



HAL
open science

Comportement tribologique et réactivité de l'alliage 718 en atmosphère contrôlée et à haute température

Adib Soufiane Adamou

► To cite this version:

Adib Soufiane Adamou. Comportement tribologique et réactivité de l'alliage 718 en atmosphère contrôlée et à haute température. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2005. Français. NNT : 2005INPT012G . tel-04581529

HAL Id: tel-04581529

<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04581529>

Submitted on 21 May 2024

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.

N° d'ordre : 2218

ECOLE DOCTORALE : MATERIAUX - STRUCTURE - MECANIQUE

THESE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

SPECIALITE : SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX

par

Monsieur Adib Soufiane ADAMOU

Soutenu le : 29 Avril 2005

COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE ET REACTIVITE DE L'ALLIAGE 718 EN ATMOSPHERE CONTROLEE ET A HAUTE TEMPERATURE

JURY

M. René GRAS	Président
M. Gérard BERANGER	Rapporteur
M. Yannick DESPLANQUES	Rapporteur
M. Jean DENAPE	Directeur de thèse
M. Eric ANDRIEU	Codirecteur de thèse
M. Jean Yves PARIS	Examineur
Mme. Christine BOHER	Absente, excusée
M. Dominique FOURNIER	Absent, excusé

Remerciements

C'est avec la crainte d'oublier quelqu'un que j'écris cette partie consacrée à ceux que je souhaite remercier.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Jean DENAPE pour l'aide compétente qu'il m'a apportée et pour son encouragement. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Je remercie mon codirecteur de thèse Eric ANDRIEU, sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est : aussi bien par les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec lui, ses suggestions ou contributions.

Mes remerciements vont également à Jean Yves PARIS pour sa présence et sa participation dans l'encadrement de ma thèse. Ses interventions étaient ponctuelles mais très fructueuses.

Ensuite, c'est à Gérard BERANGER et Yannick DESPLANQUES, que j'adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail et René GRAS pour sa participation au jury en sa qualité de président.

Je souhaite remercier également Mme Christine BOHER et Dominique FOURNIER de s'être intéressés à ce travail et d'avoir accepté de l'examiner. Je regrette qu'ils n'aient pu se déplacer pour la soutenance.

Je suis profondément reconnaissant à Jean-Claude SALABURA et Christophe DUCROUX de m'avoir fait l'honneur d'accepter de me consacrer beaucoup de temps pour la partie conception du tribomètre. Je tiens également à remercier toutes les personnes du CIRIMAT et du LGP (ENIT) qui m'ont aidé pour le montage du tribomètre, en fabriquant des pièces, en soudant des thermocouples ou en donnant un conseil, je pense à : Jean Baptiste et Simon PERUSIN (CIRIMAT), Joël LACASSAGNE, Jean-Marie CECCON, Josette CAZABAN (ENIT).

Je remercie Claude GUIMON (Université de Pau) et Claude ARMAND (INSA de Toulouse), pour l'aide précieuse et la patience dont ils ont fait preuve, lors des caractérisations chimiques de mes échantillons avec ESCA et SIMS.

Je n'oublierai pas les aides permanentes reçues du personnel administratif de l'INP de Toulouse au secrétariat du troisième cycle : Sylvie CARCASSES, Sylvie GARCIA, Michèle MARMIROLI et Martine LACOSTE.

Merci aussi à tous mes collègues et amis de qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Mes pensées finales reviendront à ma mère, mes sœurs Samiha, Abl et mes frères Hicham et Adel qui m'ont soutenus pendant toutes ces années, chacun à sa manière, et sans qui je n'aurait pas pu aller au bout de mes projets ... Merci !

SOMMAIRE

Contexte de l'étude	1
---------------------	---

PREMIER CHAPITRE : LA TRIBOLOGIE ET L'ENVIRONNEMENT - ÉTAT DE L'ART

I.1. Introduction	7
I.2. Approche tribologique	8
I.2.1. LE TRIPLET TRIBOLOGIQUE	9
I.2.2. MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT DES SURFACES FROTTANTES	10
I.2.3. DYNAMIQUE DU CONTACT	11
I.3. Interaction de la matière avec l'environnement	15
I.3.1. Aspect thermodynamique de l'oxydation	15
I.3.2. Mécanismes de formation des oxydes	16
I.3.3. Aspect thermodynamique de la réduction	20
I.4. Tribo-oxydation – Usure oxydante	21
I.4.1. Usure et oxydation : deux phénomènes concurrents	22
I.4.2. Usure et oxydation : deux phénomènes complémentaires	24
I.4.3. Usure et oxydation : deux phénomènes couplés	28
• Grandes vitesses de glissement à température ambiante	29
• Faibles vitesses de glissement à haute température	30
I.5. Conclusion et idée directrice	36
References bibliographiques	40

DEUXIEME CHAPITRE : DEVELOPPEMENT D'UN OUTIL D'INVESTIGATION, MISE EN ROUTE ET VALIDATION

II.1. Tribométrie Environnementale : exemples de dispositifs existants	49
• Tribomètre sous vide cryogénique	49
• Tribomètre à atmosphère contrôlée	50
• Autres dispositifs avec contrôle thermochimique de l'environnement	51
• Microtribomètres analytiques	52
II.2. Développement d'un nouveau tribomètre environnemental	53

• Chauffage du dispositif _____	56
• Enceinte sous vide _____	57
• Mise en place des échantillons _____	59
• Instrumentation _____	59
II.3. Performances du tribomètre environnemental _____	61
• Rigidité _____	61
• Fonctionnement en boucle fermée _____	62
• Instrumentation _____	63
• Vide _____	64
• Chauffage et refroidissement _____	66
II.4. Validation du tribomètre environnemental _____	67
• Résultats expérimentaux _____	67
Références bibliographiques _____	70

TROISIEME CHAPITRE : MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Techniques de caractérisation _____	75
III.1.1. Analyse ESCA _____	75
III.1.2. L'analyse SIMS _____	76
III.1.3. Profilométrie et détermination des taux d'usure _____	79
III.2. Matériau étudié : Alliage 718 (Inconel 718) _____	81
III.2.1. Choix du matériau d'étude _____	81
III.2.2. Caractéristiques de l'alliage 718 _____	83
III.2.3. Analyse de l'alliage 718 poli _____	84
III.2.4. Analyse de l'alliage 718 chauffé à 650°C _____	86
III.2.5. Caractérisation mécanique de l'alliage 718 chauffé à 650°C _____	94
III.3. Procédure expérimentale _____	96
Références bibliographiques _____	98

QUATRIEME CHAPITRE : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

IV.1. Première campagne d'essais : rôle de la pression partielle de l'oxygène du milieu environnant à la température ambiante _____	102
IV.1.1. Série 1 : Essais à température ambiante sans pré-oxydation _____	102
IV.1.2. Série 2 : Essais à température ambiante avec pré-oxydation _____	110
IV.1.3. Série 3 : Essais à 650°C avec pré-oxydation _____	115

IV.1.4. Synthèse et interprétations _____	119
IV.1.5. Conclusion partielle _____	124
IV.2. Deuxième campagne d'essais : Rôle de la vitesse et de la charge _____	126
IV.2.1. Série 4 : Essais à 15 N et 0,1 m/s à 650 °C _____	126
IV.2.2. Série 5 : Essais à 15 N et 0,75 m/s à 650 °C _____	132
IV.2.3. Synthèse des essais à vitesses variables _____	138
IV.2.4. Série 6 : Essais à 45 N et 0,25 m/s à 650 °C _____	141
IV.2.5. Série 7 : Essai à 45 N et 0,75 m/s à 650 °C _____	146
IV.2.6. Synthèse des essais à charges variables _____	150
Références bibliographiques _____	154
CONCLUSION _____	156
ANNEXES _____	163

CONTEXTE DE L'ETUDE

Les interactions oxydation – frottement conduisent à une modification majeure du comportement tribologique. L'action de l'environnement chimique couplé au frottement pose le problème de la prédiction du régime vers lequel bascule le tribo-système. Les effets dus aux interactions entre le milieu, le matériau et les sollicitations mécaniques sont de nature complexe, et les mécanismes restent à ce jour mal compris. Une meilleure compréhension de ces phénomènes de couplage s'avère indispensable non seulement pour prévoir le comportement tribologique du couple frottant, mais aussi pour développer des matériaux plus résistants à ce type d'endommagement. Sur un plan scientifique, la maîtrise de l'ensemble des effets de synergie nécessite une approche pluridisciplinaire regroupant une grande part des connaissances actuelles en mécanique et en chimie.

La problématique qui nous occupe, concerne les effets d'un contact glissant sur la réactivité des surfaces frottantes. Une telle approche conduit à l'étude de deux principaux phénomènes synergiques : frottement - usure et oxydation. La combinaison entre ces deux phénomènes rend la compréhension des mécanismes superficiels ou interfaciaux plus complexe. Effectivement, il s'agit de considérer tous les couplages entre les sollicitations mécaniques et thermiques locales d'une part, l'environnement et la réactivité physico-chimique des surfaces d'autre part. Le découplage et la hiérarchisation de ces phénomènes passent par des études expérimentales impliquant une meilleure maîtrise des paramètres thermiques et environnementaux afin d'analyser précisément leur impact sur le comportement tribologique général. A cet effet, la démarche que nous proposons consiste à effectuer des traitements d'oxydation sous différentes conditions environnementales dans des conditions statiques, et à varier les paramètres de la sollicitation mécanique (vitesse et charge) afin de préciser leur impact sur la modification du comportement tribologique ainsi que sur celle des mécanismes d'oxydation.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'action de l'environnement sur les propriétés mécaniques et plus particulièrement au rôle joué par l'oxydation dans le comportement tribologique à 650 °C dans le cas d'un superalliage à base de nickel, l'alliage 718 (inconel 718). Pour cette catégorie d'alliage, la protection contre l'oxydation statique est assurée par leur teneur en chrome qui conduit à un état de passivation rapide de la surface exposée. Par ailleurs, dans le cas de cet alliage, lors du passage du vide à l'air, les mécanismes d'oxydation changent considérablement avec la pression d'air, de ce fait, il devient un bon matériau modèle, compte tenu des objectifs de notre étude.

Le premier chapitre introduit d'abord les principales notions tribologiques sur lesquelles se base l'approche du troisième corps. Ces notions, bien que classiques, montrent d'une manière précise l'implication des différents facteurs dans l'accommodation des

déplacements ainsi que les changements des propriétés superficielles conduisant à des transformations de phase et à des modifications structurales.

Les phénomènes d'interaction de la matière avec l'environnement ainsi que les phénomènes d'oxydation et de réduction ont été ensuite brièvement rappelés afin d'aborder le phénomène de la tribo-oxydation selon des approches marquées par différentes évolutions conceptuelles. Effectivement, les premières études qui datent déjà des années cinquante ont considéré l'usure et l'oxydation comme deux phénomènes concurrents se limitant ainsi à une dégradation 'globale' par enlèvement de la matière. Une évolution notable considère les deux phénomènes comme complémentaires. Elle est basée sur l'évaluation de l'apport d'énergie en dans le frottement des surfaces. En effet, plusieurs études, notamment celles de Quinn, ont proposé une modélisation analytique du taux d'usure, fonction des paramètres d'oxydation (température, caractéristiques intrinsèques du matériau) ainsi que des paramètres de sollicitation. Les études de Quinn ont donné une nouvelle vision en regroupant à la fois des caractéristiques chimiques et mécaniques dans sa fameuse théorie de **l'usure oxydante**.

Cette théorie a permis l'émergence d'une approche plus récente, basée sur des considérations de couplages de ces phénomènes. Cette dernière approche est à la fois plus précise et plus complexe et elle permet de proposer des modèles phénoménologiques en découplant l'effet de chaque composante d'endommagement comme l'expose l'étude de Stott. La différence entre l'approche de Quinn (complémentarité entre oxydation et usure) et celle de Stott (couplage entre oxydation et usure) repose essentiellement sur le caractère extrinsèque de propriétés considérées avant comme intrinsèques (comme les mécanismes d'oxydation, la température d'oxydation à une pression donnée) et pouvant évoluer en fonction des différents éléments du tribosystème.

Le deuxième chapitre traite du développement d'un outil d'investigation original, permettant d'atteindre les objectifs cités ci-dessus. Effectivement, le tribomètre environnemental conçu et développé dans le cadre de cette thèse a pour but d'effectuer des essais tribologiques *maîtrisés* en termes de réactivité et non plus simplement *subis* comme c'est habituellement le cas. L'idée consiste à modifier les énergies thermique et mécanique pour privilégier la formation d'une couche d'oxyde profitable à la tribologie. Les différentes contraintes technologiques et les aspects fonctionnels, performances et limites, sont détaillées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre s'articule autour de trois parties. La première partie détaille les principales techniques de caractérisation utilisées dans cette étude, particulièrement l'ESCA et le SIMS en définissant les conditions opératoires pour chaque technique. Nous avons également présenté la technique de profilométrie et la méthode avec laquelle sont définis les taux d'usure. La deuxième partie est consacrée à l'étude du matériau, en l'occurrence l'alliage 718 d'un point de vue structural et chimique pour différents couplages thermiques et environnementaux. Cette démarche est incontournable pour définir les différentes incidences de ces couplages sur le matériau du point de vue structural et les comparer avec celle obtenue

après frottement. Enfin, la troisième partie présente les différentes séries d'essais que nous avons entrepris ainsi que le protocole expérimental adopté pour cette étude.

Le quatrième chapitre aborde les travaux menés sur le tribomètre environnemental en configuration pion – disque pour un contact en couple homogène en alliage 718. Nous avons proposé une démarche expérimentale à travers laquelle nous définissons notre champ d'investigation à trois niveaux d'analyse. Un premier niveau d'analyse concerne l'aspect mécanique regroupant ses deux composantes : résistance au mouvement (coefficient de frottement) et dégradation (usure). Pour cela, le dispositif est doté d'une console d'acquisition relevant les valeurs des efforts tangentiels au cours de l'essai de frottement. Une analyse topographique est entreprise systématiquement après chaque essai afin de mesurer les volumes d'usures et de remonter aux profondeurs d'usure. Les faciès de dégradation sont également étudiés d'une manière systématique dans le but de déterminer les différents modes d'endommagement. Pour ce premier niveau d'analyse, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation morphologique : la rugosimétrie 3 D et la microscopie électronique à balayage ainsi que d'autres techniques plus spécifiques telle que la microscopie à force atomique. Quelques analyses de nanoindentation ont été effectuées ponctuellement pour évaluer les propriétés mécaniques des oxydes. Le deuxième niveau d'analyse concerne l'aspect chimique, qui reflète toutes les modifications structurales qui opèrent pendant le frottement. Nous nous sommes attachés à définir les changements chimiques d'extrême surface (ESCA) ainsi qu'en profondeur (SIMS) afin d'identifier les modifications de mécanismes d'oxydation. Le troisième niveau d'analyse consiste à croiser les différents résultats dans le but de reconstituer la vie du contact et d'élucider l'influence des différents couplages structuraux (réponse spécifique du matériau), mécaniques, thermiques et environnementaux.

Cette étude met en évidence l'étroite relation entre l'état d'oxydation initial et le comportement tribologique dans différentes situations de réactivité (température et pression d'air) et de sollicitations mécaniques (vitesse et charge). Cette entreprise nous a permis de montrer l'influence des paramètres mécaniques, de la chimie de l'alliage et de l'environnement. En guise de synthèse, nous avons proposé un modèle de comportement tribologique en fonction de l'environnement en tenant compte du couplage oxydation – frottement, ainsi que des perspectives et orientations que nous avons jugé intéressantes pour avancer dans cet axe de recherche.

PREMIER CHAPITRE : LA TRIBOLOGIE ET L'ENVIRONNEMENT - ETAT DE L'ART

I.1. Introduction	7
I.2. Approche tribologique	8
I.2.1. LE TRIPLET TRIBOLOGIQUE	9
I.2.2. MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT DES SURFACES FROTTANTES	10
I.2.3. DYNAMIQUE DU CONTACT	11
I.3. Interaction de la matière avec l'environnement	15
I.3.1. Aspect thermodynamique de l'oxydation	15
I.3.2. Mécanismes de formation des oxydes	16
I.3.3. Aspect thermodynamique de la réduction	20
I.4. Tribo-oxydation – Usure oxydante	21
I.4.1. Usure et oxydation : deux phénomènes concurrents	22
I.4.2. Usure et oxydation : deux phénomènes complémentaires	24
I.4.3. Usure et oxydation : deux phénomènes couplés	28
• Grandes vitesses de glissement à température ambiante	29
• Faibles vitesses de glissement à haute température	30
I.5. Conclusion et idée directrice	36
REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES	40

LA TRIBOLOGIE ET L'ENVIRONNEMENT : ETAT DE L'ART

I.1. INTRODUCTION

Du point de vue thermodynamique, la plupart des métaux sont instables à la température ambiante au contact de l'oxygène et forment des oxydes. Vis-à-vis de l'usure, la formation de ces oxydes constitue habituellement une barrière aux métaux ou alliages en séparant le substrat du milieu environnant [Garbar, 2002].

L'oxydation d'un métal implique des phénomènes de transfert, transport et diffusion conduisant à la formation de couches d'oxydes souvent multi-constitués. La pénétration des ions métalliques et/ou l'oxygène impulse ainsi une réaction chimique pour former d'autres oxydes au niveau de l'interface oxyde/gaz ou oxyde/métal. La cinétique de croissance est généralement régie par la diffusion des réactants pénétrant la couche. On distingue classiquement les régimes anioniques et cationiques par les sites de croissance de l'oxyde respectivement aux interfaces métal / oxyde et interface oxyde / environnement et dépend de la température, de la pression partielle de l'oxygène, ainsi que de la microstructure de la couche formée.

Ainsi, le Fe_3O_4 formé sur le fer et les aciers doux au-dessus de la température de $570^\circ C$ constitue une véritable barrière de diffusion contrairement au Fe_2O_3 , et peut être utilisé à ces températures pour de longues périodes. En revanche, le FeO formé à plus haute température au niveau de l'interface Fe / Fe_3O_4 est réputé être une mauvaise barrière de diffusion des réactants. En effet, l'oxydation de l'acier doux augmente rapidement à des températures supérieures à $570^\circ C$. Pour des applications à haute température, les alliages (à base de fer, fer - nickel ou nickel) sont réputés pour développer une fine couche barrière de Cr_2O_3 ou Al_2O_3 à la base de la couche d'oxyde.

Les oxydes superficiels ne protègent pas uniquement les métaux ou alliages contre l'oxydation avancée, mais aussi contre les endommagements occasionnés par l'usure. Effectivement, les effets bénéfiques de l'oxygène pour réduire l'usure sont bien connus depuis des années.

A température ambiante, le frottement métal/métal est généralement accompagné par un stade initial d'usure sévère suivi par une réduction de la vitesse d'usure (pour les aciers doux et le fer [Stott, 1998]). Cette évolution est favorisée par plusieurs paramètres comme une faible vitesse de glissement [Stott, 1987], un chargement faible [Stott, 1985] et de grandes vitesses d'oxydation [Stott, 1985 ; Jiang, 1994]. Pour plusieurs métaux et alliages, il y a une température de transition au-dessus de laquelle la vitesse de l'usure pour un acier doux devient très faible comparée à celle pouvant être enregistrée à température ambiante ou des

températures relativement basses [Jiang, 1994 ; Tao, 1969; Kruger, 1965]. Ceci est dû à la création d'une couche d'oxyde continue '*glacée*' (traduction de l'anglais du terme '*glaze*') qui a pour effet la réduction de la résistance au frottement et une bonne protection contre les endommagements causés par l'usure [So, 1995].

Les mécanismes causant le développement de cette couche, sa nature et sa composition peuvent différer. Néanmoins, une couche continue (*glaze*) ductile ne peut se former à température ambiante ou à des températures basses au niveau des surfaces de contact. Au-dessous de la température de transition, l'usure à des vitesses relativement faibles pour un régime d'usure non sévère, peut être une conséquence la formation d'une couche compacte constituée d'oxyde ou de débris oxydés [Nagl, 1994].

Ce chapitre est structuré en trois parties. La première partie reprend les principes généraux de la tribologie avec en particulier le rôle majeur du troisième corps. La deuxième partie apporte les concepts fondamentaux de l'oxydation des métaux à haute température. La troisième partie se focalise sur les effets tribo-chimiques associant formation des couches d'oxydes et destruction par l'usure.

I.2. APPROCHE TRIBOLOGIQUE

Le concept du troisième corps en tribologie a été introduit par Godet au cours des années 70 [Godet, 1984 ; Ludema, 1996]. Le troisième corps est un '*opérateur*' séparant les deux premiers corps et transmet l'effort entre les deux corps en accommodant la plus grande partie de leur différence en vitesse. Ce concept mécanique a été introduit afin de fournir un '*degré de liberté*' (comme une possibilité supplémentaire d'interprétation) permettant d'harmoniser des concepts fondamentaux en science des matériaux. L'approche du troisième corps se base sur la transposition de la lubrification hydrodynamique au frottement sec. Ceci a conduit à la définition, dans un premier temps d'un champ de vitesse qui traduit l'accommodation de vitesse entre deux corps et par la suite d'un ensemble de sites dans lesquels opèrent différents modes d'accommodation [Berthier, 1988].

Le concept du troisième corps a été étendu progressivement à la notion de cinétique des mécanismes d'accommodation [Berthier, 1996 ; Singer, 1998]. Le but était de localiser, dans l'épaisseur du contact, les sites et les modes par lesquels les premiers et le troisième corps accommodent la différence des vitesses imposée par le mécanisme. En parallèle, la notion du circuit tribologique a été introduite afin de définir les différents écoulements que peut activer le troisième corps.

Cette approche, très similaire à la lubrification, permet de considérer un ensemble de particules comme un fluide jouant le rôle d'un troisième corps, lequel conduit à corréler les changements dans le frottement, à la rhéologie à l'écoulement des particules du troisième corps circulant dans le contact. L'expérimentation a confirmé le fondement des notions de

rhéologie et d'écoulement du troisième corps dans, ou en dehors du contact [Berthier, 1989 ; Berthier, 1990 ; Souchon, 1998].

Dans ce contexte, nous avons trouvé fort intéressant de détailler l'approche du troisième corps dans ce qui suit.

I.2.1. LE TRIPLET TRIBOLOGIQUE

Le triplet tribologique est constitué par le mécanisme, les deux premiers corps et le troisième corps. Il permet de décrire les interactions entre les différents éléments qui entourent le contact, c'est-à-dire la '*boucle*' (ou circuit) qui représente l'équilibre des forces extérieures au contact.

- **Le mécanisme**

C'est l'ensemble du système mécanique qui impose les conditions de fonctionnement et via l'équilibre de forces internes (aspect mécanique) et via l'environnement ambiant (aspect physicochimique).

- **Les premiers corps**

Ce sont les matériaux délimitant le contact et à travers lesquels les efforts sont transmis. Ils interviennent par leurs structures et leurs propriétés thermo-mécaniques, en induisant des déformations qui à leur tour définissent la **zone de contact élémentaire**.

Les contraintes locales sont générées par le chargement normal et le déplacement tangentiel imposé, et affectent le volume du matériau. La *profondeur* (pénétration) affectée par ces contraintes locales avoisine en général 50 μm [Berthier, 1989 ; Berthier, 1990 ; Berthier, 1996].

- **Le troisième corps**

C'est le volume de matière séparant les premiers corps. Des '*particules élémentaires*' sont détachées d'un ou des deux premiers corps et s'agglomèrent. Cet agglomérat de particules constitue le troisième corps. Ces particules peuvent être piégées ou refoulées du contact. Berthier a défini le troisième corps selon deux aspects (figure I.1) [Berthier, 1988]:

- au sens matériaux, comme étant la zone qui marque une nette discontinuité de composition très près de la surface. Cette zone comprend des 'écrans' de faible épaisseur ainsi que des particules solides circulant dans le contact pour former un film continu ou discontinu.

- au sens cinématique, comme étant l'épaisseur au travers de laquelle la différence de vitesse entre les deux premiers corps est accommodée.

Le troisième corps est dit '*naturel*' lorsqu'il est formé par l'un ou les deux premiers corps. On peut injecter un troisième corps dit '*artificiel*' comme le graphite par exemple.

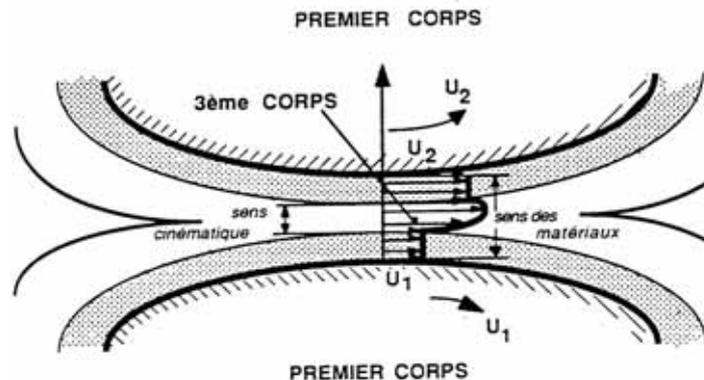


Figure I.1 : définition du troisième corps au sens cinématique [Berthier, 1988].

I.2.2. MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT DES SURFACES FROTTANTES

Les premiers corps réagissent aux contraintes locales selon deux types de comportements : des transformations microstructurales et des détachements de particules.

- **Transformations Tribologiques Superficielles**

Sous l'effet des sollicitations mécaniques et thermiques les premiers corps subissent des modifications de leurs propriétés superficielles, conduisant à des transformations de phase et des modifications structurales. L'ampleur de ces changements dépend de la pression (pression hydrostatique et la pression du contact local) et les déformations induites par la température [Descartes, 1997]. Ces changements sont connus sous le nom '*Transformations Tribologiques Superficielles*' (Tribologically Transformed Structures ou TTS [Plumet, 1998, Aubert, 1990] (figure I.2)).

- **Détachement de particules**

L'apparition de TTS entraîne une modification du champ de contraintes et des déformations admissibles par le matériau, conduisant à un détachement de particules par '*fragilisation*' des surfaces du matériau (particules dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques micromètres [Jullien, 1996]). Les mécanismes d'usure tels que l'abrasion, l'adhésion etc., peuvent être considérés comme des '*réponses spécifiques*' alimentant le troisième corps.

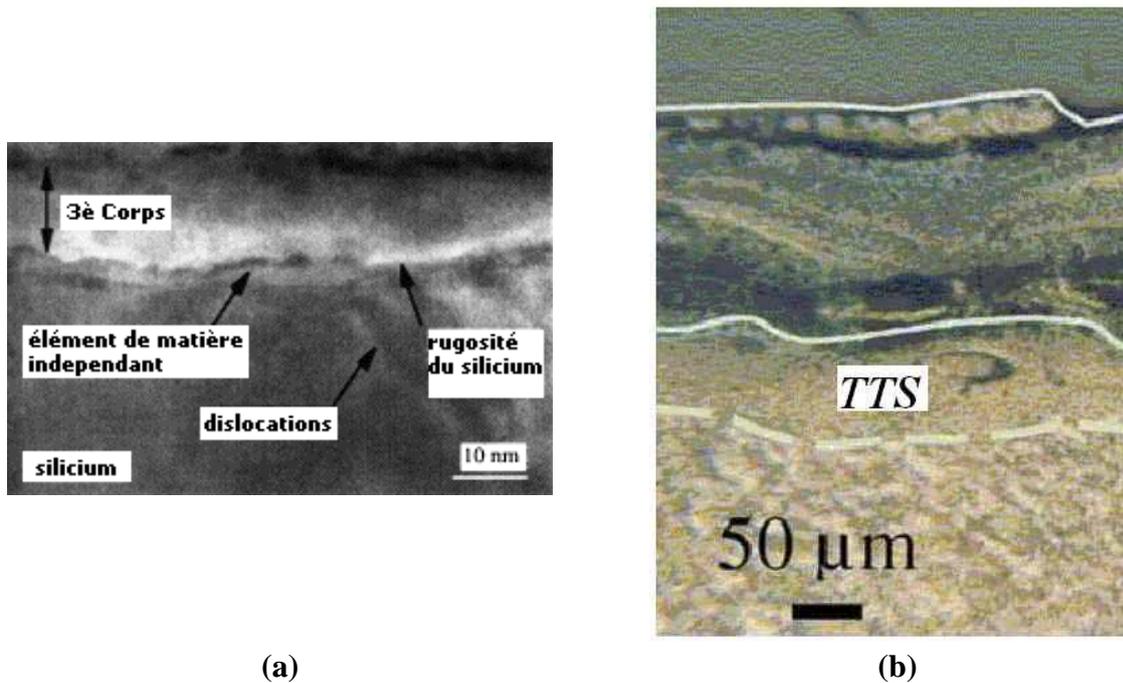


Figure I.2 : visualisation des TTS et du troisième corps, (a) par micrographie MET et [Berthier, 1996] et (b) Coupe transversale d'une roue de locomotive [Singer, 1992].

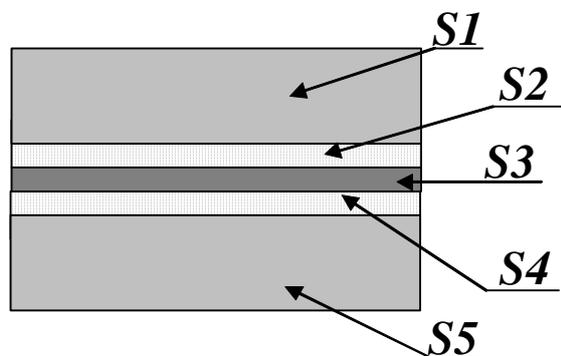
La figure I.2b montre une épaisseur du troisième corps de 150 µm et en-dessous une couche du premier corps estimée à 50 µm [Singer, 1992].

I.2.3. DYNAMIQUE DU CONTACT

- Sites d'accommodation

Le déplacement relatif des premiers corps implique un gradient de vitesse à travers le troisième corps. Plus généralement, l'accommodation de vitesse peut se localiser à différents sites du contact. Ces sites sont au nombre de cinq :

- au niveau des premiers corps (notés S1 et S5)
- au niveau du troisième corps (noté S3)
- au niveau des interfaces entre premiers corps et troisième corps (notés S2 et S4)



- Aiguillages

L'influence de l'environnement sur les changements de sites d'accommodation a été mise en évidence pour un contact acier – acier en fretting (débattement = 50 µm, fréquence = 1 Hz)

en présence d'un troisième corps artificiel d'oxyde de fer Fe_2O_3 [Berthier 1988]. Ainsi, en présence d'air, l'accommodation de vitesses fait en S3 (cisaillement du troisième corps), alors qu'en présence d'azote, l'accommodation se fait en S2 (glissement à la paroi) (figure I. 3a). De même, une augmentation du chargement, donc de la cohésion du troisième corps peut faire passer le site d'accommodation de S3 en S2 (figure I.3b).

L'effet de la fréquence de sollicitation (toujours en fretting) a été étudié sur des alliages de titane (Ti 6 Al 4 V) : le troisième corps est alors formé d'oxydes de titane et de vanadium. En dessous de 75 Hz, les deux oxydes se mélangent et l'accommodation se situe en S3. Au-dessus de 75 Hz, les particules d'oxydes de vanadium forment un lit qui se range au-dessus du lit d'oxyde de titane et le premier corps (figure I.3c).

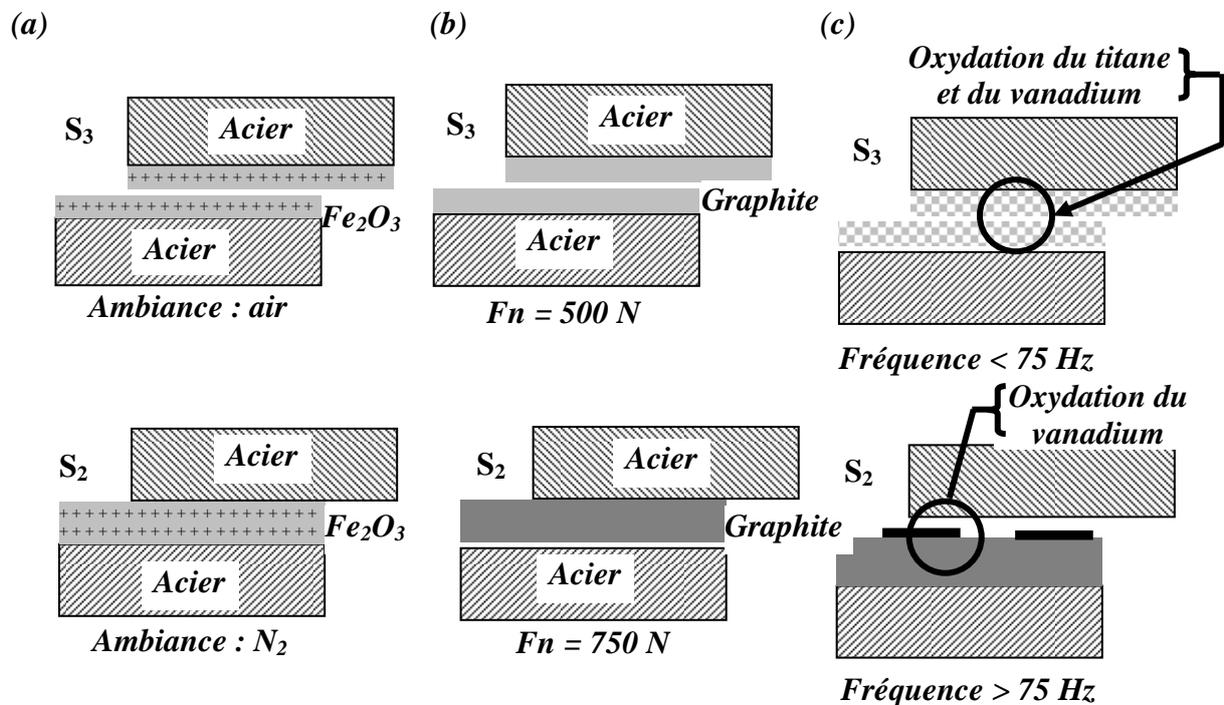


Figure I.3 : Migration du site d'accommodation de S3 en S2 en fretting (a) l'environnement, (b) la charge et (c) la fréquence de sollicitation (fretting) [Berthier 1988].

- **Circuit tribologique**

Le circuit tribologique (figure I.4) décrit les différents écoulements du troisième corps dans un contact. On distingue trois principaux types de débit de matière identifiés dans et hors du contact :

- un débit source (Q_s) correspondant à l'alimentation du contact,
- un débit interne (Q_i) correspondant à la circulation du troisième corps (particules piégées),
- un débit externe (Q_e) correspondant à l'éjection du troisième corps du contact.

Dans un contact élémentaire à deux dimensions, le débit source et le débit externe peuvent être classés en deux catégories :

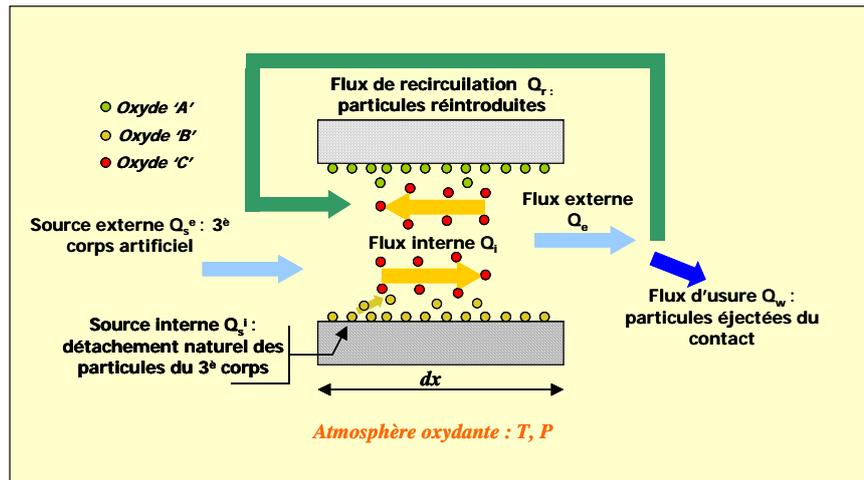


Figure I.4 : Circuit tribologique [Berthier, 1988].

- un débit source interne (Q_s^i) correspondant au détachement des particules dû à la fissuration, adhésion etc., ceci conduisant à la formation d'un troisième corps naturel,
- un débit externe (Q_s^e) est relatif à l'introduction d'un troisième corps artificiel,
- un débit de recirculation (Q_r) résultant du recyclage des particules après passage temporaire hors du contact,
- un débit d'usure (Q_w), composé du troisième corps éjecté en dehors du contact (ce sont les particules '*perdues*').

Dans le but d'éclaircir ce concept, on prend l'exemple du pion convexe et transparent (saphir), frottant sur un disque (acier) revêtu par du MoS_{1.6} qui tourne à vitesse de rotation constante (figure I.5).

En fonction de la présence du troisième corps, le contact peut être divisé en trois zones :

- une zone frontale située à l'entrée du contact, formée par le débit de recirculation du troisième corps (Q_r). C'est une zone d'admission du troisième corps contribuant au débit source (Q_s). L'existence de cette zone est fortement influencée par la géométrie du contact ainsi que la rigidité du mécanisme,

- une zone centrale définie par la théorie de Hertz (cas d'un contact ponctuel) qui est le siège du débit interne (Q_i). Cette zone est alimentée à la fois par les particules du troisième corps issu de la zone d'admission (Q_r) ainsi que par la production de particules à l'extérieur du contact (Q_s^i),
- les zones latérales, bordant la zone centrale. Elles sont alimentées par (Q_s^i) puis par (Q_r). La formation de '*moustaches*' produit l'écoulement (Q_e) qui augmente avec la largeur de la piste du contact et contribue à la transmission du chargement normal. Toutes les particules hors de ces trois zones sont perdues par le contact : elles constituent le débit d'usure (Q_w).

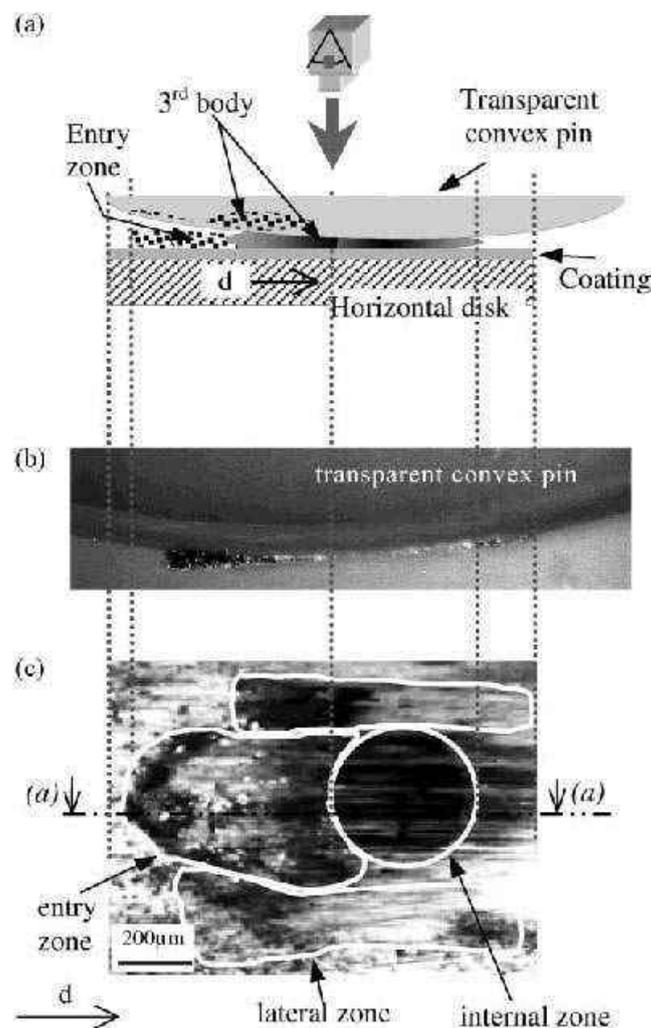


Figure I.5 : vue à travers un pion convexe frottant sur un disque (a) schéma d'une vue latérale, b) vue de dessus, c) vue de dessus agrandie [Descartes, 2002].

I.3. INTERACTION DE LA MATIERE AVEC L'ENVIRONNEMENT

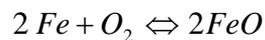
I.3.1. Aspect thermodynamique de l'oxydation

La stabilité thermodynamique des oxydes peut être déterminée à partir de l'enthalpie libre standard de la réaction. Cette énergie rend compte de l'affinité chimique du métal considéré avec l'oxygène, à température et pression constantes. Pour qu'il y ait oxydation, il faut fournir de l'énergie au système :



L'étude de l'enthalpie libre permet donc de définir la stabilité des oxydes, mais ne permet ni de prédire le produit de la réaction ni de déduire les cinétiques d'oxydation. Pour définir l'oxydation préférentielle d'un métal par rapport à un autre ainsi que les produits d'oxydation, il faut construire des diagrammes d'Ellingham (Figure I.6), en fonction des pressions partielles d'oxygène ou d'autres atmosphères oxydantes.

L'exemple qui suit donne l'utilisation pratique du diagramme de la figure I.6. Si l'on considère, à 1 200 °C, la réaction :



L'ordonnée du point d'intersection entre la verticale à 1200°C et la droite définissant la réaction, donne la valeur de ΔG^0 (ici - 80 kcal/mole soit - 335 kJ/mole). Ensuite, pour déterminer la pression de dissociation de l'oxyde de fer (p_{O_2}), on trace la droite qui relie le point de coordonnées [1200°C ; -80kcal (-335kJ)] avec le point de référence « O », et on la prolonge jusqu'à ce qu'elle coupe p_{O_2} , sur laquelle on peut lire 10^{-13} bar c'est-à-dire $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-8}$ Pa. A cette même température, à une plus basse pression, il y aura un phénomène de dissociation de l'oxyde de fer.

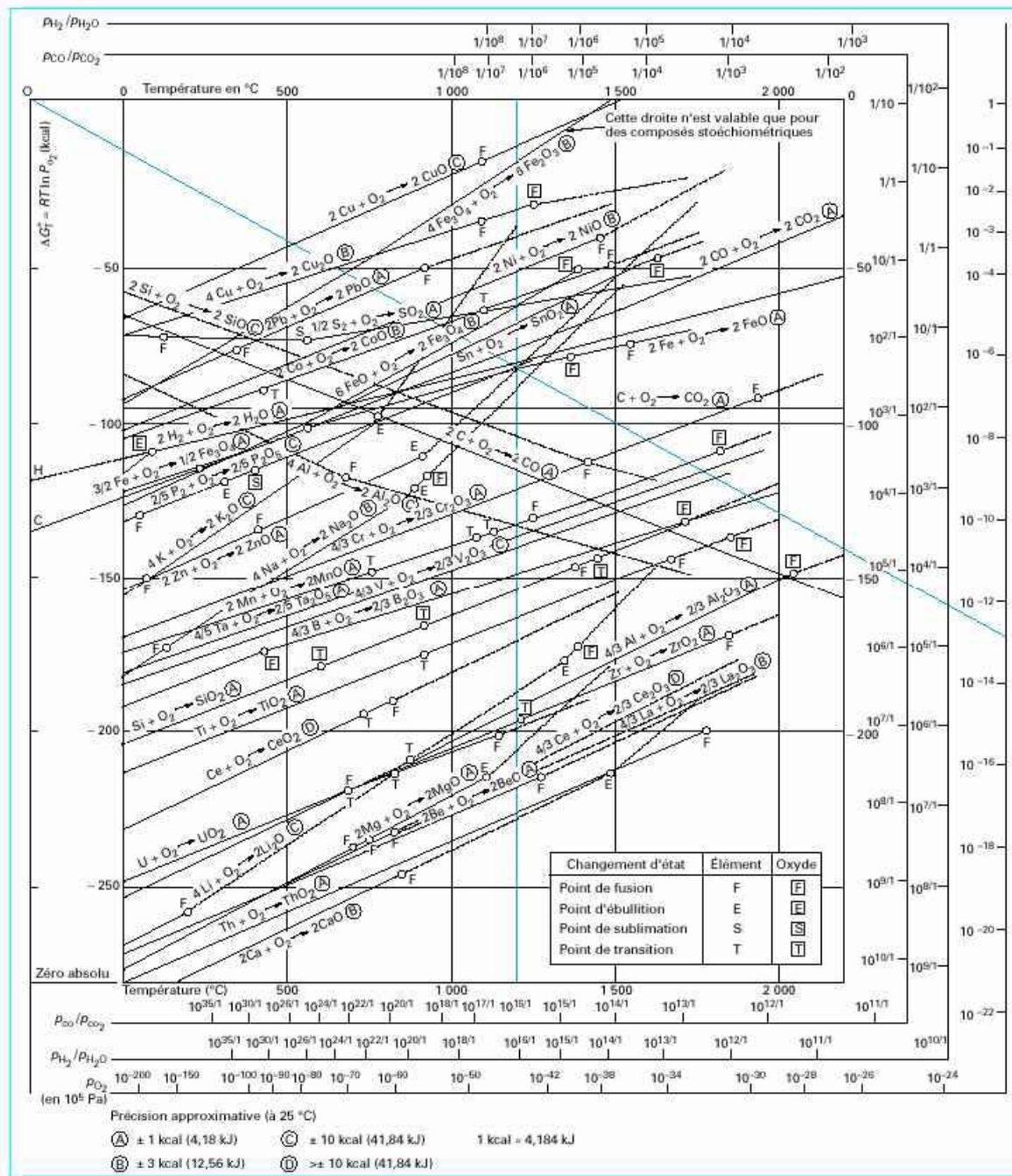


Figure I.6 : Diagramme d'Ellingham – Richardson [Ellingham, 1944].

I.3.2. Mécanismes de formation des oxydes

La croissance des couches d'oxydes compacts formés par oxydation à haute température d'alliages métalliques met en jeu des processus complexes de diffusion et de réactions chimiques.

Pour assurer une bonne protection, la couche d'oxydes doit croître selon une cinétique parabolique (c'est la loi la plus répandue), c'est-à-dire contrôlée par la diffusion des espèces

cationiques et/ou anioniques dans la couche. Dans ce cas, la vitesse de croissance décroît avec le temps.

- **Chaîne anionique et chaîne cationique**

Le schéma de la figure I.7 présente les différents processus conduisant à la croissance d'une couche d'oxyde : la chaîne 1 est relative au processus mettant en jeu le cation (M^{n+}) et la chaîne 2 celui mettant en jeu l'anion (O^{2-}).

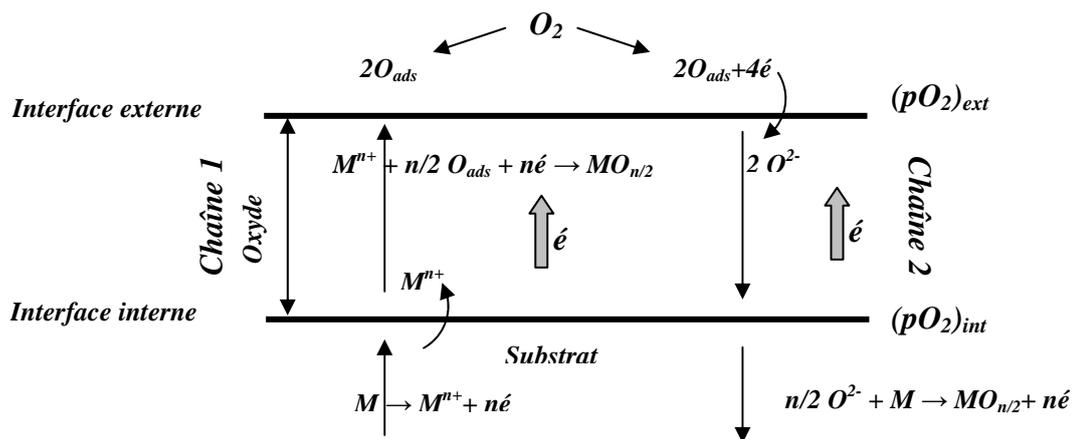


Figure I.7 : Schéma des processus mis en jeu lors de la croissance d'une couche d'oxyde compacte.

Les étapes relatives à la chaîne cationique sont (chaîne 1) :

- l'injection du cation dans la couche d'oxyde, soit dans une lacune cationique, soit en interstitiel,
- la diffusion du cation dans l'oxyde,
- la réaction d'oxydation entre le cation et l'oxygène adsorbé sur la surface de l'échantillon.

Les étapes relatives à la chaîne anionique sont (chaîne 2) :

- l'adsorption de l'oxygène à la surface de la couche d'oxyde,
- l'injection de l'ion dans le réseau de l'oxyde par substitution, générant une lacune cationique,
- la diffusion de l'anion dans la couche d'oxyde,
- la réaction d'oxydation à l'interface oxyde / substrat.

A ces sept étapes s'ajoutent d'autres étapes pouvant éventuellement avoir un rôle dans la cinétique de croissance de la couche :

- la diffusion du métal dans le substrat sous-jacent pour alimenter la croissance de la couche (réactions d'interface),
- la diffusion de l'oxygène dans le substrat pour former une solution solide (oxydation interne).

- **Processus limitatifs**

La croissance de la couche d'oxydes est contrôlée par le processus le plus lent de la chaîne dominante, c'est-à-dire l'étape la plus lente de la chaîne la plus rapide. Ainsi, pour une couche donnée, quatre coefficients de diffusion sont donc à prendre en compte (figure I.8) :

- diffusion de l'anion X de la couche d'oxyde MX,
- diffusion de l'anion X^{n-} dans le substrat M,
- diffusion du cation M^{m+} dans la couche MX.

Dans le cas où la croissance est contrôlée par la diffusion de M ou de X dans la couche d'oxyde MX, les coefficients de diffusion de l'anion X dans la couche d'oxydes MX et du cation M dans la couche MX dépendent de la nature et de la concentration de défauts dans la couche d'oxyde (figure I.8a). Dans le cas où la croissance est contrôlée par la diffusion dans le substrat, les paramètres diffusionnels dépendront de la composition et de la structure de l'alliage constituant le substrat (figure I.8b).



a) Croissance contrôlée par la diffusion de M ou de X dans la couche de corrosion

b) Croissance contrôlée par la diffusion substrat

Figure I.8 : Coefficients de diffusion à prendre en compte lors de la formation d'une couche d'oxyde.

- **Matériau modèle**

L'alliage à base de nickel (Ni-20Cr) est un matériau relativement simple. La formation d'une couche d'oxydes s'effectue par un processus de germination – croissance [Stott, 1998]. Dès leur contact avec l'oxygène, les constituants de l'alliage forment de petites particules oxydées. Le Ni-Cr20, à la pression atmosphérique, forme principalement le NiO et le Cr₂O₃. D'autres oxydes plus complexes, peuvent également être formés, tels que le NiCr₂O₄ et d'autres oxydes à base des éléments d'addition. Ces petites particules croissent rapidement pour donner une couche uniforme complète. Durant ce stade transitoire, la vitesse d'oxydation

est rapide ; tous les éléments d'alliage sont oxydés. La quantité des différents oxydes est proportionnelle à la concentration de chaque élément d'addition.

Une fois le régime d'oxydation établi, on assiste à une croissance continue de la couche formée contrôlée par la diffusion des ions métalliques depuis le substrat vers l'interface couche/gaz ou à la diffusion de l'oxygène de la surface externe vers l'interface couche / alliage. L'épaisseur de la couche est influencée par la température, la pression partielle de l'oxygène, la distribution spatiale des éléments, leurs concentrations ainsi que la composition et la microstructure des phases constituantes des oxydes [Chattopadhyay, 1970]. A cet effet (voir figure I.9), en régime transitoire, la surface de l'alliage est couverte à 80 % par le NiO et à 20% de Cr₂O₃ (limitant ainsi la formation des autres oxydes).

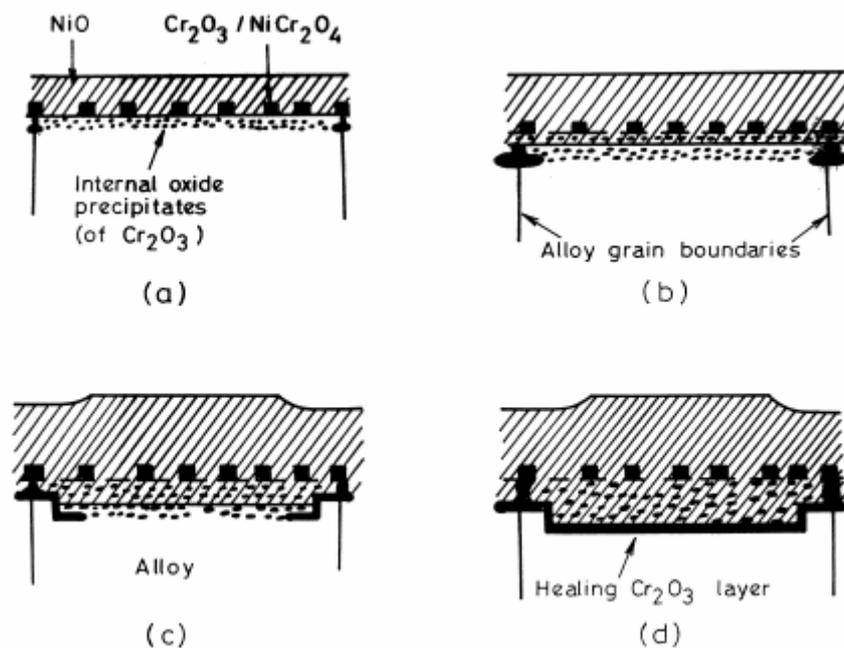


Figure I.9 : Représentation schématique de la croissance du Cr₂O₃ dans un alliage Ni-20%Cr [Stott et al., 1987].

L'oxyde de nickel recouvre la surface du grain en raison de sa forte activité dans l'alliage (c'est le métal de base) (figure I.9a). Le chrome ayant une plus grande affinité vis-à-vis de l'oxygène, formera son oxyde (Cr₂O₃) en empruntant des couloirs de diffusion moins saturés en oxyde de nickel, les joints de grains sont les courts-circuits de diffusion les plus probables (figure I.9b). Dans ce cas, un oxyde complexe se forme entre les deux oxydes formés au préalable. Les joints de grains commencent à être saturés en oxyde de chrome, qui croîtrait ensuite latéralement d'une manière transgranulaire (figure I.9c) jusqu'à la formation d'une couche continue et compacte (figure I.9d).

- **Définition d'une couche protectrice idéale**

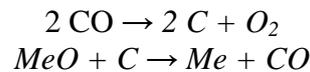
La couche protectrice idéale devrait donc avoir les qualités suivantes :

- constituer une barrière effective de diffusion entre le métal et l'environnement,
- être stoechiométrique pour que la diffusion de l'oxygène et des cations à travers le réseau soit la plus lente possible,
- ne pas être fissurée, ne pas contenir de pores ou de défauts qui pourraient faciliter le transport rapide des éléments à travers la couche,
- doit résister à l'écaillage et ne pas se détacher de l'alliage,
- ne pas être soumise à des contraintes résiduelles,
- ne doit pas réagir avec l'environnement pour former une espèce volatile,
- doit résister aux contraintes engendrées lors du cyclage thermique.

En pratique, de telles couches sont très rarement obtenues.

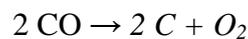
1.3.3. Aspect thermodynamique de la réduction

Nous avons vu que l'on peut estimer la pression de dissociation d'un oxyde (dans des conditions idéales) sous une atmosphère réductrice constituée exclusivement d'oxygène. En réalité, l'air contient également de l'hydrogène, de la vapeur d'eau ainsi que du carbone sous ses deux formes monoxyde et dioxyde (en fonction de la température). En effet, les mélanges CO – CO₂ et H₂ – H₂O sont connus pour leur pouvoir réducteur (notamment en métallurgie extractive) :



Aux hautes températures, la réaction conduit fréquemment à un carbure métallique ou à un métal à forte teneur en carbone.

Sur le diagramme d'Ellingham (figure I.6), la courbe de transformation du carbone a une tendance inverse de celle des oxydes métalliques, parce que la réaction qui produit l'oxygène est accompagnée d'une diminution d'entropie :



Pour les éléments condensés dont les oxydes, l'ordre des affinités et celui des enthalpies de formation sont les mêmes. Sur le tableau 1, les oxydes sont classés en quatre groupes suivant l'ordre des affinités pour l'oxygène, à 1200 °C. Le premier groupe est celui des éléments dits réactifs ou à grande affinité pour l'oxygène.

Oxydes	Métaux légers et métaux volatils	Métaux lourds	Métalloïdes	Oxydes supérieurs
Oxydes des éléments réactifs	CaO ↓ 634,5			
	BeO 598,9			
	MgO ↓ 601,4	UO ₂ (1) 542,0		
	Al ₂ O ₃ 557,9	ZrO ₂ 542,9		
		TiO(1) 518,6		Ti ₂ O ₃ , TiO 481,7
		VO(1) 431,1	SiO ₂ 454,1	V ₂ O ₃ , VO 364,1
		NbO(1) 412,3		
	Ta ₂ O ₅ 408,9			
Oxydes moyennement réductibles		MnO 385,0		
	Na ₂ O ↓ 421,5	Cr ₂ O ₃ 376,7	↑ CO 110,5	
	ZnO ↓ 348,2	WO ₂ (1) 294,6		
		MoO ₂ 293,0	P ₂ O ₅ 298,4	CO ₂ , CO 282,9
		FeO 264,5	H ₂ O 241,9	
		SnO ₂ 290,0		SnO ₂ , SnO 294,2
		CoO 239,0	SO ₂ 148,2	Fe ₃ O ₄ , FeO 323,5
Oxydes aisément réductibles		Sb ₂ O ₃ 236,5		
		NiO 240,6	As ₂ O ₃ 218,9	
		PbO 219,3		
	CdO ↓ 255,7	Cu ₂ O 167,4		
Oxydes dissociables à la chaleur				Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ 230,6
		Ag ₂ O 30,5		CuO, Cu ₂ O 143,1
		HgO 90,8		
		Au ₂ O ₃ - 26,8		

(1) Sous-oxydes ou oxydes au minimum
(2) ↓ sens dans lequel la position de l'oxyde se modifie lorsque la température augmente

Tableau I.1 : Enthalpie de formation (kJ/mol d'oxygène) et classement des oxydes suivant l'affinité des éléments pour l'oxygène à 1 200 °C. La flèche indique, pour certains d'entre eux, le sens dans lequel leur position se modifie lorsque la température augmente [Rey, 1968].

D'une manière générale, les atmosphères sont de compositions complexes, elles peuvent contenir des gaz oxydants et des gaz réducteurs. Cependant, nous pouvons distinguer deux types de gaz selon leurs capacités à s'adsorber (l'adsorption étant le premier stade de l'oxydation) dans les métaux. Les premiers types de gaz s'adsorbent facilement réduisant ainsi les forces d'adhésion entre surfaces frottantes en saturant les liaisons libres des surfaces. Le deuxième type de ne s'adsorbent pas facilement ou pas du tout tels que les gaz inertes ou bien parce qu'ils réduisent plutôt la stabilité des oxydes tel que mentionné par Foley qui a constaté la présence d'éléments métalliques (essentiellement du nickel) à haute température. Le phénomène qui a opéré dans ce cas est une réduction due au mélange gazeux (N₂ + H₂) [Foley, 1963].

I.4. TRIBO-OXYDATION – USURE OXYDANTE

Si la compréhension des mécanismes de formation des oxydes est bien avancée, il n'est pas de même lorsque on envisage un glissement sur les surfaces libres des pièces en

contact. Dans cette situation, les mécanismes d'oxydation sont perturbés par les effets mécaniques du frottement.

Les études sur l'usure oxydante (ou plus généralement, tribo-oxydation) ont commencé en 1942 avec l'allemand Radeker qui a observé une diminution de la vitesse de l'usure après la formation d'une couche d'oxyde pour un couple à base de fer [Radeker, 1942]. La distinction entre l'usure oxydante sévère et douce a été établie par Archard et Hirst [Archard, 1957]. Ils ont constaté que l'usure oxydante douce pour un acier est favorisée par la diversité des oxydes que l'acier peut former, grâce aux éléments d'addition : les surfaces frottantes sont sacrifiées par oxydation afin de limiter la dégradation par l'usure.

Les premiers travaux en tribologie sous vide sont attribués à Brown et Burton [Brown, 1964]. Ils ont montré que la valeur du coefficient de frottement d'un acier doux frotté contre un autre acier similaire sous une pression d'air de 1 bar est réduite de moitié par rapport à une pression de 10^{-3} mbar.

En se basant sur différents ouvrages et articles, nous en avons apprécié la substantialité bien que nous déplorions le manque de détails sur l'aspect expérimental pour certaines études ainsi que les différentes nuances des matériaux utilisés. En effet, plusieurs auteurs font part du rôle de l'atmosphère, donc de la réactivité, dans la tribologie. Les essais présentés, concernent principalement des aciers ou des fontes. Ces travaux peuvent se scinder selon deux aspects :

- des études où l'usure et l'oxydation sont considérées comme deux phénomènes concurrents pour dégrader les matériaux en contact. Ces analyses sont centrées autour de la formation et l'enlèvement des oxydes sans prendre en compte les phénomènes de couplages.
- des études, où l'usure et l'oxydation sont présentées comme ayant un caractère plutôt complémentaire du fait que ces oxydes sont d'abord une conséquence directe du frottement puis servent ultérieurement comme écrans pour protéger les surfaces métalliques des antagonistes.

1.4.1. Usure et oxydation : deux phénomènes concurrents

En 1969, Tao a entrepris une étude de l'usure oxydante d'un acier (dans l'air) [Tao, 1969]. Les modèles proposés estiment que la vitesse de l'oxydation suit une loi parabolique tant que l'enlèvement de l'oxyde s'effectue continûment pendant le frottement. Ceci implique un taux d'usure important ainsi qu'une énergie d'activation (pour la formation de l'oxyde) inférieure à celle nécessaire pour une oxydation statique (sans sollicitation mécanique). L'explication donnée par l'auteur était basée sur le fait que la vitesse d'oxydation était augmentée d'une manière très significative avec la sollicitation mécanique subie sur le métal ; autrement dit, les déformations induites par le glissement relatif entre les deux antagonistes

constituaient une source supplémentaire de chaleur. Plus tard, ce constat a été conforté dans différents travaux affirmant que le mouvement et la déformation des débris engendrent une source d'évacuation de la chaleur. Il convient donc de distinguer une première source de chaleur, externe, constituée par l'environnement et une deuxième source de chaleur, interne, générée par la conversion d'énergie mécanique.

Tao propose deux modèles d'usure qui reposent sur l'enlèvement et la formation, répétitives, de la couche d'oxyde (figure I.10):

- le premier modèle concerne un régime où la cinétique d'oxydation est peu rapide : on commence par former un oxyde, qui sera brutalement enlevé (par un travail mécanique) dès que son épaisseur atteint une valeur critique.
- le deuxième modèle, concerne plutôt un régime où la cinétique d'oxydation est très rapide : l'oxyde se forme immédiatement et son épaisseur décroît progressivement par enlèvement de matière.

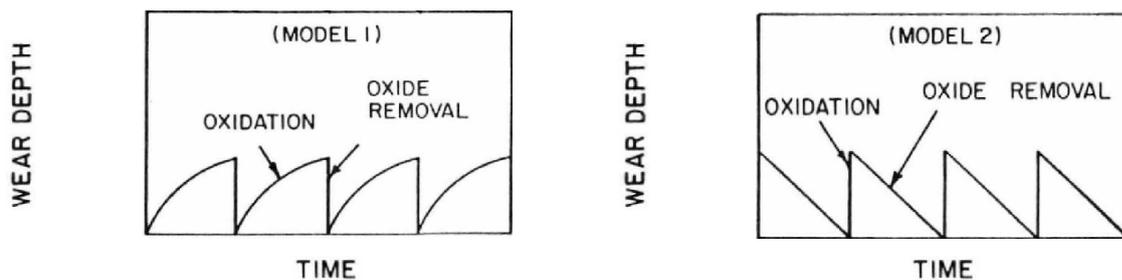


Figure I.10 : Modèles de Tao [Tao, 1969] en fonction de la cinétique d'oxydation du métal (a) lente ou (b) rapide.

D'autres recherches ont ciblé la quantification de l'énergie nécessaire pour pouvoir former des oxydes pendant le contact frottant pour des aciers [Molgaard, 1977]. L'énergie calculée était estimée entre 96 et 250 kJ.mol⁻¹ au-dessus de l'intervalle de température de 550 - 600 °C. Etant donné que les énergies d'activation dans un phénomène statique sont aux environs de 200 kJ.mol⁻¹, ils ont conclu qu'il était très plausible que le processus de l'usure oxydante soit fondamentalement similaire à celui de l'oxydation statique du point de vue activation.

Dans le même contexte, d'autres études [Quinn, 1969, Tenwick, 1969] ont rapporté que les énergies d'activation par usure pour les aciers se situent entre 10 à 50 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs sont nettement inférieures à 193 kJ.mol⁻¹, valeur représentative de l'énergie d'activation pour une oxydation statique [Kubaschewski, 1962]. Il faut cependant remarquer que l'analyse négligeait les effets thermiques du contact.

A cette époque, les tribologues imputaient exclusivement les endommagements en usure et frottement aux phénomènes mécaniques. Pour cette raison, nous voulons mentionner une excellente étude qui constituait un début dans la description des phénomènes de couplage. Aronov a tenté de mesurer les paramètres de la cinétique de l'oxydation pendant l'usure. Dans le cas d'un frottement des aciers dans l'air à 950°C en fretting, deux vitesses constantes sont déterminées, l'une relative à la transformation du métal en oxyde et l'autre à l'enlèvement de ce même oxyde [Aronov, 1977]. L'auteur a considéré que cet endommagement (enlèvement de l'oxyde) est dû à un processus de fatigue au niveau de l'interface film – métal. Si l'activation du film devient plus importante avec l'augmentation du débattement, les chemins de la diffusion des réactants deviennent plus longs, la vitesse devient faible et on observe une diminution du nombre de cycles de transformation et de rupture (figure I.11).

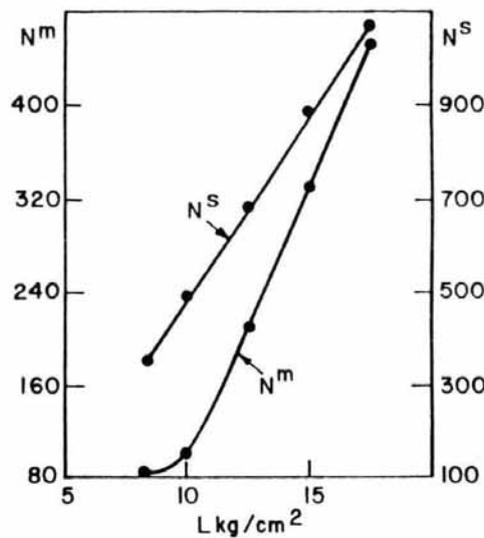


Fig.I.11: Temps N^m nécessaire pour l'activation du métal par le frottement pour l'obtention du Fe_3O_4 , N^s est le temps nécessaire pour casser le film, en fonction du chargement L [Aronov, 1977].

I.4.2. Usure et oxydation : deux phénomènes complémentaires

Dans les années 70, une étude très remarquable sur la théorie de l'usure oxydante a été énoncée par Quinn [Quinn, 1967, Quinn, 1978, Quinn, 1978 ASCE, Quinn, 1968, Quinn et al, 1979]. L'auteur a développé un modèle analytique de prédiction du taux d'usure, donnée comme suit :

$$w = \frac{L d A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{V p f^2 \rho^2 \varepsilon^2},$$

Avec :

- W Taux d'usure ($\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- L Chargement (N)
- d Distance du contact entre aspérités (μm)
- A Constante d'Arrhenius relative à la loi parabolique ($\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4}$)

Q	Énergie d'activation relative à la loi parabolique ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
V	Vitesse de glissement ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
p	Dureté du métal (kg/cm^2)
f	Fraction de l'oxyde (%)
ρ	Masse volumique de l'oxyde ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ε	Épaisseur critique de l'oxyde (μm)
R	Constante thermodynamique des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
T	Température absolue (K)

Quinn ne pouvait estimer les températures au niveau des surfaces du contact réel. Afin de contourner ce problème, il suppose que :

- le nombre d'aspérités en contact est fixe durant le processus, ce nombre ne verra aucune évolution notable à la fin de l'essai,
- la taille de ces aspérités est définie avant l'essai et supposée constante,
- l'épaisseur de la couche d'oxyde ne peut excéder une valeur critique.

Quinn a obtenu la température de formation à laquelle l'oxyde se forme ainsi que les constantes de la loi d'oxydation par une série de tests effectuée sur des métaux. Outre la validité discutable de certaines des hypothèses précédentes, l'ambiguïté majeure de cette théorie est qu'elle est supposée être un outil prédictif mais plusieurs paramètres doivent être déduits par des observations expérimentales indirectes. A titre d'exemple, l'énergie d'activation Q est basée sur les températures indiquées par la présence d'un oxyde particulier. De surcroît, l'estimation de la température de contact est un sujet plein de controverses.

Rabinowicz a annoncé qu'un oxyde peut être considéré comme lubrifiant solide à moins de $0,01 \mu\text{m}$ d'épaisseur [Rabinowicz, 1967]. Il avait des difficultés à trouver une base physique tangible à son hypothèse. Effectivement, le critère sur lequel l'auteur avait estimé l'épaisseur critique du film était tout simplement celle relative au processus d'oxydation de toutes les aspérités pour éviter le contact métal – métal. Pour sa part, Molgaard [Molgaard, 1976] employait un autre critère plus acceptable : il cherchait à mesurer l'épaisseur nécessaire de la couche d'oxyde pour que ce dernier puisse jouer un rôle lubrifiant. Il a entrepris des essais sur le fer et a estimé une épaisseur de la couche d'oxyde supérieure à $0,1 \mu\text{m}$. Il décrit également un modèle phénoménologique basé sur l'adhésion du film d'oxyde à la surface de l'antagoniste, formant des jonctions responsables de la dégradation ultérieure par le glissement relatif entre les deux antagonistes.

Barnes et al. ont étudié le comportement en usure du Fe – 5% Cr dans une atmosphère d'oxygène de 1 bar, pouvant être réduite jusqu'à 10^{-3} mbar [Barnes, 1977]. Les auteurs montrent que le coefficient de frottement et la vitesse globale d'usure diminuent pour une pression partielle d'oxygène importante (figure I.12)

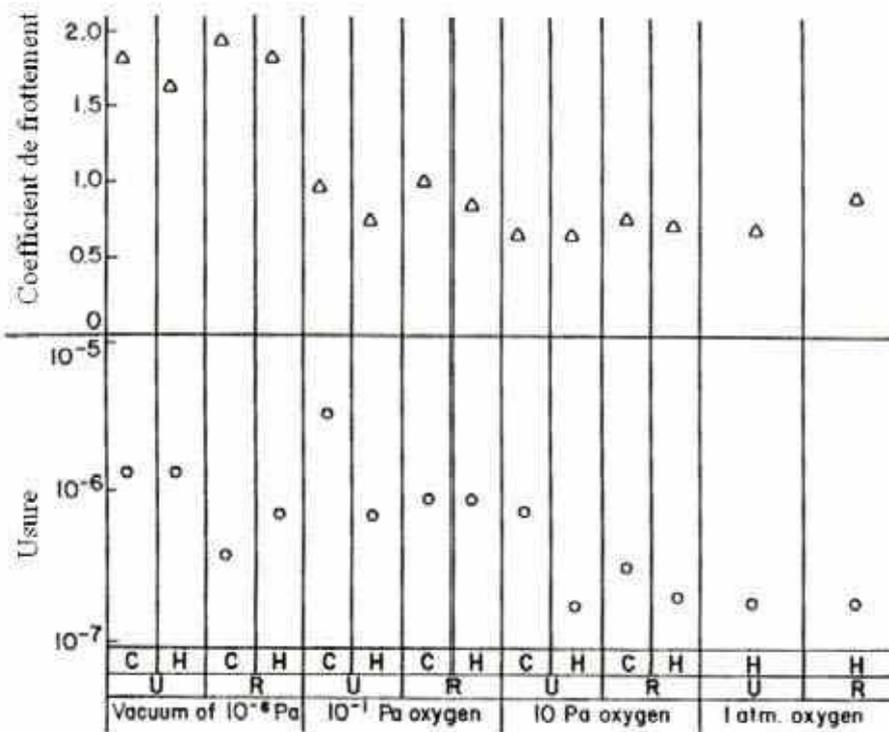


Figure I.12 : Les valeurs finales du coefficient de frottement et la vitesse globale d'usure pour le Fe - 5% Cr pendant des essais sous différentes atmosphères; 'H' : échantillon hémisphérique ; 'C' : échantillon conique; 'U': mouvement unidirectionnel; 'R' : mouvement cyclique [Barnes et al, 1977].

Des "plages d'oxyde" ont tendance à avoir un rôle protecteur en recouvrant les débris générés graduellement ; ce rôle augmente rapidement avec l'élévation de la pression partielle de l'oxygène (tableau I.2). De même, ils constatent que la pression partielle influe beaucoup plus sur l'usure que la géométrie des échantillons.

Coefficient of friction	Type of deformation	Overall wear rate, mm ³ /mm ²
1.8 ± 0.2	Metal-metal contact, with limited ductility due to work hardening	(1 - 2) × 10 ⁻⁶
1.0 ± 0.1	Some oxide and work-hardened metal debris causing abrasion, a few oxide islands, some metal-metal contact	(1 - 4) × 10 ⁻⁶
0.8 ± 0.1	Partial coverage on both upper and lower specimen with islands	5 × 10 ⁻⁷
0.6 ± 0.1	Complete coverage of lower specimen and most of upper specimen with islands	2 × 10 ⁻⁷
0.4 ± 0.1	Thick coverage with islands in air	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁹

Tableau I.2 : Résumé des résultats des essais d'usure corrélés avec le type de déformation observé pour un glissement unidirectionnel pour le Fe - 5% Cr sous différentes pressions atmosphériques d'oxygène. [Barnes,1977].

Endo et Goto [Endo, 1978] ont rapporté que la propagation de fissures de fatigue sous l'effet du fretting est accélérée par la présence de l'oxygène. L'auteur a remarqué que la dureté Vickers mesurée sur la piste de frottement était inférieure en présence d'oxygène comparativement à l'argon. Selon l'auteur, cette baisse est imputée à la diminution de force tangentielle (et donc du coefficient de frottement) par l'effet lubrifiant des débris d'oxyde.

Une méthode expérimentale pour étudier l'interaction de l'oxygène (ou d'autre gaz) avec les surfaces métalliques a été développée par Momose et Namekawa [Momose, 1978] au moyen d'un compteur Geiger. Deux types d'émission ont été mesurés : l'émission sombre et l'émission exo-électron optiquement stimulée (OSEE).

- l'émission sombre a été associée à un état d'excitation élevé produit par la déformation des surfaces du métal. L'émission sombre cesse brusquement quand le frottement est arrêté.
- l'émission exo-électronique optiquement stimulée (OSEE) a été associée à une adsorption des gaz réactifs. Quand l'oxygène et la vapeur d'eau sont présents dans l'environnement, l'émission optique n'augmente pas immédiatement après le commencement du frottement parce qu'elle est empêchée par la formation de l'oxyde sur la surface nouvellement exposée (figure I.13).

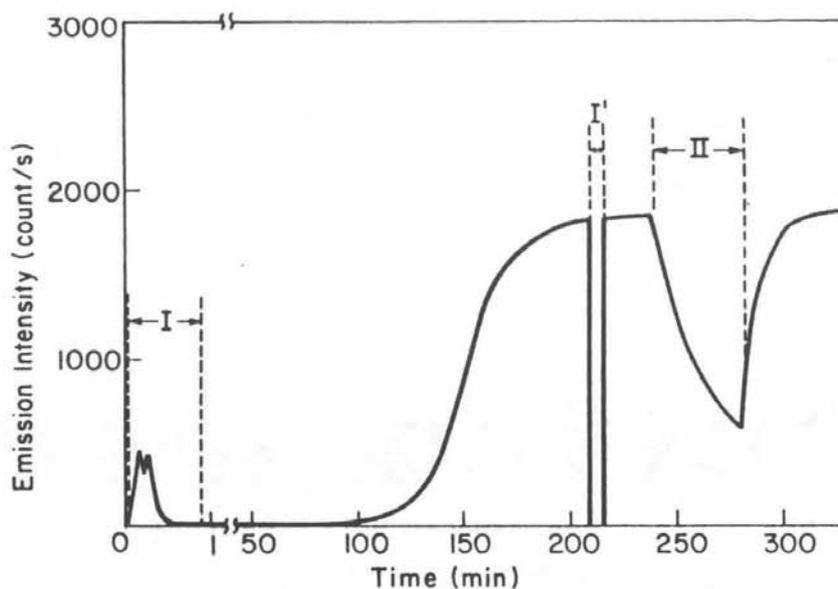


Figure I.13: Emission exo-électron du fer durant le frottement: (I, I') sans stimulation optique; II le frottement s'arrête. Le temps d'incubation pour l'émission est dû à l'enlèvement de l'oxyde [Momose, 1978].

1.4.3. Usure et oxydation : deux phénomènes couplés

Dans cette partie, nous proposons d'aborder quelques nouveaux aspects conceptuels, introduits dans les études dites couplées, où interviennent des phénomènes synergiques, d'origines différentes (mécaniques, thermiques ou environnementales). Nous avons jugé profitable d'évoquer les nouvelles terminologies et aspects phénoménologiques, étant donné leur intérêt dans notre étude. Ainsi, Hong [Hong, 2002] distingue le terme 'oxydation statique' relative aux oxydes formés en l'absence de sollicitations mécaniques, de ceux formés pendant un contact glissant résultant d'une 'tribo-oxydation'.

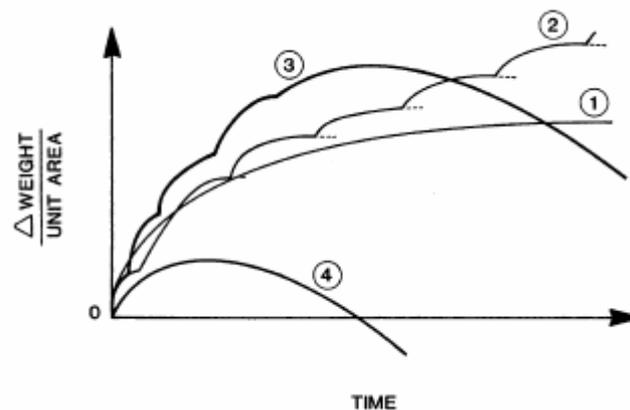


Figure I.14 : Modèles quantitatifs de l'oxydation statique et la tribo-oxydation
1) loi parabolique de la cinétique d'oxydation statique ; 2) loi para linéaire de la cinétique d'oxydation statique ; 3) tribo-oxydation douce et 4) tribo-oxydation sévère [Gardos, 1989].

L'auteur a illustré les modèles quantitatifs pour l'oxydation statique et de la tribo-oxydation par un graphique (figure I.14). Ce qui est important de relever, ce sont les différents comportements et lois de cinétique d'oxydation, en termes de pertes de masse par unité de surface en fonction du temps.

Pour mener des études visant à mieux comprendre les phénomènes couplés, nous devons opter pour des matériaux '*modèles*', qui présentent un niveau de complexité abordable en oxydation statique, afin de limiter la variété et la complexité des phénomènes d'interaction (pouvant opérer de par la complexité de la composition chimique, la diversité des types d'oxyde susceptibles de se former et notamment leur stabilité thermodynamique). Cependant, le fer ou les aciers, ne peuvent être envisagés comme bons candidats. En effet, ces matériaux présentent une difficulté majeure d'interprétation et rend la compréhension des phénomènes superficiels et interfaciaux plus complexes en raison de la diversité des oxydes pouvant être formés.

Deux principaux types d'études ont été adoptées pour l'analyse de la tribo-oxydation : des études à température ambiante mais à grande vitesse de glissement pour obtenir un apport significatif de chaleur interne dans la surface de contact et des études à haute température mais à faible vitesse de glissement où l'essentiel de l'apport de chaleur est d'origine externe au contact.

- **Grandes vitesses de glissement à température ambiante**

Lim et Ashby ont identifié deux mécanismes d'usure oxydante : douce et sévère [Lim, 1987]. Les termes 'douce' et 'sévère' se réfèrent à l'oxydation et non pas à l'usure. En effet, le taux d'usure est souvent inférieur pour un régime d'usure oxydante sévère et une baisse du taux d'usure est associée à une oxydation des débris d'usure [Welsh, 1965, Uetz 1977].

Pour des vitesses élevées, on forme un film d'oxyde(s) sur les surfaces de contact [Nakajima, 1969]. En effet, une vitesse de glissement d'au moins 1 m/s peut générer une température éclair avoisinant les 700 °C.

Dans le régime d'usure oxydante douce, l'oxydation observée au niveau des points de contact résulte du frottement et l'oxyde formé croît jusqu'à atteindre une épaisseur critique d'environ 10 µm pour les aciers, au-delà de cette épaisseur, cet oxyde casse sous forme de débris [Quinn, 1962, Lim , 1987] (figure I.15).

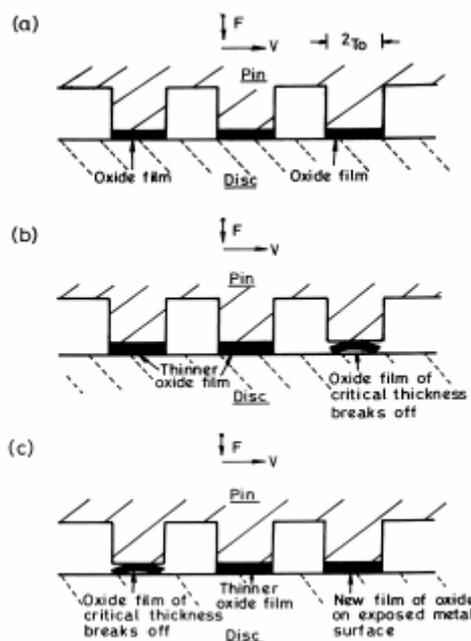


Figure I.15 : Représentation schématique du modèle de l'usure oxydante douce pour une configuration pion – disque [Lim, 1987]. a) le film d'oxyde croît sur les aspérités en contact. b) l'épaisseur critique de l'oxyde atteinte, il casse sous forme de débris d'usure, (c) nouvelle croissance d'un film d'oxydes sur d'autres aspérités en contact.

Lim et Ashby ont rapporté qu'au-delà de 10 m/s, l'oxydation devient importante et est le résultat de la transition vers un processus d'usure oxydante sévère [Lim, 1987]. Dans ce processus, l'oxyde devient visqueux et peut passer en phase liquide (figure I.16).

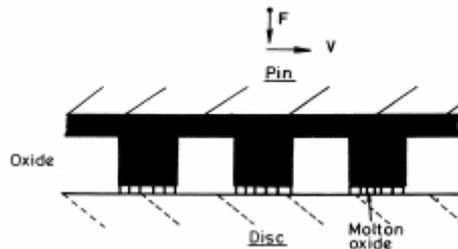


Figure I.16 : Représentation schématique d'une usure oxydante sévère pour une configuration pion – disque [Lim, 1987].

- **Faibles vitesses de glissement à haute température**

Stott a étudié d'une manière très approfondie l'influence des oxydes sur l'usure pour de faibles vitesses de glissement (75–100 mm/s) et à haute température (de 20°C à 800°C) [Stott, 1998]. L'auteur a constaté que les mécanismes de génération d'oxydes présentent une similitude avec ceux développés pendant un glissement à grande vitesse, malgré la faible influence de la chaleur générée par le frottement. Il ne donne pas d'indication concernant l'existence d'oxydes en fusion. On peut dégager trois cas de figure pour la génération des oxydes [Stott, 1973] :

- l'oxyde peut être formé par l'oxydation des aspérités métalliques en contact. L'extension d'une telle oxydation dépend de la température générée dans le contact, de la durée du contact ainsi que des caractéristiques chimiques du matériau. En même temps, une oxydation généralisée de l'aire de contact apparente dépend de la carte thermique. L'oxyde formé dans ces conditions peut être "enlevé" complètement durant le glissement en exposant ainsi les surfaces métalliques nues à l'environnement qui se ré-oxyderont dans le prochain contact. C'est un cas semblable au modèle de l'usure oxydante douce proposée par Tao [Tao, 1969] ;
- Les débris d'usure générés peuvent être éjectés ou occasionner de l'abrasion dans le substrat métallique. Ils peuvent également être compactés entre les surfaces en contact formant ainsi une couche protectrice. On nomme ce phénomène "mécanisme d'oxydation – enlèvement – ré-oxydation" ;
- Dans certaines conditions, particulièrement à haute température, l'oxyde formé durant le glissement (ou préalablement formé lors d'une pré-oxydation) peut être enlevé partiellement, voire pas du tout, par le glissement et il continue à croître dans le temps (mécanisme d'oxydation totale). Ceci peut conduire à une oxydation

sévère. Quoique dans le présent cas, la fusion de l'oxyde ne soit pas observée, le mécanisme de protection est associé à la déformation de l'oxyde.

L'usure des métaux et alliages est étroitement liée à la présence des débris [Jiang et al., 1994]. Quoique quelques uns soient perdus, d'autres sont maintenus dans le contact par déformation plastique et ruptures répétées, tout en pouvant se mouvoir librement entre les surfaces de glissement. Cependant, une fois qu'ils ont été réduits à une taille suffisamment petite, ils sont agglomérés à certains endroits, au niveau de la piste de frottement, en particulier dans les stries formées par déformation mécanique. Ces particules fines seront compactées et peuvent être agglomérées formant ainsi une couche protectrice plus compacte [Johnson, 1971] (figure I.17).

Ce phénomène a été aussi constaté par Y. H. Zhou et al. [Zhou, 1989] à la température ambiante mais il reste plus significatif à des températures plus élevées. Les couches sont protectrices et dures car les particules sont fortement déformées et oxydées. Ceci réduit la dégradation étant donné qu'il n'y aura plus de formation d'autres particules.

Pendant que le glissement continue, deux processus concurrentiels se produisent : rupture des couches, avec formation de particules d'usure, et soudure entre les particules, consolidant la couche. Ce dernier processus ainsi que l'oxydation des particules, se produisent plus rapidement quand la température est élevée.

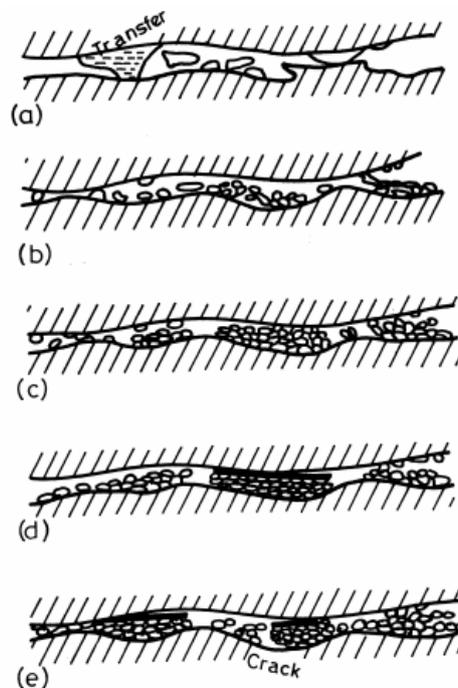


Figure I.17: Représentation du modèle de Stott de développement de couches protectrices d'usure. (a) génération de débris métalliques, (b) Agglomération, oxydation des particules

d'usure, (c) compaction et agglomération des débris, (d) développement d'un film 'glacé', (e) rupture de la couche protectrice dans la surface de contact [Stott, 1998].

On peut assister à la formation d'une couche dite 'glacée' (traduction du terme 'glaze' en anglais), si les particules recouvrent complètement les surfaces de contact. Le taux d'usure atteint alors une valeur faible. Pour le cas contraire, c'est-à-dire pour les particules ne pouvant recouvrir toute la surface de contact, elles seront enlevées et le taux d'usure sera plus important.

C. Vergne a étudié le comportement tribologique d'aciers à outil de travail à chaud et l'influence des oxydes formés sur des substrats en fonte blanche trempée (matériau outil : pion) et un acier à bas carbone (matériau produit : disque) [Vergne, 2001]. De plus, le fait que la fonte soit trempée, de nombreux sites de germination s'activent plus facilement en raison de l'instabilité du matériau (énergie interne importante). L'utilisation d'une fonte pour étudier les mécanismes de dégradation – protection opérant à haute température est intéressante étant donné que la ré-oxydation des surfaces des antagonistes sera établie très rapidement en raison de la diversité des éléments oxydables dans l'alliage. La forte présence du carbone ainsi que les conditions d'essai (présence d'humidité) rendent l'exploitation des résultats plus complexe. Le modèle phénoménologique proposé, très proche de celui de Stott définit quatre étapes d'évolution du troisième corps :

- une étape préliminaire qui consiste en la mise en contact des tribo-éléments,
- une étape de cisaillement et d'attrition des excroissances d'oxyde de Nb (élément très réactif), caractérisée par des transferts sous forme de petits grains vers le disque,
- une étape d'adhésion et de déformation plastique de l'oxyde de fer en surface du pion vers les granulats d'oxyde de Nb initialement transférés du pion en surface du disque,
- finalement, une étape de formation d'une couche d'oxyde de fer en surface du disque, piégeant les débris transférés du pion, avec développement du contact oxyde de fer sur l'oxyde de fer.

- **Modélisation**

Le modèle de l'usure oxydante douce a été développé par Quinn et al. [Quinn, 1971, Quinn, 1962, Rawson, 1980]. Une technique itérative a été utilisée afin de bien estimer les valeurs des paramètres obtenues expérimentalement. Lim et Ashby [Lim, 1987] ont présenté quelques légères modifications pour appliquer le modèle de Quinn à des aciers en supposant que la cinétique d'oxydation des aciers suit une loi parabolique. La masse m de l'oxygène diffusé dans le métal par unité de surface, à l'instant t s'écrit en fonction de K_p , constante parabolique de la cinétique d'oxydation :

$$K_p = B \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (1)$$

$$m^2 = K_p \quad (2)$$

B constante d'Arrhenius,
 Q énergie d'activation pour l'oxydation,
 R constante des gaz parfaits,
 T température absolue.

On peut supposer également que le film croit jusqu'à une épaisseur critique x_c à laquelle il casse et forme des débris. On admet également que l'oxyde formé est principalement le Fe_3O_4 . La masse gagnée par unité de surface est le résultat de la formation de l'oxyde :

$$m = \frac{2}{3} V_{Fe} \rho \frac{M_{O_2}}{M_{Fe}} \quad (3^1)$$

Où V_{Fe} est le volume du fer, ρ est la masse volumique du fer, M_{O_2} est la masse molaire de l'oxygène, M_{Fe} est la masse molaire du fer. En négligeant l'expansion volumique après oxydation, on aura :

$$x^2 = C^2 K_p t \text{ avec } C = \frac{3}{2} \frac{M_{Fe}}{M_{O_2} \rho} \quad (4)$$

Dans un régime d'usure oxydante douce, l'oxydation est occasionnée par le flux de chaleur engendré par le frottement entre aspérités. Le temps pour atteindre une épaisseur critique de l'oxyde x_c est fonction de la température éclair T_f au niveau des aspérités en contact :

$$t_c = \frac{x_c^2}{C^2 B \exp\left[\frac{-Q}{RT_f}\right]} \quad (5)$$

L'usure est causée par le craquage de l'oxyde. Le volume $A_r x_c$ (avec A_r est l'aire réelle du contact), est alors la perte instantanée t_c . Durant cette période, la distance parcourue est νt_c (avec ν est la vitesse) et le taux d'usure W est :

¹ Dans la publication originale, cette équation comporte une erreur et est écrite comme suit : $m = \frac{2}{3} V_{Fe} \rho \frac{M_{O_2}}{M_{Fe}}$

$$W = \frac{A_r x_c}{vt_c} = \frac{A_r C^2 B}{vx_c} \exp\left[\frac{-Q}{RT_f}\right] \quad (6)$$

Exprimée avec des variables adimensionnelles :

$$\tilde{W} = \left(\frac{C^2 B r}{x_c a}\right) \exp\left[\frac{-Q}{RT_f}\right] \frac{\tilde{F}}{\tilde{v}} \quad (7)$$

\tilde{W} taux d'usure normalisé = $\frac{W}{A_n}$,

\tilde{F} pression normalisée sur la surface de contact = $\frac{A_r}{A_n} = \frac{F}{A_n H}$,

\tilde{v} vitesse normalisée = vr/a ,

r rayon de la piste de contact,

A_n surface apparente du contact,

a diffusivité du métal,

H dureté du métal à la température ambiante.

Bien que cette équation paraisse relativement simple, il est difficile de mesurer les données de l'usure. Il a été proposé que B et Q doivent être traités comme des paramètres ajustables [Lim, 1987]. En supposant que l'épaisseur critique de l'oxyde est de 10 μm , que la valeur de Q obtenue par une oxydation statique est utilisable et en sélectionnant une grande valeur de B entre 10^{-2} et $10^6 \text{ kg}^4 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), on peut alors prédire les taux d'usure. La figure I.18 montre une carte d'usure normalisée calculée avec l'équation 7, les points présentent les résultats d'autres études [Lim, 1987]. Cependant, les incertitudes commises lors de l'évaluation de la température éclair, le gradient thermique entre le contact et le cœur du massif, la vitesse et taux de diminution de la température des aspérités quand elles ne sont plus confinées dans le contact, le nombre et la taille moyenne des jonctions de contact, rendent difficile l'utilisation des données en oxydation statique.

Pour des températures inférieures à 570°C, pour le fer, la vitesse d'oxydation est relativement faible, donnant une bonne protection avec une couche de Fe_3O_4 . Cependant, à des températures supérieures à 570°C, le FeO devient thermodynamique stable et développe une couche entre l'acier et le Fe_3O_4 . Dans ce cas, la vitesse d'oxydation est contrôlée par la vitesse de diffusion à travers le FeO . Cet oxyde, croit plus rapidement que la couche du Fe_3O_4 et donc entre 570 et 1000 °C, les valeurs de B et Q dans K_p seront différentes. C'est pourquoi, les valeurs de B se situent dans un intervalle relativement large [Lim, 1987].

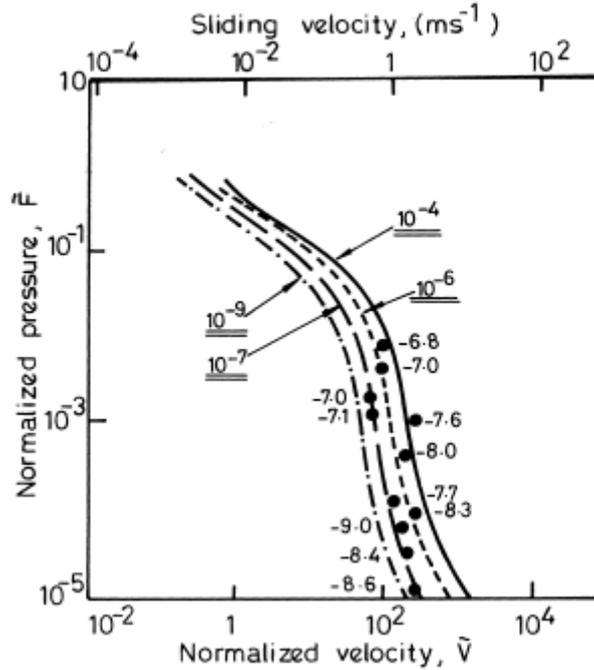


Figure I.18 : Domaine de l'usure oxydante douce pour un contact acier / acier [Lim et al, 1987].

Lim and Ashby ont également modélisé l'usure oxydante sévère [Lim, 1987]. Dans ce cas, des couches d'oxyde continues sont formées sur la surface. La chaleur dissipée par le frottement est alors considérée comme suffisante pour fondre localement l'oxyde au niveau des sommets des aspérités. Le contact absorbe alors une quantité de chaleur correspondant à l'enthalpie de fusion des aspérités (chaleur latente). L'écoulement de matière se produit vers la surface adjacente la moins chaude. Dans ce modèle, les auteurs supposent qu'une fraction f_m de la matière fondue alimente l'usure, le reste étant piégé dans le contact. Le volume de l'oxyde fondu et le taux d'usure peuvent alors être estimés comme :

$$\tilde{W} = f_m \left[\frac{K_o (T_o - T_b) (\tilde{F}N)^{1/2}}{L_o \beta \tilde{v}} \right] \left[\alpha \mu \frac{aH\beta}{K_o T_b} \left(\frac{\tilde{F}}{N} \right)^{1/2} \tilde{v} - 1 \right] \quad (8)$$

- K_o capacité thermique molaire ($J.mol^{-1}.K^{-1}$),
- T_o température de fusion de l'oxyde (K),
- T_b température du massif (K),
- L_o enthalpie molaire de fusion par unité de volume de l'oxyde ($J.mol^{-1}$),
- N nombre total d'aspérités en contact,
- β paramètre adimensionnel pour le massif chauffé,
- α coefficient de diffusion de la chaleur ($m^2.s^{-1}.K^{-1}$),
- μ coefficient de frottement.

Une corrélation a été trouvée entre le modèle et l'expérimentation [Cocks, 1957, Powell, 1968, Earles, 1972], pour une valeur de $f_m = 0,01$ comme le montre dans la figure I.19 [Lim, 1987].

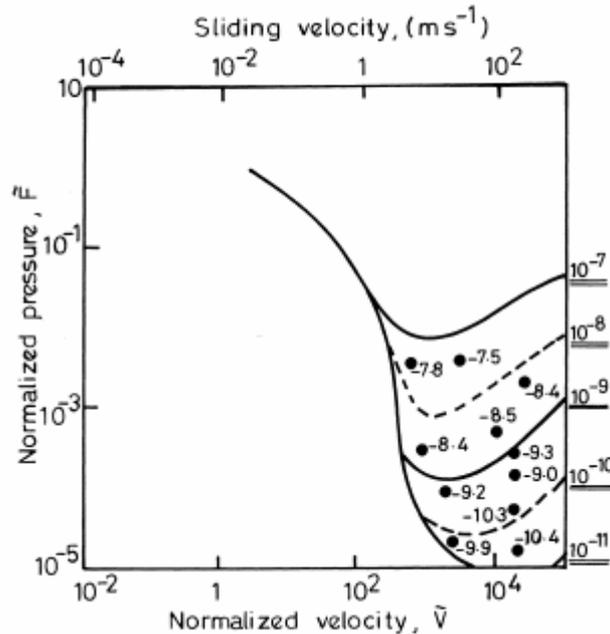


Figure I.19: Contour de l'usure oxydante sévère pour un contact acier / acier [Lim, 1987].

I.5. CONCLUSION ET IDEE DIRECTRICE

La problématique qui nous occupe, concerne les effets d'un contact glissant sur la réactivité des surfaces frottantes. Une telle approche conduit à l'étude de deux principaux phénomènes synergiques : l'usure - frottement et l'oxydation. La combinaison entre ces deux phénomènes rend la compréhension des mécanismes superficiels ou interfaciaux plus complexes. Effectivement, il s'agit de considérer tous les couplages entre les sollicitations mécaniques et thermiques locales d'une part, l'environnement et la réactivité physico-chimique des surfaces d'autre part. Le découplage et la hiérarchisation de ces phénomènes passent par des études expérimentales impliquant une meilleure maîtrise des paramètres thermiques et environnementaux afin d'analyser précisément leur impact sur le comportement tribologique général. Contrairement à l'usure - frottement qui ne dispose pas d'un formalisme complet, le phénomène de l'oxydation a été largement abordé et l'aspect cinétique est bien défini tant en régime permanent ou transitoire. Les différents modèles existants sont basés sur le phénomène de diffusion. A ce jour, l'approche du troisième corps constitue une voie d'interprétation et de modélisation phénoménologique intéressante.

Pour illustrer notre réflexion, considérons un contact homogène (métallique) glissant (figure I.20). Ce système est le siège de deux types de transfert énergétique :

- un transfert d'énergie mécanique consécutif à l'application de la charge sur l'un des deux antagonistes et bien entendu du glissement relatif entre les deux pièces,

- un transfert d'énergie thermique, si les antagonistes sont soumis à un flux de chaleur.

Les principales dissipations d'énergie sont (figure I.20) :

- une dissipation d'énergie mécanique, produite par différents mécanismes générés au niveau des couches superficielles des antagonistes (plastification, fluage épidermique) et de rupture (fissuration des massifs, cisaillement des jonctions adhésives, détachement de particules, mais aussi acoustique, vibrations et bruit),
- une dissipation d'énergie thermique, générée suite au frottement entre aspérités. On estime que l'essentiel de l'énergie mécanique transmise au contact se dissipe sous forme de chaleur [Denape 2000]. La quantification et le calcul de cette énergie (donc les températures de contact) a fait l'objet de différents travaux dont ceux de Lim et Ashby qui présentent une base très importante pour d'autres études [Kalin, 2004 ; Cantizano, 2002]. Ainsi, le modèle analytique développé par Dalverny [Dalverny, 1998] a été satisfaisant et a pu être validé par des essais à haute température. Pour sa part, So [So, 2002] a introduit le flux convectif dans la résolution de l'équation différentielle de Laplace. L'approche de So est plus avantageuse bien qu'établie à une dimension,
- une dissipation d'énergie physico-chimique liée aux mécanismes d'adhésion des surfaces, de diffusion en volume et de changements de phase. De ce fait, cette dissipation de l'énergie va impulser la formation d'oxydes (pour les matériaux non oxydes) mais aussi être à l'origine des phénomènes d'émissions lumineuses (photoémission et étincelles).

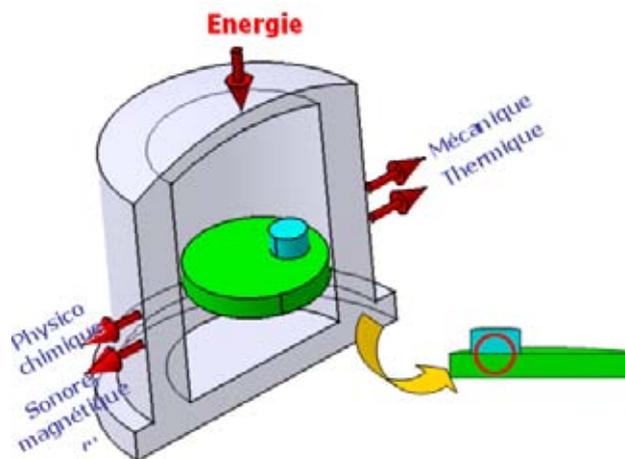


Figure I.20 : Principaux modes de dissipation d'énergie dans un contact frottant.

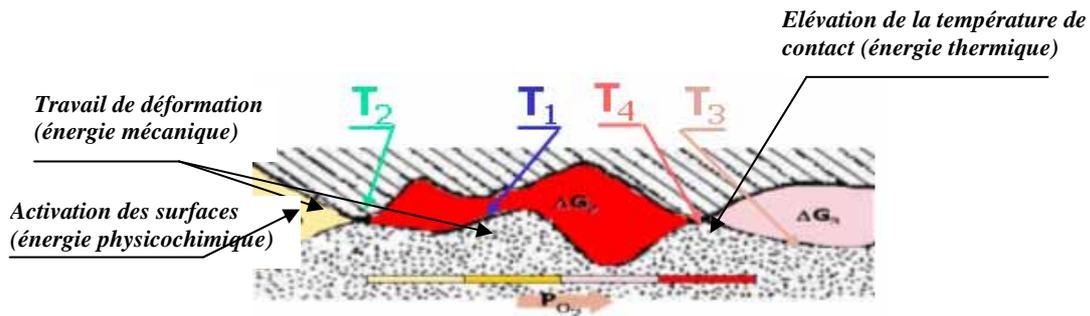


Figure I.21 : modes de dissipation locale d'énergie dans un contact frottant.

Il est généralement admis que l'on peut former des oxydes ayant un bon rôle tribologique (en termes d'accommodation facile et un faible taux d'usure). Or, pour un alliage donné, chacun des constituants de l'alliage fait l'objet d'une oxydation sélective [Vergne, 2001]. La démarche que nous allons proposer, consiste à former des couches d'oxydes selon des conditions thermodynamiques bien définies puis leur faire subir un contact glissant. Pour des conditions tribologiques où la puissance transmise n'est pas élevée, nous allons pouvoir caractériser le rôle tribologique de cette couche d'oxyde. En revanche, si la puissance transmise est plus importante, l'énergie thermique dissipée l'est également : les surfaces sont davantage activées, ce qui favorise un déplacement d'équilibre thermodynamique de l'ensemble (figure I.21). En effectuant des essais tribologiques *maîtrisés* en termes de réactivité (et non plus simplement *subis* comme c'est habituellement le cas) nous pouvons jouer sur les énergies thermique et mécanique pour privilégier la formation d'une couche d'oxyde profitable à la tribologie.

Quelle que soit la puissance mécanique, le déplacement d'équilibre s'effectue selon la branche isobare du diagramme d'Ellingham grâce à l'apport de chaleur apporté au contact (figure I.22).

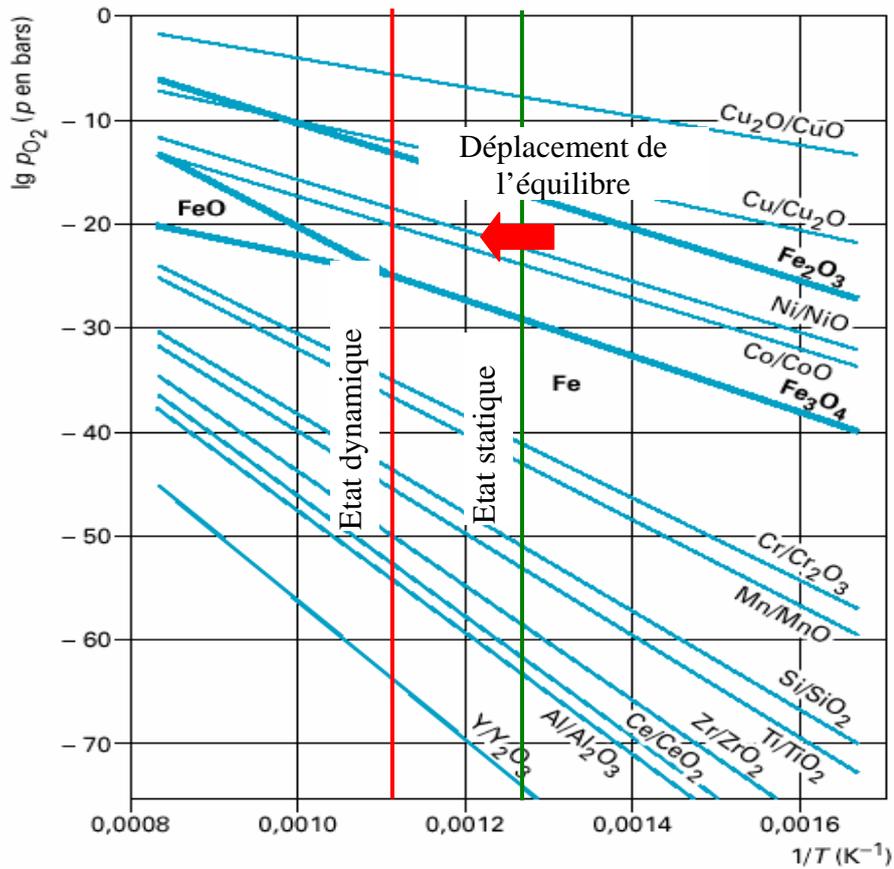


Figure I.22 : Déplacement d'équilibre chimique tribologiquement activé.

Nous voudrions également, à travers cette démarche, basée sur la maîtrise de l'énergie thermomécanique fournie au système, réinvestir la notion de troisième corps en adoptant la notion d'aiguillage : en se fixant des conditions thermodynamiques (température et pression partielle d'oxygène) et en agissant sur l'énergie mécanique transmise.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Archard, 1957]- ARCHARD J.F and HIRST W: “An examination of a mild wear process” *Proc R Soc*, A238 1957 515–528.

[Aronov, 1977]- ARONOV V: “kinetic characteristics of the transformation and failure of the layers of metals under dry friction” *Wear*, 41 (2) 1977 212-255.

[Aubert, 1990]- AUBERT A, NABOT J. PH, ERNOULT J and RENAUX Ph: “Preparation and properties of MoS_x films grown by D.C. magnetron sputtering” *Surface and Coatings Technology* 41(1) 1990 127-134.

[Barnes, 1977]- BARNES D.J, WILSON J. E, STOTT F.H and WOOD G.C: “the influence of oxide films on the friction and wear of Fe-5% Cr alloy in controlled environments” *Wear* 45 (1), 1977 161-176.

[Berthier, 1988]- BERTHIER Y: “Mécanismes et tribology” *Thèse d'état es-science : INSA de Lyon*, n°88ISAL0050 1988 156 p.

[Berthier, 1989]- BERTHIER Y, VINCENT L and GODET M: “Fretting fatigue and fretting wear” *Tribology International*, 22(4) 1989 235-242.

[Berthier, 1990]- BERTHIER Y: “Experimental evidence for friction and wear modelling” *Wear*, 139(1) 1990 77-92.

[Jullien, 1996]- JULLIEN A, MEURISSE M. H and BERTHIER Y: “Determination of tribological history and wear through visualisation in lubricated contacts using a carbon-based composite” *Wear*, 194(1-2) 1996 116-125.

[Berthier, 1996]- BERTHIER Y, JACQUEMARD P AND MEURISSE M.H: “The third body concept: interpretation of tribological phenomena” *Proceedings of the 22nd Leeds–Lyon Symposium on Tribology*, Tribology Series 31, Elsevier, Amsterdam, 1996 91–102.

[Brown, 1964] BROWN R.D, BURTON R.A, KU P.M: “Long duration lubrication studies in simulated space vacuum” *ASLE (AM SOC.Lubrication engr. Trans.* 7(3) 1964 48-236.

[Cantizano, 2002]- CANTIZANO A, CARNICERO A and ZAVARISE G: “Numerical simulation of wear-mechanism maps” *Computational Materials Science*, 25(1-2) 2002 54-60.

[Chattopadhyay, 1970]- CHATTOPADHYAY B, WOOD G.C: “Transient oxidation of alloys” *Oxidation of metals* 2(4) 1970 99-373.

[Cocks, 1957]- COCKS M: "Role of atmospheric oxidation in high-speed sliding phenomena" *J. Appl. Phys.* 28 1957 43-835.

[Dalverny, 1998]- DALVERNY O: "Vie tribologique à chaud et température interfaciale dans des contacts céramiques" *Thèse Mécanique : Université de Bordeaux*, 1998 231 p.

[Denape 2000]- DENAPE J and LARAQI N: "Aspect thermique du frottement: mise en évidence expérimentale et éléments de modélisation" *Mécanique & Industries*, 1(6) 2000 563-579.

[Descartes, 1997]- DESCARTES S: "Solid lubrication by MoS_x coatings: effects of the rheology and flows of third body on friction" *Ph.D. thesis, INSA de Lyon, Lyon, France* 1997 172 p.

[Descartes, 2002]- DESCARTES S and BERTHIER Y: "Rheology and flows of solid third bodies: background and application to an MoS_{1.6} coating" *Wear*, 252 (7-8) 2002 546-556.

[Earles, 1972]- EARLES, S.W.E AND TENWICK N: "Friction and wear properties of Nimonic 75 at ambient temperatures up to 810 deg" *Wear*, 19(3) 1972 99-287.

[ELLINGHAM, 1944]- ELLINGHAM H.J.T: "Reducibility of oxides and sulfides in Metallurgical Processes" *J. Soc. Chem. Ind.*, 63 1944 125 P.

[Endo, 1978]- ENDO K and GOTO H: "Effects of environment on fretting" *Wear*, 48 1978 347-367.

[Foley, 1963]- FOLEY R.T, PETERSON M.B AND ZAPF C: "Frictional characteristics of cobalt, nickel, and iron as influenced by their surface oxide film" *ASLE (Am. SOC. LUBRICATION ENGRS.). TRANS* 6(1) 1963 29-39.

[Gardos, 1989]- GARDOS M.N, MICHAEL N: "The tribooxidative behaviour of rutile-forming substrates" *Materials research society symposium proceeding* 140 (new mater. Approaches Tribol.), 1989 38-325.

[Godet, 1984]- GODET M: "The third body approach, a mechanical view of wear" *Wear*, 100 1984 437-452.

[Garbar, 2002]- GARBAR I.I: "Gradation of oxidational wear of metals" *Tribology International*, 35(11) 2002 749-755.

[Hong, 2002]- HONG H: "The role of atmospheres and lubricants in the oxidational wear of metals" *Tribology International* 35(11) 2002 725-729.

[Jiang, 1994]- JIANG J, STOTT F. H and STACK M.M: “Some frictional features associated with the sliding wear of the nickel-base alloy N80A at temperatures to 250 °C” *Wear*, 203-204 1997 615-625.

[Johnson, 1971]- JOHNSON J.N: “High-temperature rubbing contact fluid seal for use in a gas turbine engine rotary regenerator” *GENERAL MOTORS CORP. U.S (1971)* 7 p.

[Kalin, 2004]- KALIN M: “Influence of flash temperatures on the tribological behaviour in low-speed sliding: a review” *Materials Science and Engineering A*, 374(1-2) 2004 390-397.

[Kruger, 1965]- KRUGER J, YOLKEN J: “Optical constants of iron in the visible region” *Journal of the Optical Society of America* 55(7) 1965 29-33.

[Kubaschewski, 1962]- KUBASCHHEWSKI O and HOPKINS B.E: “Oxidation of metals and alloys” *Butterworths London*, 1962 319 P.

[Lim , 1987]- LIM S.C, ISAACS D.C, MCCLEAN R.H and Brunton J.H: “The unlubricated wear of sintered steels” *Tribo Int* 20 1987 144–149.

[Lim, 1987]- LIM S.C, ASHBY M.F and BRUNTON J.H: “Wear-rate transitions and their relationship to wear mechanisms” *Acta Metal*, 35 1987 1343–1348.

[Ludema, 1996]- LUDEMA K: “The third body concept: interpretation of tribological phenomena” *Proceedings of the 22nd Leeds–Lyon Symposium on Tribology*, Tribology Series 31, Elsevier, Amsterdam , 1996 3–19.

[Molgaard, 1976]- MOLGAARD J: “A discussion of oxidation, oxide thickness and oxide transfer in wear” *Wear* 40 1976 277-291.

[Molgaard, 1977]- MOLGAARD J and SRIVASTAVA V.K: “The activation energy of oxidation in wear” *Wear* 41 (2) 1977 263-270.

[Momose, 1978]- MOMOSE Y and NAMEKAWA T: “Exoelectron emission from metals subjected to friction and wear, and its relationship to the absorption of oxygen, water vapour and some other gases” *J. Phys. Chem*, 82(5) 1978 1509-1515.

[Nagl, 1994]- NAGL M.M, SAUNDERS S.R. J, GUTMANN, V: “Experimental data on oxide fracture” *Materials at high temperatures* 12(2-3), 1994 8-163.

[Nakajima, 1969]- NAKAJIMA and MIZUTANI Y: “Structural change of the surface layer of low carbon steels due to abrading” *Wear* 13 1969 283–292.

[**Plumet, 1998**]- PLUMET S, DUBOURG M-C: “A 3D model for multilayered body loaded normally and tangentially against a rigid body. Application to specific coating” *Journal of tribology* 120(4) 1998 668-676.

[**Powell, 1968**]- POWELL D.G and EARLES S.W.E: “Wear of unlubricated steel surfaces in sliding contact” *ASLE Trans* 11 1968 101–108.

[**Quinn, 1979**]- QUEEN T.F.J, SULLIVAN J.C AND ROWSON D.M: “More developments in the oxidational theory of the mild wear of metals” *wear of materials*, Dearborn Mich. 1979 1-11.

[**Quinn, 1962**]- QUINN T.F.J: “Role of oxidation in the mild wear of steel” *British journal of applied physics* 13 (1) 1962 319 P.

[**Quinn, 1967**]- QUINN T.F.J: “The effects of hot spot temperatures in the unlubricated wear of steels” *ASCE TRANS.* 10 1967 158 P.

[**Quinn, 1978**]- QUINN T.F.J: “The division of heat and surface temperatures at sliding steel interface and their relation to oxidational wear” *ASLE transactions* 21(1) 1978 78-86.

[**Quinn, 1968**]- QUINN T.F.J: “The dry wear of steels as revealed by electron microscopy and x-ray diffraction” *Proc. Instrn. Mech. Eng.* 182(3) 1968 201 P.

[**Quinn, 1969**]- QUINN T.F.J: “An experimental study of the thermal aspects of sliding contact and their relation to the unlubricated wear of steel” *Proc. Inst. Mech. Eng. London* 183 1969 37-129.

[**Quinn, 1971**]- QUINN T.F.J: “Oxidational wear” *Wear* 18(5) 1971 19-413.

[**Quinn, 1978 ASCE**]- QUINN T.F.J: “The division of heat and surface temperatures at sliding steel interfaces and their relation to oxidational wear” *asce trans*, 21 1978 78-86.

[**Rabinowicz, 1967**]- RABINOWICZ E: “FRICTION AND WEAR OF METALS” *METALS ENGINEERING QUARTERLY* 7(2) 1967 4-8.

[**Radeker, 1942**]- Radeker W “Wear in metallic sliding friction and the effect of heat on it” *Archiv fuer das eisenhüttenwesen*, 15, 1942, 66-453.

[**Rawson, 1980**]- RAWSON D.M, QUINN T.F.J: “Frictional heating and the oxidational theory of wear” *Journal of physics* 13(2) 1980 19-209.

[**Rey, 1968**]- REY J.C: “Metal coating of combustion engine cylinder sleeves” *GER (1968), 1P; CODEN: GWXXAW DE 1273955 19680725.*

[Singer, 1992]- SINGER I.L AND POLLOCK H.M: "Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes" *Series E. Applied Sciences*, 220 Kluwer Academic Publishers 1992 569-588.

[Singer, 1998]- SINGER I.L, DUBOIS J-M, SORO J.M , ROUXEL D, VON STEBUT J: "Material transfer and surface damage in frictional contact of Al-Cu-Fe quasicrystals" *Quasicrystals, proceeding of the international conference, 6th, tokyo, may 26-30, 1997, meeting date 1997*, 1998 769-772.

[So, 1995]- So H: "The mechanism of oxidational wear" *Wear*, 184(2) 1995 161-167.

[So, 2002]- So H, Yu D. S and Chuang C. Y: "Formation and wear mechanism of tribo-oxides and the regime of oxidational wear of steel" *Wear*, 253(9-10) 2002 1004-1015.

[Souchon, 1998]- SOUCHON F, RENAUX P and BERTHIER Y : "Helical scan head and tape contact behaviour: optimization of tribological and magnetic aspects" *Tribology International*, 31(8) 1998 479-484.

[Stott, 1973]- STOTT F.H, LIN D.S AND WOOD G.C: "Glazes produced on nickel - base alloys during high temperature wear" *Nature (London), Physical science* 242(118) 1973 7-75.

[Stott, 1985]- STOTT F.H, GLASCOTT J AND WOOD G.C: "The use of contact resistance measurements to study oxide films during high temperature sliding" *Journal of physics d: applied physics* 18(3) 1985 56-541.

[Stott, 1985]- STOTT F.H , GLASCOTT J AND WOOD, G.C: "Models for the generation of oxides during sliding wear" *proceeding royal society of London, Series a: mathematical, physical and engineer sciences* 402(1822) 1985 86-167.

[Stott, 1987]- STOTT F.H: "The protective action of oxide scales in gaseous environments at high temperature" *Report on progress in physics* 50(7) 1987 913-861.

[Stott, 1998]- STOTT F.H: "The role of oxidation in the wear of alloys" *Tribology International*, 31(1-3) 1998 61-71.

[Tao, 1969]- TAO F.F: "A study of oxidation phenomena in corrosive wear" *ASLE TRANS.* 12 1969 97-105.

[Tenwick, 1969]- TENWICK N and EARLS S.W. E: "A simplified theory for the oxidative wear of steels" *Wear* 18 1969 381-391.

[Uetz 1977]- UETZ H and SOMMER K: "Investigation of the effect of surface temperatures in sliding contact" *Wear* **43** 1977 375–388.

[Vergne A, 2001]- VERGNE C : "Analyse de l'influence des oxydes dans le frottement d'une fonte pour outil de travail à chaud" Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2001).

[Vergne B, 2001]- VERGNE C, BOHER C, LEVAILLANT C and GRAS R.C: "Analysis of the friction and wear behavior of hot work tool scale: application to the hot rolling process" *Wear*, 250(1-12) 2001 322-333.

[Welsh, 1965]- WELSH N.C: "The dry wear of steel. Part I. The general pattern of behaviour" *Phis. Trans R Soc* **A257** 1965 31–50.

[Zhou, 1989]- TONG J.M, ZHOU Y.Z, SHEN T.Y AND DENG H.J: "The influence of retained austenite in high chromium cast on impact abrasive wear" *Wear of materials* **7** 1989 65-70.

DEUXIEME CHAPITRE : DEVELOPPEMENT D'UN OUTIL D'INVESTIGATION, MISE EN ROUTE ET VALIDATION

II.1. Tribométrie Environnementale : exemples de dispositifs existants	49
• Tribomètre sous vide cryogénique	49
• Tribomètre à atmosphère contrôlée	50
• Autres dispositifs avec contrôle thermochimique de l'environnement	51
• Microtribomètres analytiques	52
II.2. Développement d'un nouveau tribomètre environnemental	53
• Chauffage du dispositif	56
• Enceinte sous vide	57
• Mise en place des échantillons	59
• Instrumentation	59
II.3. Performances du tribomètre environnemental	61
• Rigidité	61
• Fonctionnement en boucle fermée	62
• Instrumentation	63
• Vide	64
• Chauffage et refroidissement	66
II.4. Validation du tribomètre environnemental	67
• Résultats expérimentaux	67
Références bibliographiques	70

II.1. TRIBOMETRIE ENVIRONNEMENTALE : EXEMPLES DE DISPOSITIFS EXISTANTS

Un certain nombre de tribomètres ont déjà été développés à travers le monde afin de simuler au mieux les conditions environnementales dans un tribo-système. Outre les organes imposant les sollicitations mécaniques au contact, les aspects thermiques et physico-chimiques sont alors contrôlés par un élément chauffant associé à une enceinte étanche permettant d'atteindre un vide secondaire avec dans certains cas la possibilité d'injecter un gaz inerte ou réactif. Les configurations de contact adoptées sont en général de type pion-disque ou disque-disque, voire cylindre-cylindre. On va distinguer deux catégories de tribomètres :

- ceux muni d'une enceinte étanche sans élément chauffant,
- et ceux muni d'une enceinte étanche avec élément chauffant.

Il est clair que les solutions technologiques pouvant être développées dans le deuxième cas sont plus délicates et plus onéreuses en raison de la nécessité d'éloigner les éléments de guidage de la partie d'étude et d'intégrer un système de refroidissement, ce qui implique une complexité supplémentaire en termes d'étanchéité. Une autre contrainte peut s'ajouter dans le choix des matériaux constitutifs du montage. En effet, la tension de vapeur des différents éléments (métalliques) doit être plus faible que la pression de service à la température de consigne : par exemple, le manganèse est un élément à éviter y compris en tant qu'additif, pour des applications à haute température et sous vide secondaire.

Dans la littérature, on trouve plusieurs tribomètres fonctionnant sous vide. Nous avons d'abord retenus deux exemples originaux par rapport aux solutions technologiques adoptées puis nous décrivons plus succinctement d'autres dispositifs intéressants.

- **Tribomètre sous vide cryogénique**

Udenko et al. ont développé un dispositif pour étudier le comportement tribologique sous vide et à basse température (à environ 77 K) [Ostrovskaya, 2001]. Les caractéristiques de ce tribomètre sont les suivantes :

- la configuration (verticale) du contact est de type pion hémisphérique – disque (figure II.1),
- l'enceinte sous vide contenant les éléments en contact, peut atteindre une pression de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar (par pompage),
- la température est obtenue par équilibre thermique avec un réservoir d'azote liquide (77 K) à l'intérieur de l'enceinte,

- le mouvement de rotation est transmis par un accouplement rigide et guidé par des paliers lisses (vitesse variant de 0,01 à 5 m/s),
- le chargement est effectué par gravité via un arbre qui joue également le rôle de porte-échantillon (charges pouvant varier jusqu'à 100 N).

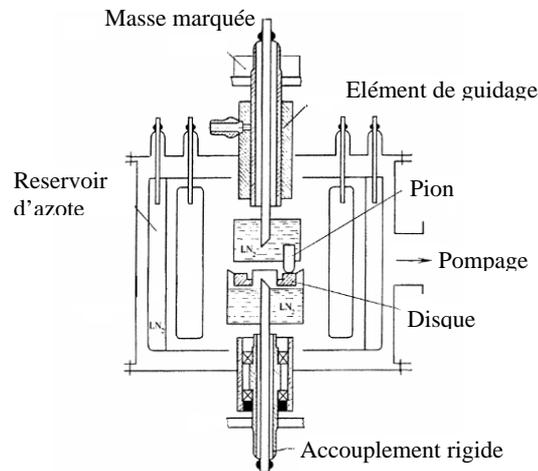


Figure II.1. Schéma du tribomètre cryogénique d'Udenko [Ostrovskaya, 2001]

La particularité de ce système réside dans l'emploi de l'azote hydrogéné qui circule en permanence dans l'enceinte afin d'évacuer l'humidité et l'oxygène résiduels. Cette solution est justifiée à cause de l'emploi d'un entraînement en rotation du disque par un accouplement rigide. Il y a cependant de grands risques de fuite ainsi qu'un important problème d'étanchéité dynamique.

- **Tribomètre à atmosphère contrôlée**

Pour contourner le problème de l'étanchéité dynamique, Nakayama a utilisé un accouplement magnétique [Nakayama, 1996]. Les caractéristiques de ce tribomètre sont les suivantes :

- la configuration (verticale) du contact est de type pion hémisphérique sur disque (figure II.2), avec un diamètre de la piste de frottement d'environ 23 mm.
- l'enceinte peut atteindre un vide secondaire d'environ 10^{-6} mbar avec la possibilité d'injection de l'azote,
- la vitesse de rotation peut varier entre 5 tr/min et 600 tr/min.
- le chargement est appliqué par gravité et ne dépasse pas 20 N.

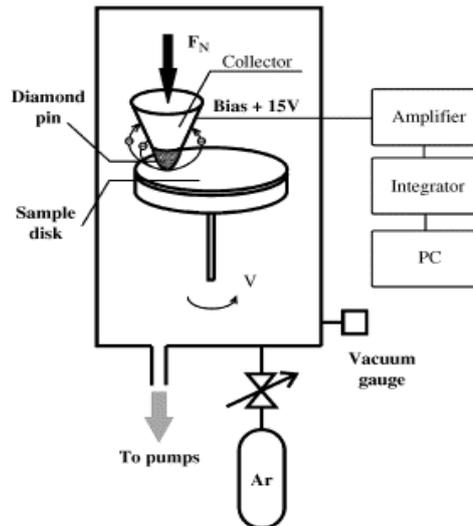


Figure II.2. Principe de fonctionnement du tribomètre de Nakayama [Nakayama 1996].

Il est clair que l'adoption d'un accouplement magnétique a permis de surmonter une grande contrainte technologique. Ceci dit, le faible chargement est une caractéristique qui peut constituer un handicap si l'on opte pour une configuration pion cylindrique sur disque. Il est à noter que l'emploi de roulements pour assurer le guidage en rotation ou en translation impose une plus grande dimension des pièces, et donc un couple résistant plus important pour vaincre l'inertie du système.

- **Autres dispositifs avec contrôle thermochimique de l'environnement**

Le contrôle à la fois chimique et thermique de l'environnement implique de nombreuses difficultés techniques par rapport aux solutions technologiques envisageables. L'introduction d'un élément chauffant nécessite l'emploi de matériaux réfractaires (métalliques ou céramiques) au niveau des parties chaudes et d'un système de refroidissement des parties mobiles. Le mode de chauffage de type résistif (four) est le plus couramment utilisé car il offre une très bonne homogénéité en température sur une zone d'étude étendue. Dans cette catégorie, citons à titre d'exemple, les tribomètres développés à l'Institut Supérieur de Mécanique de Paris à Saint Ouen (1200°C / vide 10^{-7} mbar), à l'École Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles à Limoges (1000°C , surpression Ar, N_2 , O_2) [Platon, 1986], ainsi que ceux utilisés au Centro Ceramico à Bologne en Italie (1400°C / vide) [Palmonari, 1989], au National Physical Laboratory à Teddington en Grande-Bretagne (1000°C / vide) [Gee, 1990] ou à l'Advanced Mechanical Technology à Newton et au Lewis Research Center à Cleveland aux États-Unis (1000°C / vide) [Carignan 1992, Sliney 1991].

Une longue période de chauffage peut modifier le comportement tribologique à étudier : différents paliers d'oxydation peuvent exister pour certains métaux et alliages et la nécessité d'atteindre un palier donné rapidement s'avère parfois impérative. Le chauffage inductif peut être envisageable, du fait qu'il offre deux avantages : le premier étant son faible

encombrement et le second son utilisation facile, permettant des montées en température très rapides. C'est la solution adoptée par l'adhésiomètre de Semenov (2000°C / vide 10^{-4} mbar) [Semenov, 1995]. Cependant, ce type de chauffage par induction présente un inconvénient : sa limitation du volume à chauffer et donc une hétérogénéité de l'atmosphère environnant les échantillons. C'est pour cette raison qu'il est plutôt destiné aux études où pion et disque ne sont pas soumis à la même température (comme la mise en forme des métaux par laminage ou l'emboutissage à chaud) comme ceux développés à l'Université de Technologie de Compiègne [Sallit 2000 et Marzouki 2005] ou à l'École des Mines d'Albi [Vergne, 2001] (ces deux derniers n'offrent pas de possibilité pour le contrôle de l'atmosphère).

- **Microtribomètres analytiques**

Pour conclure ce rapide tour d'horizon bien peu exhaustif, citons le tribomètre analytique de l'École Centrale de Lyon conçu à partir d'un analyseur XPS dans lequel a été intégré un dispositif tribologique muni d'une platine chauffante afin d'analyser in situ les traces de frottement en ambiance ultravide ou à faible pression partielle de gaz [MARTIN 1999] (figure II.3). Des dispositifs analogues ont également été développés aux Etats-Unis [Glaeser 1993, Naerheim 1993].

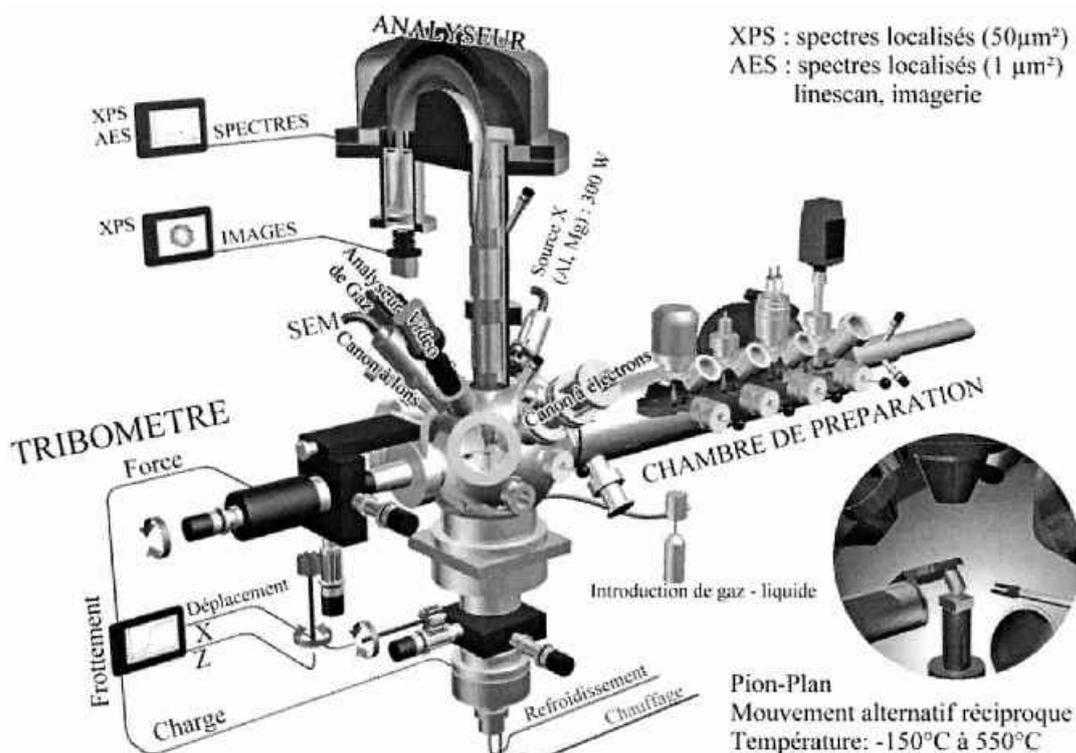


Figure II.3. Tribomètre analytique sous ultravide de l'École Centrale de Lyon [Bohem 2001].

L'évolution de l'usure a également été observée en détail grâce à l'intégration d'un mécanisme de frottement dans un MEB [Bates 1974]. La configuration adoptée peut être

variable selon le cas, mais le type de sollicitation est exclusivement alternatif, et la surface étudiée est très réduite, en raison de la faible résolution spatiale de ces analyseurs.

II.2. Développement d'un nouveau tribomètre environnemental

Un nouveau tribomètre environnemental a été conçu afin de procéder à des essais tribologiques maîtrisés en termes de réactivité. Sa conception et sa réalisation ont fait l'objet d'une étroite collaboration avec J-C. Salabura, C. Ducroux et E. Andrieu de l'équipe "Transformation de phases" du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT) et du Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie de Toulouse (CRITT Mécanique et Composites). Le développement de ce dispositif a duré près de 20 mois.

Le schéma de principe du tribomètre ainsi que ses fonctions principales et les types de capteur sont illustrés dans la figure II.4.

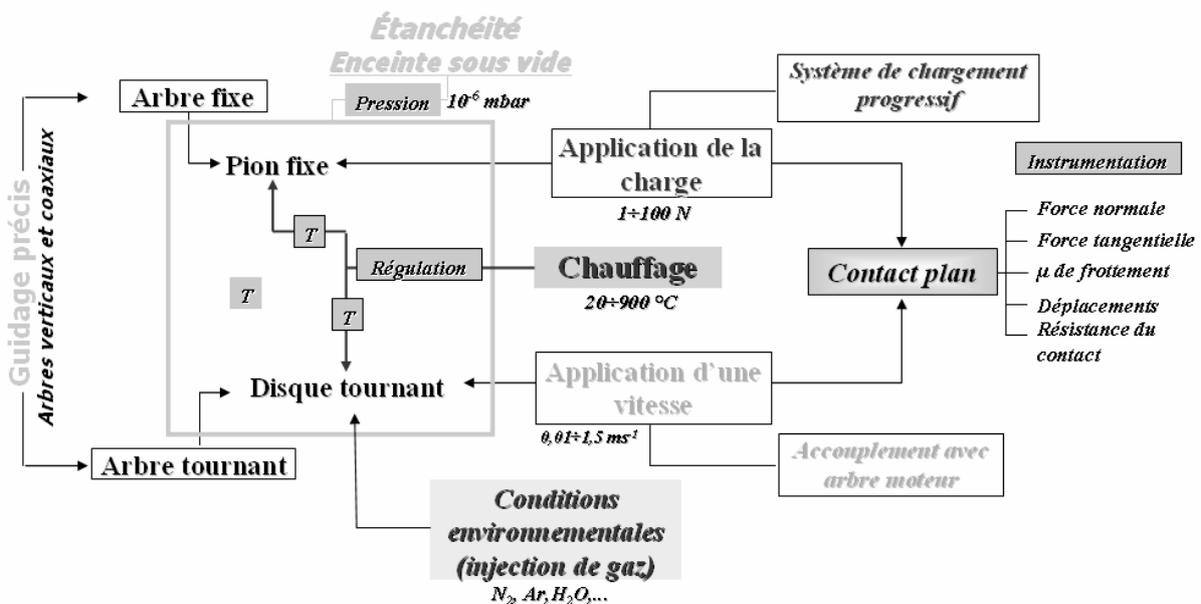


Figure II.4. Schéma de principe du nouveau tribomètre environnemental.

Ce tribomètre répond aux spécificités techniques suivantes :

- La configuration du contact adoptée est du type pion plan fixe / disque rotatif.
- Une enceinte à vide de l'ordre de 10^{-6} mbar avec possibilité d'injection de gaz.
- La température des échantillons est prévue varier entre l'ambiante et 900 °C.
- La capacité de charge est de 1 à 100 N.
- La vitesse de glissement peut varier de 0,01 et 1,5 m/s.

Le dispositif est constitué d'un bâti en tubes carrés soudés suffisamment rigide pour limiter les vibrations parasites au niveau des échantillons. Les dimensions de l'ensemble sont

de l'ordre de 70 cm × 70 cm × 180 cm. Le bâti supporte un plateau principal fixe (plan de référence) et un plateau supérieur guidé en translation par quatre montants latéraux et équilibré par deux contrepoids permettant le montage et le démontage des échantillons (figure II.5). Ces deux plateaux divisent le dispositif lui-même en trois parties principales:

- La partie supérieure est dédiée au chargement et aux mesures du couple et du déplacement (figure II.6). La mise en charge s'effectue par gravité (masses marquées) à l'extérieur du dispositif. Le chargement progressif est assuré par un levier monté sur une rampe de positionnement manuelle (levier à un quart de tour) associé à une potence. L'arbre de mise en charge est bloqué en rotation (pour mesurer le couple) et libre en translation (pour mesurer le déplacement).

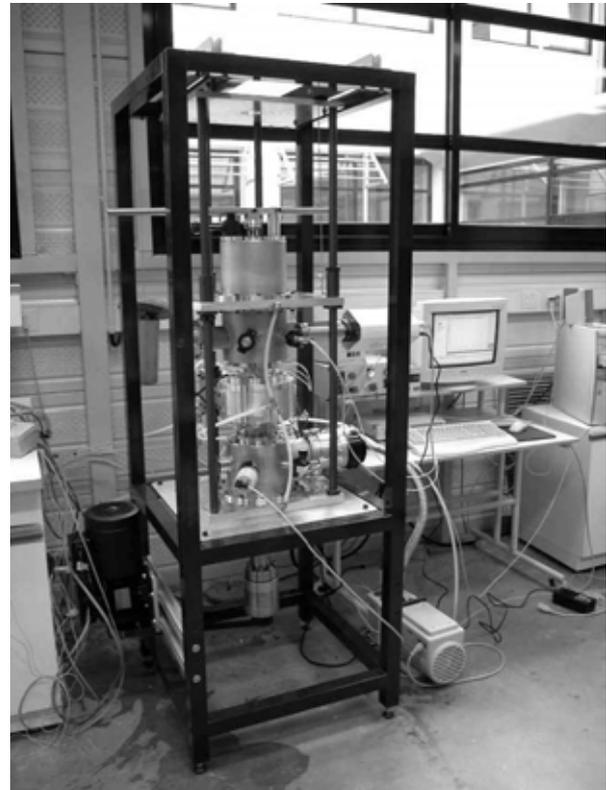
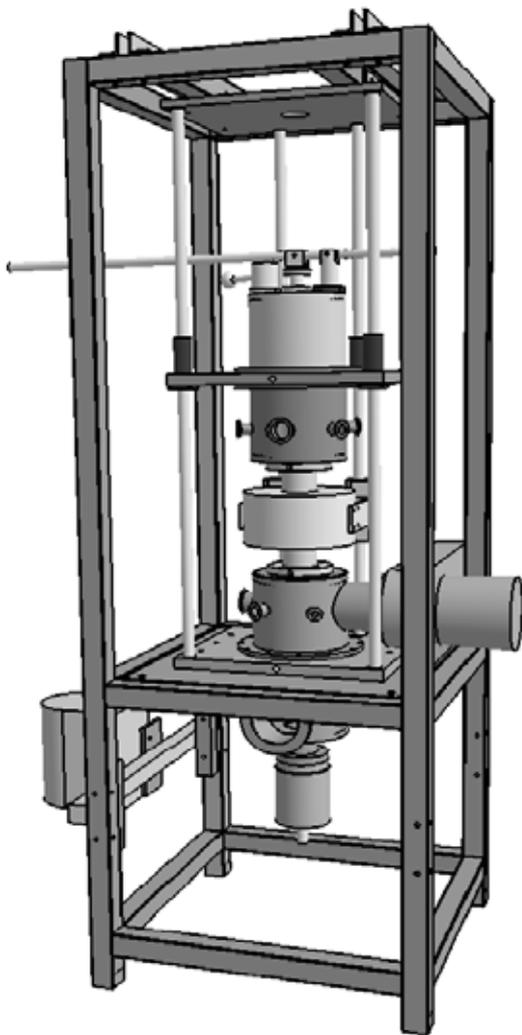


Figure II.5 : Vue générale du tribomètre environnemental [Adamou 2003].

- La partie centrale contient l'enceinte d'étude à atmosphère contrôlée dans laquelle sont confinés les échantillons avec de part et d'autre deux couronne-satellites permettant la mise à vide, l'injection et l'analyse des gaz ainsi que les mesures de température et de

pression (figure II.7). Les éléments chauffants sont situés dans deux demi-coquilles, hors de l'enceinte sous vide.

- La partie inférieure assure l'entraînement en rotation du disque par un moteur électrique (puissance 1,55 kW) commandé par un convertisseur de fréquence. La transmission est effectuée par un accouplement magnétique (sans contact, figure II.8). Contrairement à l'arbre de mise en charge, l'arbre d'entraînement est libre en rotation et bloqué en translation.

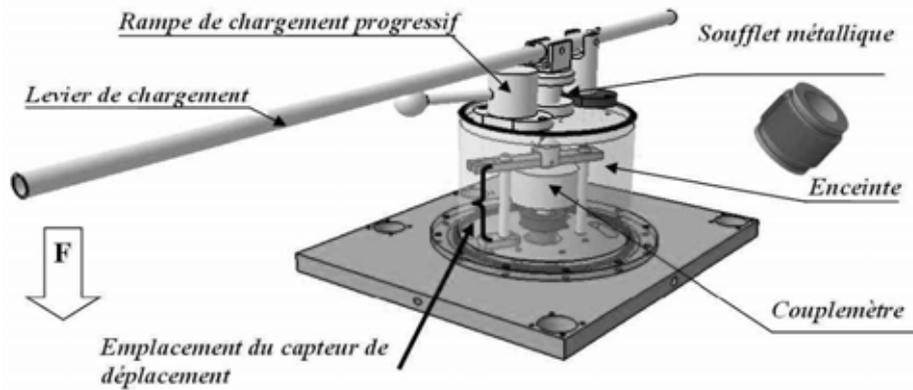


Figure II.6 : Partie supérieure du tribomètre : mise en charge et capteur de couple et de déplacement.

L'ajustement des différents éléments du montage se fait par des assemblages réglables afin de limiter les hyperstatismes. Les guidages retenus pour les deux arbres sont deux couples de paliers lisses (bagues épaulées IGUS) sans graissage pouvant fonctionner sous vide mais dont la température d'utilisation ne doit pas dépasser 100 °C (figure II.9).

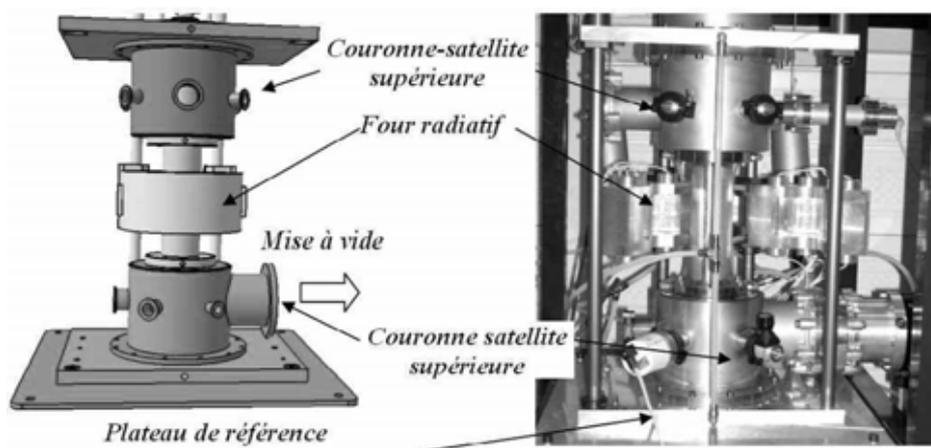


Figure II.7 : Partie centrale du tribomètre : zone de travail avec chauffage et pompage.

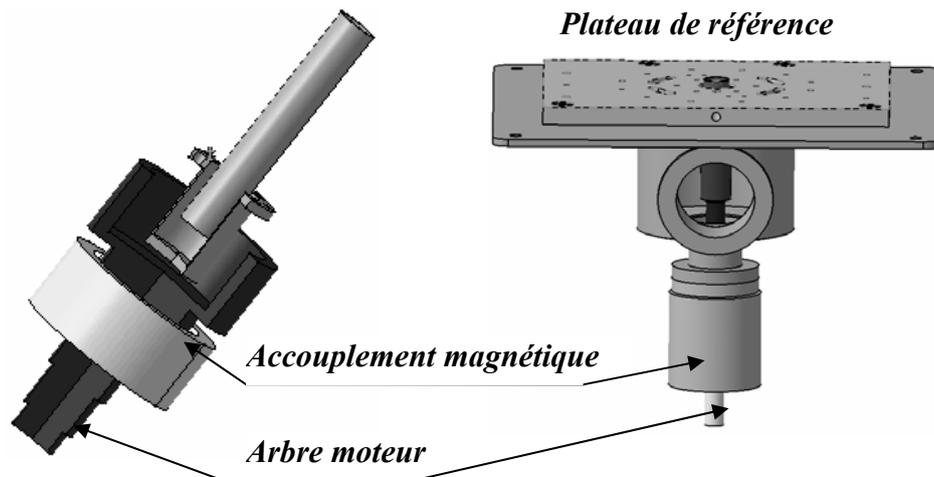


Figure II.8 : Partie inférieure du tribomètre : entraînement en rotation par accouplement magnétique.

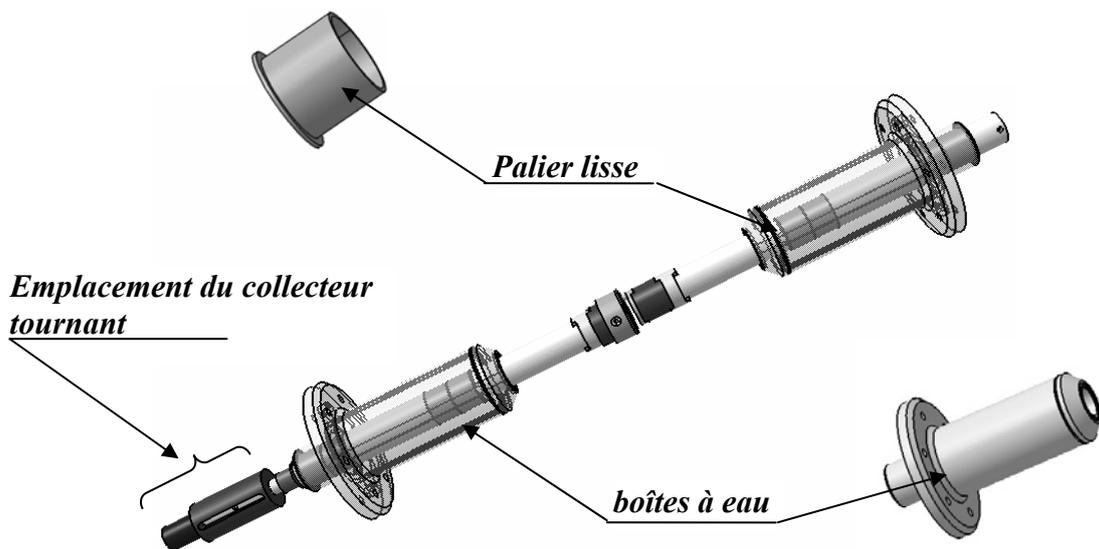


Figure II.9 : Guidage de l'arbre d'entraînement (à gauche), de l'arbre de mise en charge (à droite) avec les échantillons (au centre) et des boîtes à eau (refroidissement).

- **Chauffage du dispositif**

Le système de chauffage est de type radiatif spécialement dessiné pour cette application comprenant 8 ampoules halogène de 1 kW chacune (figure II.10). Chaque ampoule est placée dans un logement semi-elliptique focalisant les radiations sur les échantillons à travers un fourreau cylindrique en base nickel (les ampoules ne sont donc pas sous vide). Ce four, de

faible encombrement (230 mm de diamètre et de 115 mm de hauteur), présente une ouverture en deux demi-coquilles symétriques pour le montage et le démontage des échantillons.

Le refroidissement des parties thermiquement sensibles (joints d'étanchéité du fourreau central, connections électriques de chaque ampoule, parois du four et paliers de guidage des arbres) est effectué au moyen de boîtes à eau à circulation continue.

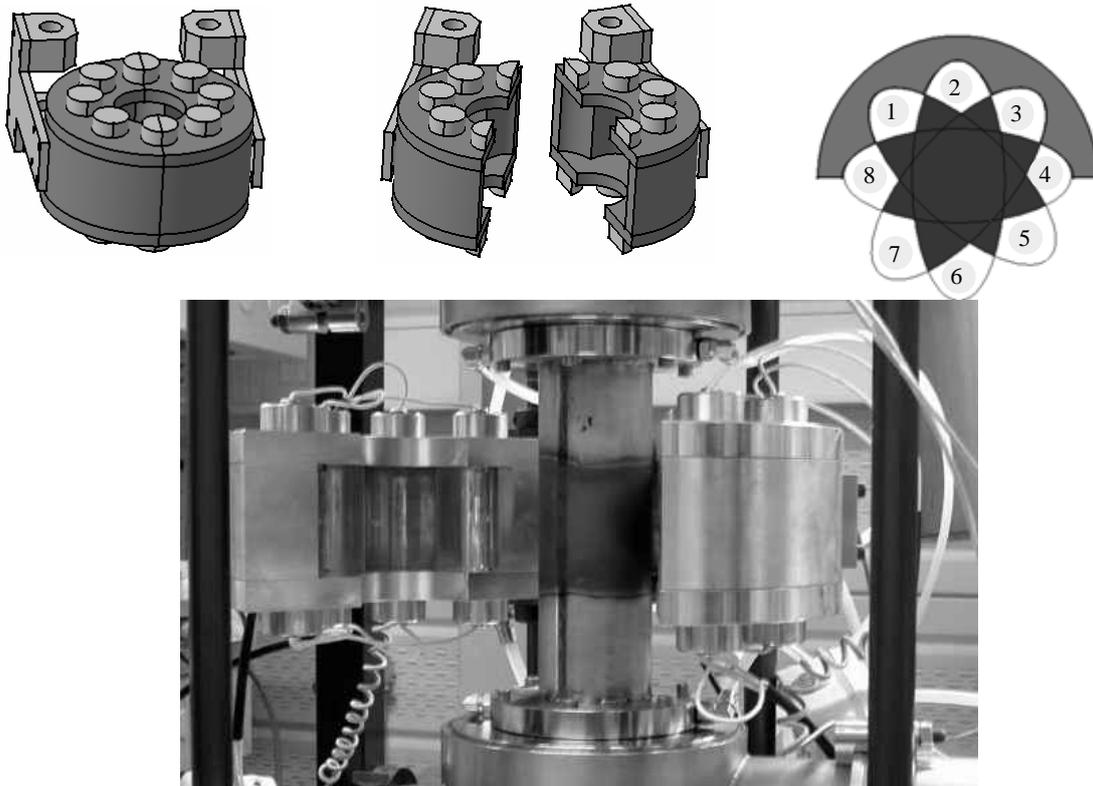


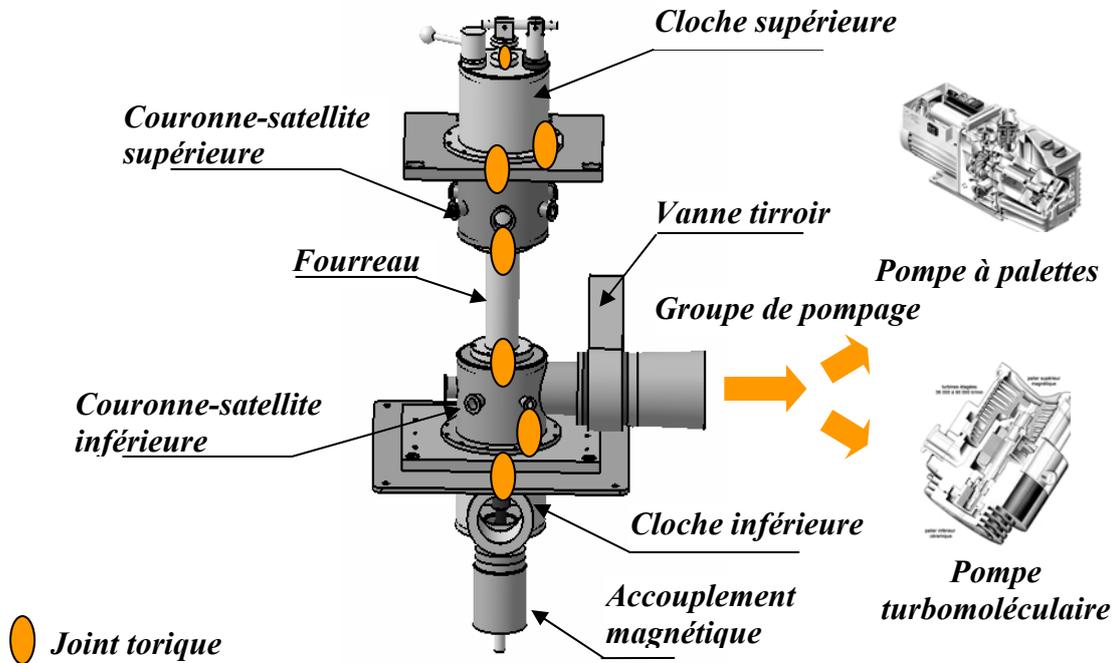
Figure II.10 : Schéma du four radiatif conçu pour cette étude, muni de huit lampes halogène [Adamou 2003].

- **Enceinte sous vide**

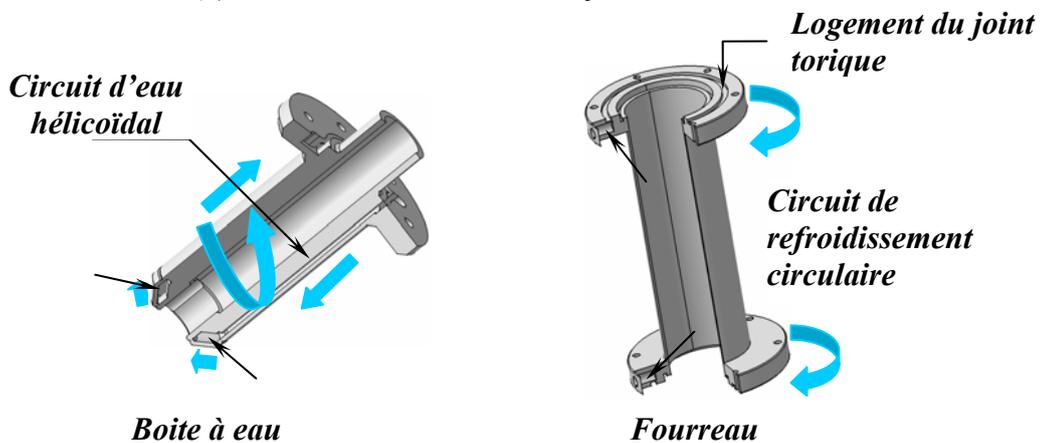
L'enceinte est prévue atteindre une pression résiduelle de 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa). Ce vide secondaire est réalisé par une pompe à palettes relayée par une pompe turbomoléculaire (de marque BOC EDWARDS) dont l'orifice d'aspiration est situé sur la couronne-satellite inférieure et fermée par une vanne tiroir (de marque VAT). L'injection des gaz réactifs (oxygène, argon hydrogéné...) et leur sortie (débit de fuite) s'effectue également au niveau de cette couronne (figure II.11a).

Les parties sous vide englobent le fourreau central, les deux couronne-satellites supérieure et inférieure ainsi que les deux cloches supérieure et inférieure incluant les guidages et les différents capteurs. L'étanchéité des extrémités du dispositif est assurée par

une cloche inférieure en tôle amagnétique au niveau de l'accouplement rotatif et une cloche supérieure surmontée d'un soufflet métallique dont l'élasticité assure une mise en charge constante durant les essais. Des joints toriques sont utilisés pour l'étanchéité des différents éléments de l'enceinte sous vide (cloches/plateaux et plateaux/fourreau). Le fourreau cylindrique central, traversant l'ensemble du four, est assujéti au montage par deux brides étanches elles-mêmes munies d'un circuit de refroidissement spécifique (figure II.11b).



(a) Enceinte sous vide et interfaces étanches



(b) Circuits de refroidissement

Figure II.11 : Schéma global (a) de l'enceinte sous vide et (b) du circuit de refroidissement.

- **Mise en place des échantillons**

Les échantillons frottants sont montés à l'extrémité des deux arbres coaxiaux plongeant dans le four. Le pion cylindrique et le disque ont des diamètres respectivement de 6 mm et de 37 mm. La surface de contact est ainsi de 28 mm². Ces échantillons sont montés sur des porte-échantillons en superalliage base nickel. Ces derniers sont solidaires de bagues céramiques (alumine) et de bagues métalliques (base cobalt) qui assurent une isolation à la fois thermique et électrique des arbres et des échantillons (figure II.12). Ces pièces présentent des épaulements assurant leur arrêt en rotation. Pour le montage ou le démontage des échantillons, le fourreau doit être démonté et le plateau supérieur doit être relevé afin d'avoir accès aux échantillons.

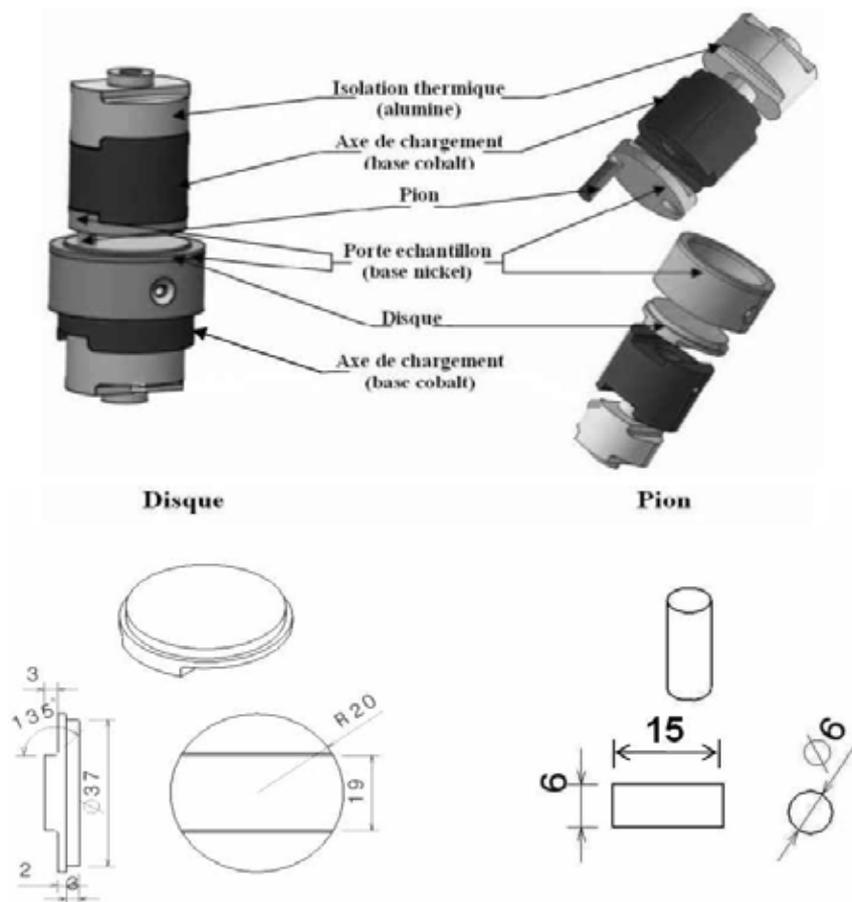


Figure II.12 : Schéma du montage et dimensions des échantillons.

- **Instrumentation**

Un capteur de force combiné enregistrant à la fois le couple de frottement (marque commerciale : PHIMESURE avec un étendu de mesure : 3 N.m à 0,2 % de précision) et

l'effort normal (étendu de mesure : 150 N à 0,25 % de précision) permet de mesurer le coefficient de frottement en continu. Ce capteur est situé sur l'arbre supérieur dans la cloche sous vide après les paliers de guidage et avant la mise en charge (figure II.13.a). Un capteur de déplacement capacitif (marque commerciale SENSOREX étendu de mesure : 5 mm à 0,1 % de précision) mesure les variations de hauteur entre le système de chargement et le plateau supérieur. Il permet aussi de suivre qualitativement l'évolution de l'usure des échantillons, l'insertion du troisième corps, et la dilatation des arbres. Les mesures quantitatives d'usure sont effectuées par rugosimétrie après démontage des échantillons.

Plusieurs thermocouples sont disposés à l'intérieur du four : un thermocouple de régulation au niveau du fourreau et deux thermocouples de mesure sur les échantillons eux-mêmes. Un analyseur de gaz (PFEIFER / PRISMA 80) au niveau de la couronne-satellite supérieure contrôle le niveau de vide et permet l'évaluation de la pression partielle d'oxygène pour les essais de réactivité (voir figure II.13b). Une mesure de résistance de contact entre les deux échantillons frottants isolés électriquement doit permettre de suivre la formation et l'évolution des couches d'oxydes. Ce dispositif nécessite un collecteur tournant situé sur l'arbre inférieur avant l'accouplement magnétique et un générateur de courant continu de l'ordre de quelques milliampères. Tous ces capteurs, situés dans l'enceinte sous vide, possèdent leurs sorties étanches au niveau des couronne-satellites.

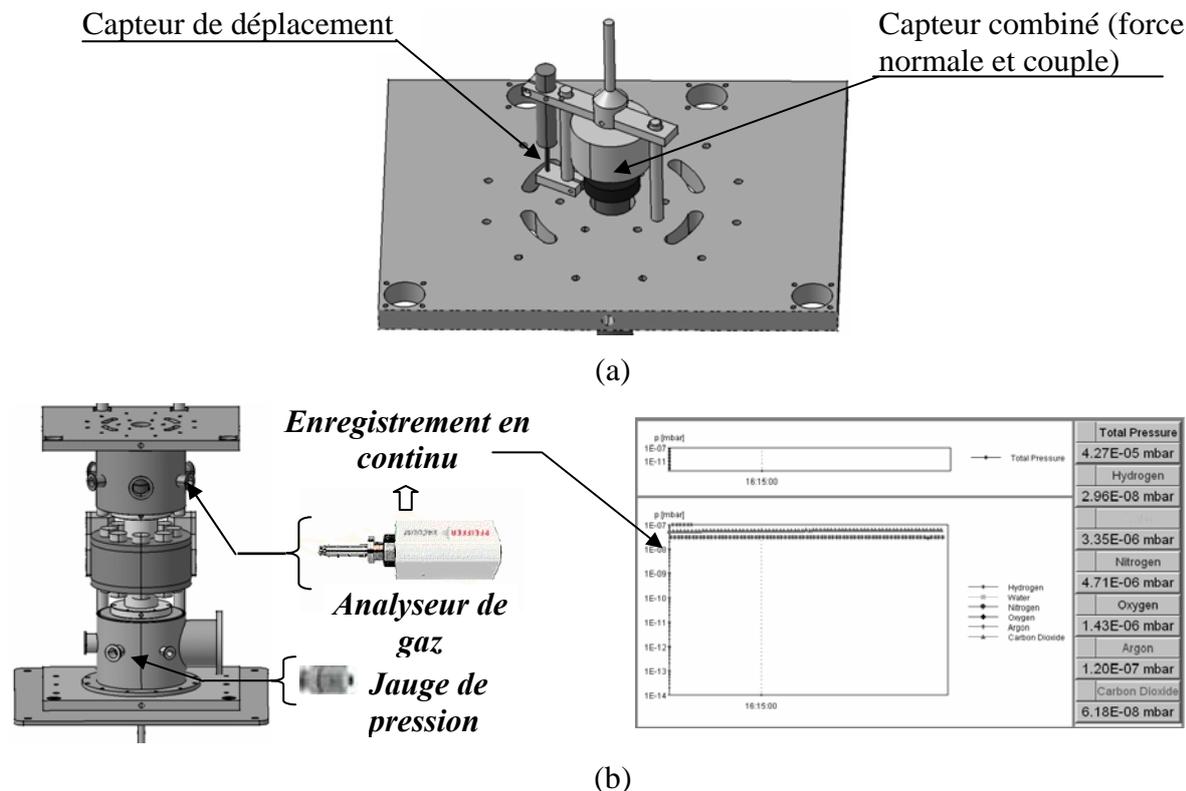


Figure II.13 : Position des capteurs (a) couplemètre et capteur de déplacement, (b) position du spectromètre de masse et la jauge de pression ainsi qu'un enregistrement en continu de l'analyse des gaz.

L'acquisition des données se fait en continue grâce à une console d'acquisition HBM de type SPIDER 8, ayant huit voies d'acquisition (quatre pour des capteurs à jauge ou à induction et quatre thermocouple) et branchée sur PC via le port parallèle. Le calcul du coefficient de frottement se fait en même temps que l'acquisition et l'exportation des résultats s'effectue sous format ASCII exploitable sous EXCEL. Les connexions entre le SPIDER et les différents fils de capteurs sont assurées par des passages étanches prévus au niveau des deux couronne-satellites supérieure et inférieure.

II.3. Performances du tribomètre environnemental

Nous pouvons résumer les performances de notre tribomètre environnemental comme suit :

- **Rigidité**

Afin d'étudier l'état vibratoire du tribomètre, nous avons effectué une étude vibratoire qui consiste en un essai à vitesse variable en imposant une rampe d'accélération de 0 m/s jusqu'à 1,5 m/s en 10 minutes dans le but de balayer le plus grand nombre de fréquences harmoniques. On effectue un chargement de 15 N sur un couple homogène d'acier. Deux configurations de montage ont été adoptée : avec fourreau et sans le fourreau. L'analyse fréquentielle de Fourier en fonction des amplitudes (figure II.14), a révélé le rôle du fourreau pour atténuer les vibrations et rigidifier le montage. C'est pour cette raison que nous allons mener nos essais avec le fourreau même à pression atmosphérique.

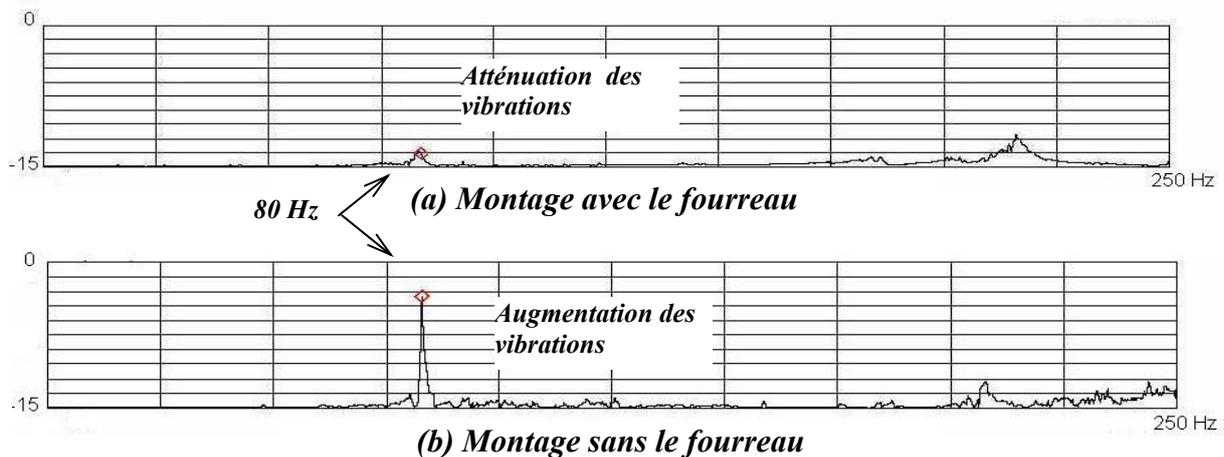


Figure II.14 : Analyse fréquentielle de l'état vibratoire du tribomètre (a) avec le fourreau et sans le fourreau.

Par ailleurs, le spectre vibratoire est relatif à l'état de la machine. Nous pouvons considérer un état de référence relatif au premier montage de la machine (tribomètre neuf, éléments de guidage non usés) et comparé cet état ponctuellement dans un but d'aider à

décider de la défektivité des éléments de guidage ou de la mauvaise planéité pouvant se produire entre différentes interfaces qui se situent entre les arbres et les porte-échantillons.

En comparant les niveaux de l'amplitude vibratoire à des chartes de sévérité, les niveaux d'alarme et de pré-alarme peuvent être établis de trois façons:

- de façon absolue d'après certains guides tels la norme ISO 10816-1, ou encore
- en choisissant des niveaux relatifs au niveau de référence. Il est usuel de choisir un niveau d'alarme égal à 10 fois le niveau de référence et un niveau de pré-alarme égal à 2,5 fois le niveau de référence.
- si on considère que la variation des mesures suit une loi normale, alors toute amplitude dépassant $X_{ref} + 3\sigma$ (X_{ref} étant l'amplitude de référence, σ est l'écart-type) est anormale et peut être considérée comme un niveau de pré-alarme précoce.

A titre d'exemple, à la fin de la thèse (après 14 mois d'essais), nous avons effectué une autre analyse fréquentielle et nous avons remarqué que l'amplitude a atteint un niveau pouvant être qualifié d'alarmant : nous constatons un facteur de 3 par rapport à l'amplitude de référence, figure II.15, ceci implique un changement des bagues d'entraînement (les paliers lisses IGUS).

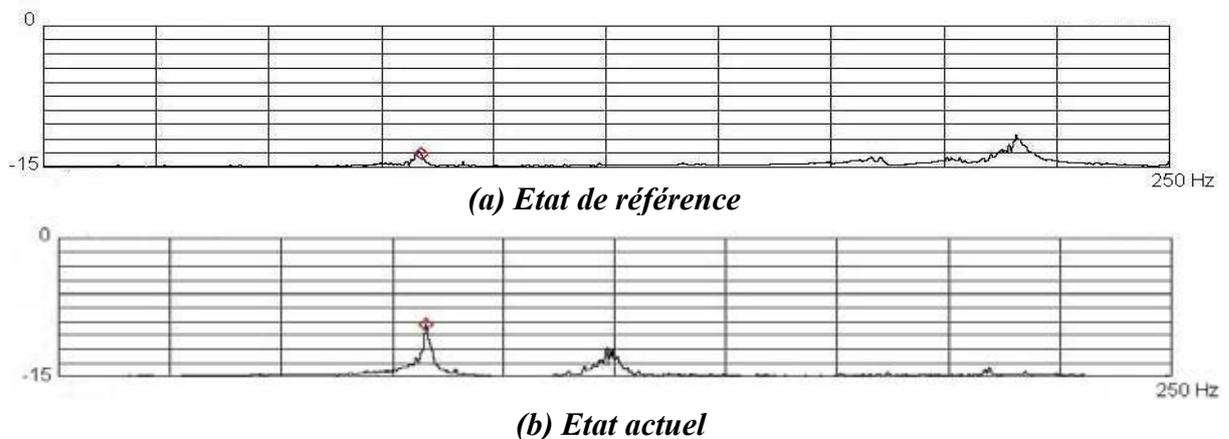


Figure II.15 : Analyse vibratoire pour la détection de défektivité dans le tribomètre : (a) état de référence relatif à l'état neuf de la machine et (b) état actuel de la machine ayant servi pendant 14 mois.

- **Fonctionnement en boucle fermée**

Le moteur est commandé en boucle fermée afin d'assurer une vitesse constante pendant tout l'essai. Nous avons étudié l'influence de l'asservissement sur le frottement et nous avons conclu que les valeurs du coefficient de frottement peuvent être supérieures à

l'unité étant donné que le variateur de vitesse est réglé de telle manière à contraindre tout couple résistant pouvant conduire à une diminution de la vitesse imposée (figure II.16).

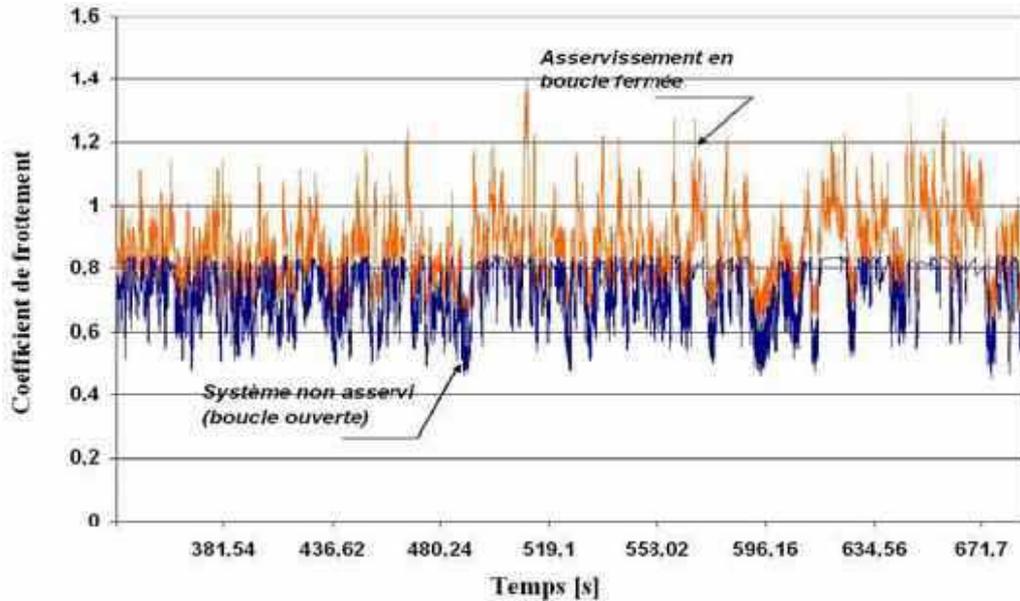


Figure II.16 : Essais effectués en régime asservi (boucle fermée) et en régime non asservi (boucle ouverte)

- **Instrumentation**

- **Capteur combiné (de couple et de force normale) :**

Pendant la conception, nous nous sommes attachés à privilégier des capteurs de force peu encombrants qu'il nous a fallu intégrer selon l'axe des sollicitations afin de récupérer les informations issues du contact. Ainsi, nous avons choisi un capteur combiné pouvant mesurer à la fois le couple et la force normale. L'inconvénient de ce genre de capteur est que la mesure du couple interfère sur celle de la force normale : la déformation de la jauge par torsion induit une déformation latérale qui s'ajoute alors à celle déjà générée par le chargement et conduit donc à une surévaluation des mesures de la force normale. En pratique, nous nous servirons de la mesure de la force normale essentiellement en statique afin de fixer précisément la valeur du chargement et de la mesure du couple exercé sur le pion lorsque les essais sont réalisés en vide primaire et secondaire : la pression atmosphérique n'est plus équilibrée dans ces deux cas.

- **Capteur de déplacement**

Le capteur de déplacement est important pour le montage du tribomètre afin de calibrer la hauteur de l'arbre supérieur par rapport à la taille moyenne des pions afin d'éviter une course

du soufflet métallique supérieure à 10 mm et régler la position de l'arbre selon les modifications éventuelles de la taille des échantillons. En dynamique, ce capteur amplifie l'amplitude du bruit de fond et des vibrations de par sa position éloignée de l'axe des arbres.

- **Jauge de pression et analyseur de gaz**

Après avoir effectué un vide secondaire dans l'enceinte et un chauffage à 650°C nous avons remarqué une élévation de la pression totale (ce qui est normal étant donné que la pression est proportionnelle à la température). Une analyse des gaz a été effectuée par spectrométrie de masse (au niveau de la couronne-satellite supérieure) et a révélé une équivalence de la pression affichée par la jauge de pression (implantée au niveau de la couronne-satellite inférieure, figure II.17).

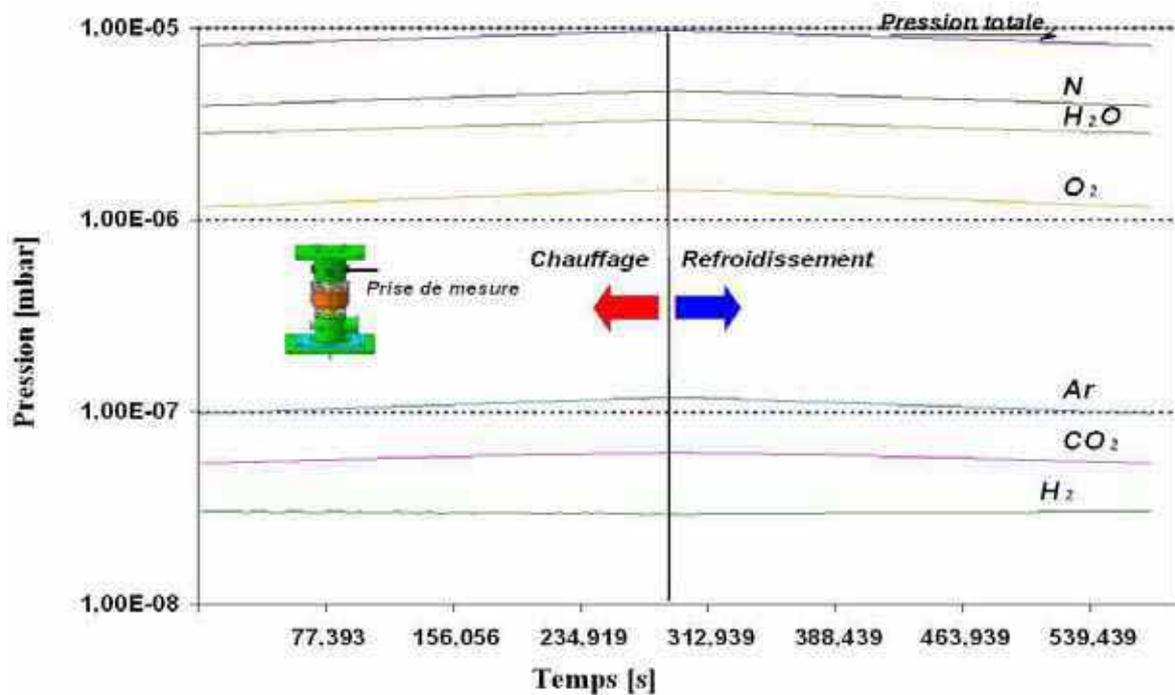
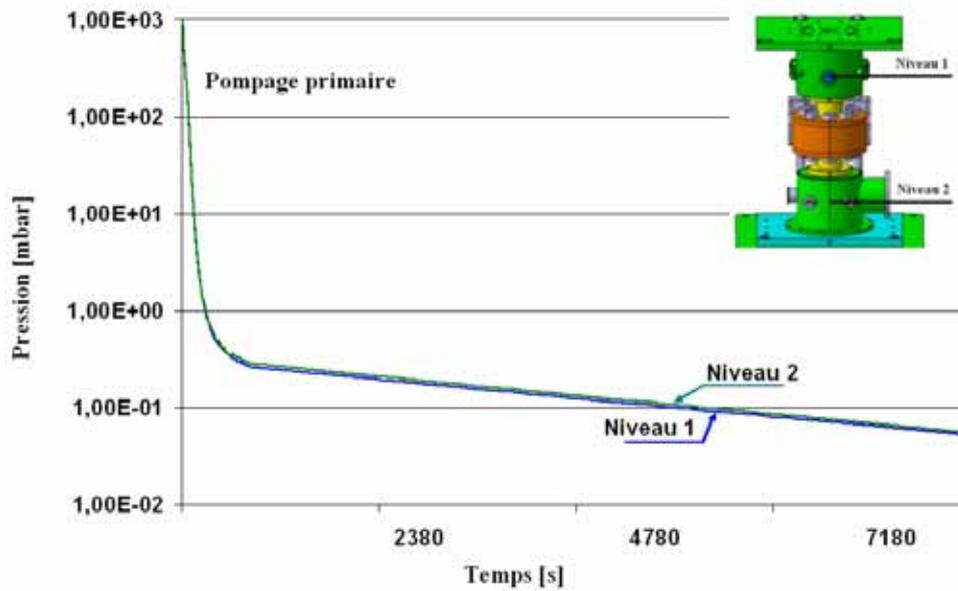


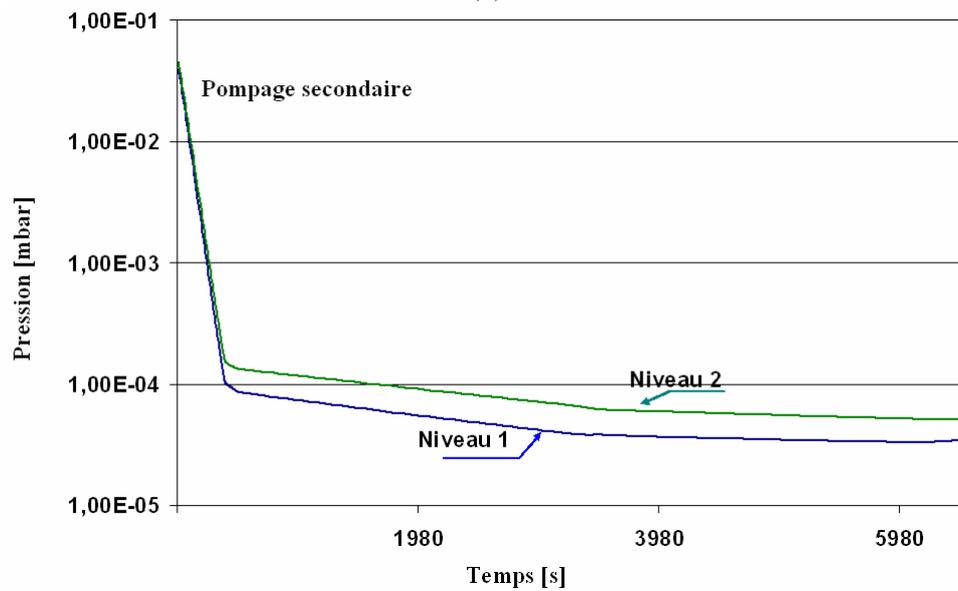
Figure II.17 : Spectrométrie de masse pendant un cycle de chauffage sous vide secondaire

• **Vide**

Pour vérifier l'homogénéité du vide dans cette enceinte, des enregistrements de pression ont été effectués au niveau du groupe de pompage (niveau 2) et au niveau de la couronne-satellite supérieure (niveau 1) à l'autre extrémité de l'enceinte, au-delà du fourreau contenant les échantillons. Les écarts de pression mesurés sont de 1 % pour un vide primaire (figure II.18a) mais de l'ordre de 15 % pour un vide secondaire (figure II.18b), écart acceptable en raison de la très faible pression mesurée.



(a)



(b)

Figure II.18 : Performance de pompage entre deux niveaux de mesure situés entre les deux couronne-satellites. (a) Comparaison dans le cas d'un pompage primaire (b) et d'un pompage secondaire [Adamou 2004].

Nous avons constaté que la suppression de la vanne à tiroir située entre la couronne-satellite inférieure et la pompe turbo-moléculaire a permis d'atteindre plus rapidement un vide secondaire (55 min de plus avec la vanne-tiroir).

- **Chauffage et refroidissement**

Le chauffage des échantillons, confinés dans l'enceinte à vide, se fait par rayonnement de la surface interne du fourreau. La montée en température des échantillons est très rapide (de l'ordre de 7 min de 20 à 900°C, figure II.19). Ce type de chauffage présente les deux avantages des chauffages résistif et inductif en termes d'homogénéité de la zone d'étude et de la rapidité en montée de la température.

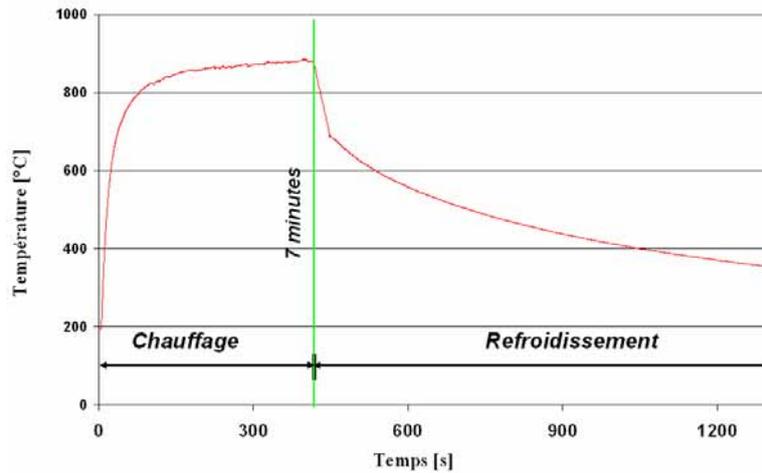


Figure II.19 : Performance de l'élément chauffant à 900 °C [Adamou 2004].

Nous avons implanté des thermocouples au niveau de l'interface bague / arbre et nous constatons une température qui n'excède pas 500 °C lorsque le cœur de l'enceinte est à 900°C. Les axes de chargement (en base cobalt) constituent une première barrière thermique.

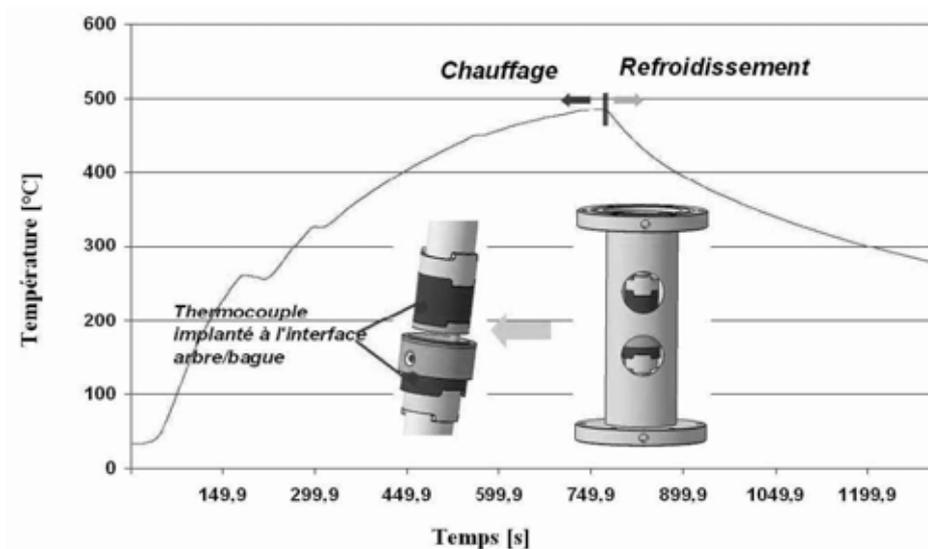


Figure II.20 : Variation de la température au niveau des interfaces arbre / porte-échantillon.

Les boîtes à eau constituent une deuxième barrière thermique et protègent les éléments d'étanchéité et les capteurs. Nous avons implanté un thermocouple au niveau de l'interface arbre / boîte à eau et nous avons une température stable égale à 19°C (figure II.21).

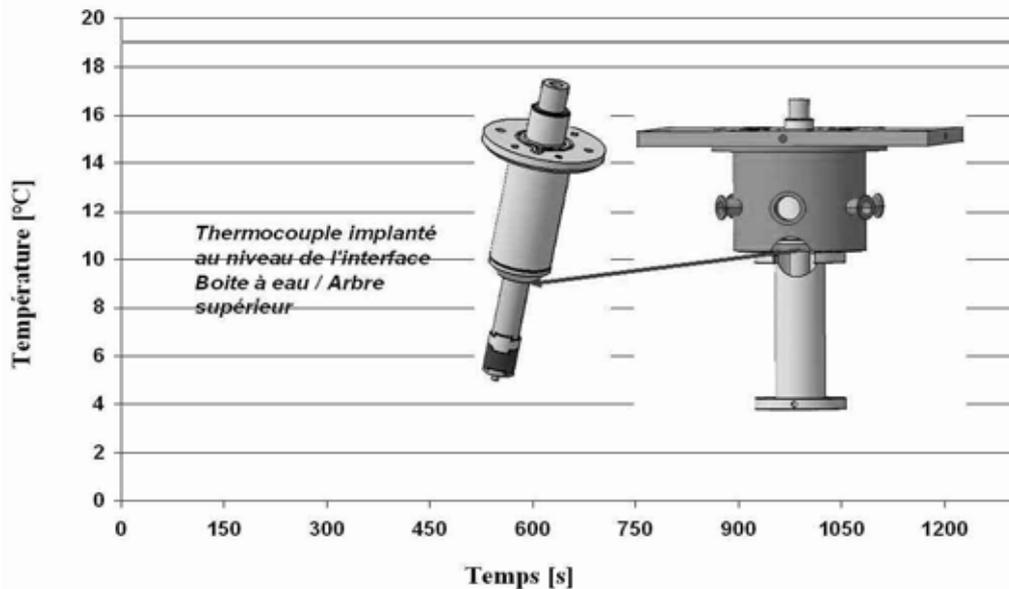


Figure II.21 : Stabilité de la température à l'interface arbre / boîte à eau.

II.4. Validation du tribomètre environnemental

Pour valider notre dispositif, nous avons effectué des essais tribologiques sur des échantillons en acier faiblement allié 35 NiCr6 (anciennement 35NC6) : 0,35% C, 1,5% Ni et des traces de Cr.

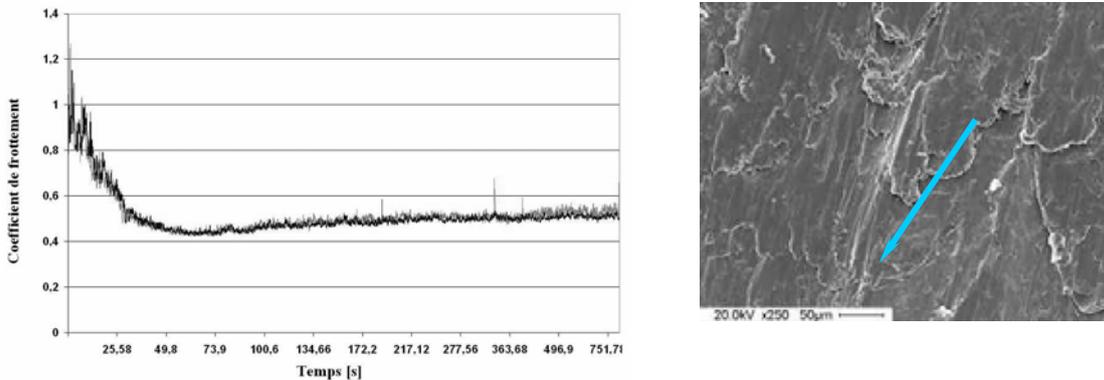
Avant de procéder aux tests de frottement, les échantillons sont polis (polissage miroir) et nettoyés aux ultrasons avec un détergeant (Bioblock Scientific/ Micro 90) puis rincés à l'eau déminéralisée et enfin à l'éthanol pendant 10 min, toujours aux ultrasons puis séchés en étuve à 60°C.

Les essais ont été effectués en couple homogène à 400°C dans trois conditions de pression d'air : pression atmosphérique, vide primaire à $4 \cdot 10^{-2}$ mbar, et vide secondaire à $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Les échantillons ont subi une oxydation préalable in situ de 30 min à 400 °C immédiatement avant frottement. Le refroidissement des échantillons après essai se fait dans l'enceinte du tribomètre. Tous les essais se sont déroulés à vitesse constante de 1 m/s et à charge constante de 15 N sur une durée de 20 min. Ces essais ont été répétés deux fois sous les mêmes conditions afin de s'assurer de la reproductibilité des essais .

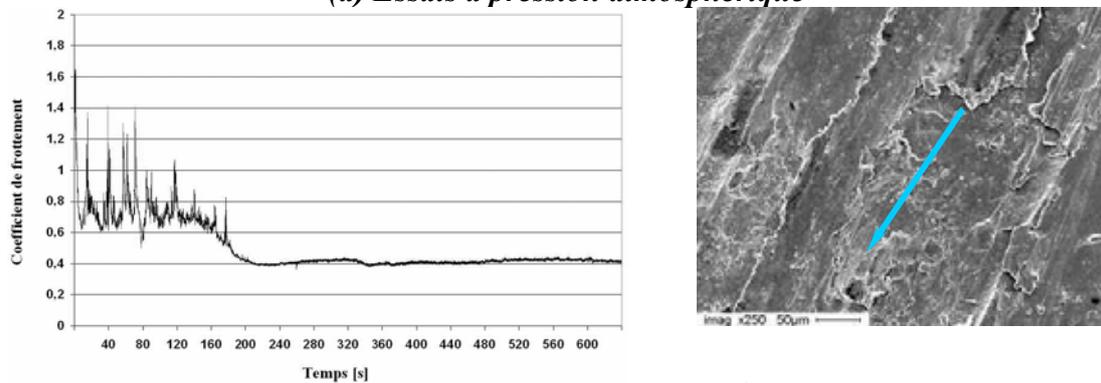
- **Résultats expérimentaux**

Les coefficients de frottement enregistrés dans les différentes conditions montrent différents comportements (figure II.22).

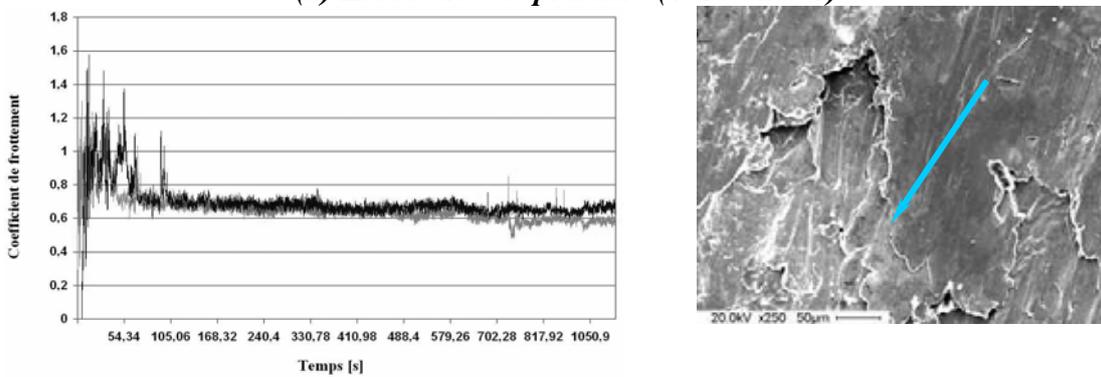
- à pression atmosphérique, le coefficient de frottement se stabilise autour d'une valeur inférieure à 0,6.



(a) Essais à pression atmosphérique



(b) Essais en vide primaire ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar)



(c) Essais en vide secondaire ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar)

Figure II.22 : Comportement en frottement et observations MEB du disque en acier 35NiCr6 (couple homogène, à 400°C, 1 m/s et 15 N) dans différents environnements (pression atmosphérique, vide primaire et vide secondaire).

- dans un vide primaire, deux régimes de frottement sont observés. Le premier est caractérisé par une chute du frottement après un stade transitoire fortement perturbé, le second est plutôt stable et atteint une valeur quasi stationnaire de 0,5.

- le dernier essai, effectué sous vide secondaire, montre que la courbe de frottement enregistrée est caractérisée d'abord par une étape transitoire plus longue que l'essai précédent, relayée par un régime stable qui tend à se stabiliser à une valeur du coefficient de frottement de 0,6.

Les essais de reproductibilité donnent les mêmes observations.

Les observations MEB montrent un sévère enlèvement de la matière sous forme de plateaux et ceci pour les trois conditions d'essai. A la pression atmosphérique, des particules d'usure ont été compactées et agglomérées créant des couches de transfert le long de la piste de frottement. Sous vide (figures II.22b et II.22c), les surfaces usées sont plus lisses et la déformation est plus importante. Les épaisseurs de ces couches pour le vide primaire comme pour le vide secondaire, sont plus importantes, ceci est dû à des fortes interactions adhésives opérant dans le contact.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[ADAMOU 2003] ADAMOU A.S, DENAPE J, PARIS J-Y, SALABURA J-C, ANDRIEU E, DUCROUX C "Conception d'un tribomètre environnemental pour l'étude de la réactivité des surfaces frottantes", Actes des Journées Francophones de Tribologie 2003, à paraître aux Presses Polytechniques Universitaires Romandes.

[ADAMOU 2004] ADAMOU A.S, DENAPE J, PARIS J-Y, ANDRIEU E "Mise au point d'un tribomètre environnemental : application à l'étude d'un alliage base nickel", Actes des Journées Francophones de Tribologie 2004, à paraître aux Presses Polytechniques Universitaires Romandes.

[BATES 1974] BATES T.R, LUDEMA K, BRAINARD C, "A Rheological Mechanism of Penetrative Wear", *Wear* 30 (1974) 365-375.

[BOHEM 2001] Boehm M, Grossiord C, Le Mogne T, Martin J.-M, "Un tribomètre analytique sous ultravide et son application à la tribochimie du laminage", *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, (2001) 149-157.

[CARIGNAN 1992] CARIGNAN F. J "High Temperature Tribometer", Final Report, Aero Propulsion and Power Directorate Wright Laboratory (AFSC), (1992), 1-22.

[GEE 1990] GEE M.G, MATHARU C.S, ALMOND E.A, EYRE T. S "The Measurement of Sliding Friction and Wear of Ceramics at High Temperature", *Wear*, 138, (1990), pp 169-187.

[GLAESER 1993] GLAESER W.A, BAER D, ENGELHARDT M "In Situ Wear Experiments in the Scanning Auger Spectrometer" *Wear* 162, (1993) 132-138.

[MARTIN 1999] MARTIN J.M, LE MOGNE T, BOEHM M, GROSSIORD C "Tribochemistry in the Analytic UHV Tribometer" *Tribology International* 32 (1999) 617-626.

[MARZOUKI 2005] MARZOUKI M, RICHARD C, KOWANDY C, KEFFERSTEIN R, DESSAIN C, "Conception d'un tribomètre pour la simulation de l'emboutissage des tôles à haute température" à paraître dans *Tribologie et conception mécanique (Actes des JFT 2004 à Saint Ouen - France)* PPUR.

[NAERHEIM 1993] NAERHEIM Y "A SEM/AES/XPS Tribometer for Rolling and Sliding Contacts" *Wear* 162 (1993) 593-596.

[NAKAYAMA 1996] NAKAYAMA K, KOBAYASHI T "Effect of Dissolved Oxygen on the Formation of Iron Fluoride, Friction and Wear in an Iron/Iron Frictional System Under Perfluoropolyether" *Fluid Lubrication, Wear* 198, n° 1-2, (1996), 52-57.

[OSTROVSKAYA 2001] OSTROVSKAYA Y. L, YUKHNO T. P, GAMULYA G. D, VVEDENSKIY YU.V , KULEBA V.I "Low Temperature Tribology at the B. Verkin Institute for Low Temperature Physics & Engineering (historical review) ", *Tribology International* 34, n°4 (2001) 265-276.

[PALMONARI 1989] PALMONARI C, ESPOSITO L, TOSCANO E.H "Tribological Tests in Ceramics Materials Development: a Pin-on-Disk Tribometer For High Temperature and Controlled Atmosphere", Conference Evolution of Advanced Materials - Milano (Italy), (1989) 633-638.

[PLATON 1986] PLATON F "Standard Tribological Tests for Engineering Ceramics" Ceramic Materials and Components for Engines, D. Keram. Ges. Publi. (1986) 735-757.

[SALLIT 2000] SALLIT I "Conception et réalisation d'un tribomètre haute température – Application à l'étude du frottement et de l'usure dans les procédés de mise en forme", Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (2000).

[SEMENOV 1995] SEMENOV A.P "Tribology at High Temperatures" Tribology International 28, n°1, (1995) 45-49.

[SLINEY 1991] SLINEY H. E, DELLACORTE C "A New Test Machine For Measuring Friction and Wear in Controlled Atmospheres up to 1200 °C", Lubrication Engineering 47, n° 4 (1991) 314-319.

[VERGNE 2001] VERGNE C "Analyse de l'influence des oxydes dans le frottement d'une fonte pour outil de travail à chaud" Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2001).

TROISIEME CHAPITRE : MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Techniques de caractérisation _____	75
III.1.1. Analyse ESCA _____	75
III.1.2. L'analyse SIMS _____	76
III.1.3. Profilométrie et détermination des taux d'usure _____	79
III.2. Matériau étudié : Alliage 718 (Inconel 718) _____	81
III.2.1. Choix du matériau d'étude _____	81
III.2.2. Caractéristiques de l'alliage 718 _____	83
III.2.3. Analyse de l'alliage 718 poli _____	84
III.2.4. Analyse de l'alliage 718 chauffé à 650°C _____	86
III.2.5. Caractérisation mécanique de l'alliage 718 chauffé à 650°C _____	94
III.3. Procédure expérimentale _____	96
Références bibliographiques _____	98

III.1. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

La caractérisation géométrique des surfaces et leur observation ont été effectuées classiquement par rugosimétrie tridimensionnelle, microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que par microscopie à force atomique (AFM). Pour mieux comprendre les mécanismes chimiques qui interviennent dans le comportement tribologique, nous avons effectué deux types de caractérisation par ESCA et par SIMS. Nous allons détailler brièvement ces deux techniques, même si elles sont bien connues par les chimistes des matériaux.

III.1.1. Analyse ESCA

La spectroscopie de photoélectrons ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), appelée aussi XPS (*X ray Photoelectron Spectroscopy*), est basée sur l'effet photoélectrique. L'échantillon reçoit une radiation monochromatique X (ou UV), sous vide secondaire (10^{-9} mbar). L'information sur la chimie de surface est obtenue par analyse de l'énergie du flux de photoélectrons émis. Cette technique renseigne, non seulement sur la composition chimique élémentaire de la surface, mais également sur les types de liaisons chimiques présentes sur l'extrême surface de l'échantillon.

La position énergétique d'un signal photoélectrique représente l'énergie de liaison d'un électron dans une configuration donnée. Tout changement de cet état électronique s'accompagne d'une modification énergétique du pic de quelques dixièmes à une dizaine d'électronvolts. Cette propriété rend possible la détermination des liaisons atomiques, c'est-à-dire l'appartenance d'un atome à certaines liaisons ou fonctions chimiques. Par exemple, dans le cas des métaux, nous pourrions mettre en évidence leur degré d'oxydation.

Les analyses ESCA, présentées dans cette étude, ont été confiées au laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de PAU (U.A. CNRS). Elles ont été réalisées par C. Guimon (Directeur de recherche) sur un spectromètre SSI (Surface Sciences Instruments) modèle 301 dont la source délivre un faisceau de rayons X monochromatique d'énergie 1486,6 eV correspondant à la raie $K\alpha$ de l'aluminium. La pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-9} mbar. La dimension du spot de rayons X (300 μm par 600 μm) a été choisie en fonction de la taille des détails à analyser. Les spectres ont été réalisés en mode "énergie passante constante" (150 eV) sur des surfaces ayant subi un léger décapage ionique (10 s). Cette opération de décapage est souvent préconisée pour éliminer une grande partie des contaminants superficiels adsorbés (tel que le carbone). Elle peut entraîner cependant la formation de carbures métalliques sur les métaux purs par combinaison avec le carbone de contamination, ainsi que provoquer la réduction des oxydes métalliques. C'est pour cette raison que les conditions de décapage ont été soigneusement choisies afin d'éviter ces problèmes (voltage de 4 kV, intensité du courant ionique de 10 mA).

L'étalonnage des spectres est effectué par rapport à la bande C1s du carbone de contamination d'énergie de liaison 284,6 eV. La décomposition des bandes expérimentales (pics élémentaires) est obtenue à l'aide de courbes théoriques représentant une combinaison de gaussiennes (80 %) et de lorentziennes (20 %). Les éléments de surface sont identifiés par rapport à leur niveau d'énergie, et leur concentration est donnée en pourcentage atomique correspondant à l'aire sous la courbe obtenue pour chacune des décompositions. Les composés de surface tels que les oxydes et hydroxydes (FeO, Fe₂O₃, ZrO₂, Fe(OH)₂, ..) sont déterminés à partir des niveaux d'énergie des éléments de base les constituant (Fe, Zr, O, ...).

La sensibilité de la technique aux toutes premières couches de la surface est marquée par la présence d'un fond d'électrons secondaires important provenant des chocs inélastiques des photoélectrons avec les atomes de l'échantillon. La mesure de l'énergie et de l'aire de ces pics permet d'effectuer l'analyse élémentaire et chimique quantitative de la surface des solides.

III.1.2. L'analyse SIMS

L'interaction d'ions de quelques keV d'énergie avec la surface d'un solide donne naissance à des émissions secondaires variées de photons, d'électrons, d'atomes, d'ions et de molécules neutres ou ionisées. Dans la mesure où ces émissions sont caractéristiques de la nature chimique des éléments qui composent le solide, elles présentent un intérêt analytique certain. C'est ainsi que de nombreuses méthodes d'analyse des solides se sont greffées sur l'interaction ion - matière, dont la plus répandue est l'analyse par émission ionique secondaire ou encore SIMS. Cette méthode, fondée sur la spectrométrie de masse des ions secondaires produits lors de la pulvérisation du solide, constitue une méthode de microanalyse chimique et isotopique locale.

L'analyse par SIMS comporte quatre étapes successives :

- le bombardement de l'échantillon, sous vide, par des particules primaires (la plupart du temps des ions) dont l'énergie est de quelques keV ;
- l'abrasion des couches les plus superficielles : les espèces secondaires ainsi produites sont essentiellement (> 99%) constituées d'espèces neutres, les ions secondaires (positifs ou négatifs) ne représentant qu'une faible fraction (<1%) ;
- la collecte des ions secondaires, avant leur injection dans un spectromètre de masse qui filtre les différentes espèces selon leur rapport masse/charge,
- enfin, la détection des ions secondaires sous forme d'une intensité I.

Quatre types d'informations peuvent être obtenus :

- la composition des toutes premières couches atomiques (mode d'analyse statique). Dans ce cas, la densité de courant d'ions primaires doit être très faible (de l'ordre du nA/cm²)
- des profils de concentration en fonction de la profondeur (mode d'analyse dynamique). Pour cela, le courant ionique doit avoir une densité élevée (de l'ordre du mA/cm²). Les profils présentés dans cette étude ont été obtenus pour des zones de balayage de 150 par 150 µm.
- l'imagerie ionique en mode balayage. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau ionique primaire très focalisé (faible densité de courant) et l'image ionique secondaire obtenue est affichée sur un CRT à balayage synchrone de la même manière qu'avec un MEB. Les images présentées dans ce travail ont une taille de 250x250 µm² et la résolution latérale est de l'ordre de 0,2 µm.
- l'imagerie ionique en mode direct (Resistive Anode Encoder, RAE) permet enfin l'acquisition d'images au fur et à mesure de l'abrasion de la surface d'un échantillon. A partir de ces images (disques de 150 µm de diamètre), il est ensuite possible de reconstruire des profils de concentration locaux en fonction du temps d'abrasion. La résolution latérale atteinte est de l'ordre du micromètre mais la résolution en profondeur est moins bonne qu'en mode profil.

Le choix de la nature des ions primaires et de la polarité (positive et négative) des ions secondaires découle des considérations suivantes :

- utilisation d'ions O²⁻ (éventuellement analyse sous pression partielle d'oxygène) pour la détection sous forme d'ions secondaires positifs des espèces à faible énergie d'ionisation, comme les métaux facilement ionisables et certains non-métaux (Si, C),
- utilisation d'ions primaires alcalins (Cs⁺) pour l'analyse d'ions secondaires négatifs des espèces à forte affinité électronique, comme H, C, O, S, tous les métalloïdes, beaucoup de non-métaux, les métaux nobles (Au, Cu, etc.),
- utilisation d'ions primaires Cs⁺ et détection d'ions secondaires MCs⁺ (ou MCs²⁺), pour l'analyse de certaines espèces difficiles à ioniser sous les deux polarités (N, Zn, Cd, Hg, etc.).

Dans notre cas, la volonté étant d'obtenir des profils de concentration des éléments métalliques oxydés, notre choix s'est porté sur une source d'ions césium Cs⁺ qui conduisent à un taux de pulvérisation plus élevé. Par ailleurs, l'oxygène ayant un fort caractère électro-négatif, l'électropositivité des ions Cs⁺ favorise l'émission des ions négatifs oxygène. Cependant, deux types de détection d'ions ont été effectuées :

- détection d'ions négatifs du type MO⁻. Ce mode de détection a été utilisé dans le cas des de l'analyse des échantillons ayant subis une oxydation statique.

- détection d'ions positifs du type M^{n+} et CsM^+ afin de lever le handicap occasionné par l'effet de matrice. Ce type de détection a été utilisé pour les analyses des pistes de frottement.

Les analyses SIMS, présentées dans cette étude, ont été confiées au Service Analyseur Ionique (Département Physique) de l'INSA de Toulouse. Elles ont été réalisées par C. Armand ingénieur de recherche, sur un spectromètre CAMECA IMS 4F6 (figure III.1). La tension d'accélération des ions césium a été fixée à 1,7 kV pour un courant primaire de 100 nA.

Nous avons utilisé le SIMS pour déterminer les profils de répartition en profondeur afin de déterminer les épaisseurs des couches d'oxydes et les évolutions de chaque élément en fonction des différentes conditions de service.

1	Source d'ion césium	2	Source d'ion duoplasmatron	3	Filtrage magnétique du faisceau primaire
4	Lentille à immersion	5	Echantillon	6	Système de transfert dynamique
7	Optique de transfert	8	Fente d'entrée	9	Secteur électrostatique
10	Fente d'énergie	11	Lentille du spectromètre	12	Spectromètre
13	Secteur magnétique	14	Fente de sortie	15	Lentilles de projection
16	Système de détection	17	Déflecteur	18	Galette de microcanaux
19	Ecran fluorescent	20	Déflecteur	21	Cage de Faraday
22	Multiplicateur d'électrons				

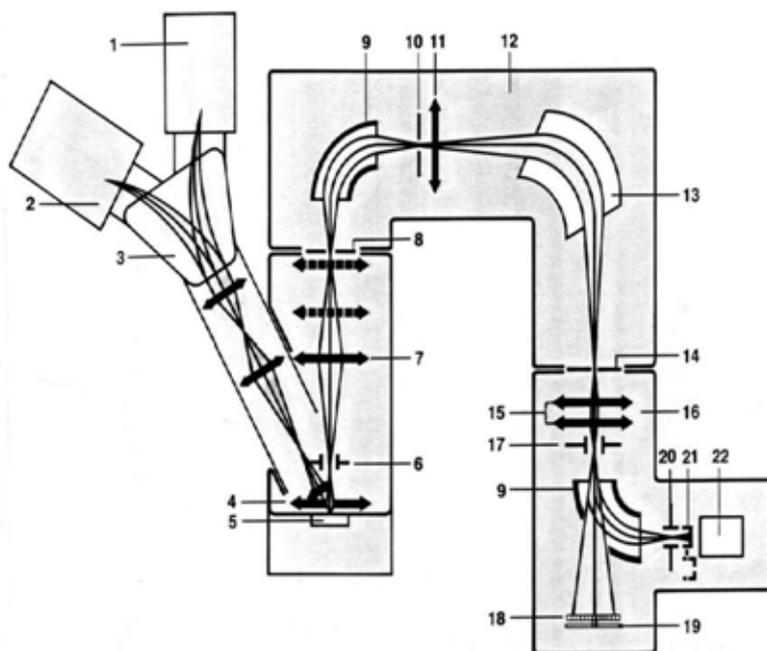


Figure III.1: Schéma du SIMS

Deux types d'analyse d'ions secondaires ont été réalisées à partir d'ions primaires Cs^+ :

- l'analyse des ions métalliques M^+ (Ni, Cr, Fe et Nb) rend compte de la concentration des éléments métalliques initialement liés à l'oxygène (oxydes métalliques),
- l'analyse des ions CsM^+ ($CsNi^+$, $CsCr^+$, $CsFe^+$ et $CsNb^+$) donne directement la concentration de l'élément qu'il soit sous forme oxydée ou non.

Deux modes de présentation sont utilisés :

- des profils de concentration en fonction de la profondeur analysée.
- des imageries ioniques des surfaces pour une profondeur d'analyse donnée spécifique à chaque élément étudié.

La comparaison des profils de concentration entre éléments M^{n+} et CsM^+ permet de déterminer l'épaisseur des couches d'oxydes (figure III.2a). Tracée en coordonnées logarithmiques, l'épaisseur de la couche d'oxydes est définie par le point d'inflexion du profil de concentration de l'élément étudié (figure III.2b). Un décalage du profil (de l'élément oxydé) vers le bas, implique un appauvrissement de l'ion, tandis que le déplacement vers la droite indique que la formation de l'oxyde est plutôt 'retardée' c'est-à-dire située en couche interne.

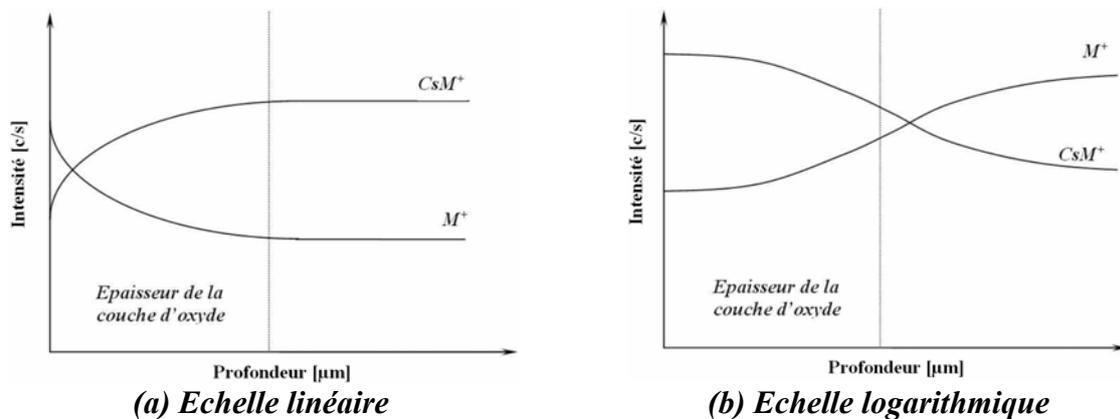


Figure III.2: Profils pour une analyse SIMS en CsM^+ et en M^+ (a) en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique

III.1.3. Profilométrie et détermination des taux d'usure

Cette technique consiste à faire des relevés topographiques à l'aide d'un palpeur, relié à un enregistreur et un ordinateur, sur une surface définie de l'échantillon, donnant ainsi une représentation en trois dimensions de la surface étudiée. Elle permet notamment la détermination des volumes d'usure des échantillons après frottement.

Les volumes d'usure des disques sont déterminés à partir des relevés topographiques obtenus par rugosimétrie tridimensionnelle. Il convient, ensuite de rapporter ce volume à l'ensemble de la trace d'endommagement qui est en forme de couronne (figure III.3b). Pratiquement, ces volumes d'usure sont mesurés par rapport à un plan de référence défini par l'opérateur ou calculé par l'ordinateur. Le logiciel (SURFASCA) détermine le volume de vide situé au-dessous de ce plan et le volume de matière qui se trouve au-dessus. Le volume d'usure est le volume du vide sous le plan de référence. Pour le pion, une mesure directe des hauteurs permet de remonter au volume de matière enlevé (figure III.3a). Le taux d'usure U des échantillons est alors défini comme :

$$U = V / (Pd),$$

Où V est le volume d'usure (μm^3), P est la charge appliquée (N) et d est la distance parcourue (m). Le taux d'usure s'exprime alors en $\mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

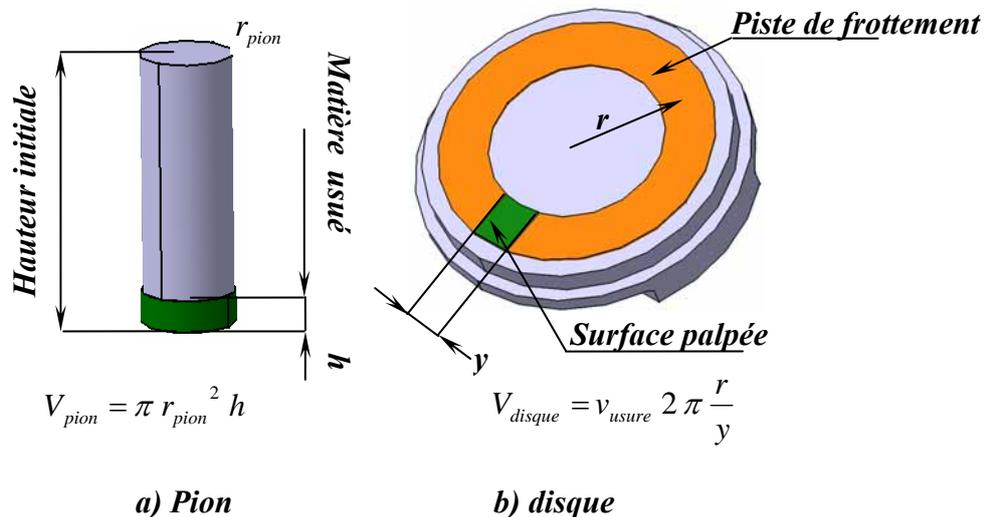
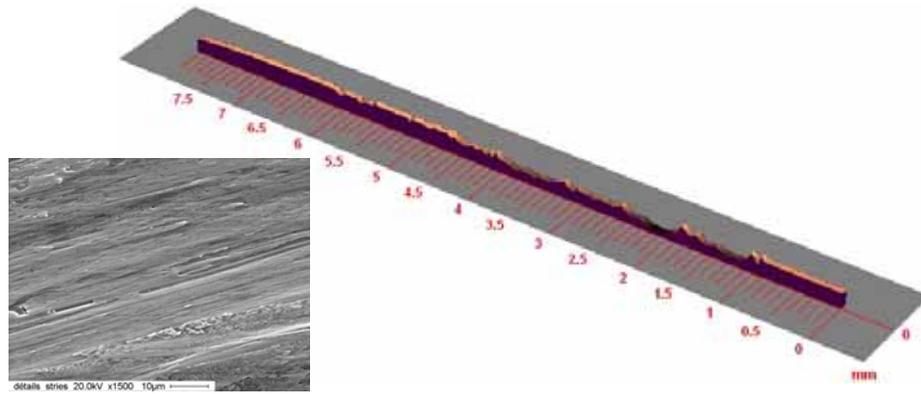
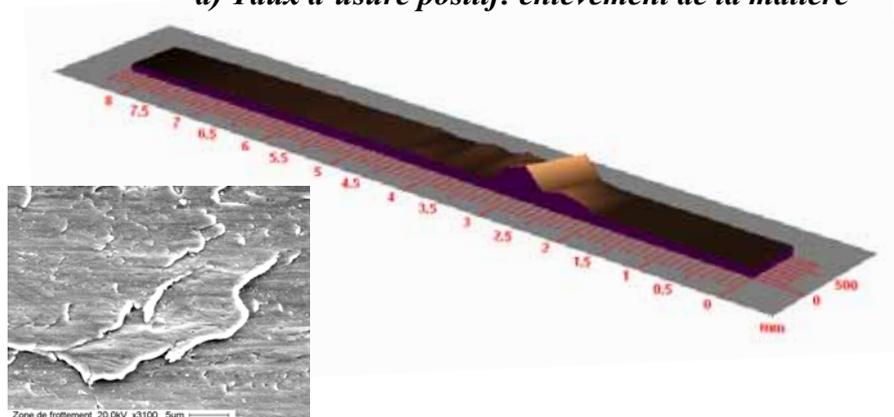


Figure III.3 : Mesure du volume d'usure pour (a) le pion et (b) le disque.

Afin de rendre compte de la dispersion accompagnant la mesure ou le calcul de certains paramètres (coefficient de frottement, dureté, taux d'usure), l'écart-type est associé à toute valeur moyenne représentée sur les courbes. Cependant, dans le cas particulier de la détermination des valeurs de taux d'usure de disque, l'incertitude traduit le degré d'uniformité de l'usure sur l'ensemble de la trace : un écart faible par rapport à la moyenne souligne une usure régulière de la trace, alors qu'une forte déviation fait ressortir le caractère non uniforme de la dégradation de la trace d'usure. Deux cas peuvent se présenter : un cas où l'accommodation des vitesses s'effectue majoritairement par un travail d'arrachement (figure III.4a) ou par transfert de matière (figure III.4b). Dans les deux cas, on procède par la mesure du volume v_{usure} d'une tranche y comme indiqué ci-dessus.



a) Taux d'usure positif: enlèvement de la matière



b) Taux d'usure négatif: colmatage de débris

Figure III.4 : Relevés de profils pour deux surfaces frottantes relatifs à a) un taux d'usure négatif et b) un taux d'usure positif.

III.2. MATERIAU ETUDIE : ALLIAGE 718 (INCONEL 718)

III.2.1. Choix du matériau d'étude

Le frottement diminue d'une manière générale avec la présence de molécules gazeuses et réactives en provoquant une adsorption au niveau des couches superficielles réduisant ainsi les forces d'adhésion entre les surfaces frottantes [Bowden 1957, Foley 1963]. En fonction de l'affinité des molécules gazeuses avec le métal, nous pouvons répertorier trois types de gaz :

- les gaz ayant une faible affinité pour les surfaces métalliques tels que les gaz inertes qui sont sans effet sur les interactions adhésives entre les surfaces frottantes [Cocks 1957],
- les gaz tel que (N_2 , H_2) qui ont plutôt tendance à réduire la stabilité des oxydes formés en surface [Bowden 1957, Foley 1963],
- les gaz ayant une forte affinité pour les surfaces métalliques (tel que l'oxygène) qui constituent des écrans efficaces aux interactions adhésives des surfaces en contact.

Une bonne connaissance des molécules présentes dans l'atmosphère environnant le contact s'avère donc très importante. Dans la bibliographie, l'effet de l'environnement est différent que ce soit sur le frottement ou l'usure : le frottement varie d'une manière pouvant être prévisible, tandis que l'effet sur l'usure est beaucoup plus complexe en raison d'une diversité de mécanismes tribologiques successifs ou synergiques [Stott 2002, Goldman 1970, Welsh 1957]. Welsh a observé de grandes modifications du taux d'usure après différentes interruptions du contact [Welsh 1957].

Dans le même contexte, Mishina considère trois types de comportement entre l'environnement et les surfaces frottantes en fonction de l'affinité de ces molécules gazeuses avec la surface des métaux (chimisorption) [Mishina 1992, Mishina 1993]:

- avec des molécules fortement réactives, la pression gazeuse joue un rôle très important. Une faible pression favorise une grande adhésion conduisant ainsi à des phénomènes de transfert entre les antagonistes. En revanche, pour une pression élevée, le taux d'usure est souvent réduit, la taille des débris d'usure est souvent importante et leur nombre est plus faible. Le meilleur exemple est donné par le chrome pour différents niveaux de vide.
- avec des molécules de faible affinité avec les surfaces métalliques, les conditions thermodynamiques nécessaires pour amorcer une adsorption sont souvent très hautes en termes de pression et de température. L'usure augmente alors avec la pression gazeuse pour atteindre un maximum lorsque la pression atteint une valeur critique suffisante pour permettre une adsorption en extrême surface. Cependant, l'apport thermique engendré par le contact peut réduire la valeur de cette pression critique.
- l'absence totale d'affinité des particules gazeuses avec certains métaux, tel que le nickel avec l'azote ou l'or avec l'oxygène conduit à une usure ne variant pas avec la pression des gaz : le régime d'usure est alors exclusivement sévère.

Dans cette étude, nous nous sommes attachés à utiliser un matériau sensible à l'environnement. Nous avons opté pour un système de frottement homogène, du type pion-disque afin d'avoir un contact ouvert en relation permanente avec l'environnement. Le métal choisi est l'alliage 718 (inconel 718), dont l'oxydation de l'élément de base est bien maîtrisée (le nickel). Il présente un premier élément d'addition sensible à l'environnement (le chrome) et un deuxième élément d'addition qui jouera le rôle de référence (le fer). Enfin, l'alliage 718 présente deux modes d'oxydation (anionique et cationique) pour le chrome et le nickel.

Il est bien clair que les aciers ne sont pas les meilleurs candidats pour une étude visant la compréhension du rôle de la réactivité en raison de leur richesse en termes d'éléments d'addition et surtout de la diversité des types d'oxydes que peut former le fer.

III.2.2. Caractéristiques de l'alliage 718

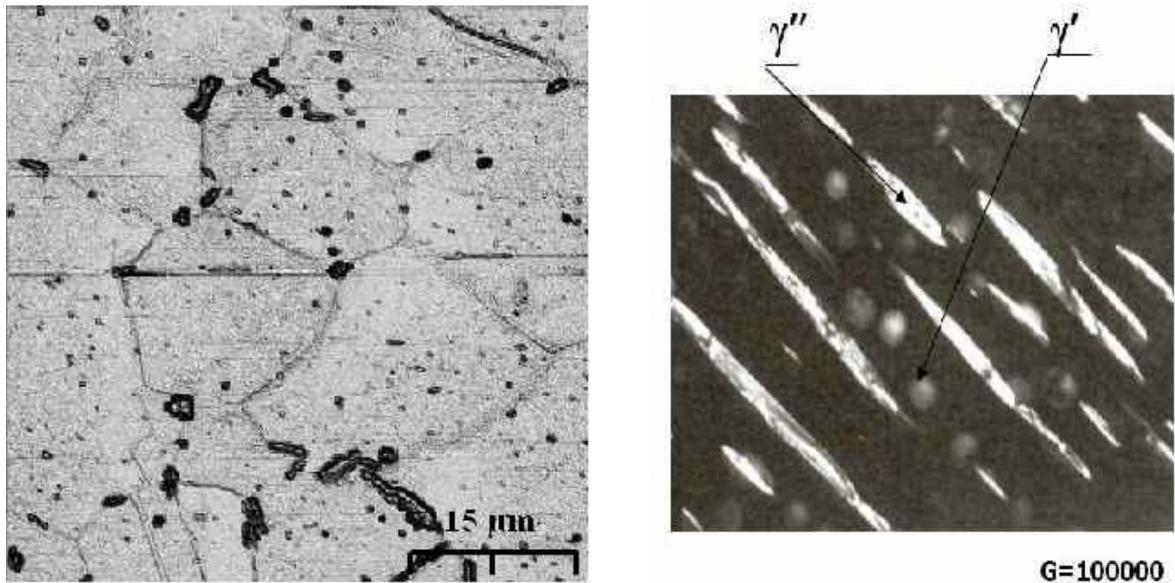
L'alliage 718 est un superalliage à base nickel qui se caractérise par une forte teneur en chrome et en fer avec addition de niobium (tableau III.1) [BURKE 1991]. Ce matériau est destiné à être forgé et sa composition chimique a été optimisée pour la tenue au fluage à haute température (aube de turbine). Ses bonnes propriétés mécaniques (tableau III.2) proviennent d'un durcissement en solution solide du chrome et du fer dans le nickel (phase γ) qui dilatent le réseau cristallin, et surtout d'un durcissement structural par précipitation de fines particules principalement de $Ni_3(Ti, Al)$ (phase γ' stable) et Ni_3Nb (phase γ'' métastable) destinées à bloquer le mouvement des dislocations [Gervais-Molins, 1995]. La phase γ' se présente sous forme quasi-sphérique, de diamètre variant de 20 à 60 nm, alors que la phase γ'' est constituée de disques minces parallèles aux plans (200) de la matrice (cohérence avec le réseau cristallin de la matrice) dont le diamètre varie de 30 à 50 nm. D'une manière générale, les paramètres du traitement thermique sont choisis de manière à éviter une importante précipitation de la phase δ (Ni_3Nb stable) constituée majoritairement de Ni_3Nb . Cette phase consomme le niobium présent à proximité des joints de grains et déstabilise la phase métastable γ'' le long de ces joints. Enfin, le carbone précipite avec le chrome, le titane et le niobium sous forme de carbures préférentiellement aux joints des grains (figure III.5). La dureté du matériau est de 430 HV. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 15 μm .

Poids %	Ni	Co	Cr	Mo	Fe	Nb	Ti	Al	Mn	Si	C
Phase γ	Bal.	0,28	22,0	2,41	23,8	1,97	0,52	0,74	0,23	0,64	0,05
Phase γ'	Bal.	-	0,50	0,4	21,5	10,2	9,40	8,0	0,35	0,35	-
Phase γ''	Bal.	0,26	0,76	1,05	0,86	25,1	4,92	0,44	0,06	0,01	-
718	Bal.	0,26	19,4	3,0	19,6	5,2	0,95	0,43	0,16	0,21	0,05

Tableau III.1 : Composition chimique de l'alliage 718 [Burke, 1991].

Dureté (HV)	$R_{E_{0,2}}$ (MPa)	R_M (MPa)	A_R (%)	E (GPa)	ν
441	1030	1177	16,3	228	0,31

Tableau III. 2 : Propriétés mécaniques de l'alliage 718 [Burke, 1991].



a) Microstructure de l'alliage 718 étudié

b) Morphologie des phases durcissantes

Figure III.5 : a) Microstructure de l'Alliage 718 (AFM) obtenue par une attaque chimique (Kalling pendant une minute). Les zones noires aux joints de grains correspondent à la phase δ (Ni_3Nb stable). b) Micrographie générale des phases durcissantes dans l'alliage 718 [Gervais-Molins, 1995]

III.2.3. Analyse de l'alliage 718 poli

- Préparation des surfaces

Les échantillons ont été prélevés dans une barre par tronçonnage puis usinés et polis avec du papier abrasif de 320, 500, 800, 1200 et finis par un polissage avec la pâte diamantée de 6 et 3 μm (figure III.6).

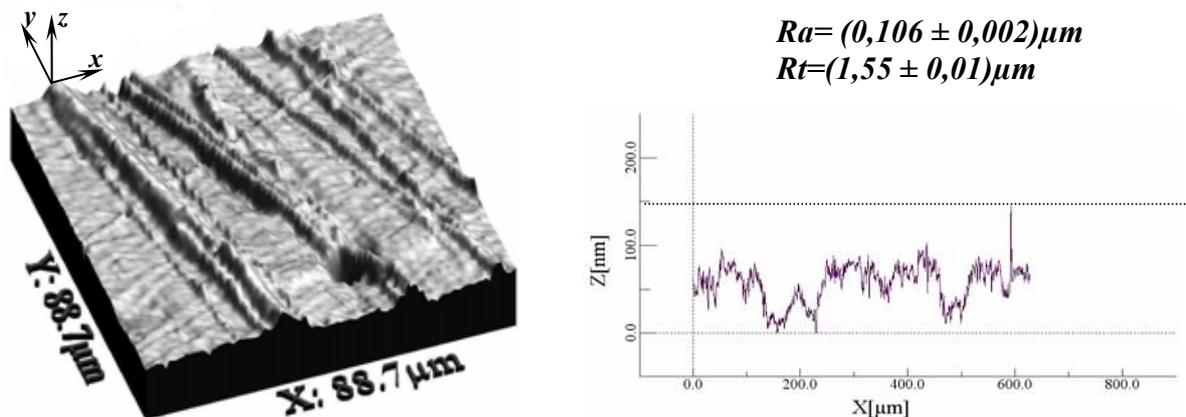
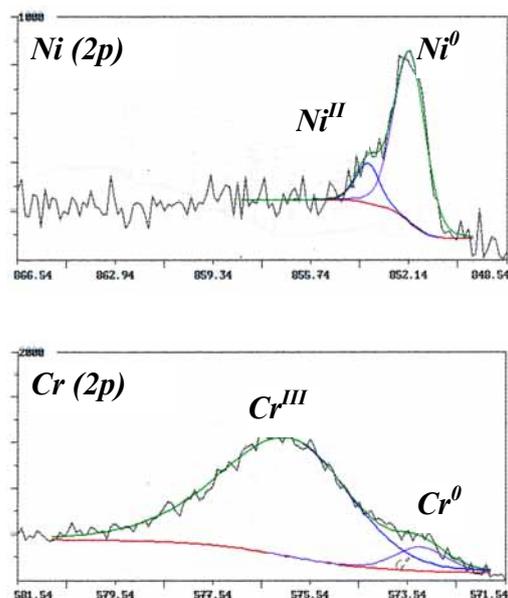


Figure III.6 : Etat de surface de l'alliage 718 poli (AFM) non attaqué.

• **Analyses ESCA**

Les analyses ESCA des échantillons ont montré un pourcentage élevé de carbone C(1s) (plus de 80 % de la composition des éléments de la surface pour l'état initial de toutes les surfaces analysées. Ce carbone entre essentiellement dans la constitution de composés organiques (alcool, hydrocarbures, ...) qui représentent une contamination importante de ces surfaces. D'autres éléments de contamination superficielle (Na, Ca, N) sont présents mais en quantité relativement faible (moins de 3 % de la composition totale des éléments en surface). L'oxygène O(1s) se partage entre gaz adsorbé et oxyde métallique (12% atomique de l'ensemble des éléments). Les éléments détectés non liés à la contamination, sont essentiellement le nickel, le chrome et le niobium. Le fer n'a jamais été détecté.

La composition d'extrême surface de l'alliage 718 avant oxydation révèle ainsi la présence de nickel et de chrome à la fois sous forme métallique (Ni^0 et Cr^0) et sous forme oxydée (Ni^{II} soit NiO et Cr^{III} soit Cr_2O_3), (figure III.7).



Elément	Energie (eV)	% atm.
C (1s)	284,6	81,06
O (1s)	529,9	12,91
Ni^{II}	851,7	65
Ni^0	853,6	35
Ni^{total}	0,90	
Cr^{II}	575,8	90
Cr^0	574,2	10
Cr^{total}	2,05	
Nb^V	206,1	100
Nb^0	202,1	0
Nb^{total}	0,60	
Ca	346,8	0,41
Na	495,1	0,82
N (1s)	397,8	1,24

Figure III.7 : Analyse ESCA de l'alliage 718 poli (avant frottement) avec tableau de concentration des éléments sans pré-oxydation.

• **Analyses SIMS**

Les analyses SIMS ont permis de suivre l'évolution de la composition chimique de l'alliage 718 en profondeur (profil de concentration) et de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde présente en surface. Un décapage de 20 s (correspondant à une profondeur abradée de 2 nm) effectué sur un échantillon poli, montre qu'à cette profondeur, les trois éléments métalliques (Ni, Cr et Fe) sont très faiblement oxydés (figure III.8).

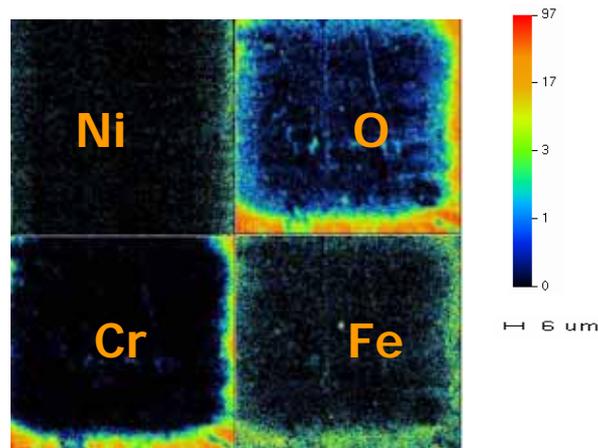


Figure III.8 : Imagerie ionique SIMS après un décapage correspondant à 2 nm de profondeur sur un échantillon initial à l'état de réception.

L'ensemble des résultats permettent de reconstituer l'état du matériau (en surface et en coupe) en localisant les différentes phases présentes (figure III.9).

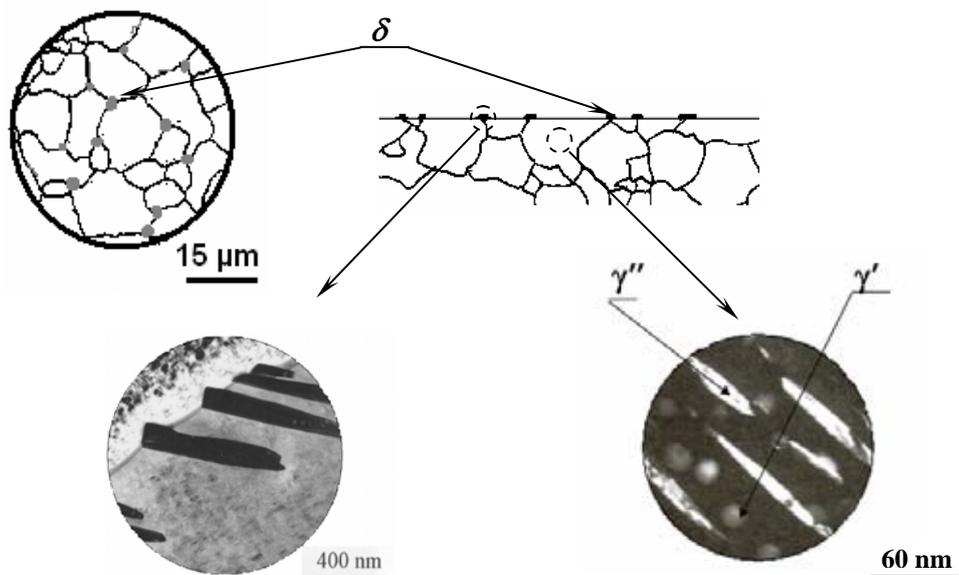
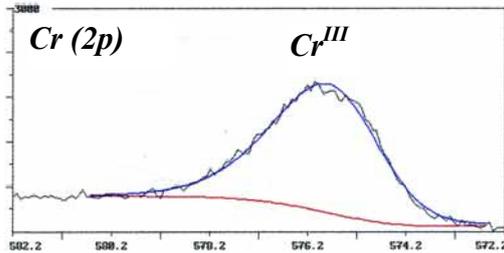


Figure III.9 : Schéma représentatif de l'état structural de l'alliage 718 à la réception.

III.2.4. Analyse de l'alliage 718 chauffé à 650°C

- Analyses ESCA

Après chauffage à 650°C pendant 30 min à l'air, les analyses ESCA montrent que le chrome apparaît exclusivement sous forme d'oxyde (Cr_2O_3) sans présence de nickel ni de fer (figure III.10).



Elément	Energie (eV)	% atm.
C (1s)	284,6	56,95
O (1s)	529,9	31,6
Ni ^{II}	851,7	100
Ni ⁰	853,6	0
Ni ^{total}	0,1	
Cr ^{II}	575,8	100
Cr ⁰	574,2	0
Cr ^{total}	7,6	
Nb ^V	206,1	0
Nb ⁰	202,1	0
Nb ^{total}	0	
Ca	346,8	0,41
Na	495,1	0,82
N (1s)	397,8	1,24

Figure III.10 : Analyse ESCA de la surface de l'alliage 718 avant frottement, dans l'état oxydé à 650°C pendant 30 min dans l'air.

- Analyses SIMS

Les analyses SIMS confirment la présence d'oxyde de chrome et l'épaisseur de la couche d'oxyde a été déterminée en effectuant des décapages successifs. Un premier décapage, correspondant à une profondeur de 50 nm, effectué sur un échantillon chauffé à 650°C pendant 30 min en vide primaire, montre que la surface est encore essentiellement constituée d'oxyde de chrome (figure III.11).

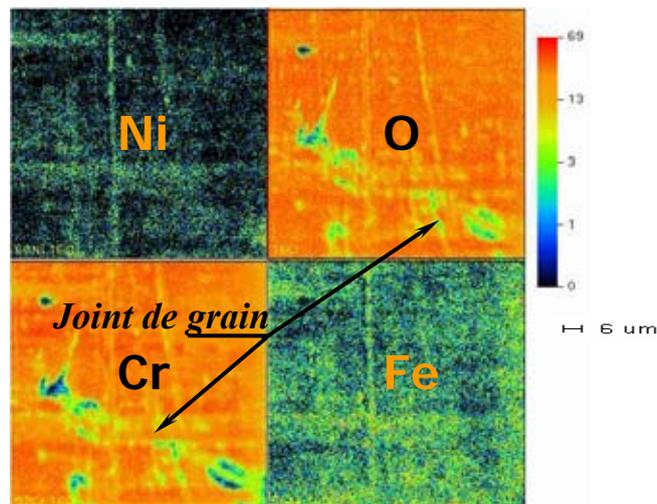
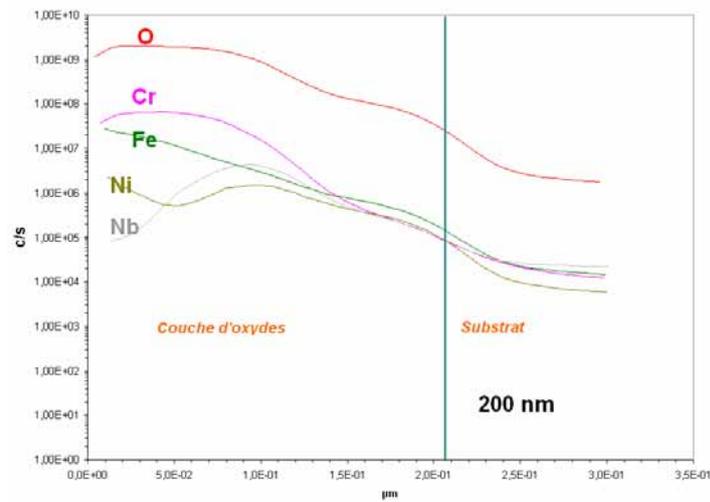
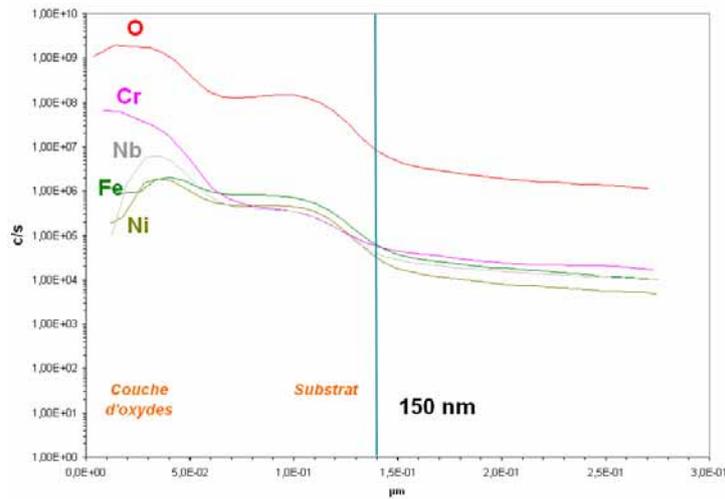


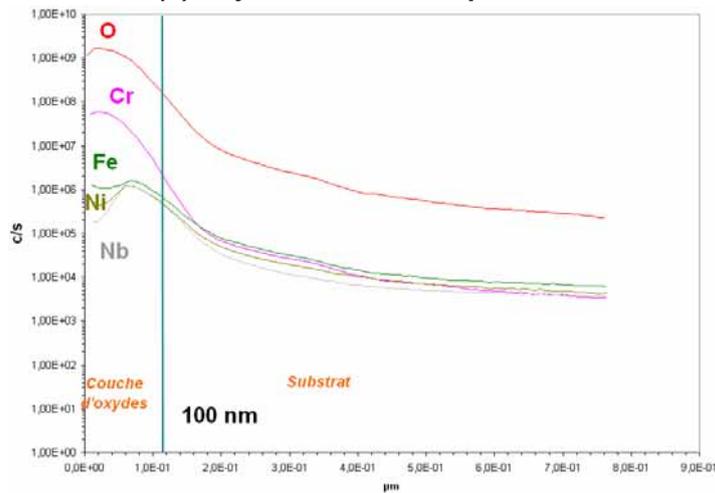
Figure III.11 : Imagerie ionique SIMS après un décapage correspondant à 50 nm sur l'échantillon après chauffage à 650°C pendant 30 min sous vide primaire.



(a) Oxydation à pression atmosphérique



(b) Oxydation sous vide primaire



(c) Oxydation sous vide secondaire

Fig III.12 : Analyses SIMS des échantillons chauffés à 650°C pendant 30 min (a) à la pression atmosphérique, (b) en vide primaire et (c) en vide secondaire.

Les spectres SIMS ont révélé une oxydation de tous les éléments d'alliage avec une présence largement préférentielle de Cr_2O_3 en couche externe quelles que soient les conditions environnementales (air, vide primaire et vide secondaire). L'épaisseur de la couche d'oxydes formée est de l'ordre de 200 nm à la pression atmosphérique (figure III.12a), de 150 nm sous vide primaire (figure III.12b) et de 100 nm sous vide secondaire (figure III.12c). A pression atmosphérique et en vide primaire, la couche d'oxydes présente deux zones d'épaisseur équivalente mais caractérisées par des teneurs légèrement différentes en éléments oxydés. L'oxyde de fer, largement présent dans la couche à pression atmosphérique, décroît fortement en vide primaire, en particulier en surface. En vide secondaire, une seule zone subsiste, essentiellement constituée d'oxyde de chrome. Les épaisseurs des couches d'oxydes obtenues corroborent avec les mesures directes par MET effectuées par Gervais-Molins [Gervais-Molins, 1995].

Le profil de l'oxygène relatif au vide primaire (figure III.12b) présente deux 'inflexions' relatives à la formation d'oxyde de fer monovalent ou d'oxydes métalliques de composition complexe. Le SIMS présente une limitation par rapport à la définition des valence des oxydes ainsi que leur stœchiométrie. Enfin, la présence du nickel sous vide primaire et sous vide secondaire est imputée à la présence de la phase δ présente au niveau des joints de grains, cette phase est composée exclusivement de nickel et de niobium sous forme Ni_3Nb .

- **Discussion**

L'oxydation à pression atmosphérique des alliages nickel-chrome à fort pourcentage de chrome conduit habituellement à la formation de deux couches continues superposées : une couche de NiO en surface et une autre de Cr_2O_3 en-dessous au contact du substrat. En effet, E. Andrieu a mené une étude systématique de la composition chimique des oxydes formés sur l'alliage 718 en faisant varier la pression partielle d'oxygène entre 10^{-5} et $3 \cdot 10^{-1}$ torr (soit entre $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar et $4 \cdot 10^{-1}$ mbar) [Andrieu, 1987]. Après une oxydation de 8 minutes à 650 °C sous ces diverses pressions partielles, les échantillons ont été analysés par spectrométrie Auger (figure III.13). Les profils d'abrasion obtenus montrent qu'à basse pression (inférieure à 10^{-3} torr), l'oxyde qui se forme préférentiellement est Cr_2O_3 alors qu'à haute pression (supérieure à 10^{-3} torr), l'oxyde détecté est riche en nickel et en fer. Il existe donc une transition de pression partielle d'oxygène située vers 10^{-3} torr correspondant à un changement de mode d'oxydation. Cette pression correspond approximativement à une pression d'air de $6 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Cependant, si un tel alliage est affecté par un écrouissage superficiel, une couche de Cr_2O_3 se forme spontanément quelle que soit la pression [Andrieu 1987]. J.F. Schmitt confirme ces observations et indique que la cinétique d'oxydation est accélérée en présence d'une pré-déformation [Schmitt, 1992].

Une couche d'oxydes riche en oxyde de chrome (Cr_2O_3), protectrice, dense et compacte, se forme alors par diffusion d'ions Cr^{3+} et d'électrons depuis le substrat vers la surface à travers la couche d'oxyde pour réagir avec des ions oxygènes O^{2-} adsorbés en surface. Sa cinétique d'oxydation est alors de type parabolique. La constitution de cette couche d'oxyde de chrome conduit à une protection de l'alliage contre l'oxydation, c'est le cas des essais d'oxydation sous vides primaire et secondaire.

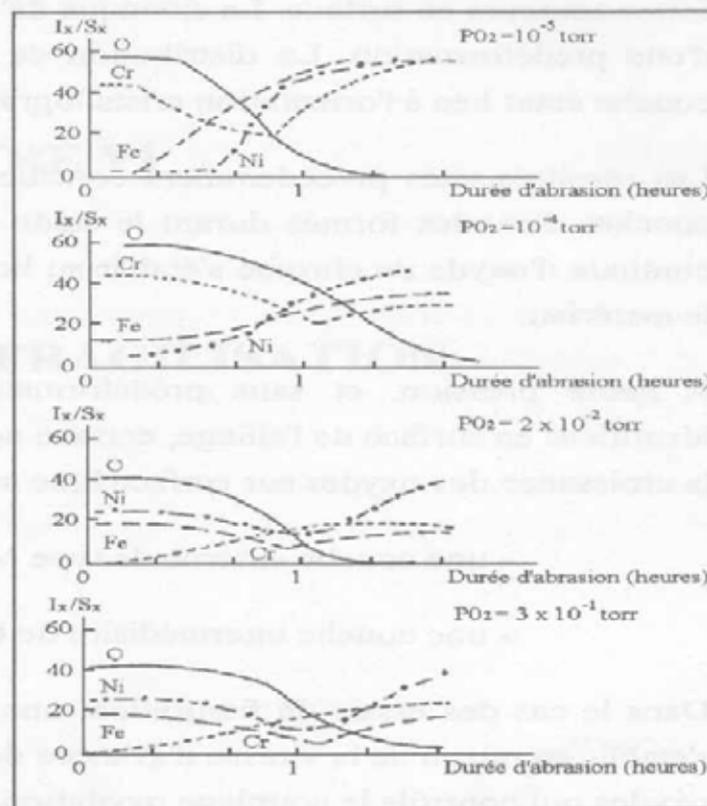


Figure III.13 : Effet de la pression partielle d'oxygène sur les profils de concentration en O, Cr, Ni et Fe mesurée par spectrométrie Auger. (alliage 718, $t_{\text{ox}}=8$ min à $T=650^\circ\text{C}$) [Andrieu, 1987].

Cependant, à la pression atmosphérique, la couche de chrome ne peut former une barrière de diffusion à cause de la croissance du mélange d'oxydes $(\text{Ni, Fe})\text{O}$ et conduit à l'oxydation du chrome, du niobium et de l'aluminium. L'appauvrissement en chrome fait augmenter la solubilité de l'aluminium et le niobium dans la matrice à base de nickel, et provoque la déstabilisation des phases durcissantes γ' et γ'' et conduit à la formation d'une couche dépourvue d'éléments durcissants. L'épaisseur de cette couche affectée (on parle de couche de déplétion) est du même ordre de grandeur que celle de la couche d'oxyde elle-même. Cette couche de déplétion se présente alors comme une solution solide de nickel, de

fer et de chrome où les phases γ' et γ'' ont disparu par dissolution dans la matrice. Les propriétés mécaniques y sont affectées avec une chute de la limite élastique jusqu'à 400 MPa pour une limite du substrat variant entre 850 et 1100 MPa (en fonction de la fraction volumique de la phase δ qui affaiblit mécaniquement le matériau) [Burke, 1991].

L'ensemble des résultats conduisent à une représentation de l'état du matériau à 650°C avant frottement (en coupe) donnée à la figure III.14.

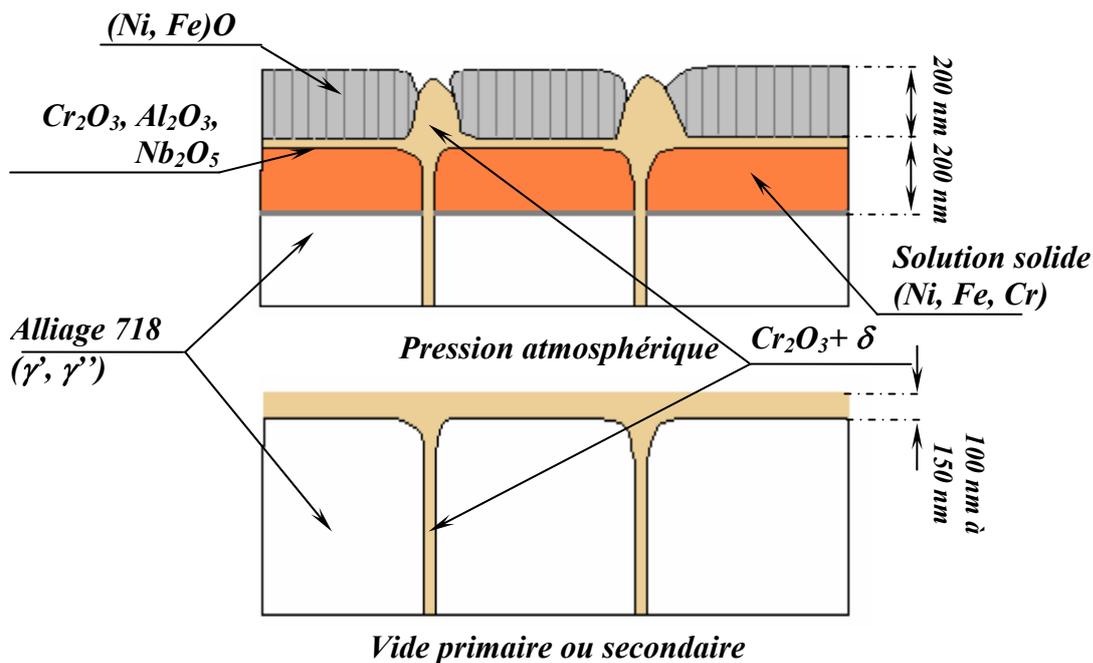


Figure III.14 : Représentation schématique de l'oxydation statique à la pression atmosphérique et sous vide

- **Influence des étapes de chauffage et de refroidissement**

Nous avons effectué un cycle de chauffage à 650 °C sans maintien suivi d'un refroidissement dans l'enceinte sur un échantillon pour chaque pression d'air (pression atmosphérique, vide primaire et vide secondaire). La durée du chauffage moyenne est estimée à 5 minutes, celle du refroidissement avoisine 20 minutes (figure III.15).

L'analyse SIMS montre que l'épaisseur des couches d'oxydes formées ne dépasse pas 20 nm à l'air (figure III.16a), 12 nm sous vide primaire (figure III.16b) et 6 nm sous vide secondaire (figure III.16c). Nous estimons que ces épaisseurs ne constituent pas une modification importante.

Les profils de concentration montrent, à pression atmosphérique, l'émergence d'oxyde de fer en extrême surface. L'oxyde de chrome est majoritaire, mais s'appauvrit en couche

interne contrairement à l'oxyde de fer (figure III.16a). Sous vide primaire, nous retrouvons exclusivement l'oxyde de chrome en extrême surface (figure III.16b). Enfin, sous vide secondaire, c'est plutôt l'oxyde de fer qui émerge en extrême surface avec l'oxyde de chrome en faible proportion. Ces observations n'obéissent pas nécessairement à une durée d'oxydation plus longue en raison de phénomènes complexes en régime transitoire.

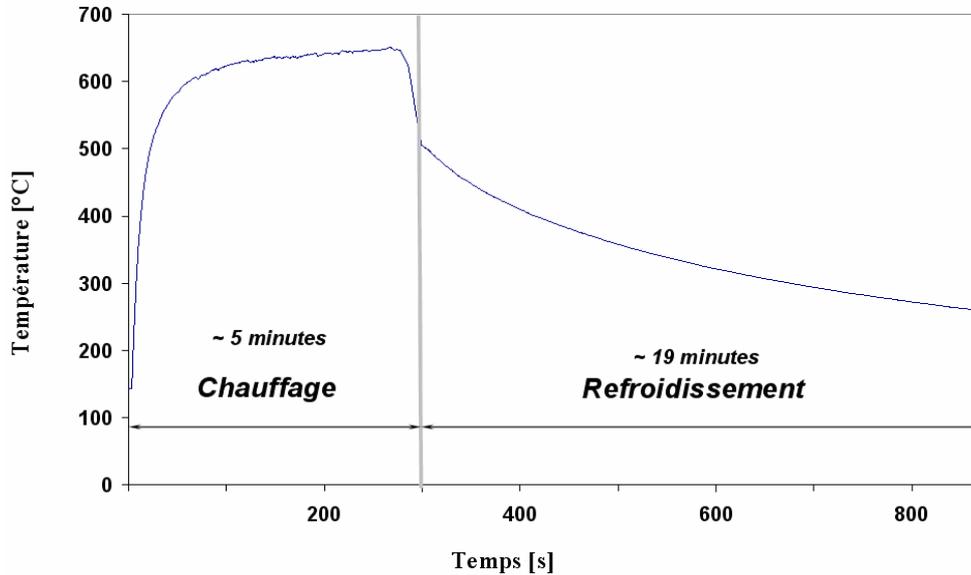
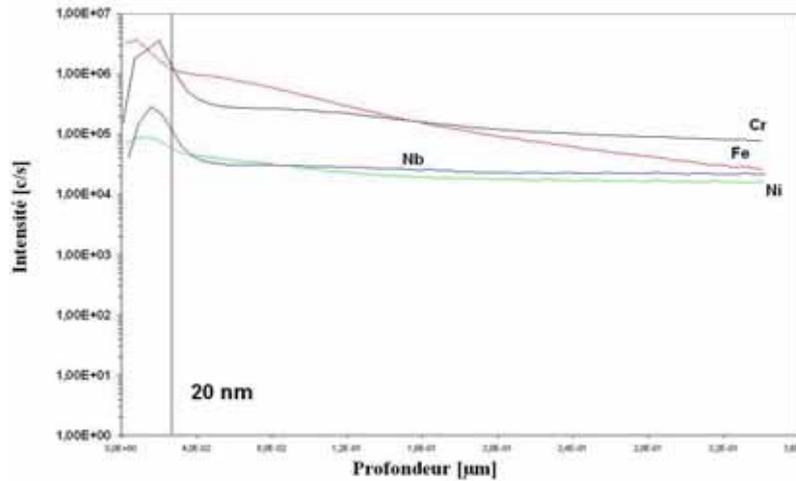
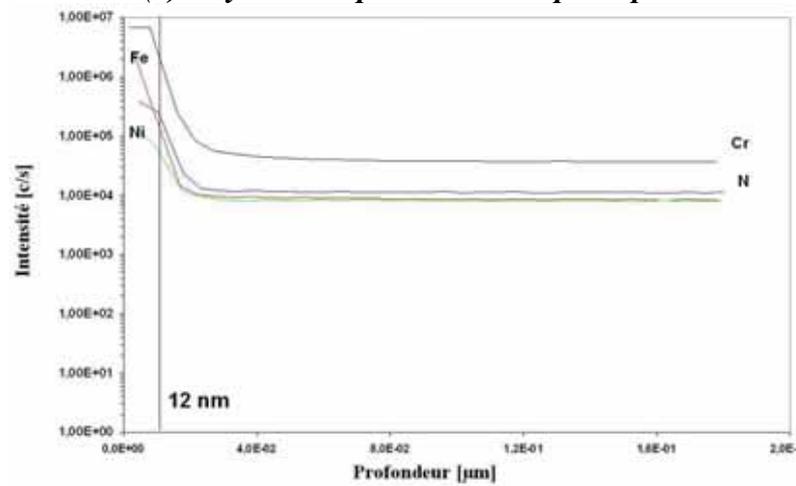


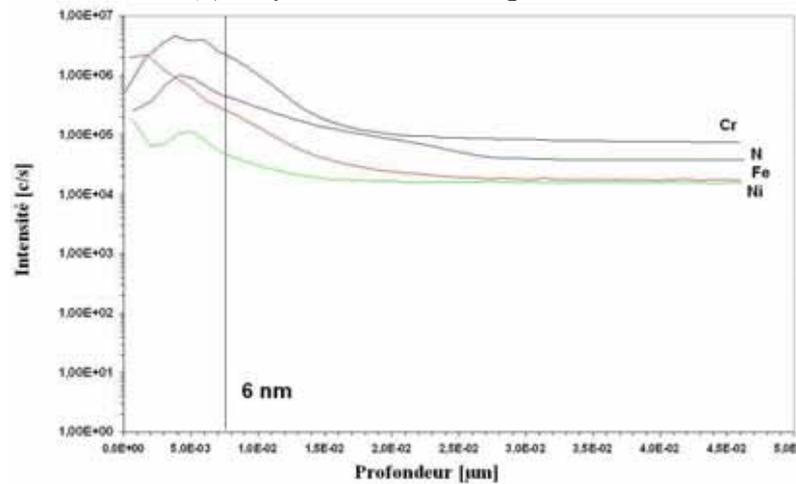
Figure 15 : Durée du chauffage et du refroidissement pendant un cycle chauffage – refroidissement à 650 °C.



(a) Oxydation à pression atmosphérique



(b) Oxydation sous vide primaire



(c) Oxyde sous vide secondaire

Figure III.16 : Analyses SIMS des échantillons chauffés à 650°C pendant 1 seconde (a) à la pression atmosphérique, (b) en vide primaire et (c) en vide secondaire.

Nous remarquons que les mécanismes d'oxydation n'ont pas changé pour les deux durées de la pré-oxydation en termes de constituants pour les pressions d'air (figure III.17).

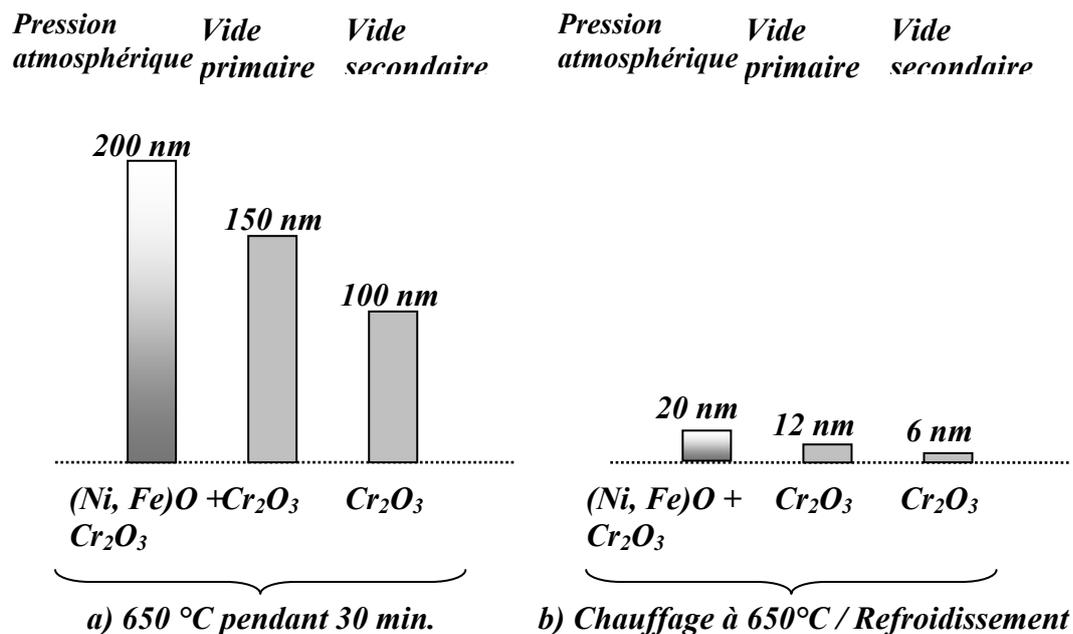
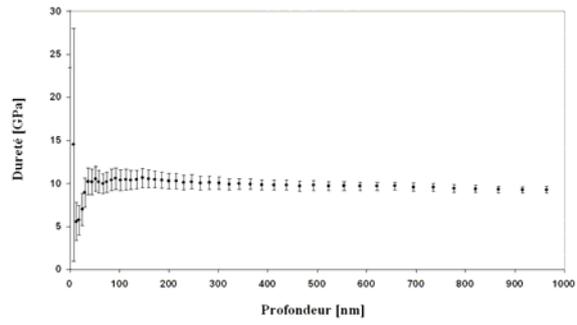
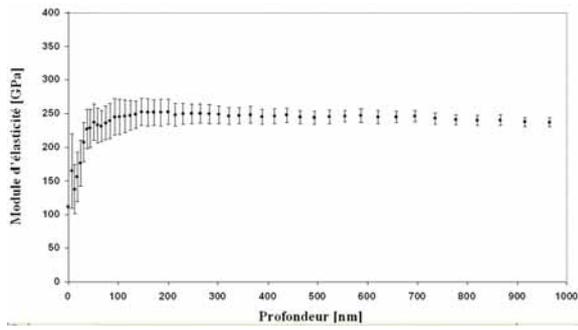


Figure III.17 : Récapitulatif des résultats SIMS pour les essais à 650°C et à différentes pressions d'air durant a) 30 min et b) chauffage à 650°C / refroidissement.

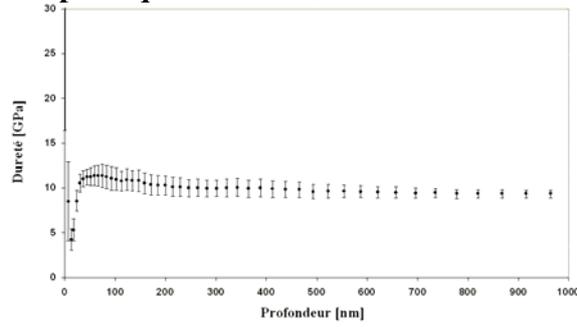
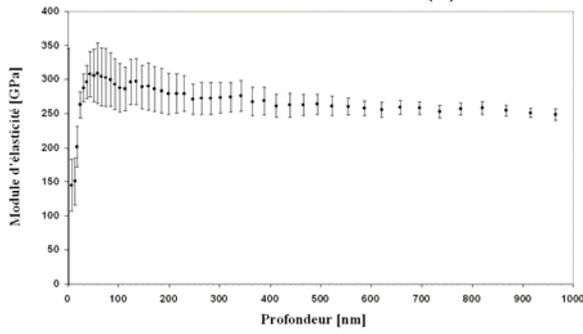
III.2.5. Caractérisation mécanique de l'alliage 718 chauffé à 650°C

Des essais de nanoindentation cumulatif ont été réalisés sur les échantillons ayant subi un chauffage à 650°C pendant 30 min sous différentes pressions d'air, pour remonter aux caractéristiques mécaniques à partir de l'extrême surface jusqu'au substrat. Les résultats obtenus pour l'essai conduit sous vide secondaire (figure III.18c) montrent un faible écart-type dû à une uniformité de la composition chimique. Les propriétés mécaniques du substrat correspondent à l'état macroscopique à savoir une valeur moyenne du module d'élasticité d'environ 230 GPa et 5,58 GPa (568 HV) pour la dureté. L'écart enregistré pour la dureté est imputé au caractère local de l'analyse (déformation d'un volume faible comparée à l'analyse de Vickers qui implique la déformation d'un volume plus important et une valeur de dureté 'globale').

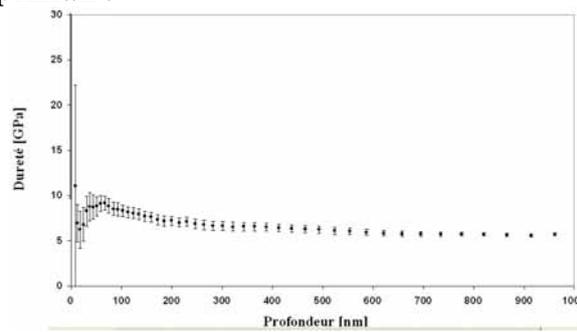
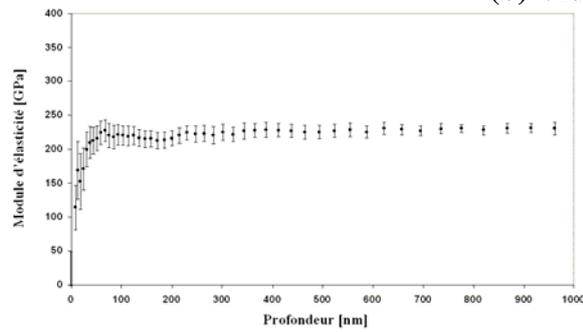
Pour les analyses relatives aux échantillons oxydés à pression atmosphérique et sous vide primaire, nous avons enregistré des valeurs inexploitable pouvant être le résultat de fissuration ainsi que des écarts de la composition chimique très importants (figure III.18a et b).



(a) Pression atmosphérique



(b) Vide primaire



(c) Vide secondaire

Figure III.18 : Caractérisation mécanique des échantillons chauffés à 650°C pendant 30 min (a) à la pression atmosphérique, (b) en vide primaire et (c) en vide secondaire.

III.3. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Avant de procéder aux tests de frottement, les échantillons sont polis (polissage miroir) et nettoyés aux ultrasons avec un détergeant (Bioblock Scientific/ Micro 90) puis rincés à l'eau déminéralisée et enfin à l'éthanol pendant 10 min, toujours aux ultrasons puis séchés en étuve à 60°C.

		<i>Température</i>	<i>Charge</i> [N]	<i>Vitesse</i> [m/s]	<i>Pré- oxydation</i>
Première campagne	Série 1	Ambiante	15	0,25	Sans
	Série 2	Ambiante	15	0,25	Avec
	Série 3	650°C	15	0,25	Avec
Deuxième campagne	Série 4	650°C	15	0,1	Avec
	Série 5	650°C	15	0,75	Avec
	Série 6	650°C	45	0,25	Avec
	Série 7	650°C	45	0,75	Avec

Tableau III.3 : Récapitulatif des essais effectués dans la présente étude.

Sept séries d'essais en deux campagnes ont été effectués en couple homogène à la température ambiante et à 650°C pour trois conditions de pression d'air : pression atmosphérique, vide primaire à $4 \cdot 10^{-2}$ mbar, et vide secondaire à $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Le refroidissement des échantillons après essai se fait dans l'enceinte du tribomètre. Les essais se sont déroulés à des vitesses de 0,1, 0,25 et 0,75 m/s sous deux charges 15 et 45 N (tableau III.4) pour une durée constante de 20 min (figure III.19). Dans la première campagne d'essais, charge et vitesse ont été maintenues constantes (15 N, 0,25 m/s) afin de comparer l'effet d'une pré-oxydation à 650°C sur le comportement tribologique à température ambiante (séries 1 et 2) ainsi que l'effet de la température d'essais sur ces mêmes caractéristiques tribologiques (série 2 et 3).

		<i>Vide secondaire</i>	<i>Vide primaire</i>	<i>Pression atmosphérique</i>
Etat initial	20 °C	-	-	ESCA + SIMS
	650 °C	SIMS	SIMS	ESCA + SIMS
Première campagne	Série 1	-	ESCA	ESCA + SIMS
	Série 2	-	-	SIMS
	Série 3	-	-	-
Deuxième campagne	Série 4	SIMS	SIMS	SIMS
	Série 5	SIMS	ESCA + SIMS	SIMS
	Série 6	ESCA + SIMS	ESCA + SIMS	-
	Série 7	ESCA + SIMS	ESCA + SIMS	-

Tableau III.4 : Analyses chimiques effectuées dans la présente étude.

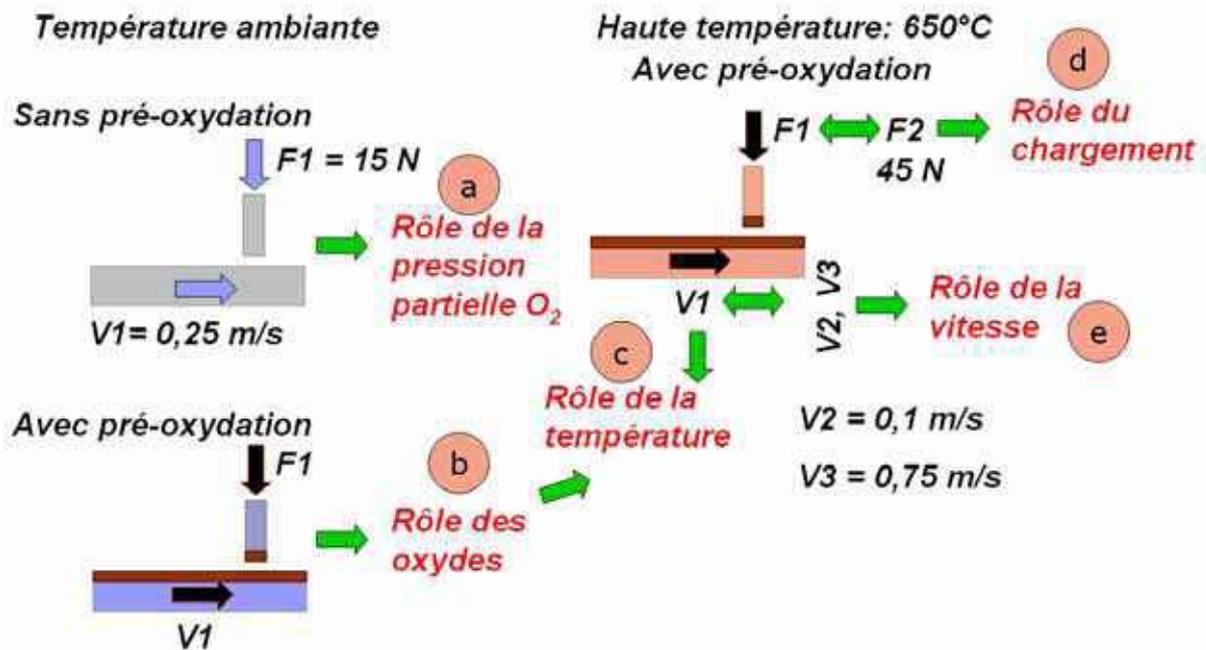


Figure III.19 : Essais tribologiques entrepris dans la présente étude.

Dans la seconde campagne d'essais, la température a été maintenue à 650°C afin d'évaluer l'effet des changements de sollicitations tribologiques à différentes vitesses (séries 4 et 5) et charges (séries 6 et 7). Dans tous les cas, le prétraitement d'oxydation préalable de 650°C pendant 30 min a été réalisé immédiatement avant essai de frottement, à l'intérieur du tribomètre.

Les différentes analyses chimiques réalisées dans les différentes campagnes d'essais sont indiquées dans le tableau III.4.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [BOWDEN 1957] BOWDEN F.P, TABOR D. "The Friction and Lubrication of Solids Part I" (1950) Clarendon Press, Oxford. Reprint in the Oxford Classics Series (2001) Oxford Univ. Press (374 pages), ISBN 0-19-850777-1.
- [BURKE, 1991] BURKE, M.G, MILLER, M.K "Precipitation in alloy 718: A combined AEM and APFIM investigations" , in: Superalloys 718, 625 and various derivatives, ed. E.A. Loria, Minerals.
- [COCKS 1957] COCKS M "Role of atmospheric oxidation in high-speed sliding phenomena" J. Appl. Phys. 28 1957 43-835.
- [FOLEY 1963] FOLEY R.T, PETERSON M.B AND ZAPF C "Frictional characteristics of cobalt, nickel, and iron as influenced by their surface oxide film" ASLE (Am. SOC. LUBRICATION ENGRS.) Trans 6(1) 1963 29-39.
- [GERVAIS-MOLINS 1995] GERVAIS-MOLINS R., "Oxydation de superalliages à base de nickel. Identification des mécanismes et conséquences sur le mode de propagation des fissures en fatigue à haute température", Thèse de Doct. ENSMP, 1995
- [GOLDMAN 1970] GOLDMAN I.B, APPELDOORN J.K, TAO F.F ASLE Trans. 13 (1970), pp. 29–38.
- [MISHINA 1992] MISHINA H "Atmospheric characteristics in friction and wear of metals" Wear (1992), 152(1), 99-110
- [MISHINA 1993] MISHINA H "Chemisorption of diatomic gas molecules (O₂, H₂, N₂) and atmospheric characteristics in adhesive wear of metals", in: M. Kozma (Ed.), Proceedings of the Sixth International Congress on Tribology, vol. 2, Budapest, Hungary, August 30–September 2, 1993, pp. 1–6.
- [SCHMITT 1992] SCHMITT J.F "Influence d'une déformation plastique préalable en traction sur les premiers stades de l'oxydation d'un alliage Ni80-Cr20", Thèse INPL, 1992.
- [STOTT 2002] STOTT F.H "High-Temperature Sliding Wear of Metals" Tribology International 35, n°8, (2002) 489-495.
- [WELSH 1957] WELSH N.C "The dry wear of steel. Part I. The general pattern of behaviour" Phis. Trans R Soc A257 1965 31–50.

QUATRIEME CHAPITRE : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

<i>IV.1. Première campagne d'essais : rôle de la pression partielle de l'oxygène du milieu environnant à la température ambiante</i>	102
<i>IV.1.1. Série 1 : Essais à température ambiante sans pré-oxydation</i>	102
<i>IV.1.2. Série 2 : Essais à température ambiante avec pré-oxydation</i>	110
<i>IV.1.3. Série 3 : Essais à 650°C avec pré-oxydation</i>	115
<i>IV.1.4. Synthèse et interprétations</i>	119
<i>IV.1.5. Conclusion partielle</i>	124
<i>IV.2. Deuxième campagne d'essais : Rôle de la vitesse et de la charge</i>	126
<i>IV.2.1. Série 4 : Essais à 15 N et 0,1 m/s à 650 °C</i>	126
<i>IV.2.2. Série 5 : Essais à 15 N et 0,75 m/s à 650 °C</i>	132
<i>IV.2.3. Synthèse des essais à vitesses variables</i>	138
<i>IV.2.4. Série 6 : Essais à 45 N et 0,25 m/s à 650 °C</i>	141
<i>IV.2.5. Série 7 : Essai à 45 N et 0,75 m/s à 650 °C</i>	146
<i>IV.2.6. Synthèse des essais à charges variables</i>	150
<i>Références bibliographiques</i>	154

IV.1. PREMIERE CAMPAGNE D'ESSAIS : ROLE DE LA PRESSION PARTIELLE DE L'OXYGENE DU MILIEU ENVIRONNANT ET DE LA TEMPERATURE AMBIANTE

IV.1.1. Série 1 : Essais à température ambiante sans pré-oxydation

Cette première série d'essais rend compte de l'effet de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère environnant le contact sur le comportement tribologique de l'alliage 718 à température ambiante (20 °C), et sans traitement thermique préalable (état de réception). L'étude concerne, en premier lieu, une analyse tribologique classique en termes de coefficient de frottement et de taux d'usures à charge et vitesse constante (15 N et 0,25 m.s⁻¹) pour différentes pressions d'air (pression atmosphérique, vide primaire et vide secondaire). En second lieu, nous allons caractériser chimiquement (SIMS et ESCA) les couches superficielles des échantillons après frottement afin de comparer les résultats avec les analyses effectuées sur les surfaces initiales.

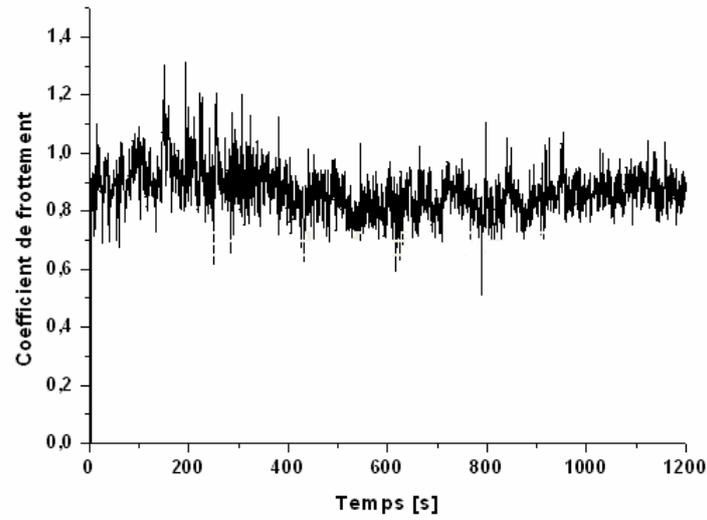
- **Analyse tribologique**

A pression atmosphérique, le coefficient de frottement reste stable autour d'une valeur moyenne de l'ordre de $\mu = 0,9$ (figure IV.1a). Le taux d'usure associé est de $U = 4,27 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ et correspond à une profondeur moyenne d'usure $Pr = 0,85 \text{ }\mu\text{m}$.

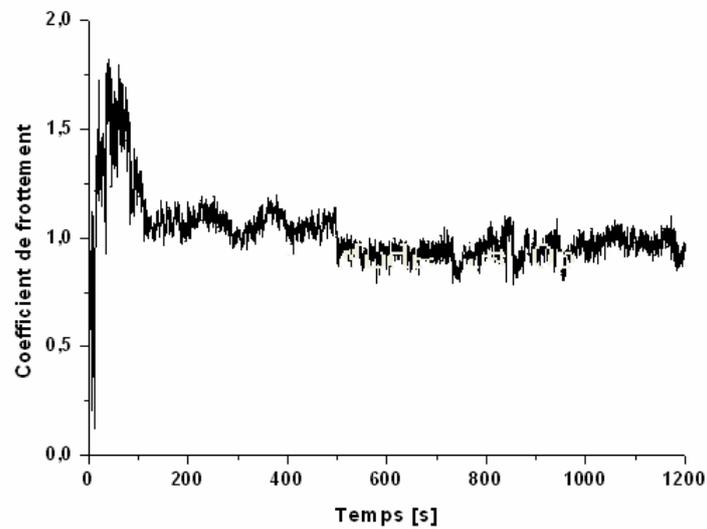
Sous vide primaire, nous constatons une élévation brutale du coefficient de frottement au début de l'essai (figure IV.1b), due à des difficultés d'accommodation en termes d'adhérence entre surfaces frottantes. Le coefficient de frottement diminue ensuite pour se stabiliser autour d'une valeur de 0,9. Le taux d'usure associé à cet essai est plus élevé que celui enregistré à pression atmosphérique et est estimé à $U = 7 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ pour une profondeur d'usure $Pr = 1,4 \text{ }\mu\text{m}$.

Sous vide secondaire, les valeurs du coefficient de frottement se situent initialement entre celles obtenues à la pression atmosphérique et celles enregistrées sous vide primaire mais se stabilise par la suite autour d'une valeur proche de $\mu = 0,9$ (figure IV.1c). Le taux d'usure pour cet essai est à peine supérieur au précédent et avoisine $U = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ pour une profondeur d'usure $Pr = 1,6 \text{ }\mu\text{m}$.

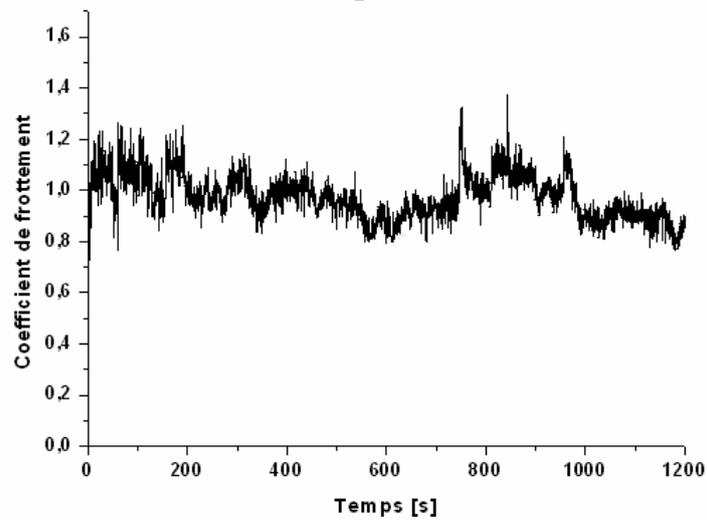
Ces résultats préliminaires montrent que le taux d'usure (et donc la profondeur d'usure) augmente avec la baisse de la pression d'air dans l'enceinte (figure IV.2b). En revanche, les efforts tangentiels restent sensiblement constants si nous ne considérons que l'état stationnaire du frottement (figure IV.2a).



(a) Pression atmosphérique



(b) Vide primaire



(c) Vide secondaire

Figure IV.1 : Coefficients de frottement à l'état de réception, à température ambiante, 0,25 m/s et 15 N à (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et c) vide secondaire.

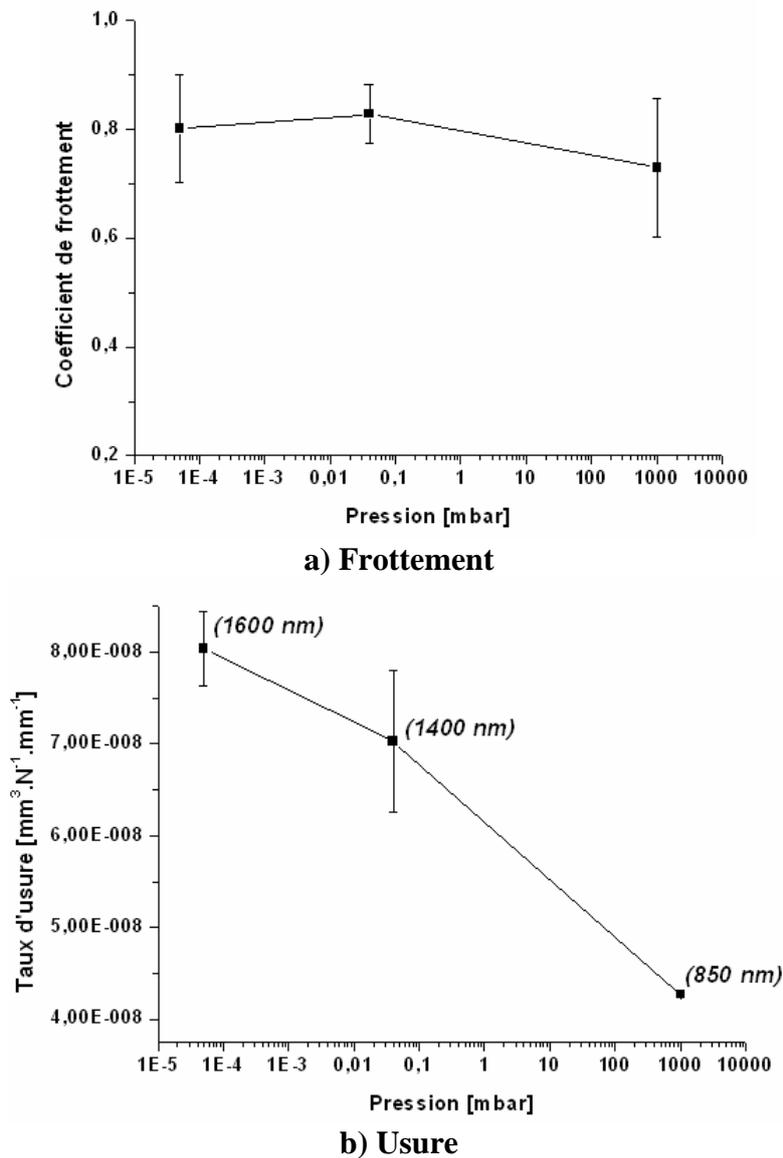


Figure IV.2 : Evolutions a) du coefficient de frottement et b) du taux d'usure en fonction de la pression d'air à température ambiante, 0,25 m/s et 15 N. Entre parenthèses, sont mentionnées les profondeurs d'usure.

- **Faciès de dégradation**

Pour les trois conditions d'essais, la surface frottante des disques apparaît uniforme et relativement lisse (figure IV.3). Cependant, l'état poli initial a disparu. Cette transformation de la surface résulte d'une intense déformation plastique favorisant un fluage épidermique de la surface (figure IV.3).

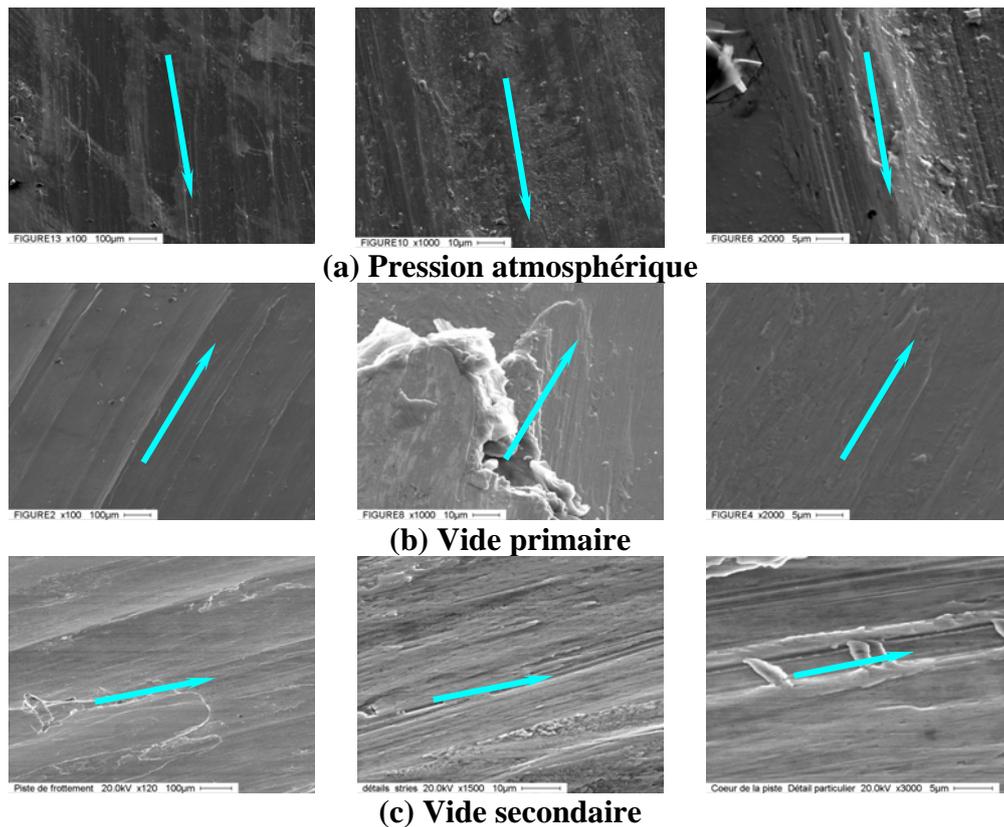


Figure IV.3 : Morphologie de la surface de frottement du disque (Alliage 718, température ambiante, 15 N, 0,25 m/s (a) à pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) sous vide secondaire.

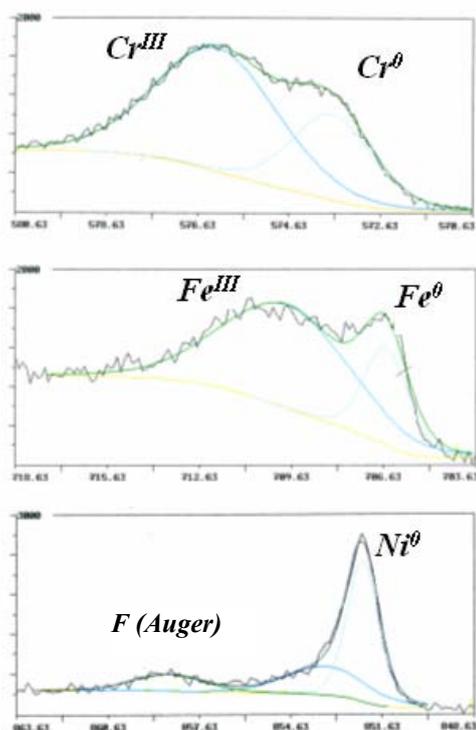
L'enlèvement de matière semble se produire par arrachement ; il s'intensifie légèrement avec l'augmentation de la pression dans l'enceinte (figure IV.3.b et 3.c). Des sillons d'abrasion et quelques débris sont observés notamment à la pression atmosphérique (figure IV.3.a).

- **Analyse chimique**

En premier lieu, nous avons effectué des analyses ESCA sur les surfaces frottantes des disques ayant frottés à la pression atmosphérique et sous vide primaire. Ces analyses ont révélé l'existence des éléments d'alliages (Ni, Cr, Fe et Nb) à la fois sous forme métallique (Ni^0 , Cr^0 , Fe^0 et Nb^0) et oxydée (Cr^{III} , Fe^{III} et Nb^{II}). Cependant le nickel est présent uniquement sous sa forme métallique (figure IV.4,5). Nous pouvons tirer deux points importants à partir de ces analyses : le premier concerne le caractère non uniforme de la couche d'oxydes formée en extrême surface et le second point est relatif la composition chimique (toujours en extrême surface) qui ne change pas en fonction de la pression d'air de l'enceinte dans laquelle sont effectués les essais tribologiques. Une analyse complémentaire avec SIMS s'avère importante, afin de connaître l'état d'oxydation en profondeur.

Les analyses SIMS sont effectuées sur les surfaces frottantes des échantillons (pion et disque) ayant frottés à la pression atmosphérique. Les profils ioniques obtenus montrent des

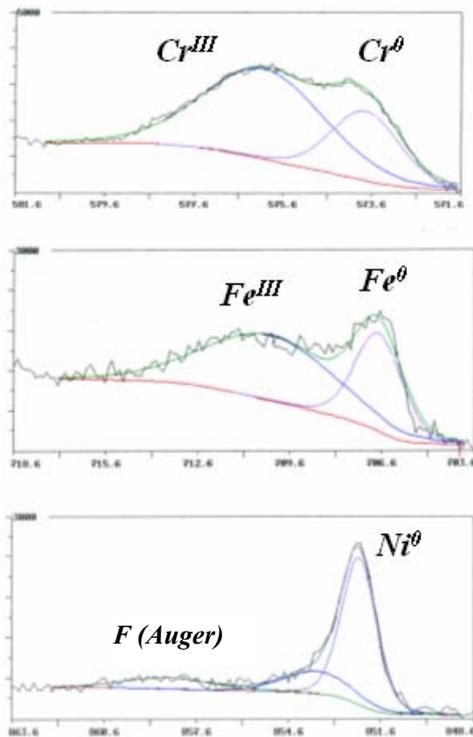
intensités quasi constantes pour le nickel (figure IV.6), ce qui corrobore les résultats ESCA, qui rappelons le, montrent une absence du nickel oxydé en extrême surface. Nous avons également constaté une évolution chimique identique pour le pion et le disque. En effet, nous avons relevé une épaisseur d'oxydes de 10 nm sur le pion et le disque (figure IV.7). De plus, les mécanismes d'oxydation semblent rester identiques ; ceci est justifié par la similitude des 'produits' (oxydes) présents en profondeur et en extrême surface : dans les deux cas, nous avons détecté une prédominance de l'oxyde de chrome en extrême surface, comme l'attestent les analyses par ESCA également. Cette caractérisation SIMS a également été effectuée sur la surface du pion frottant sous vide primaire, où nous avons constaté des caractéristiques chimiques identiques à celles enregistrées sur la surface frottante du pion sollicité à la pression atmosphérique (épaisseur identique et égale à 10 nm, nature des oxydes en l'occurrence les oxydes de chrome, de fer et de niobium et présence dominante de l'oxyde de chrome en extrême surface, figure IV.8).



Elément	% atm.
Cr^{III}	70
Cr^0	30
Cr^{Total}	35
Ni^{II}	Négligeable
Ni^0	100
Ni^{Total}	30
Fe^{III}	75
Fe^0	25
Fe^{Total}	25
Nb^V	77
Nb^0	23
Nb^{Total}	10

Pression atmosphérique

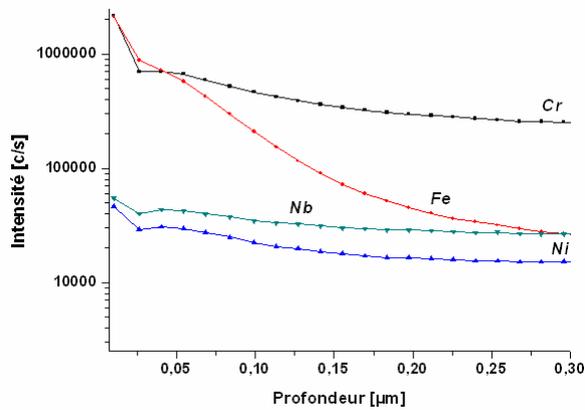
Figure IV.4 : Analyse ESCA du disque ayant frotté à la pression atmosphérique, à température ambiante, 0,25 m/s et 15 N et tableau de la composition chimique correspondant.



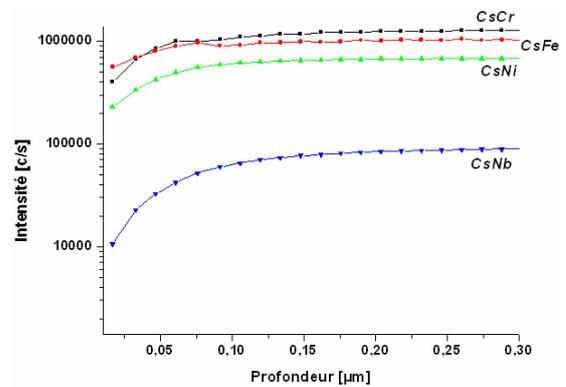
Elément	% atm.
Cr^{III}	70
Cr^0	30
Cr^{Total}	37
Ni^{II}	Négligeable
Ni^0	100
Ni^{Total}	27
Fe^{III}	65
Fe^0	35
Fe^{Total}	24
Nb^V	75
Nb^0	25
Nb^{Total}	12

Vide primaire

Figure IV.5 : Analyse ESCA du disque ayant frotté sous vide primaire, à température ambiante, 0,25 m/s et 15 N et tableau de la composition chimique correspondant.



Profils ioniques des ions d'oxydes



Profils ioniques des ions combinés

Figure IV.6 : Profils ioniques SIMS des surfaces frottantes du disque à la pression atmosphérique, 0,25 m/s et 15 N à la température ambiante.

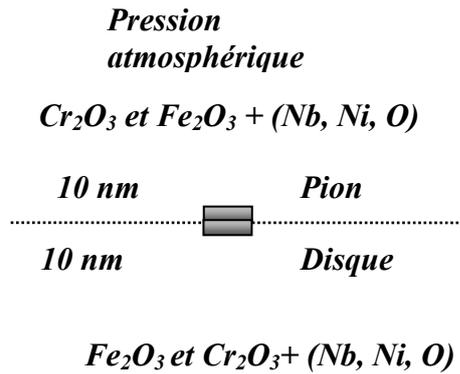


Figure IV.7 : Analyse SIMS du (a) pion et (b) du disque à pression atmosphérique (essai 0,25 m/s, 15 N et 20°C). Les valeurs obtenues sur les pions sont placées en haut du diagramme, celles des disques en vis-à-vis au-dessous.

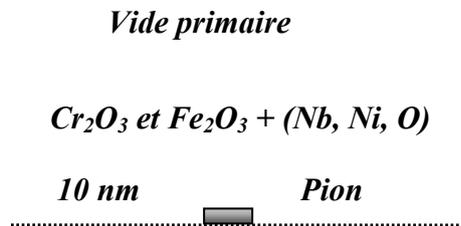


Figure IV.8 : Analyse SIMS du pion sous vide primaire (0,25 m/s , 15 N, 20 °C).

- **Mécanisme de formation des couches d'oxydes pendant l'essai**

Nous nous sommes attachés à identifier l'origine des oxydes détectés en extrême surface afin d'élucider les mécanismes qui opèrent à la température ambiante pour différentes pressions d'air. En effet, ces couches d'oxydes peuvent soit provenir d'agrégats formés pendant les sollicitations (essai de frottement) qui induisent des grandes déformations (figure IV.9a), soit se former par oxydation sélective des différents éléments constituant le substrat (figure IV.9b). Pour ce faire, nous allons nous baser sur le croisement entre les analyses chimiques ESCA et SIMS pour statuer entre ces deux origines.

Les analyses ont montré une composition chimique quasi-constante dans les deux pressions d'air (pression atmosphérique et vide primaire), avec la présence de l'oxyde de chrome, l'oxyde de fer et l'oxyde de niobium ainsi que leurs métaux (chrome, fer et niobium) et le nickel. Ce dernier élément est connu pour présenter une affinité relativement faible vis-à-vis de l'oxygène par rapport aux autres constituants (Cr, Fe et Nb). Rappelons qu'un agrégat de particules d'usure peut conduire à une diminution de la pression partielle d'oxygène dans l'agrégat. Celle-ci étant contrôlée par l'équilibre oxyde – métal.

D'une part, les profils SIMS ne révèlent pas la présence de plusieurs couches d'oxydes superposées, ce qui implique un mode de déformation global de la surface sans recouvrement

de plusieurs films de débris agglomérés, déposés successivement pendant le glissement. D'autre part, nous enregistrons une régularité des profils ioniques, ce qui montre que le cas de figure que nous avons obtenu est plutôt celui représenté dans la figure IV.9b). Nous pouvons également schématiser une configuration typique de l'état de surface après frottement (figure IV.10) où la surface frottée contient des régions oxydées et des régions non oxydées.

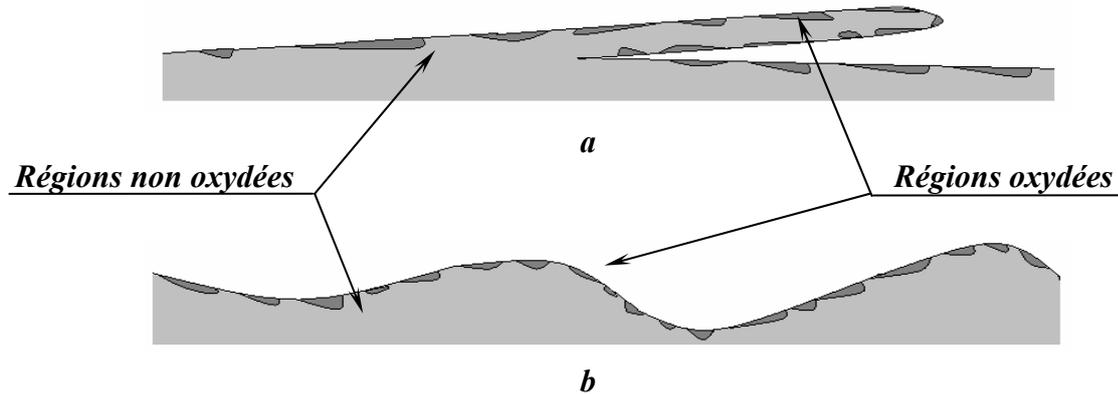


Figure IV.9 : Hypothèse de formation des couches d'oxydes sur a) une piste de frottement déformée en forme de languette et b) en forme d'ondulations.

Cette série d'essais illustre bien la forte influence de la déformation qui 'assiste' l'oxydation d'éléments d'alliage. En effet, la composition chimique de la surface frottante ne dépend pas de la pression de l'enceinte : la couche d'oxydes est formée grâce à une activation mécanique. A contrario, dans un milieu riche en oxygène (ou une pression de l'enceinte élevée) permet d'atténuer l'usure.

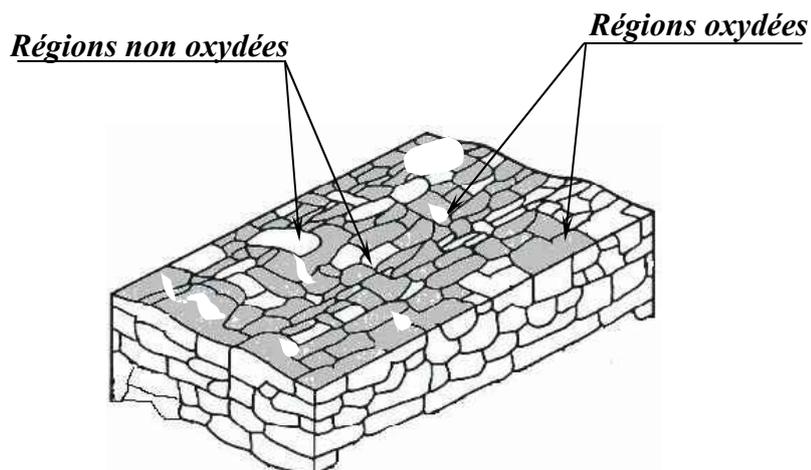


Figure IV.10 : Représentation schématique de la surface de frottement. Des régions oxydées et non oxydées caractérisent la surface de frottement.

IV.1.2. Série 2 : Essais à température ambiante avec pré-oxydation

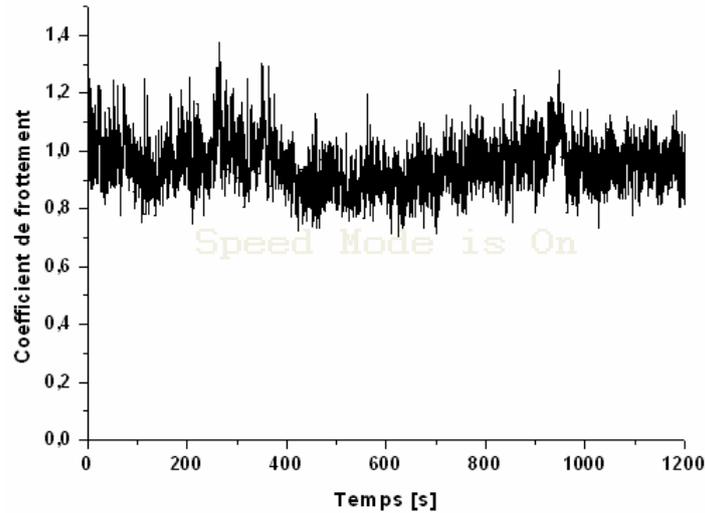
Cette seconde série d'essais a été effectuée avec des échantillons ayant subi une pré-oxydation in situ à 650°C pendant 30 min soit à pression atmosphérique, soit sous vide primaire ou sous vide secondaire. Les essais ont été réalisés à température ambiante immédiatement après les phases de pré-oxydation et de refroidissement in situ dans les mêmes conditions de pression et de température que celles correspondant à la série 1. L'objectif est d'évaluer le rôle des oxydes sur le comportement tribologique et chimique des surfaces.

- **Analyse tribologique**

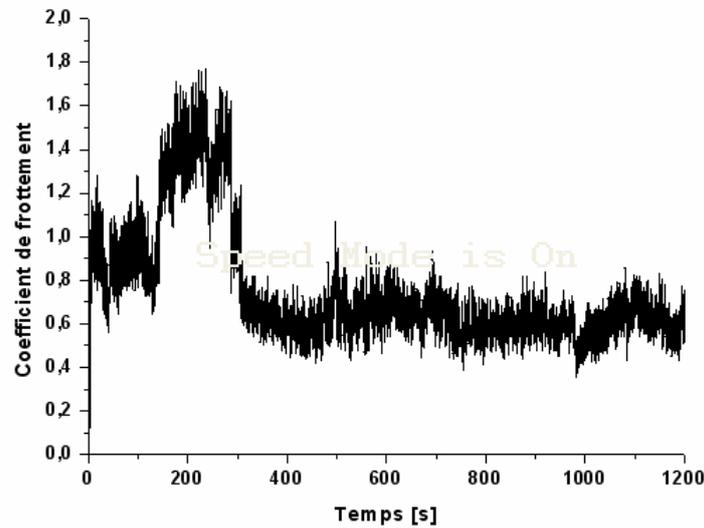
Tous les enregistrements du coefficient de frottement en fonction du temps présentent une allure et une évolution similaires en début de l'essai.

En effet, les valeurs de départ sont identiques et avoisinent $\mu \sim 1,2$. Cependant, une meilleure stabilité est enregistrée pour l'essai relatif à la pression atmosphérique (figure IV.11a). Une singularité caractérise l'enregistrement relatif à l'essai effectué sous vide primaire qui, après une brève période initiale stable, montre une brutale augmentation, suivie d'une stabilisation à une valeur de l'ordre de $\mu \sim 0,6$ (figure IV.11b). Enfin, sous vide secondaire, le comportement est similaire à celui enregistré à la pression atmosphérique (figure IV.11c). Ces coefficients de frottement sont du même ordre de grandeur que ceux enregistrés sans pré-oxydation avec cependant un comportement particulier en vide primaire où les coefficients de frottement sont à la fois les plus élevés dans le premier tiers de l'essai et les plus bas en régime établi (figure IV.12a).

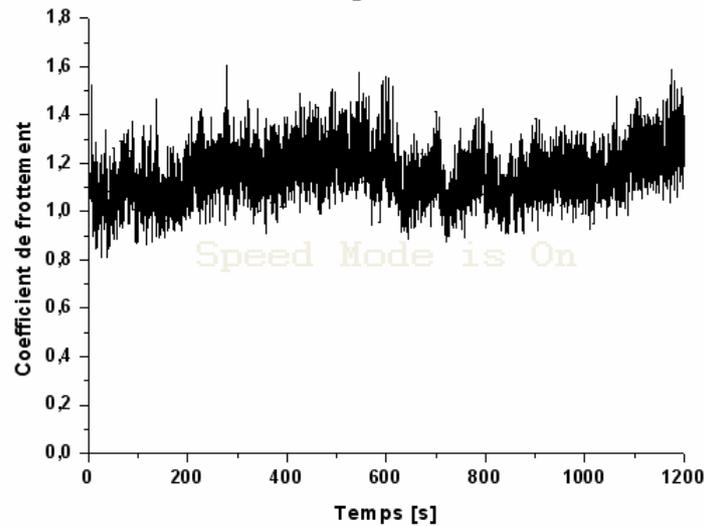
Le taux d'usure du disque à la pression atmosphérique avoisine $1,75 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (correspondant à une profondeur d'usure d'environ $Pr = 350 \text{ nm}$) soit 2,5 fois plus faible que pour les conditions sans pré-oxydation. L'usure diminue encore sous vide partiel pour atteindre un taux d'usure $U = 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure $Pr = 200 \text{ nm}$) sous vide primaire et $U = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure $Pr = 230 \text{ nm}$) sous vide secondaire (figure IV.12b).



(a) Pression atmosphérique

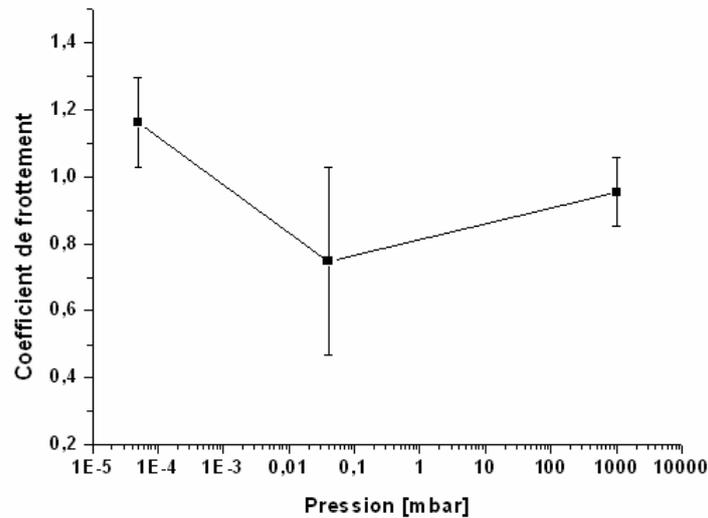


(b) Vide primaire

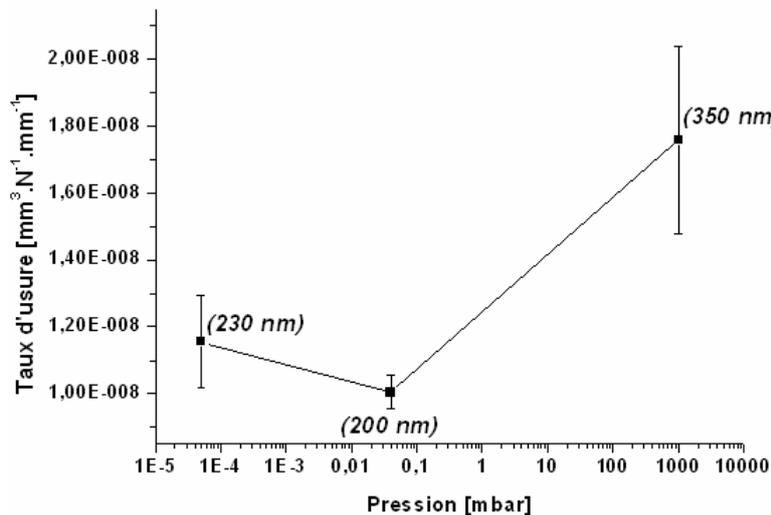


(c) Vide secondaire

Figure IV.11 : Coefficients de frottement à température ambiante et avec une pré-oxydation à 650°C pendant 30 min, sous un chargement de 15 N et une vitesse de glissement de 0,25 m/s à la (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) vide secondaire.



a) Frottement



b) Usure

Figure IV.12 : Evolutions a) du coefficient de frottement et b) du taux d'usure en fonction de la pression d'air à température ambiante avec pré-oxydation, 0,25 m/s et 15 N. Entre parenthèses, sont mentionnées les profondeurs d'usure.

- **Faciès de dégradation**

Les observations MEB montrent, comme précédemment que les surfaces usées des disques sont recouvertes de transfert. La déformation plastique régit le comportement des antagonistes et se traduit par des plages d'écoulement de matière (figure IV.13). A pression atmosphérique, les dégradations présentent des faciès plus ductiles (figure IV.13a) que nous distinguons des autres conditions de vide partiel caractérisées par des arrachements plus marqués (figure IV.13b et 13c).

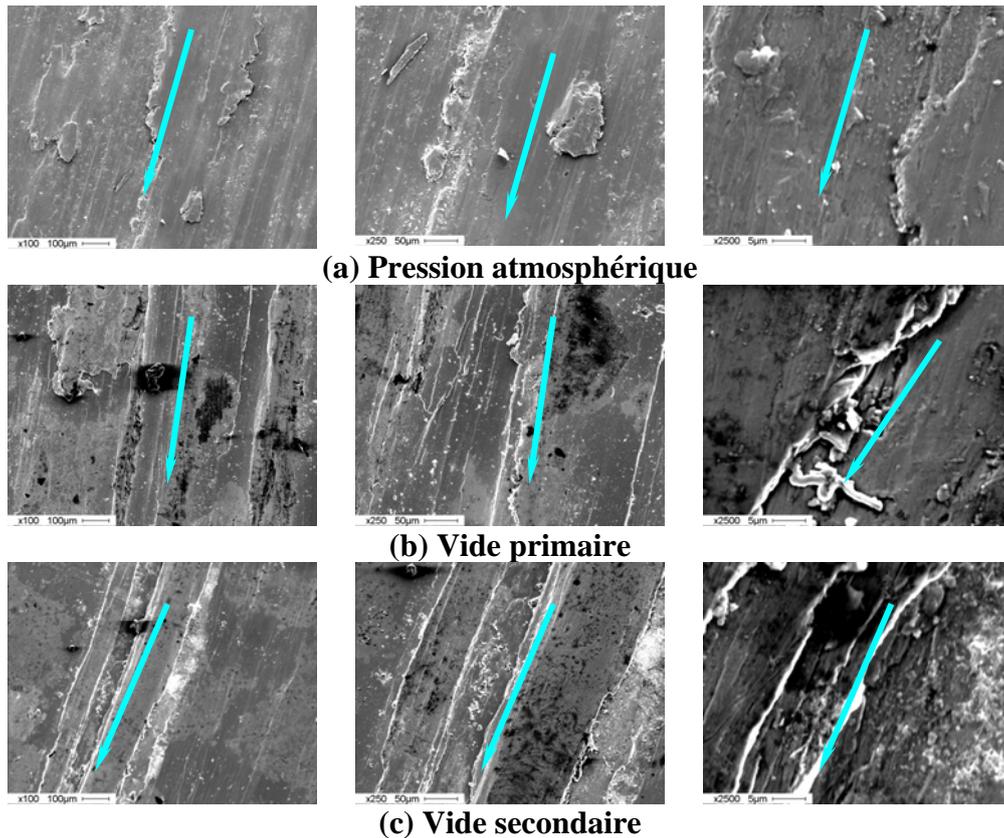


Figure IV.13 : Micrographies MEB pour les essais à température ambiante avec pré-oxydation à 650°C pendant 30 min et un chargement de 15N et 0,25m/s sous (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) sous vide secondaire.

- **Analyse chimique**

Les analyses SIMS réalisées sur les surfaces usées du pion et du disque ayant frotté à pression atmosphérique ont permis de constater la présence dominante de l'oxyde de fer en extrême surface (figure IV.14). L'oxyde de chrome et l'oxyde de nickel sont respectivement en proportions moindres. Nous observons une modification des mécanismes d'oxydation dans cette série d'essais comparée à celle effectuée sans pré-oxydation, où nous avons observé principalement l'émergence de l'oxyde de chrome à l'extrême surface du pion.

Nous imputons l'inversion de l'ordre des oxydes de nickel et de niobium qui apparaît sur la figure récapitulative (qui correspondent respectivement aux profils de concentrations ioniques SIMS, figure IV.15) à la présence selon différentes quantités de la phase δ aux joints de grains qui augmente la quantité du nickel métallique et abaisse alors le profil du nickel oxyde.

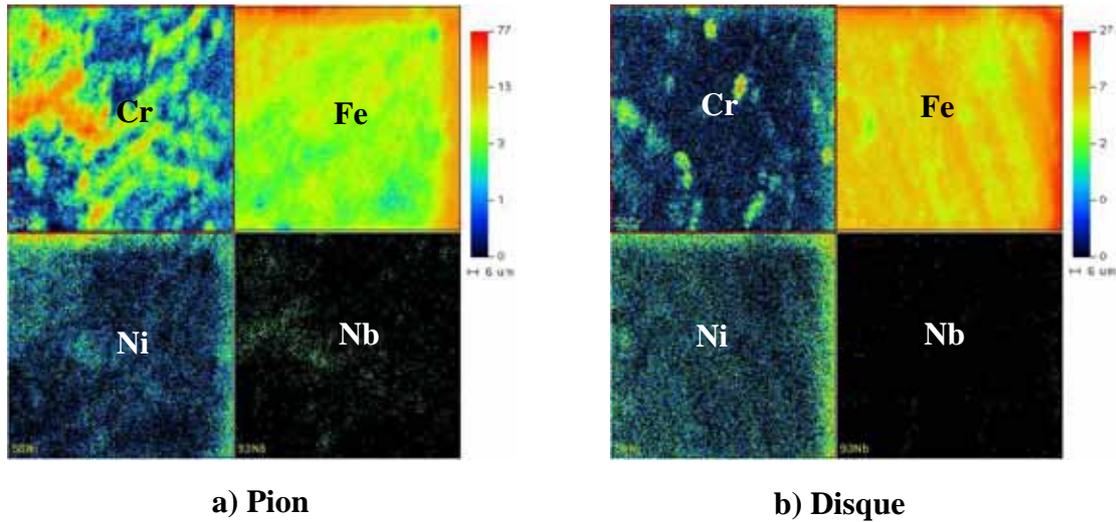


Figure IV.14 : Imagerie SIMS (a) du pion et (b) du disque (pression atmosphérique, 0,25 m/s et 15N avec une pré-oxydation) en extrême surface (sans décapage)

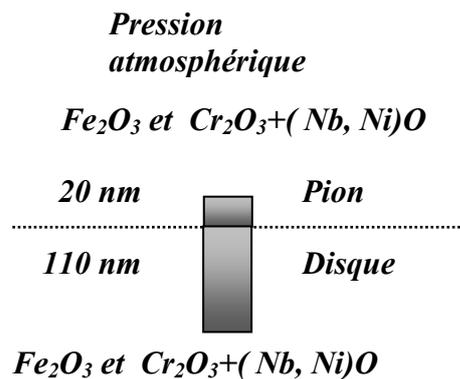


Figure IV.15 : Récapitulatif des analyses SIMS effectuées sur les surfaces frottantes du pion et du disque ayant frotté à la pression atmosphérique avec pré-oxydation, 0,25 m/s et 15 N à température ambiante.

L'oxyde de chrome a tendance à se former en sous couche au-dessous de l'oxyde de fer. Par rapport à l'oxydation statique (état initial, à la phase de pré-oxydation) la répartition des oxydes de fer et de chrome est fortement modifiée par le mécanisme de déformation conduisant à l'activation de la diffusion par le biais des défauts cristallins créés (courts circuits de diffusion). L'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 20 nm sur le pion et d'environ 110 nm sur le disque après essai à pression atmosphérique (figure IV.15). La régularité des profils SIMS (voir annexe) montre que les couches d'oxydes sont homogènes.

IV.1.3. Série 3 : Essais à 650°C avec pré-oxydation

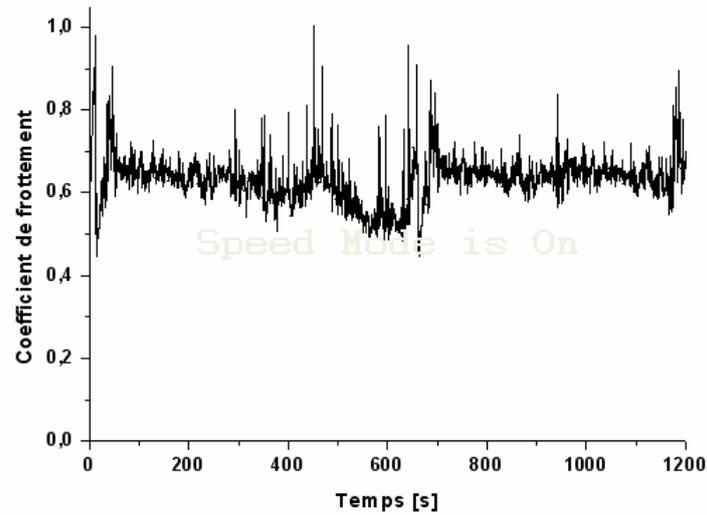
Afin de mieux cerner la responsabilité des changements structuraux occasionnés par l'oxydation et leur influence sur le comportement tribologique à haute température, nous avons entrepris une série d'essais à 650°C, température à laquelle la ré-oxydation des surfaces après usure est très rapide. Les échantillons ont subi une pré-oxydation à 650 °C pendant 30 minutes soit à pression atmosphérique, soit en vide primaire soit en vide secondaire in situ et testés en frottement dans la même atmosphère immédiatement après.

- **Analyse tribologique**

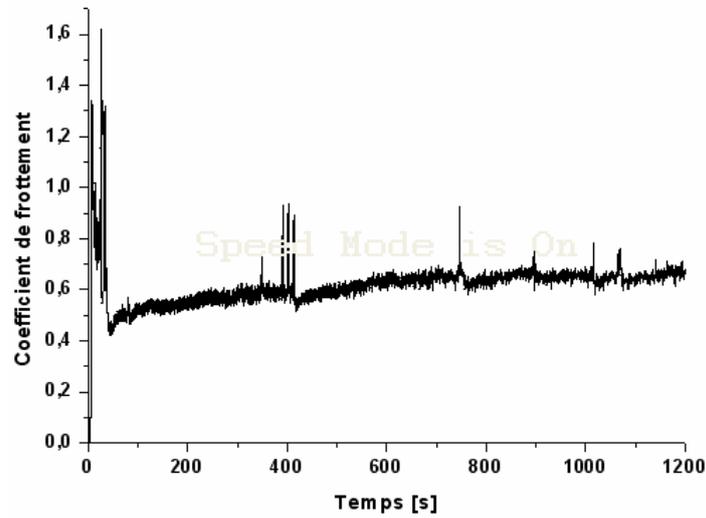
Le coefficient de frottement à la pression atmosphérique est stable autour de $\mu = 0,65$, marquée par quelques élévations ponctuelles (figure IV.16a). Sous vide primaire, l'évolution du coefficient de frottement fait apparaître une phase transitoire de courte durée (~ 40 s) au cours de laquelle nous enregistrons de fortes variations du coefficient de frottement ($\Delta\mu = 1$) mais globalement une diminution des valeurs jusqu'à $\mu = 0,4$. La période suivante est caractérisée par de très faibles variations du coefficient de frottement et une élévation progressive jusqu'à une valeur stabilisée de $\mu \sim 0,6$ (figure IV.16b). Sous vide secondaire, une grande instabilité est observée avec différents paliers (figure IV.16c): un palier initial marqué par un coefficient de frottement élevé ($1,4 < \mu < 2$) suivi par une période où le coefficient de frottement se stabilise autour d'une valeur de $\mu = 1$.

D'une manière générale, l'augmentation de la température dans l'enceinte (650 °C) conduit à une réduction significative du coefficient de frottement à pression atmosphérique et en vide primaire par rapport à la température ambiante. Cependant, en vide secondaire, le coefficient de frottement remonte et retrouve la même valeur que celle mesurée dans les essais conduits à 20 °C (figure IV.17a).

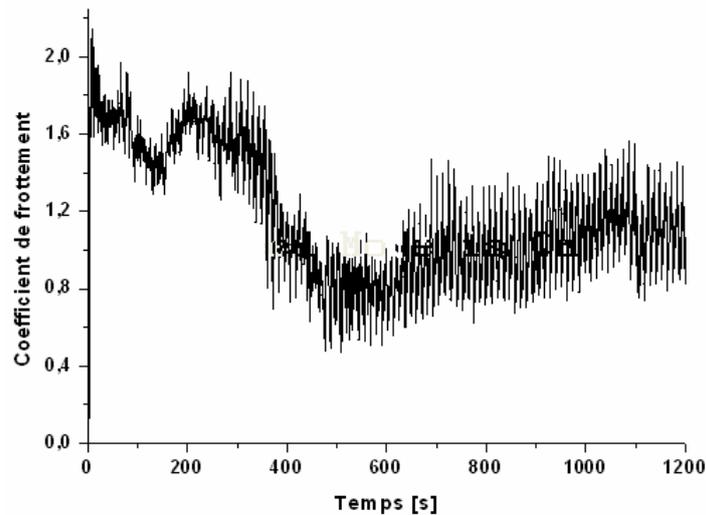
Les taux d'usure à haute température restent nettement inférieurs à ceux enregistrés à température ambiante et diminuent même légèrement avec la baisse de la pression d'air dans l'enceinte. Le coefficient de frottement élevé ($\mu = 1,2$), obtenu en vide secondaire à 650 °C, est associé au taux d'usure le plus faible ($U = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ soit $Pr = 54 \text{ nm}$ en profondeur d'usure, figure IV.17b). Ce taux d'usure augmente pour l'essai effectué sous vide primaire pour atteindre une valeur $U = 5,8 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$, (soit une profondeur d'usure de $Pr = 110 \text{ nm}$). La croissance du taux d'usure atteint son maximum à la pression atmosphérique où on mesure un taux d'usure $U = 7,4 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure de $Pr = 150 \text{ nm}$). Nous constatons que ces profondeurs d'usure sont du même ordre de grandeur que les épaisseurs des couches initiales d'oxydes.



(a) Pression atmosphérique



(b) Vide primaire



(c) Vide secondaire

Figure IV.16 : Coefficients de frottement à 650°C avec une pré-oxydation pendant 30 min, sous un chargement de 15 N et une vitesse de glissement de 0,25 m/s à la (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) vide secondaire.

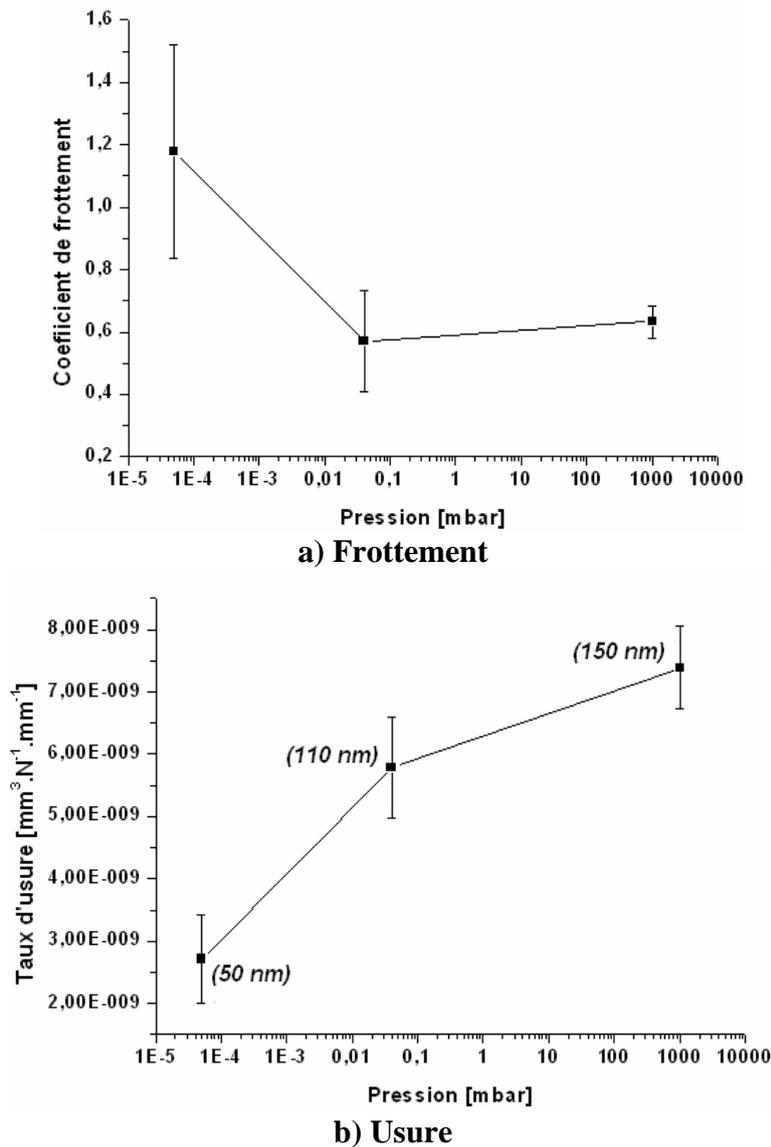


Figure IV.17 : Evolution des variables tribologiques à 650 °C en fonction des pressions d'air à température ambiante et 0,25 m/s et 15 N avec une pré-oxydation à 650° C pendant 30 min (a) frottement et (b) usure.

- **Faciès de dégradation**

La surface frottante à pression atmosphérique est très perturbée : elle se caractérise par une répartition de paquets de matière et par le repoussage de cette matière à courte distance (figure IV.18a) dû à des migrations multiples des sites d'accommodation pendant le frottement. Nous retrouvons une structure en 'bandes' aussi bien sous vide primaire que secondaire avec un état de surface repoli (figure IV.18b et 18c). Ce phénomène est accentué sous vide secondaire alors que le coefficient de frottement a doublé par rapport au vide primaire.

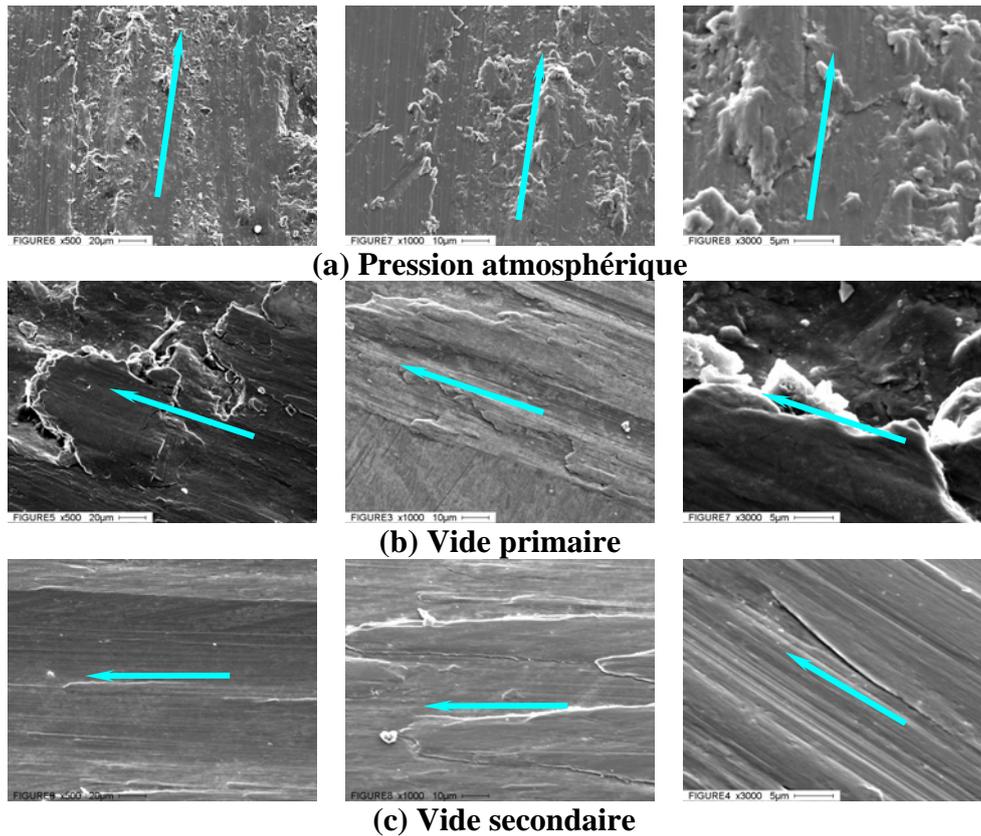


Figure IV.18 : Micrographies MEB des disques pour les essais à haute température avec pré-oxydation à 650°C pendant 30 min et un chargement de 15 N et 0,25 m/s sous (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) sous vide secondaire.

- **Analyse chimique**

Les analyses SIMS menées sur les surfaces des échantillons ayant frotté sous vide secondaire, ont montré l'émergence des oxydes de chrome et de fer. L'épaisseur des couches d'oxydes est de 30 nm pour le pion et de 200 nm pour le disque (figure IV.19).

On remarque que cette couche d'oxydes présente une composition proche de celle analysée après frottement à 20°C avec une pré-oxydation à 650°C (20 nm sur le pion et 110 nm sur le disque). Cependant, la profondeur d'usure est inférieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde dans le cas présent.

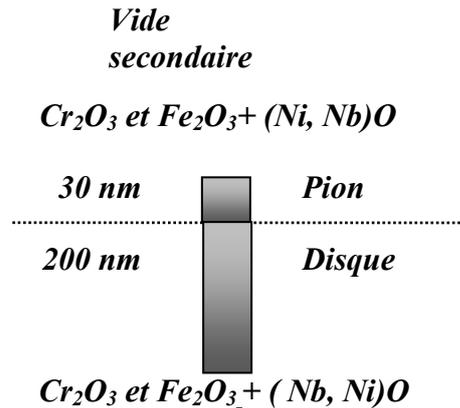


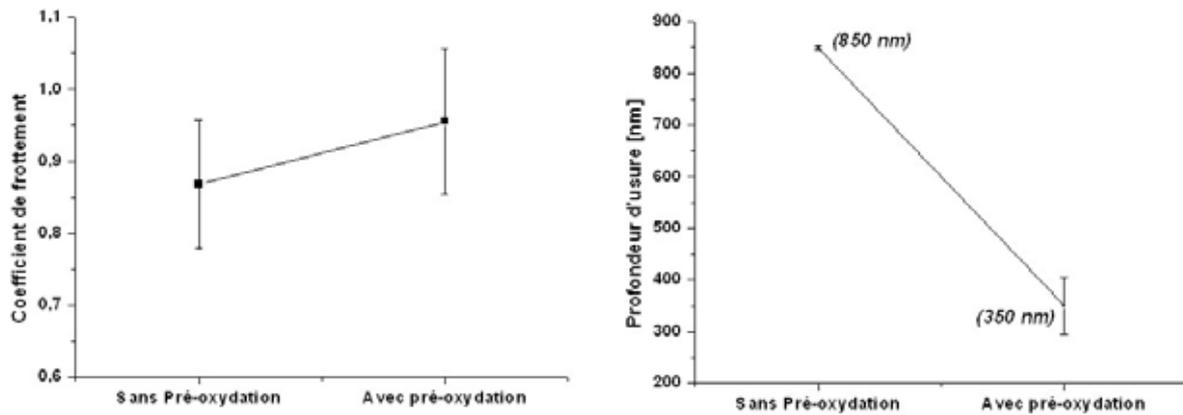
Figure IV.19 : Analyse SIMS des échantillons ayant subi une pré-oxydation et frotté sous vide secondaire à 0,25 m/s et 15 N.

IV.1.4. Synthèse et interprétations

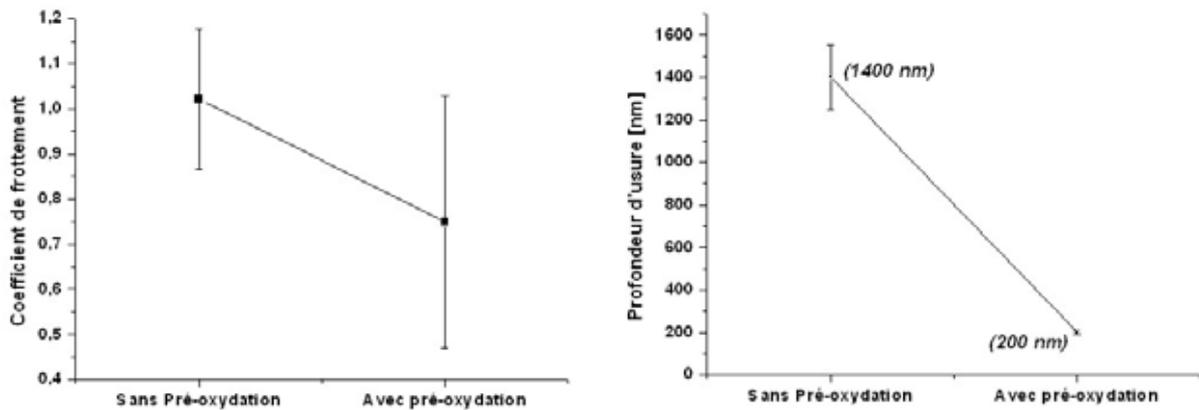
- **Influence de la pression partielle d'oxygène à température ambiante**

A température ambiante et sans pré-oxydation (état de réception), nous avons vu que les coefficients de frottement restaient à des valeurs de l'ordre de $\mu = 0,8$ avec des profondeurs d'usure supérieures à 800 nm. On remarque cependant une nette tendance à la réduction de cette usure avec l'augmentation de la pression d'air : la profondeur d'usure mesurée est deux fois plus faible à pression atmosphérique qu'en vide secondaire (figure IV.20).

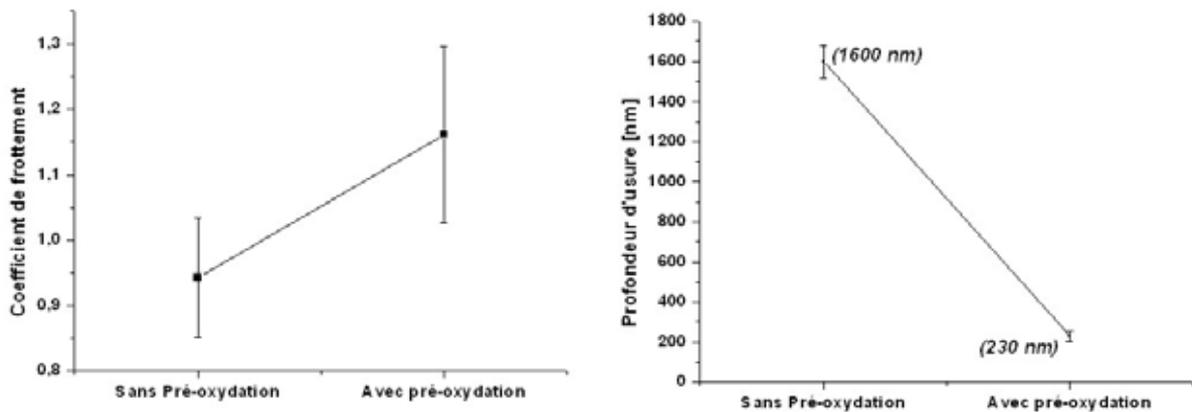
Ces résultats sont en bon accord avec des études antérieures effectuées avec un matériau proche (Nimonic 80A) dans des conditions de glissement différentes (mouvement alternatif, contact hertzien, $\Phi = 12,5$ mm, $0,083$ m.s⁻¹, 15 N) [Stott 1999, Jiang 2004]. Les auteurs ont attribué ce comportement à l'établissement d'un régime d'usure sévère basé sur la formation de jonctions adhésives fortes métal – métal en mettant en avant le rôle important joué par l'énergie de surface sur l'usure et la taille des débris générés. En effet, dans des conditions d'adsorption isotherme, la variation de l'énergie de surface γ d'un matériau est étroitement liée aux quantités des espèces adsorbées Γ_i et de leurs potentiels chimiques μ_i suivant la relation $d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i$. Or, le potentiel chimique est lié à la pression partielle de chaque espèce chimique présente dans l'environnement selon la relation suivante : $d\mu_i = RTd(\ln p_i)$. De ce fait, la diminution de la pression s'accompagne par une diminution de la quantité des espèces disposées à s'adsorber ainsi que par celle de leurs potentiels chimiques et donc l'énergie de surface augmente. Cette augmentation se traduit par la création de fortes jonctions adhésives entraînant d'importantes dégradations.



Pression atmosphérique



Vide primaire



Vide secondaire

Figure IV.20 : Comparaison des essais à température ambiante (0,25 m/s, 15 N) sans et avec pré-oxydation initiale (à 650 °C pendant 30 min) pour différentes pressions d'air.

Comme dans notre étude, la composition chimique des surfaces frottantes reste quasiment constante, ce dernier résultat conforte les interprétations données ci-dessus. Les surfaces frottantes sont identiques chimiquement mais la différence des énergies de surface dans chaque cas (pression atmosphérique, vide primaire et vide secondaire) oriente différemment l'état de dégradation.

Dans notre étude, les analyses chimiques ont effectivement révélé après frottement, la présence à la fois des zones d'alliage non oxydées (substrat où les éléments sont restés sous forme métallique) et des zones oxydées avec prédominance de l'oxyde de chrome pour le pion et de l'oxyde de fer pour le disque. Ainsi, l'existence de jonctions métal – métal est bien établi et conforte les interprétations données au paragraphe précédent. De plus, les compositions des surfaces frottantes étant chimiquement très proches, l'intensité des dégradations peut s'interpréter comme précédemment par des modifications d'énergie de surface dans chaque situation (pression atmosphérique, vide primaire, vide secondaire).

Enfin, les structures en 'bandes' observées proviennent de la migration des sites d'accommodation pendant le frottement : un point donné de la surface n'est pas sollicité de la même façon à chaque tour. En raison de l'accommodation locale du contact par déformation plastique, les zones portantes se déplacent sollicitant alternativement différentes parties de la trace pendant une période plus ou moins longue en fonction principalement de l'évolution de la topographie locale (figure IV.21).

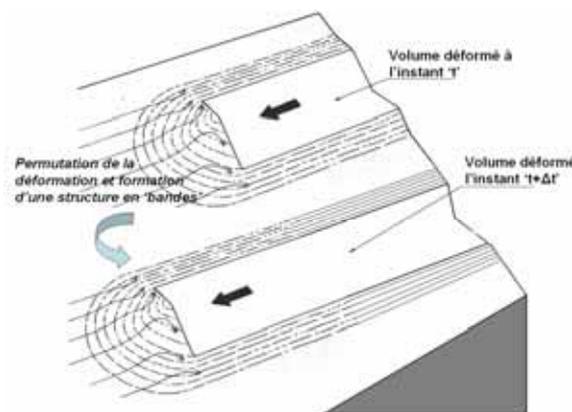


Figure IV.21 : Migration de site d'accommodation par déformation (d'après [Samuels, 1980] modifié) .

- **Influence de la pré-oxydation sur le comportement tribologique à température ambiante**

La pré-oxydation à 650 °C pendant 30 minutes sous les différentes pressions d'air confère à la surface des échantillons une couche uniforme d'oxydes dont la nature, l'épaisseur et les propriétés en sous-couche dépendent de la pression d'air lors du traitement thermique. Rappelons qu'une pré-oxydation effectuée à pression atmosphérique conduit à une couche superficielle d'une épaisseur de 200 nm principalement composée d'oxydes de nickel et de fer et à un degré moindre d'oxyde de chrome. Cette oxydation sélective contribue à la déstabilisation des phases durcissantes γ' et γ'' à base de niobium (Ni_3Nb), conduisant à l'apparition en profondeur d'une couche de déplétion d'une épaisseur équivalente à la couche d'oxyde et constituée d'une simple solution solide (Ni, Fe, Cr) avec des propriétés mécaniques affaiblies. En revanche, avec une pré-oxydation sous vide partiel, les épaisseurs

d'oxydes sont légèrement plus faibles (150 nm sous vide primaire, 100 nm sous vide secondaire) mais cette fois, l'oxydation sélective du chrome au détriment du nickel et du fer constitue une barrière de diffusion qui limite la migration des éléments durcissants notamment le niobium sans affecter les propriétés mécaniques en sous-couche.

Les coefficients de frottement obtenus sont du même ordre de grandeur que sans pré-oxxydation avec toutefois une augmentation notable pour les conditions en vide secondaire. En revanche, les profondeurs d'usure sont nettement réduites par rapport aux essais sans pré-oxxydation, avec des valeurs inférieures à 400 nm quelle que soit la pression d'air (figure IV.20). Les effets adhésifs sont moins importants en raison d'une diminution d'énergie de surface du matériau due à la présence des oxydes qui stabilisent les surfaces des antagonistes. Les profondeurs d'usure restent cependant supérieures à l'épaisseur initiale des couches, mais les analyses chimiques montrent que ces couches résultent de la ré-oxxydation du substrat (formation de tribo-oxydes)

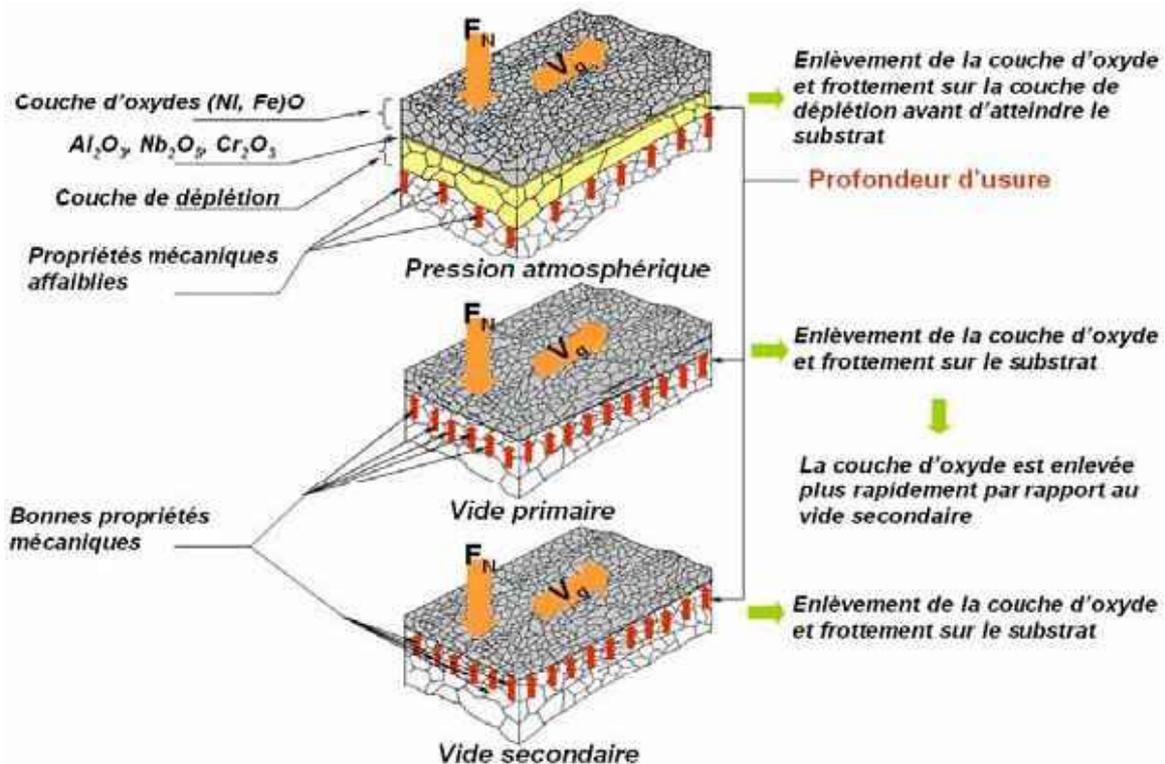


Figure IV.22 : Frottement avec activation thermique de la surface de frottement initiale.

On note cependant que la profondeur d'usure à pression atmosphérique est plus marquée que celles mesurées sous vide partiel. Ce résultat découle de la faible tenue de la sous-couche de déplétion entraînant avec elle la couche supérieure d'oxydes. La profondeur d'usure enregistrée est ainsi du même ordre de grandeur que les épaisseurs cumulées de la couche d'oxyde et de la couche de déplétion. Le frottement se poursuit alors en contact avec le

substrat qui se ré-oxyde facilement en raison de l'intense déformation des surfaces et des débris.

Sous vide partiel, la couche superficielle est principalement constituée d'oxyde de chrome. La couche de déplétion est plus réduite, elle garde ses propriétés mécaniques intactes et maintient la couche d'oxydes. L'usure atteint le substrat dans les deux cas (vide primaire et secondaire) mais est freinée dans le cas du vide primaire par une épaisseur initiale d'oxydes plus importante qu'en vide secondaire (figure IV.22). Notons que les effets adhésifs peuvent s'accroître une fois la couche d'oxydes est éliminée.

Compte tenu de ces éléments, nous pouvons imaginer un modèle de dégradation basé d'une part sur les aspects chimiques intervenant en extrême surface (formation de jonctions adhésives grâce au nickel métallique) et d'autre part sur la déformation plastique qui joue un rôle déterminant dans le comportement du couple frottant en termes d'efforts tangentiels. La surface représentée dans la figure IV.23 montre un état de surface schématique formé d'oxydes à base de chrome, de niobium et de fer. Ces oxydes peuvent croître en présence du nickel métallique.

- **Influence de la température**

A haute température (650 °C), les couches d'oxydes peuvent à présent se reformer en continu pendant l'essai de frottement (matériaux portés au rouge). Les coefficients de frottement restent très élevés $\mu > 1$ sauf sous vide primaire où l'on constate une nette réduction à $\mu = 0,6$, valeur la plus basse enregistrée pour l'ensemble des essais effectués (figure IV.24). Les profondeurs d'usure ont encore été réduites par rapport aux essais sur échantillons pré-oxydés testés à température ambiante. Les valeurs de profondeurs d'usure sont toutes inférieures à 200 nm, valeurs inférieures à l'épaisseur initiale des couches d'oxydes. De plus, les épaisseurs finales des couches d'oxydes mesurées après frottement, restent du même ordre de grandeur que leurs épaisseurs initiales.

Notons également que la réactivité est modifiée en fonction de la température. En effet, à haute température, nous avons favorisé l'émergence prépondérante de l'oxyde de chrome suivie de l'oxyde de fer sur le pion et sur le disque, probablement à cause de l'oxydation sélective du chrome. Après la formation d'une couche d'oxydes à 650 °C et en l'absence d'activation thermique pendant le frottement à température ambiante, le 'pompage' du chrome pendant la pré-oxydation entraîne une déchromisation du volume séparant la couche d'oxydes initiale et le substrat (sous-couche). Le fer sera alors l'élément le plus susceptible d'être oxydé.

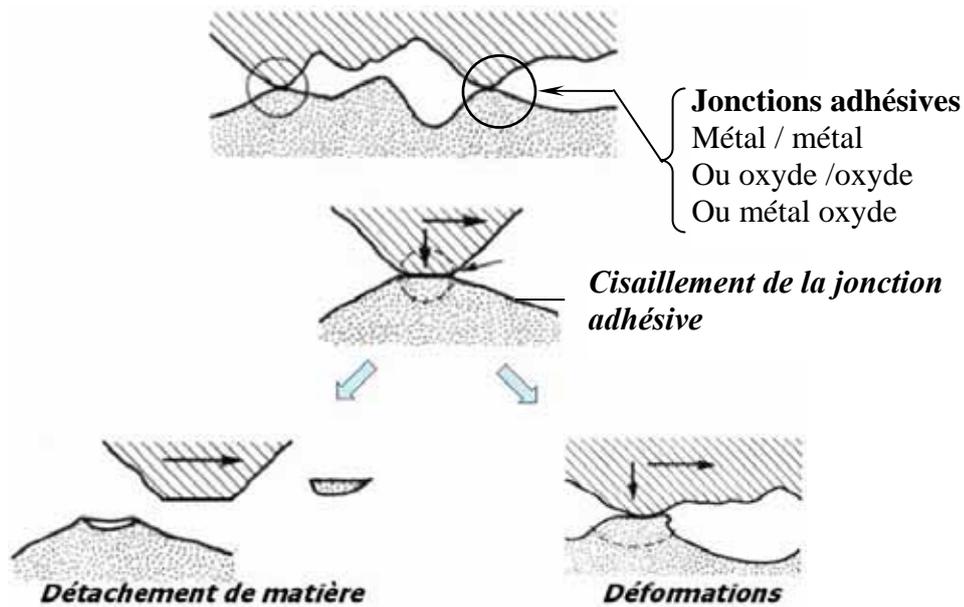


Figure IV.23 : Frottement à température ambiante sans activation thermique de la surface de frottement initiale.

- **Conclusion partielle**

L'influence de la pression d'air sur le comportement tribologique est étroitement liée à la température et à l'état initial des surfaces, qu'elles soient nues (n'ayant subies aucun traitement thermique préalable) ou oxydées. En effet, à température ambiante, et pour des surfaces non activées (non oxydées) nous avons retenu que l'influence de la pression d'air est directe sur le comportement tribologique et agit sur les taux d'usures d'une manière significative en impulsant la génération de jonctions adhésives. Lorsque ces surfaces ont subi une pré-oxydation, la pression d'air joue un rôle indirect mais reste étroitement liée aux dégradations tribologiques étant donné qu'elle modifie les mécanismes d'oxydation allant jusqu'à inverser les tendances des taux d'usures. Effectivement, pour le premier cas (à température ambiante et à l'état de réception) la pression atmosphérique améliore le comportement à l'usure. A haute température, la réponse à l'oxydation du matériau est très différente en surface et c'est au contraire, le vide secondaire qui conduit à un excellent comportement à l'usure, le meilleur enregistré pour l'ensemble des essais.

Ces trois séries d'essais illustrent d'une manière très intéressante les conséquences des différents couplages thermiques et environnementaux (en fixant la puissance mécanique fournie au système) et structuraux (réponse du matériau). Dans ce qui suit, nous allons nous placer dans des conditions de réactivité stables, c'est-à-dire à haute température et avec une pré-oxydation afin de pouvoir étudier ces différents couplages dans un régime chimique et thermique établi limitant ainsi les différentes interférences transitoires.

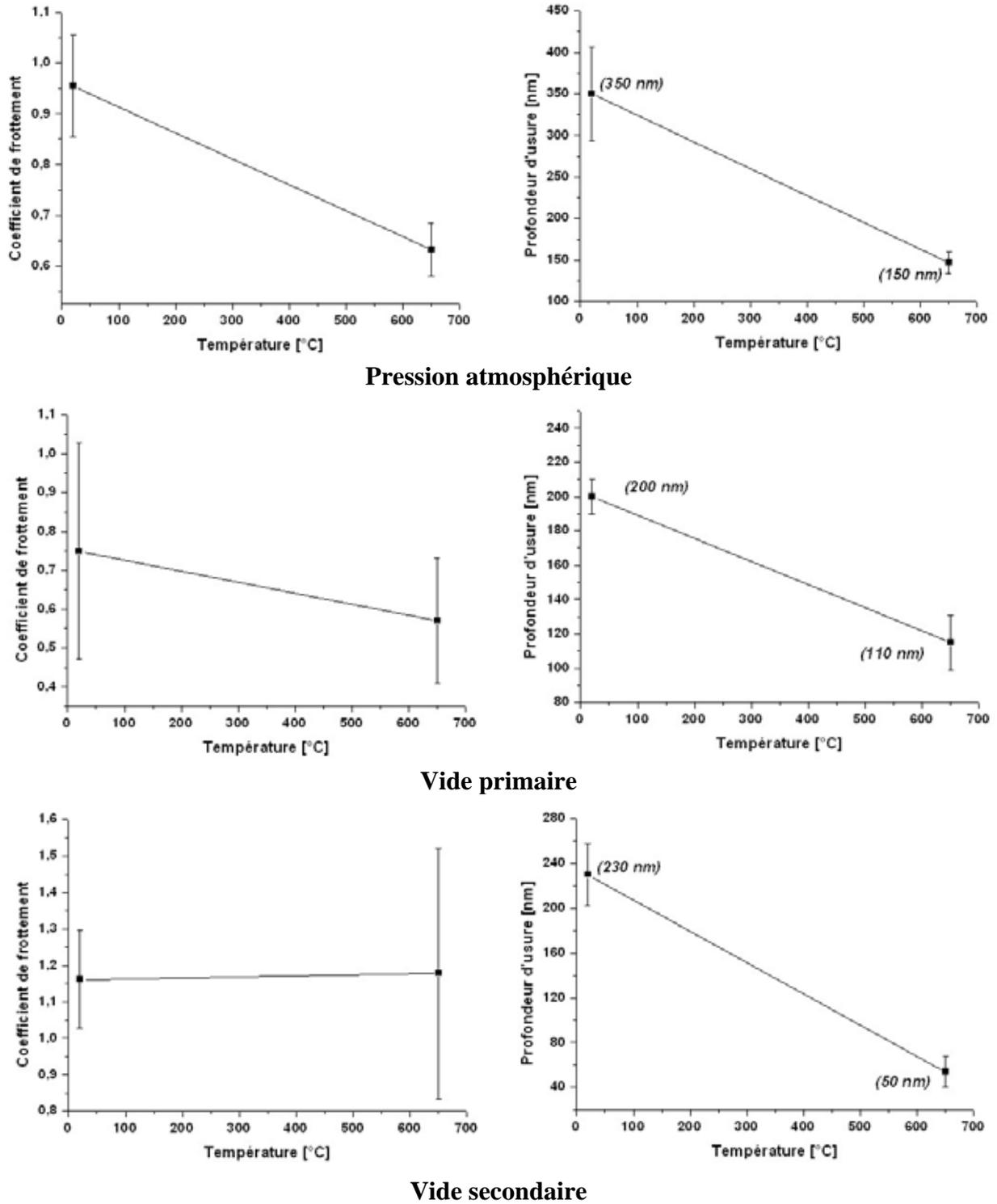


Figure IV.24 : Evolution du coefficient de frottement et de la profondeur d'usure à 0,25 m/s et 15 N en fonction de la température à a) la pression atmosphérique, b) sous vide primaire et c) sous vide secondaire.

IV.2. DEUXIEME CAMPAGNE D'ESSAIS : ROLE DE LA VITESSE ET DE LA CHARGE

Nous avons entrepris deux séries d'essais à 650 °C pour les trois pressions d'air déjà étudiées dans la première campagne d'essais (pression atmosphérique, vide primaire et vide secondaire) à deux vitesses de glissement différentes : 0,1 m/s et 0,75 m/s pour une charge de 15 N. A 0,1 m/s (série 4), la distance parcourue est inférieure (120 m) et la durée d'exposition d'une région donnée de la surface frottante à l'atmosphère environnant est plus grande. La vitesse plus importante de 0,75 m/s (série 5) est appliquée afin de cumuler des effets thermiques plus importants, une distance parcourue plus longue (900 m) et une exposition plus courte vis-à-vis de l'environnement.

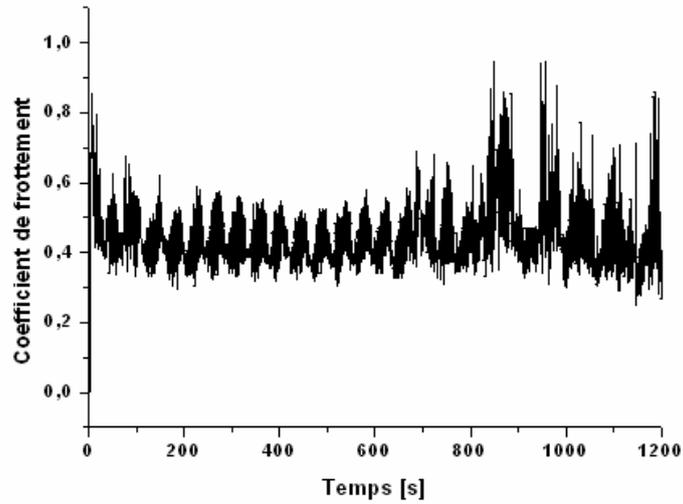
Deux séries d'essais à 650 °C ont été également réalisées à 45 N pour deux vitesses : 0,25 m/s (série 6) et 0,75 m/s (série 7) toujours pour les trois pressions d'air afin d'augmenter la puissance mécanique transmise dans le contact.

IV.2.1. Série 4 : Essais à 15 N et 0,1 m/s à 650 °C

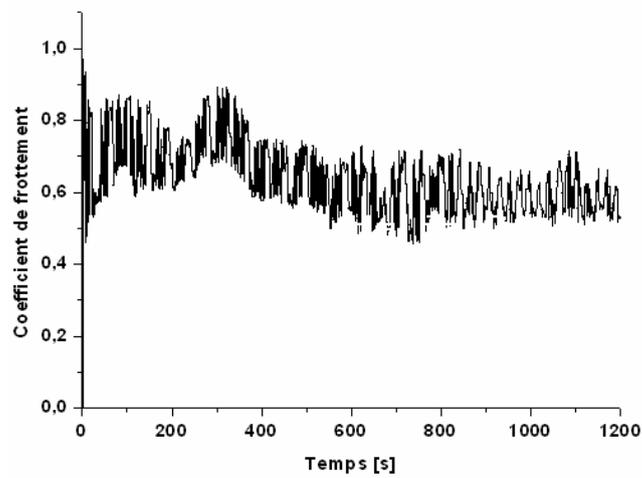
- **Analyse tribologique**

Le coefficient de frottement à pression atmosphérique est relativement stable autour d'une valeur de $\mu = 0,43$ (figure IV.25a). Pour le vide primaire, le coefficient de frottement reste autour de 0,6 mais présente beaucoup plus d'instabilité à l'image de l'essai à pression atmosphérique (figure IV.25b). L'évolution du frottement pour le vide secondaire diffère de celle enregistrée pour un vide primaire. En effet, pour le vide secondaire, on observe d'abord une phase d'augmentation régulière du coefficient de frottement de $\mu = 0,4$ à $\mu = 0,6$ avec un premier palier à $\mu = 0,6$ suivi d'une nouvelle augmentation du coefficient jusqu'à un deuxième palier à $\mu = 0,9$ (figure IV.25c). D'une manière générale, les coefficients de frottement sont nettement inférieurs à ceux enregistrés à 0,25 m/s (figure IV.26a). Nous constatons comme à 0,25 m/s que les efforts tangentiels augmentent avec la diminution de la pression d'air.

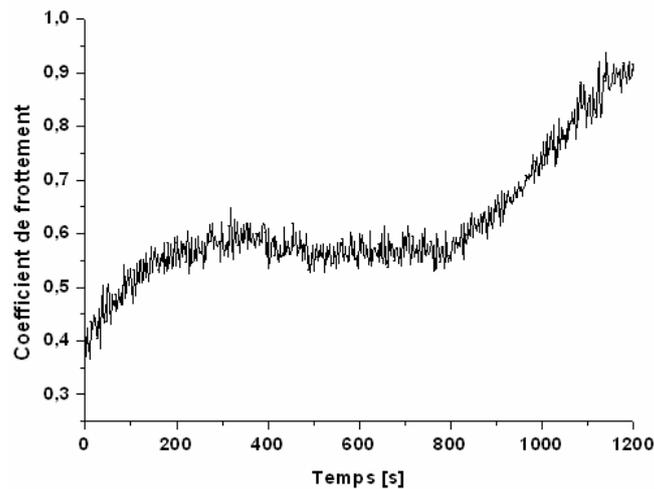
D'une manière générale, les taux d'usure enregistrés pour cette série d'essais, sont nettement supérieurs à ceux enregistrés à 0,25 m/s. Le taux d'usure le plus élevé a été enregistré sous vide secondaire avec $U = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ correspondant à une profondeur d'usure $Pr = 150 \text{ nm}$ pour 20 min de glissement.



(a) Pression atmosphérique



(b) Vide primaire

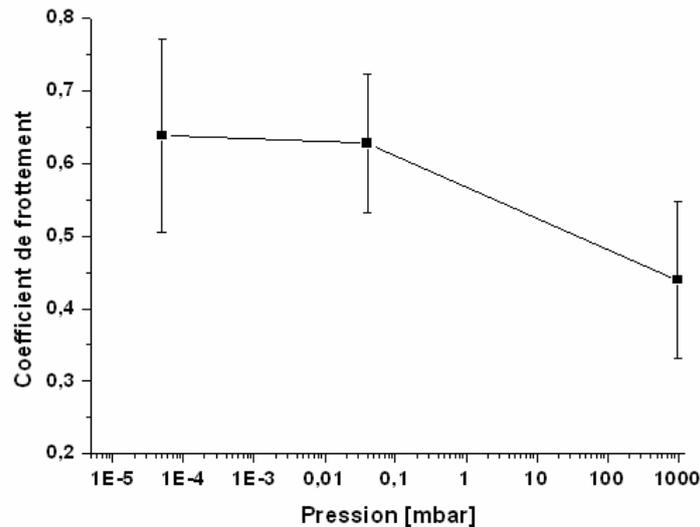


(c) Vide secondaire

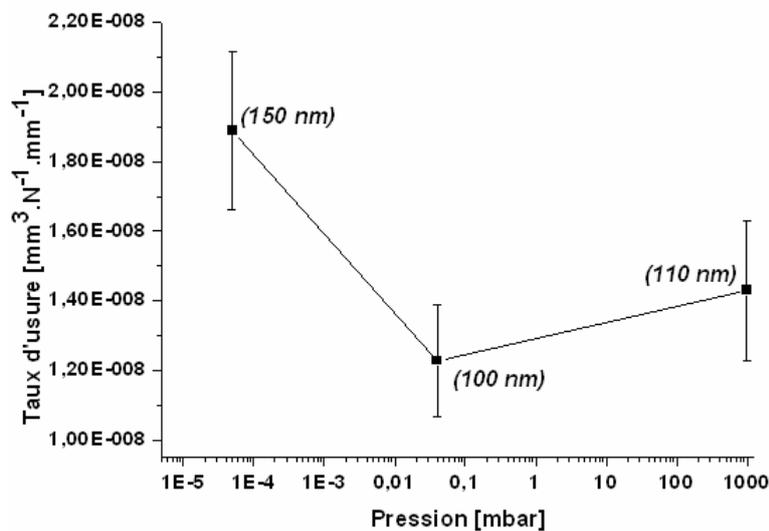
Figure IV.25 : Coefficients de frottement à 650 °C avec une pré-oxydation pendant 30 min, sous un chargement de 15 N et une vitesse de glissement de 0,1 m/s à la (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) vide secondaire.

Sous vide primaire, ce taux d'usure a une valeur $U = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure $Pr = 100 \text{ nm}$), légèrement inférieur à celui enregistré à la pression atmosphérique avec $U = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure $Pr = 110 \text{ nm}$).

L'évolution particulière du coefficient de frottement sous vide secondaire avec deux niveaux de frottement successifs pourrait s'expliquer par un premier stade de frottement impliquant la couche d'oxydes formés préalablement et un second stade relatif au frottement sur les tribo-oxydes (formés à partir du substrat mis à nu).



a) Frottement



b) Usure

Figure IV.26 : Evolutions a) du coefficient de frottement et b) du taux d'usure en fonction de la pression d'air à 650 °C avec pré-oxydation, 0,1 m/s et 15 N. Entre parenthèses, sont mentionnées les profondeurs d'usure.

- **Faciès de dégradation**

Les images MEB montrent une certaine similitude des pistes de frottement avec une morphologie caractérisée par des phénomènes de déformation plastique en bandes (figure IV.27). Ce phénomène est plus intense à la pression atmosphérique où l'on observe des bourrelets que nous imputons aux grandes déformations dues à l'affaiblissement mécanique en sous couche (figure IV.27a). Sous vide secondaire, nous constatons que les débris forment plutôt des paquets transférés et agglomérés, le long de la piste de frottement. Ces paquets de débris sont sollicités mécaniquement avec une intensité plus importante étant donné que les propriétés mécaniques de la sous-couche sont importantes.

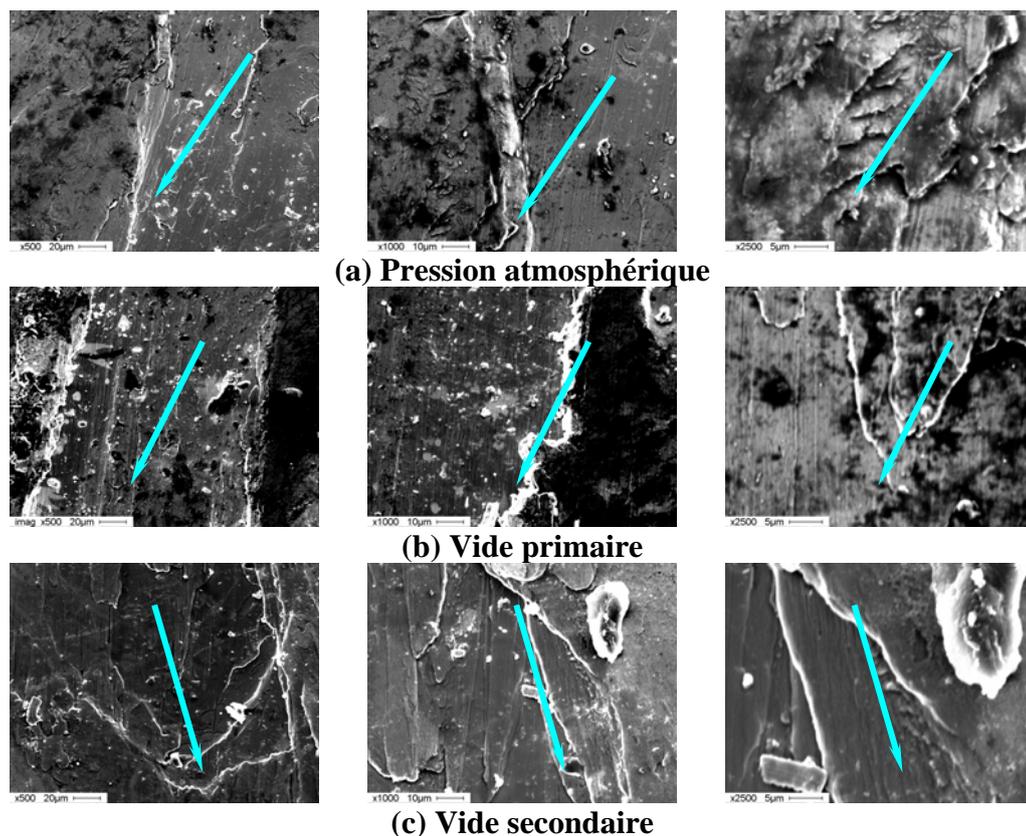


Figure IV.27 : Micrographies MEB pour les essais à haute température avec pré-oxxydation à 650°C pendant 30 min et un chargement de 15 N et 0,1 m/s sous (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) sous vide secondaire.

- **Analyse chimique**

La couche de tribo-oxxydes formée à la pression atmosphérique est estimée à 80 nm pour le pion et à 130 nm pour le disque (figure IV.29a). Une importante émergence de l'oxxyde de chrome et de l'oxxyde de fer est observée respectivement sur le pion et sur le disque (figure IV.28). Il y a une modification importante des mécanismes d'oxxydation où l'on constate une formation sélective de l'oxxyde de chrome, suivie de celle du fer sur le pion et l'oxxyde de fer suivie de celle du chrome sur le disque bien qu'en oxxydation statique, c'est plutôt une couche constituée d'oxxydes de fer et de nickel qui émerge en surface. Sous vide

partiel nous constatons une similitude des mécanismes d'oxydation qu'en pression atmosphérique. Cependant, l'épaisseur de ces tribo-oxydes varie en fonction de l'atmosphère.

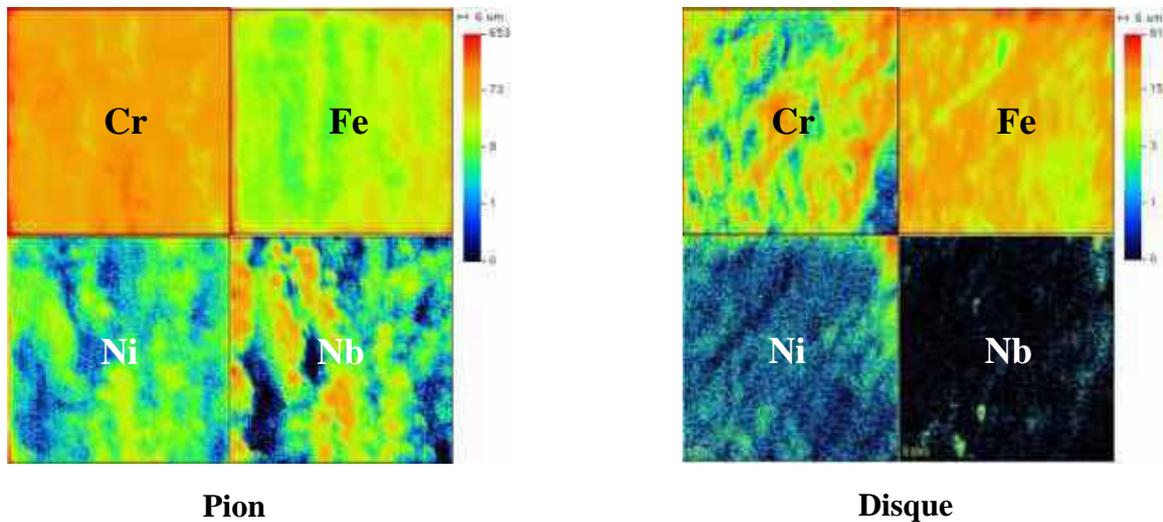


Figure IV.28 : Imagerie SIMS des échantillons ayant subi une pré-oxydation et frotté à la pression atmosphérique à 0,1 m/s et 15 N: (a) pion et (b) disque sans décapage.

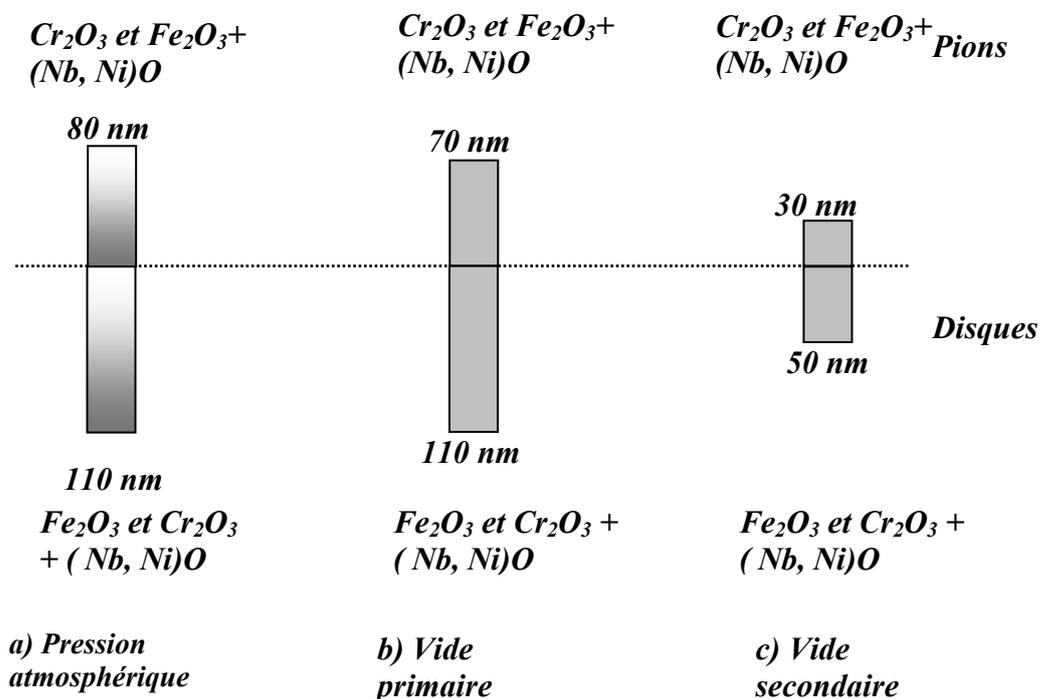


Figure IV.29 : Analyse SIMS des échantillons ayant subi une pré-oxydation et frotté à 650 °C, 0,1 m/s, 15 N a) à la pression atmosphérique, b) sous vide primaire et c) sous vide secondaire.

En effet, sous vide secondaire, les épaisseurs relevées sont inférieures aux épaisseurs enregistrées sous vide primaire : une épaisseur de 30 nm est enregistrée sur le pion ayant frotté sous vide secondaire contre 70 nm sous vide primaire. Le même constat est valable pour les disques où nous enregistrons une épaisseur de 50 nm sur celui qui a frotté sous vide secondaire contre 110 nm sous vide primaire (figure IV.29b et c).

Si l'on associe l'enlèvement de l'oxyde à la période du frottement bas, nous pouvons, encore une fois, avancer l'idée que l'oxyde joue un rôle important pour ralentir la dégradation. Dès que cet oxyde est enlevé, la dégradation est importante (figure IV.30).

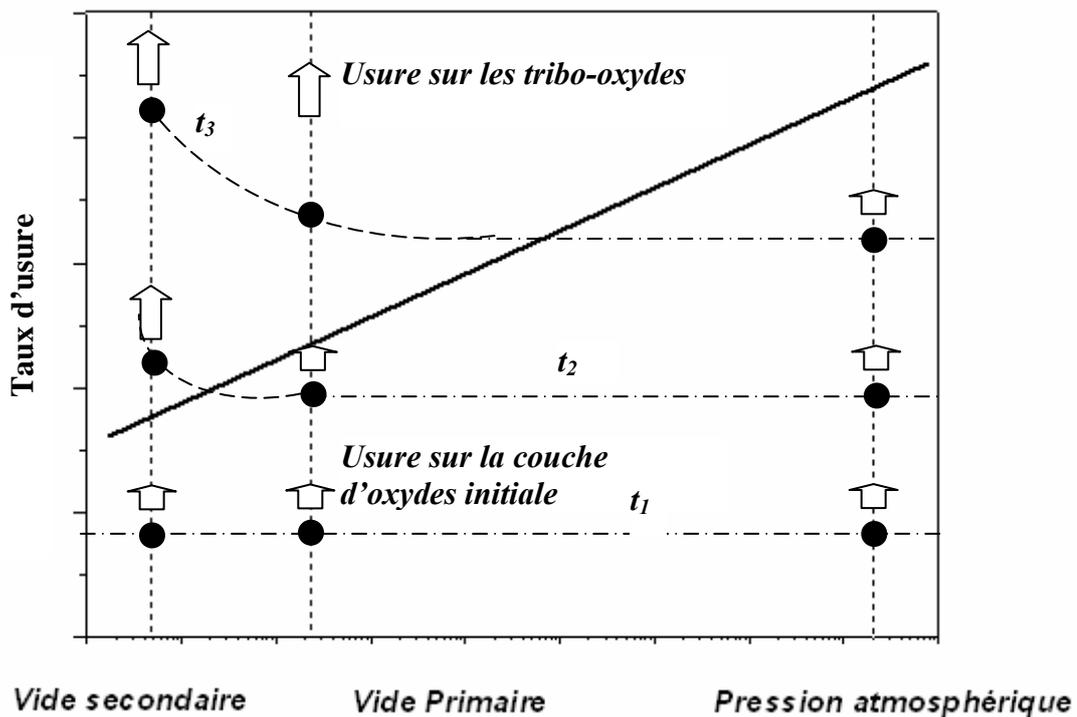


Figure IV.30 : Diagramme représentatif des différentes étapes pendant un contact à 0,1 m/s. A t₁ la dégradation est située au niveau de la couche d'oxydes, à t₂ la dégradation reste au niveau de la couche d'oxyde mais elle est plus importante pour la pression atmosphérique, à t₃ et sous vide secondaire, la dégradation atteint le substrat et le taux d'usure augmente.

IV.2.2. Série 5 : Essais à 15 N et 0,75 m/s à 650 °C

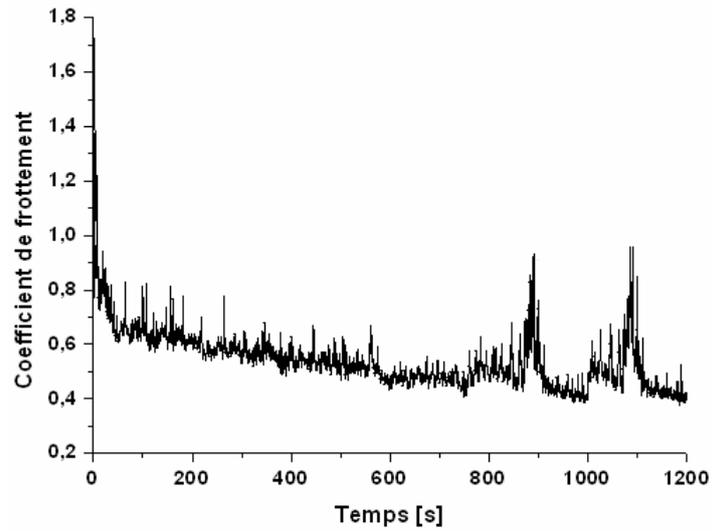
- **Analyse tribologique**

Le coefficient de frottement pour cette série d'essais varie d'une manière significative en fonction de la pression d'air. A la pression atmosphérique, le coefficient de frottement ne fait que diminuer avec quelques augmentations ponctuelles, le coefficient de frottement varie autour d'une moyenne de $\mu \sim 0,54$ (figure IV.31a). Sous vide primaire, le coefficient de frottement est stable autour de $\mu = 1$ (figure IV.31b), nettement supérieure à celle enregistrée à la pression atmosphérique. La valeur, la plus élevée du coefficient de frottement a été enregistrée sous vide secondaire avec une moyenne de $\mu = 1,23$ (figure IV.31c). Dans ce dernier cas, nous constatons deux périodes, une période d'augmentation du frottement et une autre période de stabilité. D'une manière générale, l'évolution du coefficient de frottement est semblable aux séries d'essais précédentes : des efforts tangentiels très importants pour le vide secondaire et moins importants à la pression atmosphérique (figure IV.32a).

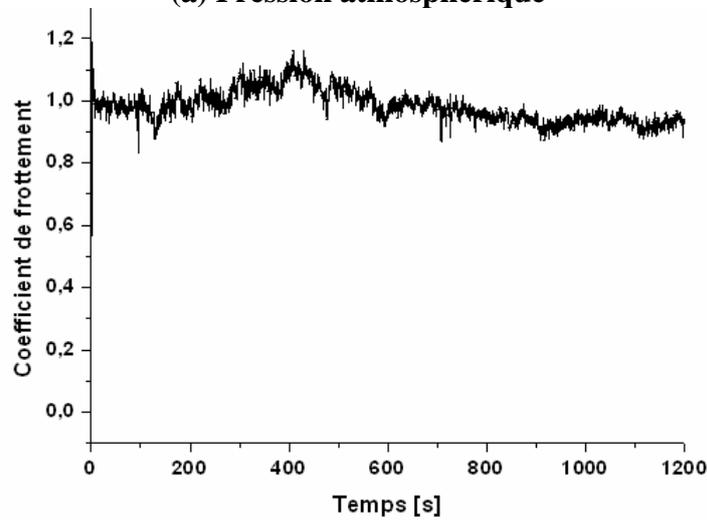
Nous constatons une dégradation très importante à la pression atmosphérique par rapport aux autres pressions d'air où l'on atteint un taux d'usure $U = 9,7 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure d'environ $Pr = 5800 \text{ nm}$) contre $U = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure $Pr = 220 \text{ nm}$) sous vide primaire et $U = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure d'environ $Pr = 10 \text{ nm}$) pour le vide secondaire (figure IV.32b). D'après ces premières analyses, nous constatons qu'il y a une transition du régime d'usure (sévère et douce) à une pression se situant entre le vide primaire et la pression atmosphérique.

- **Faciès de dégradation**

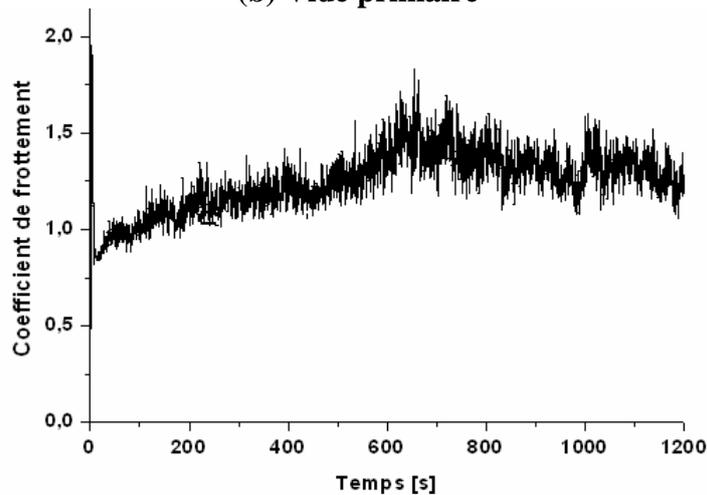
Les images MEB ont révélé une formation de couches épaisses et relativement larges pour l'essai effectué à la pression atmosphérique en relation avec une usure importante (figure IV.33a). F.H. Stott observait le même type de dégradation et décrit ce phénomène comme un compactage de 'particules' (débris) d'usure retenus dans le contact grâce à l'élévation de la température, formant ainsi des couches [Stott, 1999, Jiang 2004]. Ces couches jouent un rôle protecteur contre l'usure du moment où elles restent cohésives et adhérentes en surface ; les efforts tangentiels sont alors diminués.



(a) Pression atmosphérique



(b) Vide primaire



(c) Vide secondaire

Figure IV.31 : Coefficients de frottement à 650°C avec une pré-oxydation pendant 30 min, sous un chargement de 15 N et une vitesse de glissement de 0,75 m/s à la (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) vide secondaire.

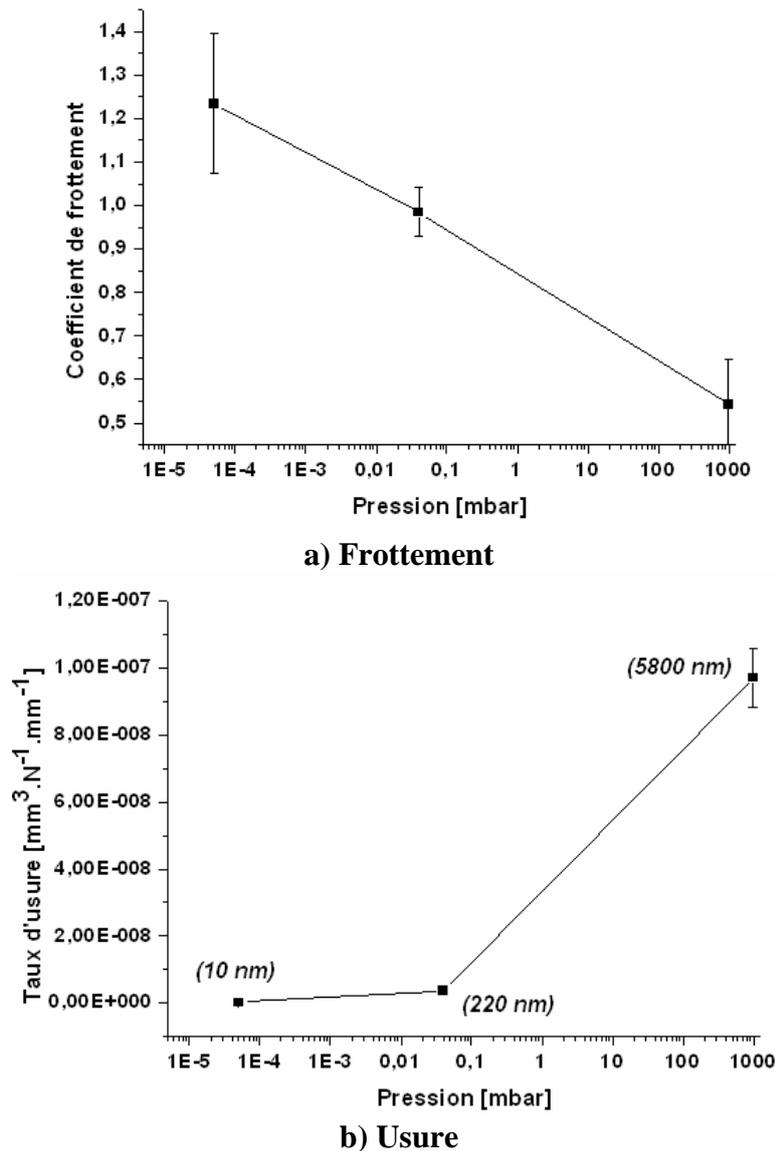


Figure IV.32: Evolutions a) du coefficient de frottement et b) du taux d'usure en fonction de la pression d'air à 650 °C avec pré-oxydation, 0,75 m/s et 15 N. Entre parenthèses, sont mentionnées les profondeurs d'usure.

Si les efforts exercés provoquent la fragmentation de cette couche, le taux d'usure augmente considérablement. La durée du processus comprenant la fragmentation des couches adhérentes et leur formation ultérieure est alors un paramètre prépondérant : cette durée est faible lorsqu'il s'agit d'une usure élevée, si cette durée est longue, l'usure est faible.

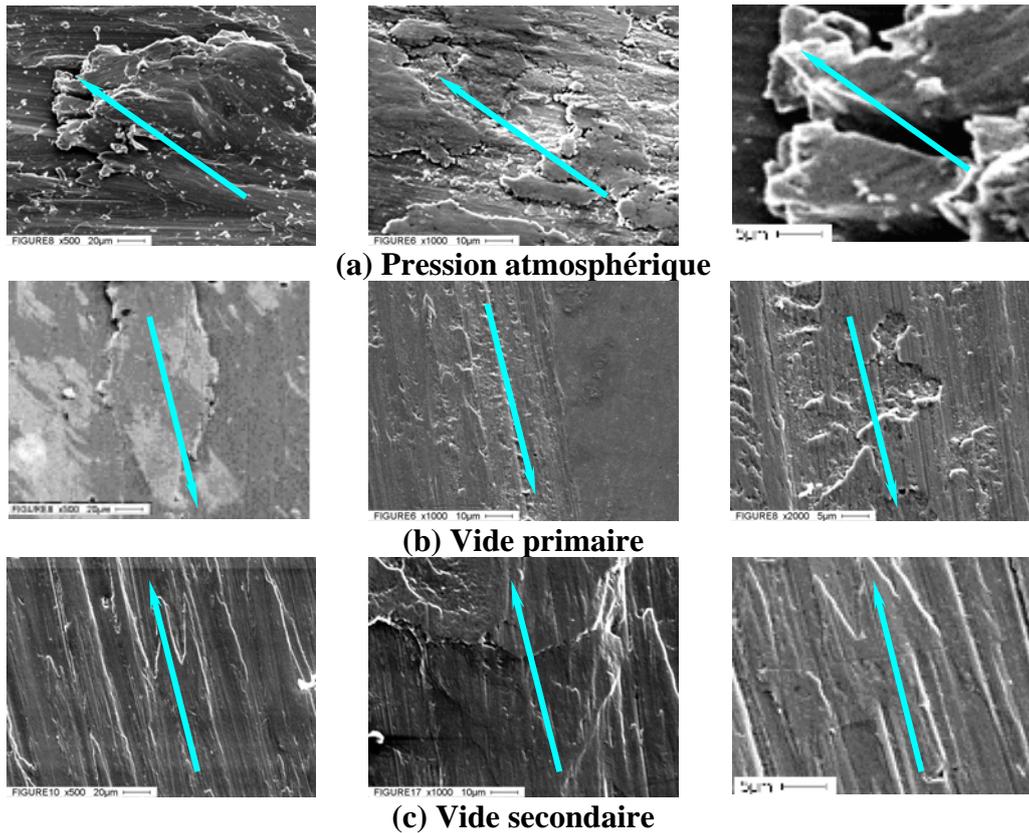


Figure IV.33 : Micrographies MEB pour les essais à haute température avec pré-oxxydation à 650°C pendant 30 min et un chargement de 15 N et 0,75 m/s sous (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) sous vide secondaire.

Sous vide primaire, nous observons plutôt un étalement de la matière sous forme de bandes ainsi que des détachements de matière (figure IV.33b). Sous vide secondaire, nous pouvons remarquer que la morphologie obtenue pour la surface frottante est très lisse associée à une usure très faible (figure IV.33c) et un coefficient de frottement très élevé ($\mu = 1,23$).

- **Analyse chimique**

Les analyses ESCA effectuées sur le disque testé sous vide primaire ont montré la présence de chrome et de nickel métalliques (figure IV.34). Ces éléments métalliques sont associés aux oxydes de chrome et de nickel. Ces observations montrent que l'usure a atteint le substrat du fait que l'on retrouve le chrome métallique qui présente une plus grande stabilité (difficulté de réduire l'oxyde de chrome).

Nous avons couplés cette analyse ESCA avec une analyse SIMS. Sur l'échantillon testé à la pression atmosphérique, les analyses SIMS montrent que l'épaisseur de la couche d'oxydes sur le pion (80 nm) est plus grande que celle sur le disque (50 nm). Ces deux épaisseurs restent inférieures à l'épaisseur obtenue dans des conditions d'oxydation statique (200 nm). C'est l'oxyde de chrome qui se trouve en extrême surface suivi de l'oxyde de fer avec une grande proportion pour le pion et pour le disque (figure IV.35a).

Sous vide primaire, nous avons enregistré la présence d'une couche d'oxydes d'environ 60 nm d'épaisseur pour le pion avec l'émergence de l'oxyde de chrome accompagné principalement de l'oxyde de fer. Au niveau du disque, l'épaisseur avoisine celle enregistrée pour le pion (60 nm) avec une permutation des tribo-oxydes émergeant.

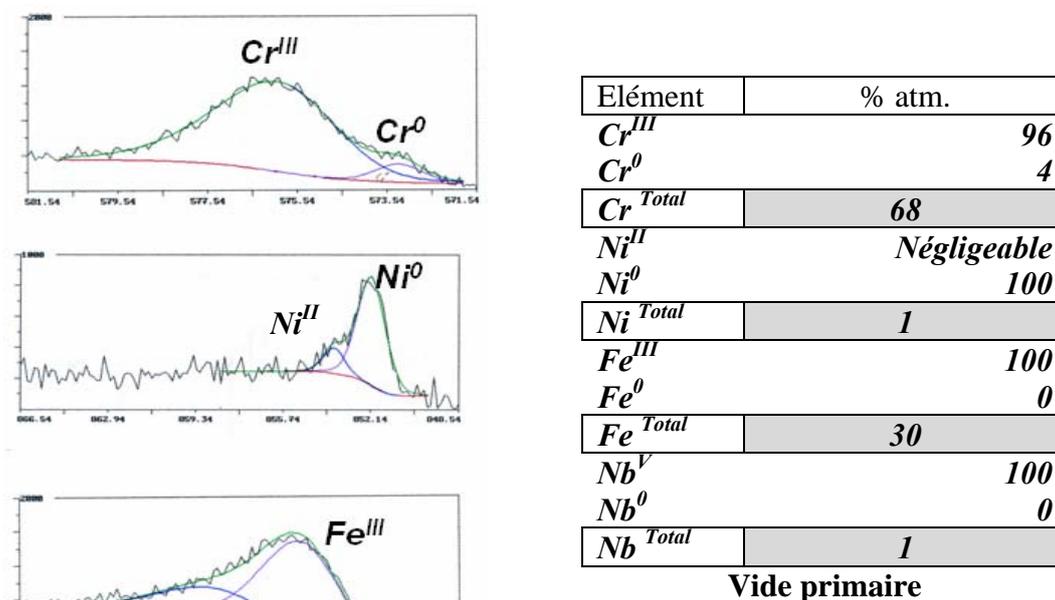


Figure IV.34 : Analyse ESCA du disque ayant frotté à 650 °C et sous vide primaire, 15 N et 0,75 m/s avec tableau de concentration des éléments.

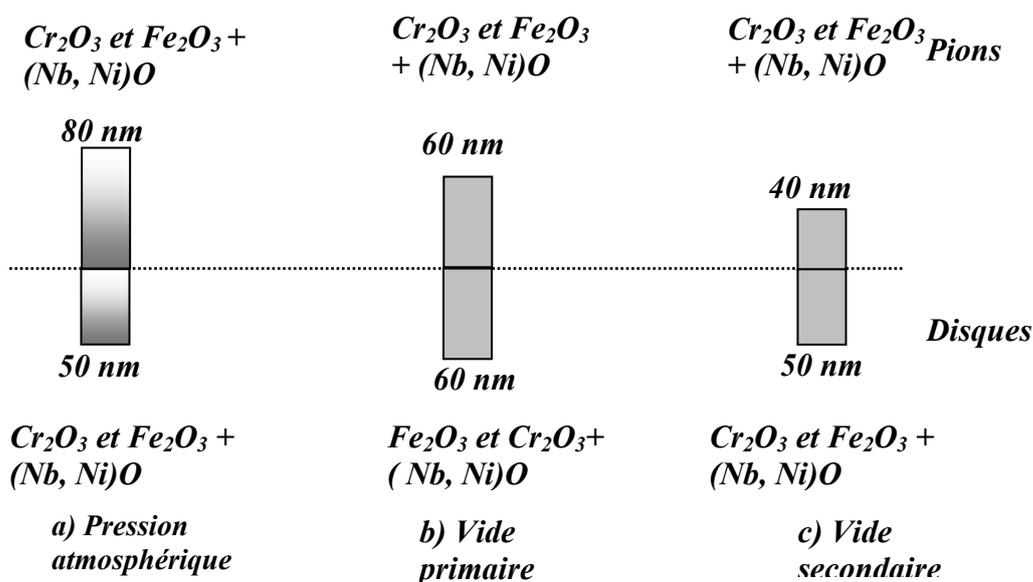


Figure IV.35 : Analyse SIMS des échantillons ayant subi une pré-oxydation et frotté sous vide secondaire à 0,75 m/s et 15 N (a) à la pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et c) sous vide secondaire.

L'oxyde de fer devient prépondérant sur le disque suivi de l'oxyde de chrome (figure IV.35b). Sous vide secondaire, les épaisseurs diminuent : nous avons enregistré une épaisseur de 40 nm pour le pion et de 50 nm pour le disque (figure IV.35c). Nous retrouvons une configuration chimique identique à celle obtenue à la pression atmosphérique : c'est l'oxyde de chrome qui émerge, accompagné par l'oxyde de fer, sur les surfaces du pion et du disque.

Il est à signaler, que les tribo-oxydes se forment et reconstituent une couche uniforme attestée par la régularité des profils SIMS, par recyclage des débris d'usure.

- **Propriétés mécaniques**

Des essais de nanoindentation cumulatif à partir de l'extrême surface jusqu'au substrat ont été réalisés sur le disque ayant subi un essai de frottement à 0,75 m/s sous vide primaire pour remonter aux caractéristiques mécaniques de la couche d'oxydes. Les résultats obtenus montrent une augmentation du module d'élasticité et de la dureté sur une faible épaisseur d'environ 2000 nm divisée en trois domaines. Le premier concerne une épaisseur d'environ 60 nm, caractérisée par une augmentation du module d'élasticité jusqu'à une valeur de $E = 450$ GPa et une dureté de $H = 17$ GPa. D'après les analyses SIMS, cette profondeur (de 60 nm) est relative à la couche d'oxydes. Un deuxième domaine est caractérisé par une diminution notable des propriétés mécaniques (module d'élasticité et dureté) qui se stabilisent à $E = 220$ GPa pour le module d'élasticité et $H = 7$ GPa. Ce domaine est relatif au volume de matière écroui et objet de sollicitations thermomécaniques. Le troisième domaine représente le substrat, où les propriétés mécaniques diminuent encore pour atteindre un module d'élasticité moyen d'environ $E = 200$ GPa et une dureté moyenne d'environ $H = 6$ GPa (figure IV.36). Le premier domaine et le second représentent le volume de matière concerné par des transformations tribologiques superficielles (TTS).

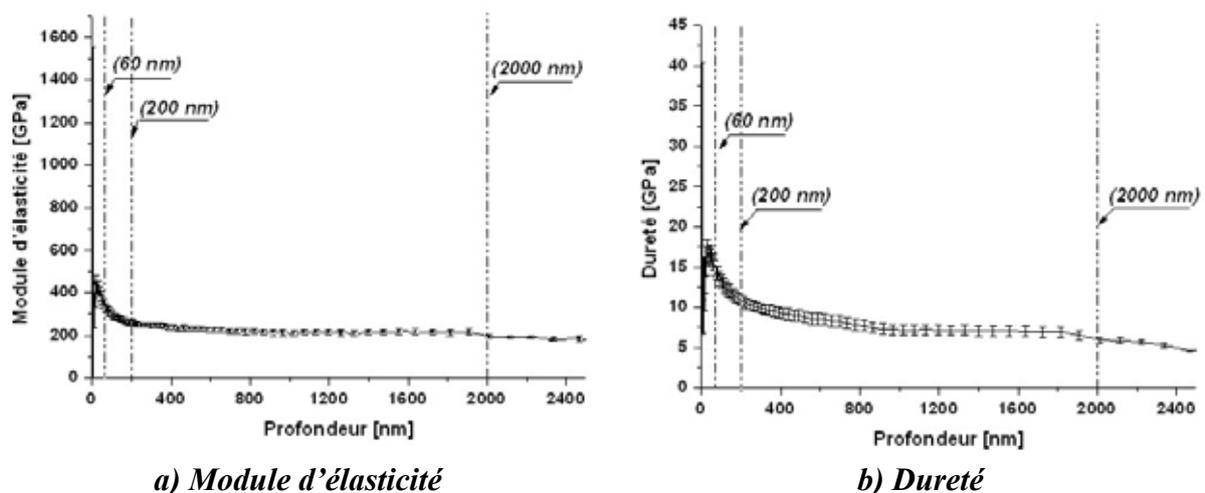


Figure IV.36 : Evolution des propriétés mécaniques du disque ayant frotté à 0,75 m/s sous vide primaire.

IV.2.3. Synthèse des essais à vitesses variables

L'ensemble des résultats obtenus sur des échantillons pré-oxydés testés en frottement à 650 °C, à charge constante de 15 N et aux différentes vitesses de glissement 0,1 m/s, 0,25 m/s (campagne précédente) et 0,75 m/s a été rassemblé.

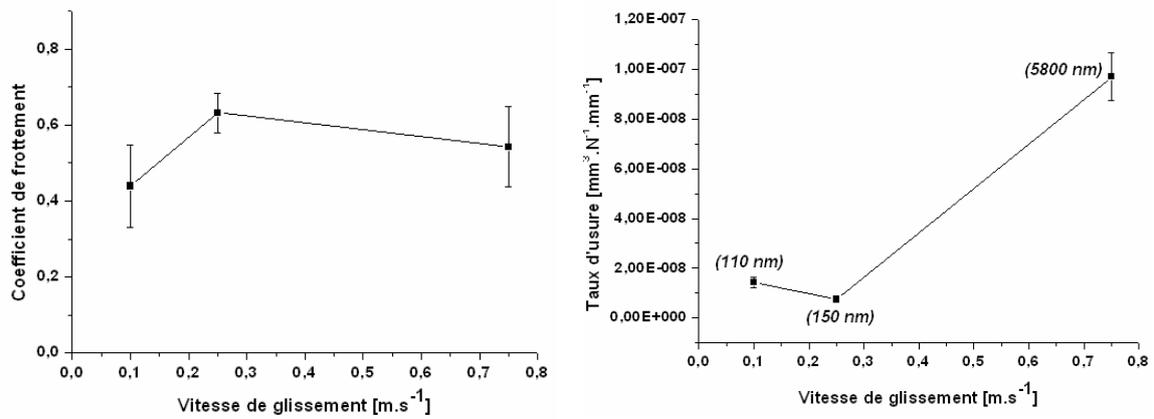
A pression atmosphérique, les efforts de frottement sont peu sensibles à la variation de la vitesse de glissement : les coefficients de frottement varient tous autour de $\mu = 0,6$. En revanche, l'usure est fortement affectée par une vitesse de glissement élevée (0,75 m/s). En effet, le taux d'usure tend à diminuer de 0,1 m/s à 0,25 m/s puis augmente brusquement à 0,75 m/s (figure IV.37a). Alors que les profondeurs d'usure correspondantes restent légèrement inférieures à l'épaisseur des couches initiales d'oxydes à 0,1 m/s et 0,25 m/s, la profondeur d'usure à 0,75 m/s dépasse très largement cette épaisseur initiale. Autrement dit, une fois la couche d'oxydes éliminée, la dégradation augmente d'une manière très significative (figure IV.37a). Comme la couche de déplétion a les mêmes propriétés dans ces trois essais, c'est bien le maintien de cette sous-couche sous la couche d'oxydes qui détermine la bonne tenue à l'usure à faible vitesse de glissement.

Sous vide primaire, les coefficients de frottement conservent une valeur proche de $\mu = 0,6$ à 0,1 m/s et 0,25 m/s comme sous pression atmosphérique, mais il grimpe à $\mu = 1$ pour 0,75 m/s. Cependant, les taux d'usure décroissent régulièrement avec l'augmentation de la vitesse de glissement (figure IV.37b). Les profondeurs d'usure associées sont toutes du même ordre de grandeur que l'épaisseur des couches d'oxydes initiales.

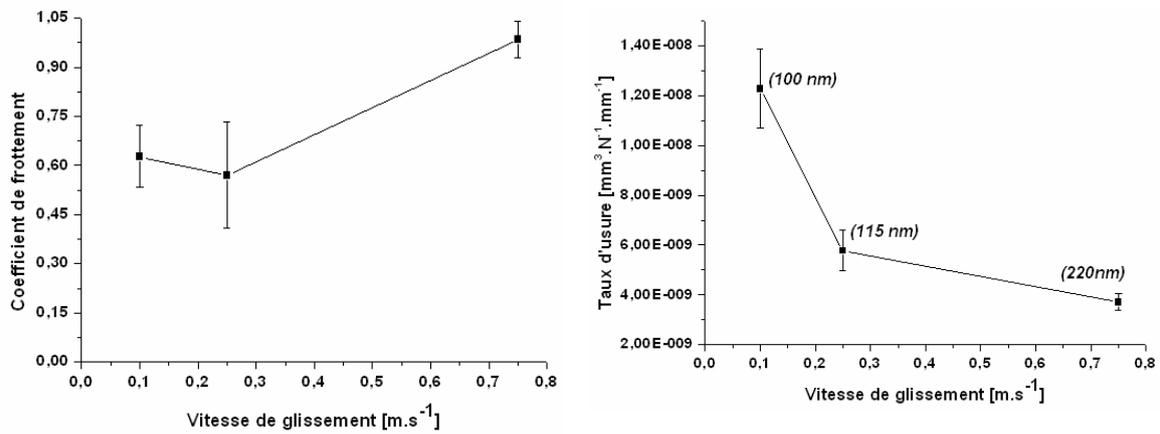
Sous vide secondaire, seul le coefficient de frottement à 0,1 m/s est de l'ordre de $\mu = 0,6$ alors qu'ils atteignent $\mu = 1,2$ pour 0,25 m/s et 0,75 m/s. Les taux d'usure présentent toujours une allure décroissante avec l'augmentation de la vitesse de glissement (figure IV.37c). Les profondeurs d'usure associées sont alors inférieures à l'épaisseur des couches d'oxydes initiales pour 0,25 m/s et 0,75 m/s, pour descendre même jusqu'à une valeur inférieure à 10 nm pour la vitesse la plus élevée.

En résumé, le coefficient de frottement passe d'une valeur relativement basse ($\mu = 0,6$) à une valeur nettement plus élevée ($\mu = 1,2$) lorsque la vitesse de glissement augmente et la pression d'air diminue. Le taux d'usure suit un comportement différent : il tend à diminuer à la fois avec l'augmentation de la vitesse de glissement et de la pression d'air. Le comportement particulier observé à 0,75 m/s sous pression atmosphérique serait directement imputable au dépassement de la résistance de la couche de déplétion avec fréquentes mises à nu du substrat. Le temps d'exposition du contact n'est donc pas une variable pertinente dans le domaine de vitesse étudié ; celle d'une augmentation de la température du contact due à la vitesse l'est plus. Dans tous les cas, les couches d'oxydes finales sont essentiellement des mélanges d'oxydes de chrome et de fer avec des épaisseurs de l'ordre de la moitié de leur épaisseur initiale quelle que soit la profondeur d'usure atteinte, y compris à 0,75 m/s sous pression atmosphérique. Le mécanisme d'usure résulterait essentiellement d'une

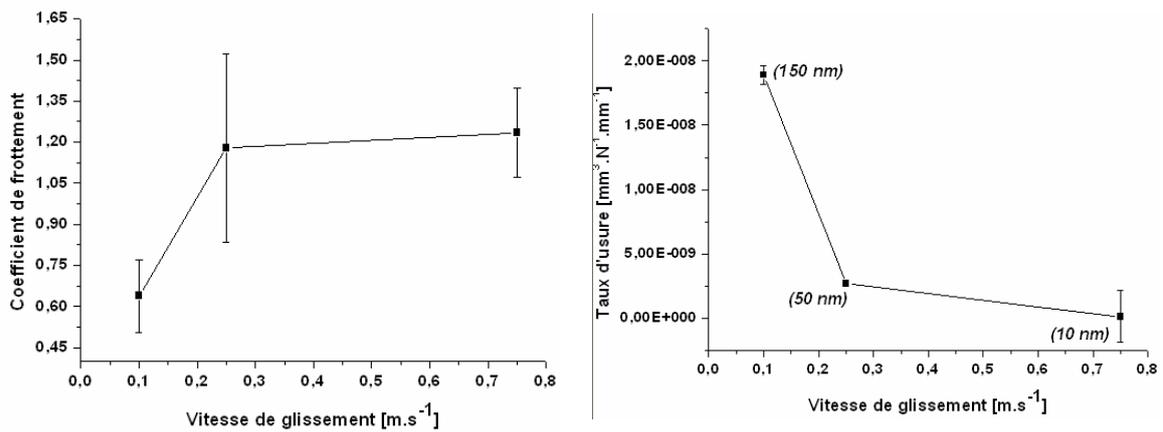
consommation progressive des couches d'oxydes qui se renouvellent par réaction avec l'environnement.



a) Pression atmosphérique



b) Vide primaire



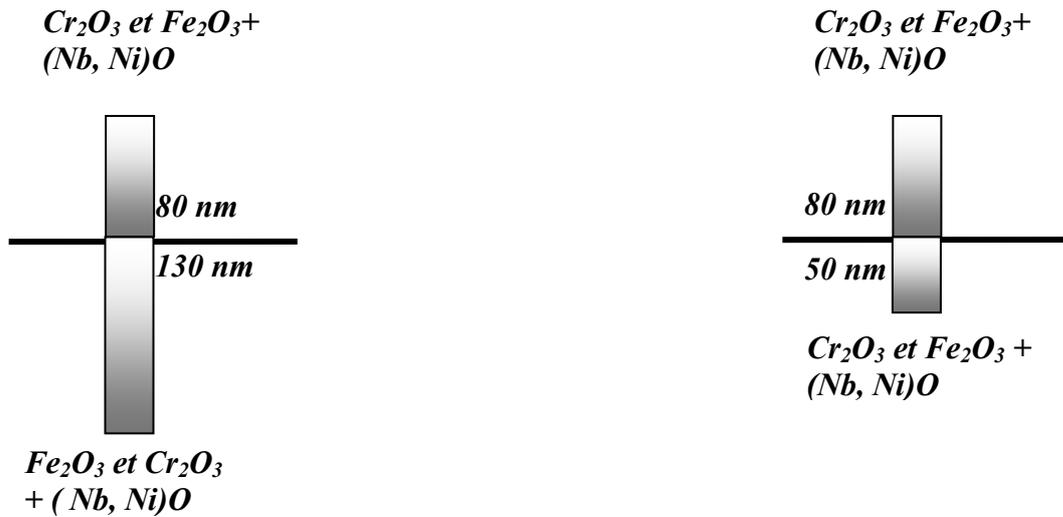
c) Vide secondaire

Figure IV.37 : Evolution des variables tribologiques en fonction des pressions d'air et les vitesses de glissement (a) frottement, (b) usure.

Remarque :

Les profondeurs d'usure mentionnées entre parenthèses sur les graphiques ci-dessus sont relatives à des distances de glissements différentes.

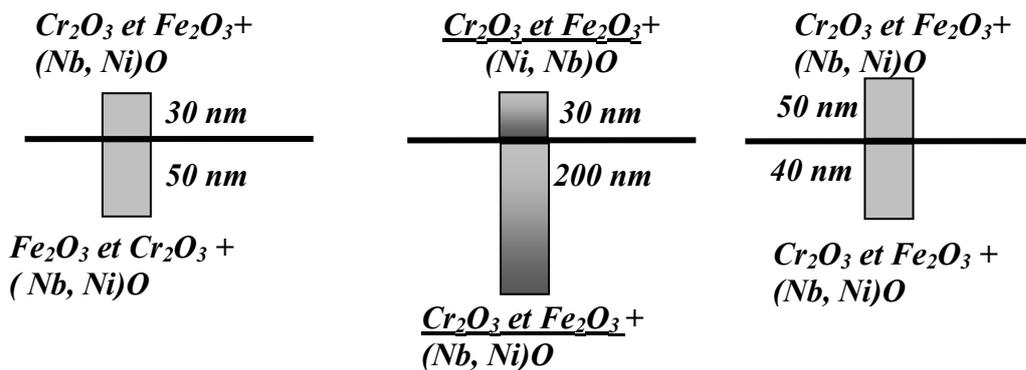
Pression atmosphérique



Vide primaire



Vide secondaire



a) $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

b) $0,25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

c) $0,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Figure IV.38 : Analyse SIMS des pions et des disques à la pression atmosphérique, sous vide primaire et sous vide secondaire à vitesses variables : a) à $0,1 \text{ m/s}$, b) à $0,25 \text{ m/s}$ et c) $0,75 \text{ m/s}$ (essais effectués à 15 N , avec pré-oxydation et à $650 \text{ }^\circ\text{C}$). Les valeurs obtenues sur les pions sont placées en haut du diagramme, celles des disques en vis-à-vis au-dessous.

Nous avons également montré que les pions ne subissent pas de grandes modifications chimiques que ce soit par rapport aux épaisseurs des couches d'oxydes formées pendant le frottement (de l'ordre de 80 nm à pression atmosphérique, de 60 nm sous vide primaire et de 30 nm sous vide secondaire) ou leurs natures (systématiquement de l'oxyde de chrome et de fer dans cet ordre avec des traces d'oxydes de niobium et de nickel). Cependant, les modifications chimiques concernent les surfaces frottantes des disques sensibles aux variations de la vitesse de glissement et à la pression de l'enceinte (variation d'épaisseur de 40 nm à 200 nm et alternance de la prépondérance des oxydes de chrome et de fer, figure IV.38).

IV.2.4. Série 6 : Essais à 45 N et 0,25 m/s à 650 °C

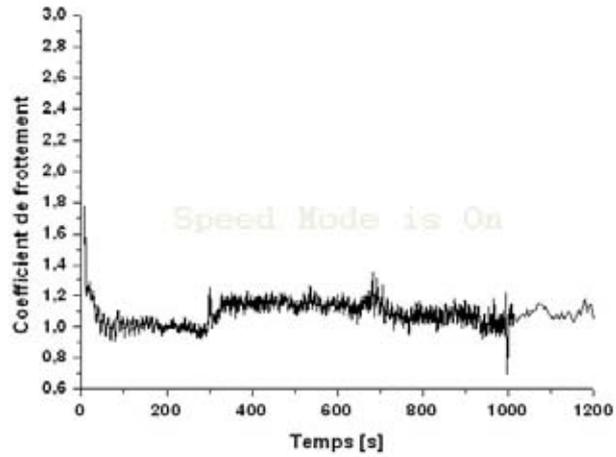
- **Analyse tribologique**

Le frottement sous pression atmosphérique est caractérisé par l'alternance de deux stades stables (figure IV.39a) à $\mu \sim 1$ pour le premier et $\mu \sim 1,2$ pour le second. On peut attribuer à cet essai une valeur moyenne de frottement de $\mu = 1,08$. Sous vide primaire, on constate une instabilité de frottement caractérisée par des ondulations rapprochées (figure IV.39b). Ces ondulations ont tendance à s'atténuer avec le temps. Le coefficient de frottement moyen est de $\mu = 0,66$. Un comportement totalement différent a été observé pour l'essai effectué sous vide secondaire avec une diminution graduelle du coefficient de frottement depuis une valeur élevée $\mu = 2,8$ jusqu'à atteindre une valeur stable aux alentours de $\mu = 1$ (figure IV.39c). Dans cet essai, on relève une valeur moyenne du coefficient de frottement supérieure aux deux essais précédents égale à $\mu = 1,36$.

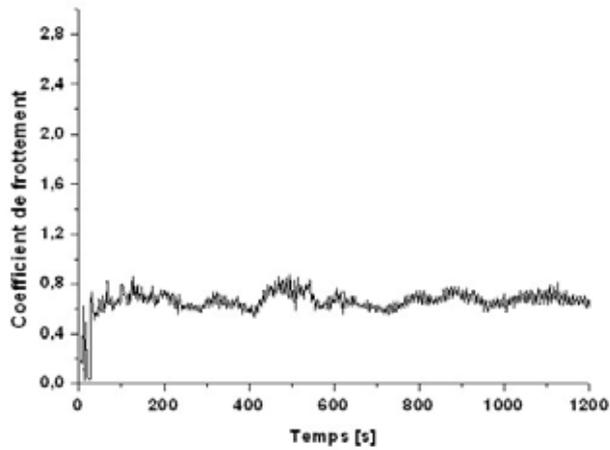
Les taux d'usure sont élevés par rapport aux essais précédents avec des valeurs de l'ordre de $U = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ correspondant à des profondeurs d'usure d'environ $Pr = 3,5 \text{ } \mu\text{m}$ pour toutes les pressions d'air. On peut noter cependant que le taux d'usure le moins élevé est associé à un coefficient de frottement également le moins élevé (figure IV.40).

- **Faciès de dégradation**

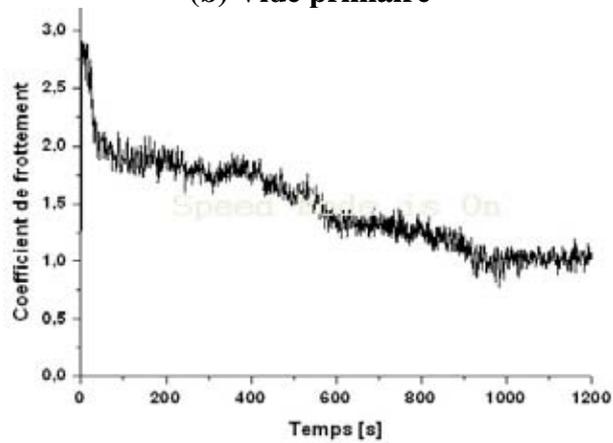
Les observations MEB ont montrés des morphologies similaires pour les surfaces des disques ayant frottés à la pression atmosphérique et sous vide secondaire (figure IV.41.a et 41.c). Plusieurs bandes 'lisses' sont formées et plusieurs sillons d'abrasion sont observés reflétant ainsi un travail d'arrachement de la matière. Le comportement du frottement sous vide primaire est caractérisé par un transfert de matière dont le relief est moins rugueux (figure IV.41b). Notons, qu'à la pression atmosphérique, des débris d'usure sont dispersés sur la piste de frottement.



(a) Pression atmosphérique



(b) Vide primaire



(c) Vide secondaire

Figure IV.39 : Coefficients de frottement à 650°C avec une pré-oxydation pendant 30 min, sous un chargement de 45 N et une vitesse de glissement de 0,25 m/s à la (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) vide secondaire.

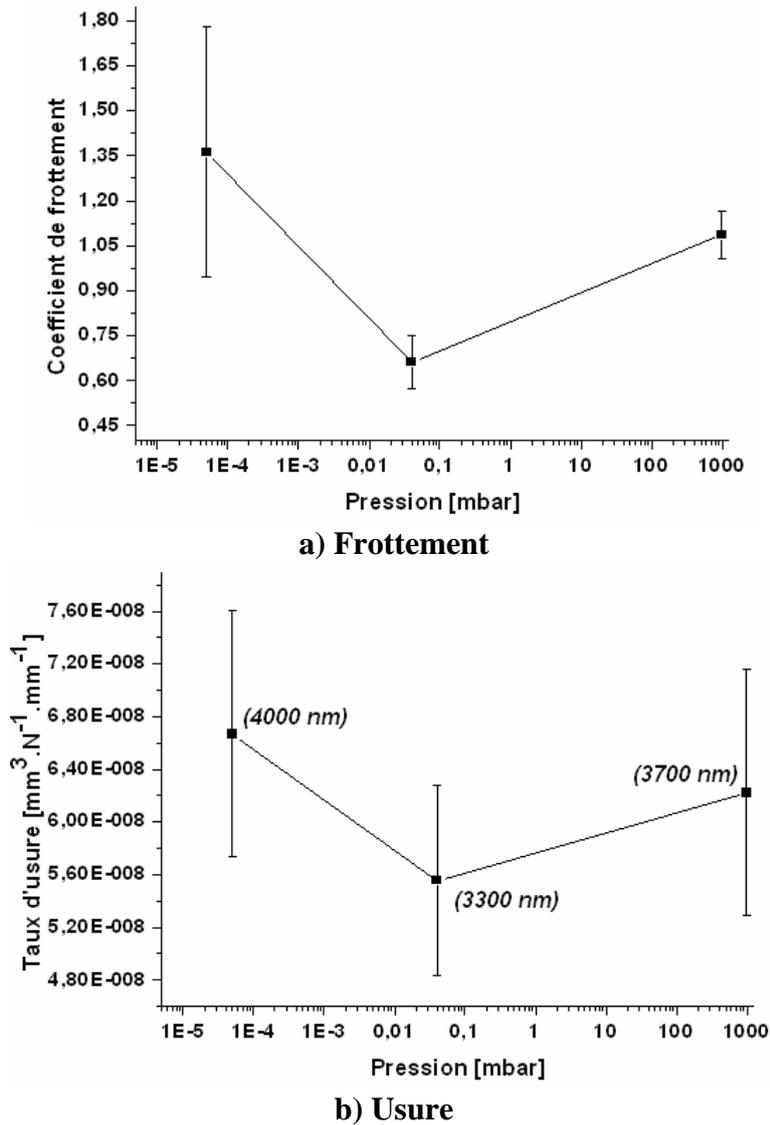


Figure IV.40 : Evolution des variables tribologiques en fonction des pressions d'air à température ambiante et 0,25 m/s et 45 N avec une pré-oxydation à 650° C pendant 30 min (a) frottement et (b) usure.

- **Analyse chimique**

Des analyses ESCA ont été effectuées sur les surfaces frottantes du disque sous vide primaire (figure IV.42) et sous vide secondaire (figure IV.43). Nous avons détecté les oxydes de chrome et de fer, par contre ceux du nickel et de niobium ont disparu en raison de la multiplication des courts circuits de diffusion, particulièrement pour le chrome peut expliquer cette observation.

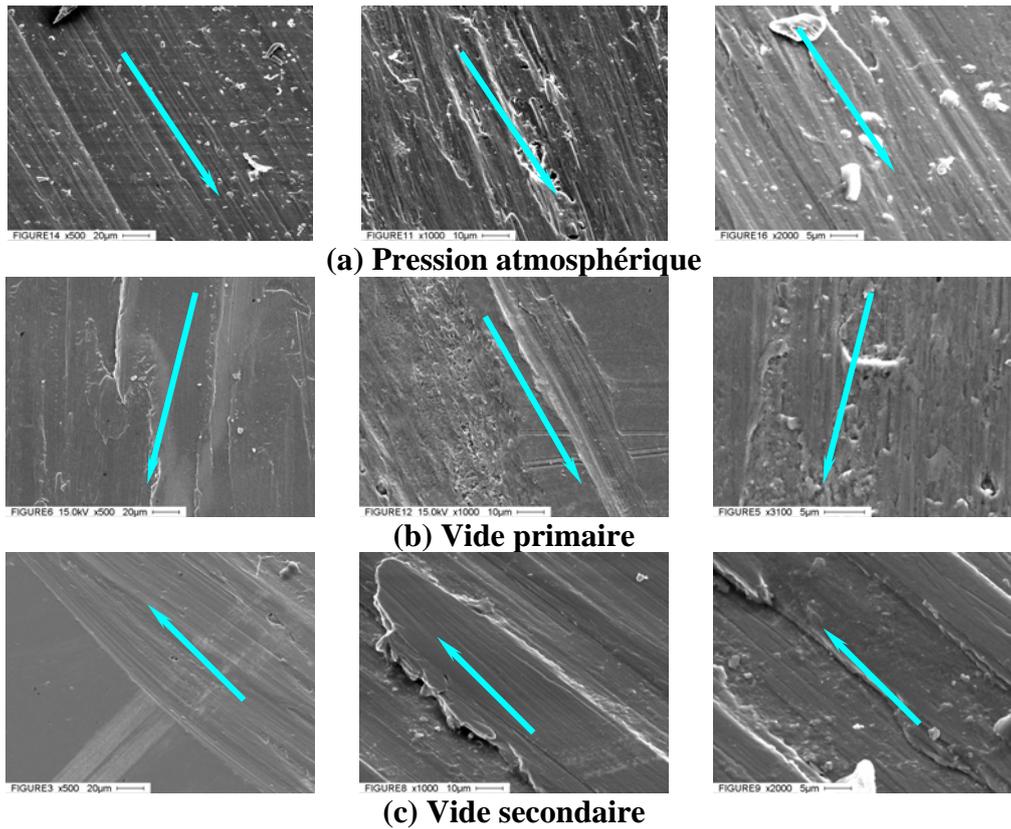
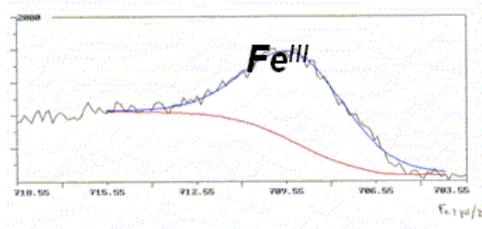
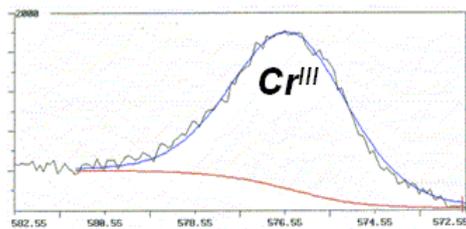


Figure IV.41 : Micrographies MEB pour les essais à haute température avec pré-oxxydation à 650°C pendant 30 min et un chargement de 45 N et 0,25 m/s sous (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) sous vide secondaire.



Elément	% atm.
Cr^{III}	100
Cr^0	0
Cr^{Total}	64
Ni^{II}	0
Ni^0	0
Ni^{Total}	0
Fe^{III}	100
Fe^0	0
Fe^{Total}	36
Nb^V	0
Nb^0	0
Nb^{Total}	0

Figure IV.42 : Analyses ESCA et tableau de la composition chimique de la piste de frottement du disque pré-oxxydé à 650 °C et ayant frotté sous vide primaire à 0,25 m/s et 45 N.

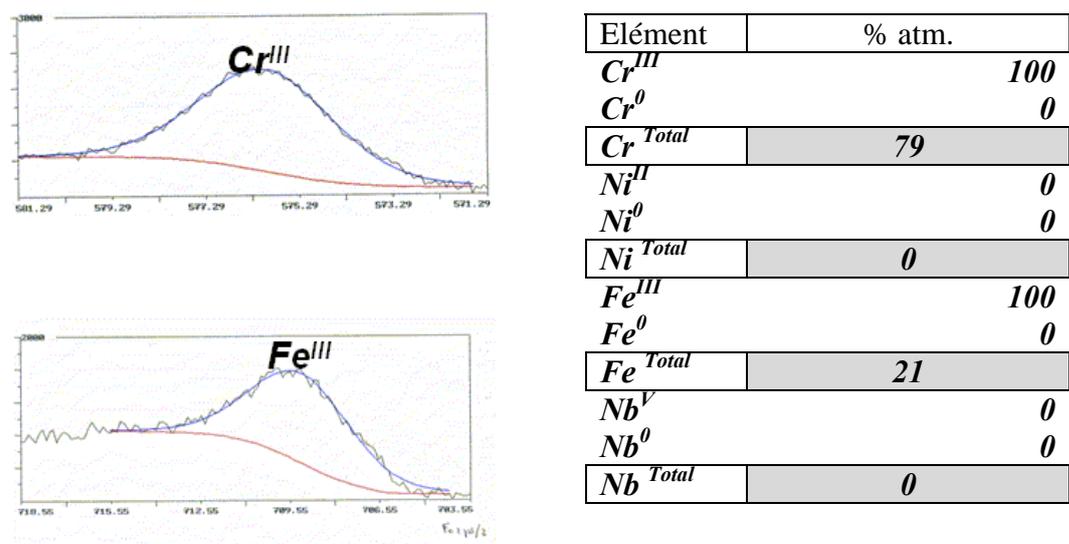


Figure IV.43 : Analyses ESCA et tableau de la composition chimique de la piste de frottement du disque pré-oxydé à 650 °C et ayant frotté sous vide secondaire à 0,25 m/s et 45 N.

Une analyse SIMS effectuée sur les échantillons ayant frotté sous vide primaire a révélé la prépondérance des oxydes de chrome et de fer pour le pion et le disque. Une épaisseur de 55 nm est formée à la fin de l'essai sur la piste de frottement du pion et 80 nm sur le disque (figure IV.44a). Sous vide secondaire, nous avons enregistré une épaisseur d'oxydes d'environ 43 nm pour le pion et 25 nm pour le disque avec une forte proportion d'oxyde de chrome en extrême surface (figure IV.44b).

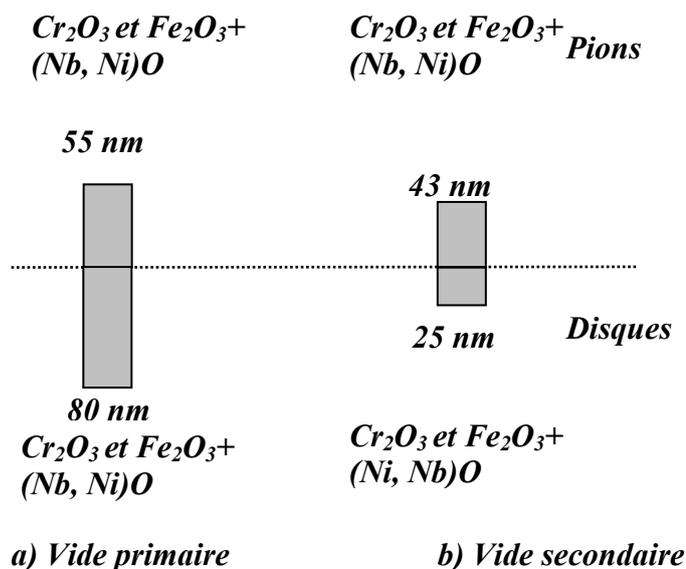
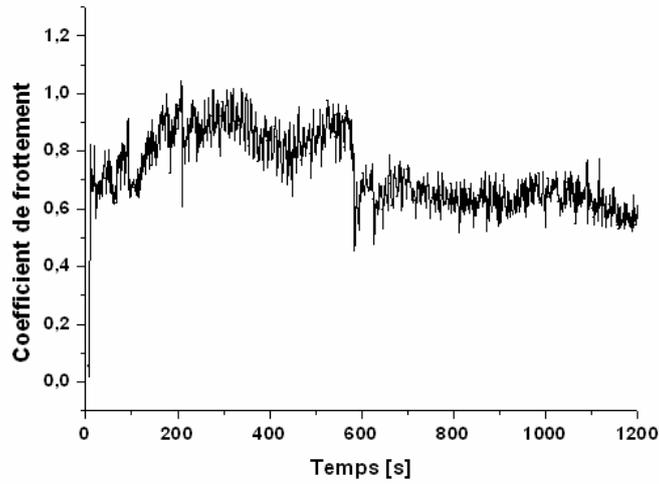


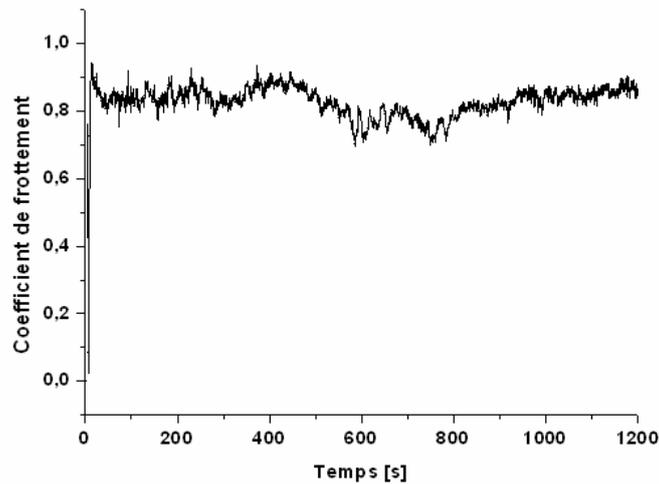
Figure IV.44 : Analyse SIMS des échantillons ayant subi une pré-oxydation et frotté sous vide primaire à 0,25 m/s et 45 N.

IV.2.5. Série 7 : Essai à 45 N et 0,75 m/s à 650 °C

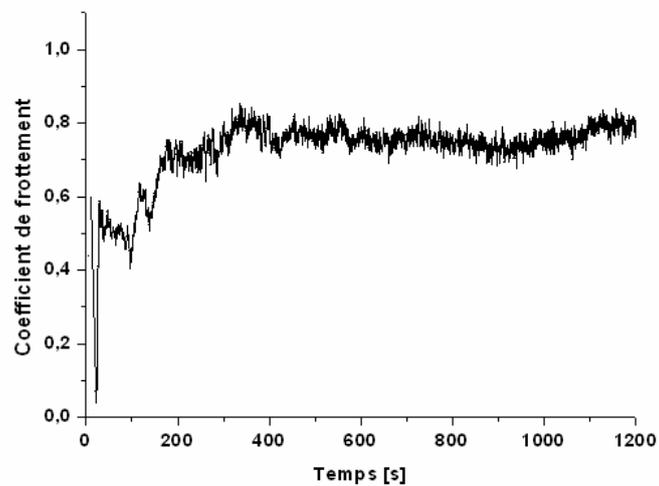
- Analyse tribologique



(a) Pression atmosphérique



(b) Vide primaire



(c) Vide secondaire

Figure IV.45 : Coefficients de frottement à 650°C avec une pré-oxydation pendant 30 min, sous un chargement de 45 N et une vitesse de glissement de 0,75 m/s à la (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) vide secondaire.

Le coefficient de frottement enregistré pendant l'essai effectué à la pression atmosphérique se caractérise par un premier stade à $\mu \sim 0,86$ qui dure pratiquement la moitié de la durée de l'essai (600 s) et un deuxième stade vers une valeur de $\mu \sim 0,6$ (figure IV.45a).

Sous vide primaire, nous enregistrons une stabilisation de la courbe du coefficient de frottement autour d'une valeur de $\mu = 0,85$ (figure IV.45b). Un comportement légèrement différent est enregistré sous vide secondaire, où nous avons constaté une période initiale caractérisée par un coefficient de frottement de $\mu = 0,5$, suivie par une stabilisation vers $\mu = 0,8$. Vers la fin de l'essai, nous avons une légère augmentation des efforts tangentiels (figure IV.45c). Les valeurs moyennes du coefficient de frottement restent voisines dans les trois cas de figure en tenant compte de ces dispersions (figure IV.46a).

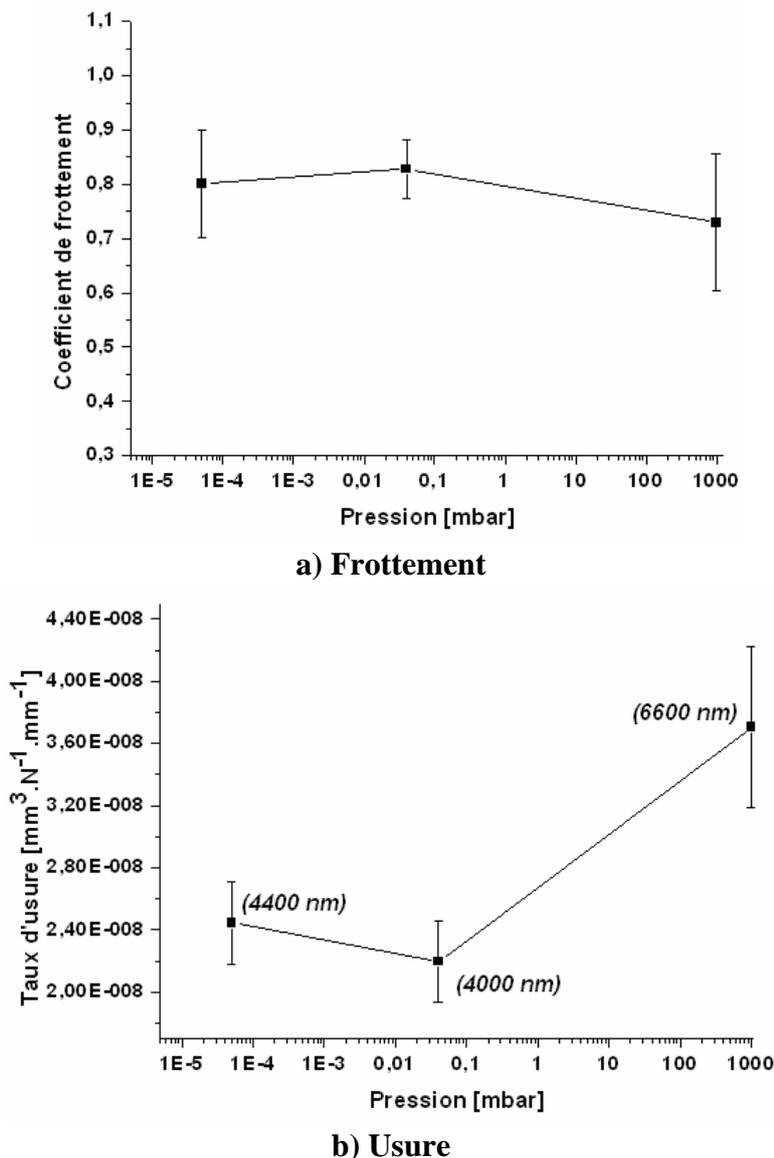


Figure IV.46 : Evolution des variables tribologiques en fonction des pressions d'air à température ambiante et 0,75 m/s et 45 N avec une pré-oxydation à 650° C pendant 30 min (a) frottement et (b) usure.

Les taux d'usure sont légèrement faibles comparés à ceux enregistrés dans la série d'essais précédente (figure IV.46b). En effet, de par les mesures topographiques à la pression atmosphérique, nous évaluons le taux d'usure à $U = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (correspondant à une profondeur d'usure d'environ $Pr = 6,6 \text{ }\mu\text{m}$).

Une baisse sensible du taux d'usure caractérise les essais effectués sous vide primaire et secondaire. Effectivement, sous vide primaire, nous enregistrons un taux d'usure de $U = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure de $Pr = 4 \text{ }\mu\text{m}$). Sous vide secondaire, ce taux d'usure s'élève légèrement pour atteindre une valeur de $U = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit une profondeur d'usure de $Pr = 4,4 \text{ }\mu\text{m}$).

- **Faciès de dégradation**

A la pression atmosphérique, une morphologie de bandes est observée avec une dispersion de quelques débris d'usure sur la piste de frottement. Nous observons également des repoussements de matière (figure IV.47a). Des débris et un polissage des surfaces séparant les 'bandes' sont également observés. Sous vide primaire, nous observons plutôt des déformations plastiques (figure IV.47b) ainsi qu'un état poli plus marqué que précédemment. Sous vide secondaire, la quantité de matière déformée est plus importante et se caractérise par un fluage épidermique. Quelques débris sont dispersés en dehors de ces zones (figure IV.47c).

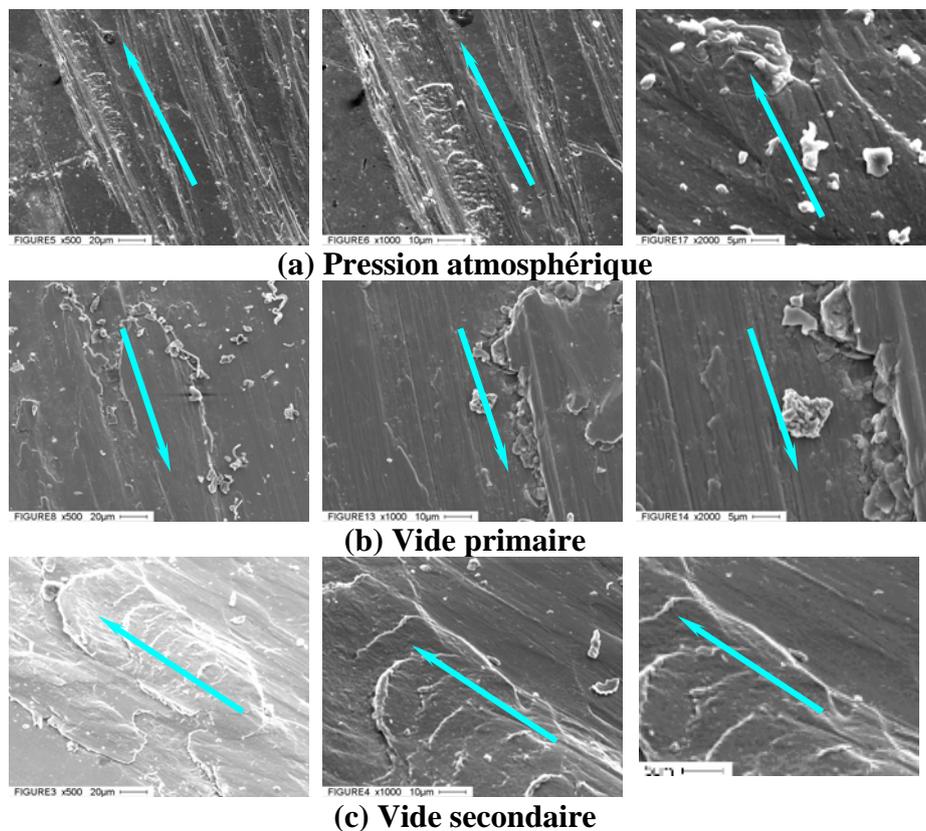


Figure IV.47 : Micrographies MEB pour les essais à haute température avec pré-oxydation à 650°C pendant 30 min et un chargement de 45 N et 0,75 m/s sous (a) pression atmosphérique, (b) sous vide primaire et (c) sous vide secondaire.

• Analyse chimique

Des analyses ESCA ont été effectuées sur les surfaces frottantes des disques ayant subi des sollicitations sous vide primaire et vide secondaire. Dans ces deux conditions de pression, nous constatons l'émergence de deux oxydes, l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome (figure IV.48).

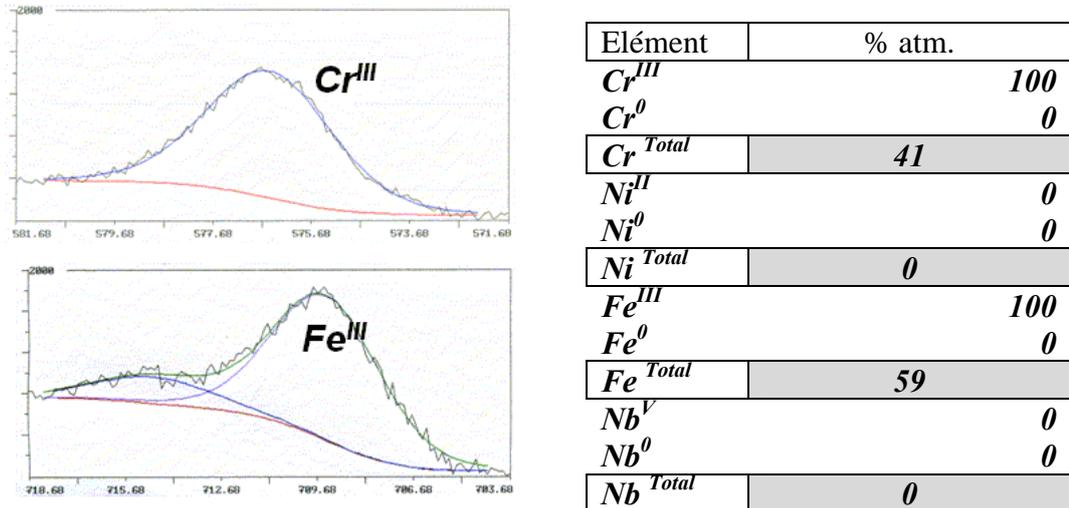


Figure IV.48 : Analyses ESCA et tableau de la composition chimique de la piste de frottement du disque ayant subi une pré-oxydation et frotté sous vide primaire à 650 ° C, 0,75 m/s et 45 N.

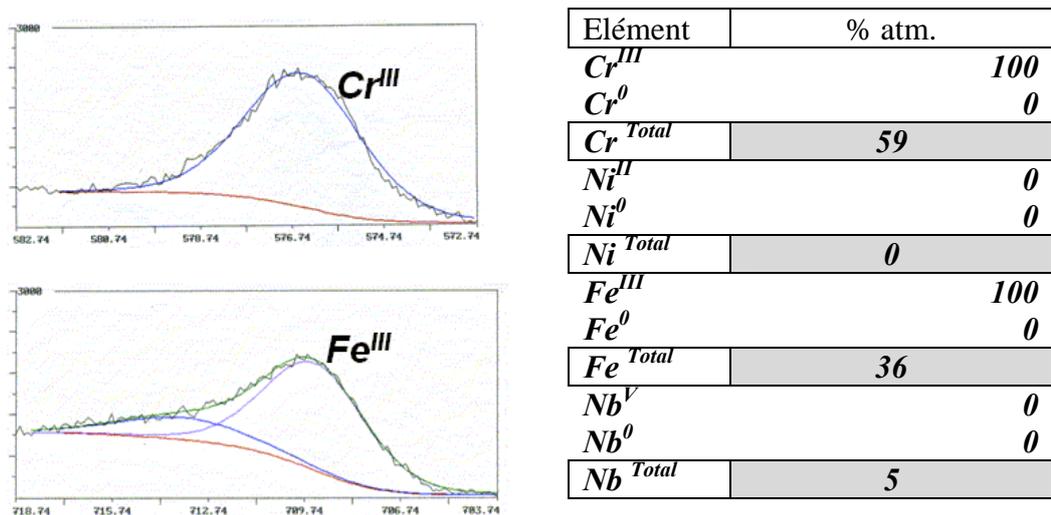


Figure IV.49: Analyses ESCA et tableau de la composition chimique de la piste de frottement du disque ayant subi une pré-oxydation et frotté sous vide secondaire à 650 ° C, 0,75 m/s et 45 N.

L'oxyde de fer se trouve en extrême surface avec une proportion légèrement supérieure à celle de l'oxyde de chrome. Sous vide secondaire, la composition chimique en extrême surface est identique à celle de la surface frottante sous vide primaire avec une plus grande concentration en oxyde de chrome (figure IV.49).

D'après des analyses complémentaires avec SIMS pour les échantillons ayant subi un frottement sous vide primaire, nous avons relevé une épaisseur de la couche d'oxydes d'environ 70 nm formée sur le pion, formée essentiellement d'oxyde de chrome et de fer, alors que celle formée sur le disque est de 50 nm (figure IV.50a). Sous vide secondaire, les épaisseurs des couches d'oxydes sont très faibles et avoisinent 20 nm pour le pion et 10 nm pour le disque avec prépondérance de l'oxyde de chrome (figure IV.50b).

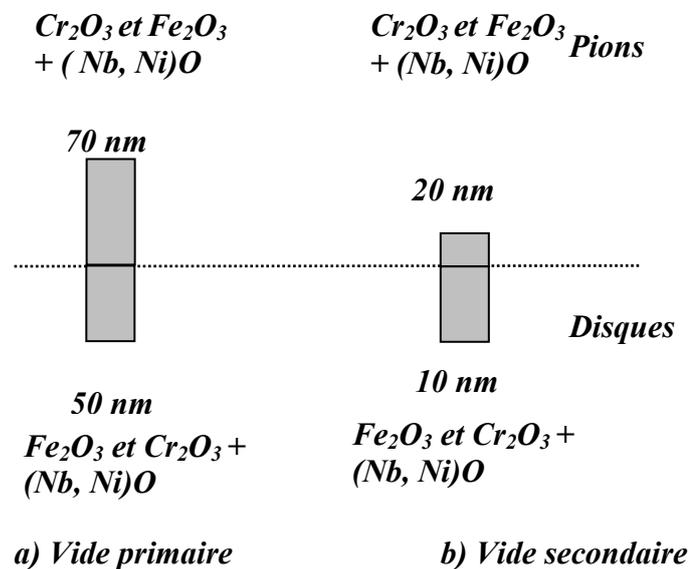


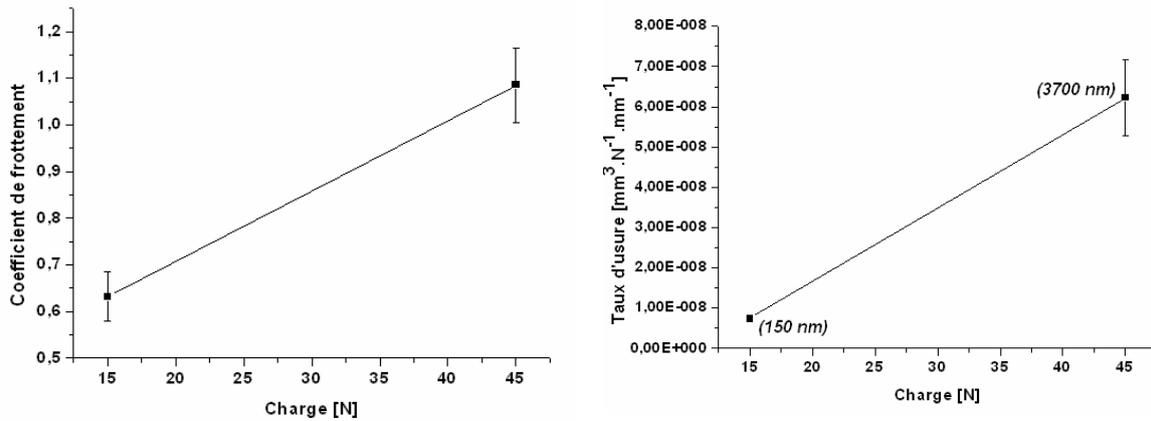
Figure IV.50 : Analyse SIMS des échantillons ayant subi une pré-oxydation et frotté sous vide primaire à 0,75 m/s et 45 N a) sous vide primaire et b) sous vide secondaire.

IV.2.6. Synthèse des essais à charges variables

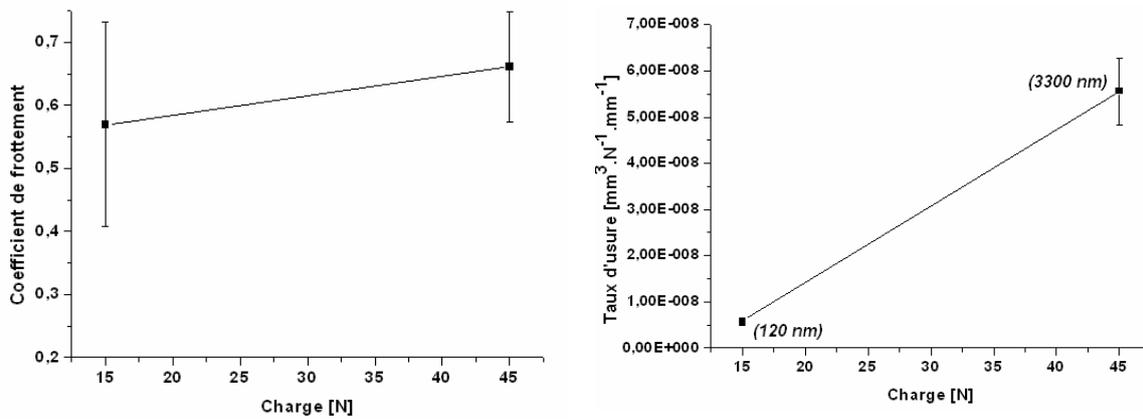
L'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons pré-oxydés testés en frottement à 650 °C, à charges variables de 15 N et 45 N à 0,25 m/s et 0,75 m/s a été rassemblé.

A 0,25 m/s, les coefficients de frottement augmentent avec la charge appliquée pour les trois pressions d'air étudiées : croissance forte à pression atmosphérique de 0,6 à 1,1, peu importante sous vide primaire autour de $\mu = 0,7$ ainsi que sous vide secondaire mais à un niveau supérieur autour de $\mu = 1,2$ (figure IV.51). Les taux d'usure associés croissent considérablement de 15 à 45 N. Alors qu'à 15 N les profondeurs d'usure se situent dans l'ordre de grandeur de l'épaisseur des couches d'oxydes initiales, à 45 N, les profondeurs

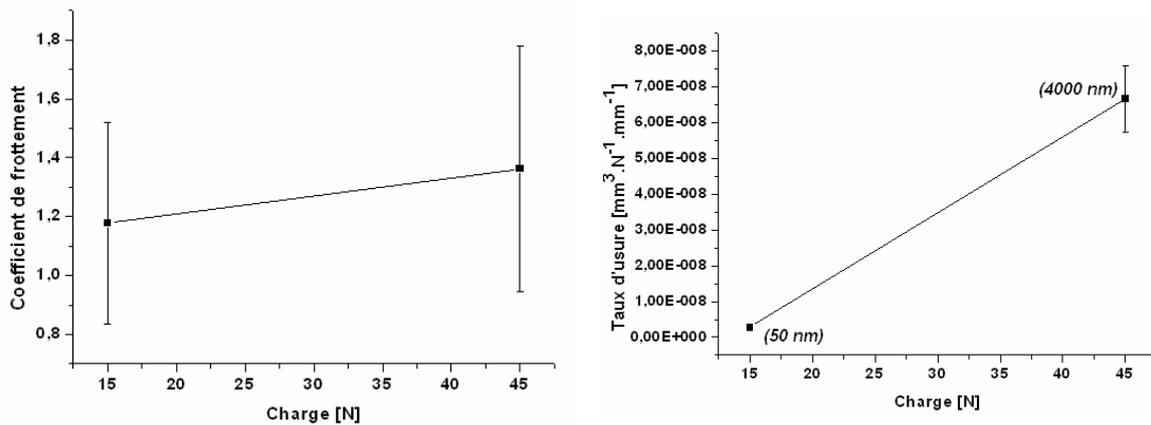
d'usure dépassent 3 à 4 μm pour toutes les pressions d'air, ce qui implique que la couche initiale est éliminée.



a) Pression atmosphérique

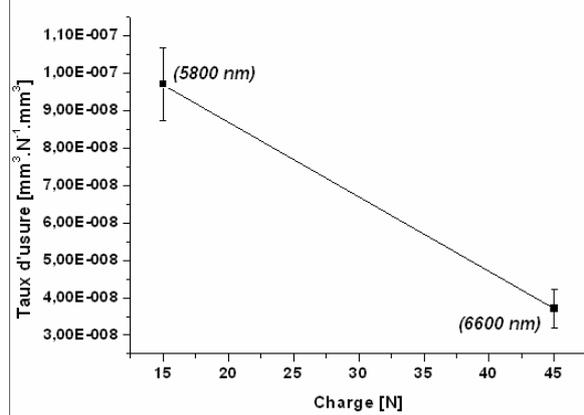
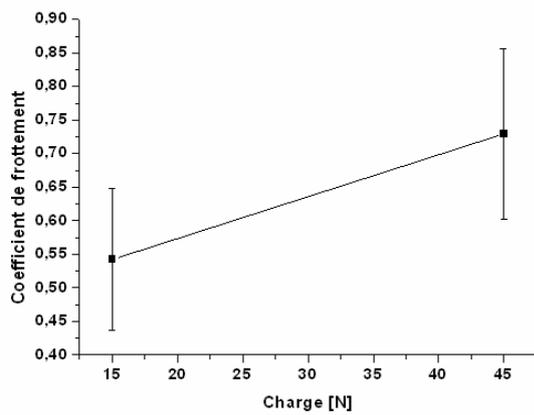


b) Vide primaire

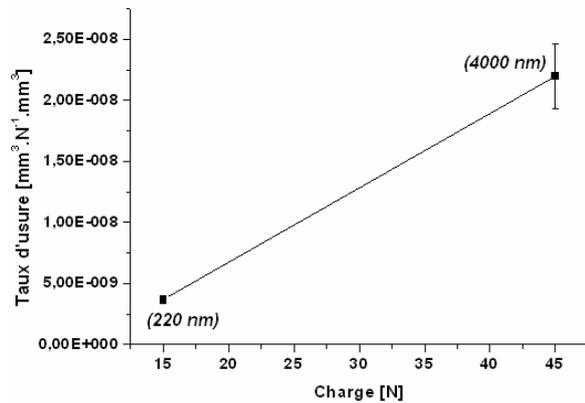
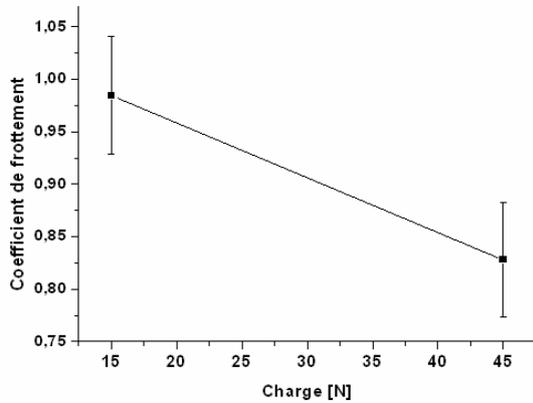


c) Vide secondaire

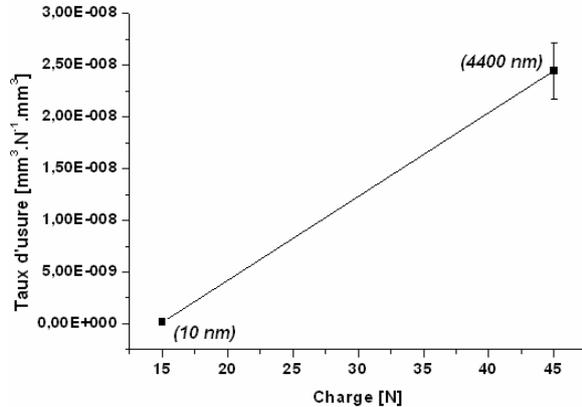
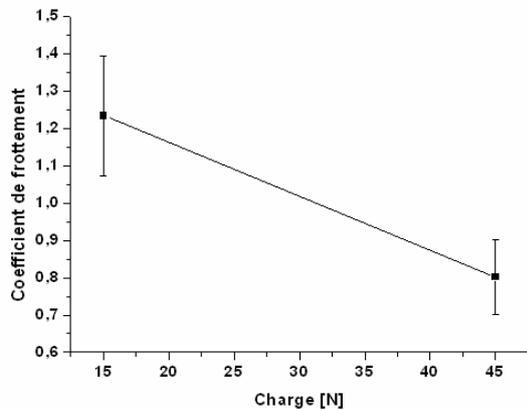
Figure IV.51 : Tableau récapitulatif de l'évolution des paramètres tribologique en fonction de la charge à 0,25 m/s à la pression atmosphérique, sous vide primaire et sous vide secondaire.



a) Pression atmosphérique



b) Vide primaire



c) Vide secondaire

Figure IV.52 : Tableau récapitulatif de l'évolution des paramètres tribologique en fonction de la charge à 0,75 m/s à la pression atmosphérique, sous vide primaire et sous vide secondaire.

A 0,75 m/s, les coefficients de frottement à pression atmosphérique tendent à augmenter lorsque les taux d'usure diminuent (figure IV.52), le coefficient passe de $\mu = 0,55$ pour 15 N à $\mu = 0,75$ pour 45 N alors que les mesures des profondeurs d'usure sont de l'ordre de 6 μm et montent dans les deux cas que les couches initiales d'oxydes sont éliminées (faiblesse de la couche de déplétion). Au contraire, sous vide primaire ou secondaire, le

coefficient de frottement diminue avec la charge de $\mu = 1$ à 1,2 pour 15 N jusqu'à $\mu = 0,8$ pour 45 N. En revanche, on retrouve le même comportement pour l'évolution des taux d'usure qu'à 0,25 m/s où les taux d'usure augmentent fortement avec la charge pour atteindre des profondeurs d'usure supérieures à 4 μm où les couches initiales d'oxydes sont éliminées.

Sous vide primaire, avec la même vitesse de glissement (0,25 m/s), les efforts tangentiels tendent à se stabiliser : les coefficients de frottement n'excèdent pas une valeur moyenne de $\mu = 0,7$ mais les taux d'usure augmente avec la charge et la couche d'oxydes initiale est enlevée sous une charge de 45 N comme précédemment (figure 51b). Sous vide secondaire, les efforts tangentiels augmentent pour les deux vitesses de glissement pour atteindre des valeurs proches à celles enregistrées à la pression atmosphérique et les taux d'usure augmentent également.

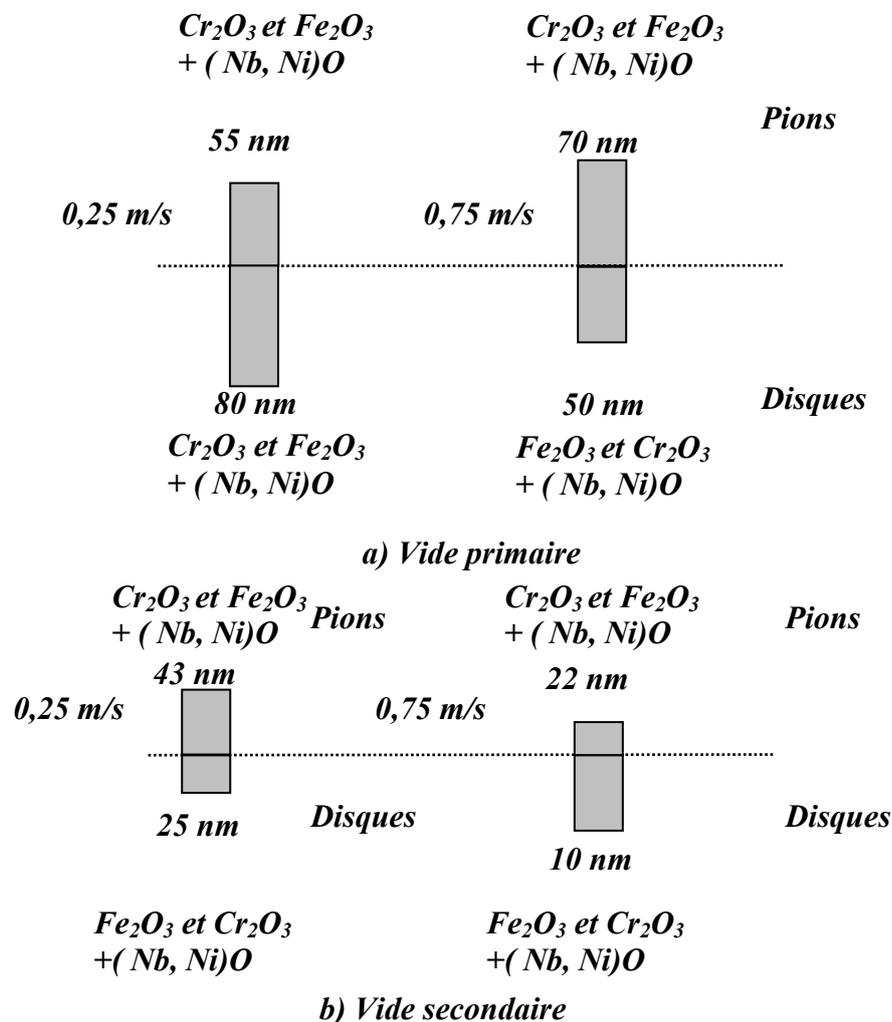


Figure IV.53 : Analyse SIMS des pions et des disques a) sous vide primaire et b) sous vide secondaire à différentes charges, 15 N et 45 N à vitesses variables (0,25 m/s et 0,75 m/s) essais effectués avec pré-oxydation et à 650 °C). Les valeurs obtenues sur les pions sont placées en haut du diagramme, celles des disques en vis-à-vis au-dessous.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Stott, 1998]- STOTT F.H: “The role of oxidation in the wear of alloys” *Tribology International*, 31(1-3) 1998 61-71.

[Jiang, 2004]- Jiang J, Stott F. H, Stack M. M: “A generic model for dry sliding wear of metals at elevated temperatures” *Wear*, 256(9-10) 2004 973-985.

[Samuels, 1980]- SAMUELS L-E, DOYLE E.D, TURELY D.M: “Sliding wear mechanisms” *ASM Materials Science Seminar*, 1980 13-41.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

L'objet de la présente étude est d'appréhender et de cerner le rôle des couplages mécaniques / thermique et environnementaux dans un contact frottant. Effectivement, les interactions entre les paramètres de ces différents couplages jouent un rôle très important sur la modification structurale des matériaux d'une part et le comportement tribologique du couple frottant, d'autre part. Le découplage et la hiérarchisation de ces phénomènes constituent un préalable indispensable pour l'établissement d'un modèle phénoménologique définissant l'action de chaque composante du tribosystème. Dans notre cas, le tribosystème acquiert une notion plus étendue et plus complète car nous considérons chaque composante comme une variable maîtrisable, ainsi nous nous sommes attachés à caractériser au mieux la réponse du matériau.

Une première étape de l'étude a concerné la conception et la fabrication d'un outil d'investigation spécifique, avec lequel la maîtrise de la réactivité est possible. Le développement de cet outil a été possible grâce à une étroite collaboration avec le CIRIMAT (ENSIACET) et le CRITT Mécanique et Composites à Toulouse. Nous avons défini les besoins fonctionnels de cet outil et avons proposé des solutions technologiques. Une étude de validation a été concluante. En effet, une série d'essais a été menée sur des couples d'aciers et nous avons constaté une bonne reproductibilité de notre tribomètre. Une étude exhaustive a concerné la validation de chaque fonction du dispositif : le chauffage, le refroidissement, la performance du système du vide, la mécanique du dispositif et l'instrumentation. Le système de chauffage spécialement développé pour ce dispositif a montré une bonne homogénéité et une bonne performance pour atteindre les températures de consigne en termes de montée en température rapide. Un système de refroidissement a été prévu afin de limiter l'importance des flux de chaleur pendant l'essai pour protéger les éléments de guidage et les instruments de mesure. Le tribomètre peut atteindre des valeurs de vide partiel de l'ordre de 10^{-6} mbar avec une bonne homogénéité à différents niveaux dans l'enceinte. Une étude vibratoire a été également entreprise à l'issue de laquelle, nous avons déterminé des critères de défektivité des éléments de guidage afin de garder une même signature de la machine pour tous les essais tribologiques. Nous avons défini les conditions optimales d'utilisations des capteurs de force, de couple et de déplacement.

La complexité structurale et chimique du matériau choisi pour cette étude, en l'occurrence l'alliage 718, impose de bien comprendre les mécanismes d'oxydation statique, en particulier sous différentes pressions d'air. Ceci nous a amené à caractériser notre matériau de base avant et après oxydation statique afin de mettre en évidence les différents oxydes formés sous différentes conditions de pression d'air. Le croisement des techniques de caractérisation SIMS et ESCA s'est avéré la manière la plus appropriée pour identifier les mécanismes d'oxydation. Des analyses classiques ont été également entreprises afin de caractériser mécaniquement les couches d'oxydes (nanoindentation) ou topographiquement

les faciès de dégradation (rugosité 3 D) ou structurellement (AFM et MEB). A l'issue de cette première analyse, nous avons mis en évidence le rôle des éléments d'alliage pour chaque condition environnementale. Il convient de distinguer l'émergence de l'oxyde de chrome sous vide primaire ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar) ou sous vide secondaire ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar), alors que pour des pressions d'air plus élevées, c'est l'émergence de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de fer qui est favorisée.

Une première campagne d'essais a visé la mise en évidence de l'effet de la pression partielle d'oxygène environnant le contact et de la température sur le comportement tribologique de l'alliage 718 à température ambiante (20 °C) avec et sans pré-oxydation et à 650 °C avec pré-oxydation tout en fixant les paramètres mécaniques, charge et vitesse de glissement respectivement à 15 N et à 0,25 m/s. A ce stade de l'étude, l'influence de la pression partielle de l'oxygène est fonction de la température : à température ambiante et sans pré-oxydation, cette influence est directe, car elle détermine l'importance des jonctions métal – métal principalement responsables des dégradations que subit le couple frottant. Ainsi, l'intensité des dégradations semble liée aux modifications d'énergie de surface dans chaque situation (pression atmosphérique, vide primaire, vide secondaire). Une stabilisation énergétique des surfaces des antagonistes par une pré-oxydation réduit considérablement le taux d'usure. L'influence de la pression d'air est alors indirecte car elle intervient dans la phase précédant le frottement. Ainsi, la pré-oxydation conduit à des changements structuraux et chimiques très importants selon la pression d'air. En effet, à pression atmosphérique l'oxydation sélective du nickel, du fer et à un degré moindre du chrome, ne constitue par une bonne protection contre l'oxydation. Une miscibilité du fer et surtout du niobium dans la matrice augmente après pré-oxydation et conduit à la déstabilisation des phases durcissantes γ' et γ'' . Ce phénomène conduit à la formation d'une solution solide en sous-couche de propriétés mécaniques affaiblies. Sous vide partiel, la constitution d'une couche protectrice à base d'oxyde de chrome empêche la déstabilisation des phases durcissantes. Il en résulte une couche appauvrie en chrome mais avec de bonnes propriétés mécaniques. Cette réponse spécifique du matériau en fonction de la pression, est responsable de l'inversion des tendances en termes de dégradations sous sollicitations tribologiques à température ambiante. Ces dégradations sont réduites à hautes températures (650 °C) grâce à la réactivation de l'oxydation en continu durant l'essai.

Une deuxième campagne d'essais visait l'étude de l'effet des paramètres mécaniques, vitesse et charge. Pour cela, deux vitesses extrêmes ont été choisies : 0,1 m/s et 0,75 m/s pour une charge de 15 N. L'idée de conserver la même durée de l'essai (donc différentes distances parcourues) émane du fait que l'on considère différentes fréquences de sollicitations mécanique, thermique et environnementales agissant sur le couple frottant. Le changement de la vitesse va jouer sur ces trois fréquences. A 0,1 m/s, la fréquence mécanique est réduite au profit d'une durée d'exposition à l'environnement plus longue et des effets thermiques liés au frottement moins intenses. A une vitesse plus grande (0,75 m/s), c'est la durée d'exposition (donc les effets environnementaux) qui sont réduits et ce sont les effets thermiques dans le contact qui sont intensifiés ainsi que les effets mécaniques par l'augmentation de la distance

parcourue. Nous avons vu que la vitesse jouait un rôle important dans la dégradation. Effectivement, à faible vitesse (0,1 m/s), la dégradation, caractérisée par le taux d'usure est plus importante que celle enregistrée à la vitesse de référence (0,25 m/s). Les sollicitations environnementales semblent aiguiller la dégradation dans le sens d'une diminution des performances tribologiques du couple frottant en augmentant le débit source (dans notre cas ce sont les oxydes qui se forment et / ou croissent durant l'essai). A une vitesse plus grande (0,75 m/s), nous avons montré l'existence d'une pression d'air de transition séparant des dégradations (taux d'usure) importantes et faibles. Cette pression est située entre le vide primaire et la pression atmosphérique. Cette transition peut être le résultat d'un changement de régime d'oxydation. Les essais menés à 45 N à vitesses variables (0,25 m/s et 0,75 m/s) ont montré que, d'une manière systématique, les dégradations étaient largement supérieures aux épaisseurs des couches d'oxydes formées initialement où un mécanisme d'enlèvement (de la couche d'oxydes) / mise à nu du substrat / ré-oxydation du substrat a eu lieu.

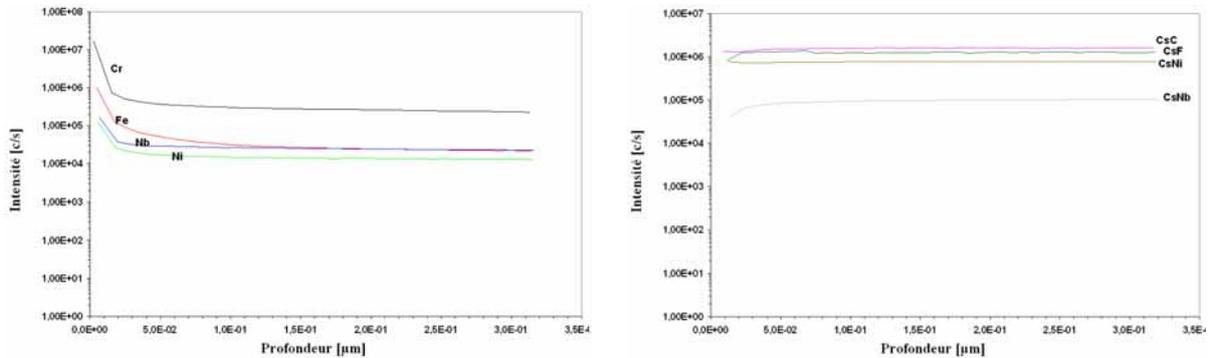
La réactivité chimique au niveau des pions est stable à 15 N avec conservation d'une épaisseur identique pour chaque pression d'air quelle que soit la vitesse de glissement (de l'ordre de 80 nm à pression atmosphérique, de 60 nm sous vide primaire et de 30 nm sous vide secondaire avec détection systématique de l'oxyde de chrome et de fer dans cet ordre avec des traces d'oxydes de niobium et de nickel). A contrario, les disques évoluent différemment que les pions en particulier en termes d'épaisseurs qui restent étroitement liées à la dégradation par usure (une profondeur d'usure importante s'accompagne par une faible épaisseur d'oxydes). La nature chimique des oxydes n'évolue pas, nous constatons toujours une forte émergence des oxydes de chrome et de fer avec des traces des oxydes de nickel et de niobium. Cependant, une inversion de la nature de l'oxyde (de chrome ou de fer) émergent majoritairement en extrême surface a été observée pour les essais menés à 0,1 m/s. A 45 N, la couche d'oxydes initiale est enlevée et nous ne constatons pas une stabilité que ce soit sur le pion ou sur le disque comme c'est le cas à 15 N. A un niveau de charge 'modéré', l'environnement joue un rôle déterminant sur le comportement tribologique du couple frottant et stabilise chimiquement les surfaces des pions. Les mécanismes d'oxydations initiaux (durant l'oxydation à 650 °C pendant 30 min), à différentes pressions d'air (pression atmosphérique, vide primaire et sous vide secondaire) sont à l'origine des transformations structurales superficielles. Ces transformations se traduisent par des modifications structurales de la sous-couche séparant le substrat de la couche d'oxydes, et ont une incidence directe sur le comportement tribologique. Cependant, à un niveau de charge plus important, les couches d'oxydes ne résistent pas aux sollicitations mécaniques. Dans ce cas, l'incidence de l'environnement sur le comportement tribologique n'est pas très significative. La variation des paramètres mécaniques s'avère être un outil intéressant pour découpler les sollicitations mécaniques et environnementales.

Parmi les perspectives futures ouvertes par cette étude, nous pouvons suggérer de poursuivre l'étude de façon à varier la charge normale appliquée (une valeur de la charge intermédiaire entre 15 N et 45 N) afin de mieux situer son rôle. Il serait également intéressant de définir le rôle des éléments d'alliage sur le comportement tribologique des bases nickel en

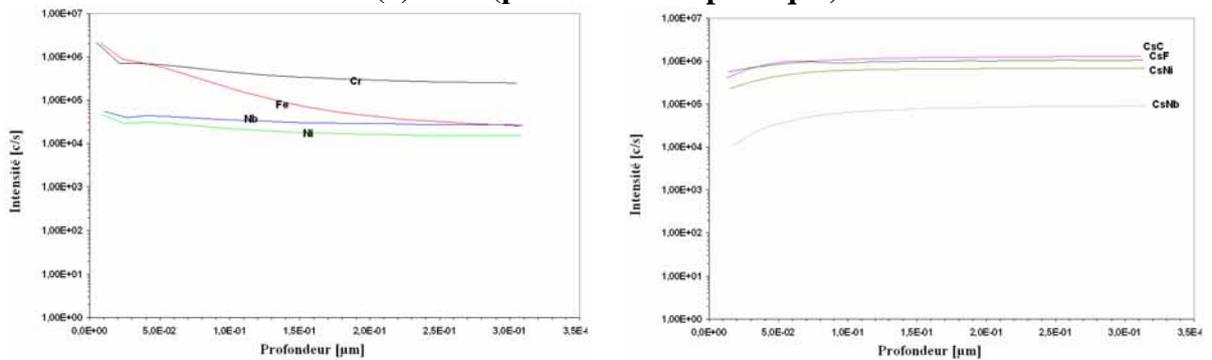
testant différentes nuances plus ou moins pauvres en chrome, fer ou niobium. A ce titre, nous proposons trois bases nickel, le N18 et le AM1 et un alliage à forte concentration en chrome. En effet, le N18 est connu par une absence du fer et de niobium. L'utilisation de cet alliage va certainement élucider le rôle de la phase durcissante γ'' (inexistante pour le N18 contrairement à l'alliage 718). L'AM1 est un alliage monocristallin ne contient pas non plus le fer ni le niobium. L'absence des joints de grains aura une incidence directe sur les mécanismes d'oxydation ainsi que sur la présence du chrome en extrême surface. Ceci devrait permettre de cerner le rôle des autres éléments d'alliages. Des alliages Ni-Cr avec des pourcentages supérieurs à 20 % semblent utiles pour définir le rôle du chrome sur les mécanismes de la tribo-oxydation et son incidence sur les dégradations.

ANNEXES : ANALYSES SIMS

Première série d'essais : température ambiante, sans pré-oxydation, 15 N et 0,25 m.s⁻¹ (état de réception)

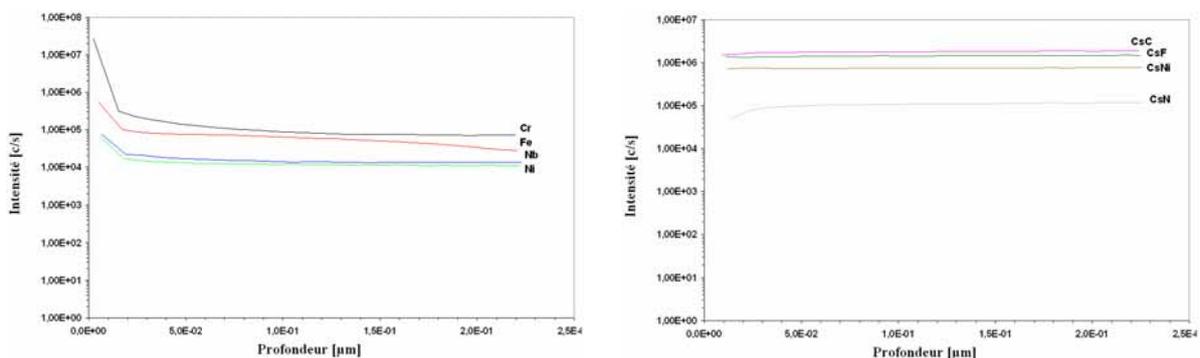


(a) Pion (pression atmosphérique)



(b) Disque (pression atmosphérique)

Figure 1 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à la température ambiante, 15 N, 0,25 m.s⁻¹, à pression atmosphérique et sans pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.



Pion (vide primaire)

Figure 2 : Analyse SIMS sur les surfaces du pion ayant frotté à la température ambiante, 15 N, 0,25 m.s⁻¹, sous vide primaire et sans pré-oxydation. A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.

Deuxième série d'essais : température ambiante, avec pré-oxydation à 650 °C pendant 30 min, 15 N et 0,25 m.s⁻¹

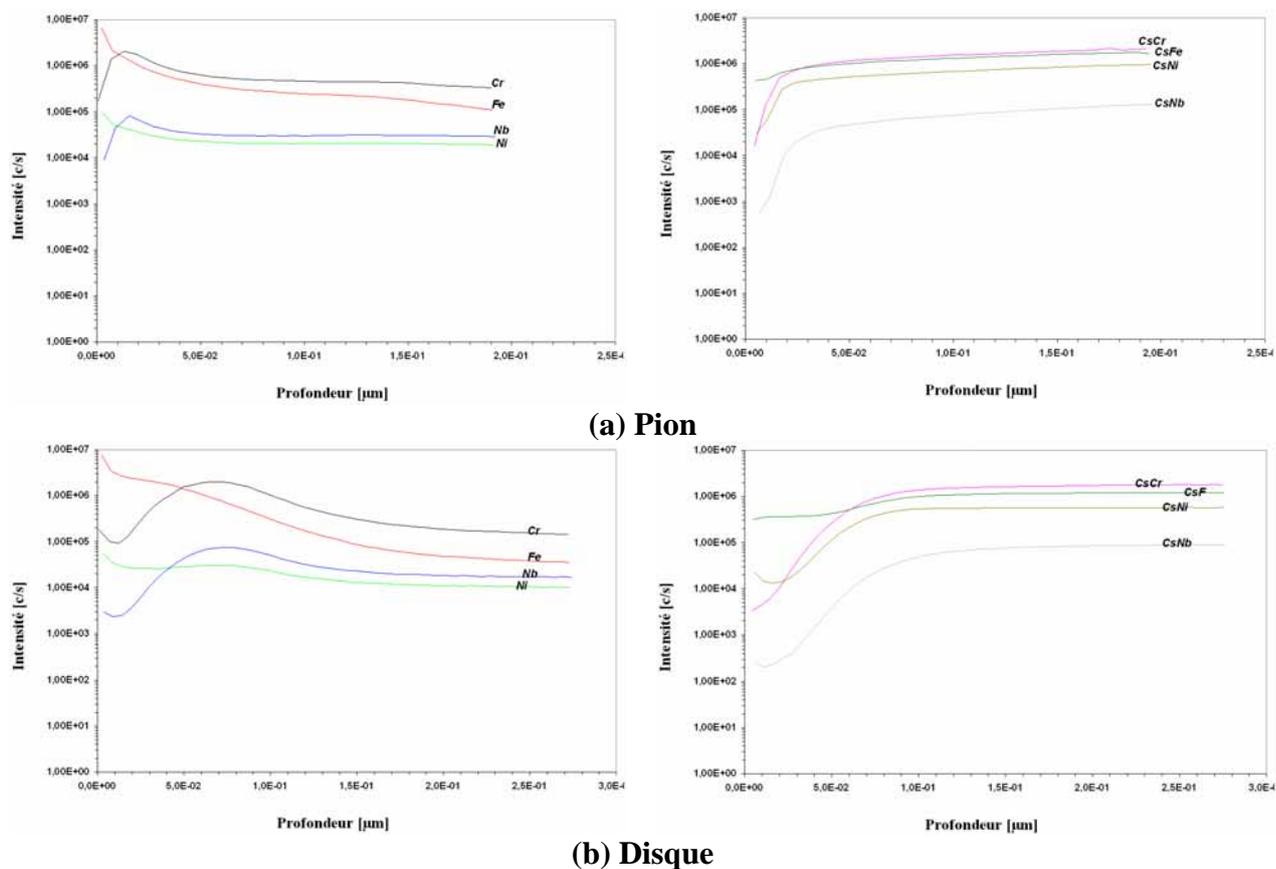


Figure 3 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à la température ambiante, 15 N, 0,25 m.s⁻¹, à pression atmosphérique et avec pré-oxydation. A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.

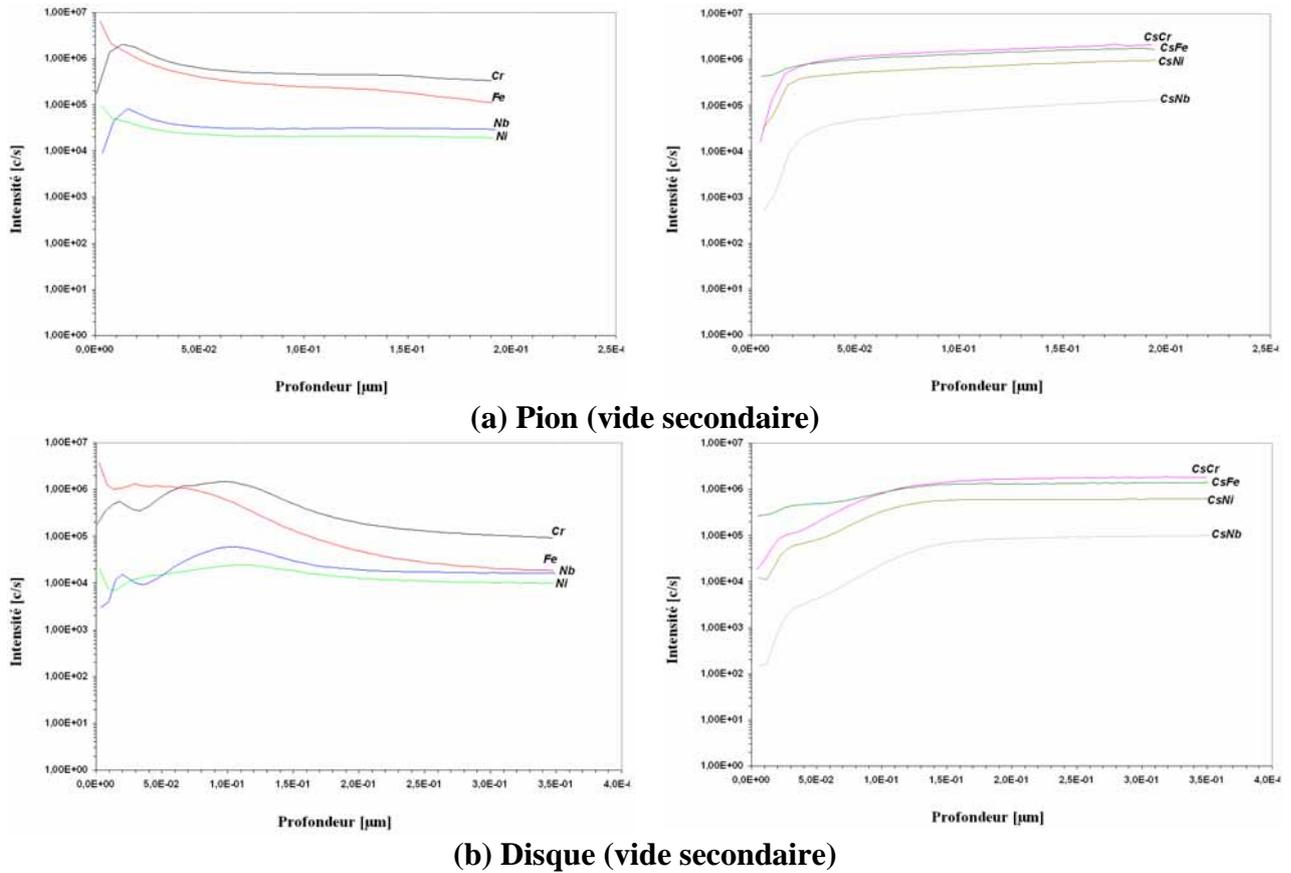
Troisième série d'essais : 650 °C , avec pré-oxydation, 15 N et 0,25 m.s⁻¹

Figure 4 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 15 N, 0,25 m.s⁻¹, sous vide secondaire et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.

Quatrième série d'essais : 650 °C, avec pré-oxydation, 15 N et 0,1 m.s⁻¹

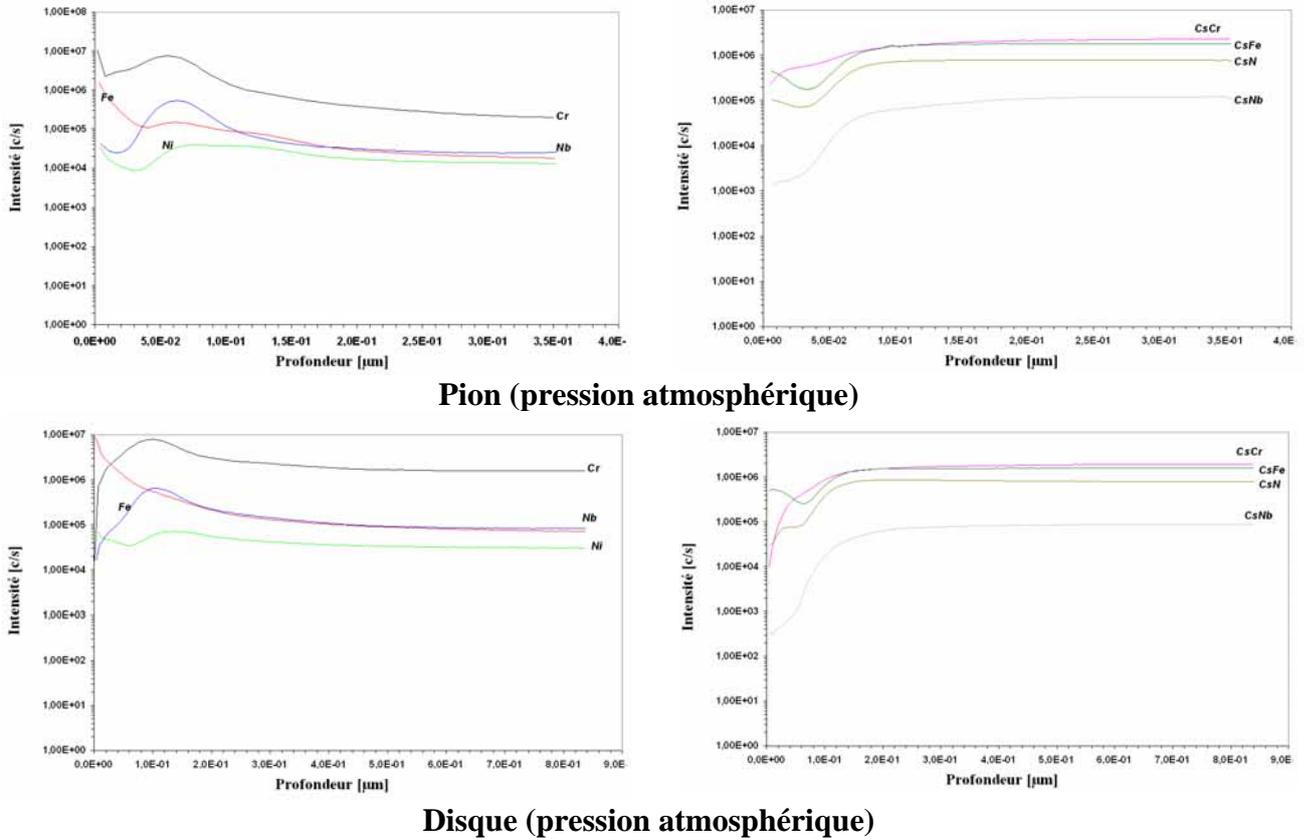


Figure 5 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 15 N, 0,1 m.s⁻¹, à la pression atmosphérique et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.

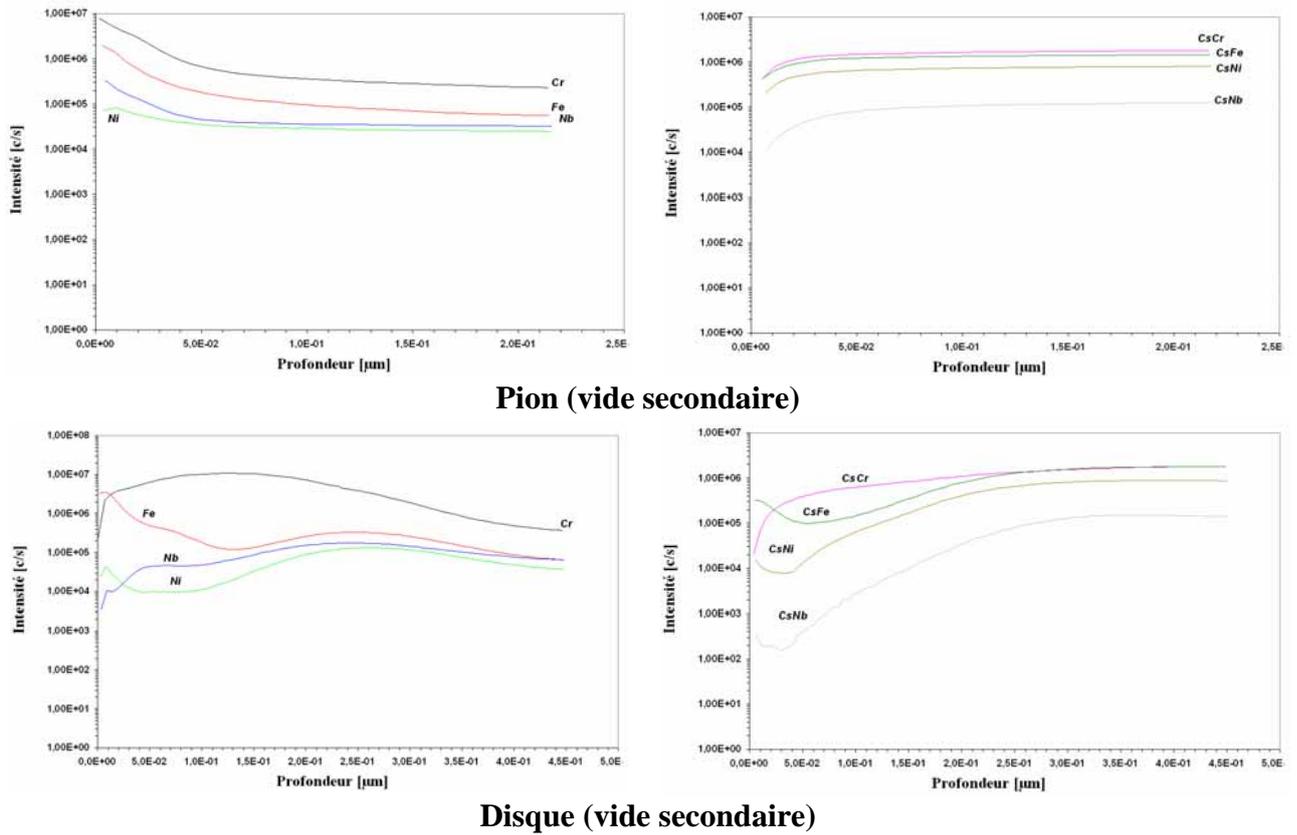


Figure 7 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 15 N, 0,1 m.s⁻¹, sous vide secondaire et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.

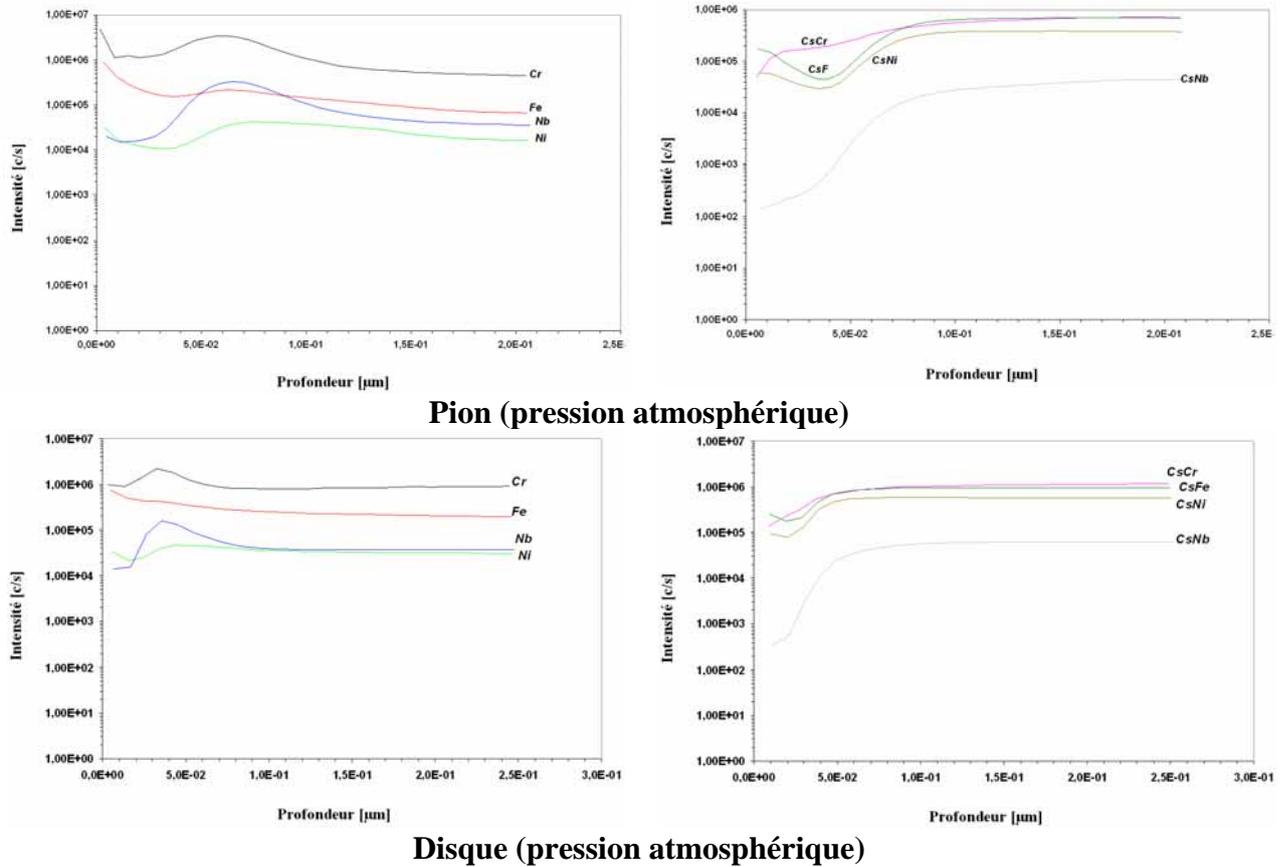
Cinquième série d'essais : 650 °C, avec pré-oxydation, 15 N et 0,75 m.s⁻¹

Figure 8 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 15 N, 0,75 m.s⁻¹, à la pression atmosphérique et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.

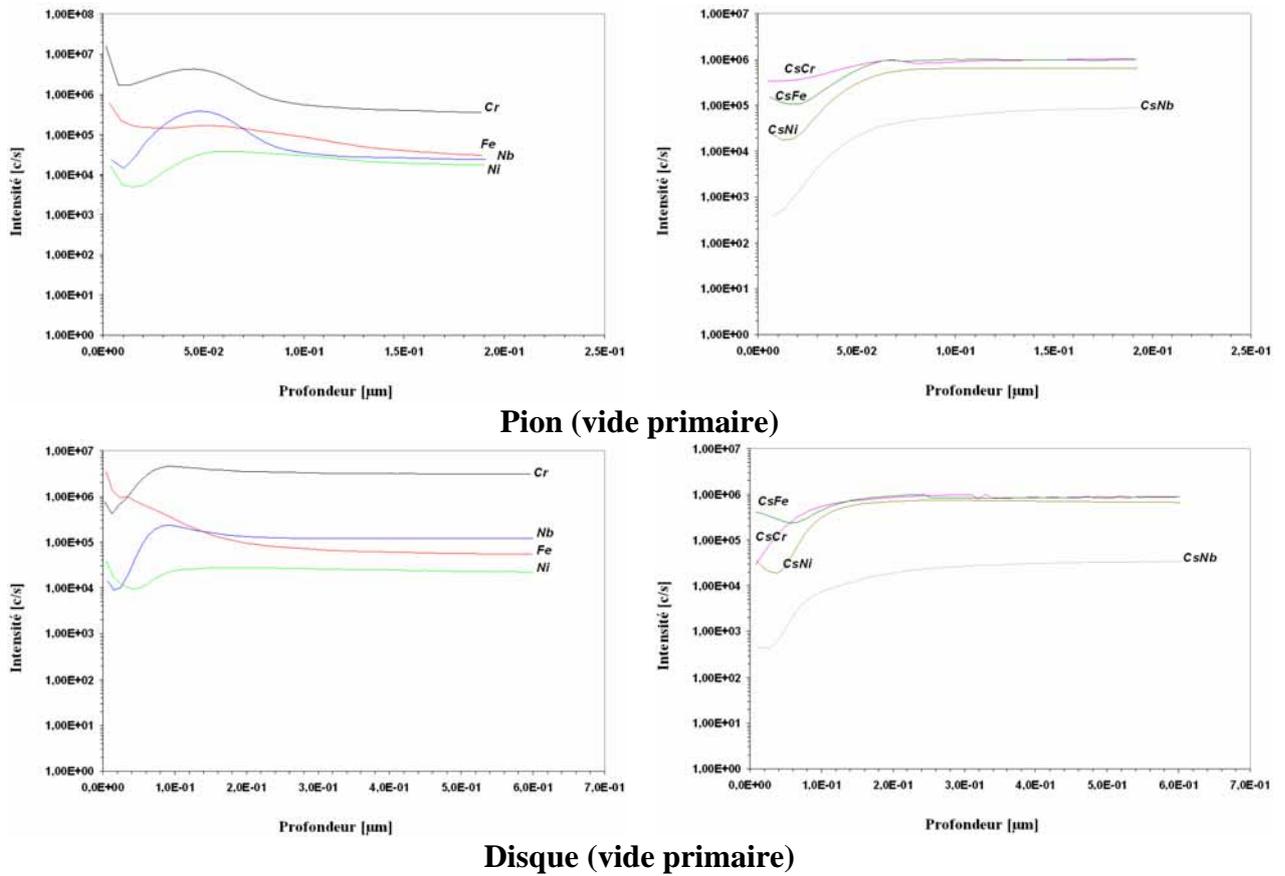


Figure 9 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 15 N, $0,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, sous vide primaire et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM^+ .

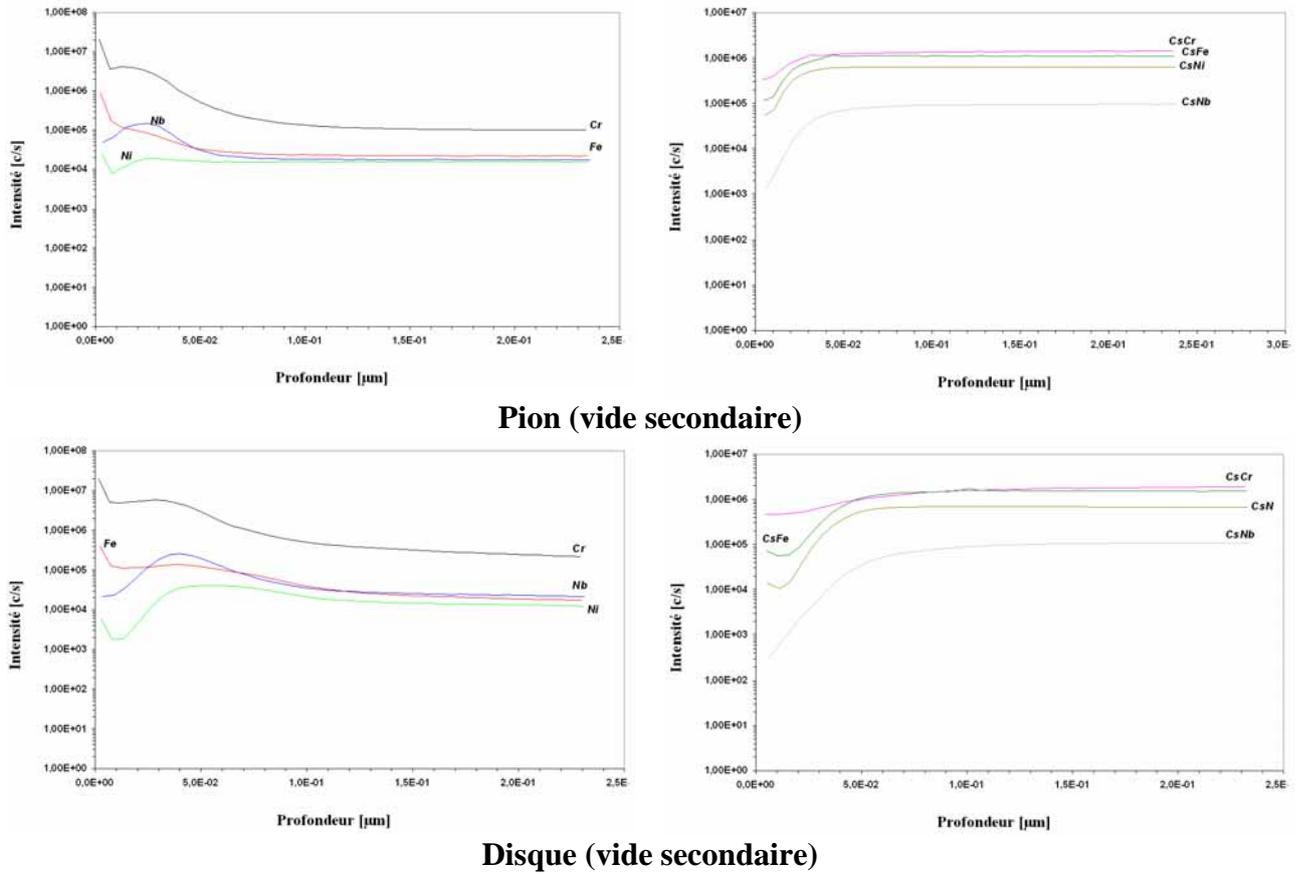
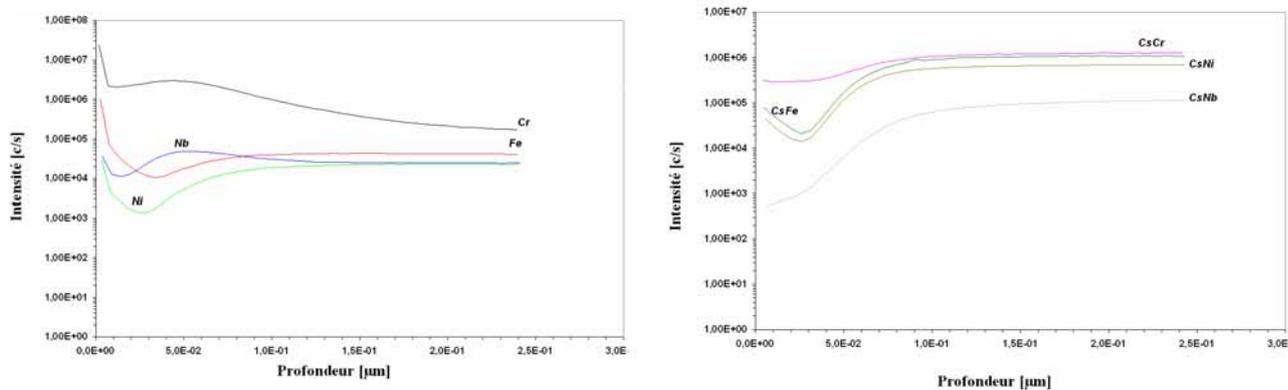
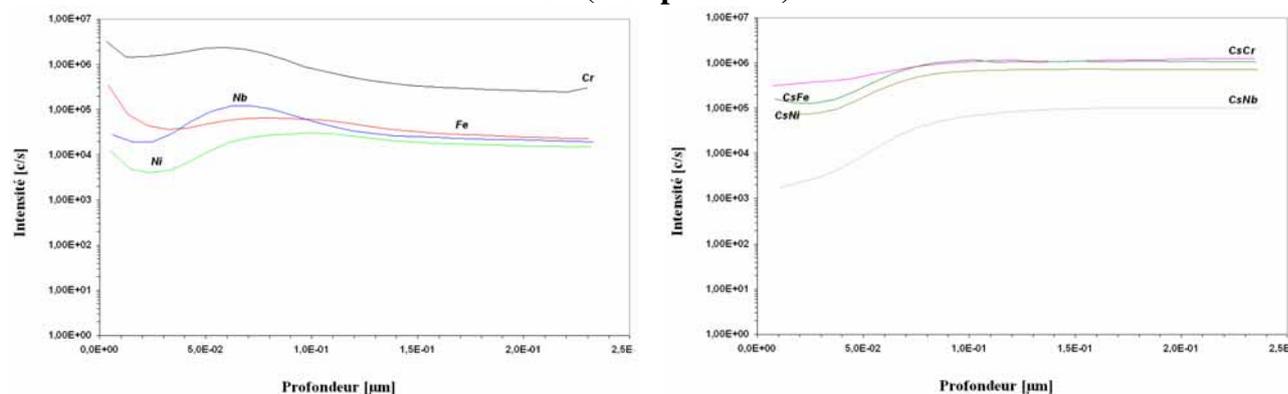


Figure 10 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 15 N, 0,75 m.s⁻¹, sous vide secondaire et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.

Sixième série d'essais : 650 °C, avec pré-oxydation, 45 N et 0,25 m.s⁻¹



Pion (vide primaire)



Disque (vide primaire)

Figure 11 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 45 N, 0,25 m.s⁻¹, sous vide primaire et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.

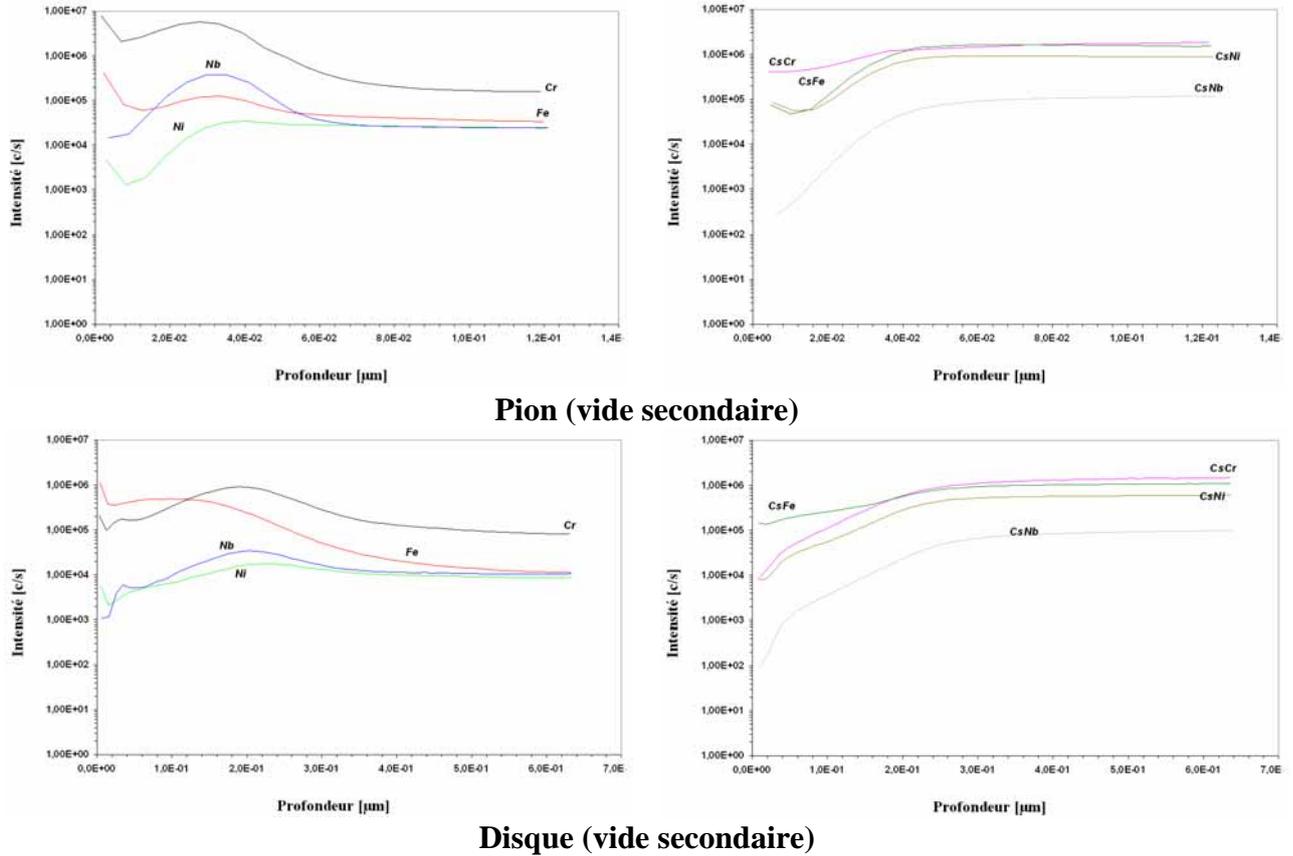


Figure 12 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 45 N, $0,25 \text{ m.s}^{-1}$, sous vide secondaire et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM^+ .

Septième série d'essais : 650 °C, avec pré-oxydation, 45 N et 0,75 m.s⁻¹

- *SIMS pour essai sous vide primaire*

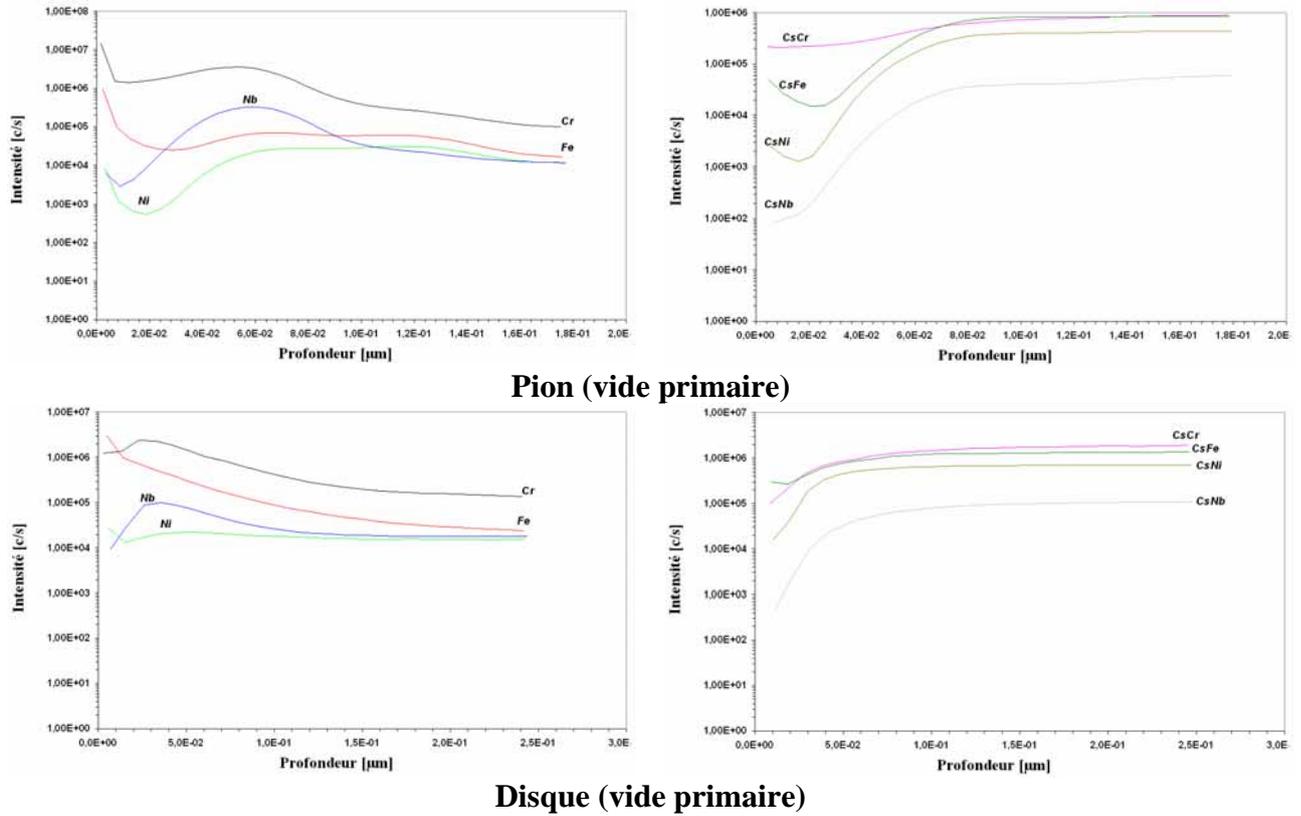
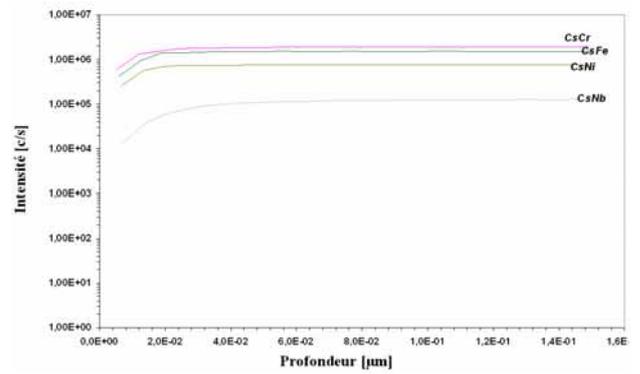
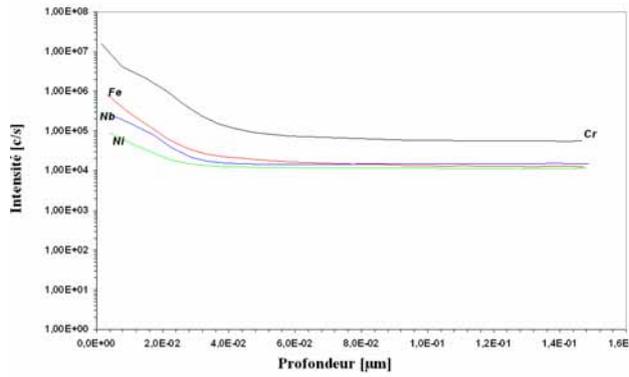
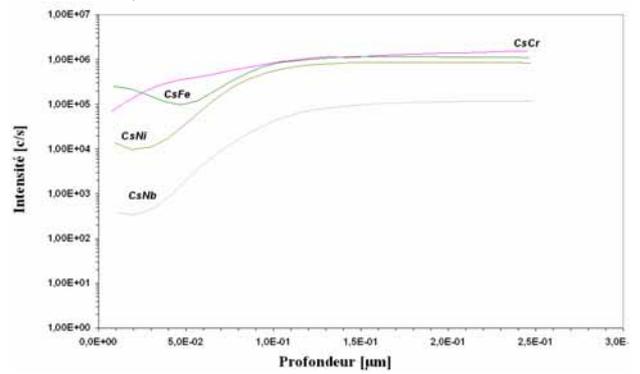
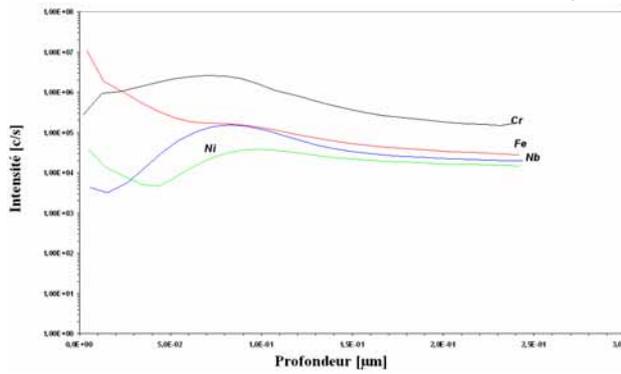


Figure 13 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 45 N, 0,75 m.s⁻¹, sous vide primaire et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM⁺.



Pion (vide secondaire)



Disque (vide secondaire)

Figure 14 : Analyse SIMS sur les surfaces du (a) pion et (b) du disque ayant frotté à 650 °C, 45 N, $0,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, sous vide primaire et avec pré-oxydation . A gauche sont tracés les profils relatifs aux ions métalliques oxydés, à droite sont tracés les profils des ions CsM^+ .

Titre de la thèse : Comportement tribologique et réactivité de l'alliage 718 en atmosphère contrôlée et à haute température

Résumé : Les fortes interactions existant entre les sollicitations mécaniques et thermiques locales d'une part, l'environnement et la réactivité physico-chimique des surfaces d'autre part, constituent une difficulté récurrente pour formaliser des modèles tribologiques de dynamique des processus interfaciaux. Le découplage et la hiérarchisation de ces phénomènes passent par des études impliquant une forte maîtrise des paramètres thermiques et environnementaux afin d'analyser précisément leur impact sur le comportement tribologique global.

Un tribomètre environnemental a été conçu afin de travailler à haute température (jusqu'à 900 °C) et sous vide partiel (10^{-6} mbar). Les essais tribologiques sont effectués en configuration pion / disque (vitesse de glissement varie de $0,01 \text{ m.s}^{-1}$ jusqu'à $1,5 \text{ m.s}^{-1}$). Ce dispositif dispose de capteurs de mesure en continu du couple de frottement, de la charge normale, du déplacement vertical, de température (thermocouples à proximité des échantillons), de pression (niveau de vide) ainsi que de la nature des gaz résiduels (analyseur de gaz).

Des essais tribologiques ont été réalisés en couple homogène en Alliage 718 dans différentes conditions de réactivité : pression atmosphérique (10^3 mbar), vide primaire (4.10^{-2} mbar) et vide secondaire (5.10^{-5} mbar). Une première campagne concernait des essais à la température ambiante d'échantillons à réception et après pré-oxydation à 650°C ainsi que des essais à 650 °C. Ces essais ont été effectués à une vitesse de glissement de $0,25 \text{ m.s}^{-1}$ et une charge normale de 15 N pendant 20 min. Une deuxième campagne d'essais à 650°C avec pré-oxydation a été entreprise dans les mêmes conditions de réactivité en variant les paramètres mécaniques : deux vitesses ($0,1 \text{ m.s}^{-1}$ et $0,75 \text{ m.s}^{-1}$) avec une charge constante (15 N) ainsi qu'une charge différente (45 N) à vitesses variables ($0,25 \text{ m.s}^{-1}$ et $0,75 \text{ m.s}^{-1}$).

Des analyses SIMS et ESCA ont permis de caractériser les couches d'oxydes avant et après frottement. Une pré-oxydation améliore fortement la résistance à l'usure à température ambiante. Le frottement à 650 °C et $0,75 \text{ m.s}^{-1}$ accroît encore les performances à l'usure. La présence d'une couche de déplétion a pour conséquence de limiter les bonnes performances tribologiques du couple frottant notamment à la pression atmosphérique.

Mots clés : tribomètre environnemental, réactivité des surfaces, tribo-oxydation, alliage 718, couche de déplétion, mécanismes d'oxydation.

Title of thesis: Tribological behaviour and reactivity of the Alloy 718 under controlled atmosphere and at high temperature

Abstract: The high interactions between the local thermomechanical stresses and physicochemical reactivity of the surfaces constitute a recurring difficulty in formalising dynamic models of interfacial processes. The structuring and the organisation of these phenomena into a hierarchy, require test procedures in which the thermal and environmental parameters are precisely controlled in order to define their impact on overall tribological behaviour.

A new environmental tribometer was developed for experiments at high temperature (up to 900 °C) and in partial vacuum (10^{-6} mbar). The test apparatus was a rotating pin-on-disk configuration (sliding speed vary between 0,01 and $1,5 \text{ m.s}^{-1}$). Various sensors give continuous measurements of the torque (tangential force), load (normal force), displacement (sample damage kinetic), temperature (thermocouples near the samples), pressure (vacuum level) and residual gases (gas analyser).

Tribological tests were performed using homogenous pairs of Alloy 718 under different reactivity conditions: atmospheric pressure (10^3 mbar), primary vacuum (4.10^{-2} mbar) and secondary vacuum (5.10^{-5} mbar). A first series of experiments have been conducted at ambient temperature with samples as reception and after a pre-oxidisation at 650°C just as at 650 °C. The tests were carried out at a speed of $0,25 \text{ m.s}^{-1}$ and an applied load of 15 N during 20 min. A second series has been tested at 650°C with pre-oxidised samples in the same atmosphere conditions as above with changing mechanical parameters: two speeds ($0,1 \text{ m.s}^{-1}$ and $0,75 \text{ m.s}^{-1}$) with a constant load (15 N) and a different load (45 N) at variable speeds ($0,25 \text{ m.s}^{-1}$ and $0,75 \text{ m.s}^{-1}$).

SIMS and XPS analysis were performed to characterise the oxide layer before and after sliding. A pre-oxidation significantly improves the tribological behaviour at ambient temperature. Friction at 650°C and $0,75 \text{ m.s}^{-1}$ again increases the tribological performances. The occurrence of a depletion layer has as incidence on the tribological performance of the rubbing couple in particular under atmospheric pressure.

Key words: Environmental tribometer, surface reactivity, tribo-oxidation, alloy 718, depletion layer, mechanisms of oxidation.