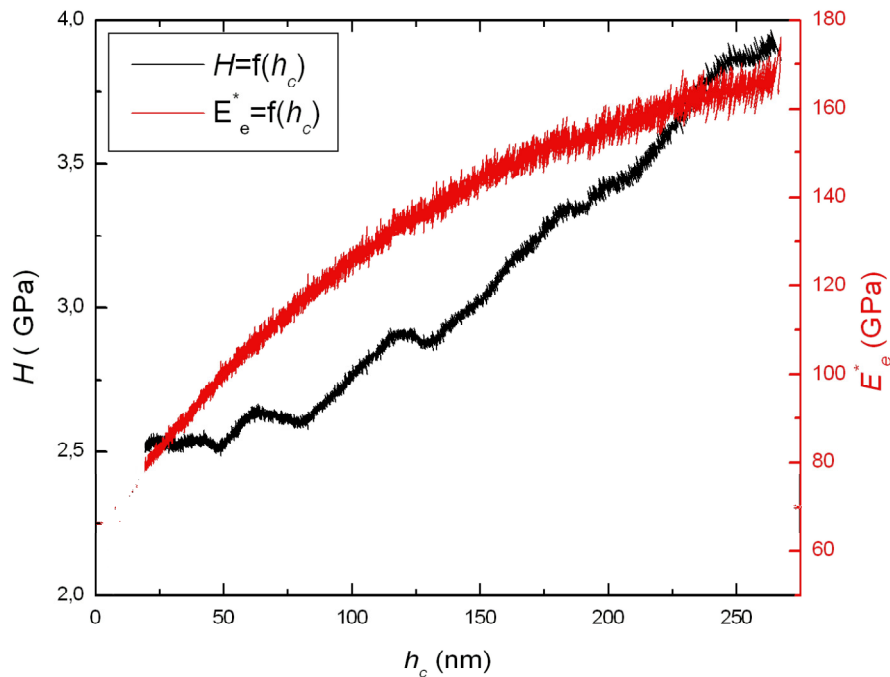


Figure 2-23 : Module réduit de l'échantillon, E_e^* , et dureté, H , obtenus sur un îlot du tribofilm fabriqué à partir de l'additif IC4 à 350N.

Concernant la dureté, on remarque qu'elle est constante, à une valeur d'environ 2,5 GPa jusqu'à une profondeur d'enfoncement d'environ 60 nm puis augmente avec l'enfoncement, ce qui, en terme de comportement, est conforme aux résultats obtenus par Bec & al..

Le module de l'échantillon, quant à lui, croît tout au long de l'enfoncement depuis une valeur d'environ 60 GPa jusqu'à atteindre 165 GPa à 250 nm d'enfoncement. Cela est révélateur de l'influence du substrat en acier de module plus élevé que celui du tribofilm.

La figure 2-24 présente le module mesuré expérimentalement et les modules calculés à partir de 5 modèles de composition des modules du film et du substrat (tableau 1-2, Chapitre I). L'épaisseur de l'îlot est $t = 280$ nm et le module réduit du film vaut $E_f^* = 60$ GPa, le module réduit du substrat est $E_s^* = 210$ GPa. Pour le modèle de Barthel, nous avons utilisé $\beta_0=2,2$ et $n=1$, pour le modèle exponentiel, $\alpha=0,4$ et pour le modèle de Doerner-Nix, $\alpha=1,4$.

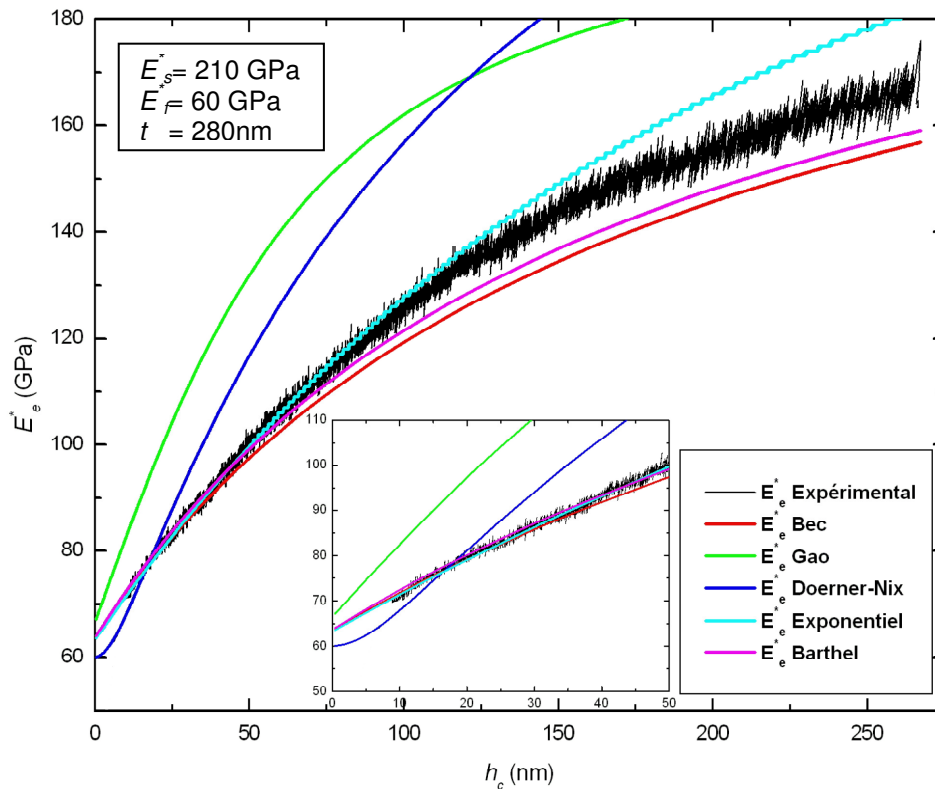


Figure 2-24 : Comparaison de plusieurs modèles de composition des propriétés élastiques du film et du substrat par rapport à la valeur expérimentale. Le module du film vaut $E_f^*=60$ GPa et son épaisseur, $t=280$ nm.

On remarque d'abord qu'aucun des modèles ne permet de rendre compte totalement de l'évolution du module réduit de l'échantillon avec l'enfoncement. Toutefois, les modules composites calculés grâce aux modèles exponentiel, de Barthel et de Bec correspondent au module mesuré sur les 50 premiers nanomètres d'enfoncement. Cela correspond à la plage d'enfoncement où la dureté demeure constante (figure 2-23).

Or, *Bec et al.* [31, 59] ont mis en évidence un comportement singulier des îlots de tribofilms. Le film, confiné entre un indenteur et un substrat rigide, résiste à la pénétration de l'indenteur par une augmentation de sa dureté et de son module d'élasticité. Ce comportement est connu pour les polymères soumis à une pression hydrostatique sous le nom « d'effet enclume » [87-89]. *Bec et al.* le modélisent en faisant l'hypothèse que le rapport E_f^*/H doit demeurer constant au cours de l'indentation. Elle exprime donc le module du film en fonction de la dureté par

$$E_f^* = H \times \frac{E_{f0}^*}{H_0} \quad \text{Eq. 2-8}$$

Cependant, en traçant les graphes E_f^* en fonction de H , nous avons observé que les régressions linéaires de $E_f^*=f(H)$ ne passaient pas forcément par l'origine. Nous avons modifié ce modèle et considéré que ce sont les variations de propriétés qui sont proportionnelles. C'est-à-dire :

$$\frac{\Delta E_f^*}{\Delta H} = \frac{E_f^* - E_{f0}^*}{H - H_0} = \chi \quad \text{Eq. 2-9}$$

χ est une constante établie expérimentalement pour chaque essai en traçant la régression linéaire de $E_f^* = f(H)$ pour $H > H_0$. La figure 2-25 montre ce graphe pour l'essai effectué sur un îlot du tribofilm fabriqué à partir de l'additif IC4 sous une charge de contact de 350N que nous avons pris en exemple jusqu'ici.

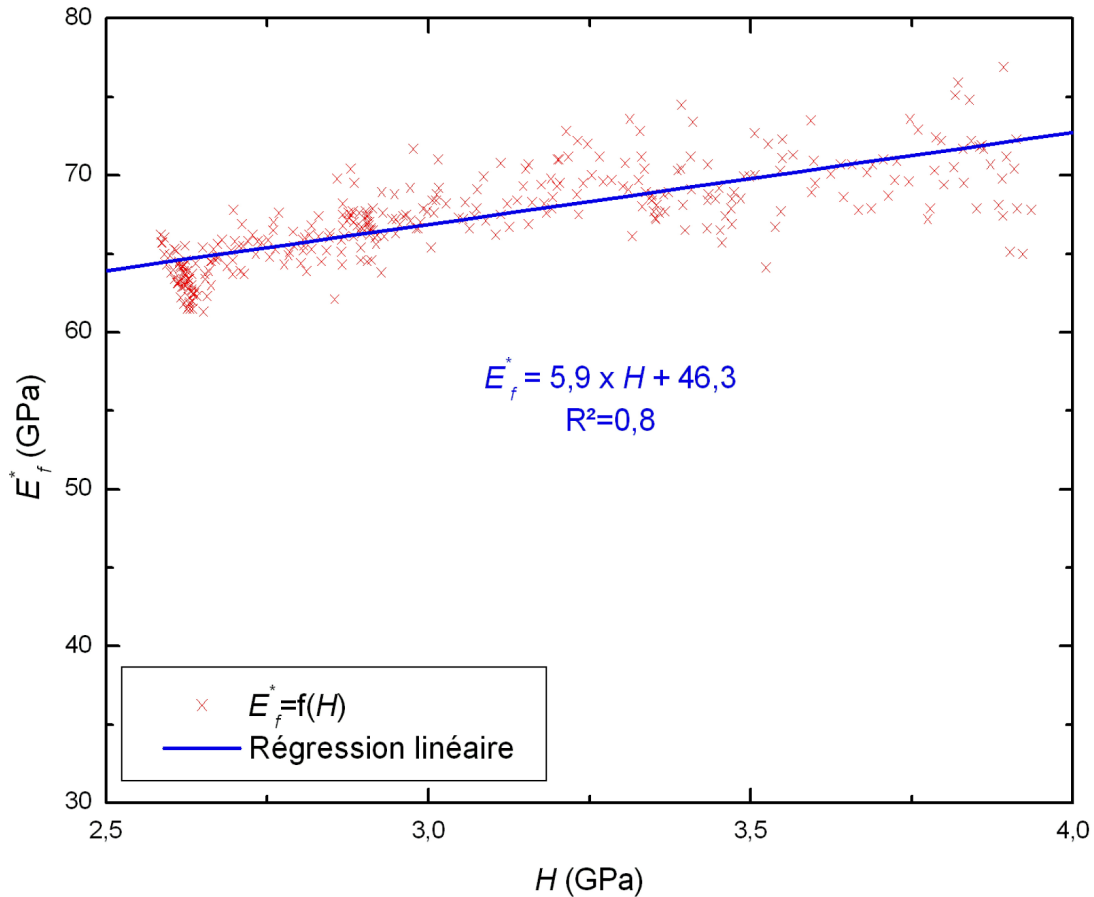


Figure 2-25 : L'évolution de E_f^* avec la dureté H est approximée par une droite de coefficient directeur χ .

Ainsi, dans notre cas, sur les 50 à 60 premiers nanomètres le module du film et la dureté sont constants et ont respectivement pour valeur $E_{f0}^* = 60$ GPa & $H_0 = 2,5$ GPa. Au-delà de 50 nanomètres d'enfoncement, la dureté augmente et le module du film devient

$$E_f^* = E_{f0}^* + \chi(H - H_0) \quad \text{Eq. 2-10}$$

La figure 2-26 représente la même étude que celle menée sur la figure 2-24 mais en intégrant un module de film modélisé à partir de l'équation 2-10, qui est valable quel que soit l'enfoncement puisque, avant que l'effet enclume ne prenne place, c'est-à-dire sur les 50 à 60 premiers nanomètres, on a $H = H_0$ donc $E_f^* = E_{f0}^*$.

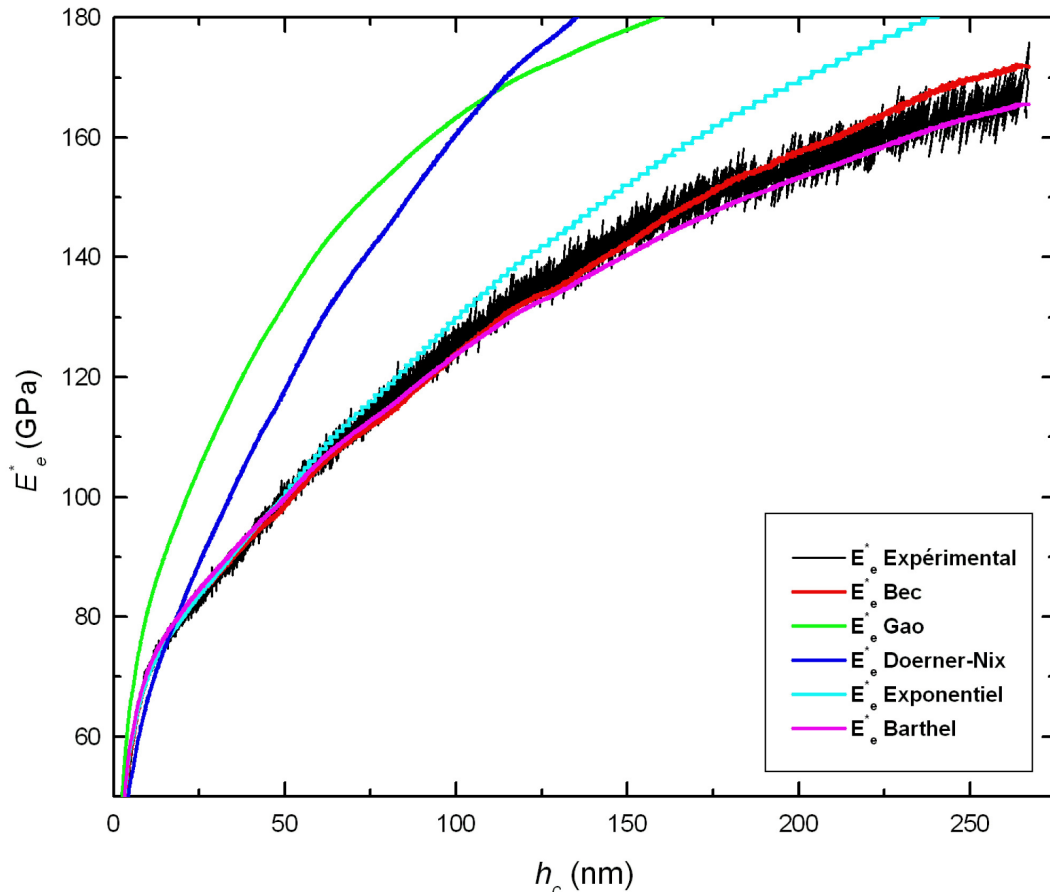


Figure 2-26 : Comparaison de plusieurs modèles de composition des propriétés élastiques du film et du substrat par rapport à la valeur expérimentale. L'épaisseur du film vaut $t=280$ nm et le module de film vaut $E_f^* = 60 + 5,9(H - 2,5)$.

Cette prise en compte de l'augmentation du module du film avec l'augmentation de la dureté ne change rien vis-à-vis des modèles de composition de Gao et Doerner-Nix. Le modèle exponentiel diverge pour des enfoncements moindres que ceux auxquels il divergeait lorsque l'on considérait un module de film constant tout au long de l'indentation.

Cependant, les modules composites calculés grâce aux modèles de Bec *et al.* et de Barthel en considérant un module de film variable décrivent correctement, sur toute la plage d'indentation, le module composite mesuré.

Il est utile de remarquer que, en considérant un module de film constant, $\beta_0 \approx 2,335$ et $n=1$, les modèles de Bec *et al.* et de Barthel *et al.* se superposent. Mais, dans ces conditions, le modèle de Barthel *et al.* diverge si on considère un module de film variable. D'autre part, le modèle de Bec *et al.* ne nécessite pas d'autre paramètre que l'épaisseur du film.

Aussi, compte tenu de ces remarques et des résultats obtenus sur les figures 2-24 et 2-26, nous utiliserons le modèle de Bec *et al.* pour déterminer le module du film dans le reste de cette étude.

IV-4. Résultats

Pour chaque type d'additif, nous avons effectué plusieurs essais de nanoindentation sur des îlots d'épaisseurs similaires, situés dans la partie centrale de la trace de frottement. Nous avons ensuite utilisé l'AFM pour visualiser les empreintes rémanentes et mesurer plus précisément l'épaisseur des îlots par rapport au substrat ainsi que le coefficient de bourrelet,

Λ. Nous nous sommes intéressés à la dureté initiale H_0 , ainsi qu'au module d'élasticité initial de ces différents îlots, i.e. E_{f0}^* , avant que la dureté ne commence à augmenter et au coefficient χ représentant la sensibilité du module du film à l'augmentation de dureté. Les figures 2-27 à 2-29 montrent les résultats obtenus pour chaque additif à partir de 5 à 10 essais d'indentation.

Globalement et excepté pour les additifs II-C6 et I-C8, l'augmentation de la sévérité du contact semble impliquer une diminution des propriétés mécaniques, E_{f0}^* et H_0 comme le montrent les figures 2-27 et 2-28. Nous faisons exception de II-C6 car c'est l'inverse dans ce cas : l'augmentation de sévérité du contact correspond à une augmentation de E_{f0}^* et H_0 . Pour I-C8, nous ne disposons que du tribofilm fabriqué à 350 N.

De même, cette augmentation de la sévérité du contact semble réduire la sensibilité du module d'Young à l'augmentation de la dureté pour les tribofilms I-C4, IC-12 et II-iC3 (figure 2-29). Cependant, en ce qui concerne le coefficient χ , on remarque une grande dispersion des résultats obtenus, ce qui indique une grande différence de sensibilité à la pression d'un îlot à un autre. Dans le cas de II-C6, comme pour E_{f0}^* et H_0 , on observe une augmentation de χ mais également une augmentation de la dispersion des résultats.

D'autre part, les additifs fabriqués à partir d'alcools primaires présentent, pour un contact de faible sévérité, les propriétés mécaniques les plus élevées. Cependant, concernant le coefficient χ et compte tenu des barres d'erreur, la sensibilité du module du film à l'augmentation de dureté semble indépendante du type d'additif mis en œuvre. De même, le paramètre type d'additif semble être de moindre importance pour des charges normales de contact plus élevées.

De plus, la longueur de chaîne alkyle semble ne pas avoir d'influence sur les propriétés mécaniques E_{f0}^* et H_0 des îlots. Cependant, à charge élevée, on remarque concernant le coefficient χ que les valeurs les plus faibles correspondent aux chaînes alkyles les plus courtes.

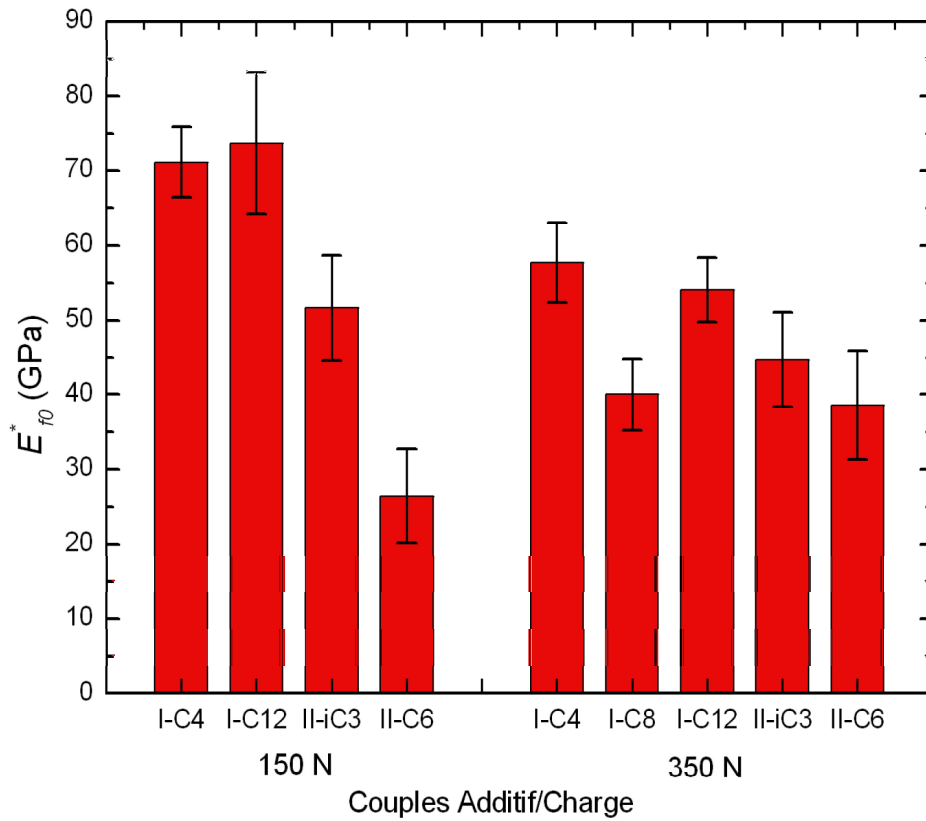


Figure 2-27 : Module d'élasticité initial des tribofilms testés.

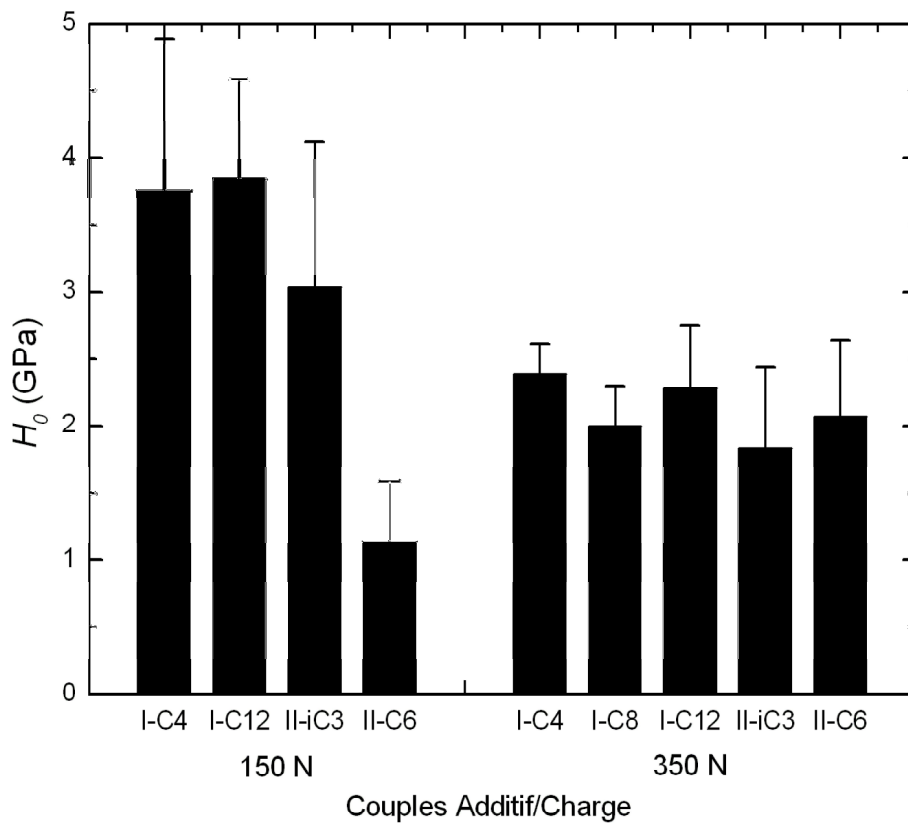


Figure 2-28 : Dureté initiale des tribofilms testés.

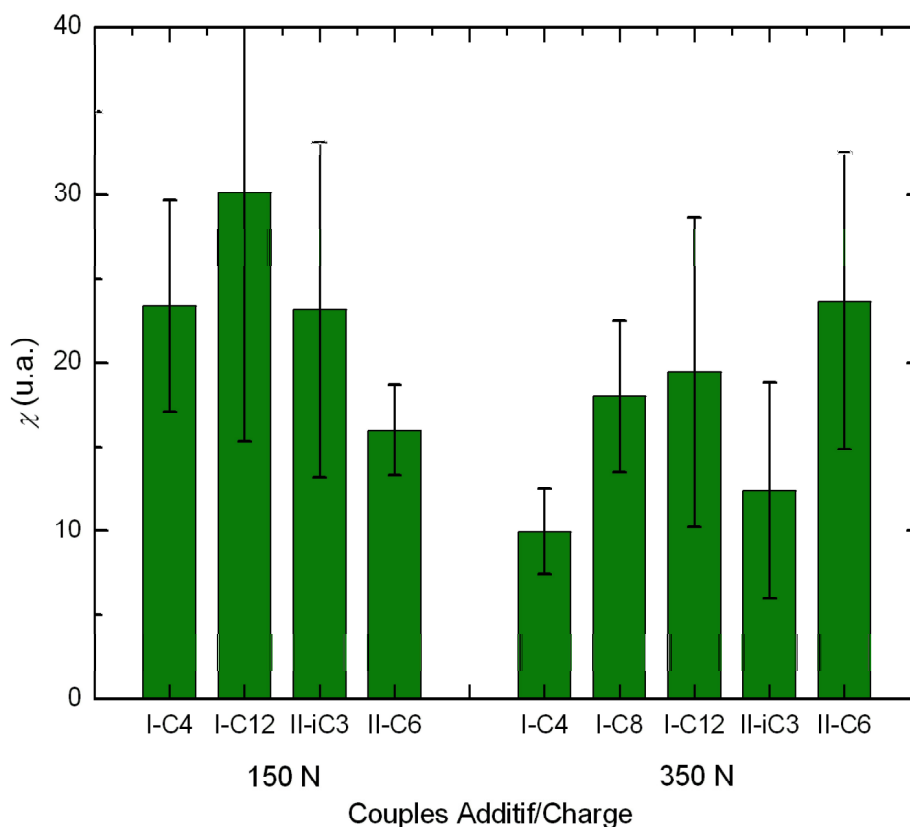


Figure 2-29 : Sensibilité du module du film à l'augmentation de dureté pour les tribofilms testés.

Il est important de remarquer ici que ces résultats, concernant les propriétés mécaniques des îlots de tribofilms, ne présentent pas de corrélations évidentes avec les compositions élémentaires des îlots données sur la figure 2-15.

V- Discussion

A partir de cette étude de différents tribofilms obtenus à partir de 5 additifs de ZDDP formés avec 2 charges de contact, nous observons que pour les tribofilms formés à charge élevée (350 N), le module et la dureté initiaux varient peu avec le type d'additif (primaire ou secondaire) et la longueur de chaîne alkyle. Ainsi, le module réduit initial, E_{f0}^* , des îlots vaut approximativement 45 ± 10 GPa pour une charge normale de contact de 350 N. A la même charge, leur dureté initiale est évaluée à environ $2 \pm 0,5$ GPa.

A faible charge de contact, les propriétés mécaniques sont plus dispersées d'un type de tribofilm à l'autre et même au sein d'un même tribofilm. En ce qui concerne, la dispersion au sein d'un même tribofilm, cela peut être, d'une part, dû à l'hétérogénéité apparente des îlots mise en évidence par microscopie optique sur la figure 2-6 et, d'autre part, dû à la différence de vitesse de frottement à laquelle sont générés les îlots (voir figure 2-4). Pour pallier l'effet de la différence de vitesse de frottement et en étudier plus précisément les conséquences sur les propriétés mécaniques des îlots, il est possible d'utiliser un tribomètre linéaire permettant d'assurer une vitesse de frottement constante tout au long du contact.

D'autre part, l'importance de la longueur des chaînes polyphosphatiques dans le tribofilm vis-à-vis des propriétés mécaniques a été discutée par plusieurs auteurs [35, 52, 55] qui concluent que la longueur de ces chaînes est liée à l'énergie apportée dans le contact lors de l'essai de frottement. Il est probable qu'une charge normale de 150 N ne soit pas suffisante pour assurer une relative homogénéité dans la longueur de ces chaînes de polyphosphate.

Les analyses élémentaires effectuées en EDX semblent mener, au travers de l'augmentation de P/S et de P/Zn sous forte charge, à la conclusion que la polymérisation est plus importante et les chaînes de phosphates, formant les îlots des tribofilms, sont plus longues sous fortes charges.

La diminution de module entre les tribofilms obtenus à faible charge normale de contact et les tribofilms obtenus à charge de contact élevée semble confirmer cette hypothèse puisque l'on peut s'attendre à ce que les chaînes polymériques les plus courtes soient également les plus raides. Cela va dans le même sens que les conclusions de Nicholls *et al.* [35] qui observent des modules plus faibles où les chaînes sont les plus longues.

Ainsi, dans ce premier chapitre, nous avons pu mettre en évidence une indépendance des propriétés mécaniques vis-à-vis du type d'additif utilisé et de la longueur de chaîne alkyle, surtout sous pression de contact élevée.

Nous avons également pu mettre en évidence une corrélation entre les longueurs de chaîne de polyphosphates et les propriétés élastiques des tribofilms à travers l'étude du paramètre de charge normale de contact.

Cependant, la pression de contact n'est pas le seul paramètre susceptible d'influencer les propriétés mécaniques des tribofilms. Dans les contacts au sein d'un moteur, les températures auxquelles sont exposés les tribofilms sont plus élevées que la température ambiante (entre 110 et 150°C pour le contact came-poussoir et entre 250 et 300°C pour le contact segments-chemise) et la vitesse de sollicitation est variable en fonction du régime moteur.

Le chapitre suivant va nous permettre de caractériser l'influence de ces paramètres sur l'évolution des propriétés mécaniques de ces tribofilms.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA VITESSE DE DEFORMATION SUR LES PROPRIETES MECANQUES D'UN TRIBOFILM

I- Introduction	102
II- Détails expérimentaux	102
II-1. Appareillage	102
II-2. Echantillon.....	103
II-3. Procédure de chauffage	103
II-4. Procédure d'essai et d'interprétation	104
III-Résultats expérimentaux.....	108
III-1. Influence de la température sur la dureté initiale, H_0 , et le comportement plastique du tribofilm ...	108
□	
III-2. Influence du couplage T- \mathcal{E} sur le module initial du tribofilm.....	111
III-3. Introduction du paramètre P/S^2	112
□	
III-4. Influence du couplage T- \mathcal{E} sur la dureté initiale du tribofilm.....	112
□	
III-5. Influence du couplage T- \mathcal{E} sur le coefficient χ	115
IV-Discussion	116
V- Conclusions et perspectives	120

I- Introduction

Lors de leur utilisation en tant qu'additifs de lubrification dans les moteurs automobiles, les dithiophosphates de zinc forment des films de faible épaisseur dans les contacts came-poussoir et segment-cylindre. Ces tribofilms sont soumis à des vitesses de cisaillement variables suivant le régime moteur et à des températures de l'ordre de la centaine de degrés.

A ce jour, les propriétés mécaniques des tribofilms ont été mesurées à température ambiante et avec des types de sollicitations qui n'étaient pas forcément maîtrisées en terme de vitesse de déformation. Ce chapitre représente une première tentative de quantification de l'influence des conditions de contact réelles sur les propriétés mécaniques et le comportement de ces tribofilms.

Après avoir décrit l'équipement expérimental mis en œuvre ainsi que les procédures d'essai et d'interprétation, les propriétés mécaniques du tribofilm de référence I-C8, décrit précédemment, sont évaluées depuis l'ambiante jusqu'à 80°C et à des vitesses de déformation allant de 0,1 à 0,003 s⁻¹.

II- Détails expérimentaux

II-1. Appareillage

Pour cette étude, nous avons utilisé un Nanoindenteur XP[®] de MTS intégré dans une chambre climatique. Cette chambre, associée à une centrale climatique, permet d'effectuer des essais à des températures comprises entre -50 °C à 100°C en chauffant ou en refroidissant l'air en circuit fermé. Le dispositif est représenté sur la figure 3-1.

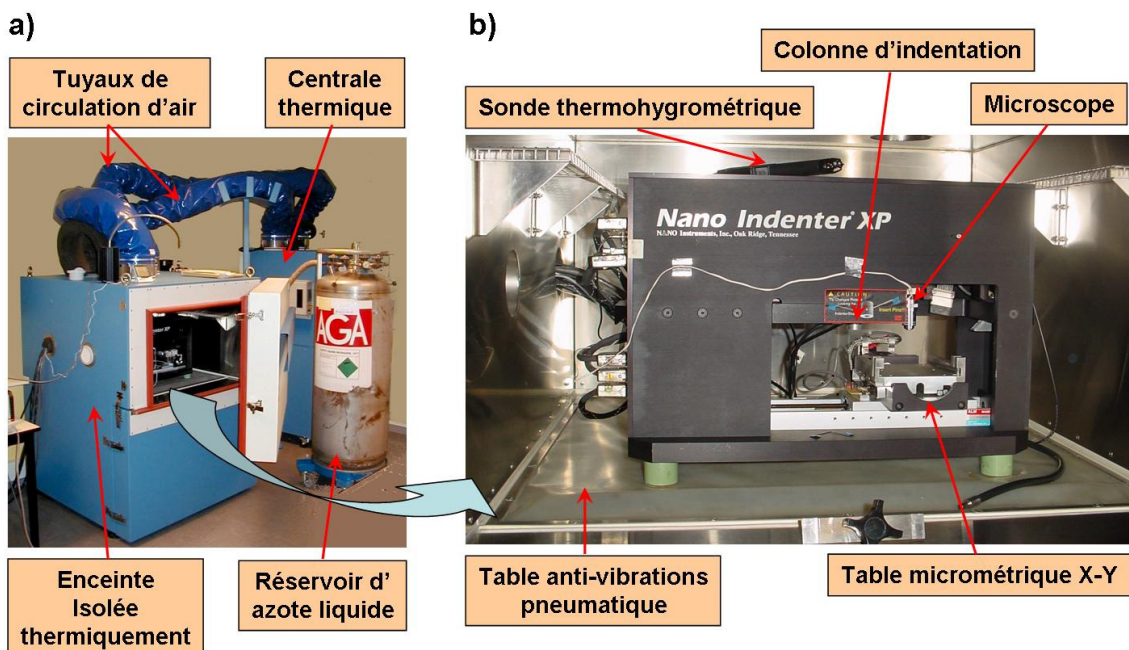


Figure 3-1 : a) Ensemble centrale thermique et enceinte climatique, b) Nanoindenteur XP intégré dans l'enceinte climatique

Le Nanoindenteur XP possède des résolutions en déplacement et en force respectivement de l'ordre de 0,01 nm et 50 nN, moins bonnes que celle du SA2 mais largement suffisantes pour notre application.

Cet équipement intègre également un module permettant de mettre en œuvre la technique de mesure continue de la raideur de contact (CSM, Continuous Stiffness Measurement) décrite dans le Chapitre I

Une pointe Berkovitch Accutip, dont les caractéristiques sont détaillées en Annexe 1, a été utilisée pour cette étude.

II-2. Echantillon

L'étude sera limitée au tribofilm de référence fabriqué en utilisant le tribomètre Cameron-Plint, décrit précédemment, à partir de l'additif I-C8 sur un substrat d'acier 100C6 avec une charge normale de 350 N et selon la procédure décrite dans le Chapitre 2.

II-3. Procédure de chauffage

La centrale thermique est équipée d'une soufflante dont la vitesse de rotation est réglable. Dans un premier temps et jusqu'à stabilisation de la température cible dans l'enceinte thermique, la vitesse de rotation est maximale. Une fois la température stabilisée, la vitesse de rotation est réduite jusqu'à 14 Hz, qui est le meilleur compromis entre le bruit généré par la circulation d'air dans l'enceinte et l'efficacité de l'asservissement en température. Une fréquence moindre implique un asservissement moins efficace et une fréquence plus élevée génère plus de bruit sur les mesures. La fréquence est maintenue à 14 Hz tout au long des essais.

Plusieurs mesures de température sont disponibles, avec une précision à 0,1°C près. Au niveau de la centrale thermique, la température mesurée est utilisée pour l'asservissement. Cette mesure est une moyenne entre la température de l'air en sortie de la centrale et la température de l'air au retour vers la centrale depuis l'enceinte. Une sonde thermohygrométrique est aussi disposée sur le bâti du nanoindenteur à l'intérieur de l'enceinte climatique. La dernière sonde de température est disposée à l'intérieur même du nanoindenteur à proximité de la colonne d'indentation.

A 14 Hz, 1 à 2 heures d'attente sont nécessaires pour que les températures soient bien stabilisées.

Les essais ont été effectués à 24, 40, 50, 60, 70, et 80°C. Une série d'essais a également été effectuée à 90°C, mais ces essais se sont révélés trop bruités pour être exploitables. Entre chaque série d'essais en température, les empreintes d'indentation rémanentes ont été observées grâce à l'AFM à température ambiante. D'autre part, ces essais n'ont pas été effectués dans l'ordre croissant de température : nous avons d'abord effectué les essais à 24, 40, 60 et 80°C puis les essais à 50 et 70°C ont suivi.

II-4. Procédure d'essai et d'interprétation

La même procédure d'essai que celle mise en œuvre sur le SA2, décrite dans le Chapitre 2, a été utilisée dans le cadre de cette étude. Dans le cas du Nanoindenteur XP, pour la mise en œuvre de la technique CSM, la fréquence du signal sur-imposé est réglée à 32 Hz et son amplitude à 1,5 nm. Nous choisissons ici aussi une charge maximale de 10 mN. Pour le couplage température-vitesse de déformation, pour chaque température, T , nous avons travaillé à quatre vitesses de déformations, $\dot{\varepsilon}$, différentes : 0,1 ; 0,03 ; 0,01 et 0,003 s⁻¹. Pour chaque couple T - $\dot{\varepsilon}$, 5 essais d'indentation ont été effectués sur des îlots présentant des épaisseurs semblables et formés dans la partie centrale du tribofilm.

En ce qui concerne le dépouillement des essais et l'interprétation des résultats, la dérive thermique au cours de l'essai a été évaluée grâce au double cycle charge-décharge et le coefficient de bourrelet ainsi que l'épaisseur des îlots ont été estimés par imagerie en microscopie à force atomique. De même, la hauteur équivalente du défaut de la pointe utilisée a été mesurée grâce à un étalonnage sur de la silice fondue. Ici aussi, le module du film, E_f^* , a été extrait de la mesure globale en utilisant le modèle de composition développé par Bec *et al* pour tenir compte de l'influence du substrat.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques initiales du tribofilm, i.e. le module réduit, E_{fp}^* , et la dureté, H_0 , ainsi qu'au coefficient χ de sensibilité du module à l'augmentation de dureté.

Cependant, comme il l'a été remarqué dans le Chapitre 2, du fait de la limite de résolution de la vitesse de charge, $\dot{P}_0 = 1,5 \pm 0,1 \mu\text{N}\cdot\text{s}^{-1}$, pour le Nanoindenteur XP à température ambiante, l'établissement de la vitesse de déformation constante n'est pas immédiat. Et, plus la vitesse de déformation cible sera faible, plus la stabilisation aura lieu à partir d'une charge seuil P_s élevée donc, un enfoncement élevé. La figure 3-2 représente la charge, P , en fonction du temps, t , pour un essai à température ambiante dont la vitesse de déformation cible est $\dot{\varepsilon} = 0,003 \text{ s}^{-1}$.

On observe bien, dans un premier temps, une augmentation linéaire de la charge avec le temps jusqu'à la charge seuil, P_s , suivie d'une croissance exponentielle de la charge avec le temps correspondant à un \dot{P}/P constant.

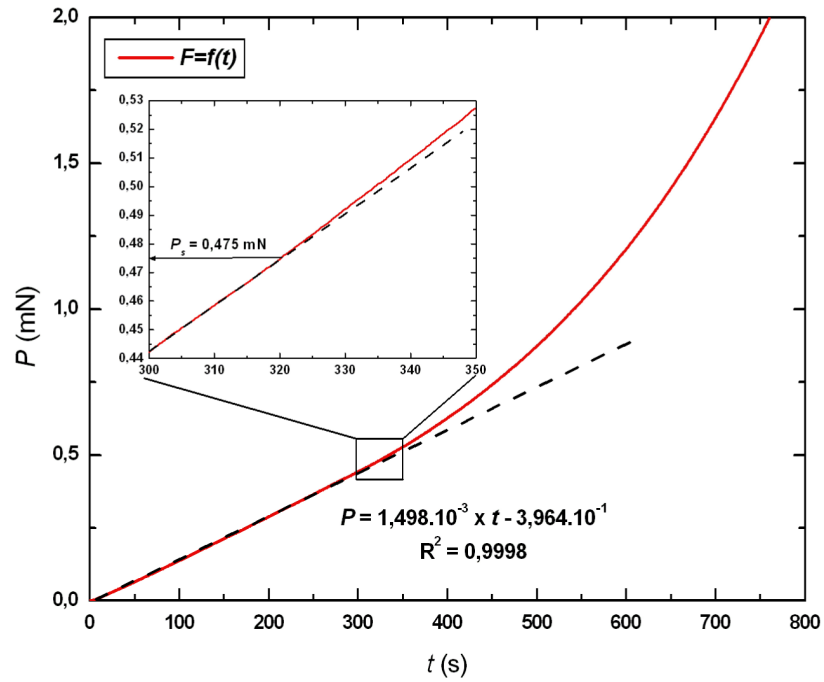


Figure 3-2 : Charge en fonction du temps lors d'un essai d'indentation à 24°C. Illustration de la limite inférieure en vitesse de chargement à 1,5 $\mu\text{N}\cdot\text{s}^{-1}$ et de l'établissement de la vitesse de déformation constante.

La figure 3-3 présente l'établissement de la vitesse de déformation cible en fonction de l'enfoncement h_c pour des essais effectués à température ambiante aux différentes vitesses de déformation sur des îlots d'épaisseurs voisines.

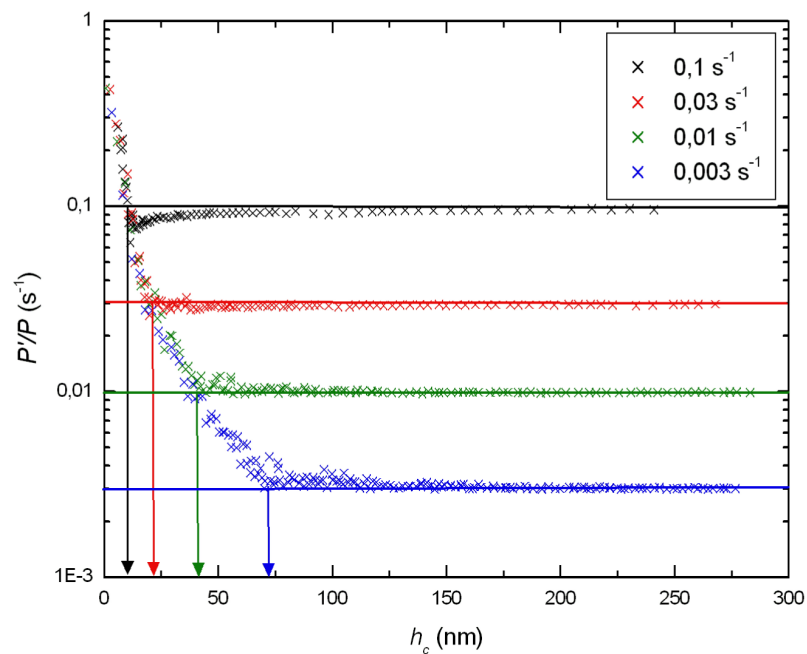


Figure 3-3 : Vitesse de déformation en fonction de l'enfoncement à température ambiante pour les quatre vitesses de déformation ciblées.

Comme nous nous intéressons aux propriétés mécaniques initiales du tribofilm, c'est-à-dire avant l'établissement de l'effet enclume mis en évidence dans le chapitre 2, les valeurs expérimentales doivent donc être extraites avant l'établissement de cette augmentation des propriétés mécaniques. Au-delà, module et dureté commencent à augmenter et on ne mesure plus les valeurs initiales. Cet effet enclume s'établit au plus tôt à environ 60-70 nm d'enfoncement.

Nous devons donc trouver un compromis permettant de nous assurer, d'une part, que les propriétés mécaniques sont mesurées avant l'établissement du phénomène d'effet enclume, i.e. pour des profondeurs d'indentation inférieures à 60 nm et, d'autre part, qu'une gamme aussi importante que possible de vitesse de déformation soit atteinte.

Nous nous sommes également rendus compte expérimentalement que la vitesse de charge minimale \dot{P}_0 était fonction de la température, donc à vitesse de déformation donnée, l'enfoncement où la charge seuil, P_s , sera atteinte est variable avec la température. Le tableau 1-1 ci-dessous donne les vitesses de charge minimale en fonction de la température.

T (°C)	24	40	50	60	70	80
\dot{P}_0 ($\mu\text{N}\cdot\text{s}^{-1}$)	1,4±0,2	1,5±0,2	4,5±0,3	4,5±0,3	2,1±0,2	1,8±0,2

Tableau 3-1 : Vitesse de charge initiale mesurée pour les 6 températures étudiées

De plus, la relative hétérogénéité en épaisseur et en propriétés des îlots, induit également, d'un îlot à un autre, une variabilité de l'enfoncement pour lequel la charge seuil P_s est atteinte. En outre, la valeur d'enfoncement est le résultat d'un calcul suite à l'application d'un modèle, donc, susceptible d'être affecté par le choix du modèle pouvant engendrer des erreurs.

Pour ces raisons nous avons préféré considérer que les valeurs des propriétés mécaniques devaient être extraites à une raideur de contact, S_e , constante plutôt qu'à un enfoncement, h_c , constant. En effet, la raideur de contact, S_e , est une mesure directe et n'est pas affectée par les erreurs dues à la modélisation. D'autre part, cette mesure expérimentale intègre les différences d'épaisseur puisqu'on prend en compte la contribution du substrat. Ce dernier argument sera détaillé dans la partie III-3 avec l'introduction du paramètre P/S^2 .

La figure 3-4 présente l'établissement de la vitesse de déformation cible, \dot{P}/P , en fonction de la raideur de contact mesurée.

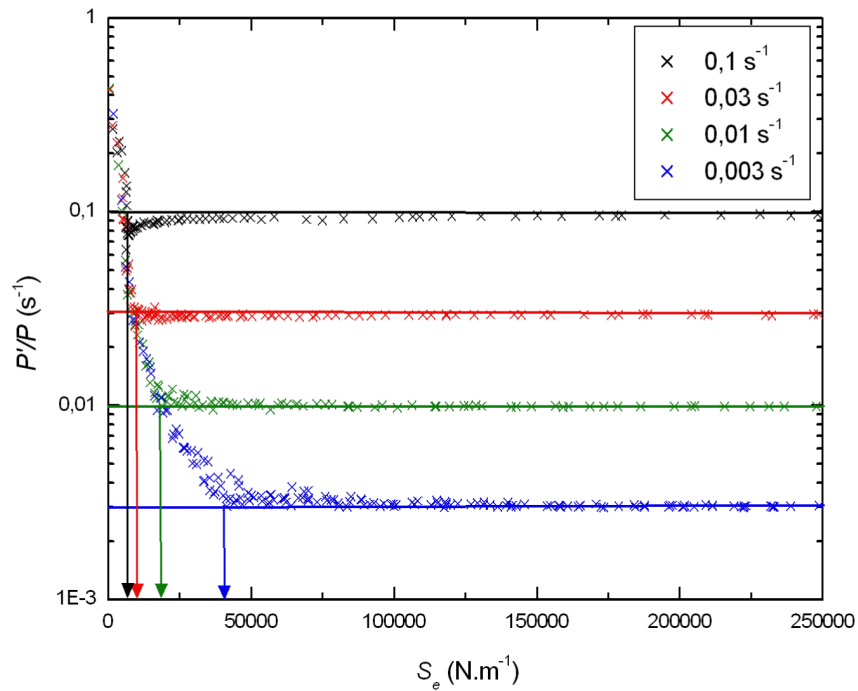


Figure 3-4 : Vitesse de déformation en fonction de la raideur de contact, S_e , à température ambiante pour les quatre vitesses de déformation choisies.

Nous avons choisi de travailler à une raideur de contact de 25000 N.m^{-1} car, suivant les essais, l'enfoncement correspondant varie entre 30 et 50 nm, ce qui correspond à la zone avant l'établissement de l'effet enclume. De plus, pour cette raideur de contact, la gamme de vitesse de déformation est satisfaisante.

Quoi qu'il en soit, pour chaque essai, nous avons pris en compte la vitesse de déformation correspondant à cette raideur de contact.

III-Résultats expérimentaux

III-1. Influence de la température sur la dureté initiale, H_0 , et le comportement plastique du tribofilme

Dans un premier temps, nous avons effectué une série d'essai à vitesse de déformation constante aux 6 températures définies précédemment. La vitesse de déformation a été fixée à une valeur intermédiaire de $0,03 \text{ s}^{-1}$.

La figure 3-5 montre les résultats obtenus. Chaque point représente une moyenne des valeurs obtenues sur chaque série d'essais.

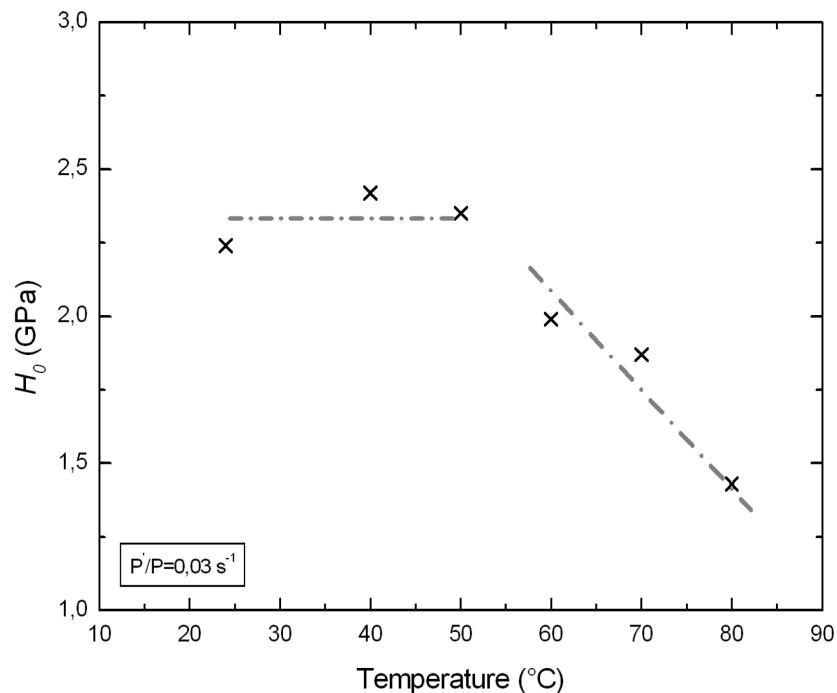


Figure 3-5 : Dureté initiale H_0 du tribofilme en fonction de la température à une vitesse de déformation $\dot{P}/P \propto \dot{\epsilon} = 0,03 \text{ s}^{-1}$

La figure 3-5 met en évidence une transition de la dureté du tribofilme aux alentours de 50°C .

De plus l'observation des empreintes rémanentes des indents effectués à 24°C & 80°C suggère une différence de comportement du tribofilme pour ces deux températures. La figure 3-6 montre les empreintes rémanentes dues à deux essais d'indentation effectués sur le même îlot à 24°C et 80°C .

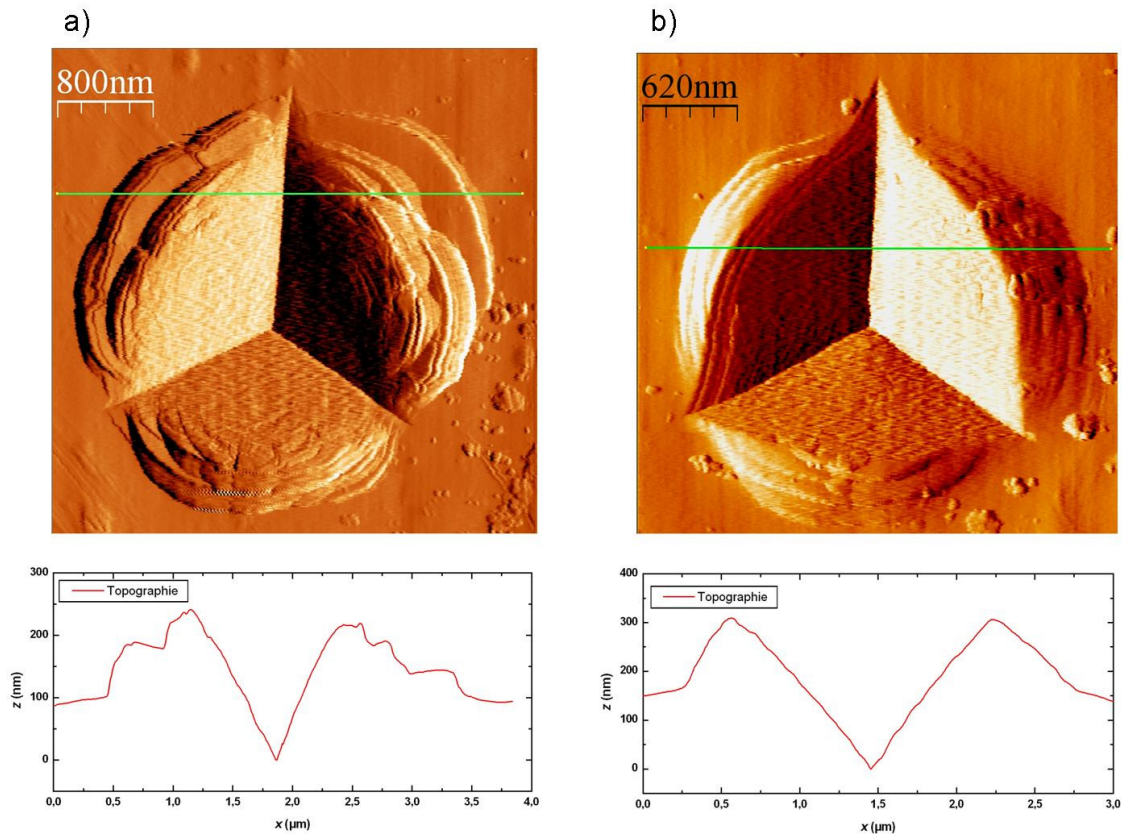


Figure 3-6 : Images AFM en mode erreur et profil topographique associé a) à 24°C (4 μm x 4 μm) ; b) à 80°C (3 μm x 3 μm)

On remarque, à 24°C, que la matière déformée plastiquement en périphérie de l’empreinte rémanente et qui forme le bourrelet est composée de plateaux successifs suggérant un mécanisme de formation discontinu que nous pouvons qualifier de « tectonique ». Cependant, sur les courbes d’indentations, $P=f(h)$, obtenues à 24°C, on n’observe aucun enfoncement brutal susceptible de correspondre à la formation de ces plateaux.

A 80°C, la matière formant le bourrelet plastique semble être le fruit d’un phénomène plus progressif que l’on peut qualifier de « plus visqueux » ou plus continu.

Pour identifier les phénomènes internes dans le tribofilm qui pourraient conduire à l’établissement de ces bourrelets en plateau, nous avons utilisé des indents effectués sur le même îlot à 24 et 80°C et réalisé une abrasion par faisceau d’ions concentré (FIB : Focused Ion Beam) comme le montre la figure 3-7. Les observations en microscopie électronique à balayage ont été effectuées au Consortium Lyonnais de Microscopie Electronique (CLYME) sur le microscope FEI ESEM-XL30®.

Du fait de la faible taille des indents, de leur alignement qui n’est qu’approximatif et de la résolution latérale de la technique FIB, il n’est pas possible de garantir le passage du faisceau d’abrasion au centre des trois indents. La figure 3-8 montre les images AFM en mode erreur réalisées avant l’abrasion et les images MEB d’électrons secondaires, en coupe, après abrasion pour les indents 24-1 et 80-1.

Tout d’abord, cette abrasion nous permet de valider l’ordre de grandeur de l’épaisseur des îlots de tribofilms autour de 250 nm.

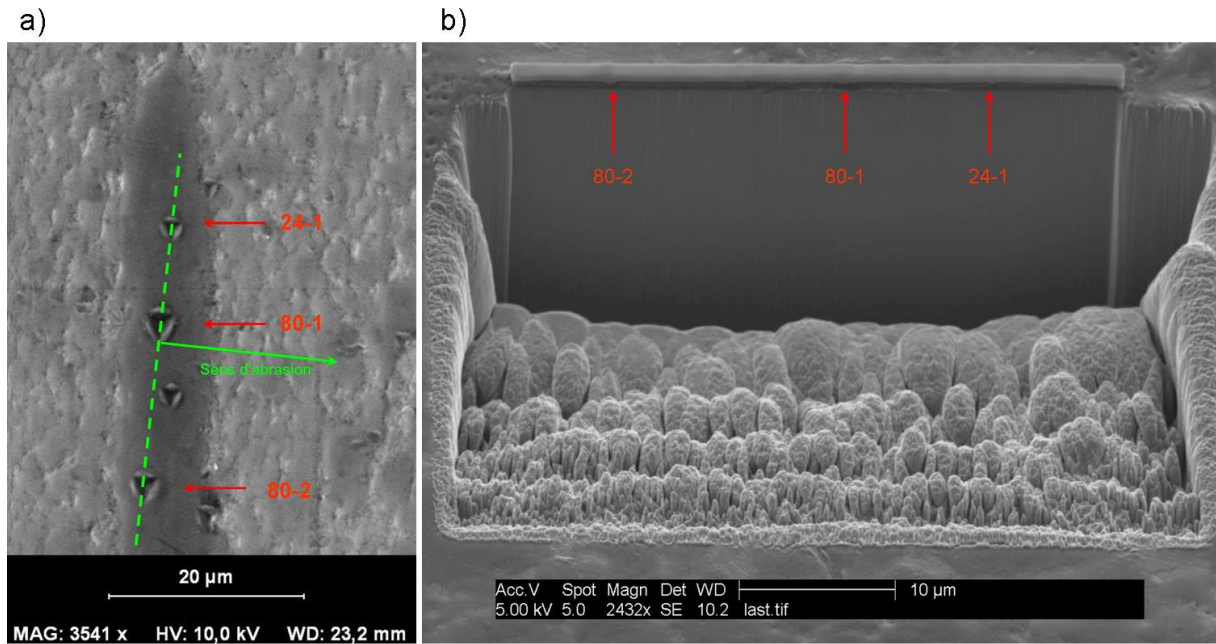


Figure 3-7 : a) repérage des indents pour l'abrasion FIB sur une image de microscopie électronique à balayage, b) Vue à 45° de la zone abrasée

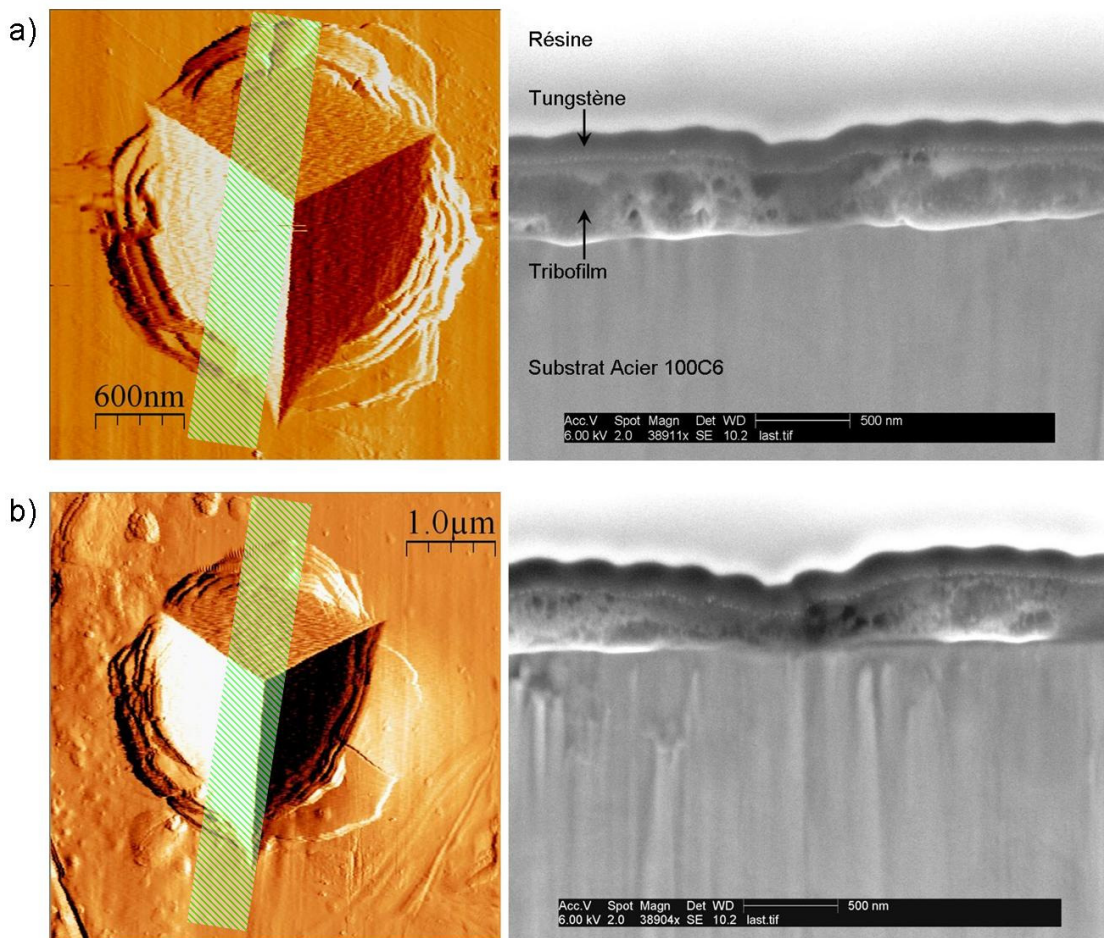


Figure 3-8 : Images AFM mode erreur et MEB haute résolution a) Indent 24-1, b) Indent 80-1. Les bandes vertes hachurées sur les images AFM représentent la zone probable de passage du faisceau d'ions pour l'abrasion.

Il n'est pas possible de distinguer les plateaux du bourrelet sur les images MEB obtenues après l'abrasion. Cependant, on observe l'hétérogénéité du film dans son épaisseur. Chacune des zones indentées révèlent des parties sombres et claires révélatrices de compositions chimiques différentes.

De plus, on n'observe pas dans l'épaisseur du tribofilm de géométrie particulière corrélable avec l'émergence des plateaux de l'indent effectué à 24°C. D'autre part, on observe, à l'interface substrat-tribofilm, des zones claires en périphérie des indents. Ces zones claires sont difficiles à interpréter. Une hypothèse consisterait à les associer à des contraintes résiduelles de cisaillement dues à l'adhésion du film sur le substrat. Une autre hypothèse serait de considérer que les sollicitations mécaniques ont permis la diffusion d'éléments vers l'interface et en ont modifié la composition chimique.

Ces deux hypothèses sont difficiles à vérifier compte tenu, d'une part, des conditions d'imagerie (faible tension d'accélération (6 kV), défaut angulaire du faisceau par rapport à la surface analysée) et, d'autre part, de la faible épaisseur de ces zones interfaciales de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

III-2. Influence du couplage $T-\dot{\epsilon}$ sur le module initial du tribofilm

Pour chaque essai, connaissant l'épaisseur de l'îlot, nous avons déterminé le module initial du film, E_{f0}^* , grâce au modèle de Bec *et al.* comme mentionné dans le Chapitre 2, sur la portion d'enfoncement où la dureté est constante, c'est-à-dire où l'effet enclume n'a pas encore débuté.

La figure 3-9 montre le module initial du tribofilm en fonction de la vitesse de déformation pour les 6 températures considérées. Chaque point représente une valeur moyenne obtenue sur les essais effectués pour chaque couple $T-\dot{\epsilon}$.

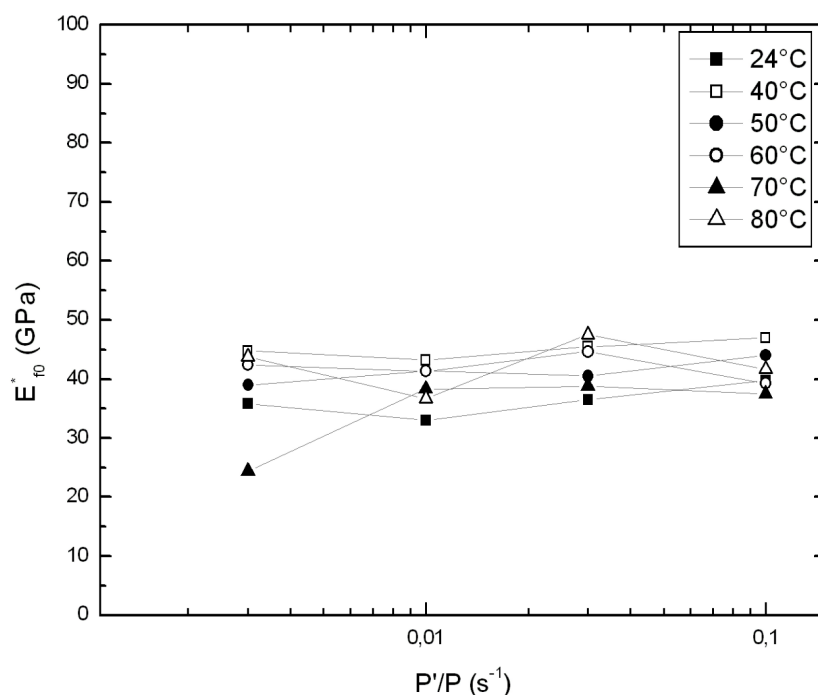


Figure 3-9 : Module initial du tribofilm, E_{f0}^* , en fonction de la vitesse de déformation pour les six températures étudiées.

Ces valeurs correspondent au module initial de film pour une raideur de contact de 25000 N.m⁻¹.

La figure 3-9 met en évidence l'indépendance de E_{f0}^* vis-à-vis de la vitesse de déformation ainsi que vis-à-vis de la température dans les plages étudiées. E_{f0}^* demeure constant à environ 40 ± 7 GPa.

Ce résultat est important pour la suite de l'étude notamment vis-à-vis de l'introduction du paramètre P/S^2 .

III-3. Introduction du paramètre P/S^2

Joslin et Oliver [90] remarquent en 1990, que le rapport de la charge normale par la raideur de contact au carré, P/S^2 , est un paramètre directement mesurable, non influencé par les considérations géométriques inhérentes à la modélisation du contact en nanoindentation. D'autre part, comme nous l'avons établi dans le Chapitre 1, dans le cadre de l'indentation Berkovitch, on a :

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \text{Eq. 1-49}$$

$$E_r = \frac{S}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad \text{Eq. 1-51}$$

D'où

$$P/S^2 = \frac{\pi}{(2\beta)^2} \times \frac{H}{E_r^2} \quad \text{Eq. 3-1}$$

Le paramètre P/S^2 est donc proportionnel au ratio H/E_r^2 . Or, nous avons montré expérimentalement que le module initial du film, E_{f0}^* , demeurerait constant dans les plages de température et de vitesse de déformation étudiées et nous avons décidé d'extraire nos mesures à raideur de contact, S_e , constante. Comme le module initial du film est constant vis-à-vis de la température et de la vitesse de déformation, et que nous avons effectué les essais d'indentation sur des îlots d'épaisseur voisine, la contribution des propriétés du substrat à E_r est la même pour tous les essais.

Il en résulte que, dans cette étude, le paramètre P/S^2 est directement proportionnel à la dureté du tribofilm, et, comme nous travaillons avant l'établissement de l'effet enclume, directement proportionnel à la dureté initiale, H_0 .

III-4. Influence du couplage T- $\dot{\varepsilon}$ sur la dureté initiale du tribofilm

L'étude de l'influence de la vitesse de déformation sur la dureté va permettre de mettre en évidence le caractère viscoplastique des matériaux étudiés.

Le couplage avec les effets thermiques permet d'identifier des variations de comportement potentielles avec la température.

Comme il a été montré au paragraphe précédent, le paramètre P/S^2 est directement proportionnel à H_0 . Ainsi, pour les mêmes raisons que celles invoquées précédemment, nous avons, pour chaque essai, extrait la valeur de P/S^2 correspondante à $S_e=25000 \text{ N.m}^{-1}$.

De même, les valeurs de $\dot{\varepsilon}$ ont été mesurées pour chaque essai à cette raideur de contact.

La figure 3-10 montre les résultats obtenus en échelle Log-Log pour estimer le paramètre viscoplastique, n . Le tableau 3-2 donne les valeurs de n et le coefficient de corrélation R^2 obtenus pour chacune des températures étudiées.

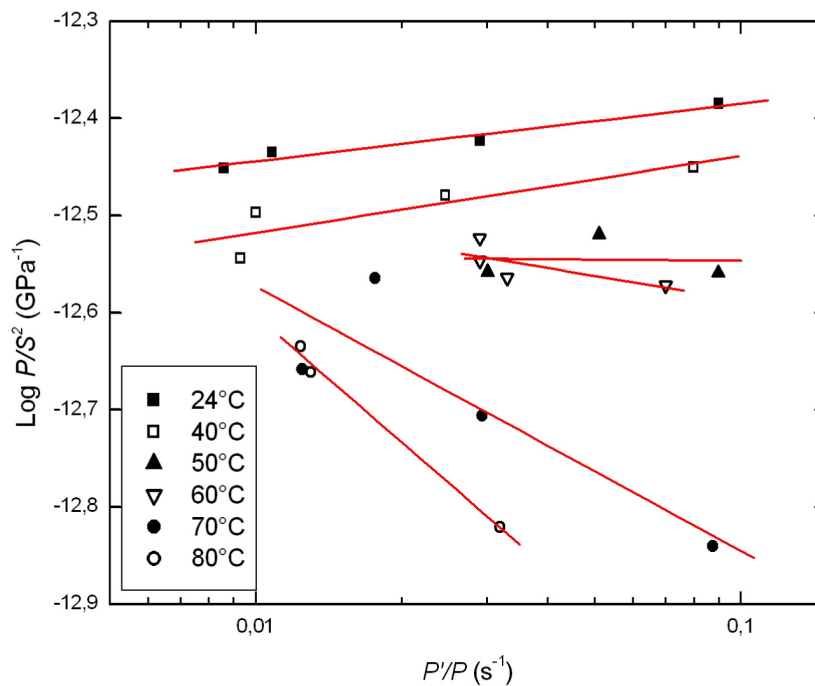


Figure 3-10 : Paramètre P/S^2 en fonction de la vitesse de déformation pour les 6 températures étudiées.

Les matériaux présentant un caractère viscoplastique obéissent à une loi puissance de type Norton-Hoff :

$$H \propto \dot{\varepsilon}^n \quad \text{Eq. 3-2}$$

Ou encore,

$$\log H = n \times \log \dot{\varepsilon} + k \quad \text{Eq. 3-3}$$

Où n est appelé indice de viscoplasticité.

Ainsi, dans un système de coordonnées Log-Log, on observe des droites comme le met en évidence la figure 3-10.

On remarque que les droites $\log(P/S_e^2) = f(\log \dot{\varepsilon})$ sont croissantes pour les faibles températures, décroissantes pour les températures élevées et que la transition a lieu autour de 50°C .

D'autre part, pour les températures 50°C et 60°C , la vitesse de déformation la plus faible qu'il a été possible d'atteindre correspond à environ $0,03 \text{ s}^{-1}$. Cela est dû à la variation de P_0

avec la température. A 50°C et 60°C \dot{P}_0 est 3 fois plus élevée que sa valeur nominale à température ambiante. Cela entraîne, à ces températures, une dilatation vers la droite des courbes de la figure 3-3. Donc, à $S_e=25000 \text{ N.m}^{-1}$ on dispose d'une gamme de vitesses de déformation plus restreinte qu'aux autres températures.

De plus à 80°C, les essais à vitesse de déformation élevée n'ont pu être traités pour des raisons de bruit trop important sur les mesures.

Température (°C)	24	40	50	60	70	80
n	$0,059 \pm 0,01$	$0,079 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,03$	$-0,08 \pm 0,06$	$-0,272 \pm 0,1$	$-0,433 \pm 0,04$
R^2	0,98	0,88	0,65	0,71	0,87	0,99

Tableau 3-2 : Coefficients de viscoplasticité, n , obtenus à partir de la figure 3-10

Comme la figure 3-10 le met en évidence, le coefficient n pour les faibles températures (24°C & 40°C), révèle un comportement viscoplastique du tribofilm. C'est-à-dire que le tribofilm présente un seuil de plasticité d'autant plus élevé que la vitesse de déformation est importante.

A 50°C, n est nul. Cela traduit un comportement plastique pur, i.e. la dureté du tribofilm est indépendante de la vitesse de déformation.

A partir de 60°C, n devient négatif. Cela souligne un changement de comportement du tribofilm : plus la vitesse de déformation est élevée, plus le seuil de plasticité du tribofilm est faible. Ce type de comportement peut être qualifié de « rhéofluidifiant » ou « pseudo-plastique » (« shear-thinning » en anglais). Un comportement rhéofluidifiant est caractérisé par une diminution de la contrainte avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Le yaourt, le dentifrice et les shampoings sont des matériaux rhéofluidifiants. D'autre part, au-delà de 60°C, dans le domaine de température étudié, le coefficient de viscoplasticité, n , décroît rapidement avec l'augmentation de la température. Cela accentue le caractère « rhéofluidifiant » du tribofilm avec l'augmentation de température.

III-5. Influence du couplage $T-\dot{\epsilon}$ sur le coefficient χ

Le coefficient χ a été déterminé d'après les courbes $E_f^* = f(H)$ une fois le phénomène d'effet enclume établi. La figure 3-11 montre l'évolution de ce paramètre en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Les vitesses de déformations cibles ont été considérées puisque les portions de courbes étudiées correspondent à des zones où la vitesse de déformation visée est atteinte et stabilisée.

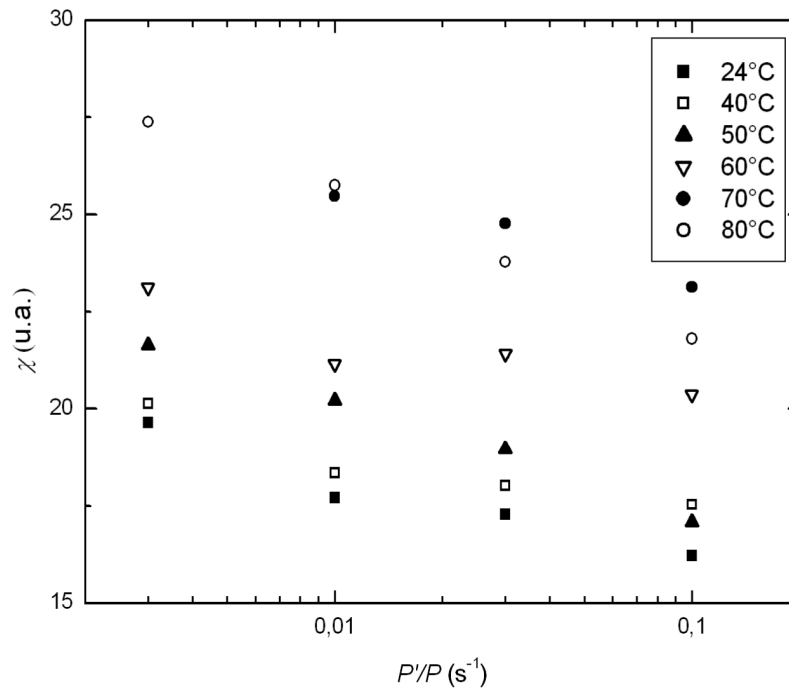


Figure 3-11 : Coefficient de sensibilité du module du film à la variation de dureté, χ , en fonction de la vitesse de déformation pour les 6 températures étudiées.

La figure 3-11 montre que température et vitesse de déformation n'ont pas d'effet couplé sur χ . Ces deux effets semblent indépendants l'un de l'autre. D'une part, χ décroît à peu près linéairement avec l'augmentation du logarithme de la vitesse de déformation, ce qui signifie que plus la vitesse de déformation sera élevée, moins l'effet enclume sera intense. D'autre part, l'augmentation de température tend à accroître le coefficient χ . Ce qui signifie que l'effet enclume est de plus en plus prononcé à mesure que la température augmente.

IV-Discussion

A travers cette étude des effets de la température et de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques d'un tribofilm, plusieurs phénomènes ont pu être observés.

Tout d'abord, l'indépendance du module initial, E_{f0}^* , des îlots a pu être montrée. Nicholls [53] corrèle le module d'Young d'un tribofilm à la longueur des chaînes de polyphosphate formant les îlots. Si cette corrélation existe, cette indépendance de E_{f0}^* vis-à-vis des 2 paramètres étudiés tend à montrer que, une fois que le tribofilm est formé, les longueurs de chaînes de polyphosphates ne sont pas influencées par la température et la vitesse de déformation, du moins dans les domaines de températures et de vitesses de déformation étudiés.

Grâce à l'étude de la dureté initiale, H_0 , et des empreintes rémanentes en fonction de la température, une transition dans le comportement plastique des îlots de tribofilm a pu être observée. Cette transition a lieu autour de 50°C . D'une part, cette transition est matérialisée par la diminution de la dureté initiale pour des températures plus élevées. D'autre part, un changement morphologique des bourrelets d'indentation entre 24°C et 80°C a été observé qui confirme une évolution du mode de déformation plastique des îlots entre ces deux températures. Ce type de bourrelet en plateau a également été observé lors d'essais de nanoindentation sur des films de verres métalliques [91-93] comme le montre la figure 3-12.

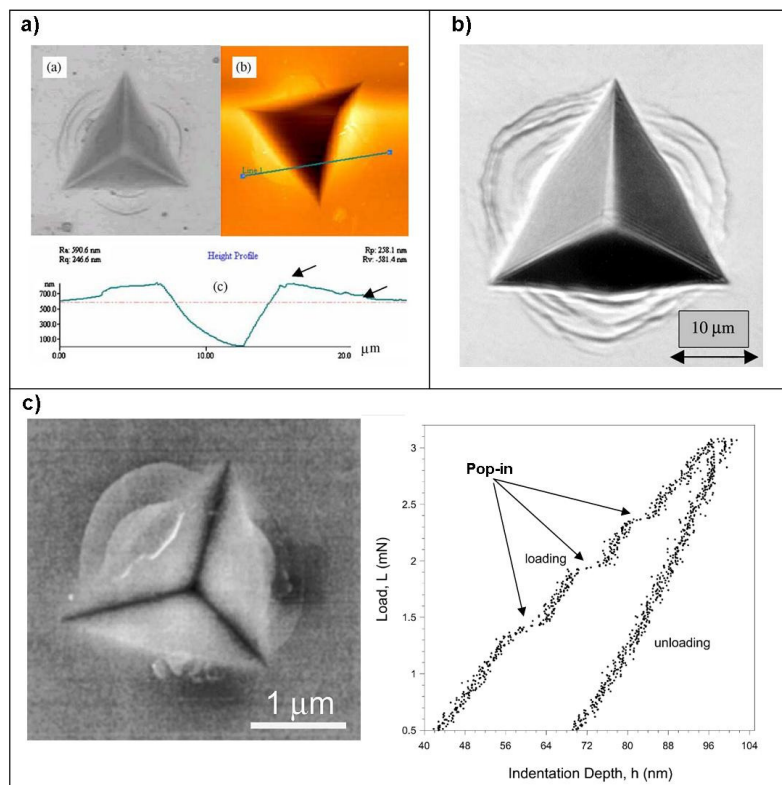


Figure 3-12 : Exemples de soulèvements de plateaux dans les bourrelets d'indentation. a) empreinte résiduelle en optique, en AFM et profil topographique, Wei *et al.* [91] sur un verre métallique base Nd, b) empreinte résiduelle sur un verre métallique $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, Golovin *et al.* [93], c) empreinte résiduelle et courbe d'indentation associée sur un film mince de $\text{Ni}_{79}\text{Ta}_{14}\text{C}_7$ de 700 nm d'épaisseur déposé sur un substrat saphir, Greer *et al.* [92]

Les auteurs les associent aux bandes de cisaillement qui prennent place dans les matériaux métalliques amorphes lorsqu'ils sont soumis à des déformations plastiques importantes.

Greer *et al.* observent par ailleurs, sur les courbes d'indentation, des enfoncements brutaux, appelés « pop-in », d'une dizaine de nanomètres (figure 3-12 c). Ils ne les associent pas à l'apparition des plateaux en périphérie de l'indent.

Ramamurty *et al.* mettent en évidence des bandes de cisaillement dans un verre métallique massif comme le montre la figure 3-13.

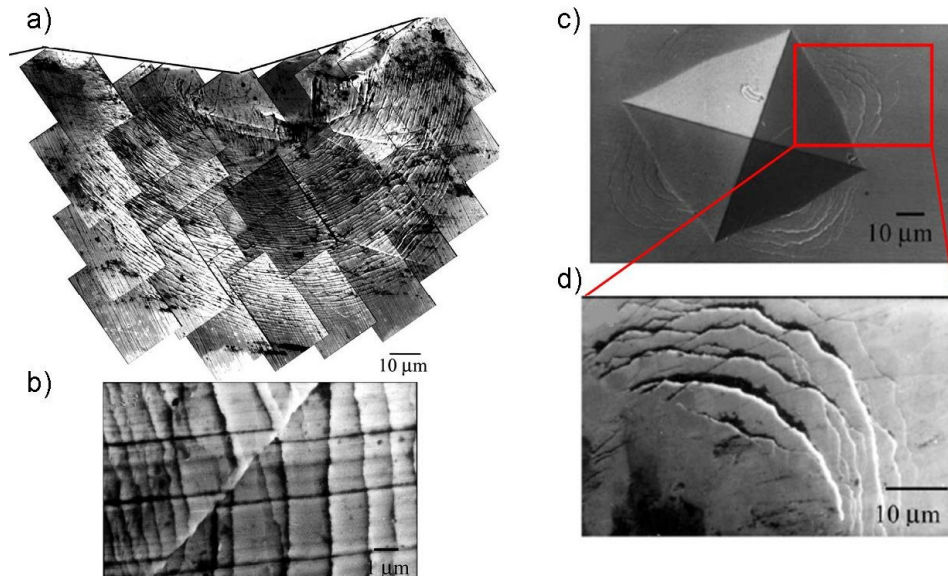


Figure 3-13 : Mise en évidence des bandes de cisaillement dans un verre métallique d'après [94]

- a) Compilation des images obtenues en MEB sous la surface indentée
- b) Agrandissement sur une bande de cisaillement de la zone a)
- c) Vue de dessus d'un indenteur Vickers (MEB)
- d) Agrandissement du bourrelet

Nous n'observons pas de telle structure dans la vue en coupe du tribofilm (figure 3-8) sous les indents effectués à 24°C et 80°C. Mais Ramamurty *et al.* étudient un matériau massif alors que nous sommes en présence d'un film mince.

Suite aux constatations concernant la transition de comportement du tribofilm vis-à-vis de la température, l'étude des effets couplés de la température et de la vitesse de déformation a permis de mieux la caractériser. En dessous de 50°C, les îlots ont un mode de déformation viscoplastique et au dessus de 60°C leur mode de déformation peut être assimilé à un comportement « rhéofluidifiant ».

Lu *et al.* ont effectué des essais de compression à températures et à vitesses de déformation variables sur du Vitreloy 1 [95]. Ils mettent en évidence trois modes de déformation du verre métallique étudié (figure 3-14) : un comportement Newtonien pour les températures élevées et les faibles vitesses de déformation, une localisation des déformations dues au cisaillement pour les faibles températures et les vitesses de déformation élevées et une zone de transition correspondant à un comportement non-Newtonien sans pour autant en préciser la nature (rhéofluidifiant ou pseudo-plastique, viscoplastique).

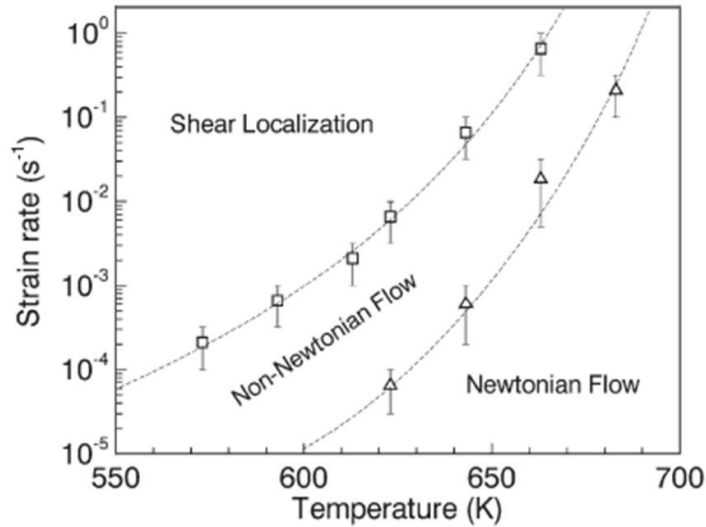


Figure 3-14 : Différents comportement pour le Vitreloy 1 mis en évidence par Lu *et al.*

Cette étude nous conforte dans l'analogie de comportement entre les tribofilms de ZDDP et les verres métalliques. En effet, la transition que nous avons identifiée à environ 50°C pourrait correspondre à la limite supérieure entre « bandes de cisaillement » et « flux non-newtonien » de la figure 3-14.

D'autre part, Greer *et al.* ont relevé les valeurs de dureté et de module pour des verres métalliques massifs (tableau 3-3).

Composition	<i>H</i> (GPa)	<i>E</i> (GPa)	100. <i>H/E</i>
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	3,4	57	5,95
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	5,1	86	5,92
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	5,5	108	5,10
Zr ₆₀ Cu ₂₀ Pd ₁₀ Al ₁₀	5,7	87	6,45
Tribofilm I-C8 350N	2,2	41	5,4

Tableau 3-3 : Valeurs de dureté et de module relevées par Greer *et al.* pour des verres métalliques massifs à température ambiante comparées aux valeurs de module et de dureté obtenues à température ambiante et à 0,03 s⁻¹ pour le tribofilm formé à partir de l'additif I-C8

On remarque que le rapport *H/E* du tribofilm étudié est proche de ceux des verres métalliques. D'autre part, Leyland *et al.*, à travers l'étude en terme d'usure de plusieurs films nanocomposites TiBN et TiAlBN, relèvent l'importance de ce paramètre quant aux performances en usure de ces films [96]. Ils concluent qu'un rapport *H/E* important est un bon indicateur d'une grande résistance à l'usure. Les films qu'ils étudient présentent des rapports *H/E* allant de $5,6 \cdot 10^{-2}$ à $8,5 \cdot 10^{-2}$.

Cependant, il est important de remarquer qu'avec un indenteur Berkovitch, la déformation moyenne est constante ($\epsilon \approx 7\%$). Or, comme le montre la figure 3-15, Rezgui *et al.* [97] ont mis en évidence, à travers l'étude de matériaux polymères en traction à différentes vitesses de déformation, un croisement des courbes de lois de comportement au-delà d'un seuil de déformation.

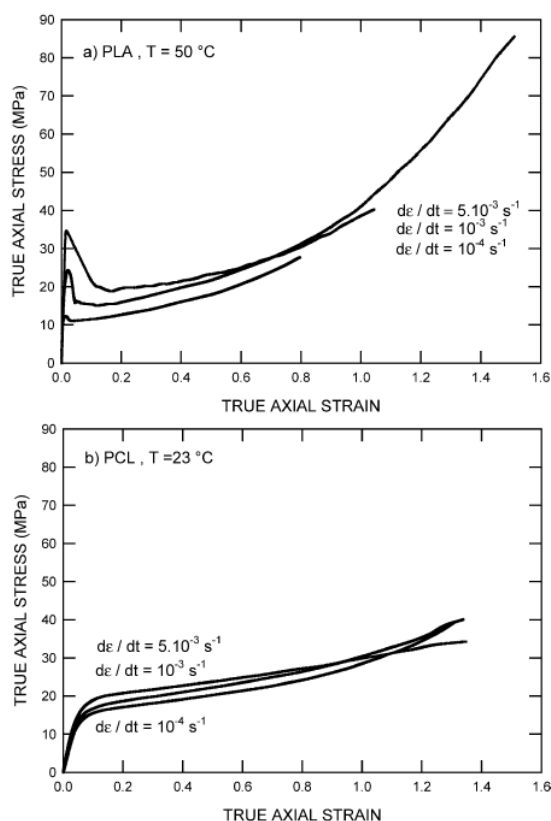


Figure 3-15 : Lois de comportement en traction de deux matériaux polymères à différentes vitesses de déformation d'après Rezgui *et al.*

On observe, sur la figure 3-15 b), que, pour une déformation inférieure à 1%, la contrainte associée au sein du polymère augmente avec l'accroissement de la vitesse de déformation, révélant ainsi un caractère viscoplastique. D'autre part, pour une déformation supérieure à 1,2%, la contrainte associée au sein du polymère décroît avec l'augmentation de la vitesse de déformation, révélant, cette fois ci, un comportement « rhéofluidifiant ».

Ainsi, le caractère viscoplastique ou « rhéofluidifiant » du tribofilm étudié pourrait aussi dépendre de la déformation appliquée et l'effet de la température correspondrait au déplacement du point d'intersection des courbes vers des déformations moindres.

Concernant l'effet enclume, les effets de la température et de la vitesse de déformation semblent indépendants l'un de l'autre. On peut considérer l'effet de la température comme prédominant devant celui de la vitesse de déformation : l'effet enclume le plus intense est obtenu à haute température et à faible vitesse de déformation. Mais, Roche [63] n'observe pas de modification d'intensité de l'effet enclume sur les résines polymères en fonction de la température.

V- Conclusions et perspectives

Les effets couplés de la température et de la vitesse de déformation sur le comportement plastique du tribofilm permettent d'émettre une hypothèse concernant les performances de ces additifs : nous avons vu qu'à température élevée, plus la vitesse de déformation est élevée plus le tribofilm est « mou ». Ainsi, au sein du contact, plus les vitesses de cisaillement seront importantes à haute température, plus les déformations prendront facilement place au sein du tribofilm. Le tribofilm assure ainsi une meilleure protection du substrat en localisant les déformations plastiques en son sein.

Minfray [84] observe une augmentation de la durée de vie de ces tribofilms associée à l'augmentation de température au sein du contact (depuis l'ambiante jusqu'à 80°C).

Cela pourrait s'expliquer par la tendance du tribofilm à « s'écouler » plus facilement au sein du contact du fait de sa dureté plus faible à température et à vitesse de déformation élevées. A température ambiante, du fait d'une dureté plus élevée et augmentant avec la vitesse de déformation, le tribofilm serait plus facilement arraché.

Mais ces effets demandent à être confirmés par des études des effets couplés de la température et de la vitesse de déformation avec d'autres indenteurs (Cube Corner, Cônes...) permettant d'imposer des déformations moyennes différentes de celle de l'indenteur Berkovitch.

D'autre part, dans les contacts au sein d'un moteur thermique, les tribofilms peuvent être soumis, en plus des températures élevées et des vitesses de cisaillement variables, à des pressions de contact importantes. L'influence de ce paramètre sur les propriétés mécaniques du tribofilm est étudiée dans le prochain chapitre.

« PIEZO-MECANIQUE » OU EFFET DE LA PRESSION HYDROSTATIQUE

I- Introduction	124
II- Détails expérimentaux	124
II-1. Echantillons	124
II-2. Mise en pression du tribofilm II-C6	125
II-3. Mesure des propriétés mécaniques	126
II-4. Réalisation et observation de la lame F.I.B. sur le tribofilm I-C8	126
III- Résultats (tribofilm II-C6).....	128
III-1. Observations microscopiques.....	128
III-2. Propriétés mécaniques.....	130
IV- Résultats (tribofilm I-C8).....	132
V- Discussion.....	133
VI- Conclusion	134

I- Introduction

Nous avons vu, dans les chapitres précédents, que les tribofilms étudiés présentaient un comportement particulier sous l'effet de l'augmentation de la pression : leur module élastique augmente lorsqu'ils sont confinés entre deux matériaux plus raides. Ce phénomène, connu pour les matériaux polymères sous le nom d'effet enclume [98], a été mis en évidence par Bec *et al.* [31] pour les tribofilms de dithiophosphate de zinc. Nous avons également vu précédemment que l'intensité de ce phénomène, matérialisée par le coefficient χ , variait en fonction du type d'additif utilisé, de la vitesse de déformation et de la température.

Cette propriété des tribofilms de dithiophosphate de zinc consistant en l'augmentation de leur module élastique sous l'effet de pressions élevées peut contribuer à leurs bonnes performances anti-usure et extrême-pression en tant qu'additifs de lubrification. En effet le tribofilm résiste aux déformations au sein du contact en s'adaptant même si la sévérité augmente et assure que le cisaillement se produise bien dans le film. Toutefois, il convient d'explorer plus précisément ce phénomène que nous qualifions de « piézo-mécanique ». Dans ce but, nous tentons, d'une part, de quantifier les effets de l'historique de la pression vécue par le tribofilm sur sa structure, sa composition et ses propriétés mécaniques et, d'autre part, de rendre compte de la réversibilité ou de l'irréversibilité du phénomène d'effet enclume.

Pour ce faire, nous allons appliquer une pression hydrostatique élevée sur les tribofilms et comparer leur structure et leurs propriétés mécaniques avant et après application de cette pression.

II- Procédure expérimentale

II-1. Echantillons

Pour cette étude nous avons utilisé les tribofilms fabriqués à partir des additifs II-C6 et I-C8 avec le tribomètre Cameron-Plint sous une charge normale de 350N, (voir Chapitre II). Ces tribofilms possèdent des propriétés mécaniques initiales, E_{f0}^* et H_0 , comparables ainsi que des proportions de phosphore et de zinc semblables.

Le tribofilm préparé à partir de l'additif II-C6 a subi une forte pression hydrostatique sous un chargement sphérique. La procédure détaillée de mise en pression est décrite par la suite. C'est sur cet échantillon que sont effectuées les mesures de propriétés mécaniques.

Quant au tribofilm préparé à partir de l'additif I-C8, nous avons effectué une indentation Vickers localisée sur un îlot sous une charge de 1 kg. Par la suite, une lame d'observation en microscopie électronique a été réalisée en englobant l'îlot mis sous pression et l'extérieur de l'empreinte Vickers où le tribofilm n'a pas subi de pression. Cette lame mince, réalisée grâce à la technique F.I.B. (Focused Ion Beam = faisceau d'ions focalisé), nous a permis d'observer les éventuelles différences de composition à l'intérieur du tribofilm potentiellement dues à l'application de la pression.

II-2. Mise en pression du tribofilm II-C6

Il est clair que la pression hydrostatique maximale que nous pouvons atteindre correspond à la dureté du matériau le plus dur.

Pour le substrat en acier, nous avons mesuré grâce à un micro-duromètre Vickers, sous une charge de 1 kg, une dureté de $7,9 \pm 0,5$ GPa. Nous avons également utilisé le nanoindenteur SA2[®] pour déterminer les propriétés mécaniques du substrat sous une charge de 10mN. Nous avons obtenu un module $E_s^* = 210 \pm 10$ GPa et une dureté $H_s = 7,26 \pm 0,4$ GPa.

Les deux valeurs obtenues concernant la dureté du substrat sont du même ordre de grandeur. Ainsi, la pression hydrostatique maximale qui peut être atteinte est de l'ordre de 8 GPa.

La figure 4-1 a) montre la procédure de mise en pression du tribofilm. Nous avons placé une bille de roulement de grand diamètre, en acier 100C6 traité, à l'aplomb du tribofilm puis nous avons appliqué une charge de 15 kN sur cette bille de façon à engendrer une déformation plastique au sein de l'échantillon. Le grand diamètre de la bille nous permet d'affirmer que la pression a été appliquée sur le tribofilm de façon quasi-hydrostatique.

Nous avons vérifié, suite à la déformation de l'échantillon, que la bille ne présentait pas de déformation plastique.

La figure 4-1 b) montre un relevé topographique obtenu sur un diamètre de l'empreinte résiduelle grâce à un rugosimètre laser WYKO. L'empreinte résiduelle présente un rayon de courbure moyen d'environ 50 mm et un enfoncement maximal d'environ 9 μm pour un diamètre de 2 mm.

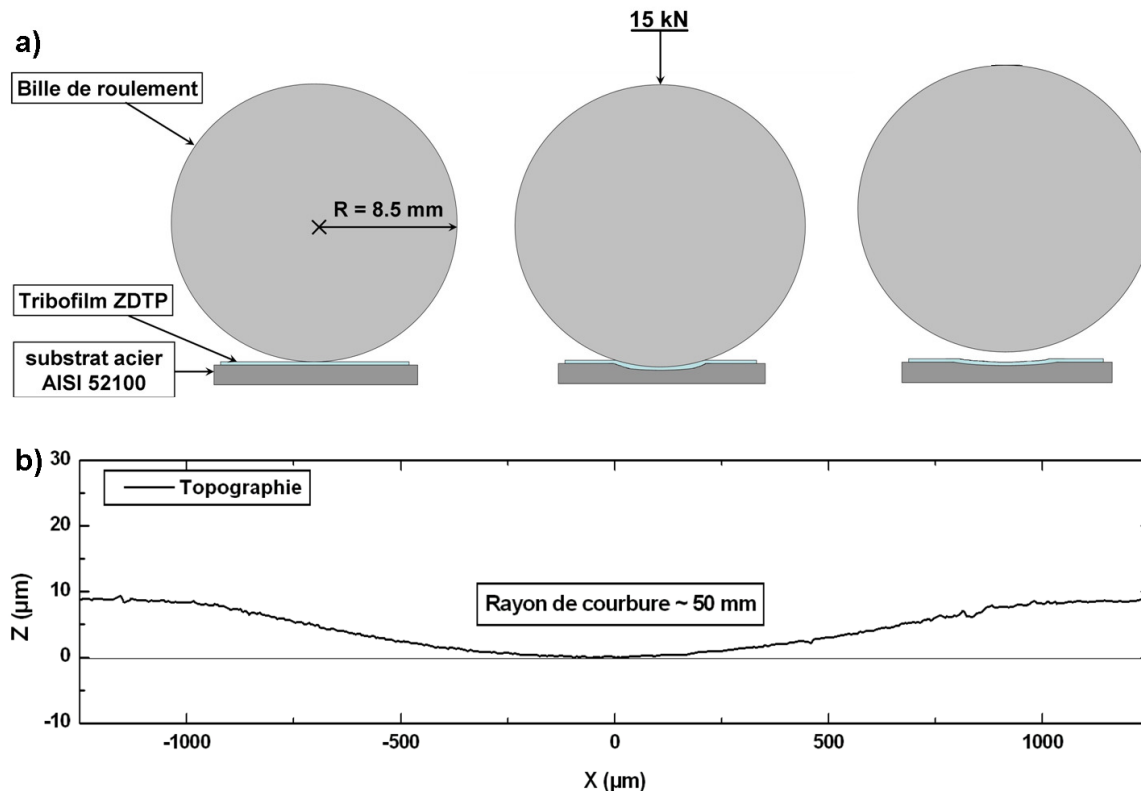


Figure 4-1 : a) Représentation schématique du procédé de mise en pression, b) Profil topographique le long du diamètre de l'empreinte hémisphérique résiduelle.

II-3. Mesure des propriétés mécaniques

Dans cette étude, nous avons utilisé le nanoindenteur SA2[®] décrit précédemment. Nous avons effectué des essais sur les îlots situés à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique résiduelle due à la mise en pression. Tous les essais ont été effectués à température ambiante ($T=24^{\circ}\text{C}$). La charge maximale appliquée lors des essais est $P=10\text{ mN}$, à une vitesse de déformation constante, $\dot{\varepsilon}=0,003\text{ s}^{-1}$.

La dérive thermique a été corrigée grâce à la double décharge et le coefficient de bourrelet estimé grâce à l'imagerie AFM des empreintes d'indentation résiduelles. De même, l'imagerie AFM nous a permis d'estimer la hauteur des îlots en vue de la prise en compte de l'effet du substrat sur le module élastique composite mesuré.

Comme précédemment, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques initiales des îlots, *i.e.* E_{fp}^* et H_0 , ainsi qu'au coefficient χ de sensibilité du module à l'augmentation de pression.

Afin de garantir au maximum les conditions hydrostatiques d'application de la pression sur les îlots, nous avons effectué les essais d'indentation dans une zone de diamètre environ $500\text{ }\mu\text{m}$ autour du centre de l'empreinte hémisphérique résiduelle.

II-4. Réalisation et observation de la lame F.I.B. sur le tribofilm I-C8

La figure 4-2 montre l'empreinte Vickers réalisée sur un îlot du tribofilm fabriqué à partir de l'additif I-C8 ainsi que cette même zone après que la lame FIB ait été réalisée.

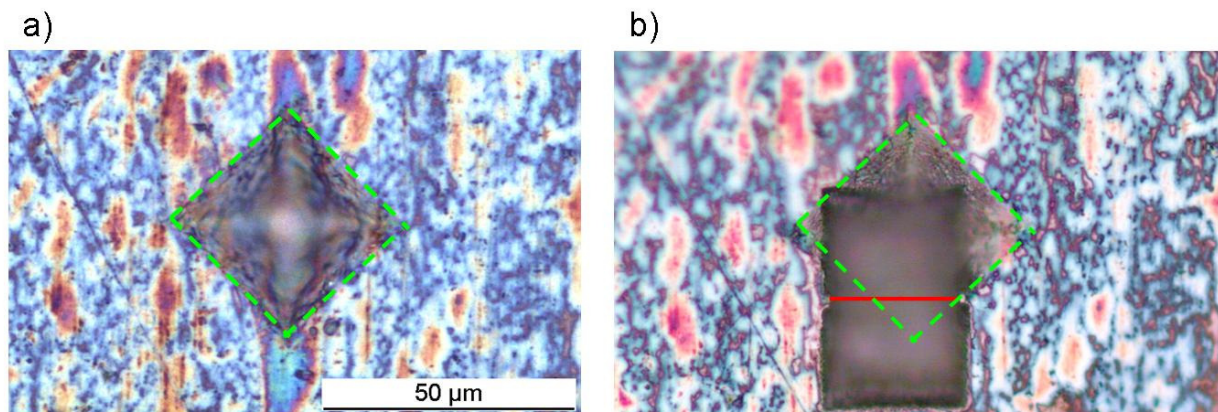


Figure 4-2 : a) Observation en microscopie optique de l'empreinte résiduelle due à l'indentation Vickers réalisée sur un îlot du tribofilm fabriqué à partir de l'additif I-C8, le carré en pointillés verts représente les limites de l'empreinte Vickers. b) Observation de la même zone après réalisation de la lame FIB, le trait rouge représente l'emplacement où la lame a finalement été extraite.

La photographie a) met en évidence l'îlot écrasé sous l'effet de l'indentation Vickers. La photographie b) montre que la lame FIB a été réalisée, d'une part, à travers l'îlot écrasé et, d'autre part, qu'une partie de cette lame mince a été réalisée dans une zone où le tribofilm n'a pas subi la pression due à l'indentation Vickers.

La figure 4-3 montre une vue d'ensemble de la lame mince grâce au MET LEO du LTDS. La mise en œuvre de la technique d'amincissement FIB nécessite le dépôt de plusieurs

couches minces (tungstène pour assurer la conductivité, couche de résine de protection) visibles sur la figure 4-3. L'épaisseur de la lame est de l'ordre de 50 nm.

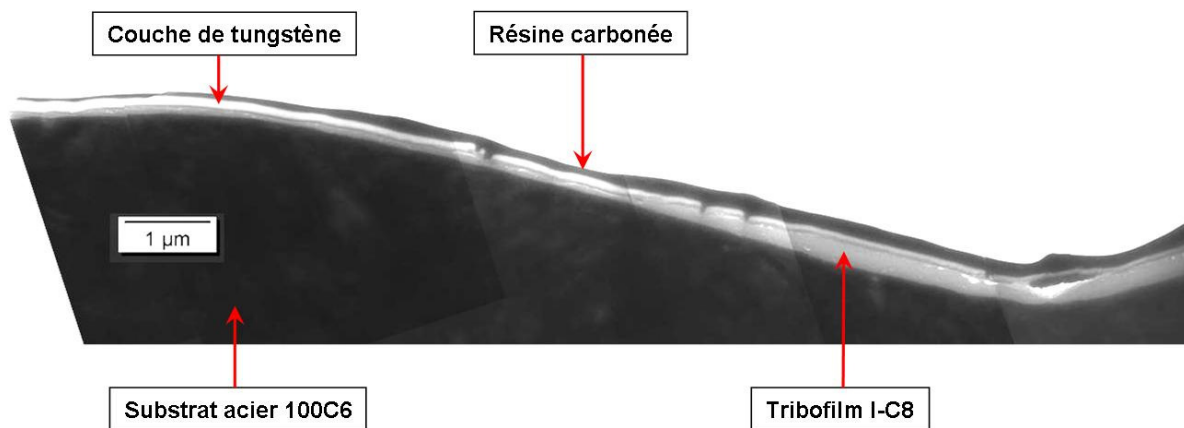


Figure 4-3 : Vue d'ensemble de la lame mince réalisée grâce à la technique F.I.B. sur le tribofilms I-C8. La zone plane, à l'extrémité gauche, correspond à la partie de tribofilms qui n'a pas été soumise à la pression. Le reste est extrait de l'empreinte Vickers et on remarque le tribofilms est plus épais au niveau de l'îlot soumis à la pression de l'indentation Vickers.

Cette lame mince a ensuite été observée en microscopie électronique par transmission haute résolution grâce au MET JEOL 2010 du consortium lyonnais de microscopie électronique (CLYME) dans le but de détecter d'éventuelles différences de composition entre la zone mise sous pression et la zone qui n'a pas été mise sous pression.

III- Résultats (tribofilm II-C6)

III-1. Observations microscopiques

L’empreinte obtenue après mise sous pression du tribofilm II-C6 a été observée en microscopie optique. La figure 4-4 montre les images obtenues à l’intérieur ainsi qu’à l’extérieur de l’empreinte hémisphérique résiduelle.

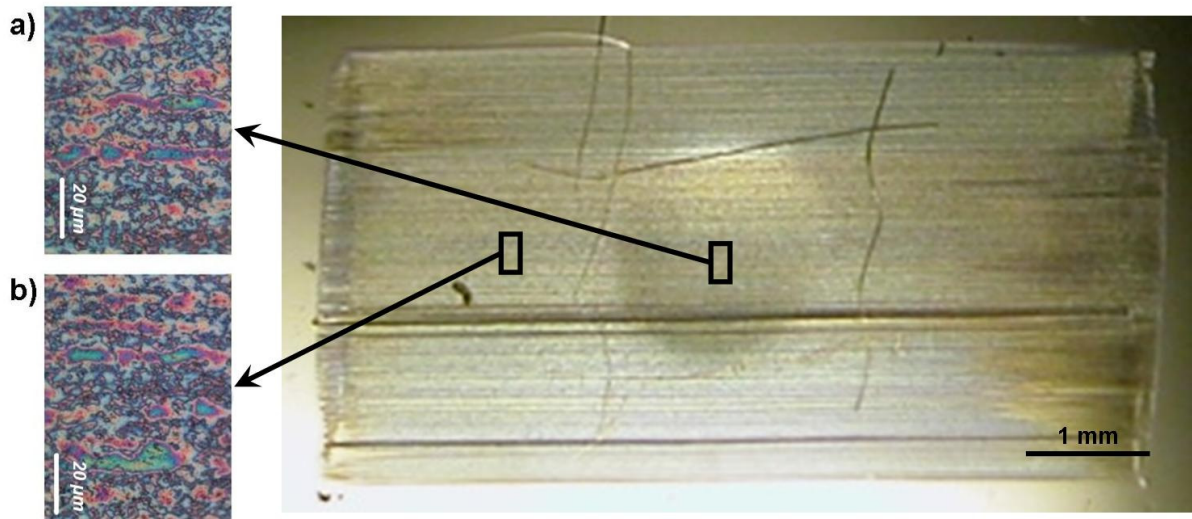


Figure 4-4 : Observation du tribofilm II-C6 après la mise sous pression.

- a) Image obtenue en microscopie optique à l’intérieur de l’empreinte résiduelle.
- b) Image obtenue en microscopie optique à l’extérieur de l’empreinte résiduelle.

On remarque, sur la figure 4-4, que les îlots dans la partie mise sous pression présentent la même morphologie que les îlots du tribofilm initial. Le substrat a été déformé plastiquement mais le tribofilm, confiné entre le substrat et la bille, n’a pas subi d’écoulement ou de déformation plastique apparente. De plus, les îlots des deux zones présentent des couleurs similaires indiquant des épaisseurs du même ordre. Ce résultat est confirmé par les profils de topographie obtenus en AFM qui montrent des épaisseurs d’îlots équivalentes à l’intérieur et à l’extérieur de l’empreinte hémisphérique résiduelle. La figure 4-5 en montre un exemple.

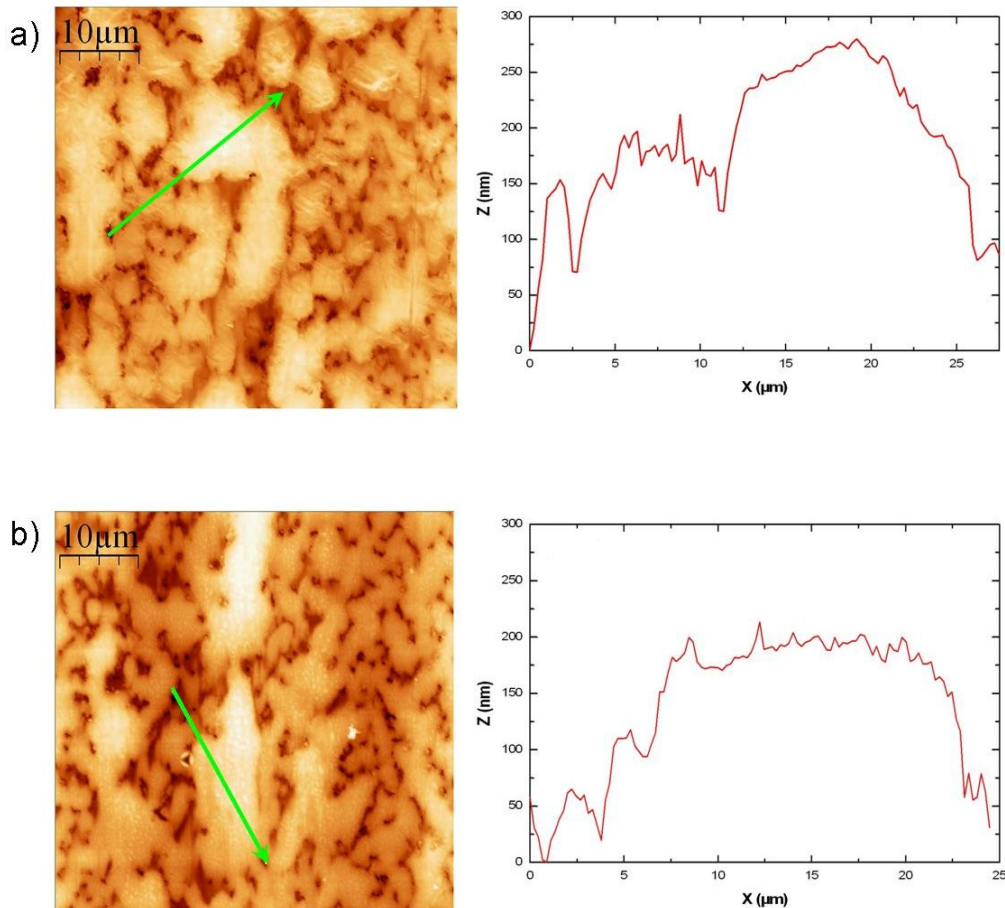


Figure 4-5 : Images AFM, 50 μm x 50 μm , et profils topographiques a) à l'intérieur de l'empreinte hémisphérique résiduelle, b) à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique résiduelle. Les flèches vertes sur les images AFM représentent les zones et la direction selon lesquelles le profil topographique a été effectué.

Les îlots à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte résiduelle ont des hauteurs comparables. L'îlot choisi à l'intérieur de l'empreinte a une épaisseur d'environ 250 nm. L'îlot à l'extérieur de l'empreinte présente une épaisseur moindre, de l'ordre de 200 nm. La différence peut provenir du fait que ces épaisseurs sont mesurées à partir du point le plus bas sur l'image, qui, d'une part, ne correspond pas forcément au substrat et dont l'altitude par rapport au substrat, d'autre part, peut être variable.

Ces analyses microscopiques, optiques d'une part et à force atomique d'autre part, mettent en évidence que, malgré la déformation plastique du substrat en acier 100C6, le tribofilm n'est pas déformé plastiquement. Les espaces entre les îlots ne sont pas comblés par un écoulement du tribofilm et on retrouve la même morphologie et les mêmes épaisseurs d'îlots à l'intérieur comme à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique rémanente.

III-2. Propriétés mécaniques

Des essais de nanoindentation ont été effectués à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique résiduelle selon les conditions décrites précédemment.

La figure 4-5 montre un exemple de courbes d'indentation obtenues ainsi que l'évolution moyenne du module d'Young avec la profondeur d'enfoncement dans ces deux zones.

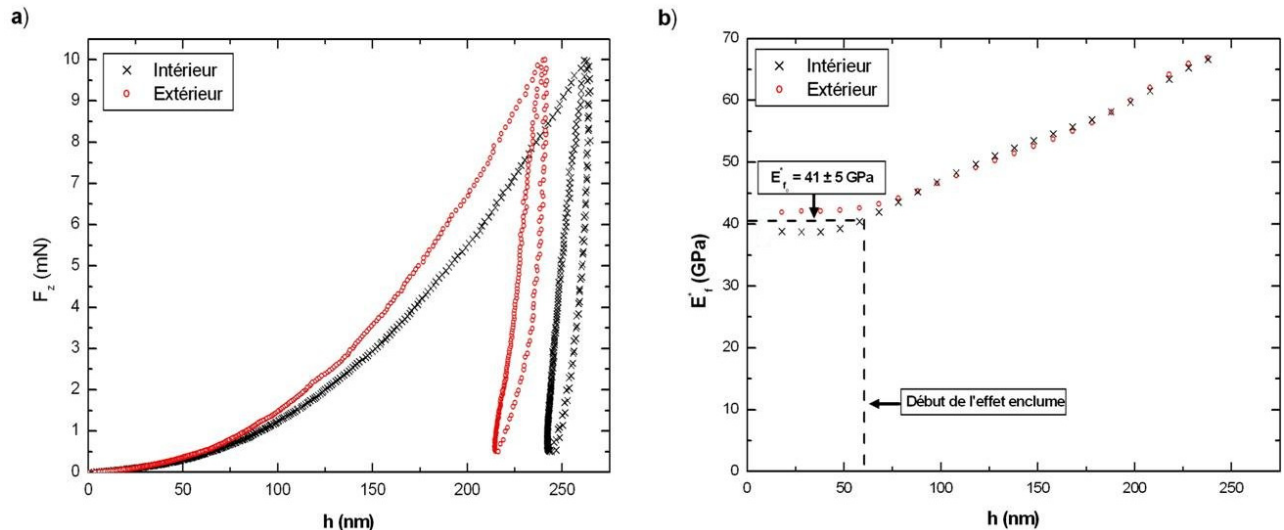


Figure 4-5 : a) Exemple de deux courbes d'indentation obtenues sur des îlots situés à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique résiduelle. b) Evolution du module d'Young du tribofilms, E'_f , en fonction de la profondeur d'indentation à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique rémanente, chacune des courbes de module est une courbe moyenne réalisée à partir de cinq essais d'indentation effectués sur des îlots différents.

La figure 4-5 b) met en évidence, à travers la moyenne des modules en fonction de la profondeur d'indentation, une similitude de comportement élastique entre les îlots ayant subi une forte pression hydrostatique préalable et ceux n'ayant subi aucune pression. On observe un module initial du même ordre pour les deux types d'îlots indentés. L'effet enclume, mis en évidence précédemment, se manifeste à partir de profondeurs d'indentation similaires pour les deux types d'îlots.

La figure 4-6 montre les moyennes de coefficients de sensibilité à l'augmentation de pression, χ , pour les deux types d'îlots.

Dans le Chapitre II, les mesures du coefficient χ obtenues sur les différents tribofilms mettaient en évidence d'importantes variations suivant le type de tribofilms testé. D'autre part, la dispersion des mesures était elle-même importante. Les essais réalisés sur le tribofilm II-C6 fabriqué avec une force normale de contact de 350N mettaient en évidence un coefficient $\chi = 24 \pm 10$. On observe, sur la figure 4-6, que l'intensité de l'effet enclume est du même ordre sur les îlots ayant subi une mise sous pression préalable (îlots à l'intérieur de l'empreinte hémisphérique résiduelle) et sur les îlots intacts (îlots à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique résiduelle).

Toutefois, la figure 4-6 suggère un décalage de dureté initiale entre les îlots à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte résiduelle. La figure 4-7 montre l'évolution de la dureté en fonction de la profondeur d'indentation pour les deux types d'îlots.

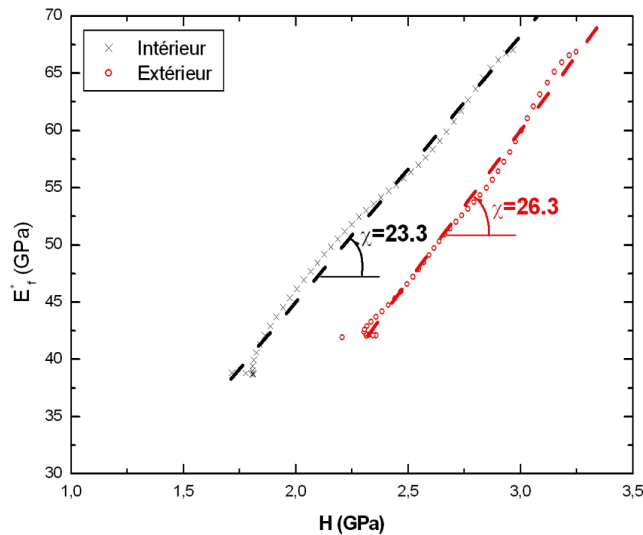


Figure 4-6 : Module élastique du tribofilm, E^* , en fonction de la dureté, H . Le coefficient χ est le coefficient directeur de ces courbes. Chaque courbe est une courbe moyenne obtenue à partir de 5 essais d'indentation effectués sur des îlots différents.

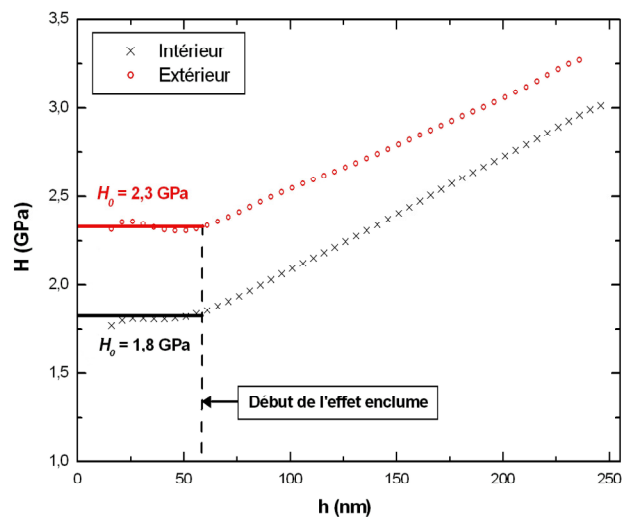


Figure 4-7 : Evolution de la dureté, H , du tribofilm en fonction de la profondeur d'indentation à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique rémanente, chacune des courbes de dureté est une courbe moyenne réalisée à partir de cinq essais d'indentation effectués sur des îlots différents.

La figure 4-7 met en évidence une dureté initiale, H_0 , moindre dans le cas des îlots ayant subi une mise sous pression préalable.

D'autre part, nous avons effectué sur cet échantillon, après la mise sous pression, des séquences de chauffage de 2h dans une étuve à des températures allant de 100 à 200°C par pas de 20°C (100, 120, 140, 160, 180 & 200°C). Ces manipulations avaient pour but de déterminer si le film se dégradait à température élevée et s'il était possible de corrélérer l'effet de la pression et l'effet de températures élevées.

Les propriétés mécaniques ont été déterminées à température ambiante après chaque séquence de chauffage dans les deux zones. Ces mesures n'ont pas révélé de différences de propriétés mécaniques avec les mesures préalables. Donc, jusqu'à 200°C, si un effet de la température existe sur ce tribofilm, cet effet est réversible.

IV- Résultats (tribofilm I-C8)

La lame mince a été observée en microscopie électronique en transmission sur le MET JEOL 2010 du CLYME. Des analyses EDX ont été effectuées dans la zone mise sous pression du tribofilm ainsi qu'hors de cette zone, dans la partie plane définie sur la figure 4-3. Le tableau 4-1 présente les résultats obtenus en termes de rapport P/S et P/Zn. Cependant, l'appareillage et les conditions d'essais étant différents et comme il s'agit d'une technique semi-quantitative, ces rapports ne sont pas comparables à ceux mesurés dans le Chapitre II.

	P/S	P/Zn
Tribofilm sous l'indent Vickers	11,51± 10%	1,89 ± 10%
Tribofilm initial intact	11,43± 10%	2,18 ± 10%

Tableau 4-1 : Composition moyenne relative du tribofilm à l'intérieur et à l'extérieur de la zone mise sous pression par l'indentation Vickers.

Nous avons également effectué de l'imagerie haute résolution sur cette lame mince et avons pu observer la structure du tribofilm. La figure 4-8 met en évidence une structure globulaire intégrée dans une matrice. Nous avons pu effectuer des analyses locales à l'intérieur de ces « globules ».

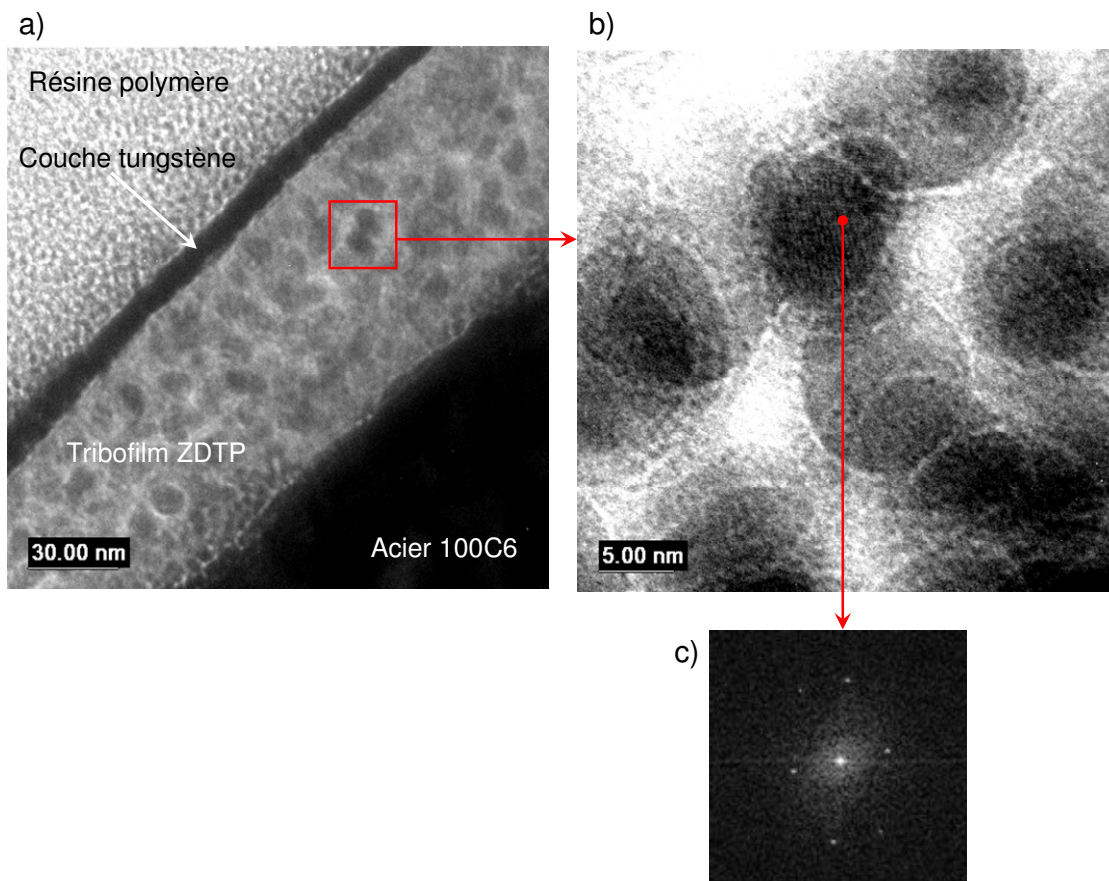


Figure 4-8 : a) Image MET globale du tribofilm obtenu à partir de l'additif I-C8, b) Détail de la couche mettant en évidence une structure globulaire, on observe des plans cristallins dans certains globules, c) cliché de diffraction obtenu dans un globule, les points de diffraction indiquent la présence d'un monocristal.

L'indexation de la figure de diffraction (figure 4-8-c) est difficile à réaliser du fait de la qualité médiocre des images obtenues. Il a été possible de déterminer que le cristal présentait

une structure cubique face centrée mais la détermination des distances interréticulaires est trop peu précise pour isoler un cristal unique.

Nous avons tenté d'amincir la lame dans le but d'obtenir des images de meilleure résolution. Malheureusement, celle-ci a été cassée lors de cette procédure d'amincissement et nous ne pouvons présenter que ces résultats préliminaires.

V- Discussion

Dans la littérature, plusieurs auteurs s'intéressent aux effets des pressions hydrostatiques élevées sur la composition, la structure et les propriétés des tribofilms de dithiophosphate de zinc.

Mosey *et al.* [99, 100] utilisent les outils de dynamique moléculaire pour simuler l'application de pressions élevées sur des matériaux modèles. Le matériau simplifié sur lequel ils simulent l'application de pression est une chaîne ZP (phosphate de zinc) représentée sur la figure 4-9. Ils simulent des cycles compression-décompression jusqu'à 25 GPa.

Ces simulations mettent en évidence, à partir d'une pression de 17 GPa, un changement du nombre de coordination du zinc, passant de 4 à 6. Cette hexa-valence engendre une réticulation des chaînes de phosphate de zinc.

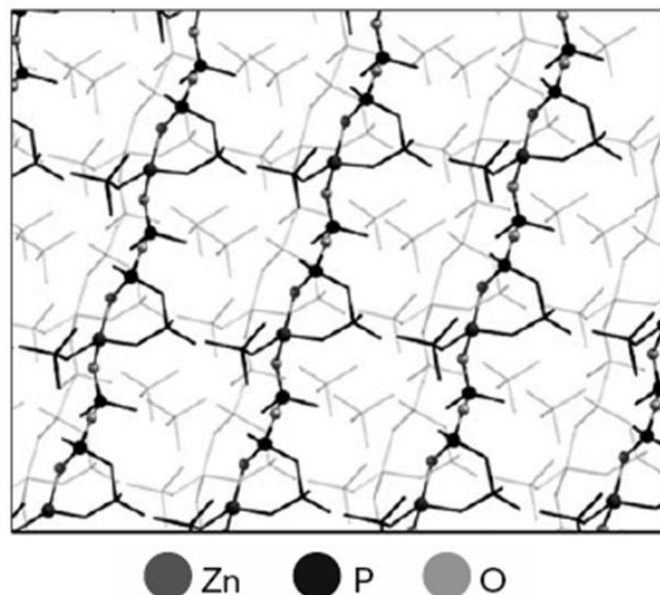


Figure 4-9 : Matériau modèle, composé de chaînes de phosphate de zinc, utilisé par Mosey *et al.* pour les simulations de dynamique moléculaire [100].

Lors de la décompression, les atomes de zinc retournent dans leur état tétravalent mais la structure réticulée des chaînes de phosphate demeure lorsque la décompression est achevée et Mosey *et al.* la qualifie de structure en feuillet. Ils relativisent cependant en tenant compte du très faible volume de matière considéré.

Mosey *et al.*, en s'appuyant sur les résultats obtenus par Aktary *et al.* [30], Graham *et al.* [28], Nicholls *et al.* [53] et Bec *et al.* [31] en termes de propriétés élastiques, déduisent de ce phénomène de réticulation une augmentation irréversible du module d'élasticité sous l'effet de la pression.

D'autre part, Gauvin *et al.* [101] étudient les effets de pressions hydrostatiques élevées sur la longueur des chaînes de polyphosphate grâce à la spectroscopie Raman. Gauvin *et al.* utilisent une enclume-diamant pour appliquer une pression hydrostatique de l'ordre de 20 GPa sur différents matériaux modèles (poudres d'ortho-phosphate de zinc et de pyro-phosphate de zinc).

L'enclume diamant permet l'analyse in situ des échantillons en spectroscopie Raman et, ainsi, l'observation de l'effet de la pression hydrostatique sur la longueur des chaînes. Les résultats obtenus mettent en évidence que, lorsqu'ils sont soumis à des pressions hydrostatiques élevées, jusqu'à 20 GPa, les chaînes courtes de pyro- et d'ortho-phosphate de zinc ne polymérisent pas, que les échantillons soient sous forme amorphe ou cristalline.

Dans notre cas, les résultats obtenus sur le tribofilm II-C6 concernant le module d'élasticité et le coefficient d'intensité de l'effet enclume, à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte hémisphérique résiduelle, mettent en évidence l'indépendance de ces propriétés vis-à-vis de la pression hydrostatique préalablement subie. Ainsi, les résultats obtenus sur le module d'élasticité et le coefficient χ permettent d'affirmer que, dans la plage de pression hydrostatique considérée, *i.e.* jusqu'à environ 8 GPa, l'effet enclume est un phénomène réversible. Ces résultats sont en accord avec ceux de Gauvin *et al.* qui ne détectent pas de polymérisation due à la pression hydrostatique dans leurs matériaux modèles.

En revanche, l'observation d'une dureté initiale inférieure dans la zone mise sous pression est surprenante. La mise sous pression favoriserait donc la formation des bandes de cisaillement mais nous n'avons pu déterminer par quels mécanismes cela se produit.

Enfin, à ce jour, les tribofilms de dithiophosphate de zinc sont considérés comme amorphes. Mais l'observation de la lame FIB en microscopie électronique en transmission met en évidence la présence de « globules » monocristallins. Hallouis *et al.* détecte également des nanocristaux dans leur tribofilm [102]. Ils ont déterminés qu'il s'agissait de particules de sulfure de fer sous la forme Fe_7S_8 . Cependant, les analyses XPS effectuées par Minfray sur le tribofilm I-C8 écartent la présence de fer et d'oxydes au sein de ce tribofilm [84].

Quoi qu'il en soit, notre lame FIB étant épaisse pour l'observation en transmission, il est possible que le faisceau d'électrons incident ait engendré une élévation de température du matériau. Or, dans le cas des verres métalliques amorphes, un recuit génère, en général, une recristallisation du matériau. Il est possible qu'un phénomène du même type ait pu avoir lieu au sein du tribofilm. Ce résultat demande donc à être confirmé.

VI- Conclusion

Les résultats obtenus sur les tribofilms II-C6 et I-C8 permettent de mettre en évidence l'indépendance de la composition chimique du tribofilm vis-à-vis de l'historique de la pression. En effet, les analyses EDX effectuées à l'intérieur et à l'extérieur de la zone mise en pression montrent, pour le tribofilm I-C8, des compositions relatives semblables pour les deux zones. Cela semble indiquer que la pression hydrostatique élevée n'entraîne pas la diffusion d'éléments préférentiellement à d'autres à l'intérieur du tribofilm.

Les résultats obtenus en termes de propriétés élastiques mettent en évidence la réversibilité de l'effet enclume dans le domaine des pressions hydrostatiques étudiées, *i.e.*

jusqu'à 8 GPa, et l'indépendance de l'intensité de l'effet enclume vis-à-vis de l'histoire de la pression subie par le tribofilm.

De même, les observations de nano monocristaux au sein du tribofilm demandent à être confirmées pour écarter ou vérifier l'hypothèse d'une cristallisation thermique au sein du tribofilm. Il conviendra d'observer des lames plus minces qui s'échaufferont moins sous l'effet du faisceau d'électrons incident à l'intérieur du MET. Cela nous permettra également d'obtenir des images mieux résolues permettant l'indexation de la figure de diffraction et l'identification du cristal.

Il faut également remarquer ici que cette étude a été menée à température ambiante et que les effets couplés de la température et de la pression hydrostatique pourraient être très différents de ce que l'on observe, notamment du point de vue de la morphologie du tribofilm. En effet, les résultats du chapitre III montrent un changement de comportement du tribofilm à partir de 60°C.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

A travers ce travail, nous avons pu apporter quelques précisions sur le comportement mécanique des tribofilms de dithiophosphate de zinc.

Nous avons vu dans un premier temps, que, lorsqu'on forme les tribofilms sous une faible charge de contact, les propriétés mécaniques sont dispersées et semblent influencées par le type d'additif utilisé. Sous une pression de contact plus élevée, ces propriétés mécaniques, module et dureté initiaux, semblent converger respectivement vers des valeurs $E_{f0}^* = 45 \pm 25\%$ GPa et $H_0 = 2 \pm 25\%$ GPa.

Nous avons également remis en évidence les résultats obtenus par Bec *et al.* concernant la sensibilité du module d'élasticité à l'augmentation de pression dans le contact. Ce phénomène, appelé effet enclume, a été quantifié au travers du coefficient χ . Mais, dans l'étude de ce coefficient en fonction du type d'additif utilisé et de la charge normale de contact appliquée lors de la formation du tribofilm, il est apparu une importante dispersion des résultats.

Cette dispersion peut être liée à l'hétérogénéité du tribofilm et aux différences d'épaisseur des îlots sur lesquels ont été effectués les essais d'indentation. Elle peut aussi être liée à la différence de vitesse de frottement à laquelle sont formés les tribofilms le long de la piste de contact. Même si nous avons pris la précaution d'effectuer les mesures dans la partie centrale des tribofilms, la vitesse de frottement n'est pas constante dans cette zone.

Il semble donc intéressant, d'une part, de pouvoir fabriquer les tribofilms à des pressions de contact plus élevées pour valider la convergence relative des propriétés mécaniques et l'indépendance de celles-ci vis-à-vis du type d'additif utilisé, et, d'autre part, de fabriquer les tribofilms à des vitesses de frottement constantes sur un tribomètre linéaire pour vérifier l'influence de ce paramètre sur les propriétés des tribofilms.

Dans un second temps, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la température et de la vitesse de déformation sur les propriétés et le comportement mécaniques des tribofilms. Nous avons observé une transition comportementale aux alentours de 60°C où le comportement passe d'un caractère viscoplastique à un caractère que nous avons qualifié de rhéofluidifiant. Ainsi, nous avons amené un élément de réponse à l'observation par Minfray d'une meilleure résistance à l'usure à 80°C qu'à 25°C.

Cependant, ce résultat devra être confirmé avec des indenteurs présentant une déformation moyenne différente de celle de l'indenteur Berkovich. De même, il sera intéressant de mener ces expérimentations à des températures plus élevées encore que celles que nous avons atteintes dans cette étude.

D'autre part, le cyclage thermique subit par l'échantillon montre qu'il n'y a pas d'effet persistant de la température dans la gamme étudiée, c'est-à-dire jusqu'à 90°C.

Finalement, les essais effectués après avoir appliqué une pression hydrostatique élevée sur les tribofilms ont mis en évidence la réversibilité de l'effet enclume jusqu'à une pression d'environ 8 GPa. Nous avons également pu mettre en évidence que le cycle compression-décompression ne modifiait pas la structure en îlot et la composition de ces îlots.

D'autre part, nous avons pu mettre en évidence la présence de nano-monocristaux au sein du tribofilm. Mais ce résultat demeure à confirmer par une étude plus approfondie des lames FIB.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **TOTAL**, *Les lubrifiants de demain*, Portrait de groupe, p. 49-52, (2003).
- [2] **STRIBECK, R.**, *Die wesentlichen eigenschaften der gleit und rollenlager*, Z. Verein. Deut. Ing., Vol. 46(38), p. 1341-1348, (1902).
- [3] **TOTAL**, *Les lubrifiants de qualité supérieure*. 34 p., (2006).
- [4] **SPIKES, H.**, *The History and mechanisms of ZDDP*, Tribology Letters, Vol. 17(3), p. 469-489, (2004).
- [5] **LLOYD, B.**, *Watchful eye on ZDDP*, Lubes'n'greases magazine, (08), p. 1-4, (2003).
- [6] **FULLER, M., et al.**, *Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-ray absorption spectroscopy*, Tribology International, Vol. 31(10), p. 627-644, (1998).
- [7] **VON LUTHER, H. et STAECK, D.**, *Kohle Erdgas Petrochemie*, Vol. 22, p. 530, (1969).
- [8] **JENSEN, R.K., et al.**, *Friction reducing and antioxidant capabilities of engine oil additive systems under oxidative conditions*, Lubrication Science, Vol. 10(2), p. 99-120, (1998).
- [9] **JENSEN, R.K., et al.**, *Friction-reducing and antioxidant capabilities of engine oil additive systems under oxidative conditions. II. Understanding ligand exchange in a molybdenum dialkyldithiocarbamate/zinc dialkyldithiophosphate additive system in various base oils*, Lubrication Science, Vol. 14(1), p. 25-42, (2001).
- [10] **WILLERMET, P.A., et al.**, *Mechanism of formation of antiwear films from ZDTP*, Tribology International, Vol. 28(3), p. 177-187, (1995).
- [11] **SPEEDING, H. et WATKINS, R.C.**, *The antiwear mechanism of zddp's. Part I*, Tribology International, Vol. 15(1), p. 9-12, (1982).
- [12] **ALMALAIKA, S., et al.**, *Mechanism of antioxidant action: Nature of transformation products of dithiophosphates—Part 1. Their role as antioxidants in polyolefins*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 22(2), p. 147-159, (1988).
- [13] **JONES, R.B. et COY, R.C.**, *The chemistry of the thermal degradation of zinc dialkyldithiophosphate additives*, ASLE Transactions, Vol. 24(1), p. 91-97, (1979).
- [14] **YAMAGUCHI, E.S., et al.**, *Inelastic electron-tunnelling spectra of neutral and basic zinc dithiophosphates on native aluminium oxide surfaces*, Tribology Transactions, Vol. 38(2), p. 243-252, (1995).
- [15] **DACRE, B. et BOVINGTON, C.H.**, *The effect of metal composition on the adsorption of zinc di-isopropyl-dithiophosphate*, ASLE Transactions, Vol. 26(3), p. 333-343, (1983).
- [16] **YIN, Z., et al.**, *Application of soft X-Ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP - Part I: the effects of physical parameters*, Wear, Vol. 202, p. 172-191, (1997).

- [17] **MARTIN, J.M.**, *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*, Tribology Letters, Vol. 6, p. 1-8, (1999).
- [18] **NICHOLLS, M.A., et al.**, *Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates*, Tribology International, Vol. 38, p. 15-39, (2005).
- [19] **LOESER, E.H., et al.**, ASLE Transactions, Vol. 1, p. 329, (1958).
- [20] **BROW, R.K., et al.**, *The short-range structure of zinc polyphosphate glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 191(1-2), p. 45-55, (1995).
- [21] **ROUNDS, F.G.**, ASLE Transactions, Vol. 7, p. 11, (1964).
- [22] **BIRD, R.J. et GALVIN, G.D.**, *The application of photoelectron spectroscopy to the study of e. p. films on lubricated surfaces*, Wear, Vol. 37(1), p. 143-167, (1976).
- [23] **GEORGES, J.M., et al.**, *Mechanism of boundary lubrication with zinc dithiophosphate*, Wear, Vol. 53(1), p. 9-34, (1979).
- [24] **PALACIOS, J.M.**, *Thickness and chemical composition of films formed by antimony dithiocarbamate and zinc dithiophosphate*, Tribology International, Vol. 19(1), p. 35-39, (1986).
- [25] **PALACIOS, J.M.**, *Films formed by antiwear additives and their incidence in wear and scuffing*, Wear, Vol. 114(1), p. 41-49, (1987).
- [26] **PIDDUCK, A.J. et SMITH, G.C.**, *Scanning probe microscopy of automotive anti-wear films*, Wear, Vol. 212(2), p. 254-264, (1997).
- [27] **WARREN, O.L., et al.**, *Nanomechanical properties of films derived from zinc dialkyldithiophosphate*, Tribology Letters, Vol. 4, p. 189-198, (1998).
- [28] **GRAHAM, J.F., et al.**, *Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates*, Tribology Letters, Vol. 6, p. 149-157, (1999).
- [29] **AKTARY, M., et al.**, *Morphological evolution of films formed from thermooxidative decomposition of ZDDP*, Wear, Vol. 247(2), p. 172-179, (2001).
- [30] **AKTARY, M., et al.**, *Morphology and nanomechanical properties of ZDDP antiwear films as a function of tribological contact time*, Tribology Letters, Vol. 12(3), p. 155-162, (2002).
- [31] **BEC, S., et al.**, *Relationship between mechanical properties and structures of zinc dithiophosphate anti-wear films*, Proc. R. Soc. Lond. A, Vol. 455, p. 4181-4203, (1999).
- [32] **BELL, J.C., et al.** *Cryogenic studies of zinc dialkyl dithiophosphate anti-wear studies*. dans *Japan International Tribology Conference*. Nagoya, (1990).
- [33] **BELL, J.C. et DELARGY, K.M.** *The composition and structure of model zinc dialkyldithiophosphate anti-wear films*. dans *EUROTRIB 93*. Budapest, (1993).

- [34] **CANNING, G.W., et al.**, *Spectromicroscopy of tribological films from engine oil additives. Part I. Films from ZDDP's*, Tribology Letters, Vol. 6(3), p. 159-169, (1999).
- [35] **NICHOLLS, M.A., et al.**, *Chemomechanical properties of antiwear films using X-Ray absorption microscopy and nanoindentation techniques*, Tribology Letters, Vol. 17(2), p. 245-259, (2004).
- [36] **MARTIN, J.M., et al.**, *The nature and origin of wear particles from boundary lubrication with a zinc dialkyl dithiophosphate*, Wear, Vol. 93(2), p. 117-126, (1984).
- [37] **MARTIN, J.M., et al.**, *Microstructural aspects of lubricated mild wear with zinc dialkyldithiophosphate*, Wear, Vol. 107(4), p. 355-366, (1986).
- [38] **MARTIN, J.M., et al.**, *The two-layer structure of Zndtp tribofilms - Part I: AES, XPS and XANES analyses*, Tribology International, Vol. 34, p. 523-530, (2001).
- [39] **MINFRAY, C., et al.**, *A multi technique approach of tribofilm characterisation*, Thin Solid Films, Vol. 447-448, p. 272-277, (2004).
- [40] **TAYLOR, L., et al.**, *Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive*, Tribology Transactions, Vol. 43(3), p. 466-479, (2000).
- [41] **FUJITA, H., et al.**, *Study of zinc dialkyldithiophosphate antiwear film formation and removal process, Part I: Experimental*, Tribology Transactions, Vol. 48(4), p. 558-566, (2005).
- [42] **FUJITA, H. et SPIKES, H.**, *Study of zinc dialkyldithiophosphate antiwear film formation and removal process, Part II: Kinetic Model*, Tribology Transactions, Vol. 48(4), p. 567-575, (2005).
- [43] **BANCROFT, G.M., et al.**, *Mechanisms of tribochemical film formation: stability of tribo- and thermally-generated ZDDP films*, Tribology Letters, Vol. 3, p. 47-51, (1997).
- [44] **FULLER, M., et al.**, *Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray absorption spectroscopy*, Tribology International, Vol. 30(4), p. 305-315, (1997).
- [45] **FULLER, M.L., et al.**, *The use of X-ray absorption spectroscopy for monitoring the thickness of antiwear films from ZDDP*, Tribology Letters, Vol. 8(4), p. 187-192, (2000).
- [46] **TONCK, A., et al.**, *Mechanical behavior of tribochemical films under a cyclic tangential load in a ball-flat contact*, A.S.M.E., Vol. 85-Trib(38), p. XX, (1985).
- [47] **HERTZ, H.**, *Miscellaneous papers By Heinrich Hertz*, ed. JONES et SCHOTT. London: Macmillan, 163 p., (1896).
- [48] **SNEDDON, I.N.**, *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*, International Journal of Engineering Science, Vol. 3(1), p. 47-57, (1965).

- [49] **YE, J., et al.**, *Determination of nanostructures and mechanical properties on the surface of MoDTC and ZDDP tribochemical reacted films using atomic force microscope phase imaging technique*, Journal of Applied Physics, Vol. 93(9), p. 5113-5117, (2003).
- [50] **YE, J., et al.**, *Evaluation of Local Mechanical Properties in Depth in MoDTC/ZDDP and ZDDP Tribochemical Reacted Films Using Nanoindentation*, Tribology Letters, Vol. 13(1), p. 41-47, (2002).
- [51] **OLIVER, W.C. et PHARR, G.M.**, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, Vol. 7(6), p. 1564-1583, (1992).
- [52] **NICHOLLS, M.A., et al.**, *Chemical and mechanical properties of ZDDP antiwear films on steel and thermal spray coatings studied by XANES spectroscopy and nanoindentation techniques*, Tribology Letters, Vol. 15(3), p. 241-248, (2003).
- [53] **NICHOLLS, M.A., et al.**, *Nanometer scale chemomechanical characterization of antiwear films*, Tribology Letters, Vol. 17(2), p. 205-216, (2004).
- [54] **NICHOLLS, M.A., et al.**, *Spatially resolved nanoscale chemical and mechanical characterization of ZDDP antiwear films on aluminium-silicon alloys under cylinder/bore wear conditions*, Tribology Letters, Vol. 18(3), p. 261-278, (2005).
- [55] **PEREIRA, G., et al.**, *Chemical characterization and nanomechanical properties of antiwear films fabricated from ZDDP on a near hypereutectic Al-Si alloy*, Tribology Letters, Vol. 18(4), p. 411-427, (2005).
- [56] **RAR, A., et al.**, *Assessment of new relation for the elastic compliance of a film-substrate system*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 695, p. 431, (2002).
- [57] **BEC, S. et TONCK, A.**, *Nanometer scale mechanical properties of tribochemical films*, dans *The third body concept*, DOWSON, D., et al., Editors, Vol. 173-184, (1996).
- [58] **BEC, S., et al.**, *Improvements in the indentation method with a surface force apparatus*, Philosophical Magazine A, Vol. 74(5), p. 1061-1072, (1996).
- [59] **TONCK, A., et al.**, *Structure and mechanical properties of ZDTP films in oil*, dans *Lubrication at the frontier - The role of the interface and surface layers in the thin film and boundary regime*, DOWSON, D., et al., Editors, Vol. 36, p. 39-47, (1999).
- [60] **BEC, S., et al.**, *Synergistic effects of MoDTC and ZDTP on frictional behaviour of tribofilms at the nanometer scale*, Tribology Letters, Vol. 17(4), p. 797-809, (2004).
- [61] **TONCK, A., et al.**, *The "Ecole Centrale de Lyon" Surface Force Apparatus: an application overview*, Proc. Instn. Mech. Engrs., Vol. 213(J), p. 353-361, (1999).
- [62] **BEC, S., et al.**, *A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments*, Philosophical Magazine A, Vol. 86(33-35), p. 5347-5358, (2006).

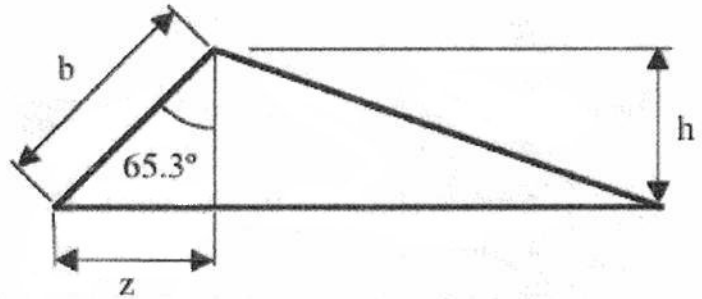
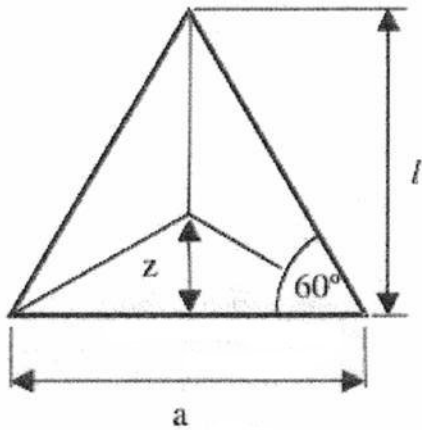
- [63] **ROCHE, S.**, Thèse: *Propriétés viscoélastiques et plastiques par nano-indentation de couches minces polymères solides: Etude en température et en pression*, Ecole Centrale de Lyon, N° 2004-13, 175 p., (2004).
- [64] **ZAMBELLI, G. et VINCENT, L.**, *Matériaux et contacts: une approche tribologique*. Lausanne: Presses Polytechniques Universitaires Romandes, 354 p., (1998).
- [65] **LOVE, A.E.H.**, Quarterly Journal of Mathematics, Vol. 10, p. 161, (1939).
- [66] **TABOR, D.**, *The hardness of metals*. Oxford: The Clarendon Press, 175 p., (1951).
- [67] **LOUBET, J.L.**, Thèse: *Etude des courbes d'indentation - cas du poinçon conique et de la pyramide Vickers*, Université Claude Bernard - Ecole Centrale de Lyon, N° 1332, 91 p., (1983).
- [68] **OLIVER, W.C. et PHARR, G.M.**, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, Journal of Materials Research, Vol. 19(1), p. 3-20, (2004).
- [69] **LOUBET, J.L., et al.**, *Nano-indentation with a surface force apparatus: Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultra-fine microstructures*, NATO Advanced Study Institute Series E, Vol. 233, p. 429-447, (1993).
- [70] **TONCK, A., et al.**, *Measurements of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces*, Journal of colloid and interface science, Vol. 126(1), p. 150-163, (1988).
- [71] **SYED ASIF, S.A., et al.**, *Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer*, Review of Scientific Instruments, Vol. 70(5), p. 2408-2413, (1999).
- [72] **FISCHER-CRIPPS, A.C.**, *Nanoindentation*. Mechanical Engineering Series, ed. LING, F.F., et al., Austin, TX: Springer, 197 p., (2002).
- [73] **FISCHER-CRIPPS, A.C.**, *Introduction to contact mechanics*. Mechanical Engineering Series, ed. LING, F.F., et al., New York: SPRINGER-VERLAG, 242 p., (2000).
- [74] **RANDALL, N.X. et JULIA-SCHMUTZ, C.**, *Evolution of contact area and pile-up during the nanoindentation of soft coatings on hard substrates*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 522, p. 21-26, (1998).
- [75] **HAY, J.L. et PHARR, G.M.**, *Instrumented indentation testing*, dans *ASM Handbook*, Vol. 8, p. 232-243, (2000).
- [76] **MAYO, M.J. et NIX, W.D.**, *A micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn and Sn-38 wt% Pb*, Acta Metallurgica, Vol. 36(8), p. 2183-2192, (1988).
- [77] **LUCAS, B.N., et al.**, *Time dependent deformation during indentation testing*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 436, p. 233-238, (1997).

- [78] **MENCİK, J., et al.**, *Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation*, Journal of Materials Research, Vol. 12(9), p. 2475-2484, (1997).
- [79] **GAO, H., et al.**, *Elastic Contact versus indentation modeling of multilayered materials*, International Journal of Solids Structures, Vol. 29(20), p. 2471-2492, (1992).
- [80] **LI, J. et CHOU, T.-W.**, *Elastic field of a thin-film/substrate system under an axisymmetric loading*, International Journal of Solids and Structures, Vol. 34(35-36), p. 4463-4478, (1997).
- [81] **PERRIOT, A. et BARTHEL, E.**, *Elastic contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration*, Journal of Materials Research, Vol. 19(2), p. 600-608, (2004).
- [82] **DOERNER, M. et NIX, W.D.**, *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*, Journal of Materials Research, Vol. 1(4), p. 601-609, (1986).
- [83] **BEC, S.**, Thèse: *Micro-pyrolyse de couches minces de polymères précurseurs de céramiques*, Ecole Centrale de Lyon, N° 92-62, 150 p., (1992).
- [84] **MINFRAY, C.**, Thèse: *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*, Ecole Centrale de Lyon, N° 2004-18, 187 p., (2004).
- [85] **MINFRAY, C., et al.**, *Experimental simulation of chemical reactions between ZDDP tribofilms and steel surfaces during friction processes*, Tribology Letters, Vol. 21(1), p. 65-76, (2006).
- [86] **NIJENBANNING, G., et al.**, *Film thickness in elastohydrodynamically lubricated elliptic contacts*, Wear, Vol. 176(2), p. 217-229, (1994).
- [87] **BRIDGMAN, P.W.**, *The effect of pressure on the tensile properties of several metals and other materials*, Journal of Applied Physics, Vol. 24(5), p. 560-570, (1953).
- [88] **AINBINDER, S.B., et al.**, *Effect of hydrostatic pressure on the density of various plastic*, Polymer Mechanics, Vol. 2(3), p. 221-223, (1966).
- [89] **TSCHOEGL, N.W., et al.**, *The Effect of Temperature and Pressure on the Mechanical Properties of Thermo- and/or Piezorheologically Simple Polymeric Materials in Thermodynamic Equilibrium - A Critical Review*, Mechanics of Time-Dependent Materials, Vol. 6, p. 53-99, (2002).
- [90] **JOSLIN, D.L. et OLIVER, W.C.**, *A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests*, Journal of Materials Research, Vol. 5(1), p. 123-126, (1990).
- [91] **WEI, B.C., et al.**, *Serrated plastic flow during nanoindentation in Nd-Based bulk metallic glasses*, Intermetallics, Vol. 12, p. 1239-1243, (2004).
- [92] **GREER, A.L., et al.**, *Nanoindentation studies of shear banding in fully amorphous and partially devitrified metallic alloys*, Materials Science & Engineering A: Eleventh

- International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Vol. 375-377, p. 1182-1185, (2004).
- [93] **GOLOVIN, Y.I., et al.**, *Serrated plastic flow during nanoindentation of a bulk metallic glass*, Scripta Materialia, Vol. 45, p. 947-952, (2001).
- [94] **RAMAMURTY, U., et al.**, *Hardness and plastic deformation in a bulk metallic glass*, Acta Materialia, Vol. 53, p. 705-717, (2005).
- [95] **LU, J., et al.**, *Deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain rates and temperatures*, Acta Materialia, Vol. 51, p. 3429-3443, (2003).
- [96] **LEYLAND, A. et MATTHEWS, A.**, *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*, Wear, Vol. 246(1-2), p. 1-11, (2000).
- [97] **REZGUI, F., et al.**, *Deformation and damage upon stretching of degradable polymers (PLA and PCL)*, Polymer, Vol. 46(18), p. 7370-7385, (2005).
- [98] **JONES PARRY, E. et TABOR, D.**, *Pressure dependence of the shear modulus of various polymers*, Journal of Materials Science, Vol. 9(2), p. 289-292, (1974).
- [99] **MOSEY, N.J., et al.**, *Molecular mechanisms for the functionality of lubricant additives*, Science, Vol. 307(March 11th), p. 1612-1615, (2005).
- [100] **MOSEY, N.J., et al.**, *Interpretation of experiments on ZDDP anti-wear films through pressure-induced cross-linking*, Tribology Letters, Vol. 24(2), p. 105-114, (2006).
- [101] **GAUVIN, M., et al.**, *Zinc phosphate chain length study under high hydrostatic pressure by Raman spectroscopy*, Journal of Applied Physics, Vol. 101, p. 063505-509, (2007).
- [102] **HALLOUIS, M., et al.**, *The role of sulphur in ZDDP-induced reaction films formed in the presence of ZDDP : Contribution of electron spectroscopic imaging technique*, Lubrication Science, Vol. 2(4), p. 337-349, (1990).

**ANNEXE I : RELATIONS
GEOMETRIQUES POUR LES
POINTES UTILISEES EN
NANOINDENTATION [72]**

Berkovich Indenter



Projected area

$$\tan 60 = \frac{l}{a/2}$$

$$l = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

$$A_{\text{proj}} = \frac{al}{2}$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{4}a^2 \quad 0.433a^2$$

$$\cos 65.27 = \frac{h}{b}$$

$$h = \frac{a \cos 65.3}{2\sqrt{3} \sin 65.3}$$

$$= \frac{a}{2\sqrt{3} \tan 65.3}$$

$$a = 2\sqrt{3}h \tan 65.3$$

$$A_{\text{proj}} = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2 65.3$$

$$24.56h^2$$

Surface area

$$A_{\text{surf}} = 3 \frac{ab}{2}$$

$$\sin 65.3 = \frac{z}{b}$$

$$z = \frac{a}{2} \tan 30$$

$$= \frac{a}{2\sqrt{3}}$$

$$b = \frac{a}{2\sqrt{3} \sin 65.3}$$

$$A_{\text{surf}} = 3 \frac{a^2}{4\sqrt{3} \sin 65.3}$$

$$0.477a^2$$

$$a = 2\sqrt{3}h \tan 65.3$$

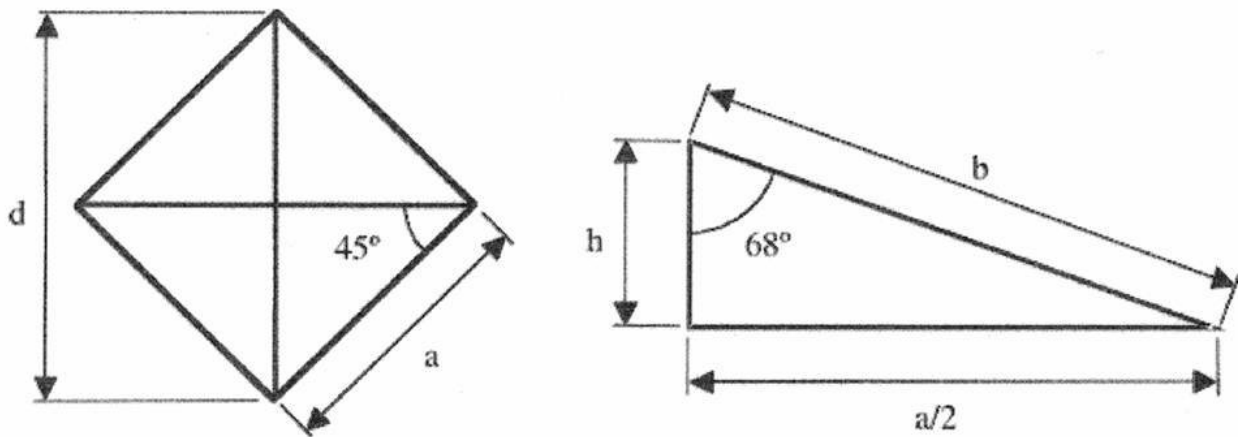
$$A_{\text{surf}} = 27.05h^2$$

Equivalent

cone angle:

70.32°

Vickers Indenter



Projected area

$$\sin 45 = \frac{d}{2a}$$

$$a = \frac{d}{\sqrt{2}}$$

$$A_{\text{proj}} = a^2 = \frac{d^2}{2}$$

$$\tan 68 = \frac{a}{2h}$$

$$a = 2h \tan 68$$

$$A_{\text{proj}} = a^2 = 4h^2 \tan^2 68 = 24.504h^2$$

Surface area

$$A_{\text{surf}} = 4 \frac{ab}{2}$$

$$\sin 68 = \frac{a}{2b}$$

$$b = \frac{a}{2 \sin 68}$$

$$A_{\text{surf}} = \frac{a^2}{\sin 68} = \frac{4h^2 \tan^2 68}{\sin 68} = 26.429h^2$$

Equivalent cone angle: 70.3°

For cube corner,
replace 68° with
35.264°

Equivalent cone
angle: 42.28°

ANNEXE II : LISTE DE PUBLICATIONS

REVUE A COMITE DE LECTURE:

- K. DEMMOU, S. BEC, J.L. LOUBET, J.M. MARTIN, *Temperature effects on mechanical properties of zinc dithiophosphate tribofilms*; Tribology International, (39), 2006, 1558-1563
- K. DEMMOU, S. BEC, J.-L. LOUBET, *Effects of hydrostatic pressure on mechanical properties of ZDDP tribofilms*, Soumis à Tribology Letters

ACTE DE CONFERENCE A COMITE DE LECTURE

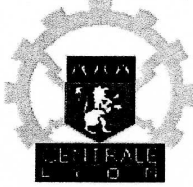
- P. STEMPFLE, K. DEMMOU, *Identification des propriétés mécaniques de 3^{ème} corps par une approche combinant nanoindentation et simulation numérique*, dans Tribologie et Conception Mécanique, Actes des Journées Internationales Francophones de Tribologie (JIFT) 2004, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (15 pages)

CONFERENCES INTERNATIONALES:

- S. BEC, K. DEMMOU, J.L. LOUBET, *Strain rate and temperature effects on mechanical properties of ZnDTP tribofilms measured by nanoindentation*; 30st Annual Meeting of the Adhesion Society, Tampa, FL, 18 au 21 février 2007
- S. BEC, K. DEMMOU, J.L. LOUBET, S. PAVAN, C. MINFRAY, J.M. MARTIN, *Mechanical properties of ZnDTP tribofilms measured by nanoindentation at controlled temperature*; 3rd World Tribology Congress; Washington, 12 au 16 Septembre 2005
- K. DEMMOU, S. BEC, J.L. LOUBET, J.M. MARTIN, *Temperature Effects on mechanical properties of zinc dithiophosphate tribofilms*, 32nd Leeds-Lyon symposium on Tribology, Lyon, 6 au 9 septembre 2005

POSTER :

- K. DEMMOU, S. BEC, J.L. LOUBET, *Effects of temperature on mechanical properties of ZDDP tribofilms measured by nanoindentation*, Instrumented Indentation Testing in Materials Research and Development, Crète, Grèce, 9 au 14 octobre 2005



ECOLE CENTRALE DE LYON
DIRECTION DE LA RECHERCHE

liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon.

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	professeur	CEGELY	ECL
BEROUAL Abderrahmane	professeur	CEGELY	ECL
BURET François	maître de conférences	CEGELY	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
MARTELET Claude	professeur	CEGELY	ECL
NICOLAS Alain	professeur	CEGELY	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
SIMONET Pascal	chargé de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	professeur	CEGELY	ECL
VOLLAIRE Christian	maître de conférences	CEGELY	ECL

Nbre Cégely 11

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	professeur	DER EEA	ECL

Nbre DER EEA 2

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

Nbre DER STMS 2

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ROUY MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

Nbre ICJ 7

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

Nbre ICTT 1

CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	LEOM	ECL
GAFFIOT Frédéric	professeur	LEOM	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	LEOM	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
JOSEPH Jacques	professeur	LEOM	ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	professeur émérite	LEOM	ECL
O'CONNOR Ian	maître de conférences	LEOM	ECL

PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	LEOM	ECL
ROBACH Yves	professeur	LEOM	ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL

Nbre LEOM 16

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
-------------	------------	-------	-----

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	maître de conférences	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 20

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	maître de conférences	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	professeur	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	professeur	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	professeur émérite	LTDS	ECL

Nbre LTDS 24

Total HdR ECL

84

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 avril 2002,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J-L. LOUBET – Madame S. BEC

et les rapports de

Madame M-C. LAFARIE-FRENOT
Professeur - LMPM-ENSMA - 1, av. Clément Ader - BP 4019
86961 FUTUROSCOPE-CHASSENEUIL cedex

Et de

Monsieur E. BARTHEL
Docteur - Surface du Verre & Interfaces (UMR125) - SAINT-GOBAIN Recherche - BP 135
93303 AUBERVILLIERS cedex

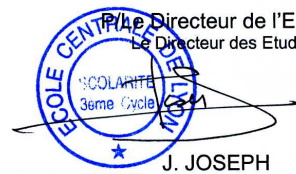
Monsieur DEMMOU Karim

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL ET ACOUSTIQUE (MEGA)

Fait à Ecully, le 13 novembre 2007

Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes



J. JOSEPH

RÉSUMÉ

Utilisés depuis les années 30, les dithiophosphates de zinc sont des additifs de lubrification possédant de bonnes propriétés anti-oxydantes, anti-usure et extrême pression grâce à la formation de films protecteurs sur les surfaces frottantes. L'introduction, dans les années 90, des pots d'échappement catalytiques a entraîné l'émission de normes de plus en plus drastiques limitant la teneur en phosphore et en soufre des huiles de lubrification destinées au transport automobile. Ces additifs étant les seuls apports de phosphore au sein des moteurs à combustion interne, la recherche a été relancée pour comprendre leurs modes d'actions au sein du contact lubrifié et tenter de trouver des remplaçants potentiels.

Si l'on a beaucoup appris concernant leur mode de formation, leur structure et leur composition au cours des quinze dernières années, leurs propriétés mécaniques ainsi que leur comportement mécanique restent en discussion.

Ce travail tente d'apporter des éléments de réponse quant à leur comportement mécanique au sein du contact.

Dans un premier temps, grâce à la technique de nanoindentation, les propriétés mécaniques de tribofilms formés à partir d'additifs différents ont été mesurées et comparées vis à vis des différences structurelles, morphologiques et de composition des tribofilms. Puis, dans le but de nous approcher des conditions réelles de contact, ces propriétés mécaniques ont été évaluées en fonction de la température et de la vitesse de déformation. Nous avons également exploré la propriété de ces tribofilms à augmenter leur module d'élasticité lorsque la pression augmente (effet enclume) à travers des essais à pression hydrostatique élevée.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence, sous pression de contact élevée, une relative indépendance des propriétés mécaniques des tribofilms vis-à-vis du type d'additif utilisé. Nous avons également pu montrer qu'à partir d'une température de 60°C environ le comportement du tribofilm évoluait, passant d'un caractère viscoplastique à un caractère que nous avons qualifié de « rhéofluidifiant ». Enfin, l'étude des tribofilms après un cycle compression-décompression a mis en évidence la réversibilité de l'effet enclume dans le domaine de pression étudié.

Mots clés : Dithiophosphate de zinc (ZDDP, ZDTP, ZnDTP), tribofilms, nanoindentation, effet enclume, viscoplasticité, rhéofluidifiant, AFM, FIB/TEM, pression hydrostatique.

ABSTRACT

Used since the Thirties, zinc dithiophosphates are lubricant additives having good antioxidant, anti-wear and extreme pressure properties thanks to the formation of protective films on rubbing surfaces. The introduction of catalytic mufflers in the Nineties, induced the emission of increasingly drastic standards limiting the content of phosphorus and sulphur in lubrication oils intended for automobile transport. These additives being the only phosphorus contributions within internal combustion engines, research was started again to understand their lubricating action modes within the contact and to try to find out potential substitutes.

If one learned much concerning their formation mode, their structure and their composition during the last fifteen years, their mechanical properties as their mechanical behavior remain under discussion.

This work tries to bring replies about their mechanical behavior within the contact.

First, thanks to the nanoindentation technique, the mechanical properties of tribofilms formed from different additives were measured and compared to the structural, morphological and composition differences between the tribofilms. Then, with the aim of approaching actual conditions of contact, these mechanical properties were evaluated according to the temperature and the deformation rate. We also explored the property of these tribofilms to increase their elastic modulus when the pressure increases (anvil effect) through tests with high hydrostatic pressure.

We have highlighted, under high contact pressure, a relative independence of the mechanical properties of the tribofilms with respect to the type of additive used. We have also shown that, starting from a temperature of approximately 60°C, the behavior of the tribofilm evolved, passing from a viscoplastic nature to a character which we described as "shear-thinning like". Lastly, the study of the tribofilm after a compression-decompression cycle highlighted the reversibility of the anvil effect in the studied range of pressure.

Keywords : Zinc dithiophosphate (ZDDP, ZDTP, ZnDTP), tribofilms, nanoindentation, anvil effect, viscoplasticity, shear-thinning, AFM, FIB/TEM, hydrostatic pressure.