



ÉCOLE
CENTRALE LYON

N° d'ordre NNT: 2019LYSEC39

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de l'Ecole Centrale de Lyon

Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon N°ED 034

Spécialité de doctorat: **Matériaux**

Soutenue publiquement le 27/11/2019, par:

Florent POMPANON

Ingénieur Matériaux, INSA de Lyon

**Etude de l'endurance électrique de micro-contacts soumis
à des sollicitations de fretting-usure:
influence des paramètres environnementaux**

Devant le jury composé de:

M^{me} LANGLADE C., Professeur – UTBM

M^{me} NOËL S., Directeur de recherches CNRS – GeePs

M. MONTMITONNET P., Directeur de recherche CNRS – Mines Paris Tech

M. SAULOT A., Professeur – INSA de Lyon

M. ROBBE-VALLOIRE F., Professeur – SUPMECA

M. FOUVRY F., Directeur de recherches CNRS – Ecole Centrale de Lyon

M. ALQUIER O., Ingénieur – PSA

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Invité

A ma maman,
A Claire,

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon en collaboration avec le Groupe PSA (Peugeot Citroën). Bien que la thèse soit un travail personnel, la réalisation de ces travaux de recherche n'aurait pas été possible sans l'aide, les conseils ou la présence de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Je tiens particulièrement à remercier M. Siegfried Fouvry, directeur de thèse, et M. Olivier Alquier, responsable industriel, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ces travaux. Je les remercie pour leur conseils scientifiques et techniques, pour leur disponibilité et également pour la confiance et l'autonomie qu'ils m'ont accordée.

Je souhaite remercier Mme Langlade qui a accepté le rôle de présidente du jury ainsi que Mme Noël et M. Montmitonnet d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit de thèse. Je remercie également M. Robbe-Valloire et M. Saulot d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse. Je souhaite remercier l'ensemble de mon jury pour leurs questions et leurs remarques constructives sur ce manuscrit et lors de ma soutenance.

Il y a ensuite un grand nombre de personnes au sein du laboratoire sans qui la réalisation de ces travaux aurait été moins agréable, plus compliquée ou tout simplement pas possible. Je remercie d'abord chaleureusement nos deux anges gardiens de la fretting team, Jean-Michel V. et Olivier G. pour leur soutien technique sans faille. Merci à Dominique et Hélène pour leur support administratif. Je tiens à remercier Gaylord G., maître de conférence, pour le travail réalisé en micro-indentation. Je remercie également les stagiaires qui ont travaillé à mes côtés sur ces travaux, Louis B. et Julie M. qui ont fourni tous deux un travail précieux pour l'avancée de ma thèse.

Merci à l'ensemble des doctorants et ingénieurs que j'ai eu la chance de rencontrer durant ces années, avec qui j'ai passé de très bons moments au laboratoire et à l'extérieur et qui, pour beaucoup d'entre eux, sont devenus de véritables amis. Je remercie Odin, Estelle, Richard, Xavier, Nora, Ariane, Alixe, Soha, Simon. Je remercie particulièrement Benjamin P. et Hugo G. pour nos pauses goûter bien méritées et Julie L. qui a (très) longtemps veillé sur moi et m'a beaucoup appris sur le sujet de ces travaux. Last but not least, je remercie chaleureusement Pierre A., Julien F., Julien S. et Jean B. pour leur aide, leur soutien dans les moments difficiles et surtout pour les bons moments passés ensemble.

Un grand merci à tous mes amis. Merci à Solenne C., Julien G. et Yanis A. que j'ai eu la chance de compter parmi mon auditoire le jour de ma soutenance. Merci à ma famille, mon parrain, ma marraine et surtout ma maman qui m'ont toujours soutenu et qui ont cru en moi. Merci à Claire de m'avoir porté et supporté dans les périodes difficiles.

Merci à tous.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION	15
--------------------	----

- Chapitre 1 - ETAT DE L'ART	19
------------------------------------	----

1.1	INTRODUCTION	21
1.2	CONTEXTE INDUSTRIEL.....	21
1.2.1	<i>Les connecteurs automobiles.....</i>	22
1.2.2	<i>Environnement et sollicitations</i>	24
1.2.3	<i>Exemples de dégradations dues au phénomène de fretting.....</i>	26
1.3	LES MATERIAUX ET PROCEDES UTILISES EN CONNECTIQUE AUTOMOBILE	27
1.3.1	<i>Les matériaux utilisés</i>	27
1.3.2	<i>Procédés de dépôts.....</i>	33
1.3.3	<i>Contrainte économique</i>	36
1.4	CONTACT ET FRETTING.....	37
1.4.1	<i>Conditions de contact et de glissement</i>	37
1.4.2	<i>Fretting</i>	40
1.4.3	<i>Usure liée au fretting</i>	45
1.5	DEGRADATION DES CONTACTS ELECTRIQUES	51
1.5.1	<i>Sollicitations de fretting.....</i>	52
1.5.2	<i>Effet Joule</i>	57
1.5.3	<i>Vieillessement thermique</i>	57
1.5.4	<i>Influence de l'humidité en statique</i>	60
1.6	CONCLUSION	62

- Chapitre 2 - DEMARCHES EXPERIMENTALES	65
---	----

2.1	INTRODUCTION	67
2.2	MOYENS EXPERIMENTAUX.....	67
2.2.1	<i>Principe de fonctionnement général des bancs d'essai</i>	67
2.2.2	<i>Banc d'essai FC III – Humidité</i>	68
2.2.3	<i>Banc d'essai FC I – Température.....</i>	69
2.2.4	<i>Banc d'essai FC S – Soufre.....</i>	70
2.3	CONFIGURATION DU CONTACT ET MESURE ELECTRIQUE	70
2.3.1	<i>Configuration du contact.....</i>	70
2.3.2	<i>Mesure de la résistance électrique de contact (REC).....</i>	73
2.3.3	<i>Définition de l'endurance électrique (Nc)</i>	73
2.4	CARACTERISATIONS DES REVETEMENTS	74
2.4.1	<i>Mesure de l'épaisseur des dépôts.....</i>	74
2.4.2	<i>Indentation</i>	75
2.5	CARACTERISATIONS DES ENDOMMAGEMENTS	78
2.5.1	<i>Observations.....</i>	78
2.5.2	<i>Analyses chimiques.....</i>	79
2.5.3	<i>Analyse de l'usure</i>	82
2.6	CONCLUSION	84

- Chapitre 3 - ETUDE D'UN CONTACT EN ARGENT EN MILIEU AMBIANT ET SEC87

3.1	INTRODUCTION	89
3.2	ETUDE DE LA DEGRADATION ELECTRIQUE DU CONTACT	89
3.2.1	<i>Analyse des mécanismes d'usure</i>	90
3.2.2	<i>Analyses chimiques de l'interface</i>	91
3.2.3	<i>Evolution de la dégradation de l'interface</i>	94
3.2.4	<i>Conclusion</i>	96
3.3	INFLUENCE DE LA FORCE NORMALE ET DU DEPLACEMENT	97
3.3.1	<i>Caractérisation du régime de glissement du contact</i>	98
3.3.2	<i>Evolution de l'endurance électrique</i>	103
3.3.3	<i>Formalisation</i>	106
3.3.4	<i>Conclusion</i>	113
3.4	CONCLUSION	114

- Chapitre 4 - INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR DES CONTACTS ARGENT: IMPACT DU SUBSTRAT ET DE LA SOUS- COUCHE 117

4.1	INTRODUCTION	119
4.2	COMPORTEMENT DES CONTACTS EN FRETING SANS VIEILLISSEMENT	120
4.2.1	<i>Influence de la sous-couche de nickel</i>	121
4.2.2	<i>Influence de la nature du substrat</i>	121
4.3	ANALYSES DES CONTACTS APRES VIEILLISSEMENT (T = 150 °C, T = 3 500 H).....	122
4.3.1	<i>Contacts laiton/Ni/Ag</i>	122
4.3.2	<i>Contacts laiton/Ag</i>	126
4.3.3	<i>Contacts Bronze/Ni/Ag</i>	131
4.3.4	<i>Contacts bronze/Ag</i>	134
4.4	COMPORTEMENT DES CONTACTS EN FRETING APRES VIEILLISSEMENT	138
4.4.1	<i>Contacts avec sous-couche nickel: laiton/Ni/Ag et bronze/Ni/Ag</i>	138
4.4.2	<i>Contacts sans sous-couche nickel: laiton/Ag et bronze/Ag</i>	142
4.5	SYNTHESE	148
4.5.1	<i>Résistance électrique de contact initiale</i>	148
4.5.2	<i>Résistance électrique de contact minimale</i>	149
4.5.3	<i>Endurance électrique</i>	150
4.6	CONCLUSION	152

- Chapitre 5 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR DES CONTACTS ARGENT ET OR 155

5.1	INTRODUCTION	157
5.2	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR UN CONTACT EN OR	158
5.2.1	<i>Evolution de l'endurance et des propriétés tribologiques du contact</i>	158
5.2.2	<i>Analyse de l'usure des contacts à la défaillance électrique</i>	159
5.2.3	<i>Cinétique d'usure</i>	161
5.2.4	<i>Formalisation de la durée de vie</i>	162
5.2.5	<i>Analyses tribochimiques de l'interface et des mécanismes d'usure</i>	163
5.2.6	<i>Influence de la température sur les propriétés mécaniques du revêtement</i>	165
5.2.7	<i>Synthèse</i>	167
5.3	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR UN CONTACT EN ARGENT	168
5.3.1	<i>Evolution de l'endurance et des propriétés tribologiques du contact</i>	168
5.3.2	<i>Analyses de l'usure des contacts à la défaillance électrique</i>	170

5.3.3	<i>Cinétique d'usure</i>	172
5.3.4	<i>Formalisation de la durée de vie.....</i>	173
5.3.5	<i>Analyses tribochimiques de l'interface et des mécanismes d'usure</i>	173
5.3.6	<i>Influence de la température sur les propriétés mécaniques du revêtement</i>	175
5.3.7	<i>Synthèse.....</i>	177
5.4	CONCLUSION	178

- Chapitre 6 - INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR DES CONTACTS

ARGENT.....181

6.1	INTRODUCTION	183
6.2	INFLUENCE D'UN ENVIRONNEMENT HUMIDE	183
6.2.1	<i>Evolution de l'endurance et des propriétés tribologiques du contact</i>	184
6.2.2	<i>Analyses de l'usure des contacts à la défaillance électrique</i>	187
6.2.3	<i>Formalisation et prédiction de la durée de vie</i>	189
6.2.4	<i>Analyses tribo-chimiques de l'interface et des mécanismes d'usure</i>	191
6.2.5	<i>Evolution de la dégradation de l'interface.....</i>	195
6.2.6	<i>Conclusion.....</i>	199
6.3	INFLUENCE D'UN ENVIRONNEMENT SOUFRE	200
6.3.1	<i>Comparaison des résultats obtenus sur les deux bancs d'essai en fonction du taux d'humidité. 201</i>	
6.3.2	<i>Evolution de l'endurance et des propriétés tribologiques du contact avec la présence de gaz</i>	
soufrés	<i>.....</i>	202
6.3.3	<i>Analyse de l'usure à la rupture</i>	206
6.3.4	<i>Analyses tribochimiques de l'interface</i>	208
6.3.5	<i>Mécanisme d'usure.....</i>	212
6.3.6	<i>Conclusion.....</i>	214
6.4	INFLUENCE DES PHASES D'ARRET.....	215
6.4.1	<i>Influence des phases d'arrêt sur la résistance électrique et l'endurance</i>	216
6.4.2	<i>Conclusion.....</i>	217
6.5	CONCLUSION	218

CONCLUSION.....221

REFERENCES233

NOMENCLATURE

Lettres latines

a	Rayon de contact (μm)
a_H	Rayon de contact de Hertz (μm)
A	Aire de contact à la défaillance électrique (μm^2)
C_A	Complaisance de l'appareillage (montage expérimental + échantillon)
C_C	Complaisance du contact
C_T	Complaisance totale (appareillage + contact)
d	Diamètre de la zone analysée par EDX (μm)
e	Epaisseur des revêtements (μm)
E	Module de Young (MPa)
E_d	Energie dissipée par cycle expérimentale (J/cycle)
$\sum E_d$	Energie dissipée cumulée (J)
$E_{d\text{ th}}$	Energie dissipée par cycle théorique (J/cycle)
E_t	Energie totale apportée au système (J)
f	Fréquence (Hz)
F_{adh}	Force d'adhésion déterminée par indentation (mN)
G	Module élastique de cisaillement (MPa)
G.P	Glissement Partiel
G.T	Glissement Total
H	Dureté (GPa)
h_{max}	Profondeur maximale d'usure (μm)
HR	Humidité Relative (%)
I	Intensité du courant (A)
K	Coefficient d'usure d'Archard ($\mu\text{m}^3/\text{cycle}$)
N	Nombre de cycles de fretting (cycles)
N_c	Endurance électrique : nombre de cycles à la défaillance électrique (cycles)
$N_{c\text{ th}}$	Endurance électrique théorique (cycles)
N_{LF}	Durée du régime de bas frottement (cycles)
P	Charge normale (N)
P_0	Pression de contact maximale (MPa)
P_m	Pression de contact moyenne (MPa)
Q	Force tangentielle (N)
Q^*	Amplitude de la force tangentielle (N)
R	Résistance électrique (Ω)
R_{min}	Résistance électrique minimale (Ω)
R_i	Résistance électrique initiale lors de la mise en contact (résistance statique) (Ω)
ΔR	Variation de la résistance depuis R_{min} (Ω)
ΔR_c	Valeur du seuil de variation de R : critère de défaillance électrique (Ω)
S_c	Surface de contact déterminée par essai de fretting en glissement partiel (μm^2)
T	Température ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volume usé (μm^3)
V_{Nc}	Volume usé seuil déterminé à la défaillance électrique (μm^3)
W	Travail d'Archard (N.m)
[X]	Concentration atomique de l'élément X (at. %)

Lettres grecques

α	Coefficient d'usure énergétique ($\mu\text{m}^3/\text{J}$)
δ	Déplacement (μm)
δ^*	Amplitude de déplacement (μm)
δ_0	Ouverture de cycle (μm)
δ_g^*	Amplitude de glissement (μm)
δ_t^*	Amplitude de déplacement à la transition G.P/G.T (μm)
$\delta_{t, \text{Mindlin}}^*$	Amplitude de transition G.P/G.T suivant le formalisme de Mindlin (μm)
φ	Densité d'énergie dissipé par cycle ($\text{J}/\text{m}^2/\text{cycle}$)
μ	Coefficient de frottement ($\mu = Q^*/P$)
μ_e	Coefficient de frottement énergétique
μ_t	Coefficient de frottement à la transition G.P/G.T
ρ	Résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{cm}$)
ν	Coefficient de Poisson

INTRODUCTION

Les véhicules actuels ne se contentent plus uniquement de rouler, ils enregistrent, communiquent, assistent les conducteurs et deviennent de plus en plus autonomes. Ce développement de l'automobile entraîne une croissance importante du nombre de systèmes électroniques au sein du véhicule et par conséquent du nombre de connecteurs. Afin de garantir une bonne transmission des signaux d'information, ces connecteurs doivent maintenir une résistance électrique de contact faible et stable sans quoi des pannes électriques peuvent apparaître. Or, du fait de leur environnement de fonctionnement, les connecteurs automobiles sont soumis à de nombreuses sollicitations (chimiques, mécaniques...) pouvant influencer sur leur comportement électrique. Ces connecteurs sont notamment soumis à des vibrations, dues à l'environnement mécanique (moteur, suspensions...), qui engendrent des micro-déplacements au niveau des contacts électriques et l'apparition de dégradations de fretting usure. Les conséquences de ce phénomène peuvent être l'usure et l'oxydation des surfaces, entraînant une augmentation de la résistance électrique de contact jusqu'à un seuil critique.

Les connecteurs électriques sont généralement constitués d'alliages cuivreux (laiton, bronze) sur lesquels des revêtements sont appliqués afin de limiter la dégradation du contact. Ces dépôts de surface ont pour but d'apporter une stabilité électrique aux connecteurs et sont généralement réalisés en matériaux nobles afin de limiter les phénomènes d'oxydation. Le matériau le plus utilisé est l'or, qui constitue le revêtement idéal pour les connecteurs soumis aux environnements les plus sévères puisqu'il est inerte chimiquement. Néanmoins, l'utilisation généralisée de l'or pose plusieurs problèmes notamment liés au coût de celui-ci. Pour certains connecteurs, les industriels automobiles tendent donc à utiliser des revêtements en argent qui possèdent des propriétés électriques et mécaniques assez proches de l'or, tout en étant beaucoup moins onéreux. Néanmoins, il est primordial que ce remplacement ne se fasse pas au détriment de la fiabilité des connecteurs électriques.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc d'étudier le comportement des revêtements en argent pour des applications de contacts électriques soumis à des environnements sévères (température, humidité, gaz polluants soufrés, phases corrosives) dans le but de remplacer les revêtements d'or actuellement utilisés. Pour cela, ce manuscrit est composé de six chapitres.

Dans le chapitre 1, un état de l'art présente les différentes notions abordées au cours de ces travaux de recherches. Ce chapitre introduit ainsi le contexte industriel et les enjeux liés au domaine de la connectique automobile. Il permet également de présenter le phénomène de fretting en introduisant les définitions et les mécanismes d'endommagement propres à ce type de sollicitation. Enfin, il permet de dresser un bilan bibliographique, non exhaustif, des résultats connus sur la dégradation des contacts électriques.

Le chapitre 2 décrit les moyens expérimentaux utilisés au cours de ces travaux pour la réalisation des essais de fretting et leurs expertises. Une présentation des dispositifs expérimentaux d'essai (banc, contacts utilisés, mesure électrique...) est ainsi réalisée. Enfin, les différents moyens de caractérisation et d'analyse des endommagements sont détaillés.

Le chapitre 3 porte sur l'étude du comportement d'un contact en argent à température ambiante et en milieu sec soumis à des sollicitations de fretting. La première partie de cette étude a pour objectif d'approfondir la compréhension de la dégradation des contacts électriques argent en

condition standard ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 10\%$). Ainsi, les mécanismes d'usure, le comportement du troisième corps et l'évolution chimique de l'interface sont développés. La deuxième partie de ce chapitre porte sur l'influence des paramètres de chargement (effort normal et déplacement) sur le comportement des contacts en argent en s'intéressant au phénomène d'accommodation du déplacement par le système. Les effets synergiques de la force normale et du déplacement sont ainsi étudiés et formalisés à travers une approche énergétique afin de prédire l'endurance électrique des contacts.

Le chapitre 4 porte sur l'influence du vieillissement thermique sur les contacts argentés. Différentes configurations de contact sont considérées afin d'étudier l'influence de la nature des matériaux présents sous le revêtement d'argent (substrat et sous-couche). Les conséquences du vieillissement thermique sur les phénomènes de diffusion et les performances électriques des contacts sont ainsi approfondis.

Le chapitre 5 porte sur l'influence de la température couplée avec des sollicitations de fretting. Les performances des contacts argent sont comparées en fonction de la température à celles des contacts références or. L'impact de la température sur l'évolution de la résistance électrique, l'endurance et le comportement tribologique des contacts sont étudiés ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la température. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier les performances des contacts argent en fonction de la température (conditions proches du moteur) et de corréliser ces résultats avec l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux mis en jeu.

Le chapitre 6 porte sur l'influence de deux autres paramètres environnementaux: le taux d'humidité et son couplage avec des gaz polluants soufrés (H_2S et SO_2). Dans un premier temps, l'influence du taux d'humidité relative sur des contacts en argent soumis à des sollicitations de fretting est développé. L'impact sur l'évolution de la résistance électrique, l'endurance et le comportement du troisième corps sont étudiés en fonction du taux d'humidité. Dans une seconde partie, l'influence de gaz soufrés est analysée en fonction du taux d'humidité. Enfin, la vie d'un véhicule étant principalement composée de période à l'arrêt, l'influence de ces phases d'arrêt est étudiée afin de reproduire les cycles d'utilisation des contacts électriques dans un climat chaud et humide. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'évaluer le comportement des contacts argent vis-à-vis des phénomènes de corrosion et de sulfuration.

Enfin, ce manuscrit se conclut par une synthèse de ces différents travaux dans laquelle l'effet de l'environnement vis à vis du comportement en fretting des contacts argent est discuté.

- Chapitre 1 -
ETAT DE L'ART

Sommaire

1.1 Introduction	21
1.2 Contexte industriel	21
1.2.1 LES CONNECTEURS AUTOMOBILES	22
1.2.1.1 Définitions et fonctionnalités.....	22
1.2.1.2 Catégories de connecteurs automobiles.....	23
1.2.2 ENVIRONNEMENT ET SOLlicitATIONS	24
1.2.3 EXEMPLES DE DEGRADATIONS DUES AU PHENOMENE DE FRETting	26
1.3 Les matériaux et procédés utilisés en connectique automobile	27
1.3.1 LES MATERIAUX UTILISES	27
1.3.1.1 Les substrats	27
1.3.1.2 Les revêtements.....	29
1.3.2 PROCEDES DE DEPOTS	33
1.3.2.1 Préparation des surfaces	33
1.3.2.2 Principe du dépôt électrolytique	34
1.3.2.3 Paramètres contrôlant l'électrolyse.....	35
1.3.3 CONTRAINTE ECONOMIQUE	36
1.4 Contact et fretting	37
1.4.1 CONDITIONS DE CONTACT ET DE GLISSEMENT	37
1.4.1.1 Géométrie de contact	37
1.4.1.2 Théorie de Hertz	37
1.4.1.3 Conditions de glissement.....	39
1.4.2 FRETting	40
1.4.2.1 Cycle de fretting et définitions.....	40
1.4.2.2 Régimes de glissement	41
1.4.2.3 Carte de fretting	44
1.4.3 USURE LIEE AU FRETting	45
1.4.3.1 Mécanismes d'usure	45
1.4.3.2 Approches quantitatives.....	47
1.4.3.3 Le troisième corps.....	49
1.5 Dégradation des contacts électriques	51
1.5.1 SOLlicitATIONS DE FRETting	52
1.5.1.1 Influence de l'amplitude de déplacement sur différents revêtements.....	53
1.5.1.2 Influence de la force normale et de l'épaisseur de revêtement	54
1.5.1.3 Influence de la température	55
1.5.1.4 Influence de l'humidité	56
1.5.2 EFFET JOULE	57
1.5.3 VIEILLISSEMENT THERMIQUE	57
1.5.3.1 Le phénomène d'interdiffusion	57
1.5.3.2 Influence du vieillissement thermique en connectique	59
1.5.4 INFLUENCE DE L'HUMIDITE EN STATIQUE	60
1.6 Conclusion.....	62

1.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'introduire la problématique industrielle et d'apporter une synthèse bibliographique, en faisant notamment un résumé des résultats obtenus au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS).

La première partie de ce chapitre vise à décrire le contexte industriel lié à ces travaux. Elle présentera le type de connecteurs électriques étudié ainsi que les contraintes auxquelles ils sont soumis.

Une deuxième partie permettra de présenter les matériaux, ainsi que les procédés couramment utilisés pour ce type de contacts électriques.

Dans une troisième partie, l'ensemble des paramètres et variables caractérisant le contact et le phénomène de fretting seront définis. Ainsi, les notions de régime de glissement et de fretting-usure seront présentées.

Enfin, une quatrième partie permettra de présenter les différents résultats connus sur la dégradation des contacts électriques, que ce soit sous l'influence du fretting ou des paramètres extérieurs.

1.2 Contexte industriel

La modernisation des véhicules automobiles s'accompagne d'un développement des systèmes électriques et électroniques embarqués, induisant une augmentation importante du nombre de connecteurs électriques utilisés pour transmettre les signaux d'information (**Figure 1. 1**).

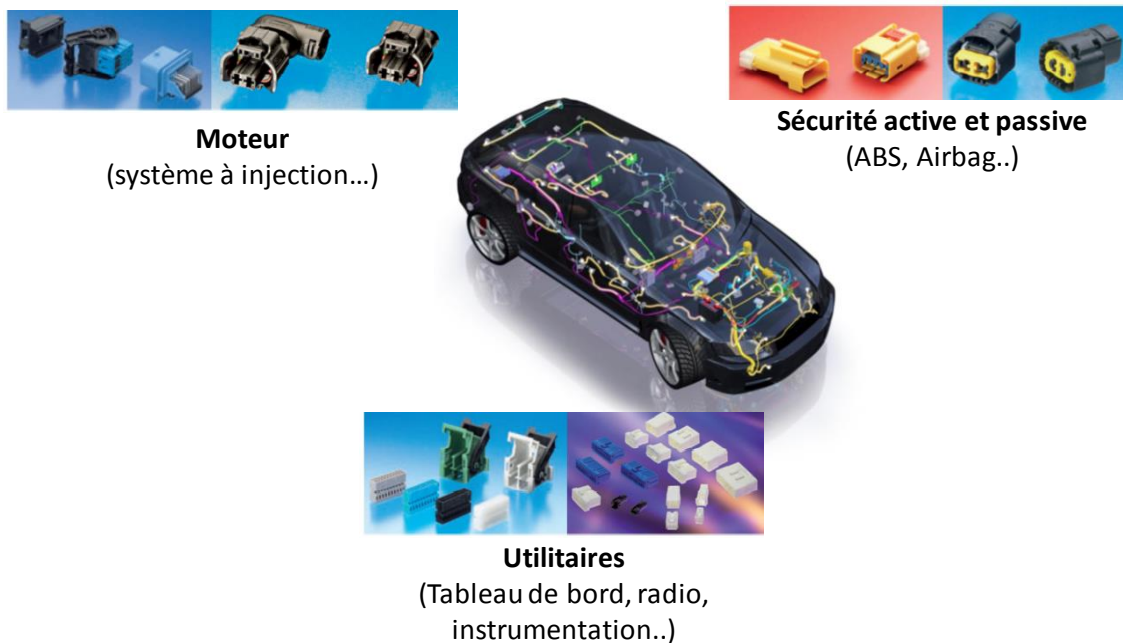


Figure 1. 1 : Différents types de connecteurs automobiles

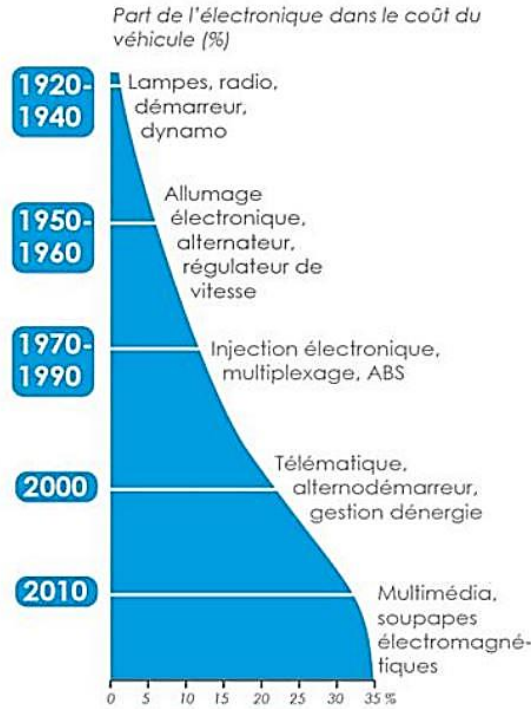


Figure 1. 2 : Evolution de la part d'électronique dans le coût du véhicule (graphique issu d'un rapport de L'observatoire de la métallurgie, 2014)

Aux fonctions de base (éclairage et accessoires classiques), il faut ajouter les systèmes de sécurité active (ESP, ABS, PSS : Système prédictifs de sécurité...), de sécurité passive (airbag et prétensionneur de ceinture), les équipements de navigations et de confort (climatisation, GPS, régulateur de vitesse), les applications de contrôle de moteur (injection électronique...) jusqu'aux plus récentes applications d'aide à la conduite et de développement du véhicule autonome (caméra de recul, aide au stationnement, systèmes d'alerte anticollision et de contrôle de trajectoire...).

Ainsi, une voiture comprend actuellement une longueur totale de câblage d'environ 5 km et plus de 200 connecteurs (soit plus de 1 000 points de contacts électriques). De plus, le contenu électronique représente aujourd'hui environ 40% du prix du véhicule (**Figure 1. 2**).

Néanmoins, l'essor de l'électronique embarquée a fait apparaître de nouvelles difficultés. En effet, si en 2003, la part des pannes automobiles dues à un problème électronique était d'environ 30% (**Guézel**, 2003), elle est passée à 50% en 2018 selon l'ADAC (Allgemeiner Deutscher Automobil-Club, plus grande association d'automobilistes d'Europe). De plus, dans la moitié des cas le problème a pour origine un câble ou un connecteur. Au total, 15% des pannes sur véhicule sont la conséquence d'un problème de contact électrique.

1.2.1 Les connecteurs automobiles

1.2.1.1 Définitions et fonctionnalités

Tout d'abord, afin de bien cerner le domaine de la connectique, il est important de définir les termes utilisés pour décrire un contact électrique. Le terme connectique désigne ainsi l'ensemble

des technologies utilisé en électronique et microélectronique pour établir des liaisons fonctionnelles entre composants. Un connecteur est un appareil ou composant passif (élément de circuit ne comportant pas de sources d'énergie) relié à l'extrémité d'un ou plusieurs conducteurs afin de permettre leur connexion (liaison électrique) ou déconnexion avec un autre composant. Le cœur du connecteur est constitué de contacts métalliques assurant la transmission du signal ou de la puissance. Les contacts d'un même connecteur sont isolés les uns des autres par un isolant plastique qui les relie (**Figure 1.3**).

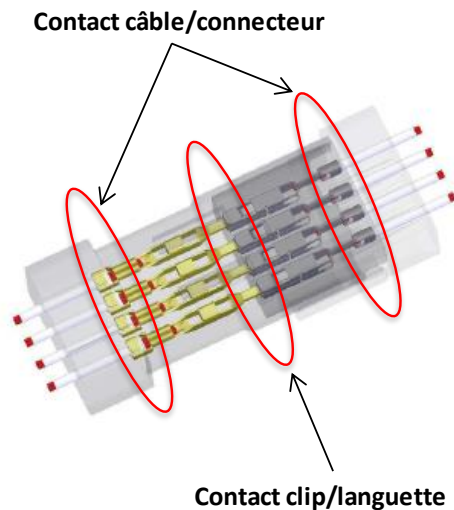


Figure 1.3 : Connecteur automobile : les différents points de contact

La fonction principale de la connectique est de permettre et d'assurer la continuité électrique entre deux sources, une émettrice et une réceptrice. Dans le domaine de la connectique, le terme d'interconnexion est alors employé. Cette continuité se traduit par une distorsion minimale du signal pour les connecteurs d'information et une perte d'énergie minimale pour les connecteurs de puissance. Cette continuité doit être assurée à trois niveaux du connecteur (**Figure 1.3**) : les zones de raccordement entre le câble électrique et la languette ou le clip (sertissage, soudure,...), le corps du connecteur assurant la conduction en volume, ainsi qu'au niveau des zones actives du contact.

1.2.1.2 Catégories de connecteurs automobiles

Il est possible de classer les connecteurs en deux grandes catégories :

- Les connecteurs à contacts de coupure (disjoncteur, commutateurs,) : ils sont utilisés pour alimenter un circuit par intermittence ou pour couper impérativement en cas de nécessité. Ils peuvent être commandés manuellement ou électriquement.
- Les connecteurs à contacts permanents : ils ne sont pas supposés s'ouvrir en phase de fonctionnement normal. Ils ne subissent donc pas, de manière générale, d'érosion de contact due aux arcs électriques. Au sein de cette catégorie, il faut distinguer les raccordements démontables (par exemple vissés) qui ne sont ouverts qu'en de rares occasions et avec un outillage adapté, et les raccordements séparables qui peuvent être démontés sans outillage particulier.

Ce sont les connecteurs à contacts permanents séparables qui font l'objet de cette thèse. Ils sont insérés dans les circuits électriques afin de permettre les opérations de maintenance, de test ou de reconfiguration du système. Enfin, au sein de cette catégorie de connecteur, l'étude portera sur les connecteurs d'information qui ont pour fonction de transmettre un signal en opposition aux connecteurs de puissance qui permettent de transmettre une puissance électrique.

Les pertes ohmiques responsables des défaillances électriques, provoquant les pannes, peuvent apparaître à chaque point de contact mécanique entre deux pièces. En ce qui concerne les connecteurs, ces pertes peuvent apparaître en deux endroits (**Figure 1.3**):

- Au niveau du contact câble/connecteur, cette liaison étant souvent réalisée par sertissage.
- Au niveau des zones actives, c'est-à-dire aux contacts entre la partie mâle et femelle (contacts clip/langue).

Bien qu'industriellement importants, les problèmes liés aux zones de sertissages ne seront pas abordés dans cette étude. Cette thèse portera donc sur l'analyse de la continuité électrique au niveau des contacts actifs : contacts clip/langue.

1.2.2 Environnement et sollicitations

Afin de pallier les problèmes causés par un environnement trop agressif, les connecteurs sont souvent équipés d'un boîtier d'étanchéité et de joints (**Figure 1.4**). Cette pièce en polymère protège le contact des projections (poussières, boues, particules,) mais ne peut être considérée comme complètement étanche. En effet, les travaux de **Yu-Zhi Lam** et al., 2006 ont montré que les valeurs de température et d'humidité relative au sein du connecteur suivent les variations de l'environnement avec un retard de seulement quelques minutes (environ 5 min).

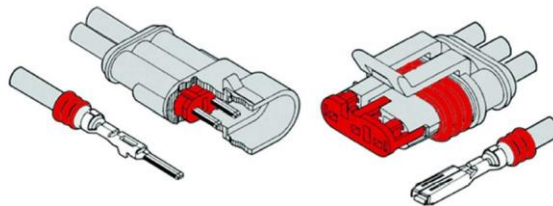


Figure 1.4 : Etanchéité du connecteur

Lors du fonctionnement du véhicule ou en phase d'arrêt, les connecteurs électriques sont donc soumis à différents types de sollicitations liées à l'environnement d'utilisation et pouvant varier suivant la position du connecteur sur le véhicule. Ces sollicitations peuvent être :

- La température : la plage de température à laquelle doit résister un connecteur s'étend de -40°C (climat très froid) à 150°C (température proche du moteur en fonctionnement). Le connecteur subit des cyclages thermiques, variant de la température de l'environnement en phase d'arrêt, la période de chauffe, la température de fonctionnement et enfin de refroidissement après utilisation.

- Le courant électrique : Celui-ci varie, selon l'application, de quelques microampères à quelques ampères mais reste inférieur à 20A (sauf pour les connecteurs de puissance). Néanmoins, il n'y a pas de surintensité brutale, évitant les phénomènes d'arc électrique.
- L'environnement :
 - L'humidité : Celle-ci varie en fonction du climat dans lequel le véhicule opère et peut accélérer la corrosion de certaines parties du connecteur ou encore entraîner la lubrification de certains contacts.
 - Les gaz corrosifs : En plus du dioxygène de l'air qui peut entraîner des phénomènes d'oxydation, les connecteurs peuvent être soumis à des gaz corrosifs tels que le SO_2 , NO_2 , CL_2 ou encore le H_2S . Ces gaz sont couramment présents dans les gaz d'échappement ou dans l'environnement du moteur et peuvent, en présence d'humidité, accélérer les phénomènes d'oxydation.
- Les sollicitations mécaniques :
 - La force normale : Au niveau du contact, celle-ci peut varier de 0,5 N à 5 N ce qui se traduit par des pressions hertziennes de l'ordre de 500 – 1500 MPa.
 - Les vibrations : Celles-ci sont dues à l'environnement mécanique (moteur, boîte de vitesse, transmission, suspensions, ...) et sont comprises entre 1 et 5 000 Hz avec des accélérations variant de 1 à 40 g (**Figure 1.5 (a)**). Ces vibrations induisent des micro-déplacements au niveau des contacts (**Figure 1.5 (b)**) pouvant entraîner des phénomènes de fretting.

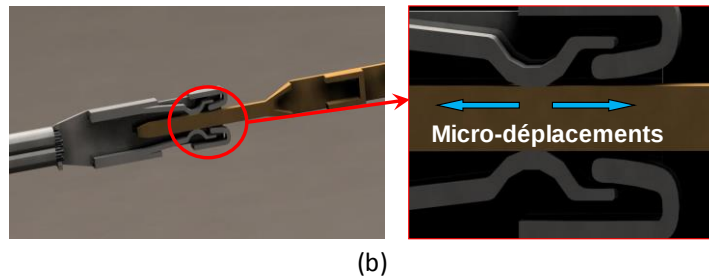
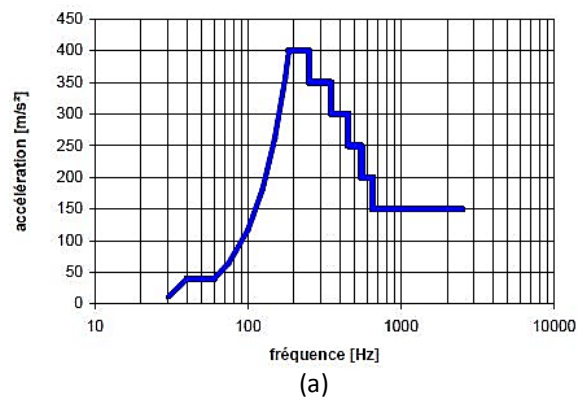


Figure 1.5 : (a) Profil vibratoire des connecteurs fixés sur des éléments liés au moteur (PSA Groupe, 2018 norme interne B21 7050).
(b) Contact clip/languelette étudié.

1.2.3 Exemples de dégradations dues au phénomène de fretting

La **Figure 1.6** présente l'aspect d'une languette (composée d'un substrat en laiton, d'une sous couche de nickel et d'un revêtement en argent) de connecteur prélevé sur un véhicule.

Comme vu précédemment, les vibrations auxquelles sont soumis les connecteurs provoquent des micro-déplacements au niveau de l'interface clip/languette ce qui entraîne du fretting. Ce phénomène conduit à l'usure des surfaces au niveau du point de contact (**Figure 1.6**) pouvant entraîner l'augmentation de la résistance électrique et ainsi provoquer des défaillances électriques.

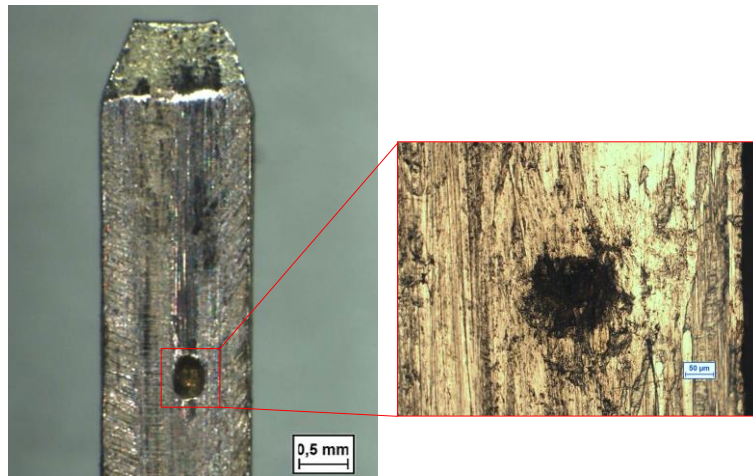


Figure 1.6 : Usure par fretting sur une languette en laiton avec sous couche nickel et revêtement en argent (rapport d'expertise PSA)

En effet, de façon plus ou moins rapide, le revêtement s'use sous l'effet du frottement alterné laissant apparaître la sous-couche de nickel puis le substrat en laiton (cuivre, zinc) comme le montre l'observation en coupe de la trace d'usure au niveau du point de contact (**Figure 1.7**). Ensuite, sous l'action de l'environnement, ces éléments s'oxydent et entraînent alors une baisse de la conductivité pouvant entraîner des pannes électriques.



Figure 1.7 : Observation en coupe de la trace d'usure par fretting sur contact laiton/Ni/Ag (rapport d'expertise PSA).

1.3 Les matériaux et procédés utilisés en connectique automobile

1.3.1 Les matériaux utilisés

Les matériaux utilisés pour les contacts électriques doivent répondre à plusieurs critères. Ils doivent avant tout présenter une faible résistance électrique mais également résister à la corrosion, avoir de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques, et enfin avoir un coût adapté.

De façon générale, un contact électrique se compose de la façon suivante (**Figure 1.8**) :

- Un substrat : Celui-ci constitue le corps du contact électrique. Le matériau est choisi pour ses bonnes propriétés électriques et son faible coût mais présente souvent une faible résistance à l'oxydation.
- Une sous-couche : Celle-ci n'est pas toujours présente mais a pour rôle d'empêcher la diffusion des éléments du substrat, en particulier le cuivre, vers la surface.
- Un revêtement : Celui-ci présente de meilleures propriétés tribologiques et de résistance à l'oxydation que le substrat mais son coût limite son utilisation massive.

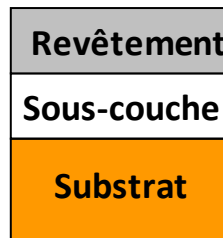


Figure 1.8 : Configuration d'un contact électrique

1.3.1.1 Les substrats

➤ Les alliages de cuivre

Le matériau de base utilisé pour la connectique automobile est le cuivre et ce en raison de sa très faible résistivité électrique, comparable à celle de l'argent (**Table 1.1**) et de son faible coût par rapport aux matériaux nobles.

Métal	Résistivité électrique, ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
Argent	1.6
Cuivre pur	1.72
Or	2.5
Alliages d'aluminium	2.8
Laiton	6.4
Bronze	5 - 10
Nickel	8
Platine	10.6
Etain	12
Aciers	15

Table 1.1 : Résistivité de divers métaux

De manière générale, le cuivre étant trop malléable, celui-ci est utilisé sous forme d'alliages (avec du zinc ou de l'étain) permettant d'améliorer ses propriétés mécaniques. Cependant ces ajouts se font au détriment de la conductivité électrique du matériau. Les différents types d'alliages de cuivre et leurs principales propriétés sont présentés dans la **Table 1.2**. Ces propriétés dépendant des nuances d'alliages et des traitements thermiques subis, les valeurs sont donc indicatives et obtenues à partir des différentes fiches techniques des lamineurs.

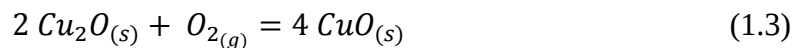
Propriétés	Cuivre	Laiton (Cu + Zn)	Bronze (Cu + Sn)
Résistivité électrique, ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	1.72	6.4	5 - 10
Conductivité thermique, λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	401	121	90
Température de fusion, T_f ($^{\circ}\text{C}$)	1083	900	890
Dureté Vickers (Hv), Etat recuit	35	68 - 80	80 - 110
Dureté Vickers (Hv), Etat écroui	110	105 - 150	165 - 195
Module d'Young, E (Gpa)	115	100 - 115	111 - 124

Table 1.2 : Propriétés du cuivre et de ses alliages

➤ Oxydation du cuivre

L'un des défauts majeurs du cuivre est qu'il présente une cinétique d'oxydation rapide au contact de l'air ambiant. En fonction de la température étudiée, différents types de lois prévues par la théorie de l'oxydation ont été observées: linéaire, cubique, logarithmique (**Bernard** et al., 1974, **Pinnel** et al., 1979). Les courbes de cinétiques d'oxydation obtenues pour des températures modérées (50 $^{\circ}\text{C}$ à 150 $^{\circ}\text{C}$) par **Pinnel** et al., 1979, sont présentées sur la **Figure 1.9**.

La composition du film d'oxyde dépend des conditions opératoires : température, pression partielle en oxygène et durée de la réaction. Les auteurs s'accordent sur le fait que la cuprite ou oxyde cuivreux (Cu_2O) de couleur rouge et la ténorite ou oxyde cuivrique (CuO) de couleur noire sont les produits de l'oxydation du cuivre par l'oxygène (**Mansour**, 2013) selon les réactions suivantes :



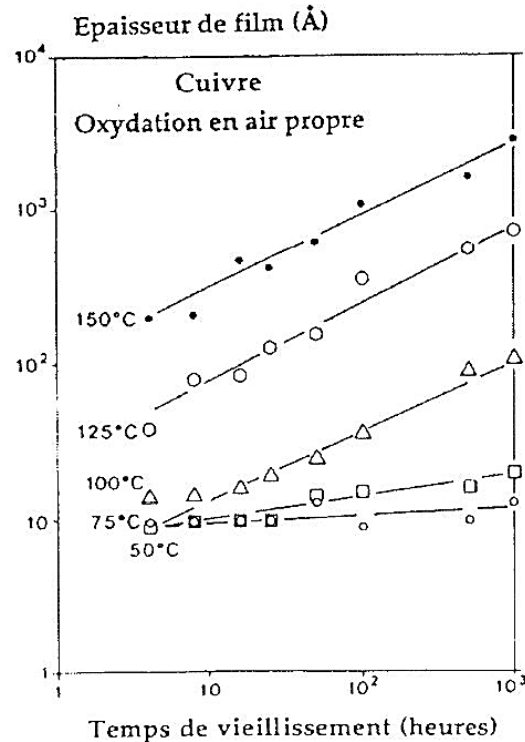


Figure 1.9 : Courbes cinétique d'oxydation du cuivre aux températures modérées (**Pinnel** et al, 1979)

1.3.1.2 Les revêtements

Du fait de la faible résistance à l'oxydation du cuivre, le substrat est quasiment systématiquement recouvert de revêtements protecteurs conducteurs afin de diminuer l'usure induite par les frottements et de prolonger la conduction électrique des contacts.

➤ Le nickel (Ni)

Le nickel est rarement utilisé en tant que revêtement final du contact en raison de sa faible résistance à l'oxydation. Il est cependant très souvent utilisé comme sous-couche afin d'empêcher les phénomènes de diffusion des éléments du substrat (cuivre) vers la surface. En effet, les oxydes de cuivre sont de très mauvais conducteurs électriques, la présence de nickel sert donc de barrière à la diffusion du cuivre à travers le revêtement. La sous-couche de nickel peut également permettre une meilleure résistance à l'usure du contact en raison de sa dureté plus élevée que les substrats et les revêtements couramment utilisés (**Table 1. 3**). En effet, un système substrat/Nickel/revêtement présentera des propriétés de rhéologie (sous contraintes) et d'usure différentes qu'un système substrat/revêtement pouvant présenter un avantage (**Tangena** et al., 1988). L'épaisseur typique de la sous-couche de nickel est comprise entre 0,5 et 2,5 μm .

Enfin, le nickel peut prendre différents degrés d'oxydation, mais il n'existe aucun sous oxyde défini de nickel, l'oxyde quasi unique étant le monoxyde NiO , de couleur brune-noirâtre (**Pommier**, 2014).

Propriétés	Résistivité électrique, ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductivité thermique, λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Température de fusion, T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Dureté Vickers (Hv)	Module d'Young, E (Gpa)
Nickel	8	91	1453	410	177

Table 1. 3 : Propriétés du revêtement de Nickel (issu de **document interne Enthone**, 2003 et de **Laporte**, 2016)

➤ L'étain (Sn)

Les revêtements en étain sont couramment utilisés pour les contacts automobiles soumis à de très faibles niveaux vibratoires. En effet, dans ce cas, l'utilisation de métaux nobles n'est pas indispensable et l'étain présente un net avantage de coût.

Cependant, l'étain forme un intermétallique fragile avec le cuivre, ce phénomène d'interdiffusion étant amplifié avec la température. De nombreuses études ont montré que les intermétalliques ainsi formés avaient un impact négatif sur les propriétés électriques et mécaniques du contact (**Haimovich**, 2004 ; **Narayanan** et al., 2007 ; **Bordignon**, 2009). Il est donc indispensable d'appliquer une sous-couche de nickel.

La forte affinité chimique de l'étain avec l'oxygène entraîne une oxydation rapide du métal, formant ainsi une fine couche de passivation à la surface. Celle-ci étant dure, fragile et de faible épaisseur, la pression locale appliquée lors de l'insertion est suffisante pour provoquer la fissuration et l'arrachage de l'oxyde d'étain présent dans l'interface (**Figure 1. 10**). Cela permet de protéger le substrat et également de laisser passer le courant aux points de contacts.

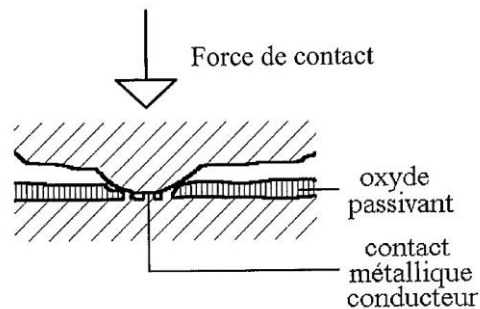


Figure 1. 10 : Contact métallique à travers une couche d'oxyde d'étain.

La **Table 1.4** présente certaines propriétés mécaniques et physicochimique du revêtement d'étain.

Propriétés	Résistivité électrique, ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductivité thermique, λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Température de fusion, T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Module d'Young, E (Gpa)
Etain	12	64	232	58

Table 1.4 : Propriétés du revêtement d'étain (issu de **document interne Enthone**, 2001)

➤ L'or (Au)

L'or est le matériau idéal pour le revêtement des contacts électriques puisqu'il est inerte chimiquement. Il ne réagit donc pas avec d'autres substances et ne s'oxyde pas. L'or permet également un bon passage du courant même pour de faibles forces de contact, ce qui est très intéressant lorsqu'un nombre important de contacts doit être engagé simultanément. La **Table 1.5** présente quelques propriétés du revêtement d'or.

Propriétés	Résistivité électrique, ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductivité thermique, λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Température de fusion, T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Dureté Vickers (Hv)	Module d'Young, E (Gpa)
Or	2.5	310	1064	110	78

Table 1.5 : Propriétés du revêtement d'or (issu de **document interne Enthone**, 1985 et de **Perrinet**, 2013)

L'épaisseur du revêtement varie de 0,08 μm (dépôts « flash ») à 1,3 μm (norme automobile) suivant l'utilisation. Pour la connectique en générale, les revêtements d'or les plus utilisés sont des dépôts électrolytiques contenant une faible quantité de nickel ou de cobalt. L'ajout de ces éléments (de l'ordre de 0,3 wt% : norme connectique) permet d'augmenter la dureté du dépôt et par conséquent sa résistance à l'usure. Cependant, l'insertion de nickel entraîne une légère augmentation de la résistivité électrique (3,8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$).

➤ L'argent (Ag)

L'argent a des propriétés assez proches de l'or (**Table 1.6**) et constitue aujourd'hui une bonne alternative à ce dernier. L'argent s'oxyde en effet assez difficilement en présence d'oxygène seul et ne forme pas spontanément de couche d'oxyde passivante (**Czanderna**, 1964; **Bennett** et al., 1969) contrairement au nickel ou à l'étain. Cependant, l'argent se corrode rapidement dans les atmosphères humides contenant du soufre ou du chlore, ce qui peut couramment être observé dans un environnement moteur.

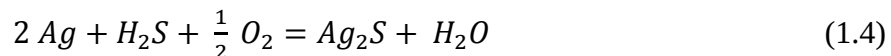
Propriétés	Résistivité électrique, ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductivité thermique, λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Température de fusion, T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Dureté Vickers (Hv)	Module d'Young, E (Gpa)
Argent	1.6	418	962	125	104

Table 1.6 : Propriétés du revêtement d'argent (issu de **document interne Enthone**, 2006 et de **Perrinet**, 2013)

En ce qui concerne la réactivité de l'argent avec les composés soufrés, l'interaction directe de SO_2 gazeux avec l'argent n'indique aucune réactivité de la molécule avec ce métal (**Rice**, 1981; **Franey** et al., 1985). Cependant, les molécules de SO_2 sont solubles dans l'eau et peuvent alors produire du HSO_4^- ou du SO_4^{2-} entraînant la formation de Ag_2SO_4 . Cependant, la formation de ces sulfates d'argent est peu ou pas observée (**Graedel**, 1992).

Rice, 1981 a montré que la corrosion atmosphérique, à température ambiante, par H_2S est à la fois plus significative et plus rapide que celle avec le SO_2 . Une concentration en H_2S de 0,2 ppb est suffisante pour sulfurer l'argent (**Bennett** et al., 1969) et la présence d'oxygène gazeux et

d'humidité favorise cette réaction (**Kleber** et al., 2008). La réaction suivante a été proposée (**Hahn** et al., 1917) pour la formation de Ag_2S :



L'eau, sous forme liquide ou d'humidité en surface, joue un rôle majeur dans la corrosion de l'argent. Plusieurs auteurs ont en effet montré que la corrosion atmosphérique de l'argent ne se produit qu'en présence d'humidité (**Graedel**, 1992 ; **Bennett** et al., 1969 ; **Sharma**, 1978). Dans la gamme de température de 10 à 20°C, environ 8 monocouches d'eau sont présentes en surfaces à un taux d'humidité relative de 90% (**Graedel**, 1992). Enfin, plusieurs travaux ont montré que l'augmentation de l'humidité accélérât la sulfuration de l'argent (**Pope** et al., 1968; **Bennett** et al., 1969; **Rice**, 1981; **Graedel** et al., 1985).

La **Figure 1.11** présente schématiquement les réactions potentielles de corrosion de l'argent dans une atmosphère en présence de soufre. Il est important de noter que ces réactions peuvent avoir lieu en présence d'humidité, où les espèces soufrées peuvent se dissoudre et réagir avec Ag pour donner Ag^+ et former les produits de corrosion Ag_2S et Ag_2SO_4 .

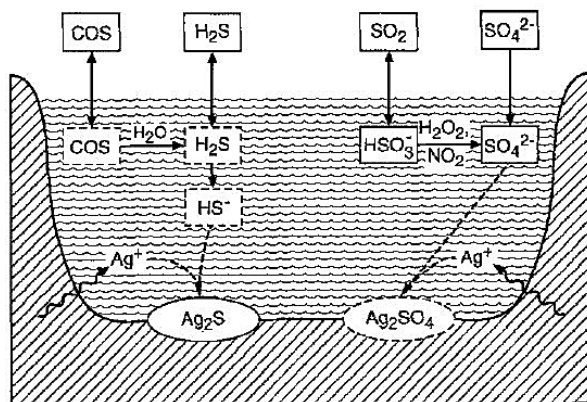


Figure 1.11 : Représentation schématique des réactions potentielles dans la corrosion atmosphérique de l'argent (cas de la chimie des sulfures) (**Graedel**, 1992).

La **Figure 1.12** présente le diagramme d'équilibre potentiel-pH établi pour l'argent, pour les conditions les plus proches de celles de la corrosion atmosphérique, tenant compte des composants formés à partir de Ag, S, Cl, CO_2 , H_2O . Il est à noter trois larges domaines de stabilité : l'argent métallique (Ag), le sulfure d'argent (Ag_2S) et le chlorure d'argent (AgCl). Le potentiel rédox de l'eau exposée à l'air est généralement de l'ordre de quelques dixièmes de volts avec un pH de 2 à 6 (**Garrells**, 1960), il peut alors être prédit que les composés les plus stables en surface de l'argent sont Ag et Ag_2S . Dans des conditions très oxydantes, AgCl pourra également être stable. Ag_2SO_4 , Ag_2O et Ag_2CO_3 n'ont pas de domaines de stabilité significatifs (**Li**, 2012).

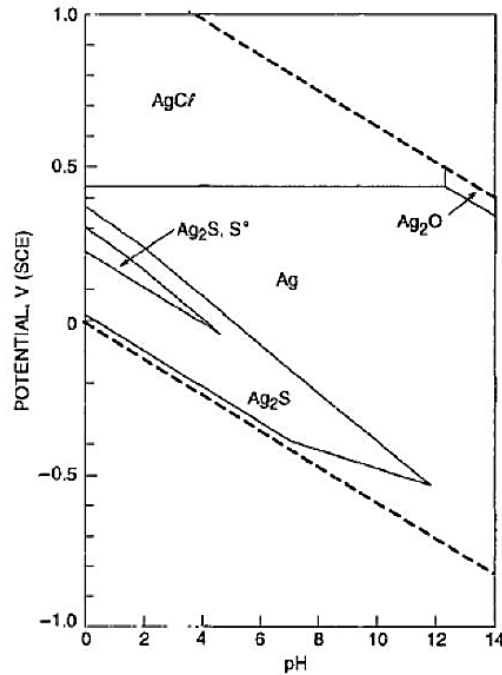


Figure 1.12 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Ag-S-Cl-CO₂-H₂O à 25°C pour $[S^{2-}] = 0.1$ M, $[Cl^-] = 0.05$ M, $[C] = 0.01$ M et $[Ag^+] = 1$ μ M. Les lignes en pointillés définissent le domaine de stabilité de l'eau (Graedel et al., 1992).

1.3.2 Procédés de dépôts

Il existe différents procédés de revêtement : les dépôts peuvent être réalisés par voie humide (électrodéposition ou dépôts chimiques), par voie sèche sous vide (PVD, CVD) ou encore par projection thermique (plasma, cold spray).

Les principales contraintes dans le choix de la méthode de dépôt employée restent le coût du traitement et la reproductibilité en grande série. Pour cela, la méthode par électrodéposition reste la plus utilisée en connectique automobile.

1.3.2.1 Préparation des surfaces

Quelle que soit la méthode de dépôt utilisée, la surface doit être préparée avant application du revêtement. Cette phase conditionne grandement la qualité du revêtement (adhérence, rugosité, dureté, contraintes résiduelles). Pour cela, des étapes de dégraissage puis de décapage sont réalisées.

Le but de la phase de dégraissage est d'éliminer les graisses animales, végétales ou minérales ainsi que tous les résidus qu'elles retiennent en surface du substrat. Celle-ci s'effectue soit par dissolution dans un solvant organique, soit par saponification ou encore par émulsification à l'aide d'un tensioactif.

Ensuite une phase de décapage permet d'éliminer les oxydes présents à la surface du substrat. Les méthodes utilisées sont chimiques, électrochimiques ou mécaniques. Bien souvent, les

méthodes chimiques et électrochimiques utilisent des solutions agressives acides ou alcalines, ou encore des oxydants forts.

1.3.2.2 Principe du dépôt électrolytique

L'électrodéposition est un procédé couramment utilisé car il présente de nombreux avantages: maîtrise de l'épaisseur du dépôt, grande capacité de production à grande vitesse pouvant être appliquée sur des géométries complexes et avec des coûts très bas par rapport aux autres méthodes.

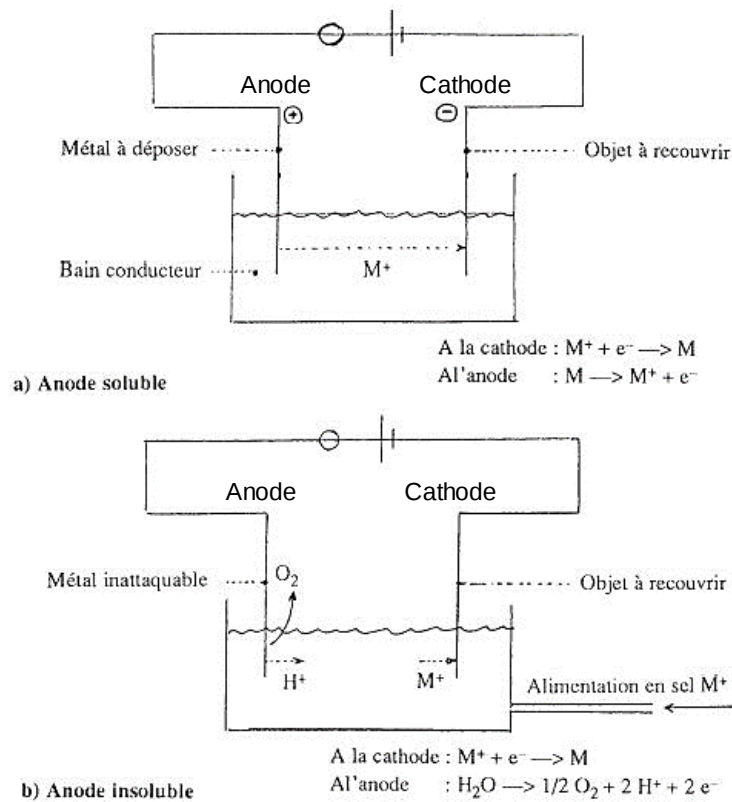


Figure 1.13 : Schéma de principe de l'électrodéposition

Pour revêtir une pièce par électrodéposition, celle-ci est placée à la cathode dans un électrolyte permettant le transport des ions du métal à déposer. Le métal d'apport peut être présent sous forme métallique à l'anode ou sous forme ionique en solution (**Figure 1.13**). Enfin, un générateur de continu permet la circulation du courant, entraînant la réduction du métal d'apport sur l'échantillon, suivant la réaction suivante (**Deruelle, 2015**):



Le dépôt métallique se forme donc à la cathode et la masse de métal déposé (m) est contrôlée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{\eta \cdot Q \cdot M}{n \cdot F} \quad (1.6)$$

Avec $Q=I.t$ (I étant l'intensité du courant (A) et t le temps d'électrolyse (s)), M la masse molaire du métal (g.mol^{-1}), n le nombre de moles d'électrons échangés pour réduire une mole d'ions métalliques, F la constante de Faraday ($F = 96\,500\text{ C}$) et η le rendement de l'électrolyse.

Enfin, connaissant la densité du métal à déposer, il est alors possible de déterminer l'épaisseur du dépôt (e) en fonction des paramètres de l'électrolyse:

$$e = \frac{J \cdot \eta \cdot M}{d \cdot n \cdot F} \cdot t \quad (1.7)$$

Avec d la densité du métal et J la densité de courant (A.m^{-2}).

Si le principe de la méthode d'électrodéposition est très simple, son application reste tout de même complexe. En effet, les conditions expérimentales (température, pressions, vitesse de dépôts...) jouent un rôle important dans la pureté, l'homogénéité, la cristallisation et l'adhérence du dépôt. Par exemple, de basses températures favorisent généralement une fine cristallisation tandis que des températures élevées conduisent à la formation de gros cristaux (**Béranger** et al., 1985). Enfin, d'une manière générale, un matériau électrodéposé ne croît pas de manière uniforme. Des dendrites et autres discontinuités de surface peuvent se développer. La microstructure de revêtement électrodéposé conduit généralement à des structures fortement colonnaires et à facettes (**Bunshah**, 1994).

1.3.2.3 Paramètres contrôlant l'électrolyse

L'aspect, l'épaisseur et les propriétés d'un revêtement électrolytique dépendent donc de nombreux paramètres :

- La densité de courant (J) moyenne est la valeur prise en compte pour déterminer l'intensité du courant d'un électrolyte, en fonction de la surface des pièces à traiter. Si celle-ci est trop faible, les phénomènes de croissance ont tendance à être favorisés au détriment de la germination conduisant à la formation d'un revêtement peu couvrant. Au contraire, si la densité de courant est trop faible, la réaction parasite de réduction de l'eau conduit à la formation d'un dépôt métallique poreux et incohérent.
- La température permet d'augmenter la plage utile de densités de courant. Ce phénomène est dû à l'activation thermique du transfert de charge. Par ailleurs, la température a également un effet positif sur le transport des espèces et favorise le renouvellement en cations de l'électrolyte au voisinage de la cathode. Enfin, comme vu précédemment, la température peut avoir un impact sur la taille de grain.
- L'agitation permet le renouvellement des espèces électro-actives à la surface des électrodes. Une bonne agitation permet également d'augmenter la plage utile de densités de courant.
- La conductivité électrique doit être la plus importante possible de façon à minimiser la quantité d'énergie nécessaire pour déposer le métal. Par ailleurs, elle a également un effet sur la distribution du métal sur l'électrode (la distribution est d'autant plus homogène que la conductivité est élevée).

- Les agents d'addition sont, dans la majorité des cas, des espèces chimiques ajoutées en faible concentration (quelques mg/L à quelques g/L) dans le milieu et qui ont une très forte influence sur les phénomènes de germination et de croissance des dépôts électrolytiques.

Enfin il faut noter que les épaisseurs des dépôts électrolytiques sont rarement uniformes. En effet, la distribution des lignes de champ autour de la cathode n'est pas uniforme. Les parties pointues, ou aspérités de l'objet concentrent les lignes de champs et se trouvent donc mieux recouvertes (épaisseur déposée plus importante). Inversement, les parties creuses sont moins bien recouvertes.

1.3.3 Contrainte économique

En raison du prix élevé de l'or (environ 40 000 \$/kg, **Figure 1.14**), les industriels automobiles tendent à remplacer les revêtements dorés par des métaux moins précieux comme l'argent (dont le prix est environ de 500 \$/kg). En effet, comme vu précédemment l'argent possède des propriétés mécaniques et de conduction électrique assez proche de l'or et son utilisation généralisée pourrait permettre un gain de quelques euros par véhicule. Cependant, il est primordial que ce remplacement ne se fasse pas au détriment de la fiabilité des connecteurs électriques. Des doutes subsistent, en effet, sur l'utilisation généralisée de l'argent vis-à-vis de sa réponse aux milieux pollués soufrés ou pour des températures élevées à proximité du moteur. L'objectif de ce travail de thèse sera donc d'étudier la réponse des revêtements d'argent afin de lever les craintes liées à son utilisation dans des milieux sévères (température, humidité, soufre...).

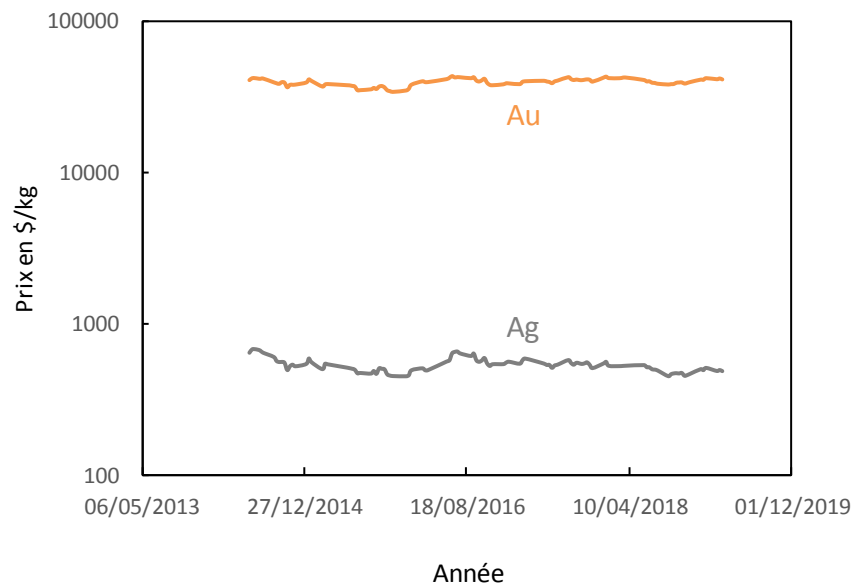


Figure 1.14: Evolution du prix de l'argent et de l'or depuis 5 ans

1.4 Contact et fretting

Dans cette partie, l'ensemble des notions propres à la tribologie et plus particulièrement au fretting seront définies.

Dans un premier temps, les notions de contact et de conditions de glissement seront développées. Ensuite, le fretting sera décrit avant d'aborder l'usure liée à ce phénomène.

1.4.1 Conditions de contact et de glissement

1.4.1.1 Géométrie de contact

D'un point de vue macroscopique, une surface est caractérisée par sa géométrie. Généralement, les contacts rencontrés dans l'industrie sont complexes et difficilement transposables en laboratoire. Afin de simplifier la modélisation des dégradations, plusieurs géométries de contacts sont utilisées:

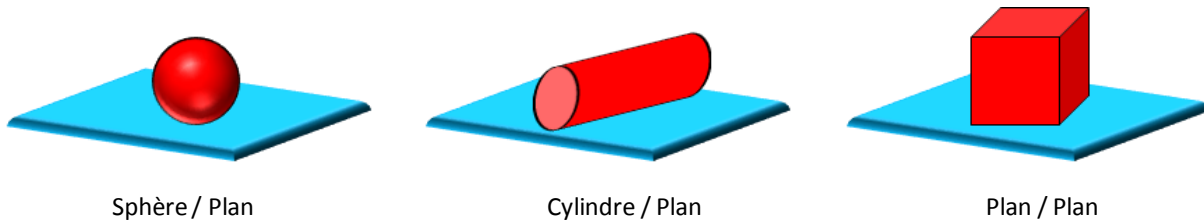


Figure 1.15: Configurations et géométrie de contacts simplifiés

- La configuration Sphère / Plan reproduit un contact ponctuel. Cette configuration présente l'avantage de ne pas engendrer de problème d'alignement entre les surfaces.
- La configuration Cylindre / Plan reproduit un contact linéaire. Cette configuration est souvent étudiée dans les analyses de fissuration car elle permet d'appliquer des hypothèses 2D.
- La configuration Plan / Plan met en contact deux surfaces. L'inconvénient majeur de cette configuration est l'alignement très sensible des deux surfaces.

1.4.1.2 Théorie de Hertz

Pour l'ensemble de cette étude, seule la configuration sphère / plan sera considérée. Elle peut être formalisée par la théorie de **Hertz**, 1882 pour des conditions élastiques et des solides semi-infinis.

Les deux corps solides élastiques mis en contact sont définis par leur modules E_1 et E_2 , par leur coefficient de Poisson ν_1 et ν_2 et par leur rayon R_1 et R_2 . Pour la configuration sphère / plan R_1 est le rayon de la sphère et R_2 est le rayon infini du plan.

Afin de caractériser le contact, un rayon (R) et un module d'Young (E^*) équivalents sont définis:

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (1.8)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (1.9)$$

La mise en contact des deux corps permet de définir les paramètres suivant caractérisant le contact:

- Le rayon de contact (a):

$$a = \left(\frac{3 \times P \times R^*}{4 \times E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.10)$$

- La pression de contact maximale (P_0):

$$P_0 = \frac{3.P}{2.\pi.a^2} = \left(\frac{6.P.E^{*2}}{\pi^3.R^2} \right)^{1/3} \quad (1.11)$$

- La pression à une distance r du centre ($P(r)$):

$$P(r) = \frac{3.P}{2.\pi.a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (1.12)$$

- La pression de contact moyenne (P_m):

$$P_m = \frac{2}{3} \cdot P_0 = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{6.P.E^{*2}}{\pi^3.R^2} \right)^{1/3} \quad (1.13)$$

- La profondeur d'indentation (δ):

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{9.P^2}{16.R.E^{*2}} \right)^{1/3} \quad (1.14)$$

Le formalisme de Hertz suppose toutefois que les matériaux se déforment de façon purement élastique. Ce qui est vérifié tant que la pression P_m est inférieure à la limite élastique en compression Y ($P_m < Y$), caractérisant le matériau le plus mou.

Dans le cas contraire, une partie de la déformation est irréversible (déformation élastoplastique). **Johnson**, 1985 a défini la force F_Y à partir de laquelle le régime de déformation devient élastoplastique:

$$F_Y = 23 \cdot \frac{R^2.Y^3}{E^{*2}} \quad (1.15)$$

A partir d'une valeur seuil ($P_m > 3Y \approx H_B$, où H_B est la dureté Brinell du matériau), la déformation est purement plastique (**Figure 1.16**).

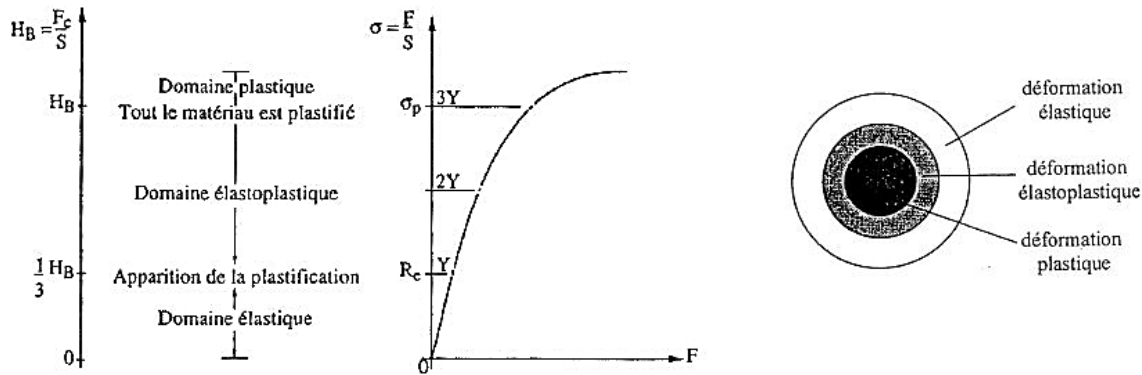


Figure 1.16: Déformation élastoplastique et aire de contact apparente (**Rosazza Prin**, 2003).

1.4.1.3 Conditions de glissement

Lorsque deux corps en contacts sont soumis à des vibrations, comme c'est le cas dans notre sujet d'étude, un déplacement relatif peut avoir lieu entre les deux surfaces en contact. En fonction de l'amplitude de ce débattement, deux cas de sollicitations sont définis: du fretting lorsque les amplitudes sont très faibles ou du "glissement alterné" (ou grand glissement) lorsque l'amplitude devient suffisamment grande.

La frontière entre ces deux types de sollicitations peut être définie en utilisant le ratio "e" de l'amplitude de débattement (δ^*) par le rayon de contact (a) (**Fouvry et al.**, 1996) :

$$e = \frac{\delta^*}{a} \quad (1.16)$$

Il a été défini que la condition de fretting est opérante lorsque $e < 1$. Ainsi, la zone au centre de l'interface n'est jamais exposée à l'atmosphère ambiante tandis que les bordures du contact sont exposées de façon alternée. Enfin, l'aire de contact (a) dépendant de la charge normale imposée (P), la frontière fretting / glissement alterné dépend également de ce paramètre (**Figure 1.17**).

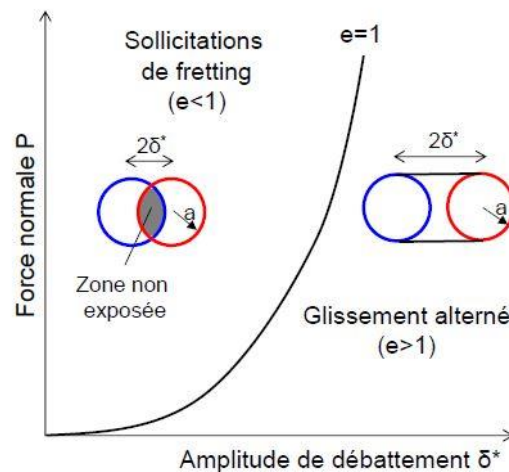


Figure 1.17: Définition de la frontière fretting / glissement alterné.

1.4.2 Fretting

1.4.2.1 Cycle de fretting et définitions

Comme vu précédemment, le terme fretting se réfère donc à des petites amplitudes de débattement induites par le glissement oscillatoire entre deux surfaces en contact. De manière générale, les charges normales appliquées sont comprises entre 0,5 N (micro-contacts électriques) à 30 000 N (macro-contacts de turbines) suivant l'application étudiée avec des amplitudes de débattement alors comprises entre 1 μm et 100 μm .

En fretting, la réponse mécanique du système peut être analysée à partir du cycle de fretting (ou boucle de fretting) qui est le tracé de la force tangentielle (Q) en fonction du déplacement (δ) durant un cycle de fretting (**Figure 1.18**):

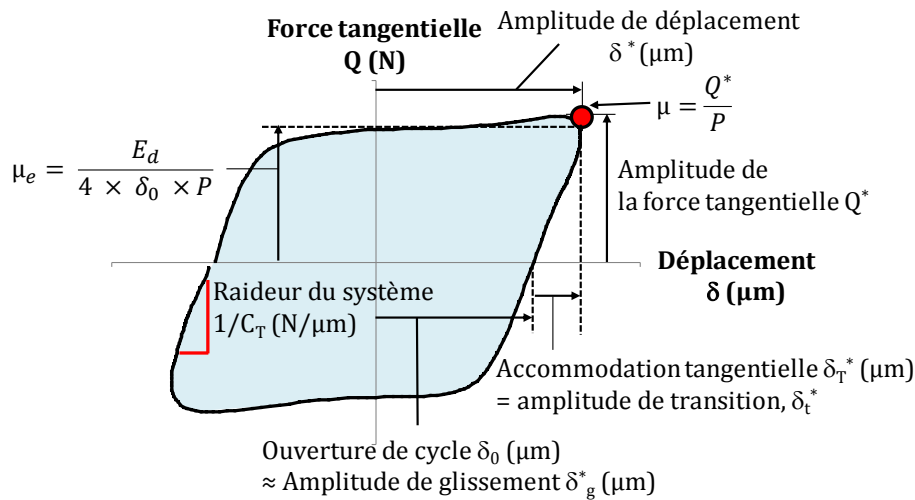


Figure 1.18: Cycle de fretting en glissement total et paramètres associés

Les différents paramètres pouvant être extraits du cycle de fretting sont:

- **L'amplitude de déplacement (δ^*)** qui est asservie par le système de pilotage. C'est la valeur de déplacement qui est imposée au système. Cependant elle ne correspond pas exactement au déplacement effectif entre les deux corps au niveau du contact car il faut prendre en compte la déformation élastique du montage et des échantillons.
- **L'ouverture de cycle (δ_0)** qui correspond à l'amplitude de déplacement pour une force tangentielle nulle, cette grandeur est donc indépendante de la raideur du montage puisqu'elle est mesurée pour $Q = 0$. De plus, δ_0 correspond quasiment à l'amplitude de glissement (δ_g^*) effective au niveau du contact ($\delta_0 \approx \delta_g^*$).
- **L'amplitude de la force tangentielle (Q^*)** qui représente l'effort tangentiel maximal transmis par le contact. Cette grandeur est utilisée pour définir le coefficient de frottement μ lorsque le contact est en glissement total : $\mu = Q^*/P$.

- **La raideur tangentielle du système (K)** qui peut être déterminée par la pente du cycle de fretting après le changement de sens de glissement. Cette valeur prend en compte la raideur de l'ensemble du système, à savoir l'appareillage expérimental et le contact.

Ainsi, l'amplitude de déplacement imposée (δ^*) peut être exprimée comme la somme de l'amplitude de glissement du contact (δ_g^*) et de l'accommodation tangentielle totale du déplacement (δ_T) (appareillage + contact). Cette dernière pouvant être supposée élastique, on obtient la description suivante du déplacement (**Figure 1.18**):

$$\delta^* = \delta_g^* + \delta_T = \delta_g^* + C_T \times Q^* \quad (1.17)$$

Avec $C_T = 1/K$, la complaisance totale du système (appareillage et contact).

- **L'énergie dissipée (E_d)** par frottement pendant un cycle qui correspond à l'aire du cycle de fretting. Elle intègre différents mécanismes dissipatifs comme la déformation plastique et élastique (**Dick** et al., 2006), la création et l'éjection de débris (**Fouvry** et al., 2004), la thermodynamique du contact (**Denape** et al., 2000), les transformations physico-chimiques... Cette énergie peut être calculée par la relation suivante:

$$E_d(i) = \int_{-\delta^*}^{+\delta^*} Q(\delta).d\delta \quad (1.18)$$

où i est le numéro du cycle à intégrer. Cette expression peut être approximée en considérant une approximation trapézoïdale du cycle de fretting:

$$E_d(i) = 4. \delta_0. Q^* \quad (1.19)$$

Enfin, il arrive dans certain cas, que le plateau de glissement du cycle de fretting présente une légère inclinaison (augmentation de Q pendant le glissement) ou que la force tangentielle présente un pic en extrémité de cycle. Le coefficient de frottement $\mu = Q^*/P$ tend alors à surestimer le frottement durant le cycle de fretting. Il est alors possible d'exprimer un coefficient de frottement énergétique, μ_e , qui représente l'évolution moyenne du coefficient de frottement (**Figure 1.18**) :

$$\mu_e = \frac{E_d}{4.\delta_0.P} \quad (1.20)$$

1.4.2.2 Régimes de glissement

En fretting, la réponse mécanique du système dépend de deux paramètres: la force normale (P) et l'amplitude de déplacement appliquées (δ^*). Pour une force normale donnée, deux régimes de glissement sont alors observés en fonction de l'amplitude de déplacement:

- **Le glissement partiel (G.P)** qui est établi lorsque l'amplitude de déplacement est faible et inférieure à une amplitude seuil, dite de transition (δ_t^*). Le contact est alors caractérisé par une zone collée au centre de l'interface entourée d'une zone de glissement en périphérie. Plus l'amplitude est élevée, plus les zones collées sont restreintes. Le cycle de fretting présente une forme elliptique et pour de très faibles déplacements, la réponse mécanique du système tend à être linéaire conduisant à des cycles très fermés.

- **Le glissement total (G.T)** qui est établi lorsque l'amplitude de déplacement est supérieure à l'amplitude de transition (δ_t^*). Le glissement est alors généralisé à toute l'interface et le cycle de fretting est alors ouvert. Ce régime de glissement est associé à un phénomène d'usure des surfaces.

Un régime dit mixte peut également apparaître lorsque la condition de glissement est instable en fonction du temps.

L'importance de la transition G.P/G.T pour les contacts électriques a largement été étudiée par **Kassman-Rudolphi et Jacobson**, 1996 et **Hannel et al.**, 2001. Il a été montré qu'en glissement partiel, la zone collée au centre de l'interface permet de garder un bon contact métal/métal et ainsi d'assurer une bonne conduction électrique. Ce type de glissement se traduit donc par une résistance faible et stable conduisant à une endurance infinie du contact (i.e. endurance supérieure à 10^7 cycles). En revanche, en glissement total, des phénomènes d'usure et d'oxydation peuvent apparaître entraînant une augmentation de la résistance électrique jusqu'à une valeur seuil caractéristique de la défaillance électrique du contact. L'endurance est alors finie (**Figure 1. 19**).

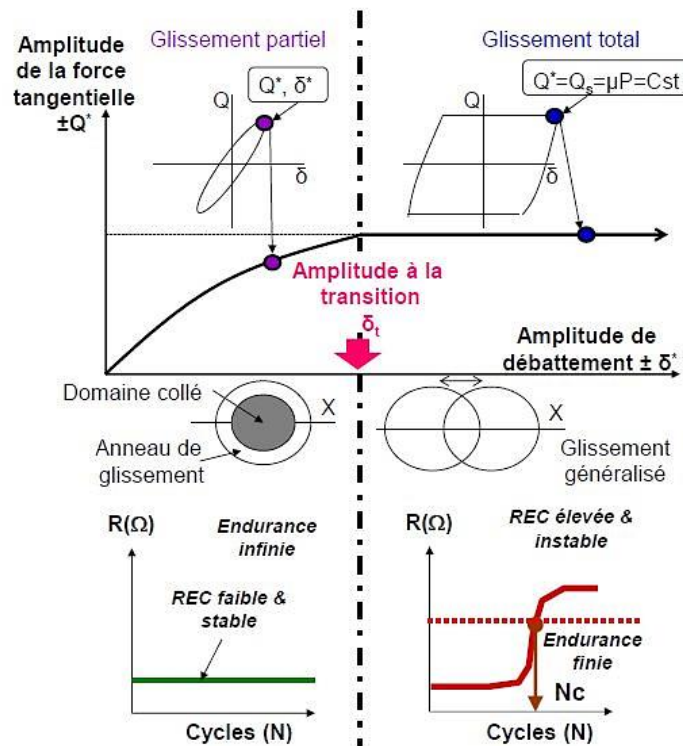


Figure 1. 19: Régimes de glissement et impact sur la résistance électrique de contact

Il est possible d'estimer l'amplitude transition δ_t^* en fonction de la force normale appliquée à partir du formalisme de **Mindlin** 1949, 1953 et de la théorie de **Hertz**, 1882, exposée précédemment. Cette approche ne prend cependant pas en compte la raideur du système et sera exploiter par la suite dans le chapitre 3.

Fouvry et al., 1996 ont développé trois critères quantitatifs (A, B et C) de transition établis à partir des hypothèses de Mindlin pour un contact sphère/plan élastique (**Figure 1.20**). Ces trois critères de transition présentent des valeurs indépendantes des propriétés élastiques du contact, du chargement et du coefficient de frottement.

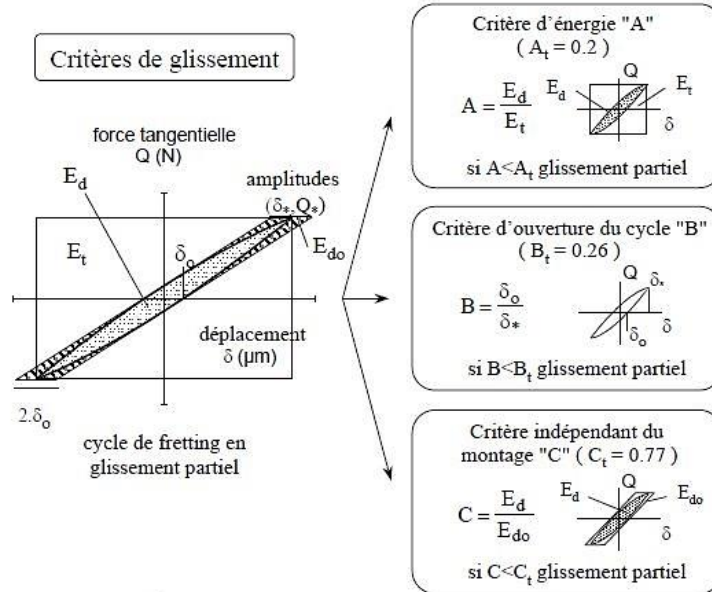


Figure 1.20: Critères de glissement permettant de quantifier le régime de glissement à partir de l'analyse du cycle de fretting (**Fouvry** et al., 1996).

- **Le critère de transition A (ratio énergétique)** est défini comme le rapport entre l'énergie dissipée (E_d) et l'énergie totale (E_t). La valeur seuil de A caractérisant la transition G.P/G.T est $A_t = 0,2$. Ce critère ne dépend pas des caractéristiques du matériau ni de la dimension du contact, cependant il est influencé par la raideur du montage car il considère la grandeur δ^* pour le calcul de E_t .
- **Le critère de transition B (ratio de débattement)** est le ratio entre l'ouverture de cycle δ_0 et l'amplitude de déplacement δ^* . La transition G.P/G.T est elle aussi associée à une constante, $B_t = 0,26$. Ce critère présente l'inconvénient d'être sensible au bruit de mesure puisqu'il compare deux valeurs locales du cycle de fretting. De plus, il est, comme pour A, dépendant de la raideur du système.
- **Le critère de transition C** est le ratio de l'énergie dissipée E_d du cycle de fretting et l'énergie dite d'ouverture du cycle E_{d0} . Cette énergie correspond à l'aire du parallélogramme le plus petit contenant le cycle de fretting et ayant pour longueur de petit côté $2\delta_0$. La transition est également observée pour une valeur constante $C_t = 0,77$. Ce critère est indépendant de la raideur du système cependant il est très sensible au bruit de mesure.

1.4.2.3 Carte de fretting

En fonction du régime de glissement (partiel, mixte, total) opérant, la réponse des matériaux aux sollicitations sera différente. Il a été montré qu'en glissement partiel, le mode d'endommagement qui prédomine est la fissuration tandis qu'en glissement total l'usure des surfaces est activée.

Afin de formaliser et décrire les transitions entre les régimes de glissement, **Vingsbo et Söderberg**, 1988 ont introduit le concept de carte de fretting. Par la suite, **Vincent et al.**, 1992 ont défini des cartes d'endommagement en fonction des paramètres de chargement (P et δ).

Ainsi pour reprendre le concept de carte de fretting, une première carte délimite les trois régimes de glissement en fonction de P et δ . Et une seconde carte décrit la réponse du matériau dans le même système de coordonnées en définissant les endommagements classiquement observés en fretting tels que la fissuration et l'usure (**Figure 1.21**). Enfin, ces cartes sont réalisées pour un nombre de cycles donné car les frontières peuvent évoluer en fonction de la durée de l'essai.

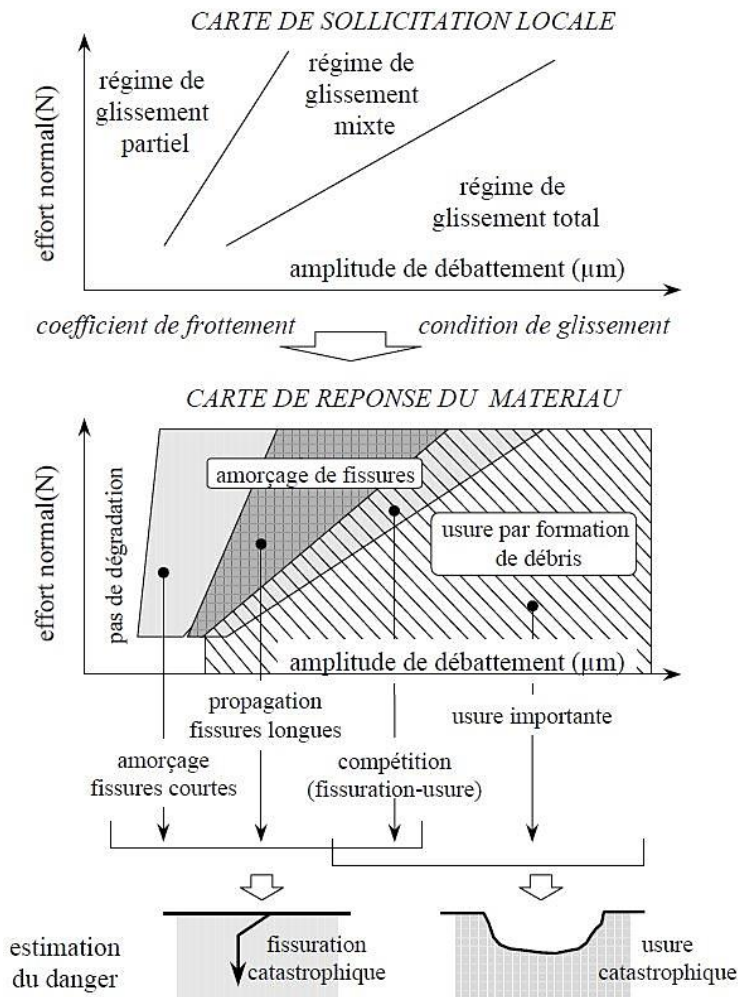


Figure 1.21: Carte de fretting : carte de sollicitations locales et carte de réponse du matériau (**Fouvry et al.**, 1996).

1.4.3 Usure liée au fretting

1.4.3.1 Mécanismes d'usure

Au cours des sollicitations de fretting, des phénomènes d'usure peuvent apparaître. L'usure se définit par la dégradation d'un solide par l'endommagement de sa surface et la perte de matière. C'est un phénomène complexe à formaliser car l'usure implique de très nombreux mécanismes pouvant être couplés (**Preston**, 1927; **Felder** et al., 2015). Les phénomènes d'usure sont variés mais peuvent être regroupés en trois catégories:

- Usure mécanique (abrasion, adhésion, érosion, fatigue).
- Usure chimique (oxydation, corrosion).
- Usure thermique (ramollissement-fusion-évaporation, choc thermique, diffusion).

Les mécanismes principalement rencontrés sont les suivants:

- **L'usure abrasive** correspond à une dégradation mécanique des surfaces, engendrée par des aspérités ou des particules dures (**Kapsa** et al. 2001). Elle est caractérisée par la création de stries et de rayures parallèles au sens de sollicitation et est associée à une éjection rapide des débris de l'interface. L'usure abrasive à deux corps correspond à un processus de labourage du corps le plus tendre par les aspérités du corps le plus dur (**Figure 1.22 (a)**). L'usure abrasive à trois corps est provoquée par des particules dures labourant les deux surfaces en contact. Ces particules peuvent être étrangères aux matériaux, ou bien des particules d'usure écrouies et oxydées (**Figure 1.22 (b)**).

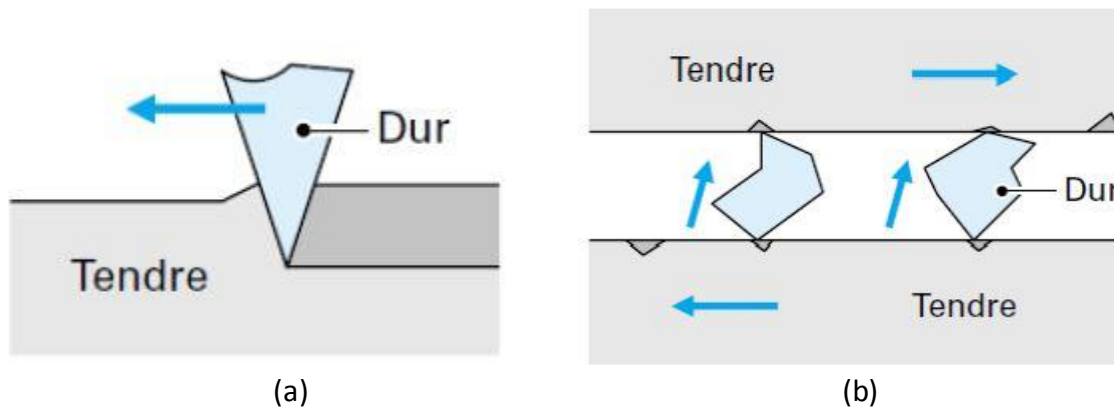


Figure 1.22: Usure abrasive (a) à deux corps, (b) à trois corps (**Kapsa** et al., 2001).

- **L'usure adhésive** se caractérise par le transfert de matière d'un des corps frottant sur la surface du corps antagoniste. Ce mécanisme apparaît lorsque les surfaces en contact sont de natures proches ou ont une forte affinité (**Bowden** et **Tabor**, 1950) ce qui génère des jonctions interraciales entre les aspérités et la formation de microsoldures (soudure à froid). L'usure adhésive fait donc intervenir, dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques des matériaux puisqu'il y a formation de liaisons (intermoléculaires, interatomiques) à l'interface. Ensuite, selon les propriétés mécaniques de ces jonctions, la rupture peut avoir lieu soit au niveau de l'interface de la jonction, soit dans les massifs, entraînant l'arrachement et le transfert de matière.

Ainsi, une rupture à la jonction entraîne peu d'usure. Cependant, une forte jonction peut entraîner la fissuration dans la masse des matériaux et entraîner l'arrachement de matière de l'une des deux surfaces. Dans le cas d'un contact hétérogène, la matière du matériau le moins dur s'arrache et adhère sur la surface du matériau le plus dur. Dans le cas d'un contact homogène, les jonctions peuvent devenir plus dures que le matériau initial du fait de l'écrouissage. La matière arrachée migre alors entre les deux surfaces en contact en fonction des faiblesses locales des interfaces.

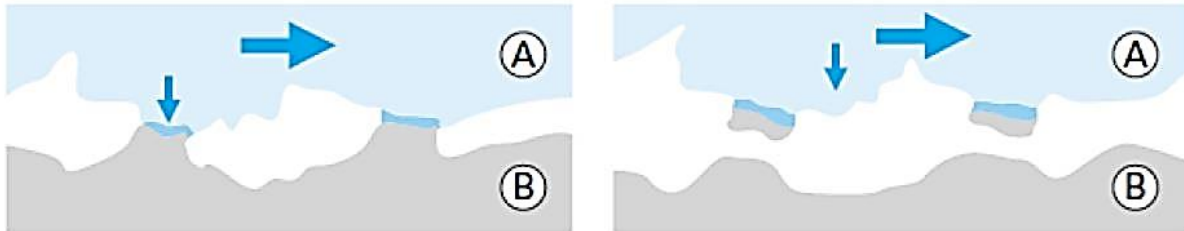


Figure 1.23: Usure adhésive: formation de transfert de matière (Kapsa et al., 2001).

Rabinowicz, 1965 mesure l'adhésion en admettant que l'adhésion des surfaces est caractérisée par l'énergie nécessaire pour créer une surface unitaire. **Sharma**, 1974 a mis en évidence les relations entre adhésion et les propriétés des matériaux (température de fusion, structure atomique...), en outre il a été montré que l'adhésion diminue lorsque la dureté relative augmente. Enfin, **Johnson** et al., 1967, ont mis en évidence l'influence des contaminants de surfaces sur l'adhésion. Il a été montré que les films d'oxyde, formés après une longue exposition à l'atmosphère, réduisent fortement les phénomènes d'adhésion.

- **L'usure par fatigue ou fissuration** est le plus souvent observée en régime de glissement partiel. Les déformations cycliques générées par le frottement peuvent entraîner la formation et la propagation de fissure engendrant l'écaillage et la délamination de débris (**Figure 1.24**). Plusieurs types d'enlèvement de matière peuvent être définis: le déchaussement, lorsque la rupture intervient au joints de grains et la délamination lorsque la fissuration intervient en sous-couche puis se propage jusqu'à la formation d'une écaille (**Suh**, 1973; **Fleming** et al., 1977).

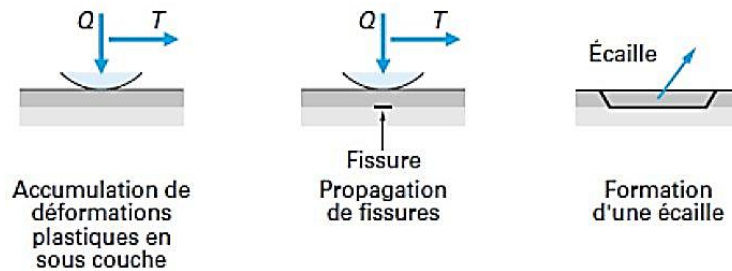


Figure 1.24: Schéma d'usure par fatigue (Kapsa et al., 2001).

- **L'usure par oxydation** est une usure chimique provoquée par la réactivité du matériau avec l'oxygène ambiant et qui peut être favorisée par les sollicitations mécaniques appliquées. Dans un premier temps, le couplage environnement / sollicitations entraîne la formation d'un film oxydé à la surface du matériau. Puis, ce film d'oxyde, de nature fragile, est fracturé sous l'effet du cisaillement entraînant la formation de débris qui sont éjectés de l'interface (**Quinn** et al., 1983).

- **L'usure corrosive ou tribocorrosion** est un processus d'usure chimique liée aux réactions de la surface du matériau avec un environnement corrosif (solution, humidité, lubrifiant, gaz...) (Uhlig, 1954; Waterhouse, 1964). Ces réactions conduisent à la formation d'une couche superficielle solide, non soluble dans l'environnement, généralement de faible épaisseur et adhérente aux surfaces. Deux mécanismes contribuent alors à l'usure (**Figure 1.25**) (Mischler, 1999; Jemmely, 2000):

- Une usure mécanique du film formé. Si le film est fragile (généralement le cas des oxydes), son élimination se fait sous forme de plaques dès que son épaisseur devient critique. Dans ce cas, une cinétique d'usure importante est observée. Si le film est ductile (cas de certains sulfures), un phénomène de cisaillement peut apparaître et entraîner un taux d'usure plus faible.
- Une usure chimique activée par l'usure. La surface exposée à l'environnement agressif après enlèvement de matière, subit une corrosion plus importante que la corrosion statique. La corrosion est ainsi accélérée par l'usure.

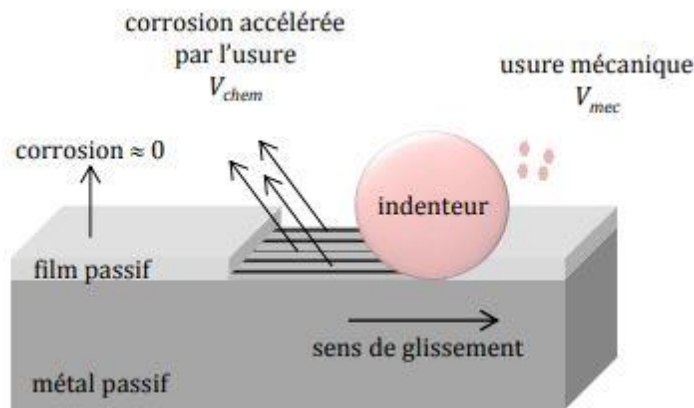


Figure 1.25: Représentation schématique du phénomène de tribocorrosion: différentes sources d'usure induites par le passage d'un indenteur inerte sur la surface d'un métal passif (Marc, 2018).

1.4.3.2 Approches quantitatives

L'usure est donc un mécanisme d'endommagement complexe faisant intervenir un grand nombre de phénomènes et de paramètres ce qui rend difficile sa description et sa prédiction. Néanmoins, différents modèles ont été proposés afin de prédire et quantifier les volumes d'usure. Deux approches sont principalement pertinentes et utilisées : l'approche d'Archard et l'approche énergétique.

- L'approche d'Archard:

Cette approche est l'une des lois les plus utilisées de nos jours en tribologie (Archard, 1953). Elle met en relation le volume usé (V), en fonction de la force normale (P) et de la distance de glissement totale (L):

$$V = K.L.P \quad (1.21)$$

Avec K le coefficient d'usure (mm^3/Nm) interprété comme la probabilité de former une particule d'usure entre les aspérités des surfaces en contact. S'il est considéré que les microcontacts se déforment le plus souvent plastiquement, il peut être supposé que l'usure des matériaux dépend de la dureté (H). Considérant cette hypothèse, le coefficient d'usure d'Archard peut être exprimé par :

$$K = \frac{K^*}{H} \quad (1.22)$$

Cette approche a largement été étudiée en glissement alternée et également en fretting. Néanmoins, le formalisme d'Archard ne prend pas en compte le coefficient de frottement et son évolution dans l'activation des phénomènes d'usure. Or, **Johnson**, 1985 a montré que l'usure est d'autant plus importante lorsque μ est élevé.

- L'approche énergétique:

La notion d'énergie dissipée cumulée, ΣE_d , a été introduite par **Morhbatcher** et al., 1995 et correspond comme vu précédemment à la somme des aires des cycles de fretting.

Par la suite, **Fouvry** et al., 1997, ont relié linéairement le volume usé à l'énergie dissipée cumulée:

$$V = \alpha \cdot \Sigma E_d \quad (1.23)$$

Avec α le coefficient d'usure énergétique (mm^3/J). L'intérêt de cette approche est que l'énergie dissipée tient compte à la fois de la force normale, du coefficient de frottement, de l'amplitude de glissement et de la durée de l'essai.

Enfin, une approche locale de la dissipation a été développée afin de prédire la profondeur d'usure en fonction de la densité d'énergie (φ) (**Fouvry** et al., 2003). La profondeur d'usure maximale peut ainsi être exprimée par:

$$h(x) = \alpha \cdot \sum_{i=1}^N \varphi(x)_i = \alpha \cdot \varphi(x) \quad (1.24)$$

Avec $h(x)$ la profondeur d'usure à la position x , $\varphi(x)_i$ la densité d'énergie dissipée par cycle à la position x pour le cycle i , N le nombre de cycles de fretting et α le coefficient d'usure énergétique.

Dans le cas des dépôts minces, **Fouvry** et al., 2007 ont montré que la rupture mécanique de dépôts (N_c) intervenait lorsque la profondeur d'usure maximale (h) était de l'ordre de l'épaisseur du revêtement ($h \approx e$). La rupture intervient ainsi lorsque la densité d'énergie cumulée maximale est supérieure à une densité d'énergie seuil: la capacité d'énergie de frottement χ (**Figure 1.26**). Ainsi, la durée de vie d'un dépôt peut être exprimée par la relation:

$$N_c = \frac{\chi}{\varphi_{\max}} \quad (1.25)$$

Avec $\varphi_{\max}$ la densité d'énergie maximale dissipée dans l'interface.

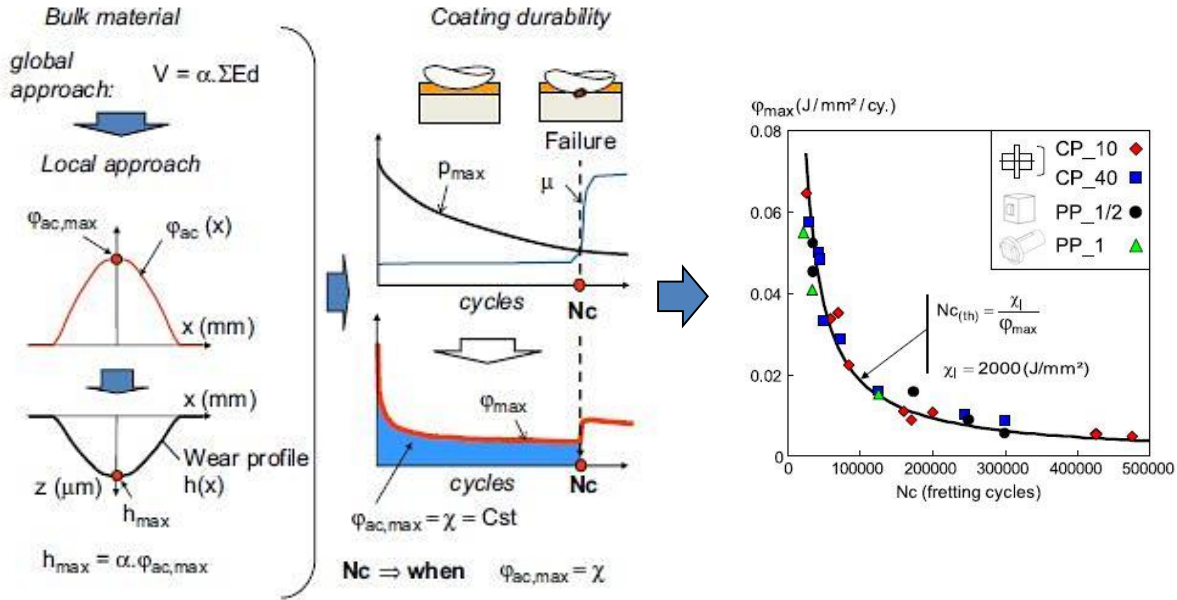


Figure 1.26: Illustration de l'approche de densité d'énergie utilisée pour prédire la durée de vie d'un dépôt. (Fouvry et al., 2014).

1.4.3.3 Le troisième corps

Le concept de troisième corps en tribologie a été introduit par **Godet**, 1984. Le troisième corps constitue un "opérateur" séparant les deux premiers corps. Il peut s'agir d'un lubrifiant, introduit volontairement, ou être généré dans l'interface via les phénomènes d'usure (débris, couches transformées...). Ainsi, la transmission des efforts se fait à travers ce corps intermédiaire qui accomode les vitesses relatives entre les deux premiers corps.

- Le triplet tribologie

Le concept de triplet tribologique a été introduit par **Berthier** et al., 1988 afin de décrire de façon globale un problème tribologique. Ce triplet est composé des deux corps en contact (premiers corps), de l'interface entre eux-ci (troisième corps) et du mécanisme opérant. Il introduit un nouveau formalisme afin de synthétiser les différents sites et mécanismes d'accommodation dans le contact (**Figure 1.27**). Ainsi cinq sites sont décrits: les deux premiers corps, le troisième corps et deux couches "écrans"; dans lesquels quatre mécanismes d'accommodation peuvent opérer: déformations élastiques, cisaillements plastiques, ruptures et roulements.

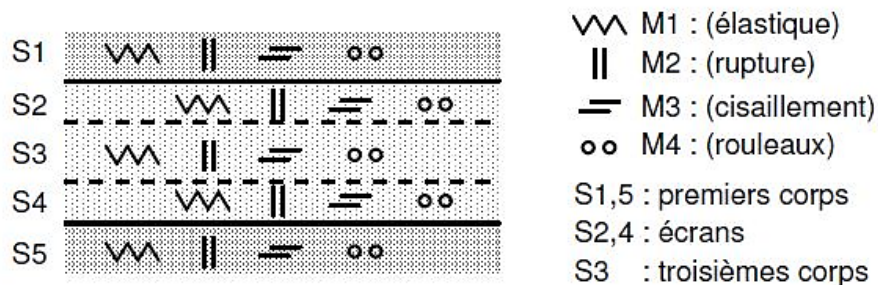


Figure 1.27: Sites et mécanismes d'accommodation dans le contact (Berthier et al., 1988).

- Le circuit tribologique

L'usure est caractérisée par une détérioration des surfaces résultant de différents processus souvent liées à la présence d'un troisième corps: détachement de particules, éjection et parfois piégeage des débris. Afin de décrire ces phénomènes, **Berthier**, 1996, propose une description complète des flux de débris à travers le circuit tribologique (**Figure 1.28**) qui constitue une approche similaire à la lubrification. Le troisième corps est alors décrit comme un fluide ce qui permet de considérer la rhéologie de son écoulement.

Le contact est alors décrit suivant différents débits de débris constituant un équilibre:

- Le débit source intérieur, Q_{si} , définit la vitesse de détachement des particules des premiers corps.
- Le débit source extérieur, Q_{se} , traduit l'apport artificiel d'un troisième corps.
- Le débit interne, Q_i , traduit la circulation interne du troisième corps.
- Le débit d'éjection, Q_e , définit la vitesse d'éjection des particules du contact. Il est divisé à son tour entre le débit des particules définitivement perdus, Q_u , et le débit de particules qui réintègrent le contact, Q_r .

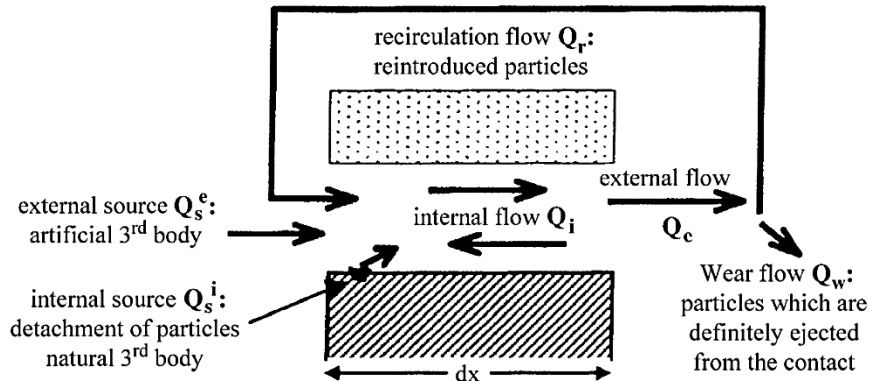


Figure 1.28: Circuit tribologique (**Berthier**, 1996).

Par la suite, **Fillot** et al. 2007, ont formalisé cette approche en dérivant le circuit tribologique par deux débits massiques: Q_s , le débit massique source et Q_w le débit massique d'éjection. Ils proposent une formulation de la compétition entre ces débits source et d'éjection en fonction de la masse du troisième corps présent dans le contact, M_i (**Figure 1.29**):

$$Q_s(t) = C_s(M_i^{max} - M_i(t)) \text{ lorsque } M_i < M_i^{max} \text{ sinon } Q_s(t) = 0 \quad (1.26)$$

$$Q_w(t) = C_w(M_i(t) - M_i^{start}) \text{ lorsque } M_i > M_i^{start} \text{ sinon } Q_w(t) = 0 \quad (1.27)$$

Avec C_s et C_w des constantes d'usure (s^{-1}), M_i^{max} la masse du troisième corps maximale, M_i^{start} la masse du troisième corps initiant l'éjection de débris et M_i la masse de troisième corps présent dans l'interface.

Ainsi, plus la masse de troisième corps dans l'interface, M_i , est importante, plus le débit source diminue et plus le débit d'éjection augmente jusqu'à atteindre un état stabilisé lorsque $Q_s = Q_w$ pour une masse de troisième corps stabilisée, M_i^{stab} . Cette approche permet d'aborder plusieurs situations rencontrées en usure :

- Lorsque l'usure se produit avec peu de troisième corps. La cinétique d'usure est alors directement compatible avec les approches d'Archard et énergétique.
- Lorsque le troisième corps joue un rôle important dans la stabilisation du contact. La cinétique d'usure est ainsi significativement diminuée jusqu'à l'établissement d'un état stabilisé.
- Lorsque le troisième corps est piégé dans l'interface et protège ainsi les surfaces, conduisant à une cinétique d'usure très faible.

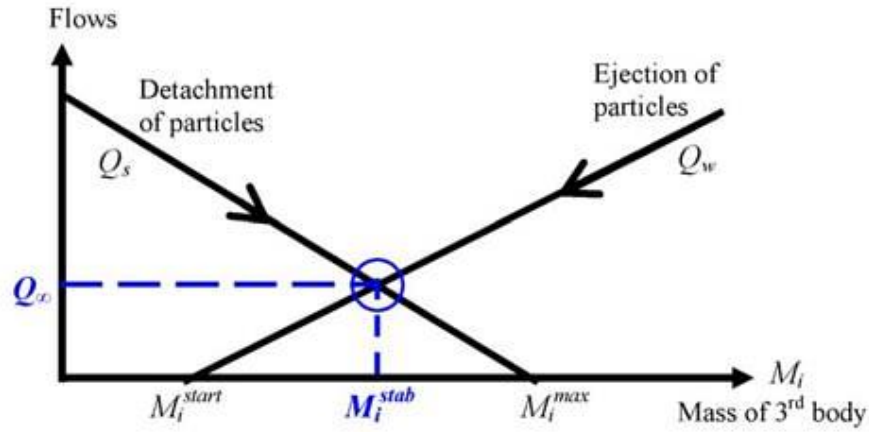


Figure 1.29: Compétition des débits sources et d'usure en fonction de la masse du troisième corps piégé dans l'interface (Fillot et al., 2007).

1.5 Dégradation des contacts électriques

D'un point de vue macroscopique, la résistance électrique de contact est définie par le passage du courant au travers une surface de contact apparente. En considérant que les deux conducteurs en contact communiquent par un seul passage du courant, de rayon a , la résistance électrique de contact, R , peut être exprimée comme suit, selon le modèle de **Holm**, 1967 :

$$R = \frac{\rho}{2.a} \quad (1.28)$$

avec ρ la résistivité du matériau.

Cependant, à cause des irrégularités de surface, il n'existe pas un unique point de contact mais plusieurs points de passage du courant. Si les interactions entre les spots de contacts sont négligées, la résistance électrique de contact, R , peut alors être assimilée à un ensemble de résistances de constriction R_p en parallèle, telle que :

$$\frac{1}{R} = \sum_p \frac{1}{R_p} \quad (1.29)$$

Cependant, s'il y a une interaction entre les points de passage du courant, le problème n'est pas soluble analytiquement. Différents modèles permettent néanmoins de formuler des expressions approchées (**Holm**, 1929; **Greenwood**, 1966).

Dans cette dernière partie, un tour d'horizon des paramètres jouant un rôle dans la dégradation des contacts électriques sera exposé, que ce soit en régime dynamique (fretting) ou statique (environnement, courant...).

Dans un premier temps, l'influence du fretting, qui constitue le mode de dégradation majeur des contacts électriques, sera présentée. L'impact de différents paramètres sera ainsi développé : amplitude de déplacement, force normale, épaisseur de revêtement, température, humidité.

Ensuite, différents modes de dégradation pouvant intervenir en régime statique (ex: phase d'arrêt du véhicule) seront présentés. L'influence du courant (effet Joule), du vieillissement thermique et d'une atmosphère corrosive sera ainsi développé.

1.5.1 Sollicitations de fretting

Depuis les premiers travaux réalisés par **Antler** dans les années 80, la dégradation des contacts électriques sous sollicitations de fretting a été largement étudiée. Le comportement des contacts étamés en fonction de différents paramètres tels que la force normale, la fréquence et l'amplitude de déplacement a ainsi largement été étudié (**Hooyer** et al., 1987 ; **Park** et al., 2007; **Ito** et al., 2009). De nombreux travaux ont également étudié le comportement de revêtements dits nobles, argent (**Å. Kassman Rudolphi and S. Jacobson**, 1997 ; **Chudnovsky**, 2002) et or (**Essone-Obame** et al., 2012 ; **Ren** et al., 2012), qui constituent aujourd'hui d'excellentes solutions pour réduire la dégradation des contacts électrique. Enfin l'étude du comportement de nouveaux matériaux métalliques (**Laporte** et al., 2015 ; **Isard** et al., 2019) ou encore l'utilisation de lubrifiants (**Noël** et al., 2013) font également partis des nombreux travaux réalisés sur la problématique des contacts électriques soumis à du fretting.

Les phénomènes mis en jeux sont particulièrement complexes avec un couplage électrique-mécanique-physico-chimique. De plus l'ensemble de ces travaux diffèrent par leurs applications, par les critères de défaillance électrique retenus ou encore par les conditions d'essai utilisés, ce qui rend difficile le travail de synthèse de ces nombreux résultats.

De façon générale, la dégradation des contacts électriques est définie par une augmentation critique de la résistance électrique de contact. Ce seuil critique diffère suivant les applications et peut être relatif (variation seuil de la résistance, ΔR_{seuil}) ou absolu (valeur seuil de la résistance, R_{seuil}). Quel que soit le critère utilisé, une endurance électrique du contact est définie et correspond au nombre de cycles de fretting nécessaire pour atteindre ce critère.

1.5.1.1 Influence de l'amplitude de déplacement sur différents revêtements

Quel que soit le revêtement utilisé (noble ou non noble), l'amplitude de fretting a un impact majeur sur l'endurance des contacts électriques. **Fouvry** et al., 2011, ont montré que l'évolution de l'endurance avec l'amplitude de déplacement pouvait s'expliquer par une loi puissance décroissante (**Figure 1.30**):

$$Nc = \frac{Nc_1}{(\delta^* - \delta_t^*)^n} \quad (1.30)$$

Avec $Nc_1 = Nc$ lorsque $\delta^* - \delta_t^* = 1\mu\text{m}$.

Comme précédemment mentionné, en dessous d'une amplitude de transition δ_t^* , qui varie en fonction du revêtement étudié, de la géométrie de contact et du coefficient de frottement, une endurance infinie est obtenue.

Enfin, il peut être noté la différence importante de performance entre les revêtements nobles (Ag, Au) et non nobles (Sn). En effet pour des épaisseurs de revêtement similaire ($e=1,3\mu\text{m}$), l'argent et l'or présentent des durées comparables alors que celles obtenues pour l'étain sont beaucoup plus faibles (**Figure 1.30**).

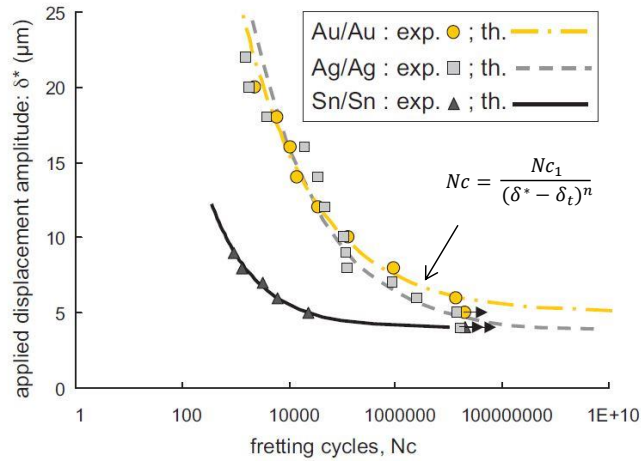


Figure 1.30: Influence de l'amplitude de déplacement sur l'endurance de contact électrique Au, Ag et Sn ($e = 1,3\mu\text{m}$) ($T=25^\circ\text{C}$, $HR=10\%$, $f=30\text{ Hz}$, $P=3\text{N}$) (**Fouvry** et al., 2011).

Parallèlement **Fouvry** et al., 2011, ont montré que le critère de défaillance électrique pour des contacts nobles et non nobles diffère. Il a été retenu pour des contacts en étain que la défaillance électrique est principalement due à l'oxydation importante de l'interface. Ainsi la défaillance électrique est atteinte lorsque $[O] > [O]_{th} \approx 50\text{ at.}\%$. En revanche dans le cas de contacts nobles (Ag ou Au), la défaillance électrique est principalement due à un appauvrissement en métal noble dans l'interface. Ainsi la défaillance électrique est atteinte pour une concentration seuil en métal noble $[Ag\text{ ou Au}]_{th} \approx 5\text{ at.}\%$.

1.5.1.2 Influence de la force normale et de l'épaisseur de revêtement

Laporte et al., 2015 ont étudié l'influence de différents paramètres sur l'endurance de contacts en argent, notamment celle de la valeur de l'ouverture de cycle, de la force normale ou encore de l'épaisseur du revêtement.

Il a été montré que pour une ouverture cycle donnée, l'augmentation de la force normale qui génère une dissipation plus importante dans le contact et donc une usure plus rapide, favorise une réduction de l'endurance N_c (**Figure 1.31** (a)).

D'autre part ces travaux montrent que l'endurance des contacts en argent augmente avec l'épaisseur (e) du revêtement en suivant une loi puissance d'exposant $p = 2,85$ (**Figure 1.31** (b)). Si l'augmentation de l'endurance avec l'épaisseur est tout à fait attendue et cohérente, la valeur de de l'exposant p de l'ordre 3 reste encore mal expliquée. Une hypothèse serait que l'épaisseur plus importante du revêtement, en induisant une extension latérale plus conséquente, induirait une augmentation volumique ($\propto e^3$) de la quantité d'argent pouvant être mobilisée dans l'interface et donc en conséquent un exposant proche de 3 pour l'évolution de $N_c = f(e)$.

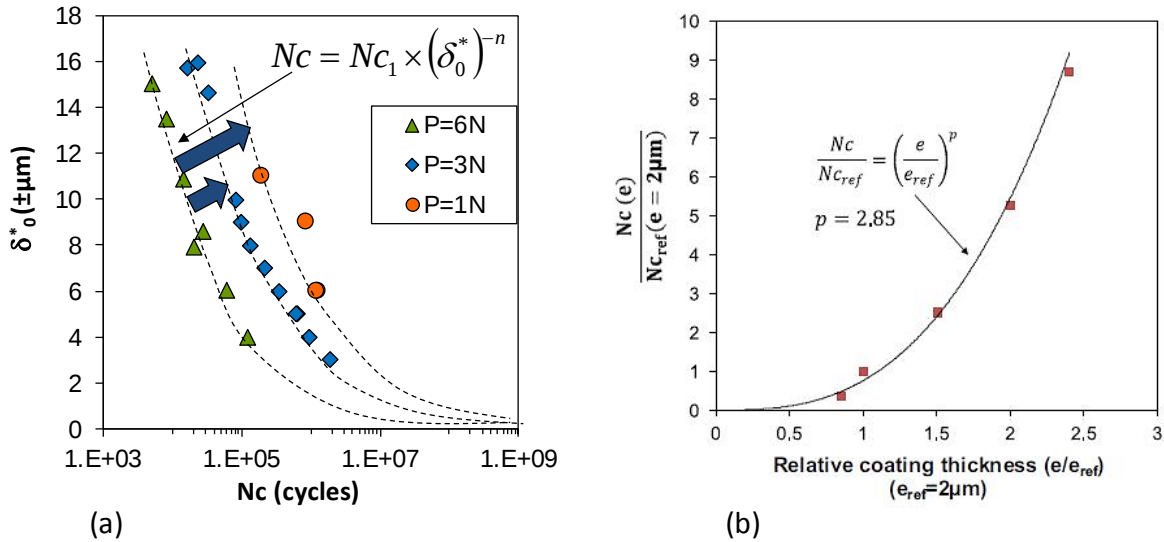


Figure 1.31: Etude paramétrique sur un revêtement d'argent soumis à des sollicitations de fretting. (a) influence de la force normale et du déplacement, (b) influence de l'épaisseur du revêtement ($P = 3 N$, $\delta_0 = 9 \mu m$). ($T = 25^\circ C$, $HR = 10 \%$, $f = 30 Hz$)(**Laporte** et al., 2015).

1.5.1.3 Influence de la température

L'influence de la température en fretting a été étudiée par **Park** et al., 2008 sur des contacts en étain ($e = 3\mu\text{m}$). Ils montrent que l'endurance évolue de façon non monotone avec la température (**Figure 1.32**). Dans un premier temps, l'élévation de la température entraîne une augmentation de l'endurance électrique. Les auteurs expliquent ce phénomène par un ramollissement du revêtement d'étain entraînant une augmentation de la surface de contact et donc une meilleure conductivité. En revanche au-dessous de 100°C , l'endurance diminue avec l'augmentation de la température pouvant s'expliquer par l'augmentation de la cinétique d'oxydation de l'étain avec la température.

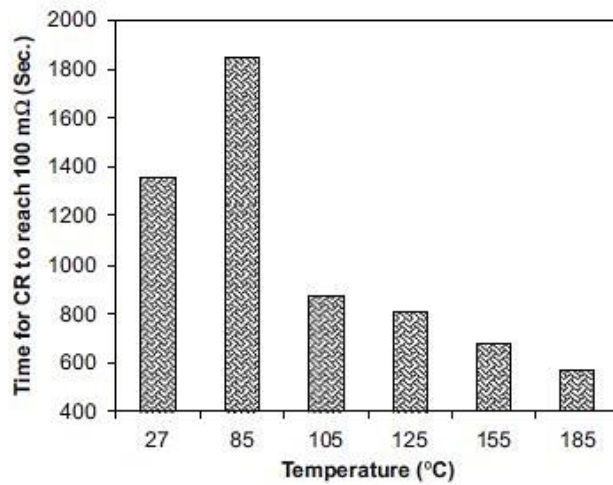


Figure 1.32: Influence de la température sur l'endurance de contacts en étain soumis à du fretting ($e=3\mu\text{m}$, $\delta^*=90\mu\text{m}$, $f=10\text{ Hz}$, $P=0.5\text{N}$, $I=0.5\text{A}$) (**Park** et al., 2008).

L'influence de la température a également été étudiée par **Ren** et al., 2015 sur des contacts en or ($e = 1\mu\text{m}$). Pour ce type de revêtement, un effet bénéfique de la température sur l'endurance est observé (**Figure 1. 33**). Afin d'expliquer cette tendance, une hypothèse, similaire à la précédente, de ramollissement du revêtement avec la température a été avancée.

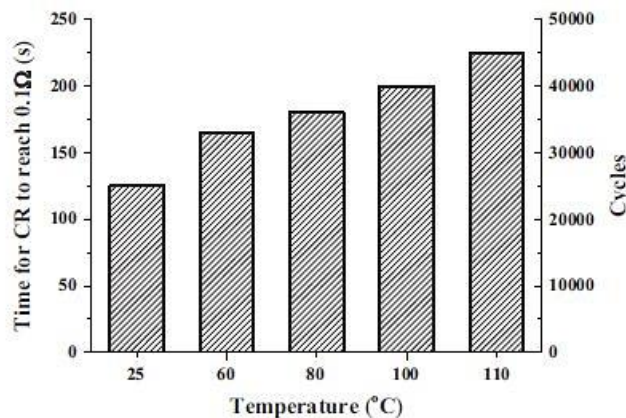


Figure 1. 33: Influence de la température sur l'endurance de contacts en or soumis à du fretting ($e=1\mu\text{m}$, $\delta=25\mu\text{m}$, $f=200\text{Hz}$, $P=3\text{N}$, $I=10\text{mA}$, $\text{HR}=61\%$) (**Ren** et al., 2015).

1.5.1.4 Influence de l'humidité

L'humidité relative (HR) correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air sur la pression de vapeur saturante (ou tension de vapeur) à la même température. C'est donc le rapport entre la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air et sa capacité maximale à en contenir.

L'influence de l'humidité en fretting a été étudiée par **Park** et al., 2008 sur des contacts en étain ($e = 3\mu\text{m}$). Ils observent que les performances des contacts sont bien meilleures pour des niveaux d'humidité élevée, $HR > 85\%$. Les auteurs expliquent ce phénomène par un phénomène de condensation de la vapeur d'eau lorsque l'humidité est élevée entraînant un effet de lubrification de l'interface.

Sung et al., 2016 ont étudié l'influence de l'humidité sur des contacts en cuivre, montrant également un effet bénéfique de l'augmentation de HR sur l'endurance des contacts électriques (**Figure 1.34**). Selon les auteurs, la présence de molécules d'eau dans l'interface permettrait alors l'évacuation des débris oxydés isolants par capillarité, prévenant ainsi leur accumulation et prolongeant l'endurance des contacts.

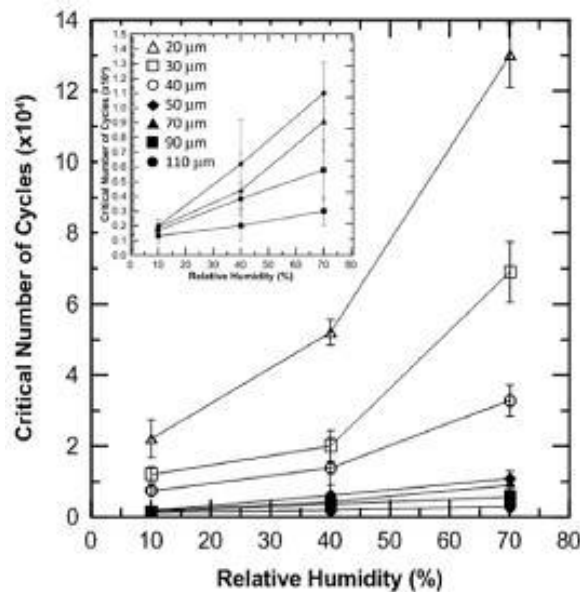


Figure 1.34: Influence du taux d'humidité relative et de l'amplitude de déplacement sur des contacts en cuivre ($P=4\text{N}$, $f=5\text{Hz}$). (**Sung** et al., 2016).

1.5.2 Effet Joule

L'effet Joule est un effet thermique provoqué par le passage du courant, provoquant une augmentation de l'énergie thermique et de la température du conducteur. L'énergie, ainsi dissipée, peut être exprimée en fonction de l'intensité du courant (I), de la résistance (R) et du temps (t) :

$$E_{d,J} = R \cdot I^2 \cdot t \quad (1.31)$$

Sur un connecteur électrique, ce phénomène peut provoquer une augmentation de la température au niveau du point de contact. La température de contact maximale, T_c , peut alors être exprimée en fonction de la différence de potentiel au niveau du contact (**Holm**, 1967):

$$T_c = \sqrt{\frac{V_c^2}{4 \cdot L} + T_0^2} \quad (1.32)$$

Avec V_c la différence de potentiel du contact, L la constante de Lorentz ($L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V.K}^{-2}$) et T_0 la température ambiante.

Malgré l'apparition d'un échauffement, il a été montré expérimentalement (**Bordignon**, 2009) et par modélisation (**Lindholm**, 2010; **Liu et al.**, 2013) que ce phénomène reste minime. En effet, une augmentation de la température inférieure à 20 °C est constatée, pour des courants de quelques milliampères à quelques ampères, ce qui est négligeable par rapport aux température pouvant être rencontrées proche du moteur (125°C).

1.5.3 Vieillissement thermique

1.5.3.1 Le phénomène d'interdiffusion

- Généralités et principe de la diffusion à l'état solide

Les phénomènes de diffusion à l'état solide correspondent à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal, sous l'effet de l'agitation thermique. Il s'agit donc d'un phénomène activé thermiquement, et dont la cinétique augmente avec la température (**Guiraldenq.**, 1994).

Plusieurs lois permettent de décrire physiquement ce phénomène. La première loi de Fick relie le flux de diffusion des atomes au gradient de concentration en atomes:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.33)$$

Avec J le flux d'atomes, c la concentration en atome et D une constante appelée le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Cette relation exprime donc, en régime permanent, l'évolution d'un ensemble hétérogène mal réparti dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable (ensemble homogène).

Le coefficient de diffusion D est lié à la mobilité du système à une température donnée. Ce phénomène dépend donc de l'agitation des atomes et par conséquent de la température. L'évolution de D avec la température peut ainsi s'exprimer à partir d'une loi d'Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R.T}\right) \quad (1.34)$$

Avec Q l'énergie d'activation (eV/mole), R la constante molaire des gaz (eV.K⁻¹), T la température absolue (K) et D_0 le facteur de fréquence (m².s⁻¹).

Différents phénomènes de diffusion peuvent être distingués:

- L'autodiffusion: désigne la diffusion des atomes au sein de leur propre matrice métallique.
- La dilution infinie: désigne la diffusion d'une impureté très faiblement concentrée dans une autre matrice métallique.
- L'interdiffusion: désigne la diffusion conjointe des atomes d'une matrice A dans une matrice B et de B vers A (**Figure 1.35**). Deux flux de diffusion, J_A et J_B , sont alors opposés créant une dissolution à l'état solide des deux éléments A et B. Ensuite, l'étalement des concentrations en fonction du temps et de la température dépend des caractéristiques du diagramme d'équilibre A – B.

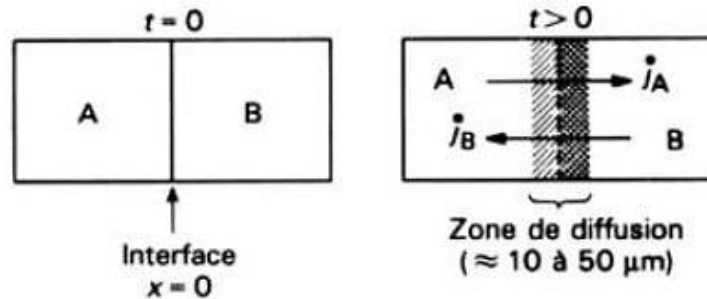


Figure 1.35: Couple de diffusion formé par deux métaux purs A et B avant la diffusion ($t=0$) et pendant la diffusion ($t > 0$). (Guiraldenq., 1994).

- Modes de diffusion

En fonction de la gamme de température considérée, différents modes de diffusion peuvent être activés. Trois domaines peuvent ainsi être définis bien qu'ils ne soient pas réellement séparés et peuvent coexister simultanément à des températures intermédiaires.

A basse température (c'est-à-dire loin de la température de fusion T_f du matériau), les mouvements des atomes se limitent aux zones les plus libres du cristal c'est-à-dire en surface, où les liaisons sont coupées. On parle alors de diffusion superficielle.

A température moyenne (entre $0,3 T_f$ et $0,5 T_f$), un deuxième phénomène de diffusion est activé aux joints de grains qui constituent les zones les plus perturbées du matériau.

Ces deux modes de diffusion, activés pour de faibles températures ($T < 0,5 T_f$), sont appelés des courts-circuits de diffusion. La diffusion opère alors à travers des défauts de très grande dimension (joints de grains et surfaces).

Enfin, à haute température ($0,7 T_f$ à T_f), le phénomène de diffusion en volume est activé. La diffusion dans le volume des grains augmente de plus en plus.

- Effet Kirkendall

Dans le cas d'un couple binaire A –B, comme illustré précédemment, deux flux de diffusion J_A et J_B sont à considérer. Or si ces flux sont fortement inégaux, en lien avec une forte différence entre les coefficients de diffusion D_A et D_B , cela provoque un déplacement de l'interface initiale ($x=0$). Ainsi, le réseau dont les atomes diffusent le plus rapidement devient lacunaire puisque les atomes de l'autre partie du couple n'ont pas le temps de diffuser afin d'occuper les sites du réseau laissés vacants. Enfin, l'accumulation de lacunes, du côté de l'élément qui diffuse le plus vite, entraîne la formation de porosités (**Jackson**, 2010).

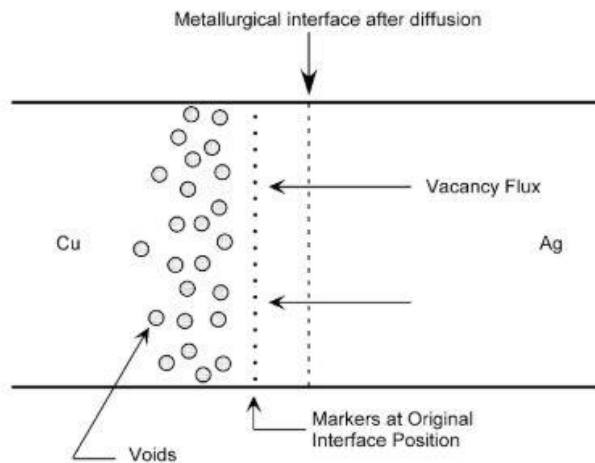


Figure 1.36: Illustration du phénomène de Kirkendall sur un couple Argent – Cuivre (**Jackson**, 2010).

1.5.3.2 Influence du vieillissement thermique en connectique

Les contacts électriques présentent des configurations propices aux phénomènes de diffusion du fait de l'empilement de différentes couches de matériaux. De plus, les températures élevées rencontrées proches du moteur peuvent favoriser ces phénomènes.

Ainsi, la diffusion a été largement étudiée dans le cas de contacts étamés (**Lindborg** et al., 1976; **Correia**, 2009; **Bordignon**, 2010; **Noël** et al., 2011). Ces études montrent la formation d'intermétalliques dû à la diffusion d'éléments du substrat dans le revêtement d'étain. La composition de ces intermétalliques d'étain dépend donc de la nature du substrat (**Figure 1.37**) néanmoins ils présentent généralement des comportements fragiles et une conductivité plus faible entraînant une perte d'endurance des contacts sous sollicitations vibratoires. Ce phénomène limite notamment l'utilisation des contacts en étain lorsque les températures avoisinent les 125°C.

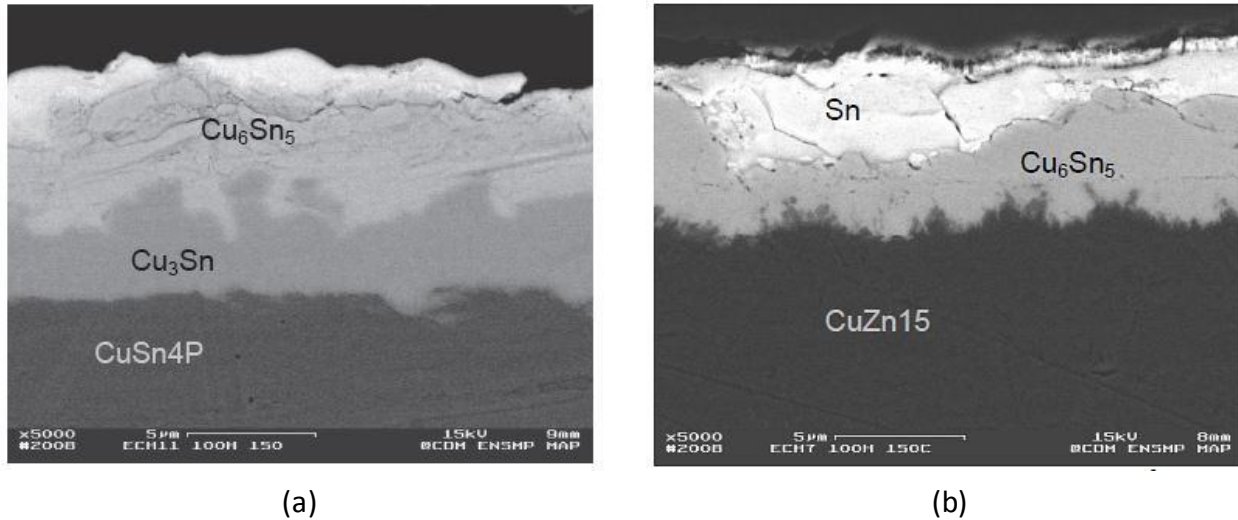


Figure 1.37: Images MEB en coupe de contacts électriques en étain après vieillissement thermique (100 h à 150 °C)
(a) substrat bronze CuSn4P (b) substrat laiton CuZn15. (Bordignon, 2010).

1.5.4 Influence de l'humidité en statique

Comme vu précédemment, les boîtiers dont sont équipés les connecteurs ne sont pas étanches vis-à-vis de l'humidité ou la présence de gaz corrosifs. Ces deux paramètres peuvent donc représenter de réelles menaces pour la tenue des contacts électriques notamment en phase de stockage ou lors des phases arrêtées du véhicule.

De nombreux travaux s'intéressent à l'influence de l'humidité sur la corrosion des métaux utilisés en connectique. Il a été établi que la teneur en vapeur d'eau joue un rôle important dans la corrosion des métaux et, de façon générale, accélère ce processus. Ce phénomène s'explique par l'existence d'une couche d'eau à la surface du métal favorisant un processus de corrosion électrochimique.

Il a, en effet, été montré que quel que soit le matériau considéré, la présence d'humidité conduit à la création d'un film d'eau, absorbée à la surface du métal, dont l'épaisseur augmente avec le taux d'humidité (**Figure 1.39** et **Figure 1.38**) (cuivre et argent : **Kleber** et al., 2007; Or : **Thomas** et al., 1976; Nickel : **Phipps** et al., 1979).

Concernant le phénomène de corrosion, il a été montré l'existence d'une humidité critique primaire (**Bruel** et al., 1986) correspondant pour chaque métal au taux d'humidité conduisant à l'apparition d'une couche d'eau suffisamment épaisse pour favoriser les réactions électrochimiques des gaz dissous et le métal (**Phipps** et al., 1979; **Howard**, 1981). Ainsi, pour de faibles taux d'humidité, lorsque le film d'eau formé est faible et inférieur à une monocouche ou discontinu, la corrosion est une corrosion sèche similaire à l'oxydation. En revanche, pour des épaisseurs de film suffisamment élevée, la présence d'eau joue le rôle d'électrolyte et favorise la corrosion des métaux (**Figure 1.38**) comme cela a pu être détaillé précédemment pour le cas particulier de la sulfuration de l'argent (Partie 1.3.1.1 Argent).

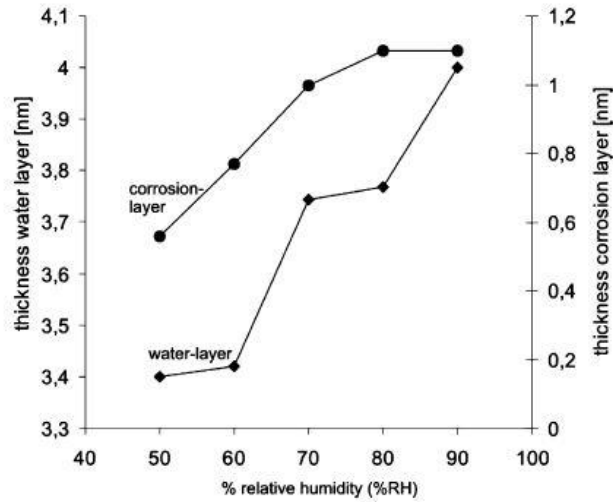


Figure 1.38: Influence du taux d'humidité sur l'épaisseur du film d'eau et du film d'oxyde formé à la surface de l'argent (Kleber et al., 2007).

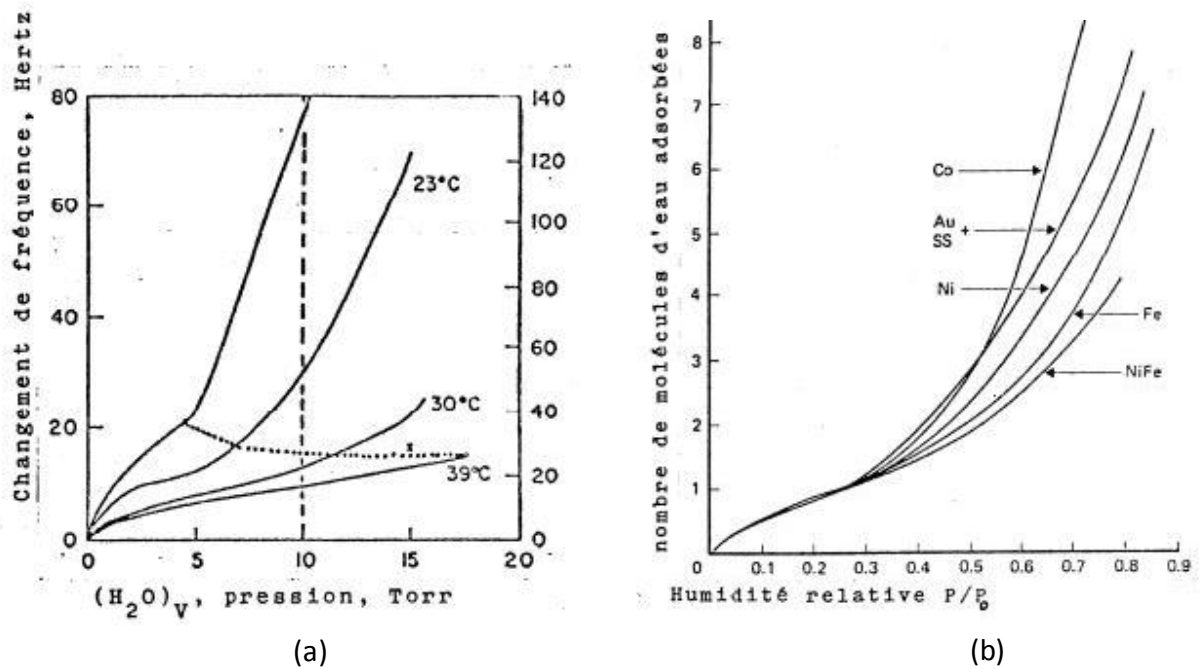


Figure 1.39: Absorption de la vapeur d'eau à la surface de différents métaux
 (a) cas de l'or pour différentes température (Thomas et al., 1976) (b) cas du nickel et d'autre métaux (Phipps et al., 1979).

1.6 Conclusion

Ainsi, les différentes thématiques qui seront développées dans ce manuscrit ont été introduites dans ce chapitre.

Le contexte industriel, que constitue la connectique automobile, a été présenté afin de comprendre les enjeux des différentes études réalisées au cours de ce projet de thèse.

Ensuite, les matériaux couramment utilisés en connectique, et particulièrement ceux qui seront étudiés, ont été présentés. Les configurations de contacts électriques ont été décrites ainsi que les réactions chimiques pouvant être mise en jeux pour ces matériaux.

Les notions concernant la tribologie et particulièrement le phénomène de fretting ont ensuite été introduites. L'importance du régime de glissement a été souligné et les différents mécanismes d'usure ainsi que le comportement du troisième corps ont été présentés.

Enfin, les différents phénomènes pouvant engendrer la dégradation des contacts électriques ont été présentés. Le type de dégradation qui constitue l'intérêt majeur de cette étude étant les sollicitations de fretting, l'influence de différents paramètres jouant sur ce phénomène ont notamment été introduits.

- Chapitre 2 -
DEMARCHES EXPERIMENTALES

Sommaire

2.1 Introduction	67
2.2 Moyens expérimentaux	67
2.2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT GENERAL DES BANC D'ESSAI	67
2.2.2 BANC D'ESSAI FC III – HUMIDITE	68
2.2.3 BANC D'ESSAI FC I – TEMPERATURE	69
2.2.4 BANC D'ESSAI FC S – SOUFRE.....	70
2.3 Configuration du contact et mesure électrique	70
2.3.1 CONFIGURATION DU CONTACT	70
2.3.1.1 <i>Echantillons</i>	70
2.3.1.2 <i>Matériaux utilisés</i>	71
2.3.1.3 <i>Pressions de Hertz</i>	72
2.3.2 MESURE DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE DE CONTACT (REC).....	73
2.3.3 DEFINITION DE L'ENDURANCE ELECTRIQUE (Nc)	73
2.4 Caractérisations des revêtements	74
2.4.1 MESURE DE L'ÉPAISSEUR DES DÉPÔTS.....	74
2.4.2 INDENTATION.....	75
2.5 Caractérisations des endommagements	78
2.5.1 OBSERVATIONS.....	78
2.5.1.1 <i>Microscope optique</i>	78
2.5.1.2 <i>Microscope Electronique à Balayage (MEB)</i>	79
2.5.2 ANALYSES CHIMIQUES.....	79
2.5.2.1 <i>Analyses EDX</i>	80
2.5.2.2 <i>Analyses Raman</i>	81
2.5.2.3 <i>Analyses XPS</i>	81
2.5.3 ANALYSE DE L'USURE	82
2.5.3.1 <i>Quantification de l'usure</i>	83
2.5.3.2 <i>Troisième corps</i>	83
2.6 Conclusion.....	84

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les démarches expérimentales utilisées et développées au cours de la réalisation de ces travaux de thèse. Ce chapitre sera donc divisé en quatre parties.

La première partie vise à décrire les moyens expérimentaux utilisés pour la réalisation des essais de fretting. Ainsi, les différents bancs d'essais expérimentaux et leurs spécificités seront présentés.

Une deuxième partie permettra de présenter la configuration de contact étudiée ainsi que la méthode de mesure de résistance électrique de contact. Une définition de l'endurance électrique sera ainsi établie.

Dans une troisième partie, les méthodes de caractérisation des revêtements seront présentées.

Enfin, une quatrième partie permettra d'introduire les différents moyens de caractérisation des endommagements. Les différentes méthodes d'observation des faciès d'usure, d'analyses chimiques ou encore d'analyses de l'usure seront détaillées.

2.2 Moyens expérimentaux

Les connecteurs électriques étant soumis à de très faibles vibrations, le laboratoire a mis en place, au cours de ces dernières années, différents dispositifs expérimentaux capables de simuler ces sollicitations. Le pôle connectique dispose ainsi de trois bancs d'essai de fretting connectique (FC) dont les principes de fonctionnement sont similaires. Ces trois bancs diffèrent néanmoins dans leur application: contrôle de l'humidité (FC III), contrôle de la température (FC I) et contrôle de la teneur en gaz soufrés (FC S).

2.2.1 Principe de fonctionnement général des bancs d'essai

Les bancs d'essai de fretting connectique (**Figure 2. 1**) disposent d'un pot électromagnétique vibrant qui permet d'appliquer une vibration sinusoïdale dans une direction.

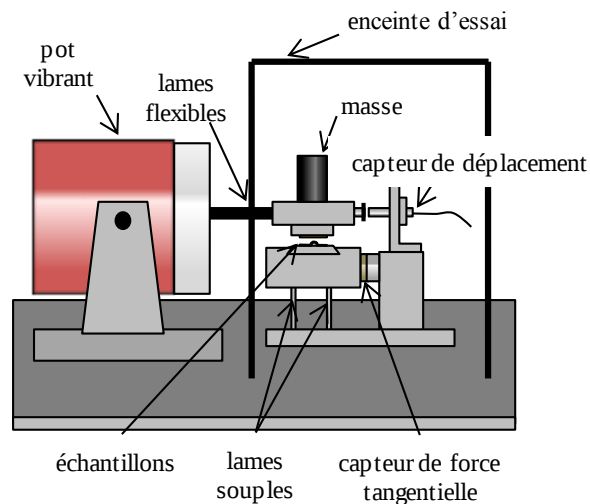


Figure 2. 1: Représentation générale du fonctionnement des bancs d'essai de fretting connectique (FC).

Le système mécanique supportant le porte échantillon supérieur est fixé au pot vibrant par le biais de lames flexibles permettant un léger déplacement vertical pour la mise en contact des deux échantillons. L'échantillon inférieur est quant à lui immobile et repose sur un mécanisme sur lequel est placé un capteur piézoélectrique permettant de mesurer la force tangentielle au cours de l'essai. Le déplacement de l'échantillon est mesuré et contrôlé à l'aide d'un capteur de déplacement laser avec une précision de l'ordre de $0,1\ \mu\text{m}$. L'application de la force normale s'effectue par l'intermédiaire d'une masse morte placée sur le porte échantillon supérieur.

Avant la mise en place des échantillons, ceux-ci sont nettoyés à l'éthanol afin d'éliminer toutes traces de graisse à la surface.

L'asservissement et l'acquisition des données du test se font à partir d'un programme réalisé sous Labview. L'asservissement peut être réalisé en déplacement (amplitude de déplacement δ^* contrôlée) ou en ouverture de cycle (ouverture de cycle δ_0 contrôlée). L'enregistrement des paramètres d'essai est réalisé avec le même échantillonnage et indépendamment de la fréquence de vibration appliquée durant le test. Le programme permet ainsi l'acquisition de 200 points au cours d'un cycle de fretting pour chaque donnée (paramètres mesurés: déplacement δ , force tangentielle Q , résistance de contact R , humidité relative RH , température T). Une valeur moyenne de chaque variable est ensuite calculée par cycle. L'énergie dissipée par cycle, E_d , est également calculée à partir de l'air du cycle de fretting.

Enfin, les courbes d'essai ($R = f(N)$, $\mu = f(N)$...) sont enregistrées et tracées de la manière suivante: pour $0 < N < 5\ 000$ cycles : 1 point tous les 25 cycles; puis pour $5\ 000 < N < 10\ 000$ cycles: 1 point tous les 250 cycles; enfin pour $N > 10\ 000$ cycles: 1 point tous les 1 000 cycles. Les courbes d'essai présentées dans ce manuscrit ne sont ainsi ni lissées ni moyennées, et correspondent à un essai représentatif de la condition expérimentale testée.

2.2.2 Banc d'essai FC III – Humidité

La particularité du banc d'essai de fretting FC III est que celui-ci est équipé d'un générateur climatique permettant de contrôler la température et le taux d'humidité au sein de l'enceinte de l'essai. La température peut ainsi être contrôlée sur une gamme de 15°C à 80°C avec une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$. Le taux d'humidité relative peut être contrôlé sur une gamme de 10% à 90% avec une précision de $\pm 5\%$ HR.

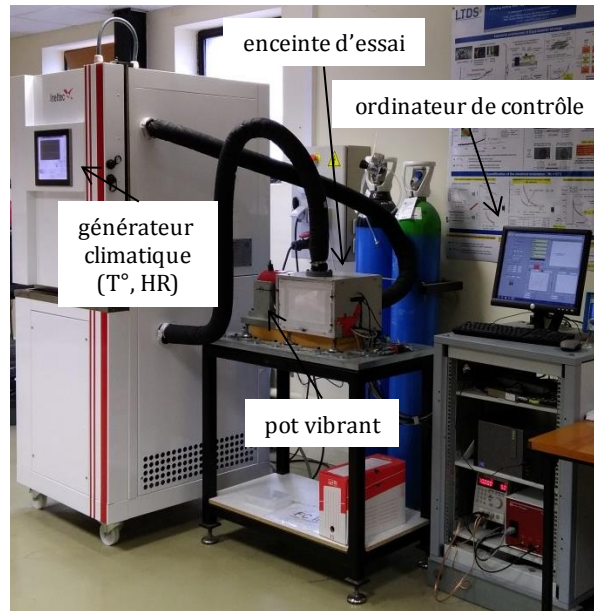


Figure 2. 2: Dispositif expérimental FC III avec générateur climatique.

2.2.3 Banc d'essai FC I – Température

Le banc d'essai de fretting FC I est équipé d'un système de chauffage permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 150 °C. Celui-ci est composé de cartouches chauffantes insérées dans deux radiateurs permettant de chauffer l'air par convection dans un système de four (**Figure 2. 3**). Enfin, un thermocouple placé dans l'échantillon inférieur permet de contrôler la température de contact et ainsi d'ajuster le niveau de la température ambiante.

Ce système, plus local que sur FC III, permet ainsi d'obtenir des températures plus élevées au niveau du contact. De plus, cette méthode de chauffage par convection présente l'avantage de ne pas perturber la mesure de résistance électrique par rapport à une méthode de chauffage par conduction directement au niveau des échantillons.



Figure 2. 3: Système de chauffage utilisé sur FC I.

2.2.4 Banc d'essai FC S – Soufre

Le banc d'essai fretting connectique soufre (FC S) permet de contrôler la concentration en gaz soufrés (H_2S , SO_2) ainsi que le taux d'humidité relative au sein de l'enceinte des essais (Figure 2. 4).

Pour cela, le système d'essai est équipé de bouteilles d'azote dopés SO_2 et H_2S ainsi que d'une bouteille d'air. Ces trois gaz sont ainsi mélangés et injectés dans l'enceinte d'essai à travers un système de circulation permettant d'opérer en balayage continu de gaz. Les débits de gaz des trois bouteilles sont contrôlés à l'aide d'électrovannes afin d'atteindre les concentrations souhaitées au sein de l'enceinte ($[\text{H}_2\text{S}] = 0,5 \text{ ppm}$, $[\text{SO}_2] = 1,2 \text{ ppm}$). Un analyseur MST Satellite permet en effet de contrôler les concentrations en H_2S et SO_2 au sein de l'enceinte avec une précision de 0,1 ppm.

Enfin, afin de réaliser des essais avec différents taux d'humidité, le circuit de circulation des gaz peut être modifié en incorporant "une boîte d'humidité". Celle-ci contient alors une solution saline saturée (NaCl , $\text{K}_2\text{SO}_4 \dots$) permettant d'atteindre le niveau d'humidité souhaité au sein de cette boîte. Les gaz sont ainsi injectés dans celle-ci afin d'être "chargés" en humidité avant de circuler dans l'enceinte d'essai dans laquelle le taux d'humidité relative est ensuite contrôlé.

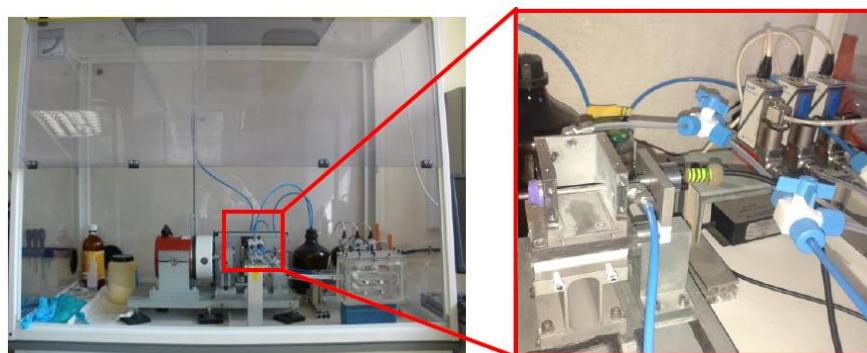


Figure 2. 4: Banc d'essai FC S (soufre).

2.3 Configuration du contact et mesure électrique

2.3.1 Configuration du contact

Il existe un grand nombre de connecteurs électriques utilisés en automobile présentant différentes configurations de contact. Il est ainsi important de noter que l'objectif de ces travaux est de s'intéresser principalement au comportement matériau du contact et donc de faire abstraction de la partie mécanique du connecteur afin de pouvoir transposer les résultats obtenus pour tout type de connecteurs.

2.3.1.1 Echantillons

Les échantillons utilisés pour ces travaux sont issus d'une norme 'PSA-LTDS', désormais largement utilisée. Il s'agit de deux demi-cylindres croisés (Figure 2. 5) dont la géométrie permet de se rapprocher des contraintes mécaniques (air de contact, pression maximale...) existantes sur contacts réels.

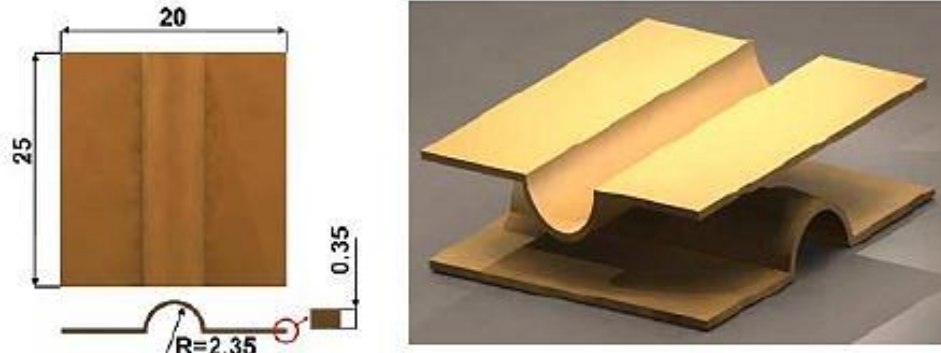


Figure 2. 5: Configuration du contact et dimensions des demi-cylindres

Le contact étudié est ainsi un contact ponctuel (équivalent sphère/plan) qui présente notamment l'avantage de s'affranchir des problèmes d'alignement dans le contact. De plus, cette configuration permet de réaliser plusieurs essais sur un même couple de barreaux croisés en faisant coulisser successivement les deux demi-cylindres (**Figure 2. 6**).

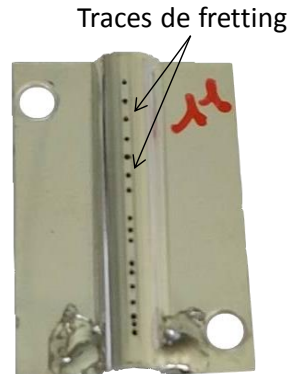


Figure 2. 6: Echantillon après plusieurs essais de fretting.

2.3.1.2 Matériaux utilisés

Comme vu dans le chapitre précédent, la configuration des contacts électriques est de manière générale la suivante: substrat/sous-couche/revêtement (**Figure 2. 7**).

Pour ces travaux, deux types de substrats seront étudiés. Le laiton, CuZn37, sera le substrat principalement utilisé. Le bronze, CuSn8, sera également considéré dans le Chapitre 4 afin d'étudier l'influence du substrat, notamment lors du vieillissement thermique. Les propriétés mécaniques de ces deux substrats sont présentées dans la **Table 2. 1**.

Substrat	Dureté (Gpa)	Module de Young (Gpa)
Laiton CuZn37	1,5	101
Bronze CuSn8	2,6	134

Table 2. 1: Propriétés mécaniques des substrats étudiés, obtenus par micro-indentation en coupe. (pointe Berkovich, 50 mN)

Ensuite, de manière générale, une sous couche de nickel de 2 μm sera appliquée. L'absence de cette sous-couche fera également l'objet d'une étude spécifique.

Enfin, deux types de revêtement seront utilisés. L'argent pur qui constitue le point d'intérêt de ces travaux sera très largement étudié. L'or pur sera également analysé afin de comparer ses performances à celles de l'argent en particulier pour les hautes températures.

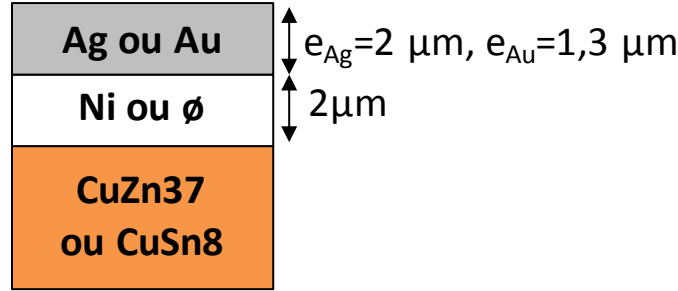


Figure 2. 7: Configuration des contacts utilisés dans ces travaux

Ainsi, pour la réalisation des échantillons, des plaquettes de substrats bronze et laiton ont initialement été mis en forme (demi-cylindre) par découpe et emboutissage (société Socerp Bruciaferi) puis revêtues par électrodéposition (société Macdermid Enthone). Chaque configuration d'échantillon est issue d'un même lot de fabrication excepté pour la configuration la plus utilisée au cours de ces travaux, laiton/Ni/Ag, qui a nécessité la production de deux lots. Ces deux lots ont cependant été réalisés en s'assurant que les bains électrolytiques (bain nickel et bain argent) utilisés étaient de compositions identiques et en s'assurant que les échantillons des deux lots présentaient des résultats similaires en essai de fretting.

2.3.1.3 Pressions de Hertz

Etant donné la très faible épaisseur des revêtements par rapport à la taille des traces, le comportement élastique du contact est déterminé en négligeant la présence du revêtement et de la sous-couche.

La théorie élastique de Hertz peut donc être appliquée en considérant les propriétés du substrat CuZn37 ($E = 101 \text{ GPa}$, $\nu = 0,34$). Ainsi, pour une force normale de 3 N, valeur principalement utilisée dans le cadre de ces travaux, le rayon hertzien, a_H , et la pression maximale, p_{0H} , peuvent être calculés:

$$a_H = 45 \mu\text{m} \quad p_{0H} = 700 \text{ MPa}$$

Or, pour un contact sphère/plan en indentation pure, la pression limite de première plastification p_{0y} selon les critères de Tresca et de Von Mises est:

$$p_{0y} = 1,6 \sigma_y \quad \text{où } \sigma_y \text{ est la limite d'élasticité en traction.}$$

En utilisant la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% connue pour le CuZn37 ($\sigma_{y 0,2\%} = 226 \text{ Mpa}$, **Arnaud** et al., 1985):

$$p_{0y 0,2\%} = 362 \text{ MPa}$$

Ainsi, le contact plastifie dès l'application de l'effort normal, les contraintes tangentielles additionnelles augmentant la plastification du contact.

2.3.2 Mesure de la résistance électrique de contact (REC)

La résistance électrique de contact est calculée en mesurant la différence de potentiel entre les deux échantillons pour un courant imposé (**Figure 2. 8**). La méthode utilisée est dite "quatre fils" ou "quatre points": deux fils permettent la circulation du courant et deux fils permettent la mesure de tension aux bornes du contact. Cette méthode permet de s'affranchir de la résistance des fils de mesure. La résistance électrique de contact (REC) est ensuite calculée à partir de la loi d'Ohm ($U=R.I$).

L'application étudiée étant les connecteurs de bas niveau, les échantillons sont donc soumis à un courant continu faible : $I = 5 \text{ mA} \pm 0,2\%$. La tension U est mesurée (10V en circuit ouvert) grâce à un amplificateur de tension (Femto DLPVA, gain 80 dB soit un facteur d'amplification de 10 000) et d'un microvoltmètre numérique permettant de calculer des valeurs de résistance de l'ordre de 10^{-6} à $10^3 \Omega$ avec une précision de $\pm 5\%$.

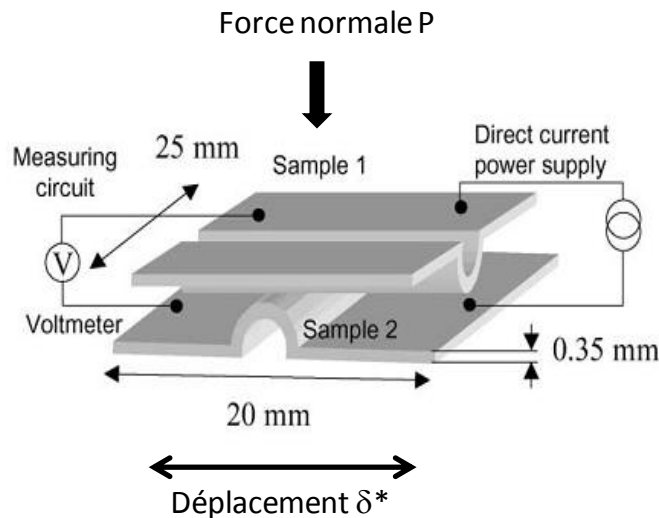


Figure 2. 8: Mesure de la résistance électrique de contact (méthode des quatre fils)

2.3.3 Définition de l'endurance électrique (N_c)

Afin de comparer les performances entre deux contacts, constitués de revêtements différents, ou entre deux conditions d'essai différentes, il est nécessaire de définir un critère de défaillance électrique. Dans le domaine de la connectique considéré dans cette étude, le critère le plus pertinent est de considérer l'évolution de la résistance électrique de contact. Ainsi, une variation seuil (ΔR_c) de la résistance électrique, à partir de la valeur minimale ($R_{\min}$) enregistrée pendant le test, a été établie: $\Delta R > \Delta R_c = 4 \text{ m}\Omega$ (**Figure 2. 9**).

Dans notre cas d'étude, la résistance électrique de contact tend à diminuer lors des premiers cycles de fretting du fait de l'élimination des oxydes natifs de surface (de manière générale, ce phénomène dépend des matériaux et des conditions d'essai). La REC atteint ainsi très rapidement

une valeur minimale ($R_{\min}$). Ensuite la résistance électrique de contact augmente avec la dégradation du contact jusqu'à atteindre cette variation seuil de la résistance ($\Delta R > \Delta R_c$). Le nombre de cycles de fretting nécessaire pour atteindre cette condition de défaillance électrique est définie comme l'endurance du contact, N_c (en nombre de cycle).

La valeur seuil de $\Delta R_c = 4 \text{ m}\Omega$ a été définie par PSA (PSA Groupe, 2018 norme interne B21 7050) et correspond à la défaillance électrique. La valeur initiale de résistance (R_i) n'est ici pas prise en compte. Ce critère d'endurance peut être appliqué tant que la valeur de résistance minimale ($R_{\min}$) reste inférieure à $6 \text{ m}\Omega$. L'avantage de considérer une variation de résistance plutôt qu'une valeur absolue est de permettre une réduction de la dispersion de la valeur de N_c puisque la variation de résistance n'est due qu'au comportement du contact et non à des artefacts de mise en place de l'essai et du contact. Cependant, la fluctuation de la résistance électrique, le bruit de mesure (appareil de mesure, montage) ou encore des phénomènes de dérive thermique (variation de température) peuvent entraîner une dispersion des résultats obtenus. Afin de limiter cette dispersion, il sera considéré qu'un dépassement de la valeur seuil, $\Delta R_c = 4 \text{ m}\Omega$, doit être maintenu durant 5 000 cycles avant que la défaillance électrique (N_c) soit atteinte. De plus, chaque essai a été dupliqué au minimum trois fois par condition expérimentale testée (excepté dans le Chapitre 3, pour lequel une cartographie des essais expérimentaux réalisés sera présentée **Figure 3. 14**).

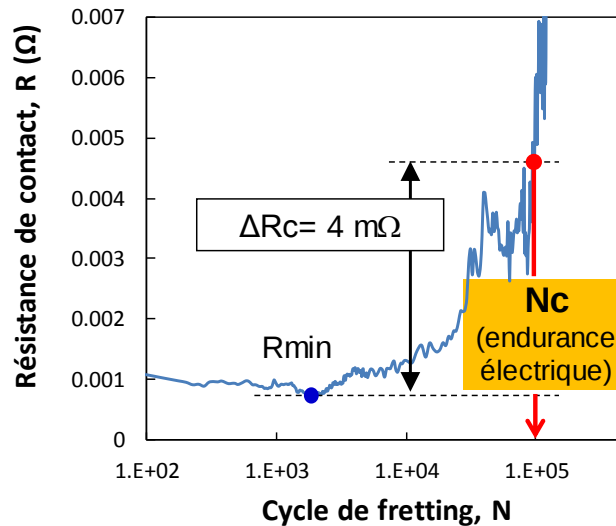


Figure 2. 9: Définition de l'endurance électrique (N_c).

2.4 Caractérisations des revêtements

2.4.1 Mesure de l'épaisseur des dépôts

Les épaisseurs des dépôts électrolytiques sont difficiles à maîtriser et peuvent varier le long d'un même échantillon du fait d'effets de bord. Il est donc important de contrôler systématiquement les épaisseurs du revêtement et de la sous-couche afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour différents couples d'échantillons.

Les épaisseurs de la sous-couche de nickel et du revêtement (Ag ou Au) sont donc mesurés sur toute la longueur de l'échantillon (20 points de mesure) par fluorescence X. Cette méthode consiste

à envoyer obliquement, à la surface de l'échantillon, des rayons X primaires qui traversent le revêtement et provoquent une émission de radiations secondaires par le métal de base et le dépôt analysé (rayon X fluorescents). L'épaisseur est ensuite obtenue à partir de courbes d'étalonnage, établies préalablement, en analysant l'intensité des radiations secondaires obtenues. Cette méthode a l'avantage d'être très précise, assez rapide et surtout non destructive.

2.4.2 Indentation

Afin de déterminer les propriétés mécaniques des matériaux et l'évolution de ces propriétés, des mesures de micro et nano indentation, ont été réalisées au cours de ces travaux. Quelques notions qui seront donc utilisées sont ici rappelées.

L'indentation consiste à appliquer une charge, dans des conditions déterminées, à la surface du matériau, à l'aide d'un indenteur. Ensuite, en fonction de l'indenteur utilisé et des profondeurs d'enfoncement, différentes propriétés élastiques, plastiques et viscoplastiques peuvent être obtenues. La **Figure 2. 10** présente une courbe classique d'indentation sur laquelle l'évolution de la force (F) est représentée en fonction de l'enfoncement dans le matériau (h). Deux parties distinctes peuvent être observées sur cette courbe: la courbe de charge qui correspond à la pénétration de l'indenteur et la courbe de décharge qui correspond au retrait de l'indenteur.

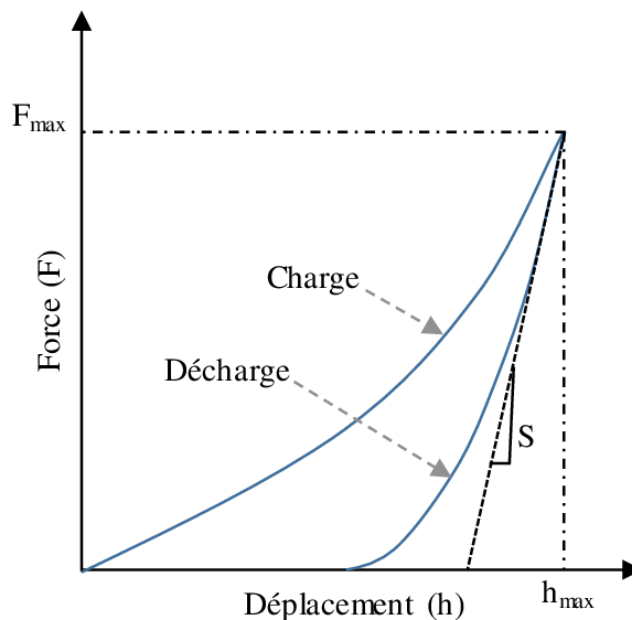


Figure 2. 10: Illustration d'une courbe classique force-déplacement d'indentation.

L'essai d'indentation permet de déterminer la dureté du matériau, notée H , qui est défini comme le rapport entre la force maximale appliquée (F_{max}) et l'aire de contact sous charge projetée (A_c):

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (2.1)$$

Il est également possible de déterminer le module d'élasticité réduit du contact, E_c^* (tenant compte de l'indenteur et du matériau indenté). Celui-ci peut être calculé en faisant l'hypothèse que

le début de la courbe de décharge est dominé par l'élasticité du matériau (**Loubet** et al., 1986; **Oliver et Pharr**, 1992):

$$E_c^* = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (2.2)$$

où S est la raideur du contact pouvant être mesuré à partir de la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximale, $F_{\max}$. (**Figure 2. 10**).

Le module d'élasticité réduit, E_c^* , étant une contribution de l'élasticité du matériau étudié et de l'indenteur, le module d'Young du matériau, E , peut être calculé comme suit:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} = \frac{1}{E_c^*} - \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \quad (2.3)$$

où E^* est le module d'élasticité réduit du matériau étudié, E_{ind} le module d'élasticité de l'indenteur et ν et ν_{ind} les coefficients de Poisson du matériau étudié et de l'indenteur respectivement.

Ainsi, la dureté (H) et le module de Young (E) du matériau étudié peuvent être calculés à partir de la force $F_{\max}$, de la raideur du contact, S , de l'aire de contact projeté A_c , et des propriétés élastiques de l'indenteur.

Les propriétés de l'indenteur sont connues, la force maximale et la raideur du contact peuvent être déterminées directement à partir de la courbe d'indentation. Néanmoins, cette courbe ne donne pas accès directement à la valeur de l'aire de contact. Celle-ci peut être mesurée directement par observation MEB, par exemple, ou à partir des données de la courbe d'indentation.

Ainsi deux méthodes permettent de calculer l'aire de contact projetée A_c à partir de la pénétration h de l'indenteur : le modèle d'**Oliver et Pharr** qui est le plus utilisé, et le modèle de **Loubet** qui permet de tenir compte du bourrelet plastique pouvant être formé autour de l'indenteur (**Figure 2. 11**).

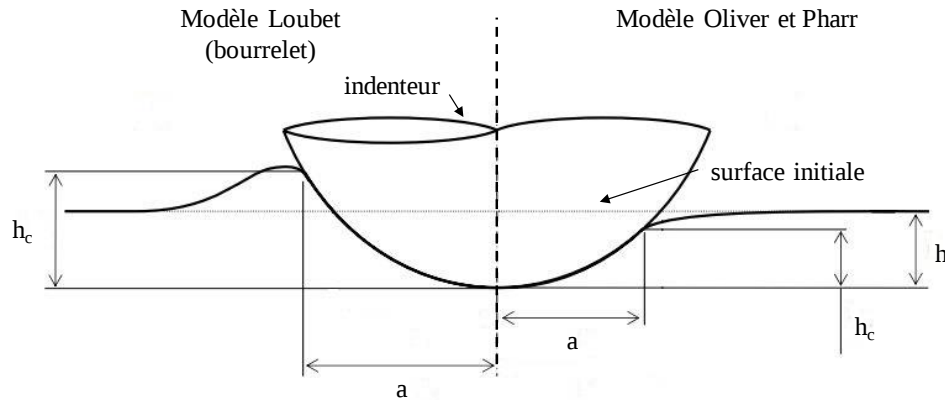


Figure 2. 11 : Représentation schématique de la hauteur de contact selon les modèles de Loubet et d'Oliver et Pharr.

- Modèle d'Oliver et Pharr:

La hauteur de contact est obtenue à partir de l'expression suivante en supposant que l'affaissement autour de l'indenteur est purement élastique:

$$h_c = h - \varepsilon \cdot \frac{F}{S} + h_0 \quad (2.4)$$

Où $\varepsilon = 0,727$ est une constante obtenue par la théorie du contact élastique, et h_0 le défaut de pointe.

- Modèle de Loubet:

La hauteur de contact est obtenue en tenant compte du bourrelet plastique formé autour de l'indenteur (**Figure 2. 11**):

$$h_c = \alpha \cdot \left(h - \frac{F}{S} + h_0 \right) \quad (2.5)$$

Où α est une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur utilisé (indenteur Berkovich $\alpha = 1,2$; indenteur Cuber Corner $\alpha = 1,067$).

Dans la suite des travaux, le modèle d'Oliver et Pharr sera considéré pour les essais d'intention avec indenteur Berkovich. Concernant les essais réalisés avec indenteur Cube Corner, cette configuration de pointe étant propice à la formation de bourrelet, le modèle de Loubet sera considéré.

Enfin, une fois la hauteur de contact calculée à partir de l'un de ces deux modèles, l'aire de contact peut être exprimée en tenant compte de la géométrie de l'indenteur à partir de l'expression suivante:

$$A_c = \pi \cdot \tan^2(\theta) \cdot h_c^2 \quad (2.6)$$

Où θ est le demi-angle au sommet du cône équivalent représentant l'indenteur (indenteur Berkovich $\theta = 70,32^\circ$; indenteur Cuber Corner $\theta = 42,28^\circ$).

La détermination de l'aire de contact permet ainsi de calculer la dureté et le module élastique du matériau à partir de l'exploitation des données de la courbe d'indentation.

L'essai d'indentation permet également de caractériser les propriétés adhésives du matériau étudié à travers le suivi de la courbe d'indentation. En effet, lors de la décharge, une force F_{adh} , nécessaire au retrait de l'indenteur, peut être mesurée (**Figure 2. 12**) (**Johnson** et al., 1971, **Qian** et al., 2018). Ce phénomène est grandement influencé par la géométrie de l'indenteur et sera principalement étudié avec un indenteur Cuber Corner dans la suite de ces travaux.

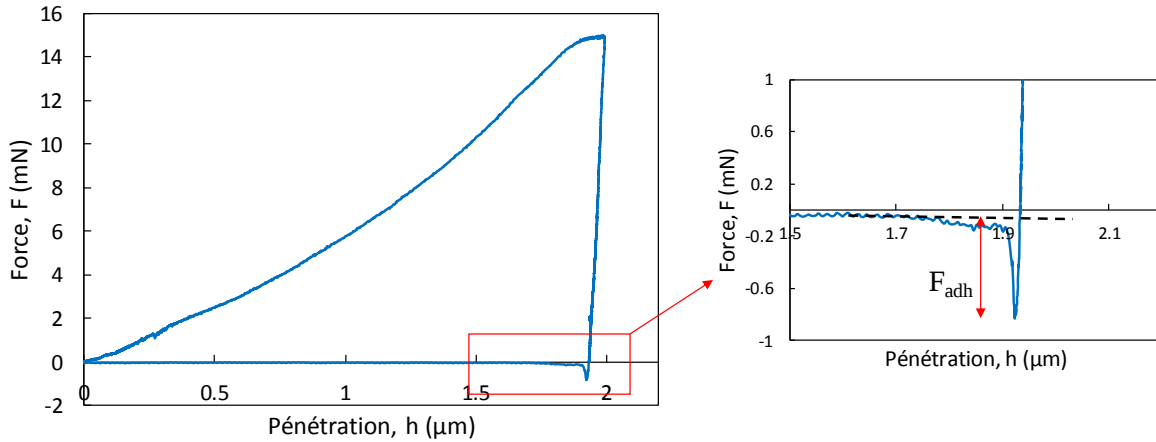


Figure 2. 12: Illustration du phénomène d'adhésion mesuré par micro-indentation (point Berkovich).

Enfin, il est possible de relier la dureté mesurée à la loi de comportement plastique du matériau. Pour cela, la contrainte représentative, σ_r , et la déformation représentative associée, ε_r , peuvent être exprimée en fonction de la géométrie de l'indenteur et des paramètres d'essai (**Tabor**, 1971, **Kermouche et al.**, 2005, **Guillonnet et al.**, 2015):

$$\sigma_r = \frac{H}{3} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_r = 0,2 \cdot \cot \theta \quad (2.8)$$

Avec θ le demi-angle au sommet du cône équivalent représentant l'indenteur (indenteur Berkovich $\theta = 70,32^\circ$; indenteur Cuber Corner $\theta = 42,28^\circ$).

Ainsi des essais d'indentation réalisés avec deux géométries d'indenteur différentes permettent d'obtenir deux couples de points (σ_r , ε_r) de la loi de comportement d'un matériau étudié (par exemple: indenteur Berkovich $\varepsilon_r = 0,07$; indenteur Cuber Corner $\varepsilon_r = 0,22$).

2.5 Caractérisations des endommagements

L'endommagement des contacts électriques en fretting-usure est dépendant de plusieurs phénomènes tel que le mode de dégradation des revêtements, l'oxydation des matériaux ou encore la rhéologie du troisième corps. Ainsi, afin de caractériser ces endommagements, plusieurs méthodes d'analyse sont généralement couplées: observations visuelles, analyses chimiques et quantification de l'usure.

2.5.1 Observations

2.5.1.1 Microscope optique

L'appareil utilisé est un microscope Axio Scope A.1 ZEISS équipé d'objectifs allant du grossissement x5 au x100. Cet outil de caractérisation permet notamment de réaliser des observations métallographiques (**Figure 2. 13**) en lumière blanche ou polarisée. A l'aide du logiciel adapté il est également possible de réaliser un certain nombre de mesures des traces d'usure par fretting afin de calculer par exemple les aires de contact finales.

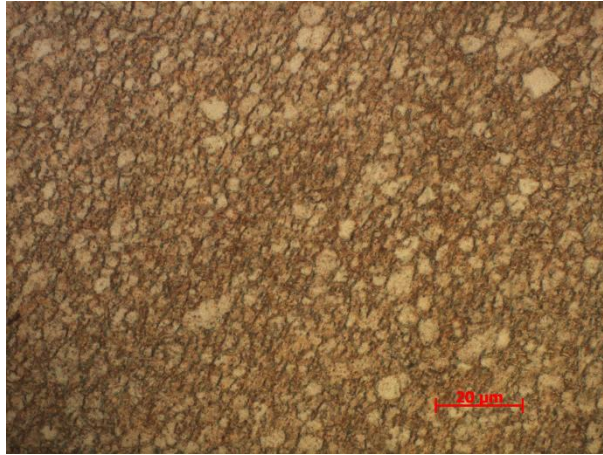


Figure 2. 13: Observation optique en coupe de la structure d'un substrat laiton CuZn37 après attaque chimique

2.5.1.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Afin de réaliser des observations plus précises des faciès d'usure, les traces de fretting sont observées à l'aide d'un MEB. L'appareil utilisé est un MEB FEG Tescan Mira. Cet outil permet d'observer les faciès d'usure à une échelle microscopique (**Figure 2. 14**) et ainsi d'obtenir une description détaillée des traces de fretting (taille de débris, éjection...) afin d'analyser les modes d'endommagement opérants (abrasion, adhésion...).

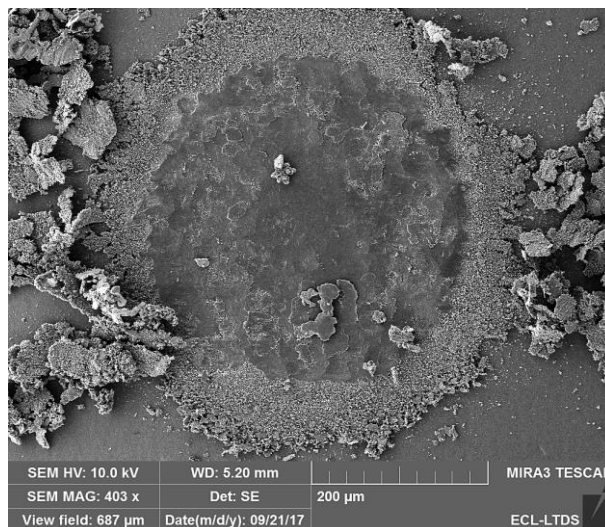


Figure 2. 14: Image MEB d'un trace de fretting (image SE, 10 kV).

2.5.2 Analyses chimiques

En fonction des conditions environnementales testées (humidité, gaz soufrés...), les interfaces peuvent être soumises à différents types de réaction chimique pouvant avoir une influence sur les performances électriques du contact. Afin d'étudier ces phénomènes, des analyses chimiques sont réalisées (EDX, Raman, XPS).

2.5.2.1 Analyses EDX

Le MEB Mira est équipé d'une sonde EDX permettant de réaliser des analyses chimiques sous vide des éléments présents dans les traces de fretting. Plusieurs types d'analyse peuvent ainsi être réalisés: cartographies chimiques, profils de concentration ou encore des quantifications (Figure 2. 15).

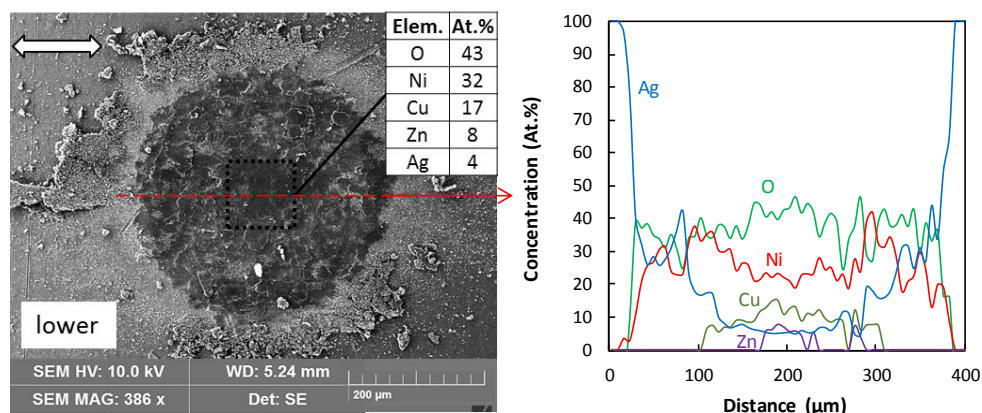


Figure 2. 15: Image MEB d'un trace de fretting couplée à une analyse EDX: quantification des éléments présents au centre de la trace et profil 2D des concentrations.

De façon à pouvoir comparer les analyses réalisées sur différents couples et pour différentes conditions, une méthode d'analyse a été définie au sein du laboratoire par **Laporte** et al., 2015. Un diamètre d'analyse (d) est ainsi fixé correspondant à 20% du diamètre final de la trace de fretting, tel que $d=0,2.\varnothing_f$ de façon à extraire une composition chimique "moyenne" au sein de la trace de fretting expertisée (Figure 2. 16). Les analyses EDX sont réalisées sur les deux échantillons du contact (supérieur et inférieur) puis une moyenne globale des concentrations est alors considérée.

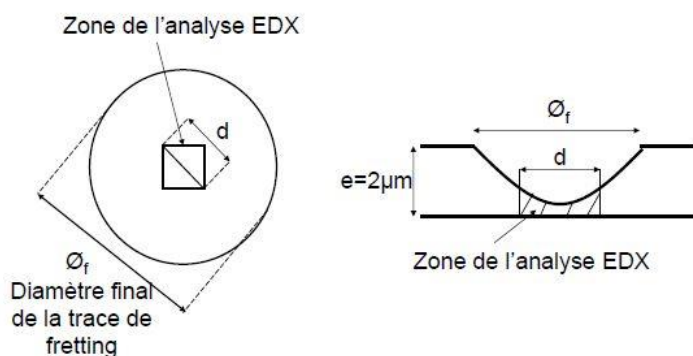


Figure 2. 16: Représentation schématique de la méthode d'analyse d'une trace de fretting (**Laporte** et al., 2015).

Les analyses EDX sont réalisées à 20 kV. Pour cette tension et avec les matériaux étudiés, la pénétration maximale du faisceau d'électron est légèrement inférieure à 1 μm (avec une très faible proportion du faisceau atteignant cette profondeur maximale). Cette épaisseur de pénétration doit être prise en compte pour l'interprétation de la composition chimique des couches superficielles dont les concentrations peuvent apparaître négligeables en lien avec leur très faible épaisseur. La taille de spot d'analyse est d'environ 1 μm^2 , soit un volume analysé d'environ 1 μm^3 .

Enfin, l'analyse EDX permet seulement d'identifier les éléments chimiques présents et non les composés formés (nature des oxydes par exemple). Pour cela, deux autres techniques d'analyse chimique complémentaires sont utilisées, l'analyse Raman et XPS.

2.5.2.2 Analyses Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive permettant de déterminer la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Cette méthode d'analyse est basée sur l'interaction lumière-matière et s'appuie sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule pour caractériser le matériau étudié.

Ainsi, à partir des fréquences des raies mesurées par Raman (spectre Raman, **Figure 2. 17**) la nature des espèces chimiques formées peut être identifiée à partir de spectres de référence de ces composés. L'appareil utilisé pour ces analyses est un micro-Raman HORIBA équipé d'un laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm (puissance 25mW, objectif $\times 100$, réseau 1200 l/mm, diamètre du spot d'analyse inférieur à $1\mu\text{m}$). La pénétration du faisceau est ainsi très faible (de l'ordre de la dizaine de micron) et adaptée à l'analyse en l'extrême surface.

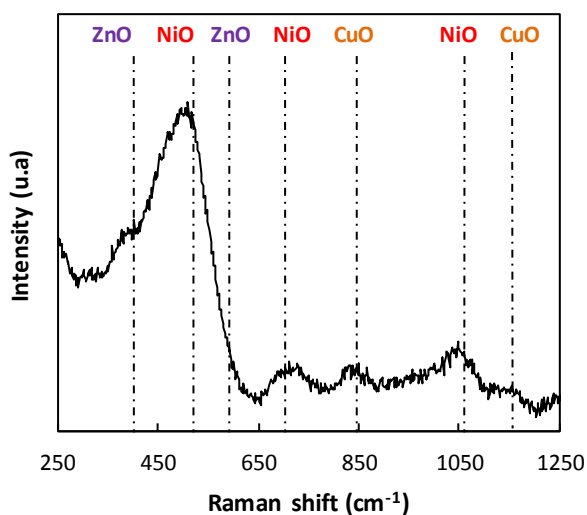


Figure 2. 17: Exemple de spectre Raman réalisé au sein d'un trace de fretting.

2.5.2.3 Analyses XPS

La mesure par XPS repose sur l'étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie connue. La variation de l'énergie de liaison des photoélectrons en fonction de l'environnement chimique des atomes dont ils sont issus permet ainsi de remonter à la structure moléculaire du composant analysé (**Figure 2. 18**).

Ainsi, un spectre XPS se compose de plusieurs pics d'émission de photoélectrons, caractéristiques des niveaux électroniques des éléments en présence dans le matériau. En identifiant les énergies associées à chaque pic, il est possible de déterminer la nature des atomes présents dans ce matériau mais aussi leur environnement chimique (liaisons chimiques) et ainsi d'identifier les espèces chimiques formées. Cette technique de caractérisation est adaptée à l'étude surfacique des matériaux puisque la profondeur d'analyse ne dépasse pas 10 nm.

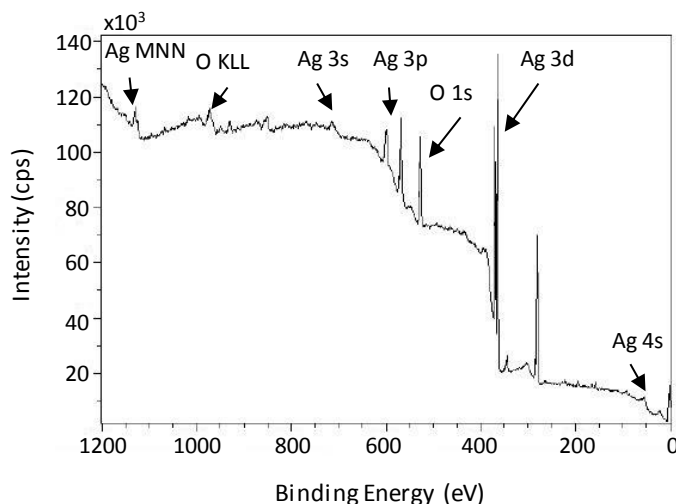


Figure 2. 18: Exemple de spectre général d'un échantillon en argent

Les mesures XPS et surtout l'analyse des spectres peut s'avérer complexe, c'est pourquoi les analyses XPS réalisées au cours de ces travaux ont été effectuées chez PSA au Centre Technique de Vélizy dans le département Analyse et Caractérisation des Matériaux. L'appareil utilisé est un XPS AXIS ULTRA équipé d'une source monochromatique Al K α (1486,6 eV) sous une puissance d'environ 100W. La neutralisation de la surface est assurée par un système produisant des électrons de faible énergie (< 10 eV).

2.5.3 Analyse de l'usure

Les traces de fretting sont scannées à l'aide d'un profilomètre interférométrique 3D (VEECO Wyko NT 9300) afin de d'analyser la morphologie 3D des faciès d'usure (**Figure 2. 19**). Les données sont traitées grâce au logiciel Vision. Ces analyses permettent de compléter les observations faites au MEB en rendant compte, par exemple, de la forme de la trace ou de la présence de débris piégés dans le contact.

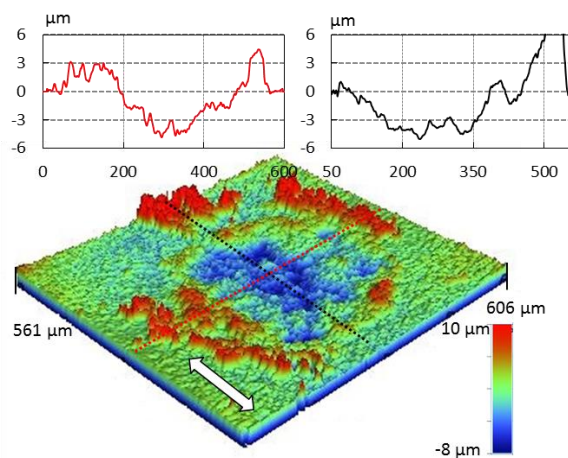


Figure 2. 19: Profil 3D redressé d'une trace de fretting réalisé au profilomètre directement après un essai.

2.5.3.1 Quantification de l'usure

Il est également intéressant de pouvoir quantifier l'usure en déterminant les volumes de matière enlevée ou encore les profondeurs d'usure générées au sein de l'interface.

Pour cela, les échantillons sont d'abord nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrason pendant 15 minutes afin d'éliminer les débris présents. Les traces sont ensuite de nouveau scannées puis les profils 3D sont analysés par le logiciel Wyko Vision afin de déterminer les volumes usés (V) et les profondeurs maximales de la trace (h_{max}).

Le volume usé, V , est la somme des volumes usés de l'échantillon supérieur (V_s) et inférieur (V_i):

$$V = V_s + V_i \quad (2.9)$$

Néanmoins, il faut noter que des phénomènes de transfert de matière entre les deux surfaces ou de collage peuvent apparaître au sein des traces et ainsi conduire à des volumes positifs de matière (V_+) comme illustré sur la **Figure 2. 20**. Ainsi, le volume usé d'un échantillon peut être calculé à partir de l'expression suivante:

$$V_s \text{ ou } V_i = V_- - V_+ \quad (2.10)$$

La profondeur maximale de trace h_{max} est, quant à elle, la moyenne de la profondeur maximale de l'échantillon supérieur ($h_{max,s}$) et inférieur ($h_{max,i}$).

$$h_{max} = \frac{h_{max,s} + h_{max,i}}{2} \quad (2.11)$$

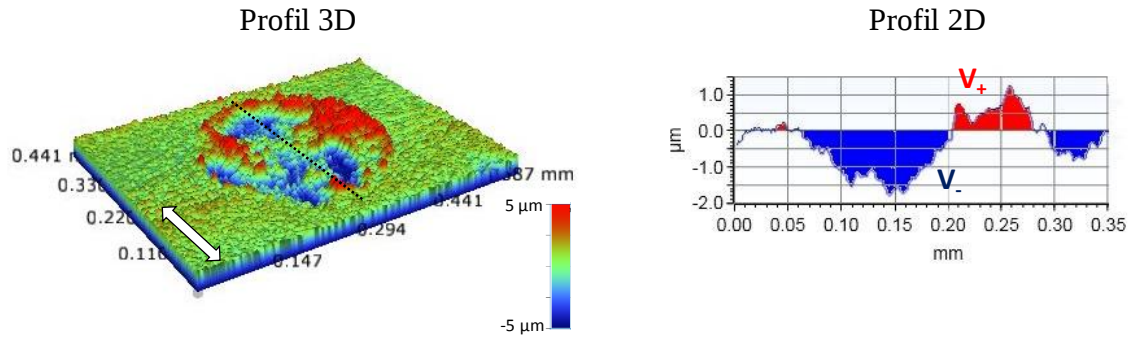


Figure 2. 20: Illustration de la méthode de mesure des volume positif (V_+) et négatif (V_-).

2.5.3.2 Troisième corps

Afin d'identifier la proportion de troisième corps (lit de débris), la méthode développée par **Arnaud et al., 2015** sera utilisée dans la suite de ces travaux.

Cette méthode est illustrée dans le cas de barreaux croisés par la **Figure 2. 21**. Elle consiste, après nettoyage des contacts à superposer les profils 2D non redressés, obtenus dans la direction de glissement, de l'échantillon supérieur et inférieur. Le vide pouvant être mis en évidence entre les deux profils est associé à l'épaisseur du troisième corps piégé dans l'interface. L'hypothèse que ce vide correspond à la présence du troisième corps se justifie par le fait que cet espace ne peut

rester vide sans quoi il n'y aurait pas d'interaction entre les surfaces et donc pas d'usure des surfaces. Cet espace est donc rempli d'un lit de débris au cours de l'essai de fretting permettant la transmission des efforts entre les deux surfaces (Arnaud, 2018).

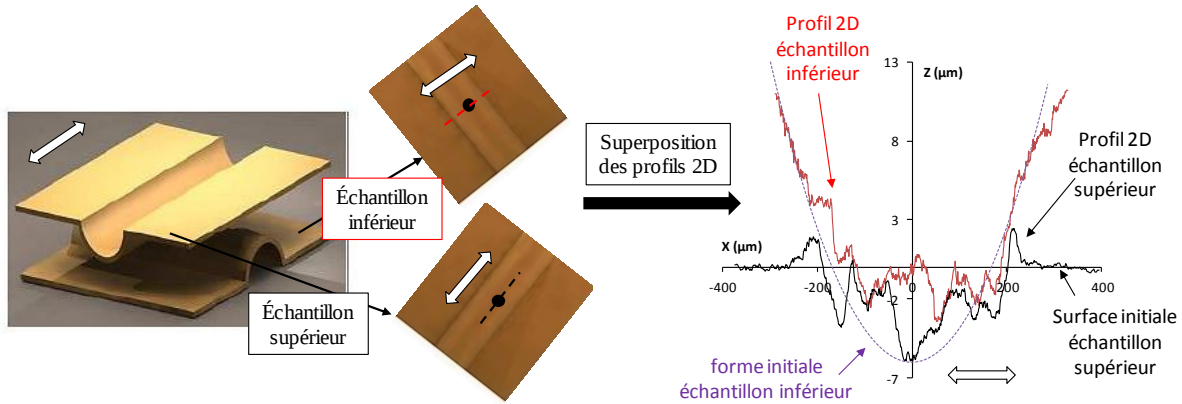


Figure 2. 21: Illustration de la méthode de superposition des profils 2D.

2.6 Conclusion

Les différentes techniques expérimentales utilisées durant ces travaux de recherche ont été présentés, que ce soit pour la réalisation des essais de fretting ou l'analyse des phénomènes mis en jeu.

Dans un premier temps, le principe de fonctionnement des différents bancs d'essai et leurs spécificités ont été présentés afin de contextualiser les essais de fretting.

Ensuite, une description du contact électrique étudié a été faite tout en introduisant le critère de défaillance électrique utilisé au cours de cette étude.

Les méthodes de caractérisation des matériaux à travers le contrôle des épaisseurs des revêtements et l'étude de leurs propriétés mécaniques ont été développées.

Enfin, l'ensemble des procédures de caractérisation des endommagements a été présenté. Les méthodes d'analyse visuelle (optique, MEB), chimique (EDX, Raman, XPS) et quantitative (profilométrie) qui seront utilisées dans la suite du manuscrit ont aussi été présentées.

- Chapitre 3 -
ETUDE D'UN CONTACT EN ARGENT EN MILIEU
AMBIANT ET SEC

Sommaire

3.1 Introduction	89
3.2 Etude de la dégradation électrique du contact.....	89
3.2.1 ANALYSE DES MECANISMES D'USURE	90
3.2.2 ANALYSES CHIMIQUES DE L'INTERFACE	91
3.2.3 EVOLUTION DE LA DEGRADATION DE L'INTERFACE	94
3.2.4 CONCLUSION	96
3.3 Influence de la force normale et du déplacement	97
3.3.1 CARACTERISATION DU REGIME DE GLISSEMENT DU CONTACT.....	98
3.3.1.1 Etude expérimentale de la transition glissement total / glissement partiel.....	98
3.3.1.2 Formulation analytique de l'amplitude de transition δ_t	100
3.3.2 EVOLUTION DE L'ENDURANCE ELECTRIQUE	103
3.3.3 FORMALISATION	106
3.3.3.1 Evolution de l'énergie dissipée, E_d	106
3.3.3.2 Formalisation de l'énergie dissipée	107
3.3.3.3 Formalisation de l'endurance théorique, $N_{c_{th}}$	108
3.3.4 CONCLUSION	113
3.4 Conclusion.....	114

3.1 Introduction

De nombreuses études ont été menées sur les contacts argentés afin de caractériser leur comportement vis-à-vis de la résistance électrique sous sollicitation de fretting usure. **Hannel** et al. 2001, soulignent l'importance du régime de glissement sur les performances des contacts électriques. En glissement partiel, la zone collée au centre du contact permet de maintenir une résistance électrique faible et stable conduisant à une "endurance" électrique infinie. En revanche, au-dessus d'une amplitude de transition (δ_t^*), la condition de glissement total entraîne l'usure des surfaces conduisant à une augmentation de la résistance électrique *in fine* un défaut de fonctionnement. **Fouvry** et al., 2011, montrent que l'évolution de l'endurance, soit N_c tel que $\Delta R > \Delta R_{th} = 4 \text{ m}\Omega$, en fonction de l'amplitude de déplacement peut s'exprimer par une loi puissance décroissante. De plus, ils montrent que la défaillance électrique peut être corrélée à une concentration seuil d'argent restant dans l'interface. Ainsi une condition de défaillance électrique a été exprimée telle que $N=N_c$ ($\Delta R > \Delta R_{th} = 4 \text{ m}\Omega$) lorsque $[Ag] > [Ag]_{th.} = 5 \text{ at.}\%$. Par la suite, **Laporte** et al., 2015, ont complété ce critère de défaillance électrique en intégrant une condition supplémentaire sur l'oxydation de l'interface : $N=N_c$ lorsque $[Ag] > [Ag]_{th.} = 5 \text{ at.}\%$ et $[O] > [O]_{th.} = 45 \text{ at.}\%$.

L'évolution de la dégradation électrique reste aujourd'hui assez complexe à décrire, certains points restent à approfondir, notamment sur les mécanismes d'usure, le comportement du troisième corps et sa composition chimique. Ces aspects seront développés dans la première partie de ce chapitre.

De nombreux travaux (**Fouvry** et al., 1996) ont démontré un lien entre la cinétique d'usure et l'énergie de frottement dissipée dans l'interface. Cette approche énergétique a été reprise dans les travaux de **Perrinet** et al., 2013 et **Laporte** et al., 2015 afin de prédire l'endurance électrique des contacts à partir des chargements de fretting (force normale P et amplitude de glissement δ_g^*). Les travaux, portant sur la prédiction de l'endurance électrique (N_c), sont formalisés à partir de l'énergie de glissement et donc de l'amplitude de glissement ($E_d \propto \delta_g^*$). Cependant, le contact électrique d'un connecteur industriel n'est pas directement soumis à une amplitude de glissement (δ_g^*) mais à un déplacement (δ^*). Ainsi, une augmentation de la force normale, et donc de la force tangentielle, favorise une augmentation de la déformation tangentielle du système global (contact + échantillons + banc d'essai). Par conséquent, pour une amplitude de déplacement donnée, cela induit une diminution du glissement effectif au sein de l'interface. Cette réduction du glissement au niveau du contact diminue la contribution du glissement et donc la dissipation dans l'interface.

La deuxième partie de ce chapitre consistera donc à clarifier cet aspect, en particulier en prenant en compte l'accommodation du déplacement induite par la déformation tangentielle de l'essai et des échantillons.

3.2 Etude de la dégradation électrique du contact

L'objectif de cette partie est d'apporter des précisions sur les modes de dégradation induisant l'augmentation de la résistance électrique de contact (REC) en milieu sec et à température ambiante. Pour cela, une étude des mécanismes d'usure sera dans un premier temps réalisée. Ensuite, des

analyses chimiques à la défaillance électrique permettront de caractériser le troisième corps. Enfin, l'évolution de la dégradation de l'interface sera étudiée.

Cette étude a été conduite sur des contacts homogènes CuZn37/Ni/Ag (**Figure 3. 1**). La force normale est gardée constante à $P = 3\text{N}$ de même que la température et l'humidité fixées à $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 10\%$. Les essais de fretting sont réalisés avec une ouverture de cycle constante $\delta_0 = 9\mu\text{m}$ (asservissement en ouverture de cycle) à une fréquence $f = 30\text{Hz}$.

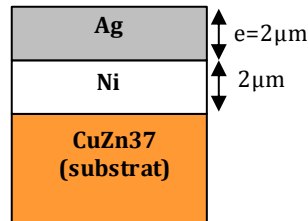


Figure 3. 1 : Configuration du contact étudié

3.2.1 Analyse des mécanismes d'usure

Afin d'étudier les mécanismes d'usure, des observations MEB et des analyses profilométriques ont été réalisées à la défaillance électrique afin de rendre compte de la morphologie des traces de fretting et du troisième corps. La **Figure 3. 2** présente les observations faites sur l'échantillon inférieur, des morphologies similaires étant observées sur l'échantillon supérieur.

Les profils 3D et 2D redressés (**Figure 3. 2 (a)**) présentent une aspect assez uniforme de la trace de fretting, creusée en forme de U. L'observation MEB de la trace dans son ensemble (**Figure 3. 2 (b)**) montre la présence de débris fins et pulvérulents éjectés du contact. L'intérieur de la trace (**Figure 3. 2 (c)**) semble assez lisse en son centre, avec la présence de larges "plaquettes" en périphérie. Ainsi, de fines lamelles semblent se détacher des surfaces puis, celles-ci sont réduites en débris pulvérulents dans le contact et participent à l'usure des surfaces.

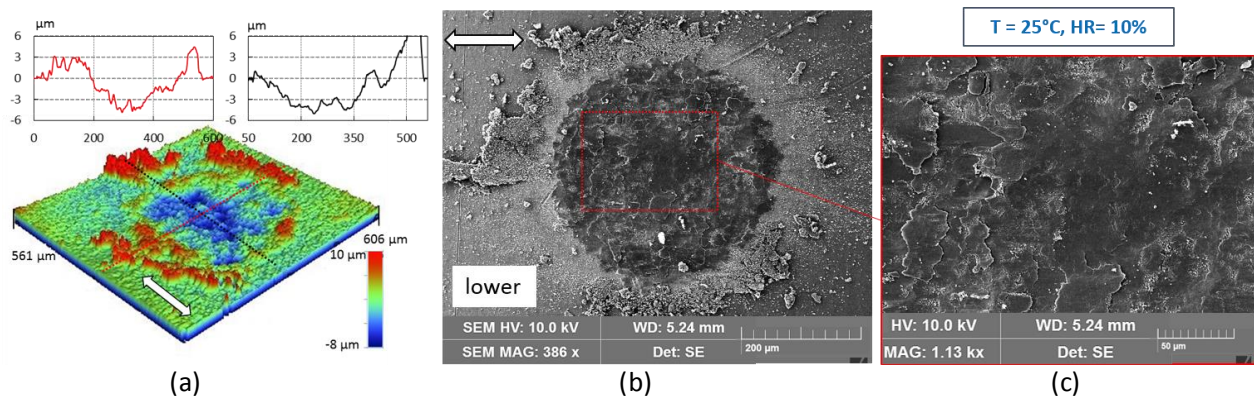


Figure 3. 2 : Observations profilométriques et au MEB réalisées sur l'échantillon inférieur à la défaillance électrique $N_c = 100\,000$ cycles
 (Ag/Ag, $P = 3\text{N}$, $\delta_0 = 9\mu\text{m}$, $f = 30\text{Hz}$, $\text{HR} = 10\%$, $T = 25^\circ\text{C}$)

La superposition des profils 2D suivant la direction de glissement, obtenus après nettoyage des contacts, permet d'évaluer la morphologie du lit de débris dans l'interface (**Figure 3. 3**). Les profils supérieur et inférieur s'ajustent parfaitement. Cela signifie que l'épaisseur de troisième corps piégé dans l'interface est assez faible (de 0,5 à 1 μm maximum par endroit), confirmant que les débris sont relativement rapidement éjectés du contact.

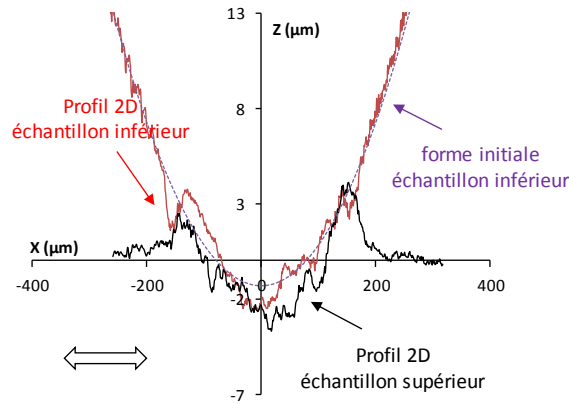


Figure 3. 3 : : Superposition des profils 2D non redressés, à $N_c = 100\,000$ cycles, suivant la direction de glissement, de l'échantillon supérieur et inférieur, après nettoyage des contacts.
(Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$, $HR=10\%$, $T=25^\circ\text{C}$)

3.2.2 Analyses chimiques de l'interface

Afin de compléter l'interprétation des phénomènes mis en jeux dans l'usure des contacts, des analyses EDX et Raman ont été effectuées dans les traces de fretting.

Concernant les analyses EDX, la méthodologie développée au sein du LTDS par **Laporte** et al., 2015 est ici appliquée. Pour rappel, un diamètre d'analyse (d) a été fixé et correspond à 20% du diamètre final de la trace de fretting, tel que $d=0,2\cdot\phi_f$. Ces analyses chimiques ont été réalisées sur les deux échantillons en contact (l'échantillon supérieur et l'échantillon inférieur) puis une moyenne des concentrations a été considérée.

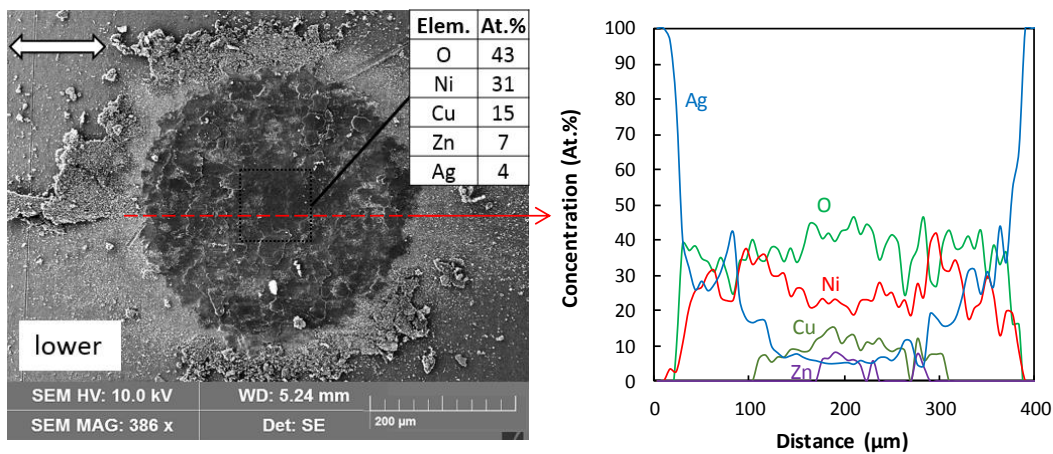


Figure 3. 4 : Analyse EDX de la trace de fretting réalisée à la défaillance électrique $N_c = 100\,000$ cycles (Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$, $HR=10\%$, $T=25^\circ\text{C}$)

La **Figure 3. 4** présente les concentrations atomiques des éléments au centre la trace de fretting (méthode précédemment décrite) ainsi que les profils de concentration suivant la direction de glissement.

Les concentrations des éléments présents dans la trace à la défaillance électrique sont en bon accord les résultats de **Laporte et al., 2015** : la défaillance électrique correspond à une concentration seuil en argent, $[Ag]_{th} \approx 5 \text{ at.}\%$ et en oxygène, $[O] \approx 45 \text{ at.}\%$.

Les profils de concentration des éléments métalliques confirment la forme d'usure observée sur les profils 2D. En effet, la concentration en argent évolue également en forme de U. L'usure étant ainsi plus importante au centre du contact, les éléments du substrat apparaissent au cœur de la trace (cuivre et zinc). La concentration en nickel est quant à elle plus importante en périphérie où la sous-couche n'a pas été entièrement usée. Enfin, le taux d'oxydation est homogène sur l'ensemble de la trace, avec $[O] \approx 40 \text{ at.}\%$, confirmant la présence d'une couche oxydée homogène sur l'ensemble de la surface frottée.

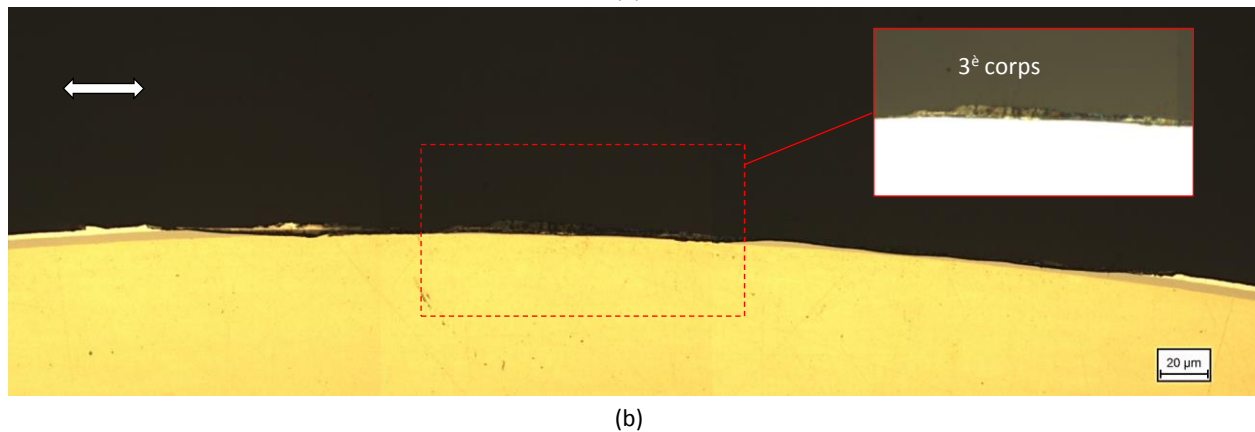
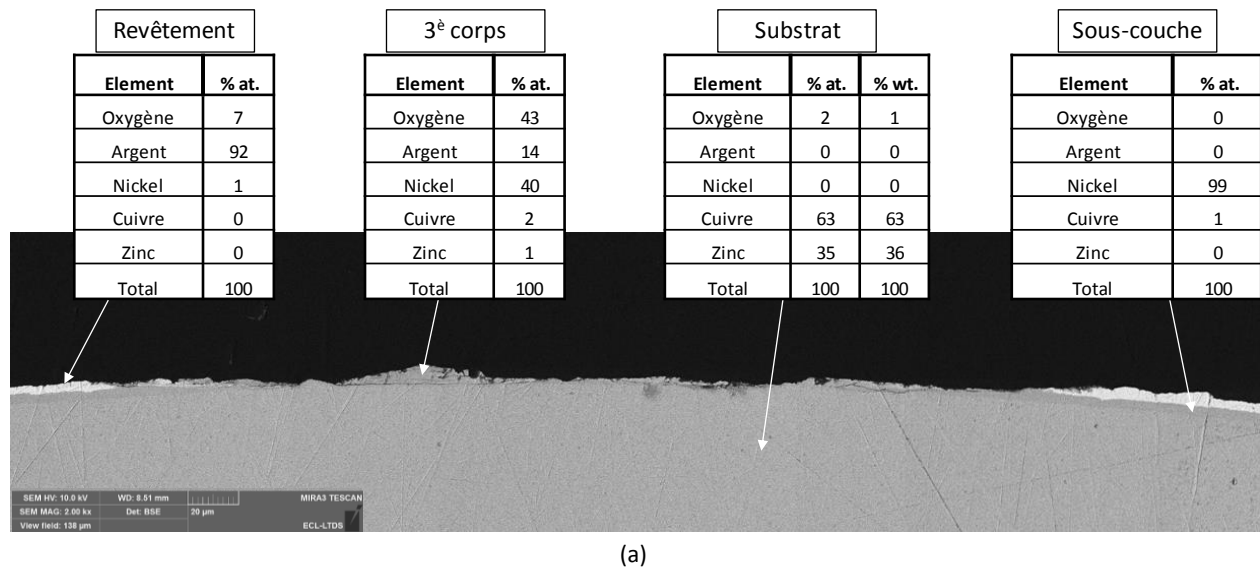


Figure 3. 5 : Observation en coupe de la trace de fretting à la défaillance électrique
Nc = 100 000 cycles.

(a) observation MEB et analyses EDX. (b) observation optique.
(Ag/Ag, P=3N, $\delta_0 = 9 \mu\text{m}$, f=30Hz, HR=10%, T=25°C)

La **Figure 3. 5** présente les observations en coupe de la trace de fretting (MEB et optique) suivant l'axe médian de glissement. L'image optique (**Figure 3. 5 (b)**) confirme que le revêtement d'argent a entièrement été usé sur l'ensemble de la longueur de fretting. La sous-couche de nickel est elle aussi fortement usée, bien qu'elle apparaisse encore présente sur de très fines épaisseurs par endroits. En modifiant le contraste, la présence du troisième corps est mise en évidence dans la trace. Les analyses EDX réalisées sur le troisième corps (**Figure 3. 5 (a)**) révèlent que celui-ci est fortement oxydé ($[O] = 43 \text{ at.}\%$). Il est principalement composé de nickel ($[Ni] = 40 \text{ at.}\%$) puis d'argent ($[Ag] = 14 \text{ at.}\%$). Les éléments du substrat ne sont présents qu'en très faibles proportions ($[Cu] + [Zn] = 3 \text{ at.}\%$).

Enfin, afin de déterminer la nature des oxydes formés, des analyses Raman ont été réalisées sur les traces de fretting à la défaillance électrique. L'analyse du spectres Raman (**Figure 3. 6**) suggère la formation des oxydes suivant :

- NiO (**Mironova-Ulmane** et al., 2007; **Tangcharoen** et al., 2018)
- CuO (**Dolai** et al., 2017; **Verma** et al., 2018 ; **Zhang** et al., 2014)
- ZnO (**Tangcharoen** et al., 2018 ; **Raji** et al., 2017)

L'analyse de ce spectre suggère une concentration largement dominée par l'oxyde NiO (pic bien plus marqué), ce qui est cohérent avec les concentrations atomiques obtenues en analyse EDX (**Figure 3. 5 (b)**). Enfin, les analyses Raman ne semblent pas mettre en évidence l'oxydation de l'argent.

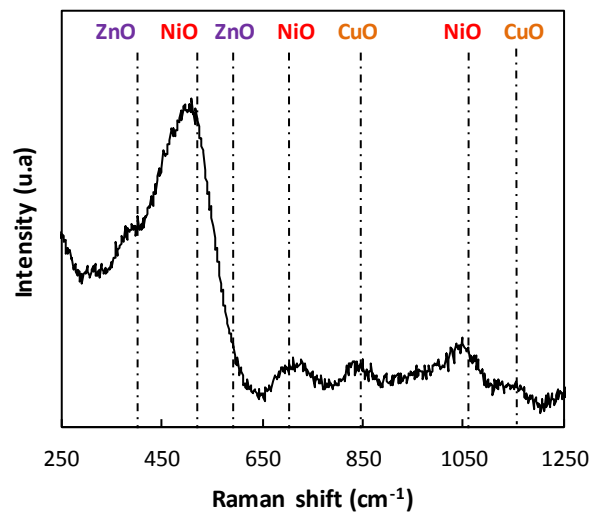


Figure 3. 6 : Analyses Raman réalisées sur la trace de fretting à la défaillance électrique $N_c = 100\,000$ cycles (Objectif: x100, $\lambda=532 \text{ nm}$, taille de spot: $0,72 \mu\text{m}$, 25 mW, réseau: 1200 l/mm) (Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$, $HR=10\%$, $T=25^\circ\text{C}$)

3.2.3 Evolution de la dégradation de l'interface

Afin d'étudier la relation entre l'évolution de la résistance électrique de contact (REC) et la dégradation de l'interface, des analyses EDX ont été réalisées sur des essais de fretting interrompus, en suivant la même méthodologie d'analyse que précédemment.

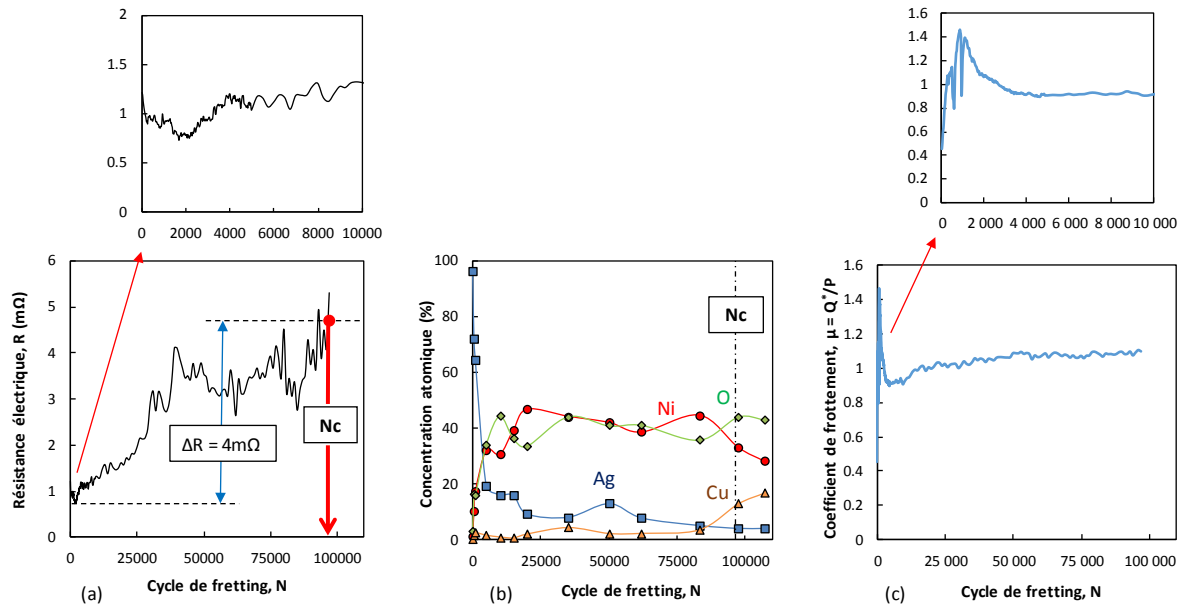


Figure 3. 7 : (a) Evolution de la résistance électrique de contact au cours d'un essai de fretting.
 (b) Evolution des concentrations des éléments présents dans l'interface.
 (c) Evolution du coefficient de frottement, μ .
 (Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$, $HR=10\%$, $T=25^\circ\text{C}$)

La résistance électrique, R , diminue légèrement lors des 2 000 premiers cycles de fretting puis augmente de façon quasi linéaire jusqu'à environ 25 000 cycles. Ensuite une zone de fluctuation de peut être observée jusqu'à 80 000 cycles avant que la résistance augmente rapidement, conduisant ainsi à la défaillance électrique (**Figure 3. 7 (a)**). Concernant l'évolution des concentrations en éléments dans la trace (**Figure 3. 7 (b)**), il peut être noté que le taux d'argent diminue brutalement lors des premiers cycles de fretting, $[\text{Ag}]$ passe en dessous de 20 at.% après seulement 5 000 cycles. Ainsi, la forte adhésion entre les surfaces en début d'essai, comme en témoigne le pic du coefficient de frottement (phénomène de cold-welding, **Figure 3. 7 (c)**), entraîne une usure importante du revêtement. Ensuite, une diminution continue de la concentration en argent est observée jusqu'à la défaillance électrique traduisant un régime stable de l'usure en lien avec l'augmentation linéaire de la REC et une évolution stable du coefficient de frottement. L'évolution des concentrations en nickel et cuivre traduit également l'augmentation de l'usure. En effet, la forte délamination du revêtement argent lors des premiers cycles entraîne l'apparition rapide du nickel. Ensuite la concentration en nickel $[\text{Ni}]$ est stable jusqu'à ce que l'usure de la sous-couche soit suffisamment importante. La concentration en nickel diminue alors en fin de vie du contact lorsque les éléments du substrat sont atteints. Une augmentation significative de la concentration en cuivre est alors constatée. Enfin, l'évolution du taux d'oxygène constitue un aspect intéressant. Celui-ci augmente fortement lors des premiers cycles de fretting, en lien avec la forte chute de $[\text{Ag}]$ et la mise à nu

des éléments métalliques constituant la sous-couche et le revêtement. Par la suite le taux d'oxygène est assez stable sur l'ensemble de l'essai de fretting traduisant la présence d'un film oxydé homogène depuis l'apparition du nickel et jusqu'à la défaillance électrique.

Ces analyses suggèrent donc que le critère de défaillance électrique retenu sur la concentration en argent semble plus pertinent que celui sur la concentration en oxygène. Cependant, la rapide augmentation de la concentration en cuivre observée avant la défaillance électrique interroge sur le rôle des oxydes de cuivre dans l'augmentation de la résistance électrique.

Afin d'analyser l'influence de l'apparition du cuivre sur la défaillance électrique, des essais de fretting ont donc été menés sur des contacts argent présentant une sous-couche de nickel plus épaisse ($e_{Ni} \approx 2,8 \mu m$). Il est tout d'abord important de noter que l'endurance obtenue pour ces contacts ($e_{Ni} \approx 2,8 \mu m$) est similaire à celle observée précédemment sur des contacts argent "standards" avec sous-couche nickel de $2 \mu m$ (i.e. $N_c \approx 100\,000$ cycles). La **Figure 3. 8** compare les concentrations atomiques, obtenues par analyses EDX, des éléments présents dans la trace à la défaillance électrique pour des contacts argent avec une sous-couche de nickel de $2 \mu m$ et de $2,8 \mu m$. Les analyses montrent ainsi des concentrations similaires en argent et en oxygène à la défaillance électrique pour ces deux configurations de contact. En revanche, les concentrations en nickel et en éléments du substrat (cuivre, zinc) diffèrent fortement. En effet, pour un contact avec une sous-couche de nickel plus importante ($e_{Ni} \approx 2,8 \mu m$), la défaillance électrique est atteinte alors que le substrat est à peine atteint, comme en témoigne les concentrations très faibles en cuivre et en zinc ($[Cu] = 1,5 \text{ at.}\%$, $[Zn] = 0,5 \text{ at.}\%$). La concentration en cuivre présent dans l'interface ne semble donc pas déterminante dans l'apparition de la défaillance électrique.

Ces résultats montrent que l'influence des oxydes de cuivre ou de zinc sur la défaillance électrique est similaire à celle des oxydes de nickel. Ainsi, la défaillance électrique est atteinte lorsque la concentration en argent devient trop faible pour assurer une bonne conductivité et lorsque l'interface est recouvert d'un film d'oxydes homogène (oxydes de nickel, cuivre et zinc).

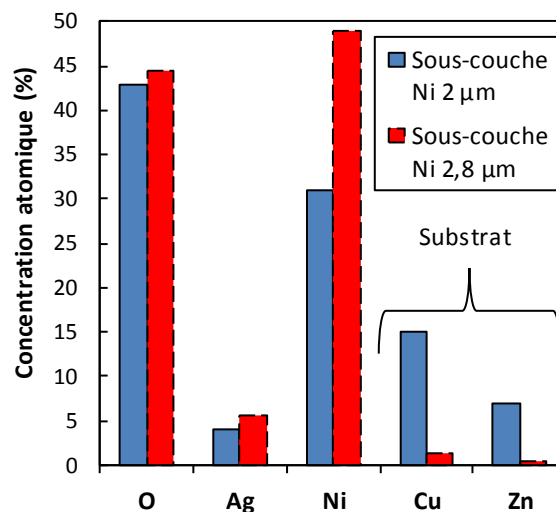


Figure 3. 8: Comparaison des compositions chimiques obtenues par analyse EDX à la défaillance électrique ($N_c \approx 100\,000$ cycles) sur des contacts laiton / Ni ($2\mu m$) / Ag ($2\mu m$) et laiton / Ni ($2,8 \mu m$) / Ag ($2\mu m$).

3.2.4 Conclusion

Dans cette partie, les mécanismes d'usure des contacts en argent ont été étudiés en milieu ambiant sec.

Le premier mécanisme d'usure qui intervient dans la dégradation de l'interface est l'usure adhésive. Les surfaces d'argent en contact présentant une forte adhésion, des jonctions sont créées induisant d'importants arrachements de matière. Le revêtement d'argent est ainsi fortement dégradé dès les premiers cycles de fretting laissant apparaître les éléments de la sous-couche et du substrat en surface.

Par la suite, un régime stabilisé d'usure se met en place. L'usure est principalement par oxydation (**Quinn** et al. 1983). En effet, après l'usure partielle du revêtement d'argent, les éléments non-nobles constituant la sous-couche et le substrat sont en contact avec l'environnement et soumis aux sollicitations de fretting, ce qui entraîne leur oxydation rapide. Un film d'oxydes se forme ainsi en surface (présence de plaquettes) puis sous l'effet du cisaillement, ce film se fracture en débris qui sont ensuite éjectés du contact. Le flux d'éjection des débris est assez élevé et la quantité de troisième corps piégé dans l'interface est faible. Une deuxième approche de ce mécanisme d'usure peut également être émise. Il peut, en effet, être supposé que l'usure des surfaces intervient principalement par abrasion entraînant la formation de débris qui, par la suite seulement, s'oxydent. Néanmoins, l'hypothèse d'une usure par oxydation semble à privilégier du fait de la taille des nano-débris observés et la présence de plaquettes dans l'interface, laissant davantage penser à des couches oxydées qu'à des agglomérats de débris. Il n'est enfin pas exclu que ces deux mécanismes d'usure soient couplés et interviennent simultanément.

Concernant la composition de l'interface, la formation d'oxyde de NiO, CuO et ZnO a été observée à la défaillance électrique. Enfin, une bonne conductivité du contact est assurée tant qu'une quantité suffisante d'argent est encore présente dans l'interface. Ces travaux semblent ainsi confirmer la condition de défaillance électrique lorsque la concentration en argent devient inférieure à une valeur seuil ($[Ag]_{th.} = 5 \text{ at.}\%$), avec une interface constituée d'une couche homogène d'oxydes ($[O] > [O]_{th} \approx 45 \text{ at.}\%$).

3.3 Influence de la force normale et du déplacement

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des paramètres de chargement (force normale et déplacement) sur le comportement en fretting des contacts électriques argent. Afin de représenter les cas réels de sollicitations observées sur connecteurs industriels, l'accommodation du déplacement sera prise en compte. Pour cela, les essais de fretting ont été réalisés en imposant une amplitude de déplacement (δ^*) au système (asservissement en déplacement) et non une consigne en amplitude de glissement du contact (δ_g^*). Comme vu précédemment lors de la description du cycle de fretting, (cf. Chapitre 1), l'amplitude de déplacement imposée (δ^*) peut être exprimée comme la somme de l'amplitude de glissement du contact (δ_g^*) et de l'accommodation tangentielle totale du déplacement (δ_T) (appareillage + contact). Cette dernière pouvant être supposée élastique, on obtient la description suivante du déplacement (**Figure 3. 9**):

$$\delta^* = \delta_g^* + \delta_T = \delta_g^* + C_T \times Q^* \quad (3.1)$$

Avec C_T la complaisance totale du système ($C_T = C_A + C_C$, avec C_A la complaisance de l'appareillage et C_C la complaisance du contact) et Q^* l'amplitude de la force tangentielle.

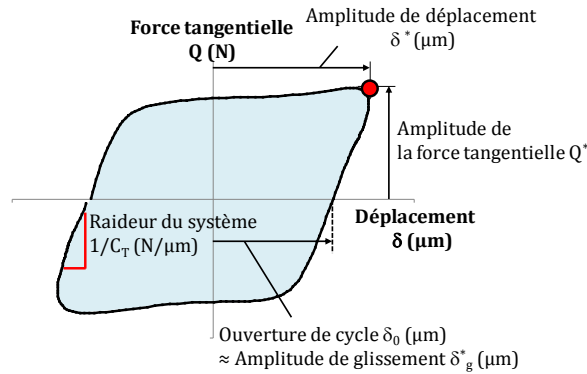


Figure 3. 9 : Description du cycle de fretting et de l'accommodation du déplacement

Dans un premier temps, l'impact de la force normale sur le régime de glissement (transition glissement partiel / glissement total) et sur l'endurance électrique sera étudié. Enfin, en se basant sur l'approche énergétique précédemment développée par **Laporte** et al., 2015, les effets couplés de la force normale et de l'amplitude de déplacement seront formalisés afin de prédire l'endurance des contacts en prenant en compte la complaisance du système.

Les essais de fretting ont été effectués sur des contacts CuZn37/Ni/Ag (**Figure 3. 10**) à une fréquence $f = 30\text{Hz}$. La température et l'humidité sont contrôlées et fixées à $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 10\%$.

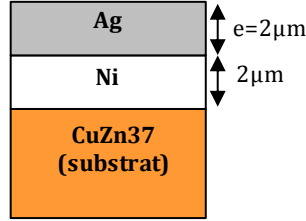


Figure 3. 10 : Configuration du contact étudié

3.3.1 Caractérisation du régime de glissement du contact

Comme vu précédemment, tant qu'une condition de glissement partiel est opérante au niveau du contact, une endurance électrique infinie est obtenue. Ainsi, il apparaît essentiel d'étudier et de formaliser l'évolution de l'amplitude de transition δ_t^* , marquant la transition entre glissement partiel (G.P) et glissement total (G.T), en fonction de l'effort normal.

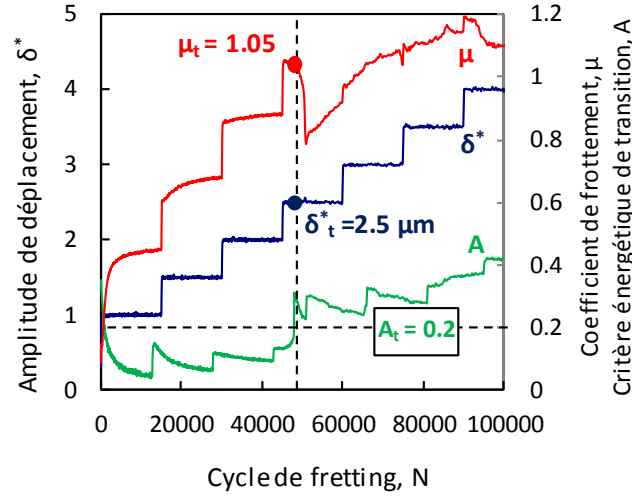
3.3.1.1 Etude expérimentale de la transition glissement total / glissement partiel

Afin de déterminer efficacement la condition de glissement opérante à l'interface, le critère énergétique de transition "A" a été utilisé. Pour rappel, "A" est définie par **Fouvry** et al., 1996 comme le ratio de l'énergie dissipée E_d par l'énergie totale E_t (énergie dissipée pour une raideur infinie du système):

$$A = \frac{E_d}{E_t} = \frac{E_d}{4 \times \delta^* \times Q^*} \quad (3.2)$$

Ensuite, le contact étudié étant équivalent à un contact sphère/plan (avec un rayon de sphère équivalent aux rayons des cylindres), il a été montré que la transition G.P/G.T est définie par une valeur seuil $A_t = 0,2$ (lorsque $A > A_t$, un régime de glissement total est opérant dans le contact) (cf. paragraphe 1.4.2.2 Régime de glissement).

Ainsi, dans un premier temps, afin d'établir expérimentalement la transition G.P/G.T, des essais en déplacement variable (VDA) (méthode introduite par **Voisin** et et., 1995) ont été réalisés pour différentes forces normales. Cette méthode consiste à augmenter progressivement l'amplitude de déplacement en suivant l'évolution du coefficient de frottement, μ , et du ratio énergétique A. L'amplitude de transition δ_t^* , pour une force normale donnée, peut ainsi être obtenue à partir d'un seul essai expérimental. La **Figure 3. 11** présente un exemple de test VDA effectué pour une force normale $P = 2N$. L'amplitude de déplacement est augmentée progressivement par petits incréments ($\Delta\delta^* = 0,5 \mu m$) et maintenue constante pendant une durée suffisante pour que la condition de glissement soit stabilisée ($\Delta N = 15\ 000$ cycles). La valeur de l'amplitude de transition est ensuite obtenue lorsque "A" dépasse la limite $A_t = 0,2$. Pour le test en question, à $P = 2N$, une amplitude de transition de $\delta_t^* = \pm 2,5 \mu m$ est obtenue. Il est également intéressant de noter que la transition G.P/G.T correspond également à une discontinuité du coefficient de frottement, marquant la transition entre le régime de frottement statique et de glissement dynamique.


 Figure 3. 11 : Méthode de déplacement variable, VDA. (Ag/Ag, $f=30\text{Hz}$, $P=2\text{N}$)

Cette méthode a été appliquée pour différentes force normales $P = [2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 \text{ N}]$, ainsi les amplitudes de transition correspondantes sont compilées dans la **Table 3. 1** tandis que la carte de fretting correspondante (i.e. $P - \delta_t^*$) est représentée sur la **Figure 3. 12**. L'évolution de la valeur expérimentale de l'amplitude de transition avec la force normale appliquée est quasi linéaire et passe par l'origine. Le coefficient de frottement à la transition G.P/G.T, μ_t , varie peu avec la force normale.

$P \text{ (N)}$	$\delta_t^* (\pm \mu\text{m})$ (otenues par VDA)	$\delta_{t,Mindlin}^* (\pm \mu\text{m})$ (calculées)	$\delta_A^* = \delta_t^* - \delta_{t,Mindlin}^* (\pm \mu\text{m})$	μ_t
2	2.5	0.78	1.72	1.05
3	4	1.02	2.98	1.01
4	5.5	1.24	4.26	0.96
5	6.5	1.44	5.06	1.1
6	7.5	1.62	5.88	1.06

 Table 3. 1: Amplitudes de transition pour différentes forces normales, obtenues par VDA (δ_t^*) et calculées avec le formalisme de Mindlin ($\delta_{t,Mindlin}^*$) et coefficient de frottement μ_t .

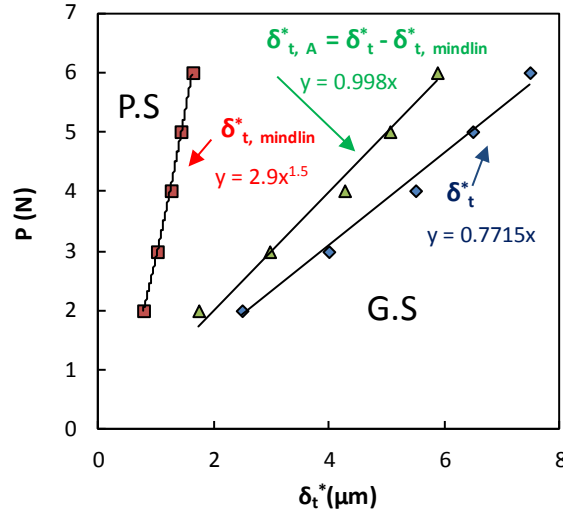


Figure 3. 12 : Carte de régime de glissement : évolution de l'amplitude de transition obtenue par VDA (δ_t^*) et calculée avec le formalisme de Mindlin ($\delta_{t, Mindlin}^*$) en fonction de la force normale P.

3.3.1.2 Formulation analytique de l'amplitude de transition δ_t^*

Une part importante du déplacement imposé est accommodée par le banc d'essai. Ainsi, l'amplitude de transition mesurée peut se définir comme la somme du déplacement réel du contact, pouvant être estimé par la théorie de **Mindlin**, 1949 et 1953 ($\delta_{t, Mindlin}^*$), et d'une partie accommodée par l'appareillage (montage expérimental + échantillon) ($\delta_{t,A}^*$) :

$$\delta_t^* = \delta_{t, Mindlin}^* + \delta_{t,A}^* \quad (3.3)$$

La théorie élastique de Mindlin, en se basant sur la théorie de **Hertz**, 1882, des solides semi-infinis, permet d'exprimer l'amplitude à la transition G.P/G.T par la formulation suivante (dans le cas présent, la présence du revêtement est "abusivement" négligée ce qui peut se justifier par le fait que l'épaisseur des dépôts est très faible ($e < 4 \mu\text{m}$) par rapport au rayon de Hertz ($a_H = 45 \mu\text{m}$ pour $P = 3\text{N}$)).

$$\delta_{t, Mindlin}^* = \frac{\mu \times P \times K_1}{a} \quad (3.4)$$

Où:

$$K_1 = \frac{3}{16} \times \left(\frac{2-\nu_1}{G_1} + \frac{2-\nu_2}{G_2} \right) \quad (3.5)$$

Avec G le module élastique de cisaillement:

$$G = \frac{E}{2 \times (1+\nu)} \quad (3.6)$$

Avec a le rayon de contact de Hertz (a_H):

$$a = \left(\frac{3 \times P \times R^*}{4 \times E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.7)$$

Avec E^* le module élastique équivalent:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (3.8)$$

Et R^* le rayon équivalent:

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (3.9)$$

En considérant l'équivalence sphère/plan du contact, $R_1 = R_{\text{sphère}} = R$ et $R_2 = R_{\text{plan}} = \infty$, ainsi $R^* = R$, avec R le rayon des cylindres croisés. De plus, le contact étant homogène ($E=E_1=E_2$ et $\nu=\nu_1=\nu_2$) l'expression peut être simplifiée comme suit:

$$\delta_{t, \text{Mindlin}}^* = \mu \times \frac{P^{2/3}}{R^{1/3}} \times K_M \quad (3.10)$$

Avec

$$K_M = \frac{3^{2/3}}{2^{5/3} \times E^{2/3}} \times \frac{(2-\nu) \times (1+\nu)}{(1-\nu^2)^{1/3}} \quad (3.11)$$

En négligeant la présence des revêtements et en considérant les propriétés élastiques du laiton CuZn37 (module élastique $E=101$ GPa et coefficient de Poisson $\nu=0,34$) et en tenant compte d'un coefficient de frottement estimé à $\mu=1,05$ (valeur moyenne pour les différentes forces normales appliquées), les valeurs de l'amplitude de transition $\delta_{t, \text{Mindlin}}^*$ sont calculées et compilées dans la **Table 3. 1**. La **Figure 3. 12** présente l'évolution de $\delta_{t, \text{Mindlin}}^*$ en fonction de P . Comme attendu de l'équation (3.10), une évolution en loi puissance est obtenue tel que:

$$P_t \propto \delta_{t, \text{Mindlin}}^{*3/2} \quad (3.12)$$

Il est important de noter que dans la théorie de Mindlin, l'amplitude de transition $G.P/G.T$ est ainsi proportionnelle à μ , $P^{2/3}$ et $R^{-1/3}$.

Le modèle de Mindlin prédit des valeurs d'amplitude de transition très petites par rapport à celles obtenues expérimentalement. Ceci suggère que le montage expérimental et surtout les échantillons présentent une raideur assez faible par rapport à celle du contact. Ainsi le déplacement mesuré est essentiellement accommodé par l'appareillage d'essai (montage expérimental + échantillon).

La contribution du déplacement de l'appareillage peut être estimée en soustrayant la part due au contact, $\delta_{t, \text{Mindlin}}^*$, de l'amplitude totale mesurée, δ_t^* . Ces valeurs, $\delta_{t, A}^*$, sont compilées dans la **Table 3. 1** et tracées sur la **Figure 3. 12**. Une évolution linéaire passant par l'origine est observée, confirmant l'idée que l'accommodation de l'appareillage d'essai peut s'exprimer à partir d'une équation linéaire avec la force normale P et le coefficient de frottement μ :

$$\delta_{t,A}^* = C_A \times Q_t^* = C_A \times \mu \times P \quad (3.13)$$

Avec C_A la complaisance de l'appareillage d'essai estimée à partir de la **Figure 3. 12** et de la valeur de μ , ainsi $C_A = 0,95 \mu\text{m/N}$ pour le banc d'essai et les échantillons étudiés.

Enfin, à partir de l'équation (3.3), (3.10) et (3.13), la transition G.T/G.P peut être approximée par la formule suivante :

$$\delta_t^* = \delta_{t,Mindlin}^* + \delta_{t,A}^* = \mu \times (K_M \times \frac{P^{2/3}}{R^{1/3}} + C_A \times P) \quad (3.14)$$

Cette expression permet de mettre en évidence que quel que soit la complaisance de l'appareillage d'essai, l'amplitude de transition δ_t^* , est proportionnelle au coefficient de frottement μ .

Enfin, la **Figure 3. 12** suggère une évolution linéaire de δ_t^* en fonction de P avec une pente de $1/0,77$. En supposant que l'amplitude de glissement est négligeable à la transition G.P/G.T, l'équation (3.1) permet d'écrire pour $\delta^* = \delta_t^*$:

$$\delta_t^* = \delta_g^* + \delta_T = \delta_g^* + C_T \times Q^* \quad (3.15)$$

Avec $\delta_g^* = 0$, d'où $\delta_t^* = \delta_T$ (l'accommodation totale du déplacement):

$$\delta_t^* = C_T \times Q_t^* = C_T \times \mu \times P \quad (3.16)$$

Avec $C_T = \frac{1}{0,77 \times \mu} = \frac{1}{0,77 \times 1,05} = 1,22 \mu\text{m/N}$, C_T étant la complaisance totale du système (appareillage et contact).

En couplant les équations (3.14) et (3.16), la complaisance totale du système peut s'exprimer par:

$$C_T = \frac{K_M}{(P \times R)^{1/3}} + C_A = C_C + C_A \quad (3.17)$$

Ainsi C_T dépend de P à la puissance $-1/3$. Cependant, les analyses expérimentales suggèrent une valeur quasi constante de C_T (i.e. $1,22 \mu\text{m/N}$). Cela peut en effet s'expliquer par la part dominante de la complaisance de l'appareillage, C_A , et la faible influence de P sur celle du contact, C_C (i.e. puissance $-1/3$). Dans la suite de l'étude, une valeur constante de la complaisance du système sera donc considérée ($C_T = 1,22 \mu\text{m/N}$).

3.3.2 Evolution de l'endurance électrique

Une fois la transition G.P/G.T établie, des essais de fretting ont été réalisés en régime de glissement total pour différentes forces normales, P , et différentes amplitudes de déplacement, δ^* .

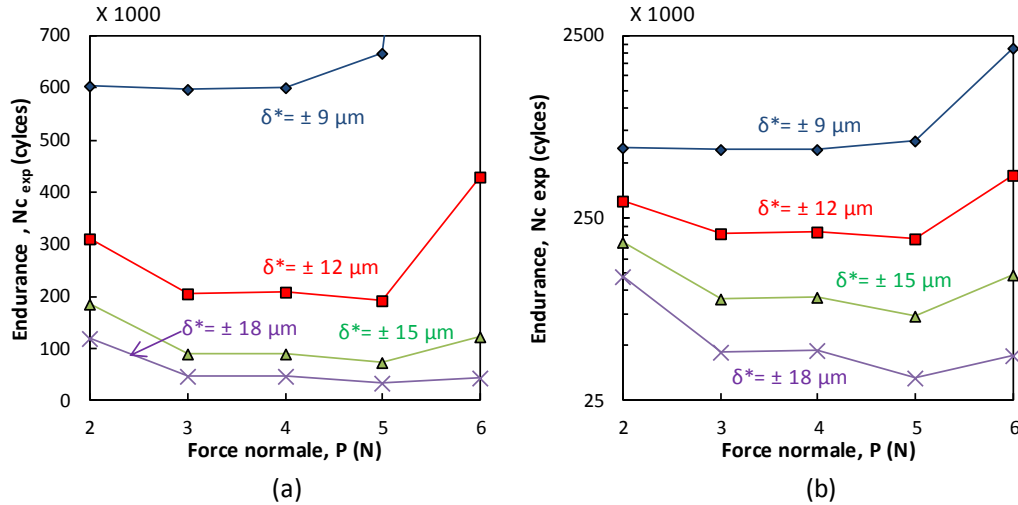


Figure 3. 13 : Evolution de l'endurance expérimentale, N_{c_exp} , en fonction de P , pour différentes amplitudes de déplacement (Ag/Ag, $f=30\text{Hz}$, $T=25^\circ\text{C}$, $HR=10\%$) (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique

La **Figure 3. 13** présente l'évolution de l'endurance électrique du contact, N_c , en fonction de la force normale appliquée pour différentes amplitudes de déplacement. Il est intéressant d'observer une évolution non-monotone de N_c avec P . Tout d'abord, N_c a tendance à diminuer avec l'augmentation de la force normale, en particulier pour des amplitudes de déplacement supérieures à $9 \mu m$. Ensuite, N_c reste quasi constant entre $P = 3\text{N}$ et $P = 5\text{N}$ quelle que soit l'amplitude de déplacement. Enfin, au-dessus de $P = 5\text{N}$, une augmentation de l'endurance est observée, particulièrement marquée pour les faibles amplitudes de déplacement.

L'hypothèse faite est que la cinétique d'usure, et donc l'endommagement électrique du contact, sont directement contrôlés par l'énergie de frottement dissipée dans l'interface. Ainsi, l'évolution non monotone de N_c en fonction de P suggère que l'augmentation de la force normale engendre dans un premiers temps une augmentation de l'énergie dissipée. Ensuite, au-dessus d'une certaine force normale, le glissement opérant dans le contact est considérablement réduit induisant une diminution de l'énergie dissipée (aire du cycle de fretting) et donc une augmentation de l'endurance.

Afin de compléter ces résultats, une cartographie étendue d'essais en fonction de P - δ^* a été réalisée : $3 \mu m < \delta^* < 20 \mu m$ et $2\text{N} < P < 6\text{N}$ (**Figure 3. 14**). Les résultats obtenus ont été compilés afin d'extraire les cartes de fretting de l'endurance N_c (**Figure 3. 15 (a)**) et de l'énergie dissipée par cycle, E_d (**Figure 3. 15 (b)**).

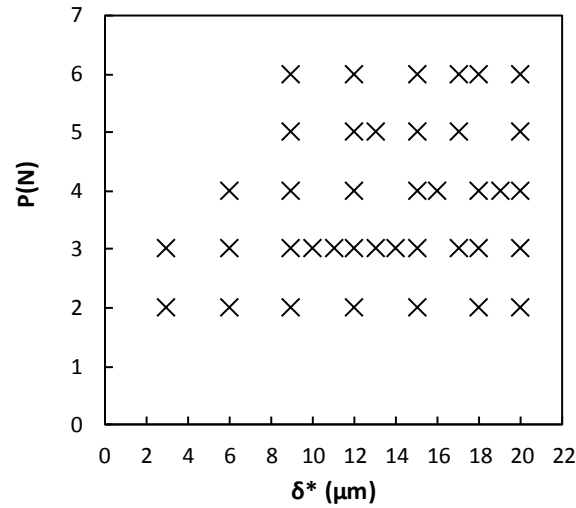


Figure 3. 14 : Cartographie des essais expérimentaux réalisés

Tout d'abord, comme mentionné en introduction (partie 3.1), pour une force normale donnée, l'endurance N_c augmente fortement lorsque l'amplitude de déplacement diminue. Lorsque δ^* passe en dessous de l'amplitude de transition δ_t^* , qui dépend de la force normale, une endurance infinie est alors obtenue en glissement partiel.

Ensuite, des courbes d'iso-endurance paraboliques sont observées (**Figure 3. 15 (a)**), similaires à celles présentées en **Figure 3. 13**. Une évolution similaire des iso-dissipation en forme de U est observée avec une évolution opposée à N_c (**Figure 3. 15 (b)**). Plus E_d est élevée, plus N_c est faible, cela confirme que l'endurance dépend directement de l'énergie dissipée.

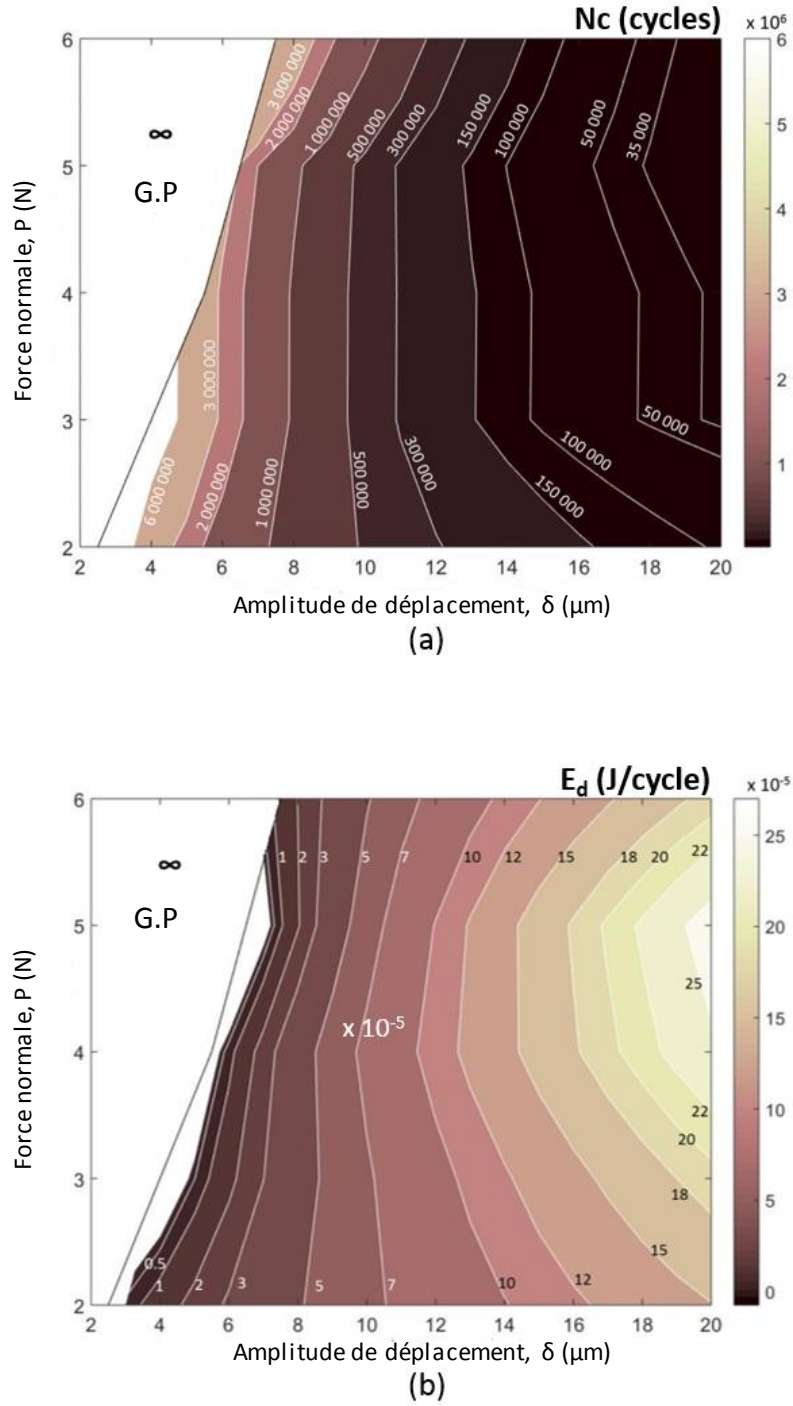


Figure 3. 15 : Cartes de fretting expérimentales de : (a) l'endurance, N_c (cycles) ; (b) l'énergie dissipée par cycle, E_d (J/cycle) en fonction de la force normale, P , et de l'amplitude de déplacement, δ .

3.3.3 Formalisation

3.3.3.1 Evolution de l'énergie dissipée, E_d

L'évolution du cycle de fretting avec la force normale en régime de glissement total est illustrée par la **Figure 3. 16**.

Le premier point clé est la réduction de l'amplitude de glissement, δ_g^* , lorsque la force normale augmente.

En effet, lorsque qu'une faible charge normale est appliquée, et par conséquent une faible force tangentielle ($Q^*=\mu.P$), l'accommodation tangentielle, δ_T^* , reste faible et la majeure partie du déplacement appliqué est converti en glissement au niveau du contact (**Figure 3. 16** (1)). Toujours en considérant une amplitude de déplacement (δ^*) constante, lorsque la force normale ainsi que la force tangentielle augmentent, l'accommodation totale du système (appareillage + contact) augmente de façon proportionnelle réduisant ainsi l'amplitude de glissement effective (**Figure 3. 16** (2) et (3)) selon l'expression suivante:

$$\delta_g^* = \delta^* - \delta_T = \delta^* - C_T \times Q^* = \delta^* - C_T \times \mu \times P \quad (3.18)$$

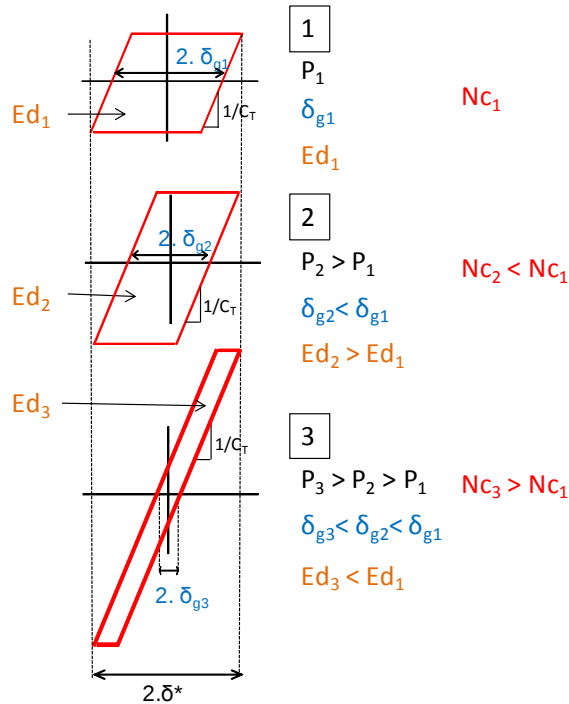


Figure 3. 16 : Evolution du cycle de fretting avec la force normale en condition de glissement total

Parallèlement à la réduction de l'amplitude de glissement, l'augmentation de la force normale entraîne une augmentation de la force tangentielle. Ainsi le cycle de fretting devient 'plus grand' avec P (**Figure 3. 16** (2) et (3)).

Comme mentionné précédemment, l'endurance électrique du contact dépend directement de la cinétique d'usure et par conséquent de l'énergie dissipée (i.e. air du cycle de fretting). Ainsi, les

effets synergiques de la réduction de l'amplitude de glissement et de l'augmentation de la force tangentielle entraînent une évolution non-monotone de l'énergie dissipée lorsque la force normale augmente.

Dans un premier temps, l'augmentation de la force tangentielle est prépondérante, l'énergie dissipée augmente (**Figure 3. 16 (2)**), entraînant une diminution de l'endurance. Ensuite, la réduction de l'amplitude de glissement devient majeure et l'énergie dissipée diminue (aire du cycle de fretting diminue), entraînant une augmentation de l'endurance (**Figure 3. 16 (3)**).

Il apparait donc essentiel de pouvoir expliciter l'évolution de l'énergie dissipée en fonction des paramètres de chargement, P et δ^* .

3.3.3.2 Formalisation de l'énergie dissipée

En prenant en compte une description trapézoïdale du cycle de fretting, l'énergie dissipée (i.e. l'aire du cycle) peut être approximée, comme vu précédemment de la façon suivante :

$$E_d = 4 \times \delta_g^* \times \mu_e \times P \quad (3.19)$$

En couplant les équations (3.18) et (3.19) $E_{d,th}$ peut être exprimée comme suit :

$$E_{d,th} = 4 \times \mu_e \times (P \times \delta^* - C_T \times \mu \times P^2) \quad (3.20)$$

Avec $\mu_e = 0,9$, $\mu = 1,05$ et $C_T = 1,22 \mu\text{m/N}$.

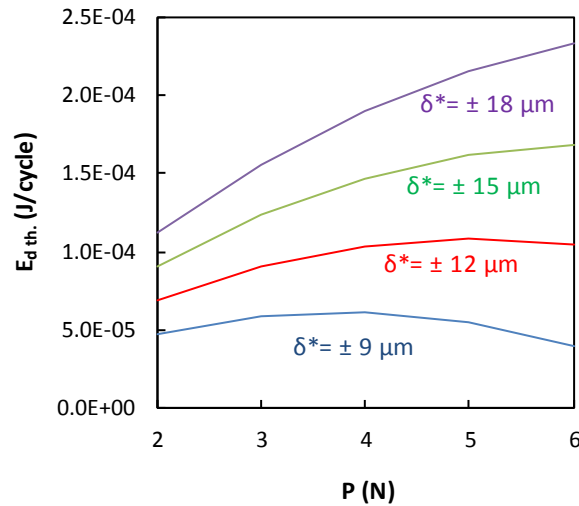


Figure 3. 17 : Evolution de l'énergie dissipée théorique, $E_{d,th}$ (Eq.3.20), en fonction de P pour différentes amplitudes de déplacement ($\mu_e = 0,9$, $\mu = 1,05$ et $C_T = 1,22 \mu\text{m/N}$).

La **Figure 3. 17** présente l'évolution de l'énergie dissipée théorique (Eq. 3.20) sur l'intervalle $[2\text{N} - 6\text{N}]$ pour des amplitudes de déplacement équivalentes à celles étudiées expérimentalement (**Figure 3. 13**).

Comme observé pour l'analyse de N_c , des évolutions non monotones de $E_{d,th}$ sont obtenues pour les amplitudes de déplacement $\delta^* = \pm 9 \mu\text{m}$ et $\delta^* = \pm 12 \mu\text{m}$. Le maximum de dissipation est observé entre $P = 4\text{N}$ et $P = 5\text{N}$, ce qui correspond aux plus faibles durées de contact observées sur la

Figure 3. 13. En ce qui concernent les amplitudes de déplacement plus importantes ($\delta^* = \pm 15\mu\text{m}$ et $\delta^* = \pm 18\mu\text{m}$), celles-ci favorisent une augmentation continue de l'énergie dissipée pouvant être reliée à une augmentation plus faible de N_c pour $\delta^* = \pm 15\mu\text{m}$ ou à une stabilisation de l'endurance pour $\delta^* = \pm 18\mu\text{m}$.

Une telle corrélation entre N_c et E_d confirme que l'endurance dépend de la cinétique d'usure liée elle-même à la dissipation au sein de l'interface. De plus, l'évolution de $E_{d_{th}}$ justifie les évolutions non monotones de N_c observées sur la **Figure 3. 15**.

3.3.3.3 Formalisation de l'endurance théorique, $N_{c_{th}}$

Reprenant des travaux couplant la durée de vie d'un revêtement à la densité d'énergie dissipée dans le contact (**Fouvry et al., 2007; Fouvry et al., 2014**), **Laporte et al., 2015**, montrent que l'endurance électrique peut être reliée de fait à la densité moyenne d'énergie dissipée dans l'interface, φ , à travers une loi puissance décroissante.

La densité moyenne d'énergie dissipée par cycle peut être exprimée par :

$$\varphi = \frac{E_d}{A} \quad (3.21)$$

Avec E_d l'énergie moyenne dissipée par cycle pouvant être estimée par le ratio de l'énergie dissipée cumulée et du nombre de cycles appliqués N_c :

$$E_d = \frac{\sum E_{d_{Nc}}}{N_c} \quad (3.22)$$

et A la surface de contact finale, mesurée à la défaillance électrique.

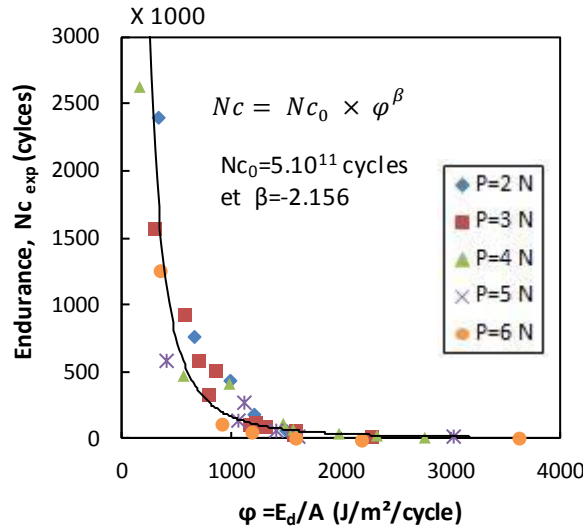


Figure 3. 18 : Evolution de l'endurance N_c en fonction de la densité d'énergie dissipée par cycle φ (Ag/Ag, $f=30\text{Hz}$, $T=25^\circ\text{C}$, $RH=10\%$, $2\text{N} < P < 6\text{N}$, $\pm 3\mu\text{m} < \delta^* < \pm 20\mu\text{m}$)

La **Figure 3. 18** présente l'évolution des endurances N_c obtenues à partir de la matrice d'essai (**Figure 3. 14**) en fonction de la densité d'énergie dissipée correspondante.

Tous les points suivent une seule courbe maîtresse. Cela confirme la corrélation entre l'endurance N_c et la densité d'énergie dissipée dans l'interface. Cette relation peut s'exprimer par la loi puissance :

$$N_c = N_{c_0} \times \varphi^\beta \quad (3.23)$$

Avec N_{c_0} l'endurance lorsque $\varphi = 1 \text{ J/m}^2/\text{cycle}$. Pour le contact Ag/Ag étudié, les coefficients suivants ont été trouvés, $N_{c_0} = 5.10^{11}$ cycles et $\beta = -2,156$.

Afin de prédire l'endurance N_c en fonction des paramètres d'essai, la densité d'énergie dissipée doit être explicitée. Pour cela, l'évolution de φ avec l'aire de contact A a été étudiée.

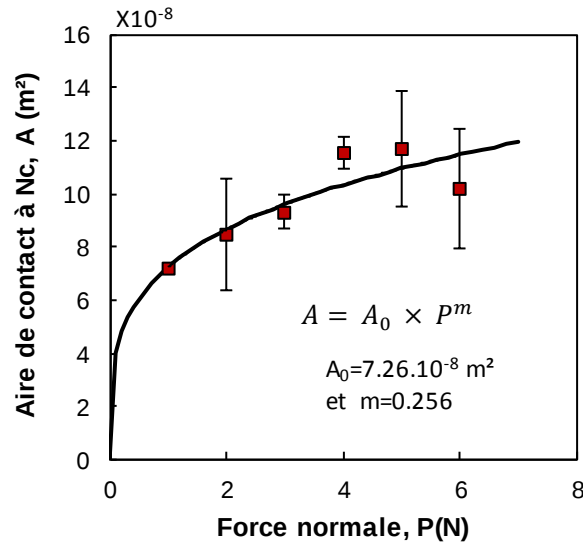


Figure 3. 19 : Aire de contact moyenne à la défaillance électrique en fonction de la force normale. (Ag/Ag, $f=30\text{Hz}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{RH}=10\%$, $2\text{N} < P < 6\text{N}$, $\pm 3\mu\text{m} < \delta^* < \pm 20\mu\text{m}$)

La **Figure 3. 19** montre l'évolution de la surface de contact, A , à la défaillance électrique en fonction de la force normale appliquée. Une augmentation asymptotique est observée pouvant être exprimée par une loi puissance telle que:

$$A = A_0 \times P^m \quad (3.24)$$

Pour le contact Ag/Ag étudié, les coefficients $A=7.26.10^{-8} \text{ m}^2$ et $m=0.256$ ont été trouvés.

Ainsi, en couplant les équations (3.20) (3.21) et (3.24), la densité d'énergie dissipée peut être exprimée par:

$$\varphi = \frac{4 \times \mu_e (P \times \delta^* - C_T \times \mu \times P^2)}{A_0 \times P^m} \quad (3.25)$$

$$\varphi = \frac{4 \times \mu_e}{A_0} \times P^{1-m} \times (\delta^* - C_T \times \mu \times P) \quad (3.26)$$

Enfin, les durées théoriques peuvent être extrapolées en couplant les équations (3.23) et (3.26) soit :

$$Nc_{th} = Nc_0 \times \left[\frac{4 \times \mu_e \times (P \times \delta^* - C_T \times \mu \times P^2)}{A_0 \times P^m} \right]^\beta \quad (3.27)$$

Il peut être noté que deux coefficients de frottement (μ et μ_e) sont ici considérés afin de prendre en compte l'augmentation de la force tangentielle pendant le plateau de glissement (cf. description du cycle de fretting Chapitre 1). Pour une condition de frottement constant ($\mu_e = \mu$), l'expression précédente peut donc être simplifiée en conséquence.

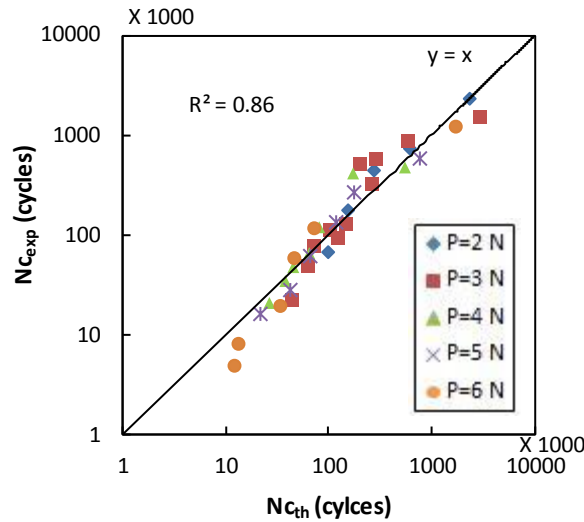


Figure 3.20 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques (Eq. 3.27) de l'endurance électrique

La **Figure 3.20** compare les valeurs d'endurance obtenues expérimentalement à celles prédites par le modèle proposé (3.27). Une très bonne corrélation est obtenue ce qui confirme une fois de plus la pertinence de l'approche de densité énergétique afin de prédire l'endurance électrique des contacts. Ces travaux permettent ainsi d'explicitier une formulation de l'endurance en fonction des paramètres de chargement (amplitude de déplacement et force normale) en tenant compte de l'accommodation tangentielle du montage, des échantillons et du contact à travers la compliance totale du système, C_T .

Ainsi, à partir de ces formulations, il est possible d'extrapoler la carte de fretting théorique quantifiant la dissipation en fonction de la force normale et du déplacement (**Figure 3. 22 (a)**) ; mais également celle des durées correspondantes (**Figure 3. 22 (b)**).

Une très bonne corrélation est observée entre les cartes de fretting d'endurance expérimentale (**Figure 3. 15 (a)**) et théorique (**Figure 3. 22 (b)**). Des pentes positives similaires sont observées pour les iso-endurances proches de la transition G.P/G.T (amplitudes de déplacement faibles, $\delta^* < 9\mu\text{m}$), qui prennent progressivement par la suite une forme parabolique ($9\mu\text{m} < \delta^* < 16\mu\text{m}$), et enfin deviennent des courbes asymptotiques décroissantes pour les amplitudes de déplacement plus importantes ($\delta^* > 16\mu\text{m}$).

Ainsi, pour une amplitude de déplacement donnée $\delta^* < 9\mu\text{m}$, l'endurance augmente avec la force normale. Ensuite, pour $9\mu\text{m} < \delta^* < 16\mu\text{m}$, l'endurance présente une évolution non monotone en forme de U, avec un minimum d'endurance entre $P = 4\text{N}$ et $P = 5\text{N}$. Enfin, pour les fortes amplitudes de déplacement, $\delta^* > 16\mu\text{m}$, N_c présente une diminution asymptotique avec l'augmentation de P . Ces trois comportements différents sont également bien illustrés par la **Figure 3.21** qui compare l'évolution des durées expérimentales et théoriques en fonction de la force normale pour différentes amplitudes de déplacement.

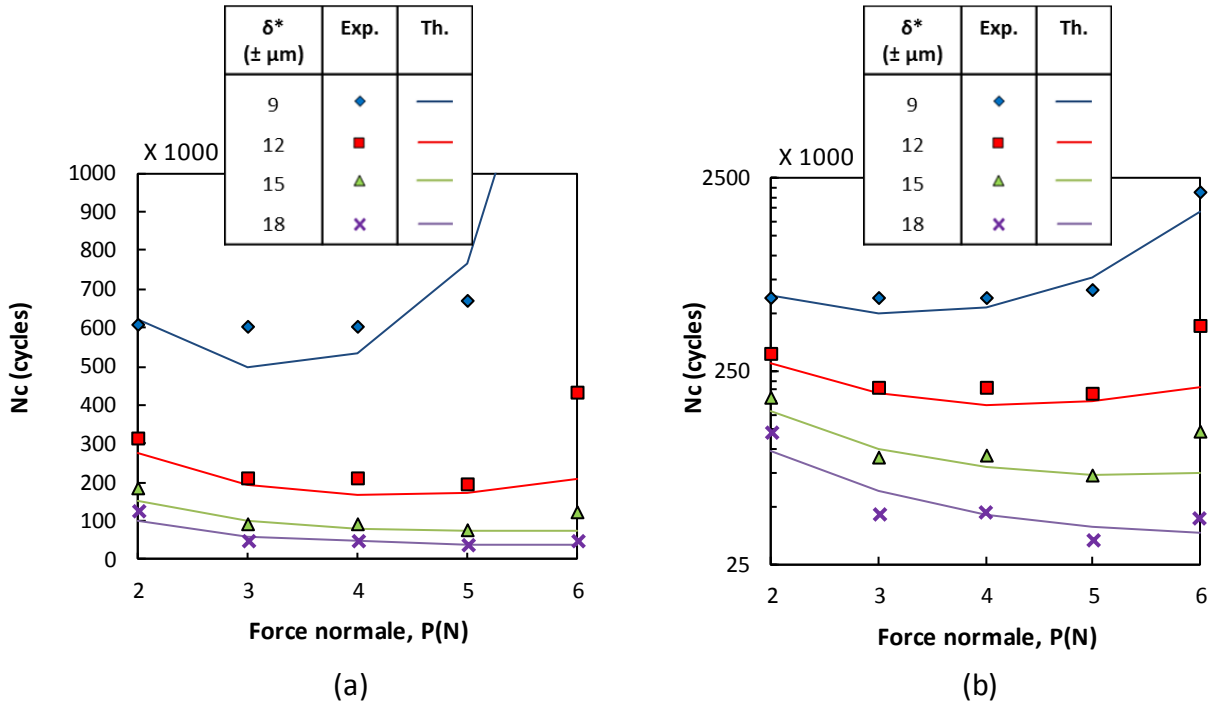


Figure 3.21 : Comparaison entre les valeurs d'endurance expérimentales et théoriques en fonction de la force normales pour différentes amplitudes de déplacement, avec (a) une échelle linéaire, (b) une échelle logarithmique

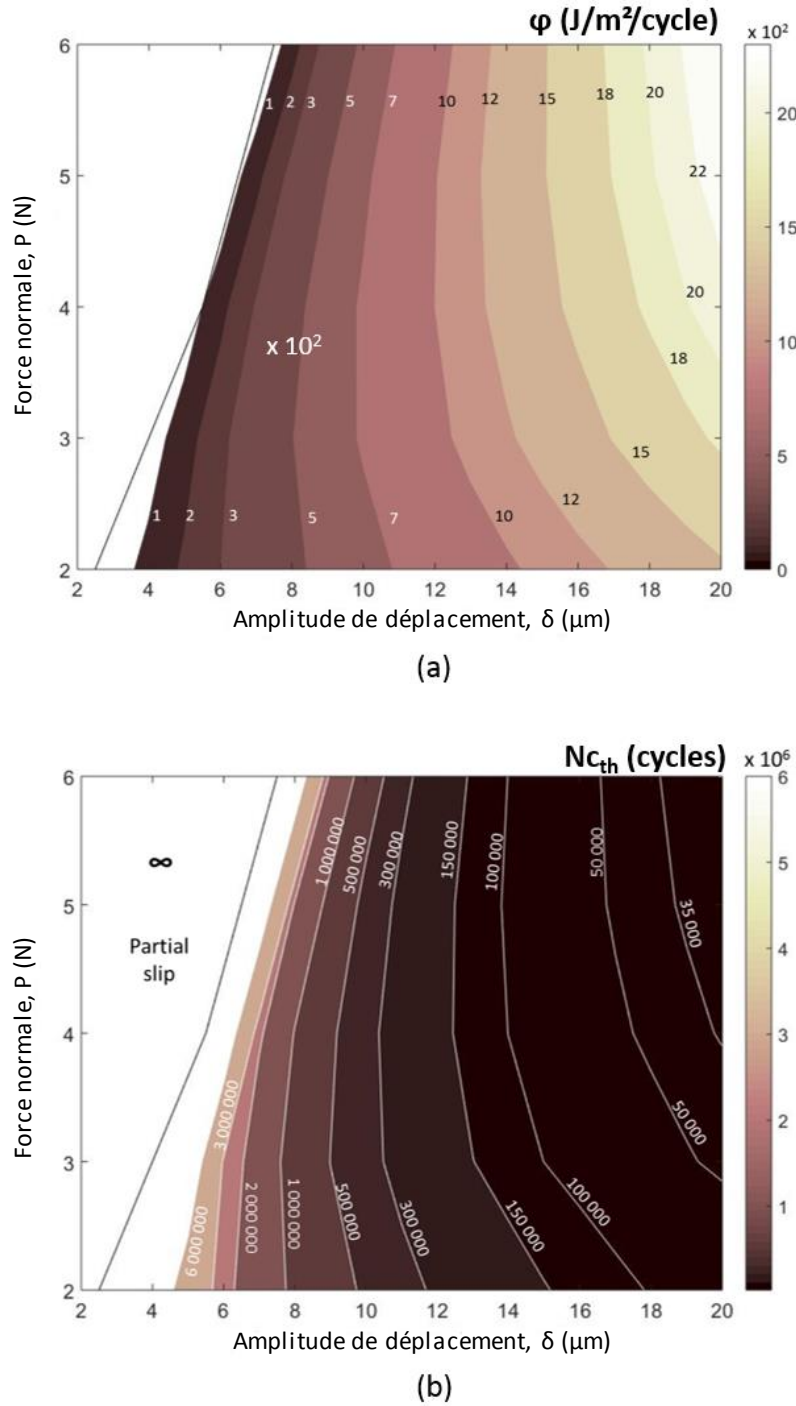


Figure 3. 22 : Cartes de fretting théoriques de : (a) la densité d'énergie dissipée par cycle, ϕ_{th} ($\text{J/m}^2/\text{cycle}$) (Eq. 3.26) ; (b) l'endurance électrique, $N_{c_{th}}$ (cycles) (Eq. 3.27) en fonction de la force normale, P , et de l'amplitude de déplacement, δ .

3.3.4 Conclusion

Dans cette partie, les effets synergiques de la force normale et de l'amplitude de déplacement ont été étudiés sur des contacts en argent. Les domaines d'endurance infinie (glissement partiel) et finie (glissement total) ont tous deux été explicités.

L'amplitude de transition G.P/G.T a été exprimée en tenant compte du formalisme de Mindlin et de l'accommodation élastique du système. Pour les conditions d'essai étudiées, la majeure partie de l'accommodation du déplacement est en fait due à l'appareillage d'essai, permettant de considérer une formulation linéaire de l'accommodation:

$$\delta_t^* = C_T \times \mu \times P \quad \text{avec } C_T \text{ la complaisance tangentielle totale du système.}$$

En ce qui concerne la réponse électrique du contact en endurance finie, des essais de fretting ont été réalisés en glissement total pour diverses amplitudes de déplacement et forces normales afin de générer une carte d'endurance de fretting. Un comportement non monotone de l'endurance électrique en fonction de l'effort normal appliqué a été montré.

L'énergie dissipée a également été traitée afin de générer une carte de fretting similaire $E_d = f(P, \delta^*)$. Ces deux cartes de fretting mettent en évidence le lien direct entre l'énergie dissipée et l'endurance : plus la dissipation est importante, plus l'endurance est faible.

Il a été montré que l'évolution non monotone de E_d avec P était induite par la réduction de l'amplitude de glissement effective due à l'augmentation de l'accommodation tangentielle. Au travers d'un formalisme relativement simple, il est possible d'exprimer l'endurance électrique du contact telle que:

$$\text{Si } \delta^* < \delta_t^* : N_c \rightarrow \infty \text{ avec } \delta_t^* = \mu \times (K_M \times \frac{P^{2/3}}{R^{1/3}} + C_A \times P)$$

$$\text{Si } \delta^* > \delta_t^* : N_c = N_{c0} \times \left[\frac{4 \times \mu_e \times (P \times \delta^* - C_T \times \mu \times P^2)}{A_0 \times P^m} \right]^\beta$$

Malgré la simplicité de la formulation et le nombre limité de variables nécessaires pour calibrer le modèle (i.e. C , μ , A_0 , m and β), une très bonne prédiction de l'endurance électrique des contacts Ag/Ag est obtenue.

3.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude du comportement d'un contact en argent soumis à des sollicitations de fretting en milieu ambiant et sec.

Dans un premier temps, les modes d'usure de l'interface ont été étudiés afin de comprendre les phénomènes conduisant à la défaillance électrique.

Il a été montré que l'usure du revêtement d'argent intervient assez rapidement, entraînant l'oxydation des éléments composant la sous-couche et le substrat. Une couche d'oxyde est ainsi rapidement présente dans l'interface et cela jusqu'à la défaillance électrique. Il y a très peu d'accumulation du troisième corps au sein de l'interface, les oxydes de NiO, CuO et ZnO formés sont en effet éjectés du contact sous forme de débris pulvérulents entraînant l'usure des surfaces et un appauvrissement en argent. Lorsque la concentration en argent, dont la présence dans l'interface permet d'assurer une bonne conductivité, devient inférieure à une valeur seuil (i.e. $[Ag]_{th.} = 5 \text{ at.}\%$), la défaillance électrique est atteinte. Cela confirme ainsi les critères d'endurance des contacts électriques tels que $N = N_c$ si $[Ag] > [Ag]_{th.} = 5 \text{ at.}\%$ et $[O] > [O]_{th.} = 45 \text{ at.}\%$ (**Fouvry** et al., 2011; **Laporte** et al., 2015).

Ensuite, l'influence de l'amplitude de déplacement et de la force normale ont été étudiées afin de comprendre l'impact des paramètres de chargement sur la réponse mécanique du système (**Pompanon** et al., 2019).

La transition glissement partiel/ glissement total a ainsi été caractérisée à partir du formalisme de Mindlin et en tenant compte de l'accommodation du système.

Les effets synergiques de la force normale et du déplacement ont ensuite été étudiés en glissement total montrant l'influence de l'accommodation tangentielle sur l'évolution de l'énergie dissipée et de l'endurance. Cette étude a mis en évidence l'impact direct de la dissipation d'énergie dans l'interface sur l'endurance des contacts, confirmant en effet que la défaillance électrique des contacts Ag/Ag est essentiellement liée à l'usure des surfaces et donc à l'énergie de frottement dissipée dans l'interface.

Enfin, une expression simple, basée sur la densité d'énergie dissipée, a été formulée afin de prédire l'endurance des contacts en fonction de la force normale et de l'amplitude de déplacement.

Cette approche, établie pour un contact Ag/Ag, pourrait certainement s'appliquer à d'autres contacts nobles comme l'or pour lequel la défaillance électrique est également déterminée par le taux d'Or présent dans l'interface. Des études supplémentaires sont toutefois nécessaires pour évaluer si une telle approche peut être appliquée à des matériaux non nobles tels que le revêtement d'étain pour lesquels l'endurance est principalement déterminée par la cinétique d'oxydation des surfaces.

- Chapitre 4 -
INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR DES
CONTACTS ARGENT:
IMPACT DU SUBSTRAT ET DE LA SOUS-COUCHE

Sommaire

4.1 Introduction	119
4.2 Comportement des contacts en fretting sans vieillissement.....	120
4.2.1 INFLUENCE DE LA SOUS-COUCHE DE NICKEL	121
4.2.2 INFLUENCE DE LA NATURE DU SUBSTRAT	121
4.3 Analyses des contacts après vieillissement (T = 150 °C, t = 3 500 h).....	122
4.3.1 CONTACTS LAITON/Ni/AG.....	122
4.3.1.1 Analyses de la surface	122
4.3.1.2 Analyses en coupe	123
4.3.1.3 Evolution de la structure et de la dureté du substrat laiton	124
4.3.1.4 Conclusion.....	125
4.3.2 CONTACTS LAITON/AG.....	126
4.3.2.1 Analyse de la surface	126
4.3.2.2 Analyse en coupe.....	127
4.3.2.3 Evolution de la dureté du revêtement	128
4.3.2.4 Conclusion.....	129
4.3.3 CONTACTS BRONZE/Ni/AG	131
4.3.3.1 Analyses de la surface	131
4.3.3.2 Analyses en coupe	132
4.3.3.3 Conclusion.....	133
4.3.4 CONTACTS BRONZE/AG.....	134
4.3.4.1 Analyses de la surface	134
4.3.4.2 Analyses en coupe	135
4.3.4.3 Conclusion.....	137
4.4 Comportement des contacts en fretting après vieillissement.....	138
4.4.1 CONTACTS AVEC SOUS-COUCHE NICKEL: LAITON/Ni/AG ET BRONZE/Ni/AG	138
4.4.1.1 Evolution du coefficient de frottement.....	138
4.4.1.2 Résistances électriques de contact	139
4.4.1.3 Endurances électriques.....	141
4.4.2 CONTACTS SANS SOUS-COUCHE NICKEL: LAITON/AG ET BRONZE/AG	142
4.4.2.1 Evolution du coefficient de frottement.....	142
4.4.2.2 Résistances électriques de contact	144
4.4.2.3 Endurances électriques.....	146
4.5 Synthèse.....	148
4.5.1 RESISTANCE ELECTRIQUE DE CONTACT INITIALE.....	148
4.5.2 RESISTANCE ELECTRIQUE DE CONTACT MINIMALE.....	149
4.5.3 ENDURANCE ELECTRIQUE.....	150
4.6 Conclusion.....	152

4.1 Introduction

Les connecteurs électriques peuvent être soumis à des températures plus ou moins élevées en fonction de leur positionnement sur le véhicule. En phase de fonctionnement, ces températures peuvent atteindre les 125 – 150 °C proche du moteur. Au cours du chapitre précédent, la température a été fixée à 25 °C. Néanmoins, l'élévation de la température peut avoir une influence critique sur le vieillissement des connecteurs. **Bordignon**, 2009 a, en effet, étudié ce phénomène sur des contacts électriques en étain montrant les limites d'utilisation de ces revêtements à haute température. Il a été ainsi montré que les phénomènes de diffusion, thermiquement activés, induisent la formation d'intermétalliques néfastes au comportement électrique de ces dépôts.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'influence de la température sur le vieillissement des contacts électriques argent. Pour cela, différents types de configurations de contacts seront considérés afin d'étudier l'impact de la composition du substrat et de la présence d'une sous-couche de nickel.

Dans un premier temps, les performances des différentes configurations de contact seront étudiées sans vieillissement thermique afin d'analyser le rôle du substrat et de la sous-couche nickel lors des phases de fretting. Ensuite, les contacts seront analysés après vieillissement thermique afin de mettre en évidence les phénomènes de diffusion mis en jeu pour les différentes configurations de contact étudiées. Enfin, des essais de fretting seront réalisés après la phase de vieillissement afin de comparer les performances des contacts en fonction de leur composition.

L'influence du vieillissement thermique a donc été étudiée sur différentes configurations de contacts électriques (**Figure 4. 1**). Deux types de substrat ont été utilisés : un laiton CuZn37 et un bronze CuSn8. Ensuite sur ces substrats, une sous-couche de nickel (2µm) a été appliquée ou non, afin d'étudier l'influence de cette sous-couche pour bloquer les phénomènes de diffusion. Enfin, un revêtement d'argent de 2 µm a été appliqué. Une dernière configuration consiste à compenser l'absence de sous-couche nickel en doublant l'épaisseur d'argent.

Les différents contacts ont été placés dans une étuve sous air à 150 °C pendant 3 500 h (environ 5 mois).

Les essais de fretting ont été réalisés avec une ouverture de cycle constante $\delta_0 = 9\mu\text{m}$ (asservissement en ouverture de cycle) à une fréquence $f = 30\text{Hz}$, avec une force normale constante de $P = 3\text{N}$. La température est fixée à $T = 25^\circ\text{C}$ et l'humidité à $HR = 10\%$. Les paramètres d'essai sont ainsi fixés afin de comparer les performances des différents contacts.

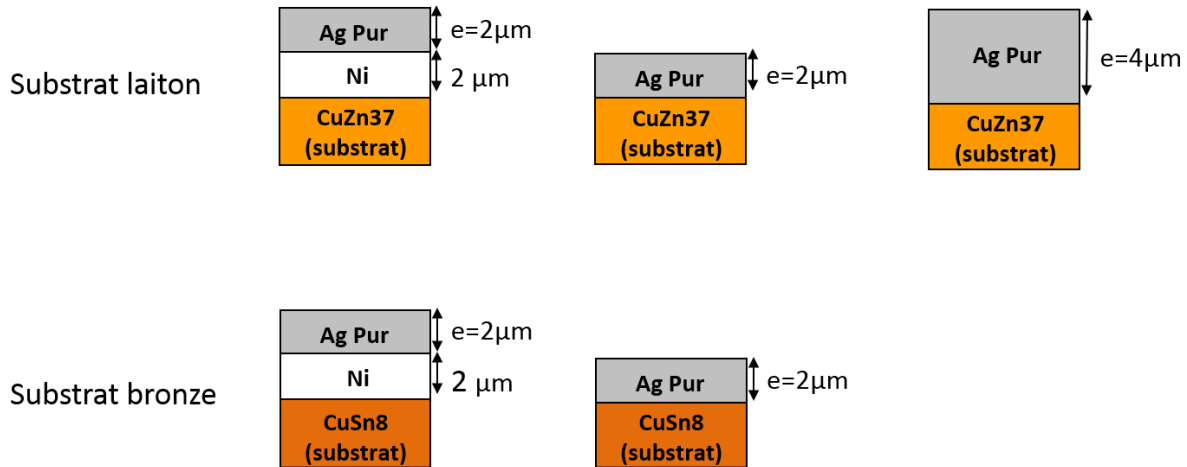


Figure 4. 1 : Schémas des différentes configurations de contacts étudiés (avec ou sans vieillissement à 150 °C durant 3 500h).

4.2 Comportement des contacts en fretting sans vieillissement

Dans un premier temps, des essais de fretting ont été réalisés sur les différentes configurations de contacts non vieillis afin d'étudier l'influence de la nature du substrat et de la présence de la sous-couche de nickel sur l'endurance électrique.

La **Figure 4. 2** présente les valeurs d'endurance électrique obtenues pour les différents contacts étudiés.

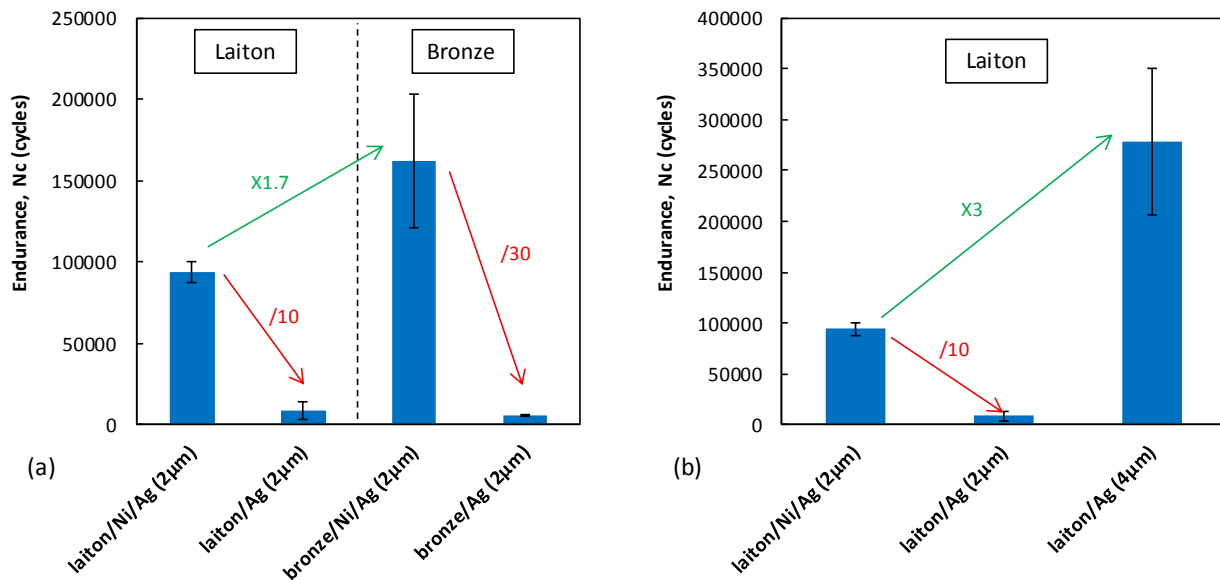


Figure 4. 2 : Endurances électriques en fretting des contacts étudiés.
(a) Substrats laiton et bronze avec ou sans nickel. (b) Substrat laiton.

4.2.1 Influence de la sous-couche de nickel

Quel que soit le substrat utilisé, l'absence de la sous-couche de nickel entraîne une forte chute de l'endurance électrique (**Figure 4. 2 (a)**). En effet, la durée de vie est divisée par 10 dans le cas d'un substrat laiton et par 30 dans le cas d'un substrat bronze, ceci sans vieillissement thermique.

Cela s'explique par le fait que la sous-couche constitue une barrière à la diffusion des éléments du substrat. En l'absence de sous-couche, ces éléments diffusent sous l'action des sollicitations de fretting et atteignent plus rapidement la surface. Leur oxydation rapide dans l'interface entraîne donc une diminution de l'endurance électrique. La diffusion des éléments du substrat durant la phase de fretting à température ambiante et en l'absence de sous-couche nickel a été mise en évidence par **Jedrzejczyk** et al., 2009 sur des contacts en bronze revêtus en étain. Ce phénomène s'explique par une augmentation de la vitesse de diffusion sous contraintes provoquée par la déformation plastique et l'apparition de nouveaux défauts d'écrouissage (**Forestier** et al., 1958).

Une deuxième hypothèse pourrait être liée à la forte dureté du nickel (pour rappel, $H_{(Ni)} = 4$ GPa) par rapport à celle des substrats utilisés ($H_{(CuSn8)} = 2,6$ GPa et $H_{(CuZn37)} = 1,5$ GPa). Cette plus haute dureté permet une meilleure tenue du revêtement et donc pourrait induire une meilleure résistance à l'usure.

Si la présence de la sous-couche de nickel semble donc indispensable dans le cas d'une faible épaisseur d'argent, l'absence de nickel peut cependant être compensée par une épaisseur plus importante d'argent en surface. En effet, dans le cas d'un contact en laiton sans sous-couche nickel mais avec une épaisseur d'argent de $4\text{ }\mu\text{m}$, l'endurance est fortement augmentée par rapport à un contact avec sous-couche nickel et revêtement d'argent de $2\text{ }\mu\text{m}$ (**Figure 4. 2 (b)**). Cela s'explique par le fait que la quantité d'argent disponible pour assurer une bonne conduction électrique est fortement augmentée. De plus, l'épaisseur d'argent devient suffisamment importante pour retarder la diffusion des éléments du substrat en surface pendant la phase de fretting.

4.2.2 Influence de la nature du substrat

La comparaison de l'endurance des contacts laiton/Ni/Ag ($2\text{ }\mu\text{m}$) et bronze/Ni/Ag ($2\text{ }\mu\text{m}$) montre que les performances des contacts en substrat bronze sont meilleures ($N_c = 162\text{ }000$ cycles pour le bronze contre $N_c = 100\text{ }000$ cycles pour le laiton) (**Figure 4. 2 (a)**).

Cette différence d'endurance en fonction du substrat peut s'expliquer par la différence de dureté entre le laiton et le bronze utilisés. Le bronze CuSn8 ($H = 2,6$ GPa) étant plus dur que le laiton CuZn37 ($H = 1,5$ GPa), il peut permettre un meilleur soutien de la sous-couche de nickel, diminuant ainsi la fracturation de celle-ci sous l'effet du contact (force normale et cisaillement). La sous-couche étant moins dégradée, celle-ci assure d'une part plus efficacement un rôle de barrière à la diffusion des éléments du substrat pendant la phase de fretting et permet d'autre part une meilleure tenue du revêtement.

4.3 Analyses des contacts après vieillissement ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3\,500\text{ h}$)

Après vieillissement (3 500 h à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), des analyses en surface et en coupe ont été réalisées sur les différentes configurations de contacts.

4.3.1 Contacts laiton/Ni/Ag

4.3.1.1 Analyses de la surface

Après vieillissement, la surface des contacts laiton/Ni/Ag présente un aspect ternis surement dû à l'oxydation de surface avec la température. Afin de confirmer cela, des observations MEB et des analyses EDX ont été menées.

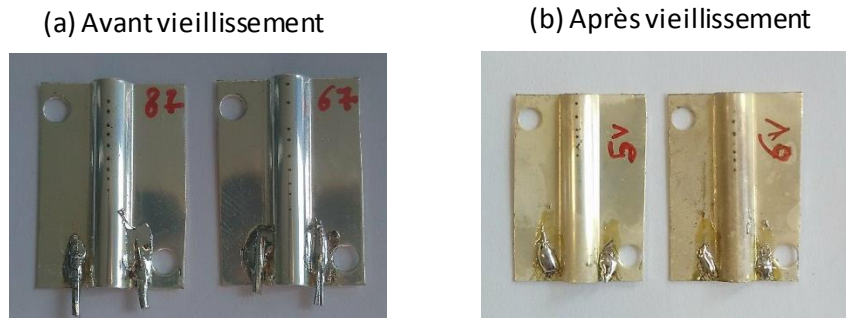


Figure 4. 3 : Aspect visuel des contacts laiton/Ni/Ag avant (a) et après b) vieillissement

Les analyses EDX effectuées à la surface des contacts après vieillissement révèlent en effet la présence d'oxydes en surface (**Figure 4. 4**). Au vu des proportions obtenues ($[\text{Ag}] = 62\text{ at.}\%$ et $[\text{O}] = 36\text{ at.}\%$) la formation d'oxyde d'argent Ag_2O semble probable. Les observations MEB à fort grossissement et les analyses EDX révèlent également que la surface semble couverte de petits agglomérats d'argent non oxydé. Enfin, il faut noter que l'argent est le seul élément métallique présent en surface. Ainsi, la sous-couche de nickel confirme sa capacité à bloquer la diffusion des éléments du substrat vers la surface.

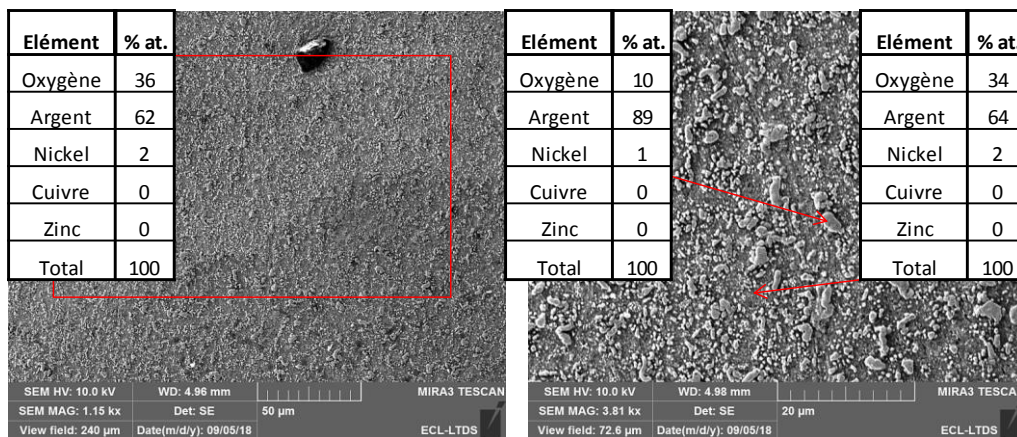


Figure 4. 4 : Observations MEB et analyses EDX de la surface des contacts laiton/Ni/Ag après vieillissement

4.3.1.2 Analyses en coupe

Afin de confirmer le rôle de la sous-couche de nickel lors du vieillissement thermique, des analyses en coupe ont été réalisées.

La **Figure 4. 5** présente les observations optiques ainsi que l'évolution des concentrations des différents éléments sur les profils des coupes métallographiques. Avant le vieillissement, comme attendu, deux couches sont observées. L'une en surface associée au dépôt d'argent; l'autre, entre l'argent et le substrat, correspondant à la sous-couche de nickel.

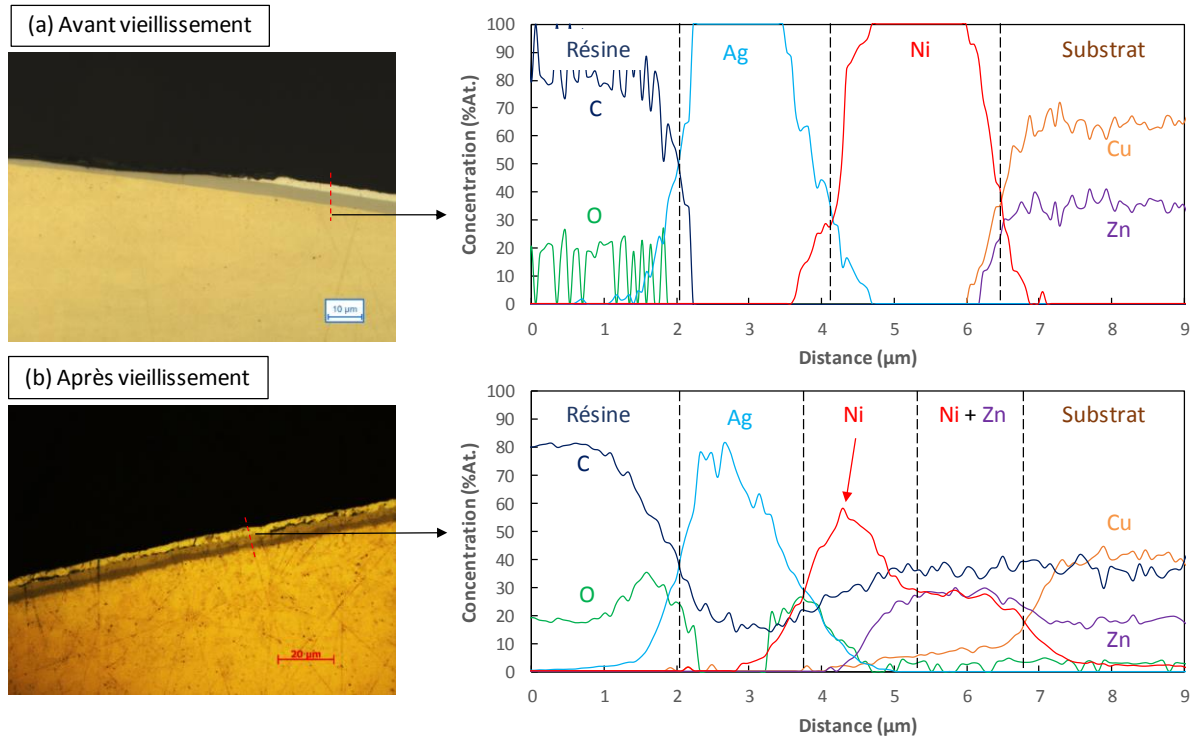


Figure 4. 5 : Observations au microscope optique et analyses EDX des profils de coupe (a) avant et (b) après vieillissement d'un contact laiton/Ni/Ag.

Après vieillissement, les observations optiques révèlent en revanche la présence de trois couches qui apparaissent avec des contrastes légèrement différents. Les profils de concentrations (EDX) suggèrent en effet une interdiffusion du zinc et du nickel formant ainsi une nouvelle couche sous la couche initiale de nickel, composée de nickel et de zinc.

Il faut également noter la présence d'oxygène sur les profils EDX au niveau de la frontière Ag/Ni suggérant l'oxydation du nickel. Cela semble confirmé par les observations optiques qui révèlent la présence de zones noires oxydées entre le revêtement d'argent et la sous-couche de nickel. En revanche le revêtement d'argent ne semble pas oxydé en profondeur, en effet de l'oxygène est détecté seulement en extrême surface de la couche d'argent.

Enfin, l'épaisseur globale du revêtement (2 sous couches + Ag) apparaît inchangée (environ 4,5 μm), en revanche l'épaisseur effective de la sous-couche de nickel diminue en conséquence passant de plus de 2 μm à environ 1,5 μm.

4.3.1.3 Evolution de la structure et de la dureté du substrat laiton

Des attaques chimiques ont été réalisées afin de mettre en évidence l'évolution de la structure du substrat. La **Figure 4. 6** présente les observations faites en coupe après attaque chimique du substrat.

Tout d'abord, une importante augmentation de la taille de grain du laiton est observée après vieillissement. En effet, celle-ci passe d'environ $3\ \mu\text{m}$ avant vieillissement à environ $20 - 30\ \mu\text{m}$ après vieillissement. Cette augmentation est due à un phénomène de recuit du substrat, pourtant effectué à une température assez faible ($150\ ^\circ\text{C}$) mais pendant une durée très grande ($3\ 500\ \text{h}$). Ce type de recuit de cristallisation est en effet habituellement effectué entre 450°C et 700°C pour ce type de laiton mais pendant des durées ne dépassant rarement les $2\ \text{h}$ (**Langevin et al.**, 2015). Ce procédé entraîne ainsi un remaniement de la structure au cours duquel certains grains ont grossi aux dépens d'autres qui ont disparu. Cette augmentation de la taille des grains entraîne une légère diminution de la dureté du substrat. En effet, des essais de micro-indentation ($F=50\ \text{mN}$, indenteur Berkovich) réalisés en coupe révèlent que la dureté diminue de $1\ 535 \pm 53\ \text{MPa}$ avant vieillissement à $1\ 354 \pm 49\ \text{MPa}$ après vieillissement. Cette diminution de la dureté peut être interprétée par la loi de Hall-Petch.

Enfin, les images obtenues après attaque chimique permettent d'observer la diffusion du nickel dans le substrat qui utilise comme chemin privilégié les joints de grains. Il semble en effet cohérent que les modes de diffusion mis en jeu soient essentiellement les "courts-circuits" de diffusion (surface et joints de grains, **Guiraldenq.**, 1994) au vu de la très faible température de vieillissement appliquée par rapport aux températures de fusion des matériaux présents.

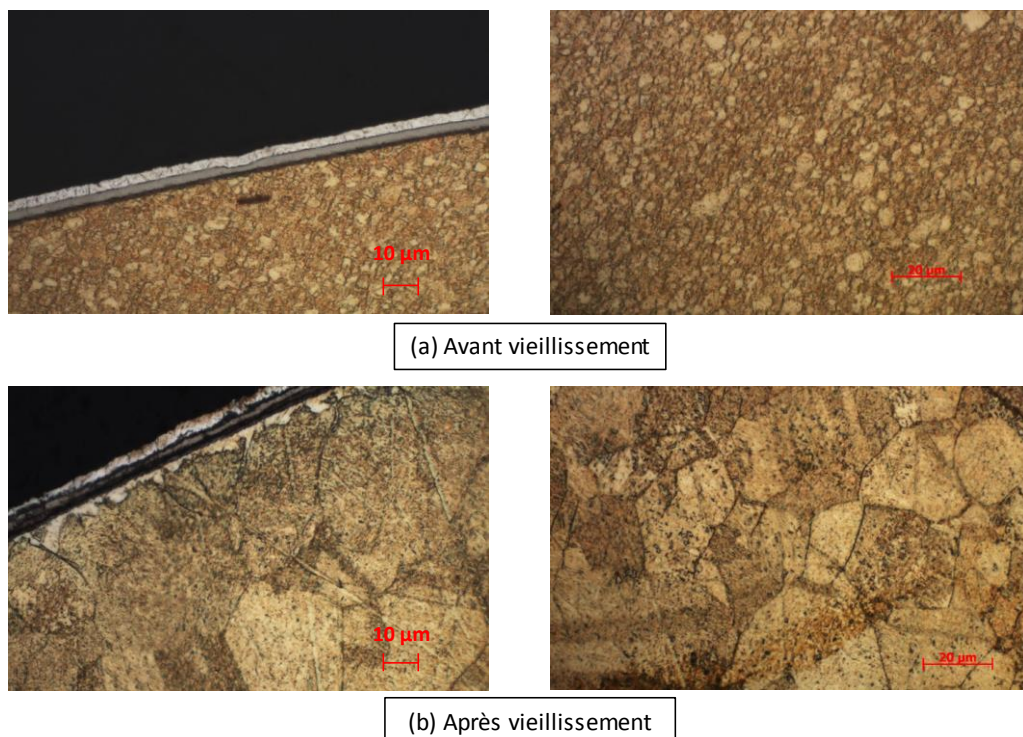


Figure 4. 6 : Observations en coupe au microscope optique après attaque chimique d'un contact laiton/Ni/Ag (a) avant et (b) après vieillissement thermique

4.3.1.4 Conclusion

Le vieillissement thermique des contacts laiton/Ni/Ag provoque un phénomène d'interdiffusion du zinc et du nickel entraînant la formation d'une solution solide dite secondaire (formation d'une phase homogène β_1 du diagramme d'équilibre Ni-Zn (**Figure 4. 7**) avec, compte tenu des compositions mesurées sur les profils EDX, $[\text{Ni}] \approx [\text{Zn}] \approx 50 \text{ \%wt.}$) (**Figure 4. 5**, $z = 6 \mu\text{m}$). Ainsi, après refroidissement, une couche homogène d'un composé défini proche des proportions $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{50}$ est alors obtenue. La principale conséquence de ce phénomène de diffusion est la réduction de l'épaisseur effective de la sous-couche de nickel.

Le fait que le zinc diffuse plus vite que le cuivre avec le nickel s'explique par la relation entre la solubilité et la diffusion présentée plus tôt (cf. Chapitre 1). Pour rappel, un élément diffuse d'autant plus vite lorsque son numéro atomique est supérieur à celui de l'élément de base. Cela ne s'applique que pour les éléments ayant le même nombre de couches électroniques et la diffusion est d'autant plus rapide lorsque le numéro atomique augmente (**Heurtel et al., 1973**). Cette règle s'applique donc parfaitement au cas présent. En effet le nickel, cuivre et zinc sont présents sur la même ligne du tableau périodique et dans l'ordre cité, ainsi cela explique que le zinc diffuse plus rapidement que le cuivre dans le nickel.

D'autre part, le vieillissement thermique provoque l'oxydation de l'argent en extrême surface. Un phénomène d'oxydation du nickel est lui aussi observé à la frontière revêtement/sous-couche. Cela correspond à un phénomène d'oxydation interne par diffusion de l'oxygène (**Godet, 1976**) favorisé par la porosité caractéristique des revêtements électrolytiques.

Enfin, le vieillissement thermique entraîne une forte augmentation de la taille de grain du substrat en laiton provoqué par un phénomène de recristallisation entraînant une légère baisse de sa dureté.

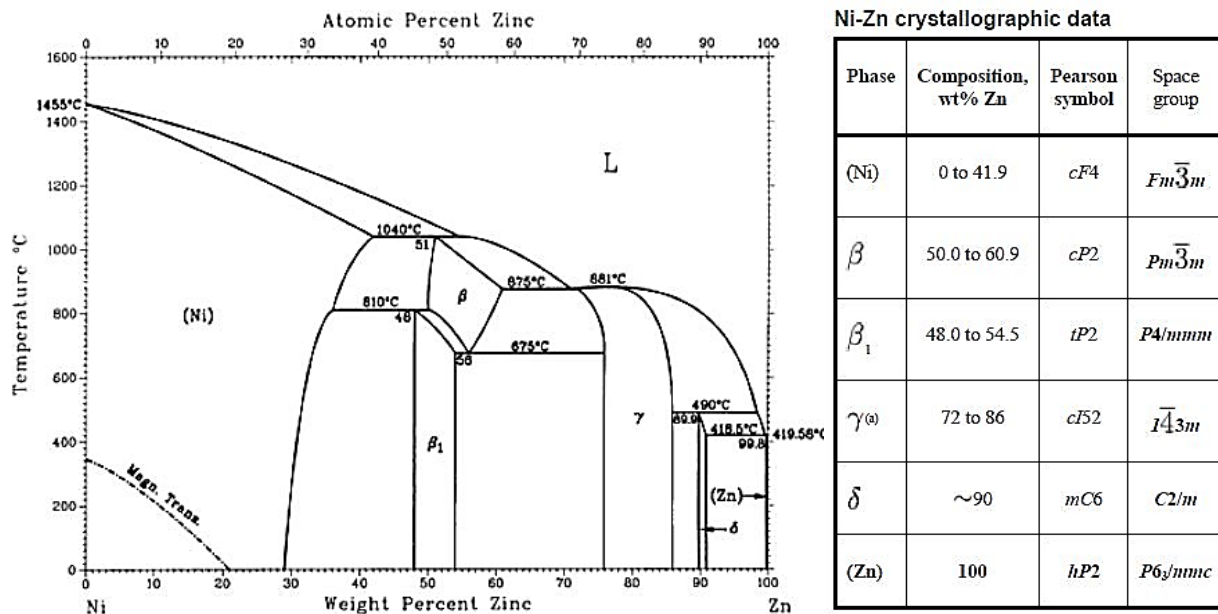


Figure 4. 7 : Diagramme d'équilibre Nickel – Zinc (**Nash et al., 1991**)

4.3.2 Contacts laiton/Ag

4.3.2.1 Analyse de la surface

Après vieillissement, la surface des contacts laiton/Ag présente un aspect ternis, plus sombre que pour la configuration précédente laiton/Ni/Ag (**Figure 4. 8**). Ce ternissement est induit par un phénomène d'oxydation de la surface avec la température. Afin de confirmer cela, des observations MEB et des analyses EDX ont été réalisées.

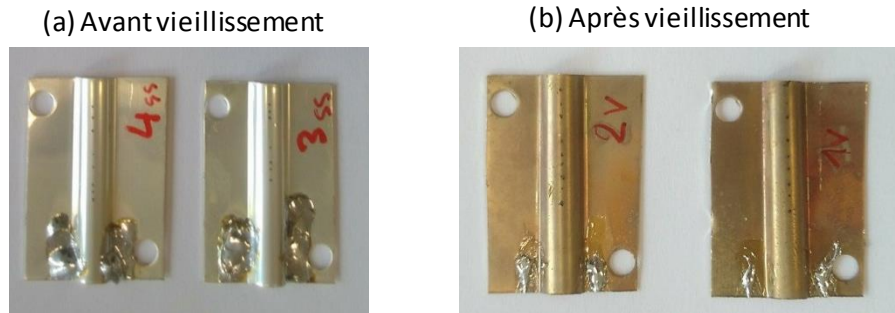


Figure 4. 8 : Aspect visuel des contacts laiton/Ag avant (a) et après (b) vieillissement

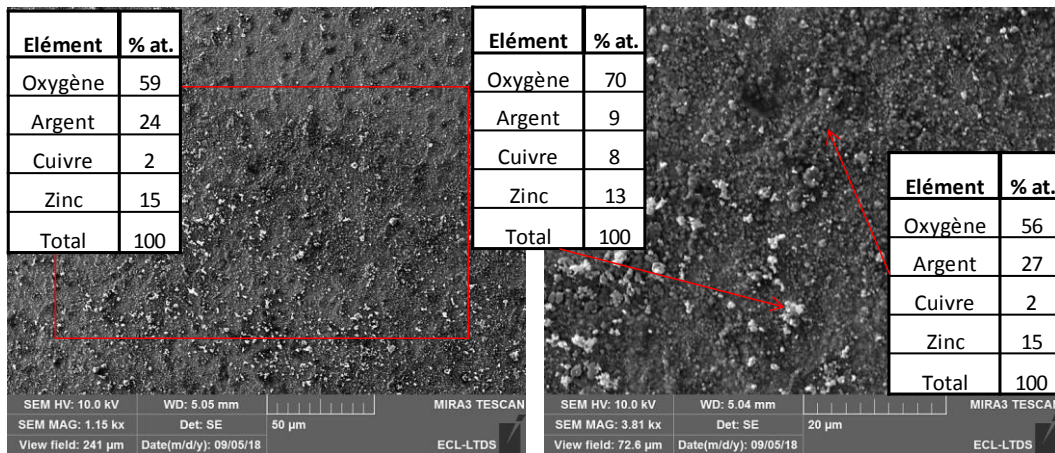


Figure 4. 9 : Observations MEB et analyses EDX de la surface des contacts laiton/Ag après vieillissement

Les analyses EDX révèlent la présence d'un taux important d'oxygène synonyme d'une forte oxydation de la surface (**Figure 4. 9**) ([O] = 59 %at.). Il faut noter la présence de zinc en surface ([Zn] = 15 %at.) et également de cuivre en proportion beaucoup plus faible ([Cu] = 2 %at.). L'argent reste l'élément métallique majoritaire en surface ([Ag] = 24 %at.).

Il semble ainsi qu'en l'absence de sous-couche nickel, les éléments du substrat diffusent jusqu'à la surface sous l'effet du vieillissement thermique. Ce phénomène semble cependant beaucoup plus rapide pour le zinc que pour le cuivre.

4.3.2.2 Analyse en coupe

Afin de confirmer les hypothèses de diffusion du zinc, des analyses en coupe ont été réalisées.

La **Figure 4. 10** présente les observations optiques ainsi que l'évolution des concentrations des différents éléments sur les profils de coupe métallographique.

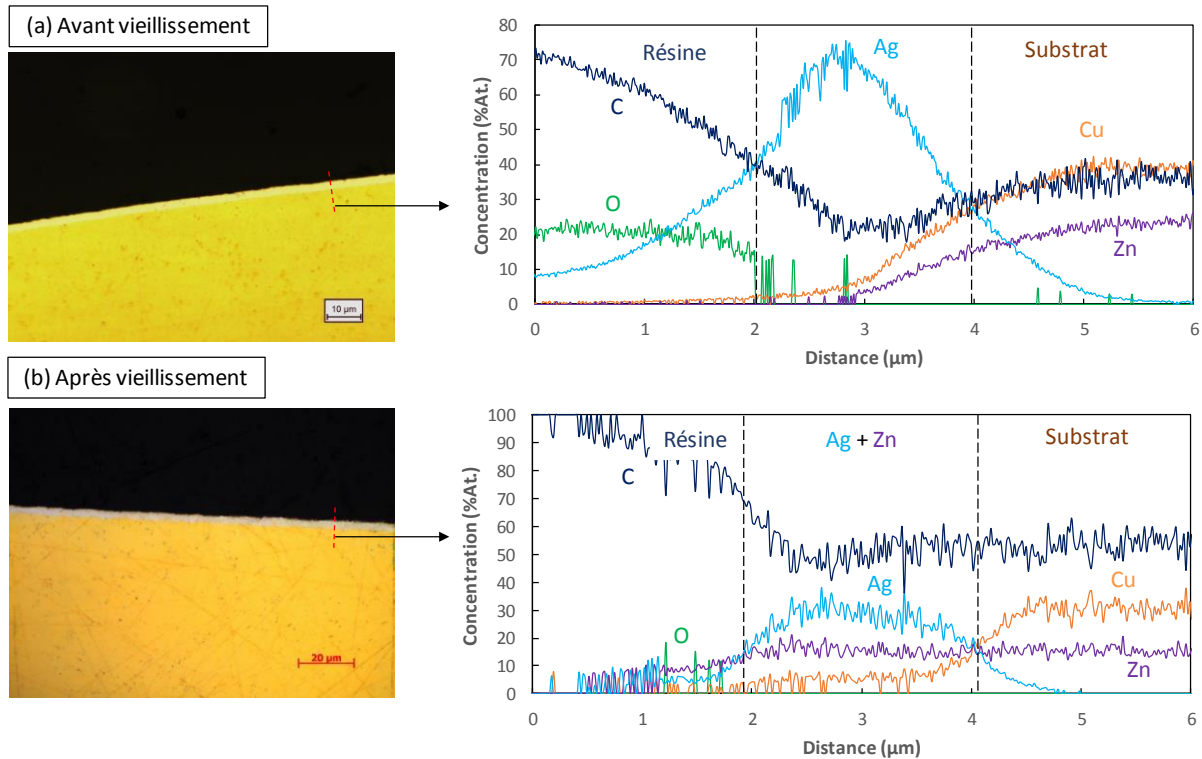


Figure 4. 10: Observations au microscope optique et analyses EDX des profils de coupe avant (a) et après (b) vieillissement d'un contact laiton/Ag

Après vieillissement, les observations optiques sont identiques et le revêtement semble intact. Cela est confirmé par l'image MEB (**Figure 4. 11** (a)) sur laquelle le revêtement apparaît homogène.

Cependant, les profils de concentrations confirment la diffusion du zinc dans l'argent. Le zinc se retrouve alors en proportion homogène ($[Zn] \approx 20 \text{ at.}\%$) sur toute l'épaisseur du revêtement. La diffusion du cuivre peut également être observée en plus faible quantité. La diffusion des espèces du substrat sous le revêtement semble apparaître sur les profils de coupe après attaque chimique (**Figure 4. 11** (b)).

Enfin, l'épaisseur du revêtement apparaît quasi identique sur les observations optiques ou MEB. En revanche, les profils EDX révèlent un pic d'argent beaucoup plus diffus témoignant de l'inter diffusion entre les espèces.

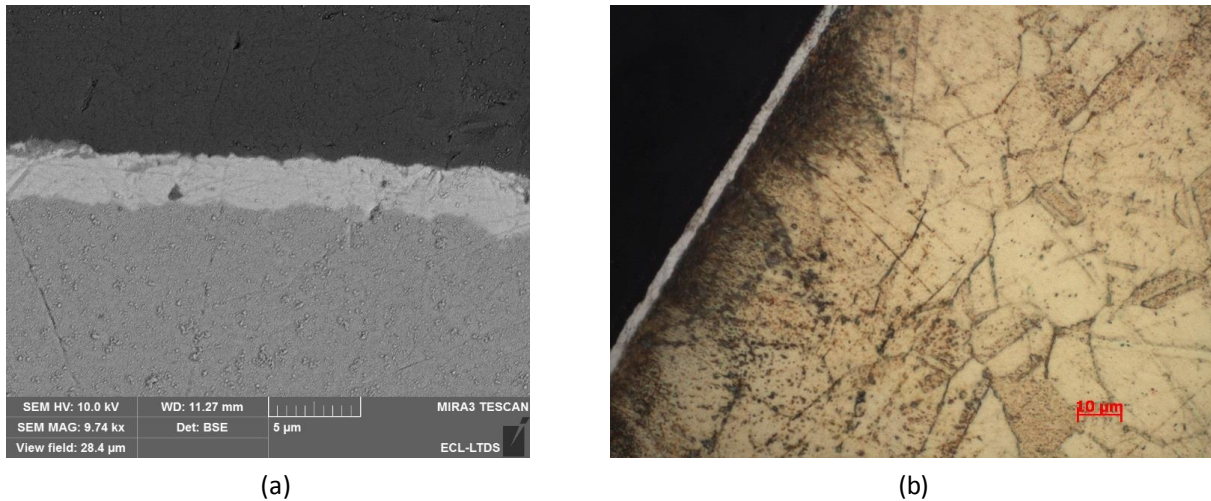


Figure 4. 11 : Observations en coupe du contact laiton/Ag après vieillissement, (a) au MEB, (b) au microscope optique après attaque chimique.

4.3.2.3 Evolution de la dureté du revêtement

Des essais de nano-indentation effectués en coupe dans le revêtement révèlent une augmentation de la dureté de cette couche après vieillissement (**Figure 4. 12**).

Les valeurs obtenues de dureté sont à prendre avec précaution (cf. dureté argent Chapitre 1). Cela est dû à la très faible charge appliquée (0,5 mN) nécessaire pour indenter dans l'épaisseur de revêtement qui est très mince. Pour une très faible profondeur d'indentation, l'influence de l'écaillage des surfaces lors de la préparation métallographique devient conséquente entraînant une surestimation importante des valeurs de dureté. Cependant, les préparations métallographiques des deux configurations indentées étant identiques, une comparaison "qualitative" des valeurs obtenues peut être considérée.

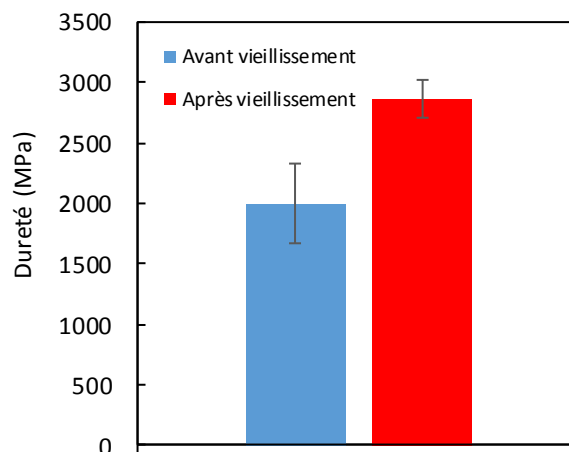


Figure 4. 12 : Mesures de nano-dureté sur revêtement du contact laiton/Ag avant et après vieillissement thermique (F=0,5 mN, pointe Berkovich en diamant)

4.3.2.4 Conclusion

Le vieillissement thermique des contact laiton/Ag provoque l'interdiffusion des éléments du substrat avec l'argent, avec une diffusion du zinc largement majoritaire par rapport à celle du cuivre. Le fait que le zinc diffuse plus rapidement que le cuivre dans l'argent est cohérent avec les valeurs de coefficients de diffusion calculés à $T = 150\text{ °C}$ à partir des valeurs de facteurs de fréquence (D_0) et d'énergie d'activation (Q) obtenues dans la littérature concernant la diffusion des éléments étudiés dans l'argent (**Table 4. 1**).

Elément	D_0 (cm ² /s)	Q (kJ/mol)	Référence	D (T=150°C) (cm ² /s)
Nickel	25	224	Pelleg, 1966	5.4E-27
	21.9	231	Hirone et al., 1961	7.3E-28
	0.67	190	Rothman et al., 1970	2.1E-24
Cuivre	1.3	190	Pelleg, 1966	4.5E-24
	1.23	194	Butrymowicz et al., 1974	1.3E-24
Zinc	0.56	172	Pelleg, 1966	3.2E-22
	0.67	190	Rothman et al., 1970	2.1E-24
	0.85	177	Dutt et al., 1977	1.2E-22

Table 4. 1: Comparaison des paramètres de diffusion dans l'argent

La diffusion du zinc dans l'argent conduit à la formation d'un revêtement homogène composé principalement d'argent et de zinc. Le rapport massique ainsi obtenu Zn/Ag est d'environ 1/3 suggérant la formation d'une solution solide secondaire ζ du diagramme d'équilibre Ag-Zn (**Figure 4. 13**). Cela est en effet cohérent avec l'augmentation de la dureté du revêtement observée, phénomène caractéristique de la formation d'une solution solide secondaire (les domaines ϵ et ζ du diagramme d'équilibre Ag-Zn, **Figure 4. 13**, constituent par exemple des domaines de phases de solution solide dites secondaires) ou d'un intermétallique (composé défini avec une composition stœchiométrique précise). Ainsi, après vieillissement, un revêtement homogène composé principalement d'argent et de zinc est obtenu.

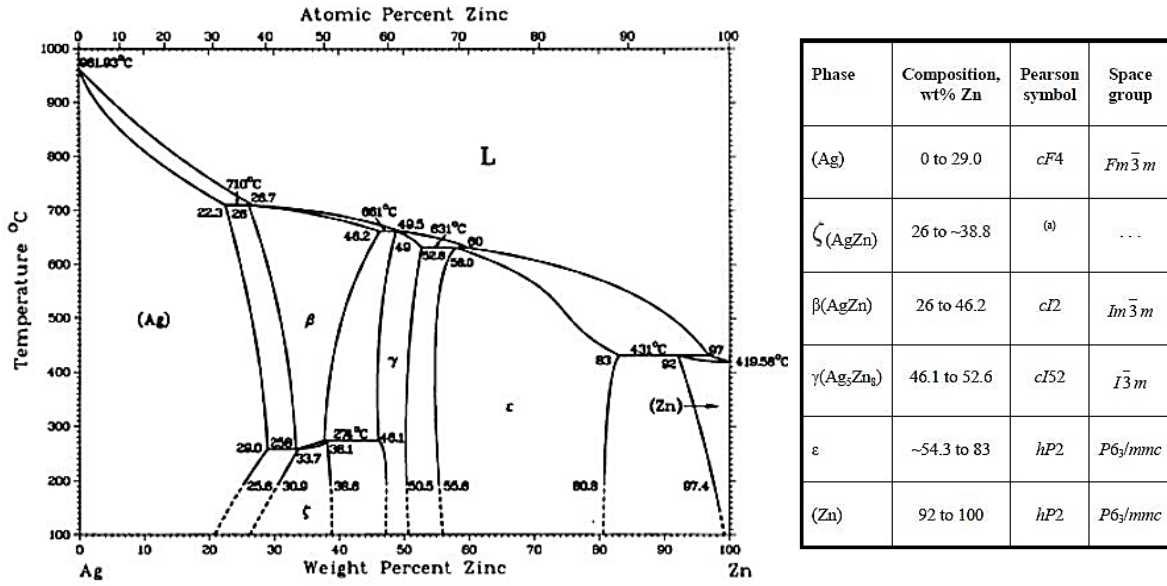


Figure 4. 13 : Diagramme d'équilibre Argent – Zinc (**Andrews** et al., 1941)

4.3.3 Contacts Bronze/Ni/Ag

4.3.3.1 Analyses de la surface

Après vieillissement, la surface des contacts bronze/Ni/Ag présente un aspect légèrement ternis similaire aux contacts laiton/Ni/Ag (**Figure 4. 14**).

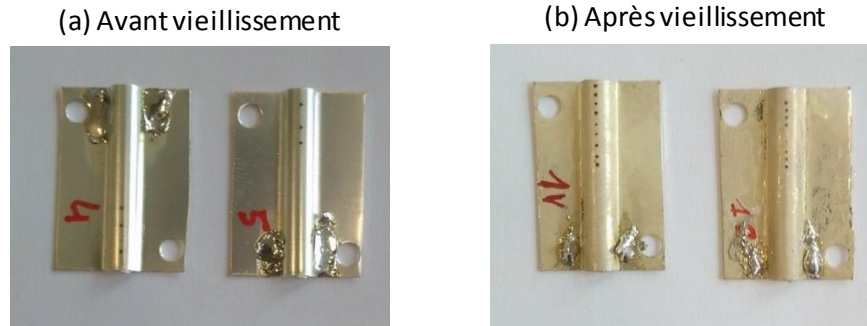


Figure 4. 14 : Aspect visuel des contacts bronze/Ni/Ag avant (a) et après (b) vieillissement

Les analyses MEB et EDX effectuées à la surface des contacts après vieillissement (**Figure 4. 15**) révèlent un comportement en surface similaire à celui observé sur les contacts laiton/Ni/Ag. A savoir, la présence d'oxyde en surface avec la même stœchiométrie que précédemment : formation probable d'Ag₂O en surface. De plus, la surface semble également couverte de petits agglomérats d'argent non oxydé.

Enfin, il faut noter que, comme dans le cas de l'interface laiton/Ni/Ag, l'argent est le seul élément métallique présent en surface. Ainsi la sous-couche de nickel semble bien jouer son rôle de barrière de diffusion des éléments du substrat vers la surface et le dépôt d'argent.

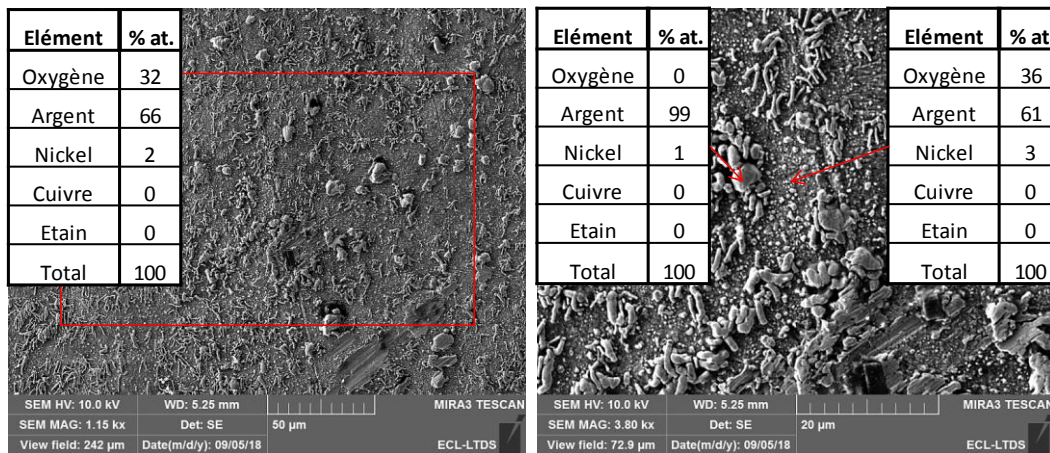


Figure 4. 15 : Observations MEB et analyses EDX de la surface des contacts bronze/Ni/Ag après vieillissement

4.3.3.2 Analyses en coupe

Après vieillissement, les observations optiques révèlent la présence d'une couche intermédiaire, qui semble inhomogène, entre le revêtement et le nickel. Les profils de concentrations montrent en effet l'interdiffusion de l'argent et du nickel formant ainsi une nouvelle couche sous le revêtement d'argent, composée d'argent et de nickel (**Figure 4. 16**).

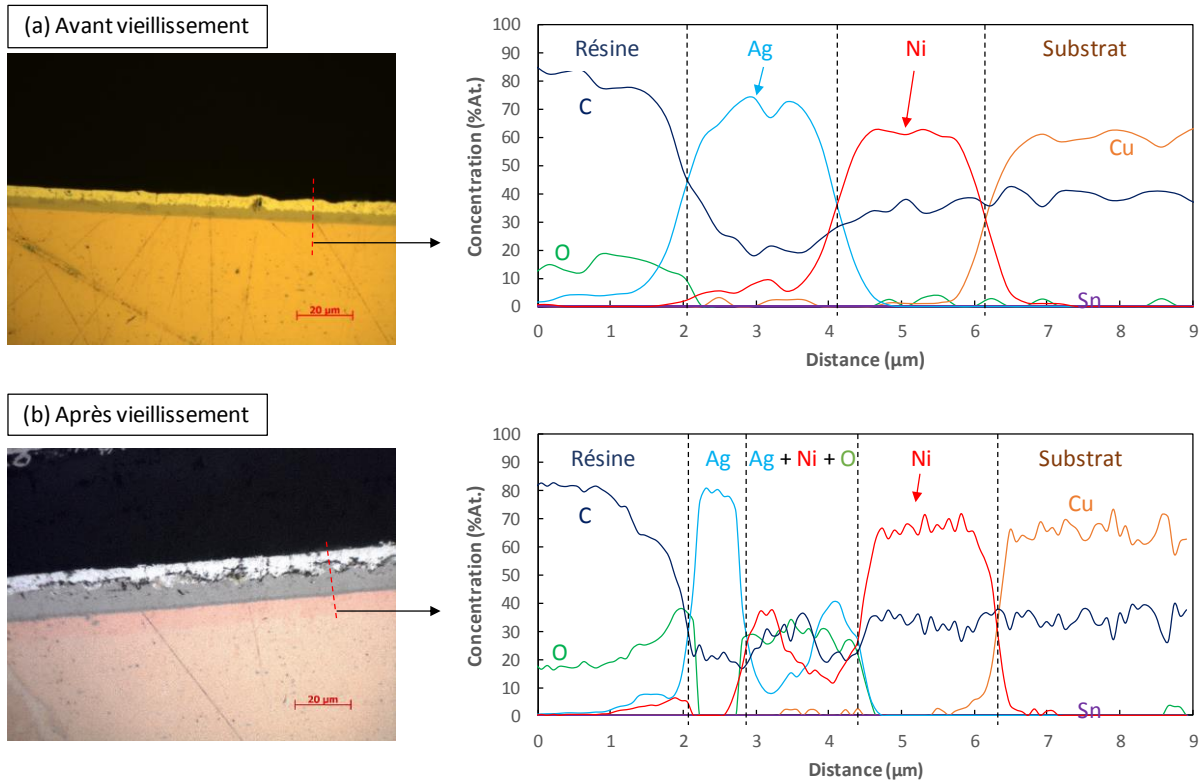


Figure 4. 16 : Observation au microscope optique et analyses EDX des profils de coupe avant (a) et après (b) vieillissement d'un contact bronze/Ni/Ag.

La formation de cette couche intermédiaire est d'autant plus visible sur la **Figure 4. 17** qui présente l'image obtenue au MEB en imagerie BSE. Cette couche apparaît effectivement comme un mélange inhomogène d'argent et de nickel. De plus, la présence d'une très fine couche sous le nickel peut être notée. Celle-ci résulte de l'interdiffusion du cuivre et du nickel.

Comme précédemment avec le laiton/Ni/Ag, il faut également noter la présence d'oxygène sur les profils EDX au niveau de la couche formée par l'interdiffusion de l'argent et du nickel. Cela semble confirmé par les observations optiques qui révèlent la présence de zones noires oxydées. En revanche, le revêtement d'argent ne semble pas oxydé en profondeur, l'oxygène étant seulement détecté en extrême surface.

Enfin, l'épaisseur globale du revêtement + sous couches apparaît inchangée (environ 4 μm). L'épaisseur effective du revêtement d'argent diminue donc en conséquence passant de 2 μm à environ 1 μm.

4.3.3.3 Conclusion

Le vieillissement thermique des contacts bronze/Ni/Ag provoque l'interdiffusion de l'argent et du nickel. Ces deux espèces étant non solubles (cf. diagramme d'équilibre **Figure 4. 18**) cela entraîne la formation d'une phase hétérogène. La couche intermédiaire ainsi formée est très sensible à la fissuration. Une autre conséquence de l'interdiffusion de l'argent et du nickel est la diminution importante de l'épaisseur effective du revêtement d'argent.

Il est à noter que les phénomènes de diffusion mis en jeu favorisent la formation de porosités en sous couche en particulier dans la zone intermédiaire Ni – Ag et favorise ainsi d'une part la fragilité de la structure et d'autre part l'oxydation interne de nickel par diffusion de l'oxygène (**Godet, 1976**). Enfin, le vieillissement thermique provoque l'oxydation de l'argent en extrême surface

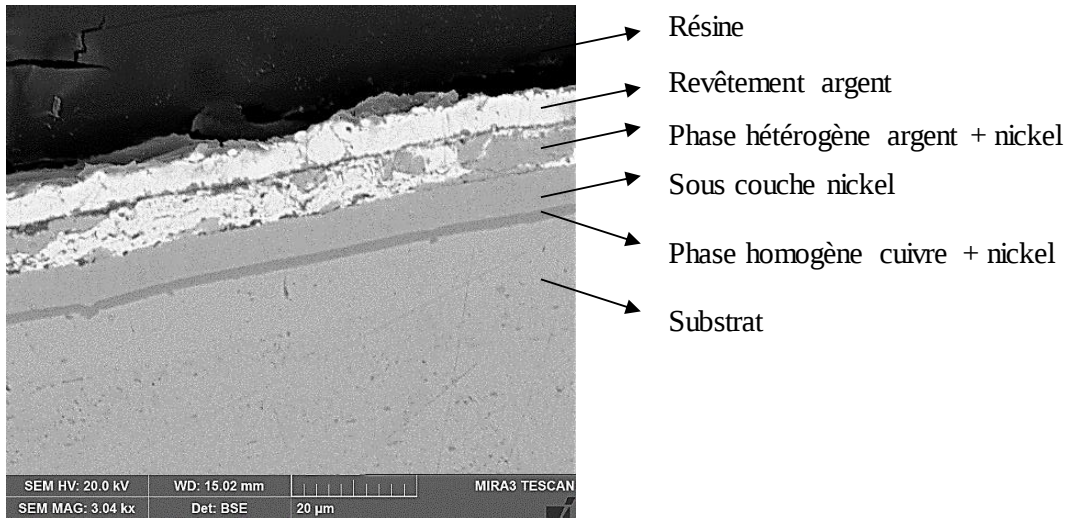


Figure 4. 17 : Image MEB (BSE) réalisée en coupe sur un contact bronze/Ni/Ag après vieillissement

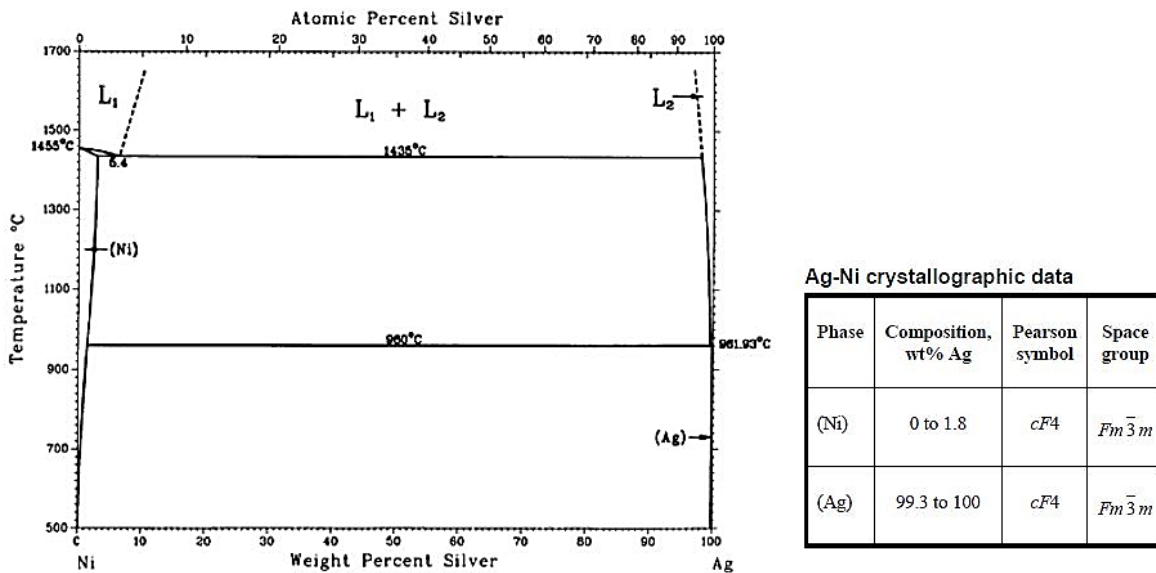


Figure 4. 18 : Diagramme d'équilibre Ag – Ni (**Singleton et al., 1987**).

4.3.4 Contacts bronze/Ag

4.3.4.1 Analyses de la surface

Après vieillissement, la surface des contacts bronze/Ag présente un aspect très noirci (**Figure 4. 19**), beaucoup plus sombre que pour la configuration précédente, sans sous-couche, laiton/Ag (**Figure 4. 8**). Ce noircissement de la surface est lié à une forte oxydation avec la température.

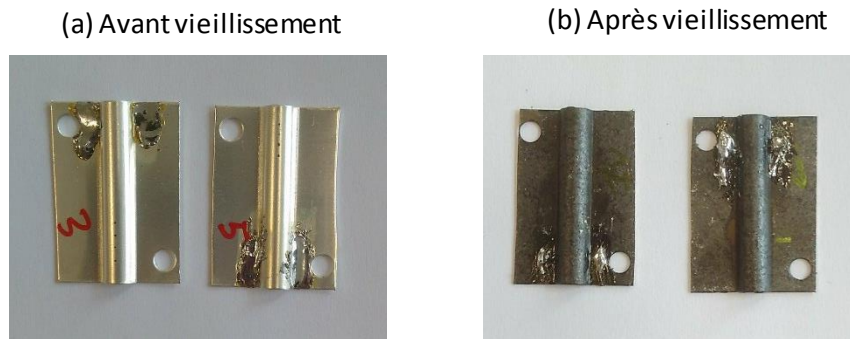


Figure 4. 19 Aspect visuel des contacts bronze/Ag avant (a) et après (b) vieillissement

Afin de confirmer cela, des observations MEB et des analyses EDX ont été réalisées. Les analyses EDX en surface (**Figure 4. 20**) révèlent la présence conjointe et exclusive de cuivre et d'oxygène, témoignant d'une diffusion importante en provenance du substrat vers la surface. La concentration apparente en argent est en effet négligeable ($[Ag] = 1\%at.$). Au vu de la stœchiométrie observée ($[Cu] = [O]$), la formation d'oxyde de cuivre CuO semble fortement probable. La couleur noire de la surface confirme cette hypothèse.

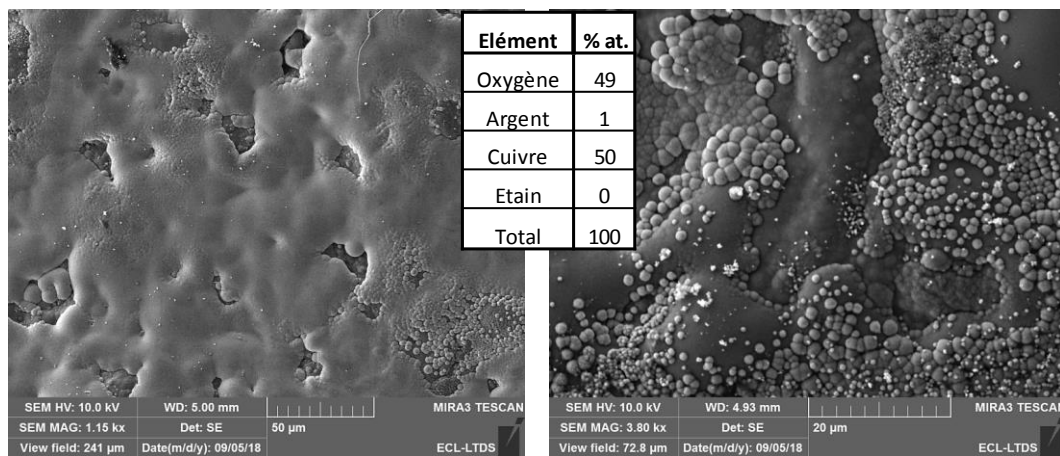


Figure 4. 20 : Observations MEB et analyses EDX de la surface des contacts bronze/Ag après vieillissement

4.3.4.2 Analyses en coupe

Afin d'observer la diffusion du cuivre, des analyses en coupe ont été réalisées (**Figure 4. 21**).

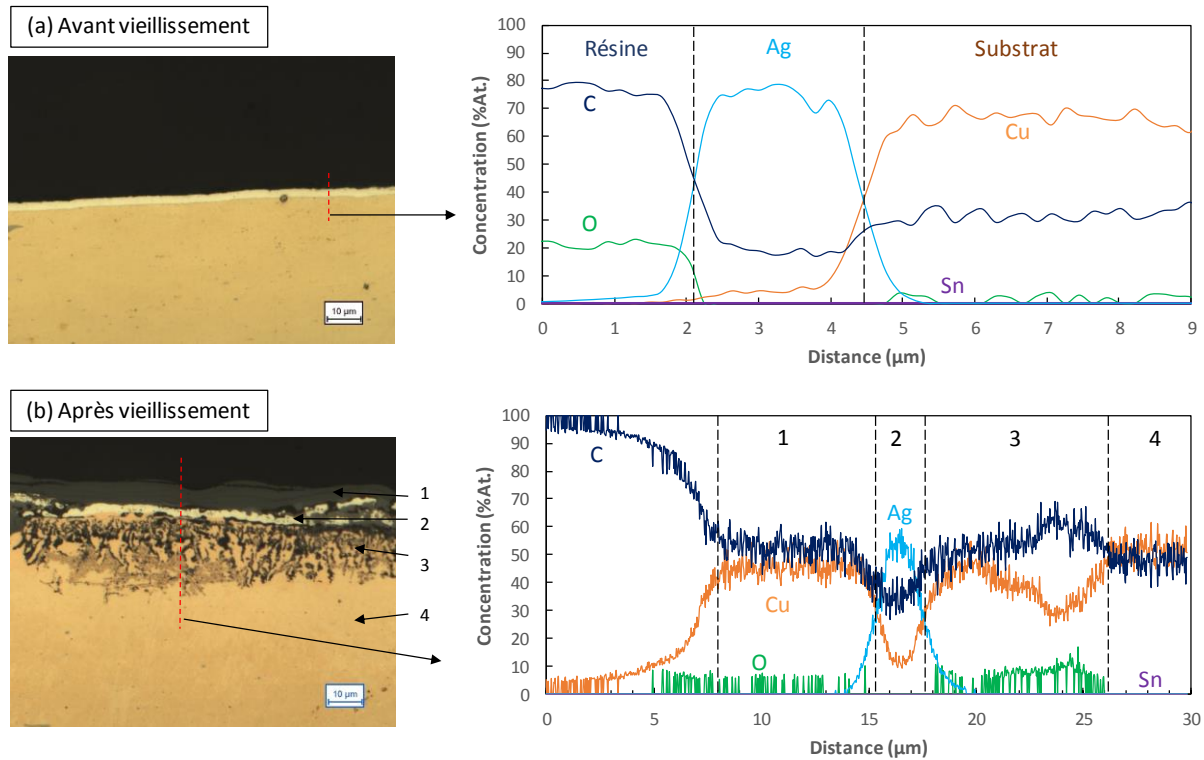


Figure 4. 21 : Observations au microscope optique et analyses EDX des profils de coupe avant (a) et après (b) vieillissement d'un contact bronze/Ag.

Après vieillissement, les analyses optiques et EDX révèlent un découpage du profil en quatre zones distinctes (**Figure 4. 21**):

- Zone 1, en surface : présence d'une couche sombre et épaisse (entre 4 et 8 μm) composée de cuivre oxydé. Les observations MEB de la topographie (**Figure 4. 22**) ainsi que les images optiques en lumière polarisée (**Figure 4. 23 (a)**) révèlent que cette couche est composée de différentes strates témoignant de la croissance de cette phase.
- Zone 2 : présence du revêtement d'aspect intact et d'épaisseur inchangée. Il est en grande partie composé d'argent avec une faible proportion de cuivre (rapport massique Cu/Ag $\approx$ 8 %).
- Zone 3 : cette zone située sous le revêtement est d'épaisseur variable (de 5 à 15 μm). Elle est composée de cuivre oxydé suivant des chemins semble-t-il bien précis conduisant à un aspect nervuré. L'observation après attaque chimique semble en effet montrer que les chemins d'oxydation suivent principalement les joints de grains (**Figure 4. 23 (b)**). Enfin, l'observation MEB de la topographie (**Figure 4. 22**) révèle une forte porosité de cette zone.
- Zone 4 : le substrat.

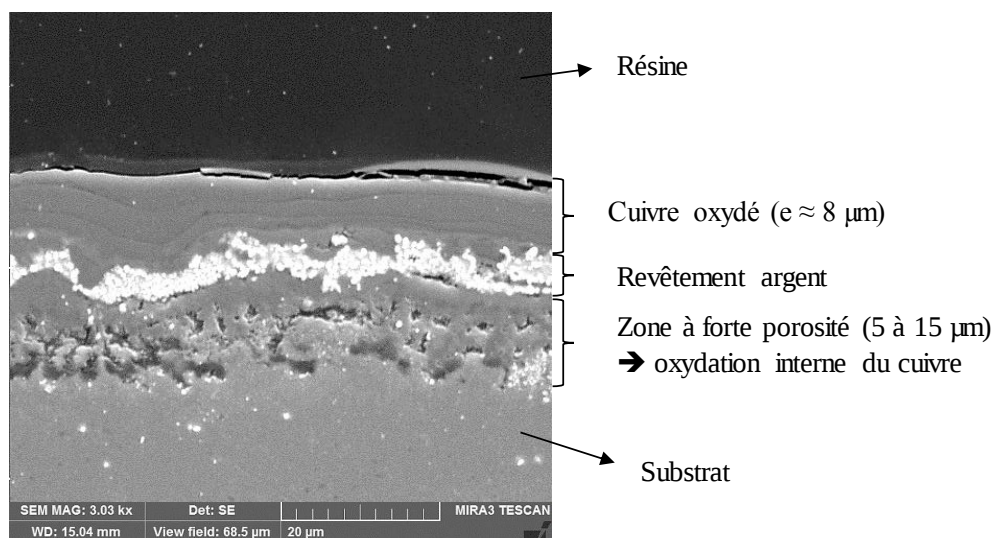
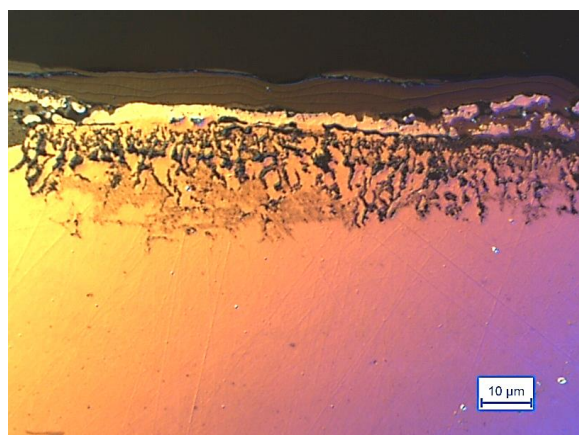
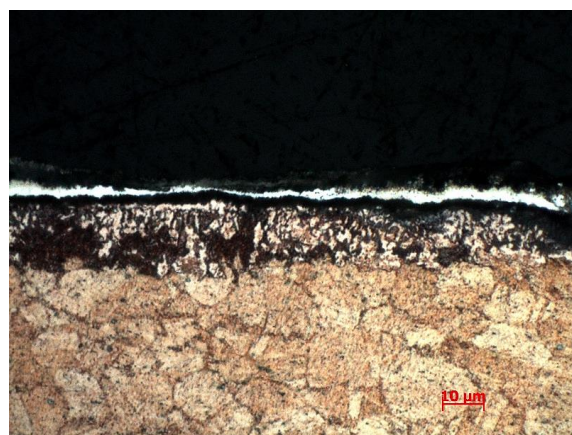


Figure 4. 22 : Image MEB (SE) de la topographie en coupe d'un contact bronze/Ag après vieillissement



(a)



(c)

Figure 4. 23 : Observations au microscope optique des profils de coupe après vieillissement d'un contact bronze/Ag (a) en lumière polarisée, (b) après attaque chimique.

4.3.4.3 Conclusion

Le vieillissement thermique des contacts bronze/Ag entraîne une forte diffusion du cuivre vers la surface provoquant d'une part, la formation d'une couche conséquente de plus de 8 μm d'épaisseur de cuivre oxydé à la surface du dépôt argent et d'autre part, la formation d'une zone à forte porosité sous le revêtement d'argent. Ceci est la conséquence de deux propriétés du couple Ag/Cu. La première est la très faible solubilité du cuivre et l'argent (diagramme eutectique, **Figure 4. 24**) expliquant le fait que le revêtement d'argent contienne une très faible quantité de cuivre.

La deuxième, est la forte différence de vitesse d'interdiffusion. En effet, le cuivre diffuse beaucoup plus vite dans l'argent que l'inverse, entraînant un effet Kirkendall (**Meng et al., 2001, Jackson, 2010**). Cela entraîne d'une part un fort déplacement de l'interface Ag/Cu, le revêtement est ainsi noyé dans le cuivre. D'autre part, cela provoque la formation de pores sous la couche d'argent. Ces pores sont la conséquence de l'accumulation de lacunes du côté du cuivre qui diffuse le plus vite. Enfin, l'accumulation de pores sous le revêtement favorise l'oxydation interne du cuivre.

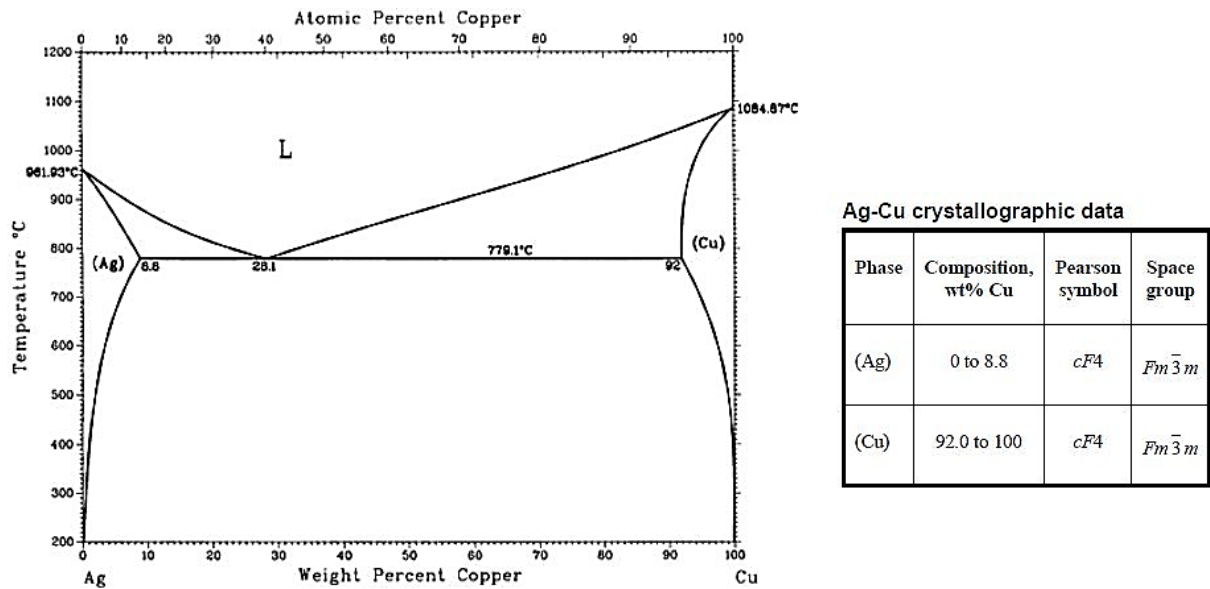


Figure 4. 24 : Diagramme d'équilibre Ag-Cu (**Subramanian et al., 1993**)

4.4 Comportement des contacts en fretting après vieillissement

Des essais de fretting dans les mêmes conditions que précédemment ont été effectués afin de comparer les performances des contacts avant et après vieillissement.

Dans un premier temps, l'évolution du coefficient de frottement avant et après vieillissement sera comparée. Ensuite, l'évolution de la résistance électrique sera comparée avant et après vieillissement. Les premières grandeurs importantes à prendre en compte pour quantifier l'influence du vieillissement sur les performances des contacts concernent, en effet, les valeurs de résistance électrique suivantes:

- La résistance électrique de contact initiale, R_i (résistance mesurée en statique): mesurée lors de la mise en contact avant l'essai de fretting. La première valeur de résistance enregistrée sur le suivi de $R = f(N)$ de l'essai de fretting peut être plus faible que R_i puisque le premier enregistrement intervient après 25 cycles. La valeur de R_i traduit indirectement l'état d'oxydation en surface du contact: les oxydes formés constituent en effet une isolation électrique, ce qui tend à augmenter la résistance électrique de contact. L'état d'oxydation de la surface dépend de la nature des matériaux utilisés (nobles, non nobles) et des paramètres environnementaux (température, humidité).
- La résistance électrique de contact minimale, R_{min} : résistance électrique la plus faible enregistrée durant l'essai. Celle-ci est, de façon générale pour notre cas d'étude, obtenue après les premiers cycles de fretting au cours desquels les oxydes en surface sont éliminés. Elle témoigne de la conductivité du contact. Comme précisée précédemment (Chapitre 2), si $R_{min} > 6 \text{ m}\Omega$, alors le critère d'endurance défini précédemment ($N = N_c$ lorsque $\Delta R > \Delta R_c = 4 \text{ m}\Omega$) ne peut être appliqué (**PSA Groupe**, 2018 nome interne B21 7050).

Enfin, les durées moyennes des contacts avant et après vieillissement seront comparées et les évolutions de N_c seront interprétées à partir des analyses précédentes.

4.4.1 Contacts avec sous-couche nickel: laiton/Ni/Ag et bronze/Ni/Ag

4.4.1.1 Evolution du coefficient de frottement

Les **Figure 4. 25** et **Figure 4. 26** montrent les évolutions des coefficients de frottement, μ , pour des contacts laiton/Ni/Ag et bronze/Ni/Ag, avant et après vieillissement. Il est à noter que pour ces deux configurations de contacts, le coefficient de frottement stabilisé est identique avant et après vieillissement. En revanche, la réponse en frottement est différente lors des premiers cycles de fretting. En effet, pour les contacts non vieillis, un phénomène de "cold-welding" (soudure à froid due à la forte adhésion des surfaces) est observé avec une augmentation importante de μ avant les 1 000 premiers cycles. Cependant ce phénomène n'est pas observé sur les contacts vieillis. Ceci s'explique par la présence d'un film oxydé en surface, mis en évidence lors des analyses précédentes, réduisant fortement l'adhésion entre les surfaces (**Johnson** et al., 1967).

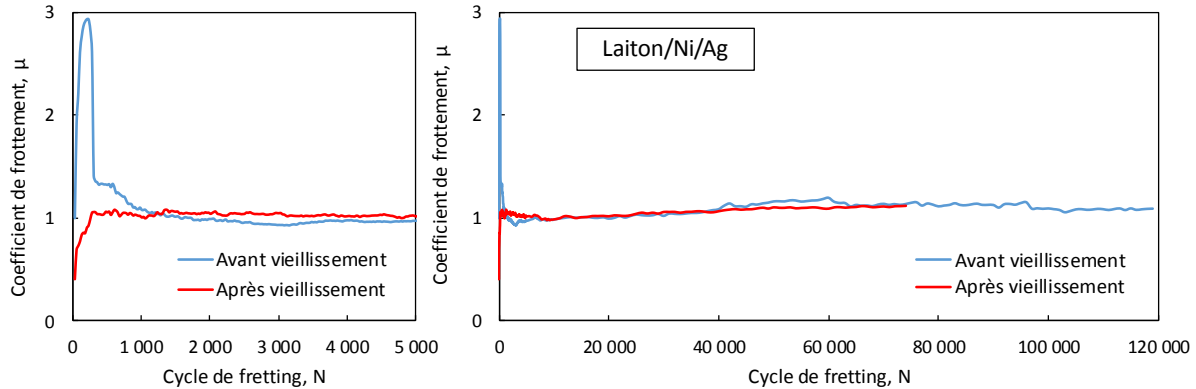


Figure 4. 25: Evolution du coefficient de frottement, avant et après vieillissement, sur des contacts laiton/Ni/Ag.

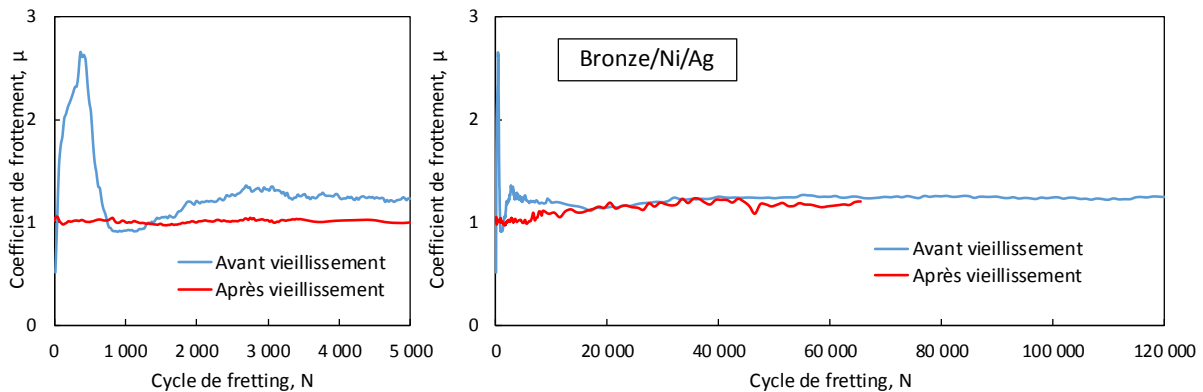


Figure 4. 26: Evolution du coefficient de frottement, avant et après vieillissement, sur des contacts bronze/Ni/Ag.

4.4.1.2 Résistances électriques de contact

Les **Figure 4. 27** et **Figure 4. 28** présentent l'évolution des résistances électriques de contact de contacts laiton/Ni/Ag et bronze/Ni/Ag, avant et après vieillissement.

Le vieillissement thermique semble avoir une influence similaire sur l'évolution de la résistance électrique des contacts avec sous-couche nickel (laiton/Ni/Ag et bronze/Ni/Ag). Après vieillissement, la résistance électrique de contact initiale (R_i) est plus élevée qu'avant vieillissement (**Figure 4 29**). Cependant, dès les premiers cycles de fretting (une centaine de cycle), R diminue fortement pour atteindre un niveau comparable à celui observé pour des contacts non vieillis. Enfin, il est à noter que quel que soit le substrat (laiton/Ni/Ag et bronze/Ni/Ag), la résistance électrique de contact augmente plus rapidement pour les contacts vieillis (**Figure 4. 27** et **Figure 4. 28**) entraînant une diminution de l'endurance électrique des contacts après vieillissement.

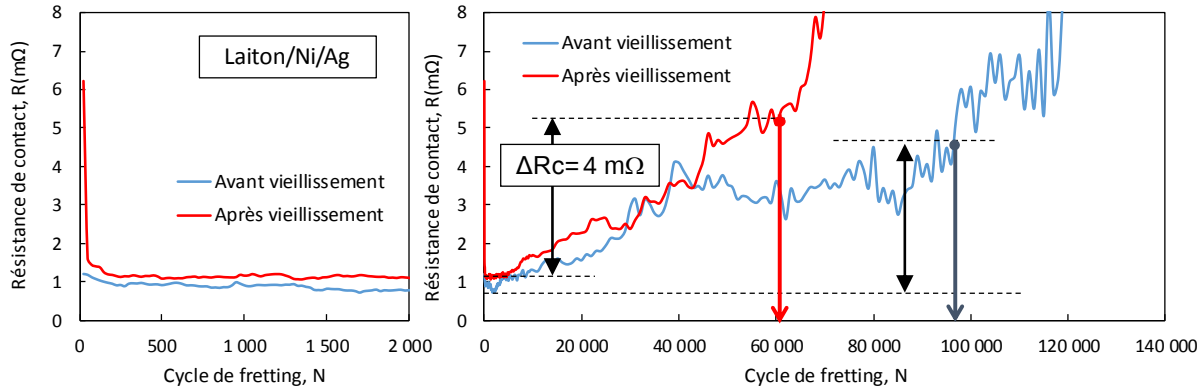


Figure 4. 27: Evolution de la résistance électrique de contact, avant et après vieillissement, sur des contacts laiton/Ni/Ag.

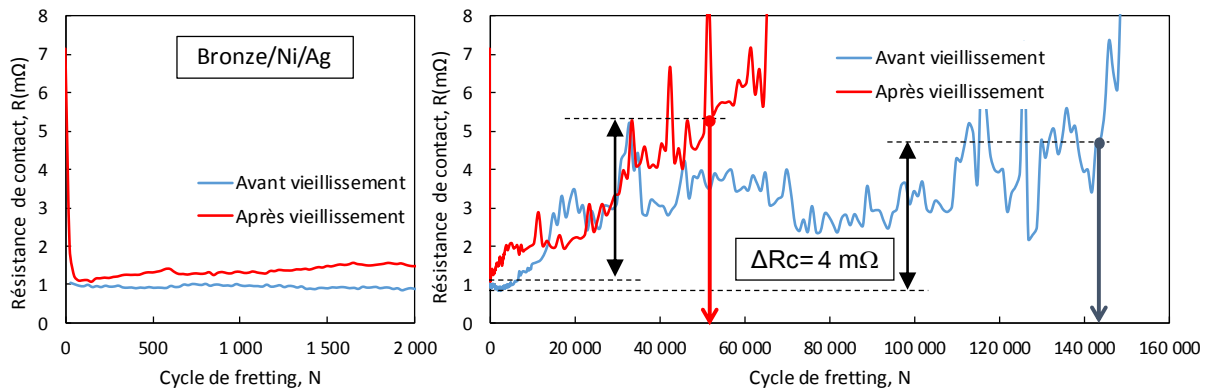


Figure 4. 28: Evolution de la résistance électrique de contact, avant et après vieillissement, sur des contacts bronze/Ni/Ag.

Afin de mieux représenter l'influence du vieillissement sur la résistance électrique de contact, des valeurs moyennes de résistance de contact initiale (R_i) et minimale ($R_{\min}$) pour les contacts avec sous-couche nickel ont été calculées (**Figure 4 29**).

La valeur de résistance de contact initiale augmente après le vieillissement quel que soit le substrat (**Figure 4 29** (a)). Celle-ci passe en effet de $R_i = 1 \text{ m}\Omega$ avant vieillissement à $R_i \approx 5 \text{ m}\Omega$ après vieillissement.

La valeur de résistance de contact minimale augmente également légèrement après vieillissement (Celle-ci passe en effet de $R_{\min} = 0,7 \text{ m}\Omega$ avant vieillissement à $R_{\min} \approx 1,2 \text{ m}\Omega$ après vieillissement). En revanche cette augmentation est beaucoup moins importante que celle observée pour R_i . De plus, il faut noter que les valeurs de résistance minimale, après vieillissement, sont beaucoup plus faibles que les valeurs de résistance initiale ($R_{\min} \approx R_i/5$).

Ainsi l'augmentation de la résistance de contact initiale est cohérente avec l'oxydation de la surface d'argent analysée précédemment. Ensuite, au cours des premiers cycles de fretting cette couche est en partie éliminée de l'interface. Les valeurs de résistances électriques minimales ainsi obtenues restent faibles ($R_{\min} \approx 1 \text{ m}\Omega$) et assez proches de celles obtenues sur contacts non vieillis, permettant ainsi d'appliquer le critère d'endurance (pour rappel $N=N_c$ lorsque $\Delta R > 4 \text{ m}\Omega$).

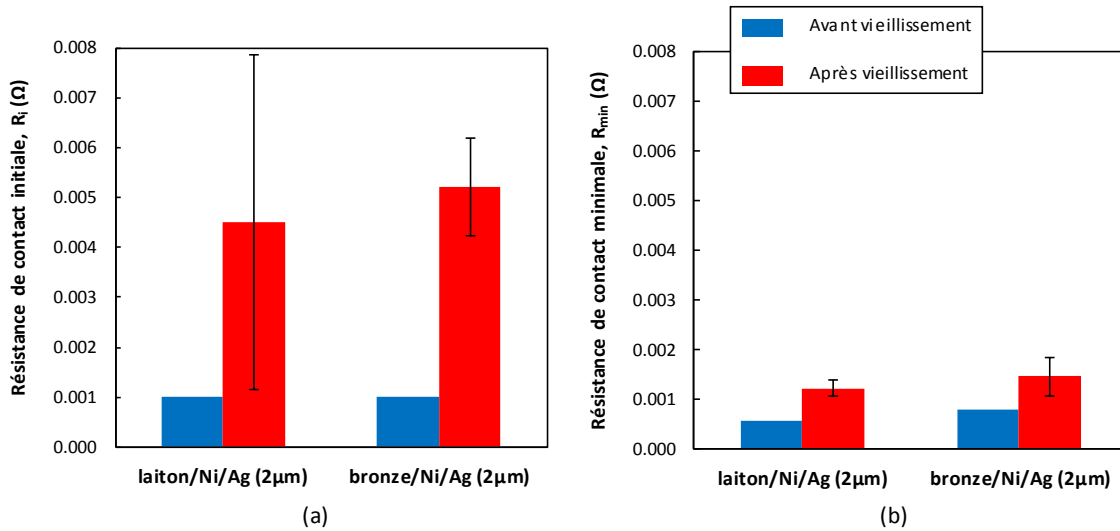


Figure 4.29 : (a) Résistance électrique de contact initiale, R_i (b) Résistance électrique de contact minimale, R_{min} ; avant et après vieillissement, de contacts avec sous-couche nickel

4.4.1.3 Endurances électriques

La **Figure 4.30** présente l'évolution des endurances des contacts laiton/Ni/Ag et bronze/Ni/Ag après vieillissement.

Quel que soit le substrat, une baisse de l'endurance est observée. Celle-ci est d'autant plus importante avec le substrat bronze. Ainsi après vieillissement, les performances des contacts laiton/Ni/Ag ($N_c = 55\,000$ cycles) sont légèrement supérieures à celles des contacts bronze/Ni/Ag ($N_c = 40\,000$ cycles).

Les analyses précédentes (Partie 4.3.) permettent d'expliquer ces baisses de l'endurance électrique.

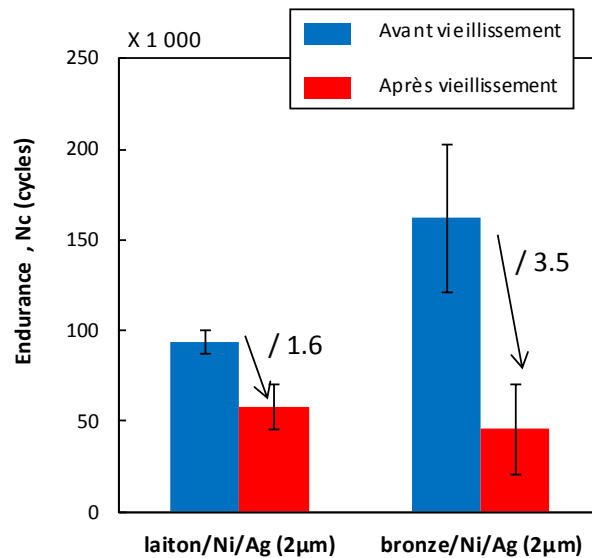


Figure 4.30 : Endurances électriques des contacts avec sous couche nickel, avant et après vieillissement

➤ Contacts laiton/Ni/Ag

Le vieillissement thermique des contacts laiton/Ni/Ag entraîne l'oxydation de la surface d'argent ce qui participe à diminuer l'endurance électrique. De plus, l'interdiffusion du nickel et du zinc, formant ainsi une couche homogène sous le nickel, provoque la diminution de l'épaisseur effective de la sous-couche de nickel et donc diminue sa capacité à bloquer la diffusion des éléments du substrat. En effet, sous contraintes, la barrière de diffusion du zinc est moins efficace du fait de son épaisseur plus faible. L'endurance électrique diminue alors légèrement ($N_c / 1,6$ après vieillissement) mais reste bien supérieure à l'endurance d'un contact laiton/Ag sans sous-couche nickel non vieilli.

➤ Contacts bronze/Ni/Ag

Comme pour les contacts laiton, le vieillissement thermique des contacts bronze/Ni/Ag entraîne l'oxydation de la surface d'argent ce qui participe à diminuer l'endurance électrique. Cependant, pour le substrat bronze, l'impact du vieillissement thermique est plus important car celui-ci provoque l'interdiffusion du nickel et de l'argent formant ainsi une couche intermédiaire entre le revêtement et la sous-couche. Ce phénomène provoque ainsi une diminution importante de l'épaisseur d'argent participant également à la diminution de l'endurance. Enfin, de par sa nature, la phase hétérogène Ag + Ni ainsi formée, est très sensible à la fissuration et entraîne une baisse importante de la résistance à l'usure. Ainsi, une baisse conséquente de l'endurance est observée sur les contacts bronze/Ni/Ag après vieillissement ($N_c / 3,5$).

4.4.2 Contacts sans sous-couche nickel: laiton/Ag et bronze/Ag

Comme vu précédemment avec les analyses réalisées après vieillissement thermique, les contacts sans sous-couche nickel sont très sensibles aux phénomènes de diffusions qui entraînent une modification de la composition de la couche surfacique.

4.4.2.1 Evolution du coefficient de frottement

Les **Figure 4. 31** et **Figure 4. 32** présentent les évolutions des coefficients de frottement, μ , pour des contacts laiton/Ag et bronze/Ag avant et après vieillissement. Sans vieillissement, un phénomène de soudure à froid est observé, comme sur les configurations précédentes, causé par la forte adhésion des surfaces métalliques. Après vieillissement, ce phénomène n'est, encore une fois, plus observé du fait de l'oxydation des surfaces. Il est à noter que dans le cas des contacts bronze/Ag, le coefficient de frottement stabilisé est similaire avant et après vieillissement. En revanche, le coefficient de frottement stabilisé des contacts laiton/Ag est plus faible après vieillissement. Cela peut s'expliquer par la dureté plus élevée du revêtement Ag – Zn, formé après vieillissement, par rapport à la dureté du revêtement d'argent non vieilli. Cette augmentation de la dureté réduit ainsi l'adhésion entre les surfaces et participe à la diminution du coefficient de frottement μ (**Bowden et Tabor**, 1964).

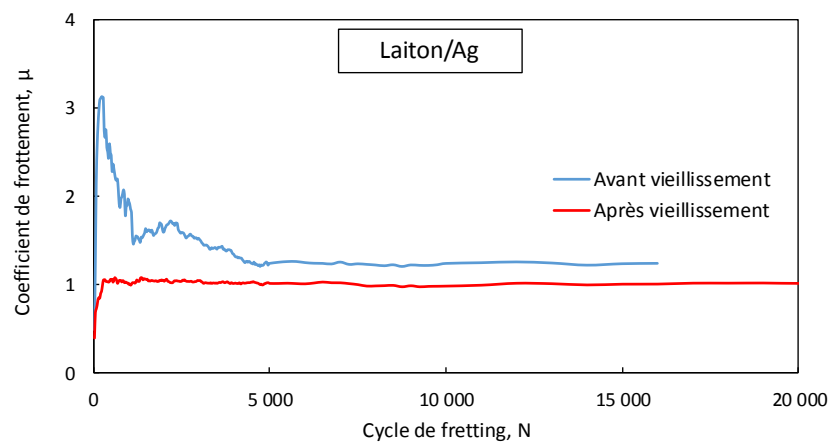


Figure 4. 31: Evolution du coefficient de frottement, avant et après vieillissement, sur des contacts laiton/Ag.

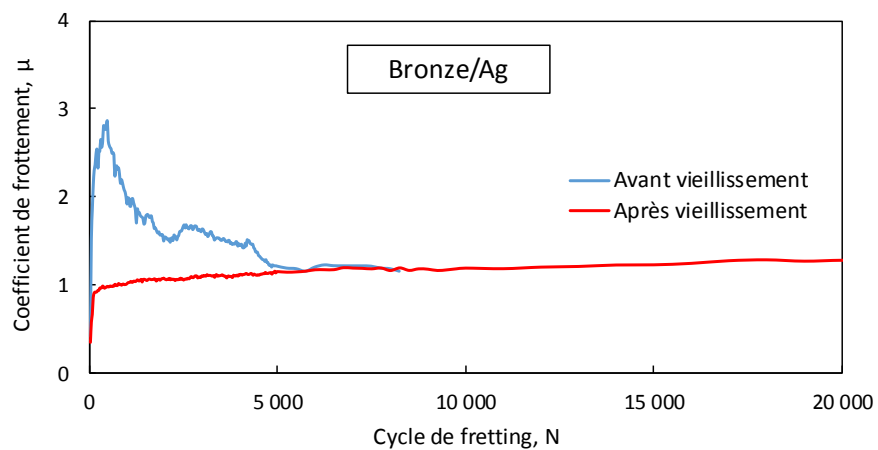


Figure 4. 32: Evolution du coefficient de frottement, avant et après vieillissement, sur des contacts bronze/Ag.

4.4.2.2 Résistances électriques de contact

➤ Contacts laiton/Ag

La **Figure 4. 33** compare l'évolution de la résistance électrique des contacts laiton/Ag avant et après vieillissement. Après vieillissement, la résistance électrique de contact initiale (R_i) semble bien plus élevée qu'avant vieillissement. Cependant, après les premiers cycles de fretting (environ 250 cycles), R diminue fortement pour atteindre un niveau de résistance relativement faible ($R_{\min} \approx 1,5 \text{ m}\Omega$) qui reste cependant plus élevé que celui observé sur contact non vieilli. Enfin, de façon surprenante, l'augmentation de la résistance électrique de contact est moins rapide pour les contacts vieillis.

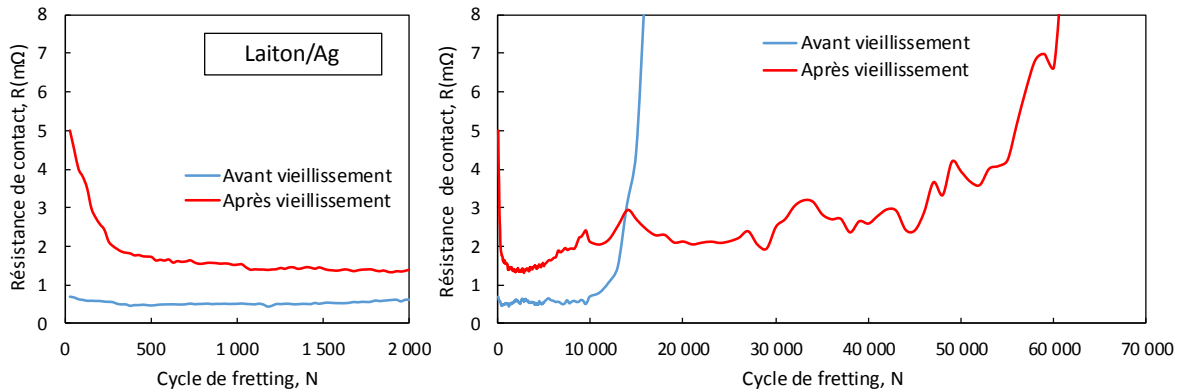


Figure 4. 33: Evolution de la résistance électrique de contact, avant et après vieillissement, sur des contacts laiton/Ag

Afin de mieux représenter l'influence du vieillissement sur la résistance électrique de contact, des valeurs moyennes de résistance de contact initiale (R_i) et minimale ($R_{\min}$) pour les contacts sans sous-couche nickel ont été calculées (**Figure 4. 34**).

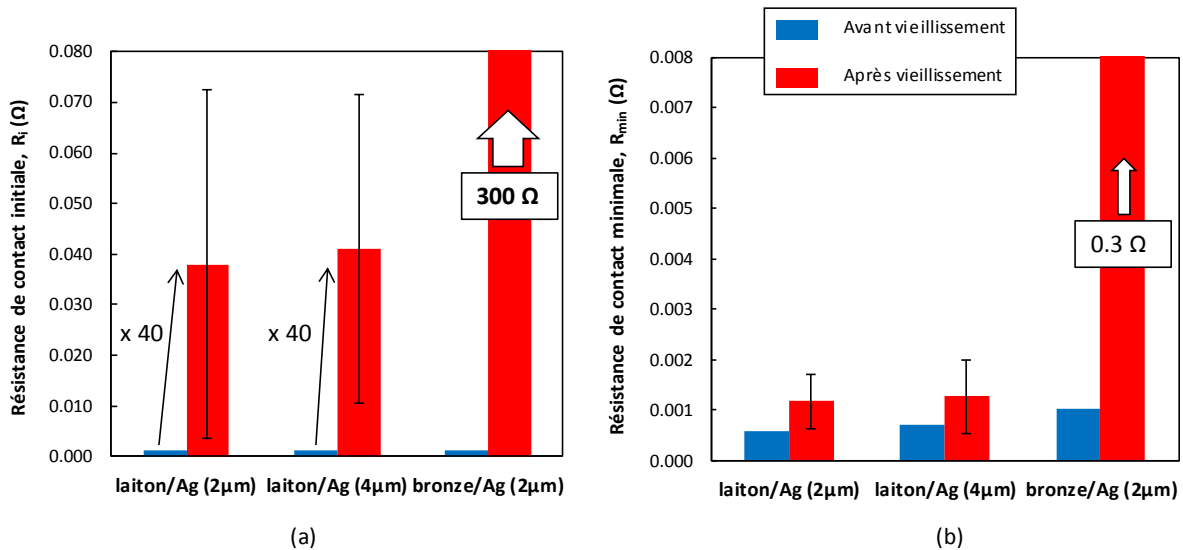


Figure 4. 34 : (a) Résistance électrique de contact initiale, R_i (b) Résistance électrique de contact minimale, $R_{\min}$; avant et après vieillissement, de contacts sans sous-couche nickel

Le vieillissement thermique des contacts laiton/Ag entraîne une très forte augmentation de la résistance électrique de contact initiale, celle-ci étant multipliée par un facteur 40 quel que soit l'épaisseur d'argent (R_i après vieillissement environ égale à 40 mΩ) (**Figure 4. 34 (a)**). Ce phénomène, bien plus important que dans le cas d'un contact laiton avec sous-couche, provient de la forte oxydation du zinc qui a diffusé en surface.

En revanche, après vieillissement, la valeur de résistance électrique de contact minimale est très faible par rapport à la valeur de résistance initiale ($R_{\min} \approx R_i/30$) (**Figure 4. 34**). La résistance minimale moyenne est en effet relativement faible ($R_{\min} \approx 1,2$ mΩ) puisqu'elle est sensiblement égale à celle d'un contact laiton/Ni/Ag vieilli et légèrement plus élevée qu'un contact laiton/Ni non vieilli. Ainsi l'élimination des oxydes de zinc en surface lors des premiers cycles de fretting conduit à une résistance électrique suffisamment faible permettant d'appliquer un critère d'endurance N_c (ce qui sera discuté par la suite). Ce comportement est parfaitement cohérent avec les analyses précédentes. En effet les oxydes de zinc formés à la surface sont très résistifs, en revanche la phase homogène Ag – Zn formé sur la hauteur du revêtement n'est pas oxydée et permet une bonne conduction du courant électrique.

➤ Contacts bronze/Ag

La **Figure 4. 35** compare l'évolution de la résistance électrique des contacts bronze/Ag avant et après vieillissement.

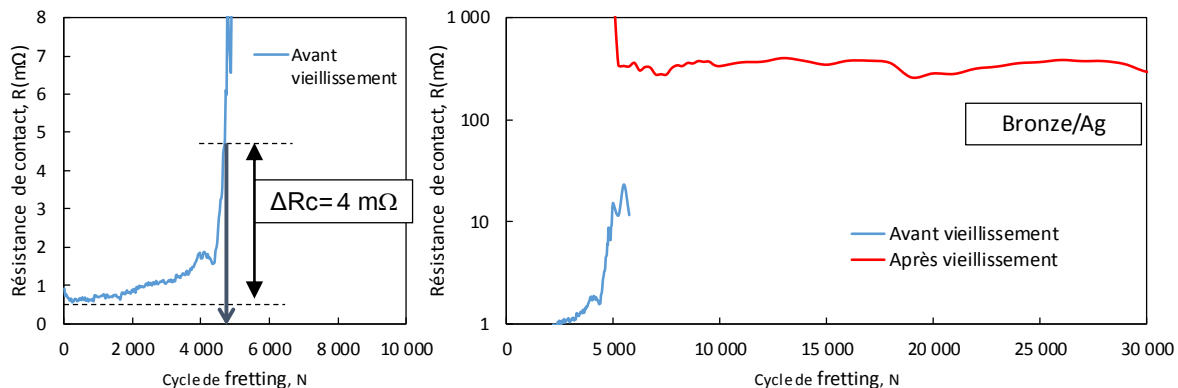


Figure 4. 35: Evolution de la résistance électrique de contact, avant et après vieillissement, sur des contacts bronze/Ag (R en échelle logarithmique).

Le vieillissement thermique est critique pour les contacts bronze/Ag. En effet, la résistance électrique de contact initiale est extrêmement forte ($R_i = 300$ Ω) (**Figure 4. 34 (a)**) et malgré la baisse de la résistance, $R_{\min}$ reste à un niveau très élevé de résistance électrique ($R_{\min} = 0,3$ Ω) (**Figure 4. 33**). Le niveau de conductivité du contact ne permet pas de faire passer un signal électrique, le contact est isolant.

Ce comportement est parfaitement cohérent avec les analyses du contact. En effet, la diffusion du cuivre provoque la formation d'une couche oxydée d'épaisseur importante (4 à 8 μm) en surface. Un tel traitement thermique entraîne la fin de vie du contact.

4.4.2.3 Endurances électriques

La **Figure 4. 36** compare les endurances des contacts sans sous-couche nickel avant et après vieillissement ($N = N_c$ lorsque $\Delta R > 4 \text{ m}\Omega$).

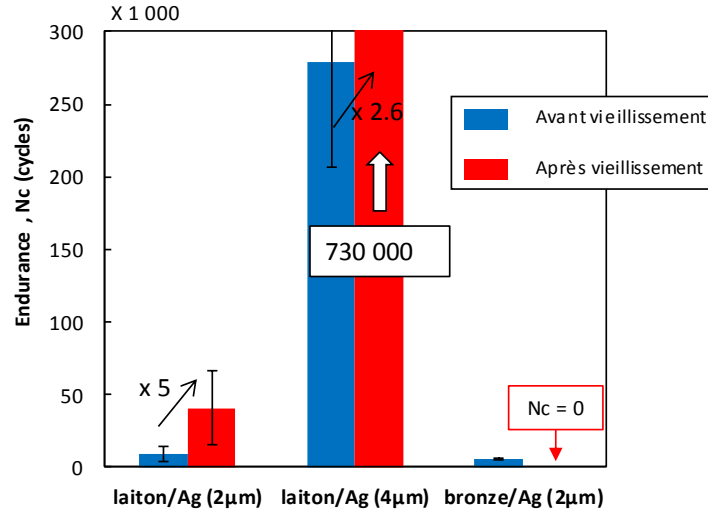


Figure 4. 36 : Endurances électriques des contacts sans sous couche nickel, avant et après vieillissement

➤ Contacts laiton/Ag

Comme vu précédemment, les contacts laiton/Ag vieillis présentent une augmentation moins rapide de la résistance électrique de contact que les contacts laiton/Ag non vieillis (**Figure 4. 37**). Cela entraîne une augmentation de l'endurance moyenne après vieillissement (**Figure 4. 36**).

En effet, si le vieillissement entraîne une augmentation de la résistance électrique de contact initiale, celle-ci chute rapidement lors des premiers cycles de fretting et l'élimination des oxydes de surfaces (**Figure 4. 37**). Ensuite, le revêtement Ag – Zn formé présentant une dureté plus importante que le dépôt d'argent initial, celui-ci permet une meilleure résistance à l'usure, retardant ainsi l'augmentation de la résistance, et entraîne donc une augmentation de l'endurance du contact.

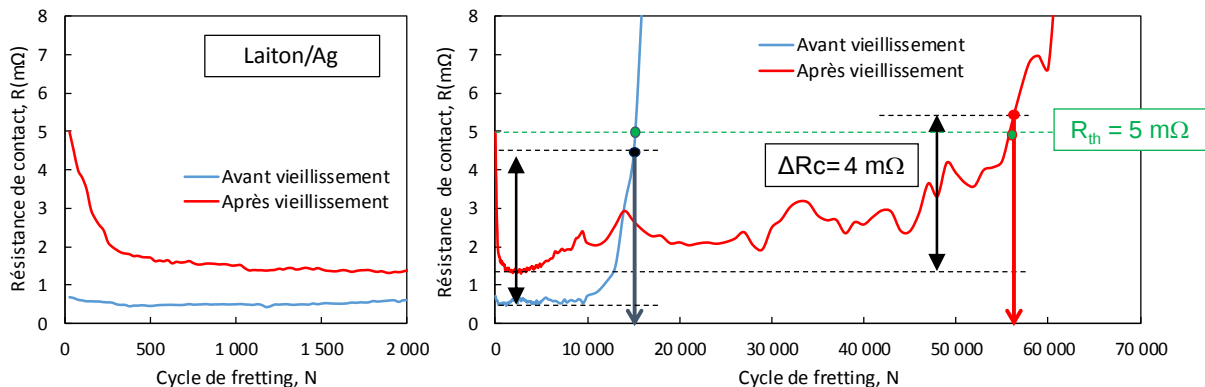


Figure 4. 37 : Evolution de la résistance électrique de contact d'un contact laiton/Ag avant et après vieillissement pendant un essai de fretting: critères d'endurance relatif ($\Delta R > \Delta R_c = 4 \text{ m}\Omega$) et absolu ($R > R_{th} = 5 \text{ m}\Omega$).

Après vieillissement, la résistance minimale, bien que suffisamment faible suivant les critères d'endurance ($R_{\min} \ll 6 \text{ m}\Omega$), augmente légèrement par rapport aux contacts non vieillis. Le fait que le critère d'endurance (critère relatif, $N = N_c$ lorsque $\Delta R = R - R_{\min} > \Delta R_c = 4 \text{ m}\Omega$) dépende directement de cette valeur $R_{\min}$ peut donc interroger sur la pertinence et la représentabilité des valeurs moyennes d'endurances ainsi calculées. La **Figure 4. 37** présente l'influence du choix du critère d'endurance:

- Critère relatif: $N=N_c$ lorsque $\Delta R > \Delta R_c = 4 \text{ m}\Omega$.
- Critère absolu: $N=N_c$ lorsque $R > \Delta R_{th} = 5 \text{ m}\Omega$.

Il peut ainsi être observé que l'impact du choix du critère est quasiment nul sur le nombre de cycles nécessaire pour atteindre la défaillance électrique que ce soit sur contacts vieillis ou non vieillis. Ceci est dû, d'une part à la différence assez faible de $R_{\min}$ avant et après vieillissement, et d'autre part à l'augmentation rapide de la résistance avant la défaillance électrique.

➤ Contacts bronze/Ag

Le vieillissement thermique est fatal aux contacts bronze/Ag. En effet, ceux-ci ne peuvent plus assurer la conduction du signal électrique, leur résistance électrique de contact atteignant des valeurs critiques (R_i multipliée par un facteur 3.10^5) (**Figure 4. 35**).

4.5 Synthèse

4.5.1 Résistance électrique de contact initiale

Le vieillissement thermique entraîne une augmentation de la résistance électrique de contact initiale quelle que soit la configuration étudiée, et ce du fait de la formation d'oxydes en surface avec la température (**Figure 4. 38**). En effet, dans le cas de contact avec sous-couche nickel, l'oxydation de l'argent en surface entraîne une augmentation marquée de R_i (facteur 5 quel que soit le substrat).

Ce phénomène est d'autant plus marqué pour les contacts sans sous-couche nickel du fait de la diffusion d'éléments du substrat en surface. Dans le cas d'un substrat en laiton, la surface est alors composée d'argent et de zinc oxydés. Les oxydes de zinc étant très résistifs, cela conduit à une augmentation de R_i (facteur 40), plus importante que pour les contacts avec sous-couche. Dans le cas d'un contact en bronze, la résistance électrique de contact initiale après vieillissement est critique. En effet, la surface étant exclusivement composée d'oxyde de cuivre, R_i atteint une valeur irrémédiable de 300 Ω (R_i multipliée par 3.10^5).

Dans le cas d'un connecteur sur véhicule, la formation d'une couche oxydée en surface a moins d'impact sur la résistance électrique de contact initiale que dans le cas présent de cette étude. En effet, les phases à haute température étant rencontrées pendant le fonctionnement du véhicule, le phénomène de fretting permet le nettoyage de la surface et assure un contact métal/métal lors des premiers cycles de sollicitations. En revanche, les phénomènes d'interdiffusion sont à prendre en considération dans la tenue des connecteurs face au vieillissement thermique.

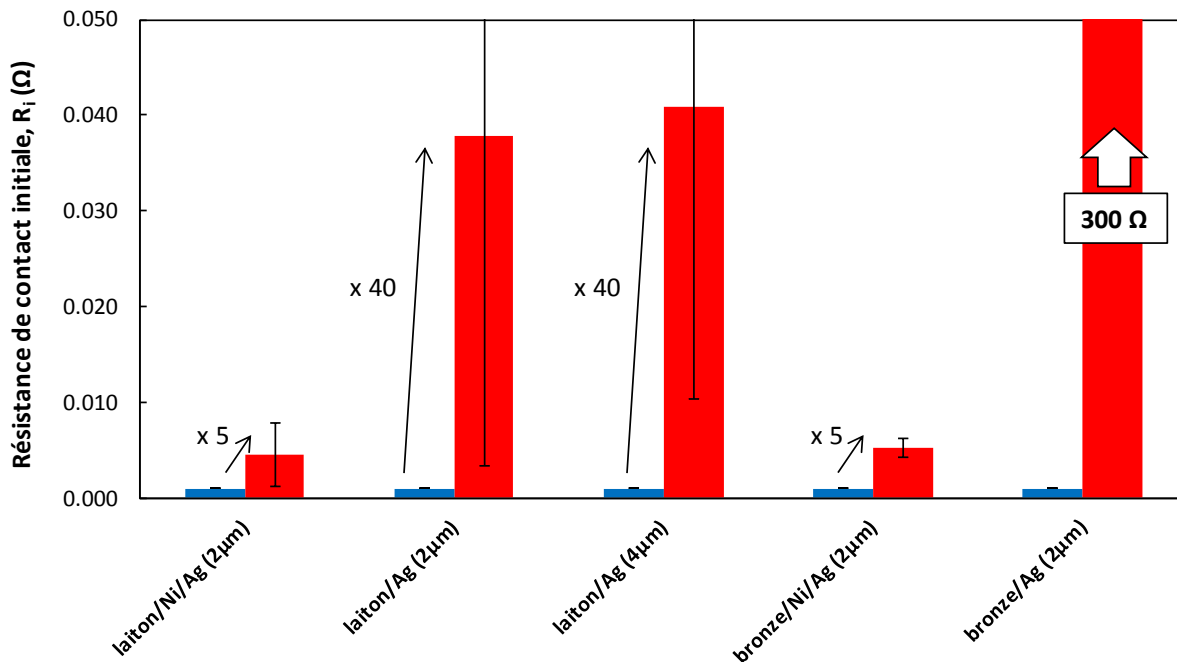


Figure 4. 38 : Résistances électriques de contact initiales des contacts étudiés avant et après vieillissement

4.5.2 Résistance électrique de contact minimale

La résistance électrique de contact minimale permet de rendre compte de la résistance du contact après l'élimination de la couche d'oxyde de surface.

Ainsi après vieillissement, une augmentation de $R_{\min}$ peut être observée quel que soit le contact (**Figure 4. 39**). Les valeurs de résistance minimale de contact restent cependant faibles et comparables pour les configurations étudiées excepté pour le bronze/Ag qui fait exception.

En effet, dans le cas du bronze/Ag la couche de cuivre oxydé en surface est très épaisse (4 à 8 μm). Les sollicitations de fretting ne permettent donc pas son élimination de l'interface.

En ce qui concerne les contacts avec sous-couche nickel, la comparaison de la **Figure 4. 39** et de la **Figure 4. 38** permet d'observer que les valeurs de $R_{\min}$ obtenues sont environ 4 fois plus faibles que celles de R_i témoignant de l'impact de la couche d'oxyde de surface et de son élimination. Cependant, quel que soit le substrat, une légère augmentation de $R_{\min}$ est observée après vieillissement (**Figure 4. 39**). Ce phénomène peut être dû au fait que les oxydes natifs d'argent ne sont que partiellement éliminés du contact.

Enfin concernant les contacts laiton/Ag, il faut noter une très forte baisse de la résistance entre R_i et $R_{\min}$ (**Figure 4. 38** et **Figure 4. 39**). Celle-ci est beaucoup plus marquée que dans le cas précédent, $R_{\min} = R_i / 30$.

De fortes dispersions sont observées pour les valeurs de résistance après vieillissement. Cela provient certainement de l'épaisseur plus ou moins importante de la couche d'oxyde formée, de son homogénéité et du caractère aléatoire de son élimination.

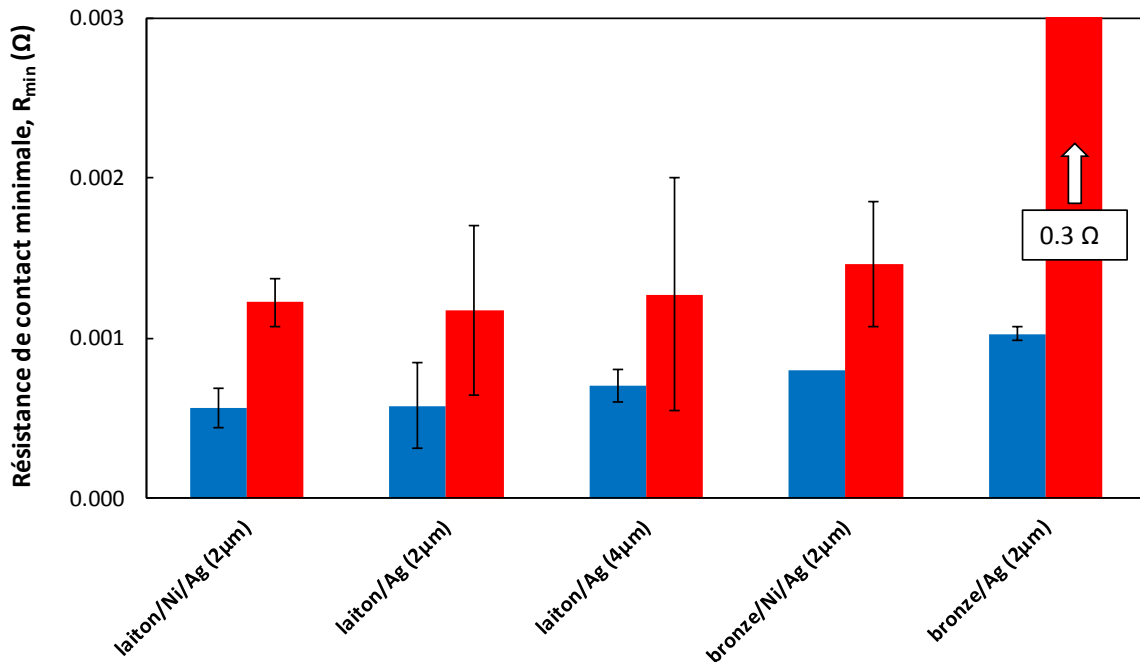


Figure 4. 39 : Résistances électriques de contact minimales des contacts étudiés avant et après vieillissement

4.5.3 Endurance électrique

L'évolution de l'endurance électrique des contacts soumis à de fortes températures dépend fortement des phénomènes de diffusion mis en jeu lors du vieillissement thermique.

Concernant les contacts avec sous-couche nickel, le vieillissement entraîne une baisse de l'endurance. Sur les substrats laiton, cette baisse est assez faible. Elle est la conséquence de l'interdiffusion du nickel et du zinc provoquant ainsi la diminution de l'épaisseur effective de la sous-couche de nickel et diminue donc son efficacité lors de la phase de fretting. La diminution de l'endurance est beaucoup plus marquée pour les contacts en bronze. Cela est dû à l'interdiffusion de l'argent et du nickel qui, d'une part, réduit l'épaisseur effective du revêtement d'argent et, d'autre part, conduit à la formation d'une phase hétérogène $\text{Ag} + \text{Ni}$ très sensible à la fissuration. Ainsi, si avant vieillissement les contacts en bronze présentent de meilleures performances que ceux en laiton, après vieillissement cette tendance est inversée. Les contacts laiton/Ni/Ag sont donc à privilégier dans le cas de connecteurs soumis à de fortes températures.

Concernant les contacts sans sous-couche nickel, le vieillissement thermique est fatal aux contacts en bronze. En effet, comme vu précédemment, la couche de cuivre oxydé formée en surface empêche toute conduction du courant. Dans le cas d'un substrat bronze, la sous-couche de nickel est donc indispensable afin d'éviter la diffusion du cuivre qui est rédhibitoire pour le contact. Dans le cas d'un substrat laiton, la diffusion du zinc entraîne la formation d'un revêtement homogène $\text{Ag} - \text{Zn}$ dont la dureté est plus importante que celle du dépôt d'argent initial. Ainsi, le revêtement obtenu présente un comportement électrique suffisant pour garantir la fonction de contact électrique et avec une meilleure résistance à l'usure ce qui entraîne une augmentation de l'endurance quelle que soit l'épaisseur d'argent (**Figure 4. 40**).

Ainsi de manière générale, l'utilisation de substrat en laiton est à privilégier dans le cas de connecteurs électriques soumis à de fortes températures (**Figure 4. 40**). L'utilisation d'un substrat bronze ne peut être tolérée qu'avec la présence d'une sous couche de nickel. Concernant le substrat laiton, l'utilisation de contacts sans sous couche nickel représente un intérêt financier non négligeable. Cependant, l'utilisation d'une sous-couche de nickel semble à privilégier pour les contacts argent 2 μm . En effet, les performances des contacts laiton/Ni/Ag (2 μm) sont bien meilleures que celles des contacts laiton/Ag (2 μm) avant vieillissement, et restent meilleures après vieillissement malgré l'augmentation de l'endurance des contacts laiton/Ag (2 μm) (**Figure 4. 40**).

Enfin, les contacts laiton/Ag (4 μm) semblent constituer une solution très intéressante (**Figure 4. 40**). Ils présentent, en effet, une endurance bien supérieure aux contacts laiton/Ni/Ag (2 μm) avant vieillissement et après vieillissement. De plus, d'un point de vue économique, le surcout occasionné par l'utilisation d'une épaisseur plus importante d'argent pourrait être compensé par une réduction des coûts de production liés à l'utilisation de deux bains électrolytiques différents (réduction des moyens et des durées de productions), à savoir nickel et argent.

Il faut cependant rester prudent concernant l'utilisation de contacts laiton sans sous-couche nickel car les phénomènes de diffusion entraînent la présence de zinc en surface et ce, même dans le cas d'une épaisseur plus importante d'argent (4 μm). Il serait donc intéressant de déterminer l'impact de la présence du zinc sur l'endurance de ces contacts dans une atmosphère corrosive. Des

essais de fretting réalisés dans des conditions plus sévères (humidité, température, phase d'arrêt) restent donc nécessaires avant de valider l'utilisation des contacts laiton sans sous couche nickel.

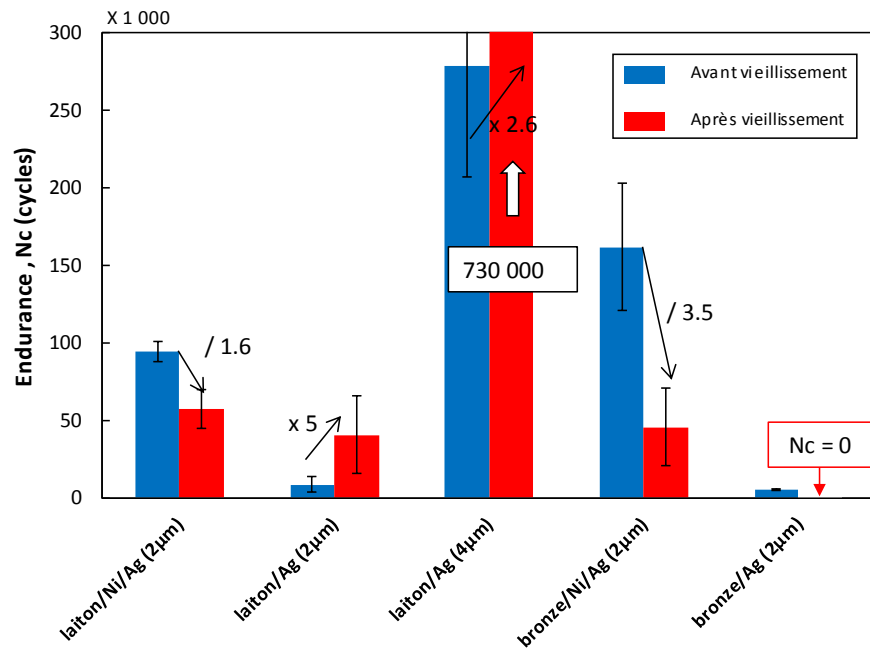


Figure 4. 40 : Endurances des contacts étudiés avant et après vieillissement

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, l'impact de la température sur le vieillissement thermique des contacts argent a été étudié.

Dans un premier temps, les performances de différentes configurations de contacts argentés ont été étudiées sans vieillissement thermique. Il a été montré que l'utilisation d'un substrat bronze par rapport à un substrat laiton ou l'ajout d'une sous-couche de nickel améliore les performances des contacts argentés sous sollicitations de fretting. Ce comportement peut être relié aux duretés plus importantes du nickel et du bronze, par rapport au laiton ou à l'argent, qui permettent ainsi une meilleure tenue du revêtement à l'usure.

Les différents contacts ont ensuite été soumis à un vieillissement thermique (à 150 °C pendant 3 500 h) puis ont été analysés et soumis aux mêmes essais de fretting afin de comparer leurs performances. Il a ainsi été mis en évidence l'importance des phénomènes de diffusion, thermiquement activés, pouvant entraîner la détérioration des contacts électriques. Il a été montré que l'utilisation de substrat en laiton est à privilégier dans le cas de connecteurs électriques argent soumis à de fortes températures. En effet, les phénomènes de diffusion observés sur les substrats laiton sont moins dommageables que ceux mis en jeux sur des contacts en bronze. L'utilisation de substrat bronze ne peut ainsi être tolérée qu'en présence d'une sous couche de nickel afin de limiter ces phénomènes de diffusion. Enfin, concernant les substrats en laiton, cette étude montre que l'utilisation de contacts sans sous couche nickel peut être envisageable, puisque ceux-ci présentent de bons comportements électriques même après vieillissement et représentent un intérêt financier non négligeable. Cependant cette validation nécessite de poursuivre l'étude sur le comportement de ces contacts, après vieillissement, dans des conditions plus sévères (température, humidité...) car la diffusion entraîne la présence de zinc en surface, pouvant être sensible aux phénomènes corrosifs. En résumé, l'utilisation d'une sous-couche de nickel permet de limiter les phénomènes de diffusion des éléments du substrat vers la surface et garantit ainsi le bon fonctionnement électrique du contact dans la durée, lorsque celui-ci est soumis à de fortes températures.

- Chapitre 5 -
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR DES CONTACTS
ARGENT ET OR

Sommaire

5.1	Introduction.....	157
5.2	Influence de la température sur un contact en or	158
5.2.1	EVOLUTION DE L'ENDURANCE ET DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DU CONTACT	158
5.2.2	ANALYSE DE L'USURE DES CONTACTS A LA DEFAILLANCE ELECTRIQUE.....	159
5.2.3	CINETIQUE D'USURE	161
5.2.4	FORMALISATION DE LA DUREE DE VIE	162
5.2.5	ANALYSES TRIBOCHIMIQUES DE L'INTERFACE ET DES MECANISMES D'USURE	163
5.2.6	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DU REVETEMENT	165
5.2.7	SYNTHESE.....	167
5.3	Influence de la température sur un contact en argent	168
5.3.1	EVOLUTION DE L'ENDURANCE ET DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DU CONTACT	168
5.3.2	ANALYSES DE L'USURE DES CONTACTS A LA DEFAILLANCE ELECTRIQUE	170
5.3.3	CINETIQUE D'USURE	172
5.3.4	FORMALISATION DE LA DUREE DE VIE	173
5.3.5	ANALYSES TRIBOCHIMIQUES DE L'INTERFACE ET DES MECANISMES D'USURE	173
5.3.6	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DU REVETEMENT	175
5.3.7	SYNTHESE.....	177
5.4	Conclusion	178

5.1 Introduction

Comme vu lors du chapitre précédent, les connecteurs électriques sont soumis à des températures relativement élevées en phase de fonctionnement (jusqu'à 125 – 150 °C proche du moteur). Au cours du chapitre précédent, l'influence d'un vieillissement thermique a été étudié. Néanmoins, la température peut également avoir une influence sur le comportement des contacts électriques en phase de fonctionnement, c'est-à-dire couplée à du fretting. En effet, les travaux de **Park** et al., 2008, bien qu'ils aient été réalisés pour des conditions d'essai (valeur seuil de résistance $R = 100 \text{ m}\Omega$, $\delta^* = 90 \text{ }\mu\text{m}$) assez éloignées de celles de cette étude, ont montré une évolution non monotone de l'endurance des contacts en étain soumis à du fretting en fonction de la température. Dans un premier temps, l'élévation de la température provoque le ramollissement du revêtement d'étain entraînant une augmentation de la surface de contact et donc une meilleure conductivité. En revanche, au-dessous de 100°C, l'augmentation de la cinétique d'oxydation de l'étain entraîne une diminution de l'endurance électrique. Enfin, des travaux réalisés sur des contacts en or (**Ren** et al., 2015, valeur seuil de résistance $R = 100 \text{ m}\Omega$, $\delta^* = 25 \text{ }\mu\text{m}$, $f = 200 \text{ Hz}$) ont montré un effet bénéfique de l'augmentation de la température sur l'endurance en fretting. Comme pour l'étain, l'hypothèse avancée serait un ramollissement du revêtement avec la température qui, en induisant une extension de l'aire de contact, favorise une diminution de la résistance électrique.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'influence de la température, couplée avec des sollicitations de fretting, sur les contacts électriques. Cette étude sera menée sur des contacts en argent et en or afin de comparer les performances en température de ces deux matériaux. En effet, l'objectif est ici de comparer le comportement de l'argent par rapport à la référence or. L'enjeu est important surtout dans la perspective d'un remplacement des dépôts or par des dépôts argent moins onéreux. L'impact de la température sur l'évolution de la résistance électrique, l'endurance et le comportement tribologique des contacts sera approfondie. Enfin, des essais de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux en température seront réalisés afin d'expliquer les comportements observés en fonction de la température.

Dans un premier temps, les performances d'un contact laiton/Ni/Au (1,3 μm) seront étudiées en fonction de la température. Ce type de contact constitue actuellement la référence en connectique automobile. Soumis à de fortes températures (environnement moteur), il est donc important d'étudier son comportement fretting en température. Dans une seconde partie, une étude similaire sera réalisée sur un contact laiton/Ni/Ag (2 μm) (**Figure 5. 1**).

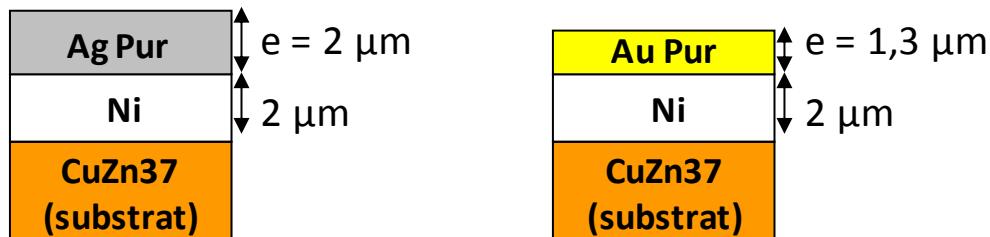


Figure 5. 1 : Configurations des contacts étudiés

Les essais de fretting ont été réalisés sur le banc d'essai Fretting Connectique I (FCI) avec une ouverture de cycle constante $\delta_0 = 9 \mu\text{m}$ (asservissement en ouverture de cycle) à une fréquence

$f = 30\text{Hz}$, avec une force normale constante de $P = 3\text{N}$. L'humidité est contrôlée et fixée à $\text{HR} = 10\%$. Les paramètres sont ainsi fixés afin de comparer les performances des deux configurations de contact en fonction de la température. Les essais ont été réalisés à quatre niveaux de température: 25°C , 60°C , 90°C et 125°C .

5.2 Influence de la température sur un contact en or

5.2.1 Evolution de l'endurance et des propriétés tribologiques du contact

La **Figure 5. 2** montre l'évolution de la résistance électrique de contact (REC) en fonction du nombre de cycle de fretting appliqués pour différents niveaux de température. Il est observé que plus la température augmente, plus le nombre de cycles pour atteindre la défaillance électrique (i.e $\Delta R > 4\text{m}\Omega$) augmente. L'augmentation de la résistance électrique semble en effet être retardée, ainsi l'endurance augmente avec la température.

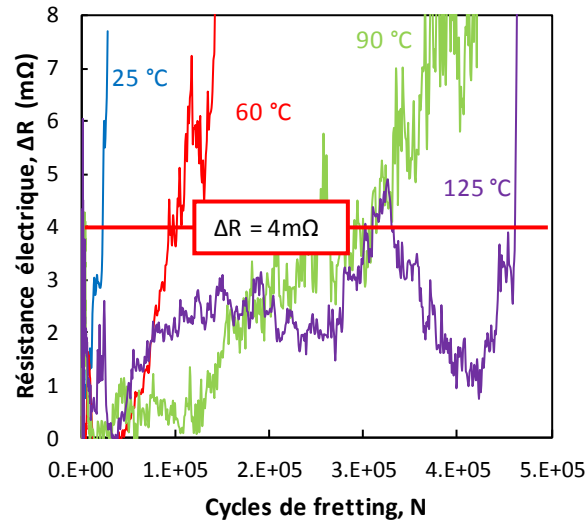


Figure 5. 2: Evolution de la REC en fonction du nombre de cycle de fretting pour différentes températures. (Au/Au, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$).

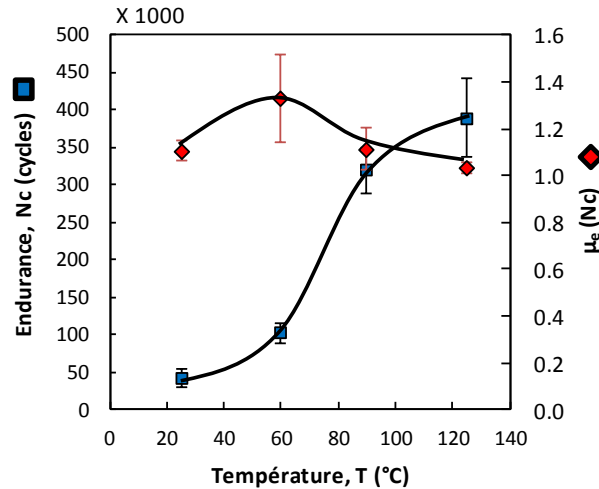


Figure 5. 3: Evolution de l'endurance N_c et du coefficient de frottement énergétique μ_e en fonction de la température. (Au/Au, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

Afin de mieux observer l'influence de la température, des durées moyennes ont été obtenues à partir de trois essais de fretting pour chaque température (**Figure 5. 3**). Ainsi, l'endurance des contacts en or augmente avec la température, entre 25°C et 125°C, en suivant une tendance quasi-linéaire. Cette augmentation est assez importante, l'endurance étant multipliée par un facteur 8 entre 25°C (valeur arrondie de $N_c \approx 50\,000$ cycles) et 125°C ($N_c \approx 400\,000$ cycles).

Le coefficient de frottement énergétique, μ_e , est quasiment stable sur la plage de température considérée ($\mu_e \approx 1,1$) (**Figure 5. 3**) malgré une légère augmentation et une forte dispersion observées autour de $T = 60^\circ\text{C}$. Le découplage de l'évolution de N_c et de μ_e suggère que l'augmentation de l'endurance avec la température n'est pas liée à un comportement tribologique.

5.2.2 Analyse de l'usure des contacts à la défaillance électrique

Après les essais de fretting, le protocole d'analyse de l'usure tel que développé dans le Chapitre 2 est appliqué. Les échantillons sont nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons afin d'enlever les débris pouvant être piégés dans les traces puis les analyses de la surface sont réalisées à l'aide d'un profilomètre interférométrique. Le volume usé total (somme de l'usure de l'échantillon supérieur et inférieur), V_{Nc} , ainsi que la profondeur maximale moyenne, h_{max} (moyenne de la profondeur maximale de l'échantillon supérieur et inférieur) sont obtenues pour chaque essai à la défaillance électrique. L'analyse statistique des trois essais dupliqués pour chaque température permet ainsi d'établir une valeur moyenne représentative ainsi que l'écart-type associé.

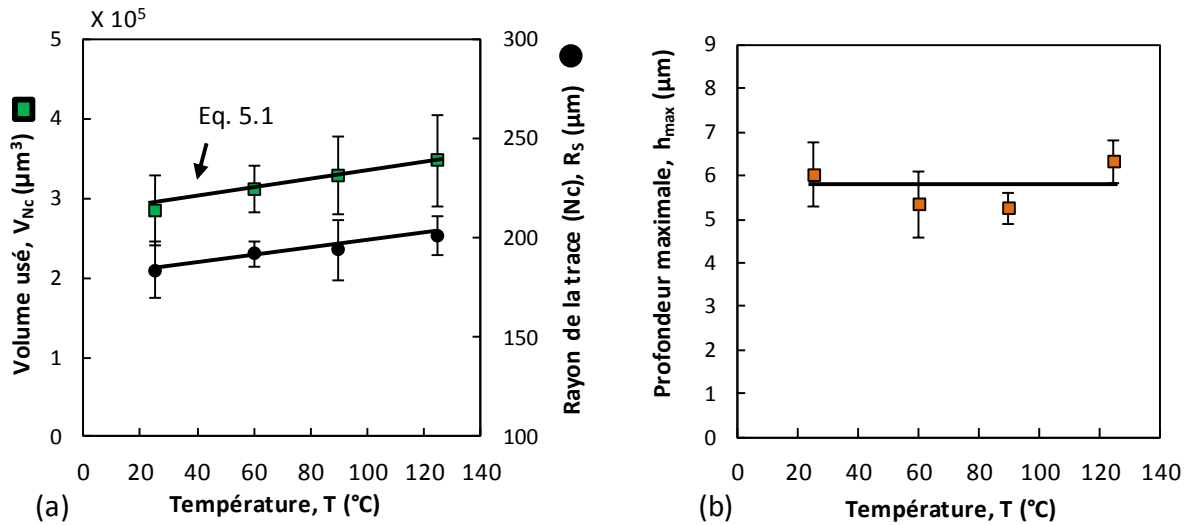


Figure 5. 4: (a) Volume usé à la défaillance électrique, V_{Nc} , en fonction de la température.

(b) Profondeur maximale d'usure, h_{max} , en fonction de la température.

(Au/Au, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

Le volume usé à la défaillance électrique, V_{Nc} , présente une légère augmentation linéaire en fonction de la température (**Figure 5. 4** (a)), ainsi le volume de matière enlevée à la défaillance électrique augmente avec la température. L'évolution du volume usé, V_{Nc} , peut être exprimée à partir de l'expression suivante:

$$V_{Nc} = K_{V_{Nc},T} \times T + V_{Nc,0} \quad (5.1)$$

Avec $K_{V_{Nc,T}} = 620 \mu\text{m}^3/^\circ\text{C}$ et $V_{Nc,0} = 2,7 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$.

Néanmoins, la défaillance électrique est atteinte pour une même profondeur maximale de trace, h_{max} , quelle que soit la température (**Figure 5. 4 (b)**). L'augmentation du volume usé à la défaillance électrique semble donc davantage liée à l'augmentation latérale de la trace de fretting, R_s , qui semble également augmenter linéairement en fonction de la température (**Figure 5. 4 (a)**). Afin de confirmer ces observations, des essais de fretting ont été réalisés en régime de glissement partiel ($\delta^* = 3\mu\text{m}$, $N = 10\,000$ cycles) afin d'évaluer l'extension de l'aire de contact, S_c , avec la température (**Figure 5. 5**). En glissement partiel, aucune usure n'est générée, ainsi l'extension de l'aire de contact ne peut être induite que par déformation plastique.

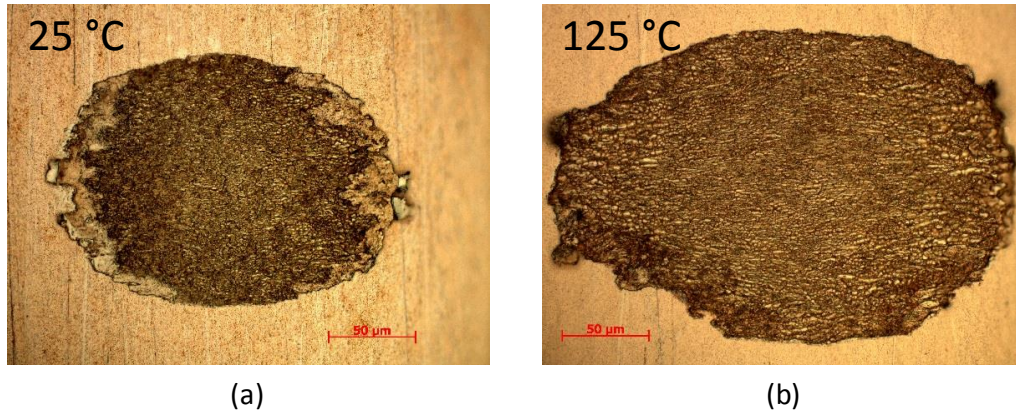


Figure 5. 5: Observation au microscope des traces de fretting obtenues en glissement partiel ($\delta^* = 3\mu\text{m}$) après 10 000 cycles. (a) à 25°C, (b) à 125°C.

La **Figure 5. 6** confirme une augmentation linéaire de S_c avec la température. Ainsi, il peut être déduit que l'augmentation de la température induit une extension de l'aire de contact en réduisant le seuil plastique des matériaux. La quantité d'or mobilisée dans l'interface en glissement total est donc plus importante, ce qui peut expliquer en partie l'augmentation de l'endurance électrique avec la température. Cette influence du comportement plastique sera analysée par la suite.

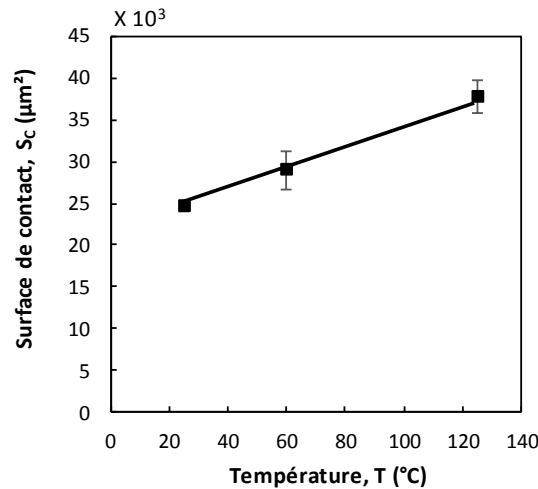


Figure 5. 6: Evolution de la surface de contact mesurée après un essai de fretting en glissement partiel en fonction de la température ((Au/Au, $P=3\text{N}$, $\delta^* = 3\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$, $N= 10\,000$ cycles)

5.2.3 Cinétique d'usure

Le coefficient de frottement étant stable en fonction de la température, un second aspect pour expliquer l'augmentation de l'endurance, outre le volume d'usure seuil V_{Nc} , concerne le coefficient d'usure énergétique α (Fouvry et al., 1996, Chapitre 1), soit:

$$\alpha = \frac{V_{Nc}}{\sum E_{d_{Nc}}} \quad (5.2)$$

En effet, celui-ci traduit la cinétique d'usure. Ainsi, si ce dernier diminue, l'usure est moins rapide et donc l'endurance électrique se trouve augmentée.

La **Figure 5. 7** présente l'évolution du coefficient d'usure énergétique en fonction de la température. Une diminution asymptotique est observée et peut être exprimée à partir d'une fonction exponentielle telle que:

$$\alpha = \alpha_{T,\infty} + (\alpha_{T,0} - \alpha_{T,\infty}) \times \exp(K_{\alpha_T} \times T) \quad (5.3)$$

avec $\alpha_{T,\infty} = 7.10^3 \mu\text{m}^3/\text{J} \approx \alpha_{T,90^\circ\text{C}}$ qui correspond au coefficient d'usure pour les températures élevées (à partir de $T = 90^\circ\text{C}$), $\alpha_{T,0} = 94.10^3 \mu\text{m}^3/\text{J}$ correspondant au coefficient d'usure pour une température $T = 0^\circ\text{C}$ et enfin $K_{\alpha_T} = -0,035$ caractérisant la diminution du coefficient d'usure en fonction de la température.

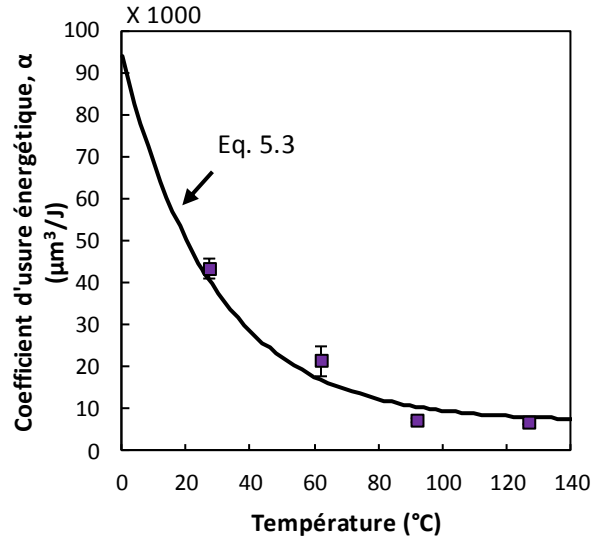


Figure 5. 7: Evolution du coefficient d'usure énergétique en fonction de la température.
(Au/Au, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

5.2.4 Formalisation de la durée de vie

L'évolution de l'endurance électrique peut être exprimée en couplant l'évolution du volume usé (Eq. 4.1) et du coefficient d'usure énergétique (Eq. 4.3) en fonction de la température. En posant la condition de défaillance électrique telle que:

$$V_{Nc} = \alpha \times \sum E_{d_{Nc}} \quad (5.4)$$

et en considérant l'expression simplifiée de l'énergie totale dissipée:

$$\sum E_{d_{Nc}} \approx Nc \times 4 \times \delta_0^* \times \mu_e \times P \quad (5.5)$$

une formulation de l'endurance théorique Nc_{th} peut être extrapolée à partir des paramètres de chargement (P et δ_0) et des paramètres caractérisant le frottement et l'usure du contact (μ_e , V_{Nc} , α):

$$Nc_{th} = \frac{V_{Nc}}{\alpha \times 4 \times \delta_0^* \times \mu_e \times P} \quad (5.6)$$

$$Nc_{th} = \frac{K_{V_{Nc,T}} \times T + V_{Nc,0}}{[\alpha_{T,\infty} + (\alpha_{T,0} - \alpha_{T,\infty}) \times \exp(K_{\alpha_T} \times T)] \times 4 \times \delta_0^* \times \mu_e \times P} \quad (5.7)$$

La **Figure 5. 8** compare les valeurs d'endurances expérimentales (**Figure 5. 3**) et celles calculées en fonction de la température (Eq. 5.7). La corrélation avec les résultats expérimentaux est relativement bonne et permet d'établir le point d'inflexion de l'augmentation de l'endurance électrique autour de $T = 80^\circ\text{C}$.

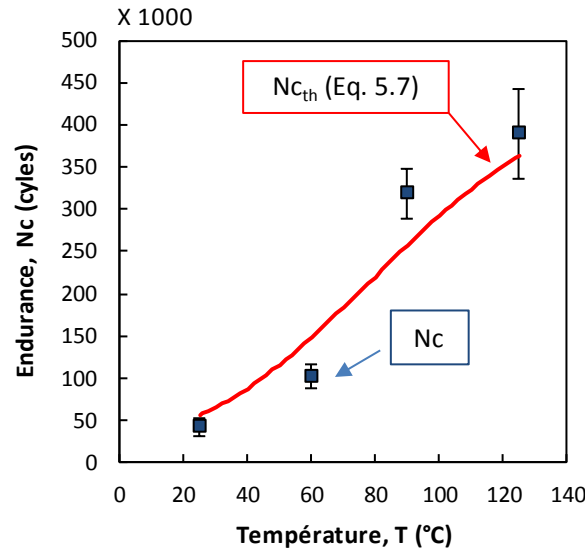


Figure 5. 8: Comparaison de l'évolution de Nc en fonction de la température avec le modèle d'usure proposé (Eq. 5.7) (Au/Au, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

5.2.5 Analyses tribochimiques de l'interface et des mécanismes d'usure

Afin d'étudier l'influence de la température sur les mécanismes d'usure, des observations MEB et profilométriques ont été réalisées à $T = 25\text{ °C}$ et $T = 125\text{ °C}$ dans l'optique de mieux décrire la morphologie des traces d'usure et du lit de débris. Celles-ci ont été couplées à des analyses EDX, afin d'étudier la composition de l'interface, en suivant le protocole développé dans le Chapitre 2.

Les résultats des analyses EDX réalisées à $T = 25\text{ °C}$ et $T = 125\text{ °C}$ (**Figure 5. 9**) révèlent que la composition chimique de l'interface à la défaillance électrique est similaire malgré l'augmentation de la température. La défaillance électrique est atteinte, quelle que soit la température, pour une concentration en or inférieure à 5% atomique. Cette observation confirme la généralisation du critère de concentration seuil, développé par **Fouvry** et al., 2011 et **Laporte** et al., 2015, aux métaux nobles que ce soit l'argent ou l'or : ainsi $N = N_c$ lorsque $[Au] < [Au]_{th} = 5\text{ at.}\%$. Il peut également être noté que la concentration en oxygène est similaire à $T = 25\text{ °C}$ et $T = 125\text{ °C}$ avec $[O] \approx 45\text{ at.}\%$, ce qui est également observé sur les contacts en argent (cf. Chapitre 3). Enfin, les concentrations en nickel et en éléments du substrat (cuivre, zinc) sont relativement proches pour les deux températures, ce qui est cohérent avec le fait que les profondeurs d'usure sont similaires quelle que soit la température. Les légères différences de concentrations observées pour ces éléments peuvent s'expliquer d'une part par la dispersion observée sur la profondeur maximale d'usure ou encore sur la légère inhomogénéité de l'épaisseur de la sous-couche de nickel.

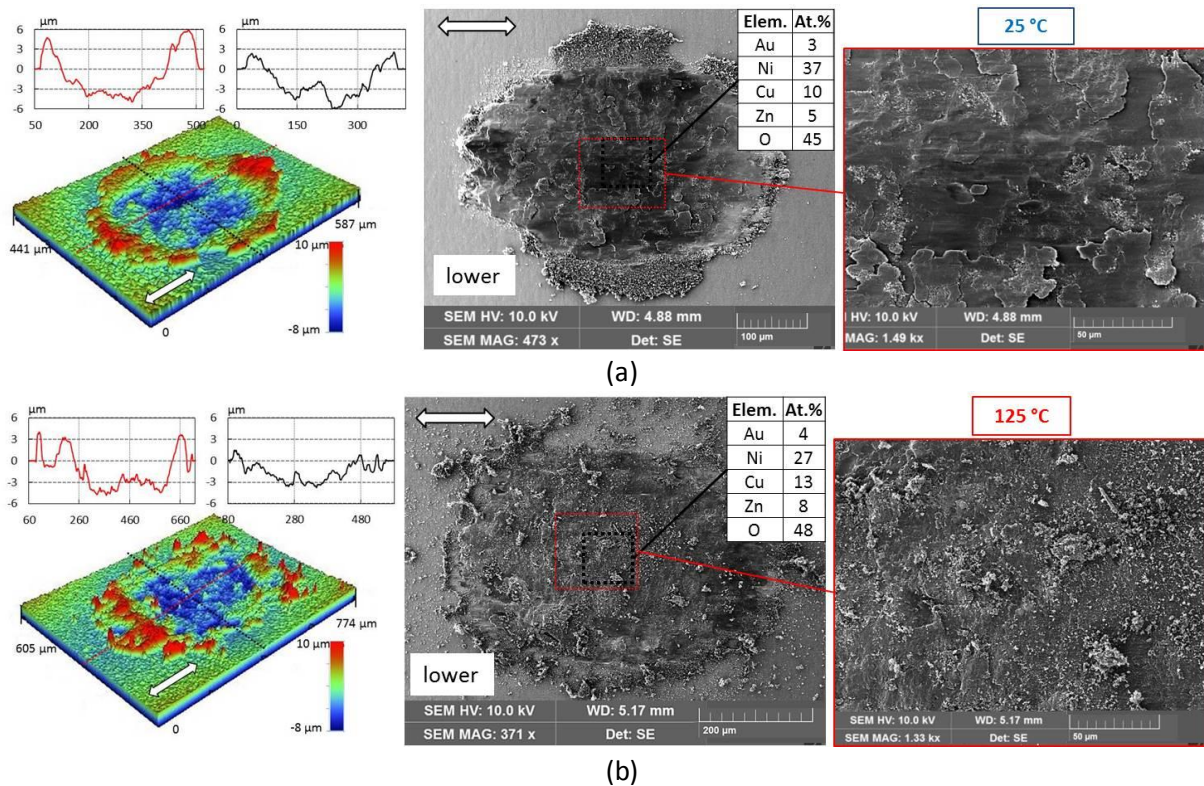


Figure 5. 9: Observations profilométriques, MEB et EDX réalisées sur l'échantillon or inférieur à la défaillance électrique à

(a) à 25°C, $N_c=50\,000$ cycles, (b) à 125°C, $N_c = 400\,000$ cycles.

Les observations MEB et profilométriques semblent montrer une différence de faciès d'usure à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $T = 125^{\circ}\text{C}$ (**Figure 5. 9**). A $T = 25^{\circ}\text{C}$, la morphologie de la trace d'usure est similaire à celle observée sur les contacts en argent à la même température (Chapitre 3). En effet, les images MEB montrent la présence de débris fins et pulvérulents à l'extérieur de la trace et de "plaquettes" d'usure à l'intérieur de la trace de fretting. A $T = 125^{\circ}\text{C}$, la morphologie de la trace d'usure et des débris est différente. Le centre de la trace ne présente plus de "plaquettes" mais de petits amas de débris. Quant aux débris éjectés de la trace, ils présentent le même aspect "d'amas" moins pulvérulents que ceux observés à 25°C . Enfin, malgré le nombre de cycles de fretting bien plus important (i.e, $N_{c125^{\circ}\text{C}} = 400\,000$ cycles, $N_{c25^{\circ}\text{C}} = 50\,000$ cycles) et un volume de matière enlevé plus important (**Figure 5. 4 (a)**), la quantité de débris à 125°C apparaît assez faible.

La superposition des profils 2D suivant la direction de glissement obtenus après nettoyage des contacts, permet d'évaluer la morphologie du lit de débris dans l'interface (**Figure 5. 10**). A haute température, des "gaps" semblent apparaître, principalement en bord de trace, témoignant de la présence de débris piégés dans l'interface. Cependant, ce phénomène de collage des débris dans l'interface ne semble qu'en partie révélé par ces observations. En effet, des phénomènes importants de transfert de matière sont visibles à 125°C et le nettoyage des contacts ne semble pas suffisant pour éliminer l'ensemble des débris collés dans l'interface. Le troisième corps semble donc plus adhérent avec l'augmentation de la température. De plus, les profils obtenus à 125°C montrent des bourrelets plus importants en bord de trace qu'à 25°C .

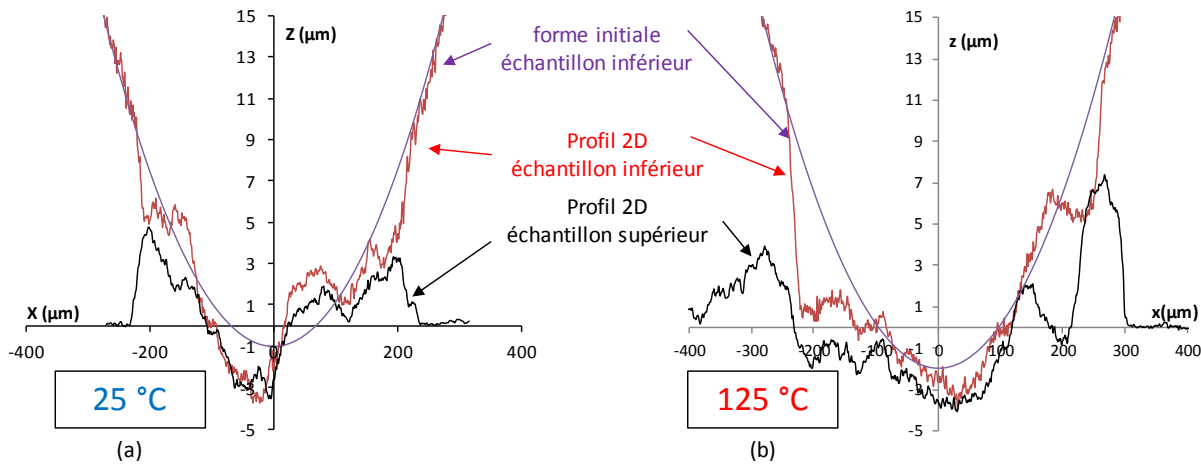


Figure 5. 10: Superposition des profils 2D, suivant la direction de glissement, de l'échantillon supérieur et inférieur après nettoyage des contacts à la défaillance électrique.
(a) à 25°C , $N_c = 50\,000$ cycles, (b) à 125°C , $N_c = 400\,000$ cycles.

Ainsi à haute température, la ductilité des contacts semble plus importante conduisant d'une part à l'extension de l'aire de contact et d'autre part à la formation de bourrelets plus importants. De plus, la température modifie le comportement du troisième corps qui semble devenir plus adhérent aux surfaces. Celui-ci est par conséquent moins facilement éjecté de l'interface ce qui peut expliquer la chute de la cinétique d'usure. Afin de conforter ces hypothèses, l'évolution des propriétés mécaniques du revêtement a été étudiée par micro indentation en fonction de la température.

5.2.6 Influence de la température sur les propriétés mécaniques du revêtement

Des mesures de micro-indentation (indenteur Cube Corner en carbure de tungstène) ont été réalisées sous environnement MEB à différents niveaux de température (25°C, 60°C et 125°C) afin d'étudier l'influence de la température sur les propriétés mécaniques du revêtement d'or. Ces essais ont été réalisés en coupe sur un dépôt d'or d'une épaisseur de 30 µm, obtenu par le même procédé électrolytique que les échantillons utilisés au cours de ces travaux (**Figure 5. 11**).

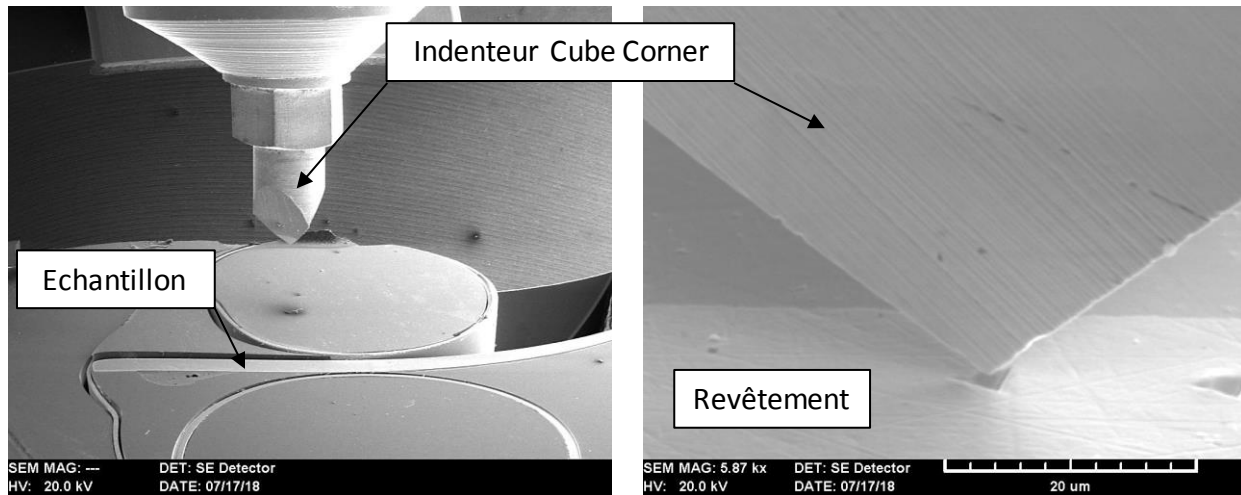


Figure 5. 11: Image du dispositif d'intention sous MEB.

La **Figure 5. 12** présente les courbes d'indentation obtenues pour les trois niveaux de température étudiés (25°C, 60°C et 125°C). Ces courbes mettent en évidence que la profondeur de pénétration, h , augmente avec la température induisant une diminution de la dureté lorsque la température augmente. L'observation des courbes lors de la décharge permet de mettre en évidence une augmentation de la force d'adhésion, F_{adh} , (retrait de l'indenteur), avec la température.

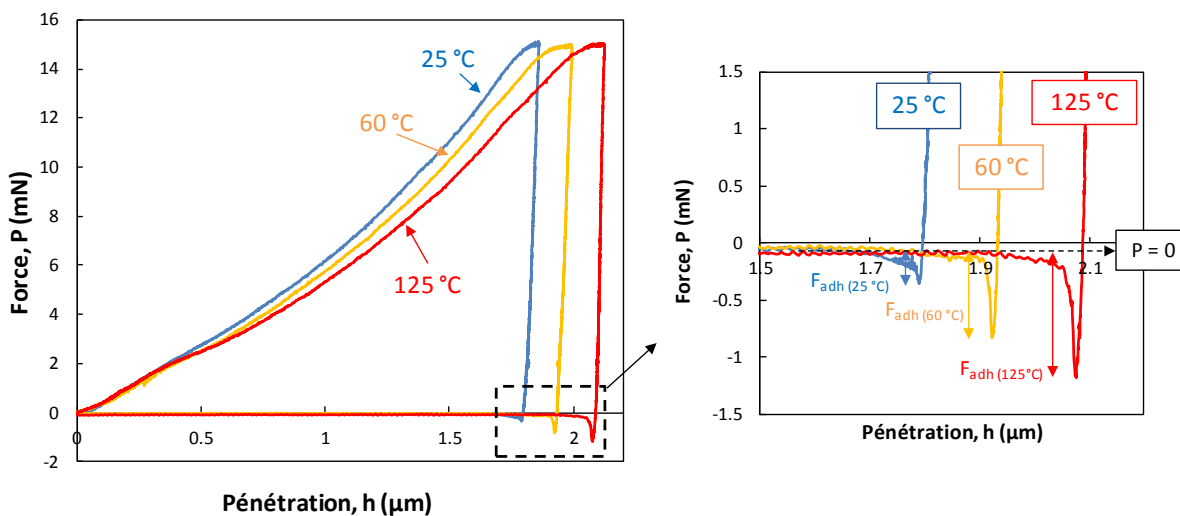


Figure 5. 12: Courbes de micro-indentation obtenues sur un revêtement d'or pour différentes températures (25°C, 60°C et 125 °C). (Indenteur Cube Corner, 15 mN).

Pour chaque température, 5 essais d'indentation ont été réalisés permettant de tracer l'évolution de la dureté moyenne, H , (**Figure 5. 13 (a)**) et de la force d'adhésion moyenne, F_{adh} , (**Figure 5. 13 (b)**) en fonction de la température. La dureté présente ainsi une diminution linéaire en fonction de la température ce qui est cohérent avec l'augmentation linéaire de la surface de contact observée précédemment (**Figure 5. 6**). Cela confirme l'hypothèse d'une augmentation de la ductilité du contact lorsque la température augmente. La force d'adhésion augmente de façon linéaire avec la température (**Figure 5. 13 (b)**) ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une augmentation des phénomènes adhésifs dans l'interface avec la température.

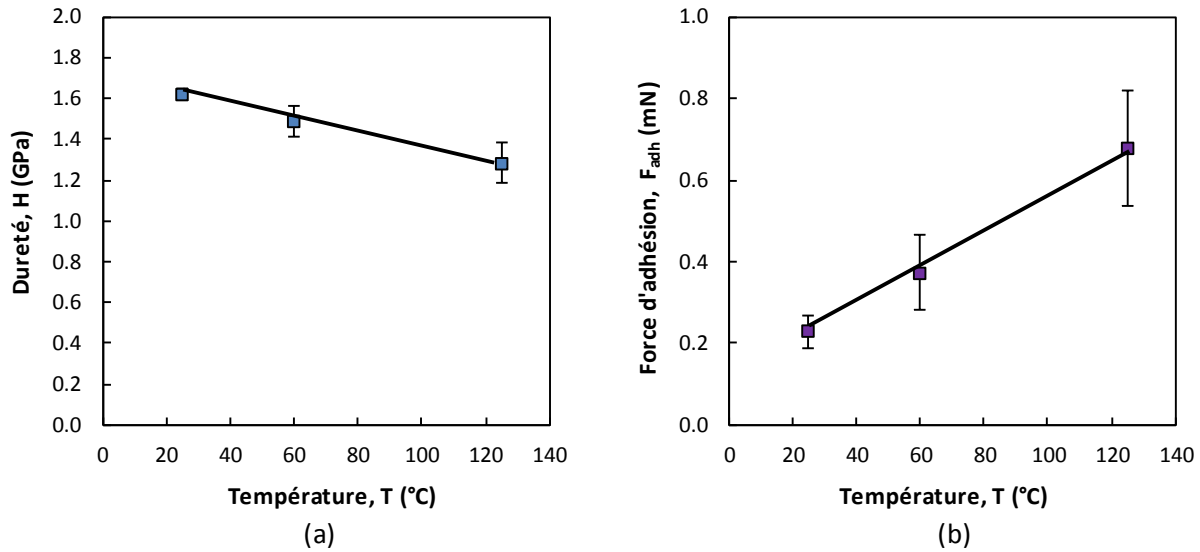


Figure 5. 13: (a) Evolution de la dureté, H , en fonction de la température.
(b) Evolution de la force d'adhésion, F_{adh} , en fonction de la température.
(Revêtement or, indenteur Cube Corner, 15 mN)

5.2.7 Synthèse

A température ambiante, l'usure est principalement de type abrasive. Les débris d'usure générés sont fins et pulvérulents et sont ainsi rapidement éjectés de l'interface entraînant une cinétique d'usure relativement élevée.

L'augmentation de la température entraîne une diminution de la dureté et une augmentation des propriétés adhésives du revêtement. Ces deux effets combinés permettent d'expliquer l'augmentation significative de l'endurance des contacts électriques or avec la température. En effet, le ramollissement des matériaux avec la température induit une augmentation significative de l'aire de contact (**Figure 5. 6**). Pour un même chargement (force normale et amplitude de glissement similaires) cela entraîne une réduction significative de la densité d'énergie dissipée dans l'interface et donc une augmentation de la durée de vie du contact électrique (**Laporte et al., 2015**). Parallèlement, l'augmentation de l'adhésion du troisième corps aux surfaces, suggérée par des forces d'adhésion plus importantes (**Figure 5. 13 (b)**) réduit la cinétique d'éjection des débris de l'interface et donc réduit la cinétique d'usure (**Figure 5. 7**).

Ainsi, l'augmentation de l'endurance électrique des contacts or est directement liée à l'évolution du mécanisme d'usure en lien avec l'augmentation des forces d'adhésion (**Figure 5. 14**).

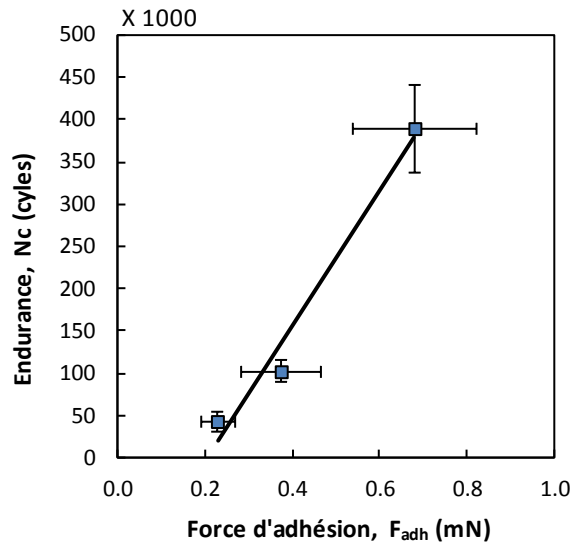


Figure 5. 14: Evolution de l'endurance électrique, N_c , des contacts or en fonction de la force d'adhésion, F_{adh}

5.3 Influence de la température sur un contact en argent

5.3.1 Evolution de l'endurance et des propriétés tribologiques du contact

La **Figure 5. 15** montre l'évolution de la résistance électrique de contact (REC) en fonction du nombre de cycles de fretting appliqué pour différentes températures pour un contact argent. Plus la température est élevée, plus la durée de vie électrique semble faible. Il est tout de même à noter que la défaillance électrique est atteinte pour un nombre de cycle similaire pour les températures $T = 90^{\circ}\text{C}$ et $T = 125^{\circ}\text{C}$, pouvant être reliées à un seuil.

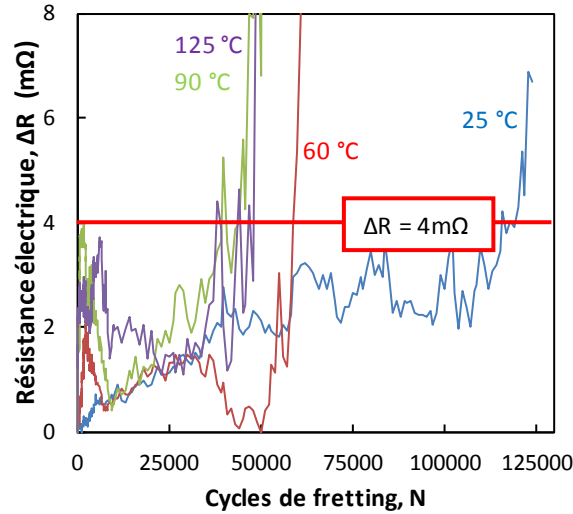


Figure 5. 15: Evolution de la REC en fonction du nombre de cycles de fretting pour différentes températures. (Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$).

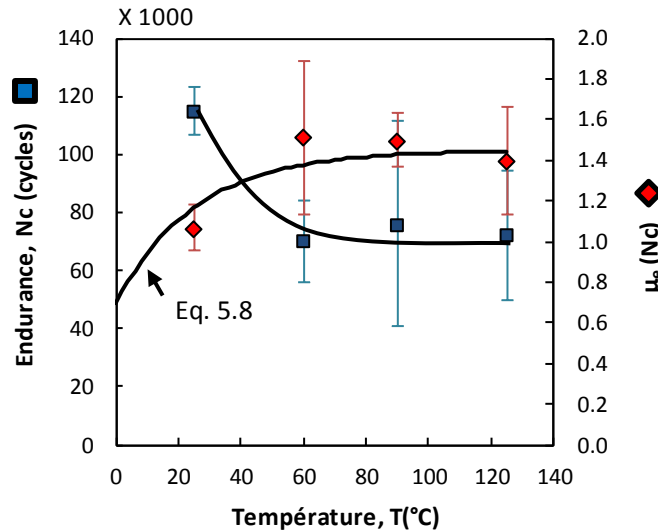


Figure 5. 16: Evolution de l'endurance N_c et du coefficient de frottement énergétique μ_e en fonction de la température. (Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

Afin de mieux observer l'influence de la température, des durées moyennes ont été établies à partir de minimum trois essais dupliqués pour chaque température (25°C: 5 essais; 60°C: 4; 90°C: 3; 125°C: 4) (**Figure 5. 16**). Contrairement aux contacts dorés, les dépôts argentés montrent une diminution asymptotique de l'endurance avec la température. Ainsi, l'endurance moyenne diminue lorsque la température atteint les 60°C, passant d'environ $N_c = 120\,000$ cycles pour $T = 25^\circ\text{C}$, à $N_c = 80\,000$ cycles pour $T = 60^\circ\text{C}$ (endurance divisée par un facteur 1,5), puis se stabilise jusqu'à $T = 125^\circ\text{C}$.

Comme attendu, le coefficient de frottement énergétique présente une évolution inverse à l'endurance électrique. En effet, celui-ci augmente autour de $T = 60^\circ\text{C}$ puis est stable sur la plage de température $60^\circ\text{C} - 125^\circ\text{C}$ (**Figure 5. 16**).

La température $T = 60^\circ\text{C}$ semble donc marquer une transition dans le comportement en fretting usure des contacts argent. De plus, la légère baisse d'endurance observée autour de cette température semble être reliée à une évolution de la réponse tribologique du contact, puisqu'en effet, la température de $T = 60^\circ\text{C}$ marque une augmentation de la dissipation d'énergie par frottement dans l'interface.

Cette analyse suggère donc que la durée de vie du contact électrique argent est inversement proportionnelle au travail dissipé dans l'interface et se trouve donc contrôlée par l'évolution du coefficient de frottement qui peut s'exprimer par une relation exponentielle telle que:

$$\mu_e = \mu_{e,\infty} + (\mu_{e,0} - \mu_{e,\infty}) \times \exp(K_{\mu,T} \times T) \quad (5.8)$$

avec $\mu_{e,\infty} = \mu_{e,90} = 1,45$ qui correspond au coefficient de frottement pour les températures élevées (à partir de $T = 90^\circ\text{C}$), $\mu_{e,0} = 0,7$ correspondant au coefficient de frottement pour une température $T = 0^\circ\text{C}$ et enfin $K_{\mu,T} = -0,039$ caractérisant l'augmentation du coefficient de frottement en fonction de la température.

5.3.2 Analyses de l'usure des contacts à la défaillance électrique

Le volume usé à la défaillance électrique, V_{Nc} , présente une augmentation linéaire avec la température (**Figure 5. 17 (a)**) qui peut s'exprimer à l'aide de l'expression suivante:

$$V_{Nc} = K_{V_{Nc,T}} \times T + V_{Nc,0} \quad (5.9)$$

Avec $K_{V_{Nc,T}} = 980 \mu\text{m}^3/^{\circ}\text{C}$ et $V_{Nc,0} = 3,45.10^5 \mu\text{m}^3$.

Cependant, la défaillance électrique est atteinte pour une même profondeur maximale de trace, h_{max} , quelle que soit la température (**Figure 5. 17 (b)**). L'augmentation du volume usé à la défaillance électrique semble donc, comme précédemment, liée à l'extension latérale, R_s , du rayon de la trace de fretting (**Figure 5. 17 (a)**).

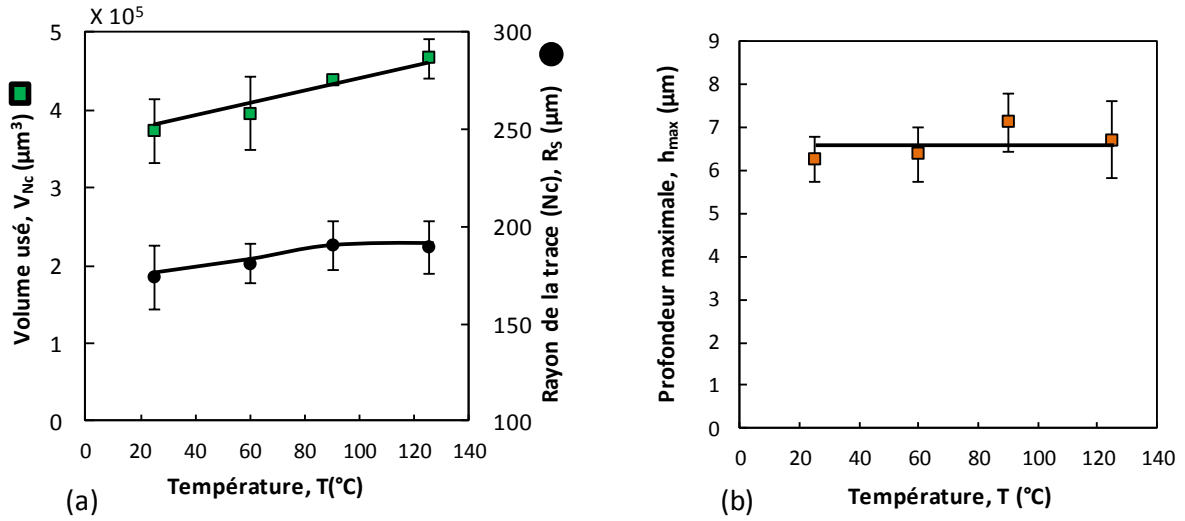


Figure 5. 17: (a) Volume usé à la défaillance électrique, V_{Nc} , en fonction de la température. (b) Profondeur maximale d'usure, h_{max} , en fonction de la température. (Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0 = 9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

Afin de confirmer ces observations, des essais de fretting ont été réalisés en régime de glissement partiel ($\delta^* = 3\mu\text{m}$, $N = 10\,000$ cycles) afin de marquer et mesurer les surfaces de contact, S_c , en fonction de la température (moyenne de la surface mesurée sur l'échantillon supérieur et inférieur). Les traces ainsi obtenues sont illustrées sur la **Figure 5. 18**.

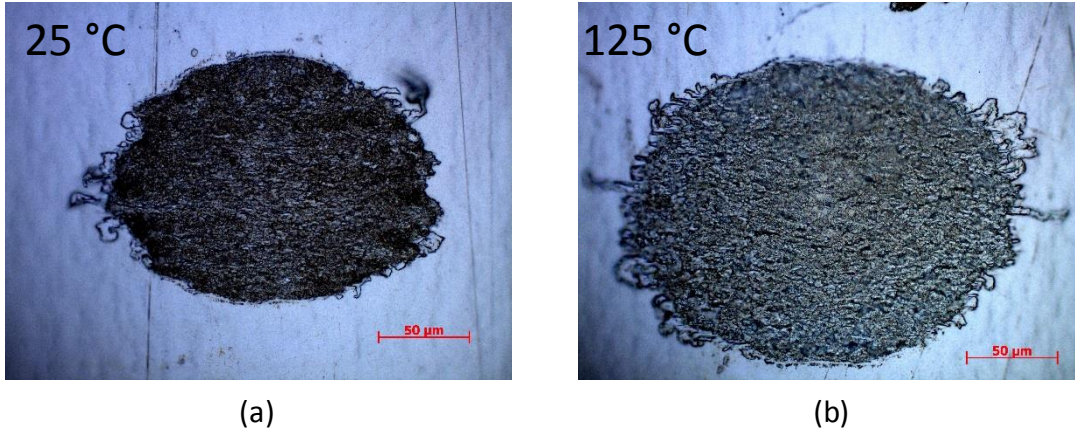


Figure 5.18: Observation au microscope des traces de fretting obtenues en glissement partiel ($\delta^* = 3\mu\text{m}$) après 10 000 cycles. (a) à 25°C, (b) à 125°C.

La **Figure 5.19** présente l'évolution de la surface de contact, S_c , (moyenne réalisée sur trois essais de fretting) en fonction de la température. La surface de contact présente une augmentation monotone qui semble non linéaire avec la température. Cela confirme que l'augmentation du volume de matière enlevée est due à l'augmentation de l'aire de contact avec la température. On retiendra qu'en glissement partiel, l'usure des surfaces n'est pas active. Ainsi comme pour les dépôts or, ce phénomène peut s'expliquer par un ramollissement des surfaces avec la température, ce qui sera étudié dans la suite de cette étude.

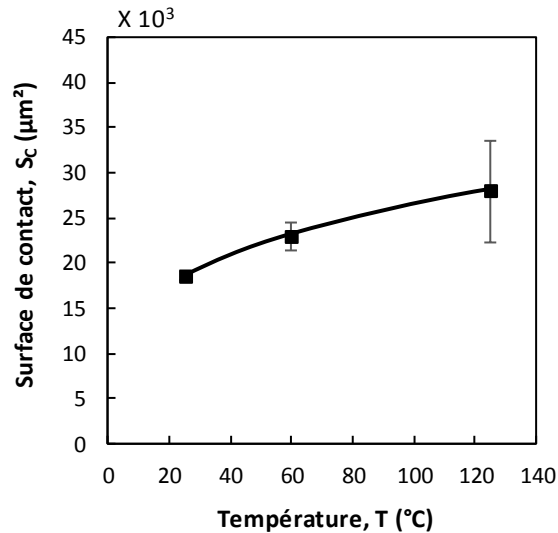


Figure 5.19: Evolution de la surface de contact mesurée après un essai de fretting en glissement partiel en fonction de la température ((Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta^* = 3\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$, $N= 10\,000$ cycles)

5.3.3 Cinétique d'usure

La **Figure 5. 20** montre l'évolution du coefficient d'usure énergétique, α , en fonction de la température. Celui-ci présente une évolution similaire au coefficient de frottement énergétique μ_e , et inverse par rapport à l'évolution de l'endurance N_c (**Figure 5. 16**): α augmente jusqu'à une température seuil de $T = 60^\circ\text{C}$ puis se stabilise.

Ainsi dans le cas de contacts en argent, l'évolution de l'endurance et de la cinétique d'usure semble directement liée à la dissipation par frottement dans le contact. Cependant, le paramètre α intègre déjà l'effet du coefficient de frottement dans la formulation énergétique puisque $\Sigma E_d \propto \mu_e$. Il peut donc être conclu que la température joue sur l'énergie dissipée via l'évolution du coefficient de frottement mais impacte aussi la cinétique d'usure via l'évolution du coefficient α .

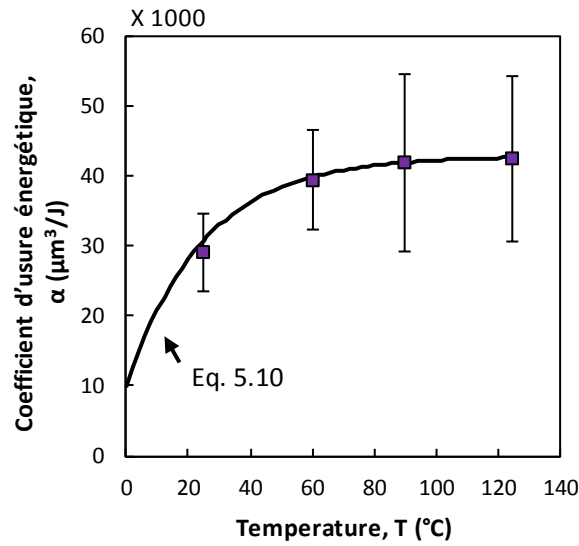


Figure 5. 20 : Evolution du coefficient d'usure énergétique en fonction de la température.
(Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

Comme pour le dépôt or, l'évolution du coefficient d'usure énergétique peut être formalisée à l'aide d'une fonction exponentielle telle que:

$$\alpha = \alpha_{T,\infty} + (\alpha_{T,0} - \alpha_{T,\infty}) \times \exp(K_{\alpha_T} \times T) \quad (5.10)$$

avec $\alpha_{T,\infty} = \alpha_{T,90^\circ\text{C}} = 43.10^3 \mu\text{m}^3/\text{J}$ qui correspond au coefficient d'usure pour les températures élevées (à partir de $T = 90^\circ\text{C}$), $\alpha_{T,0} = 10.10^3 \mu\text{m}^3/\text{J}$ correspondant au coefficient d'usure pour une température $T = 0^\circ\text{C}$ et enfin $K_{\alpha_T} = -0,040$ caractérisant l'augmentation du coefficient d'usure en fonction de la température.

5.3.4 Formalisation de la durée de vie

Comme pour les contacts or, l'endurance électrique peut être exprimée en combinant l'effet de la température sur le volume d'usure seuil V_{Nc} (Eq. 4.9), le coefficient d'usure énergétique α (Eq. 4.10) mais aussi vis-à-vis du coefficient de frottement μ_e (Eq. 4.8):

$$Nc_{th} = \frac{1}{4 \times \delta_0 \times \mu_e \times P} \times \frac{K_{V_{Nc,T}} \times T + V_{Nc,0}}{[\alpha_{T,\infty} + (\alpha_{T,0} - \alpha_{T,\infty}) \times \exp(K_{\alpha_T} \times T)] \times [\mu_{e,\infty} + (\mu_{e,0} - \mu_{e,\infty}) \times \exp(K_{\mu,T} \times T)]} \quad (5.11)$$

La comparaison avec les données expérimentales donne une assez bonne corrélation bien que l'endurance soit légèrement sous-estimée pour $T = 25^\circ\text{C}$ (**Figure 5. 21**).

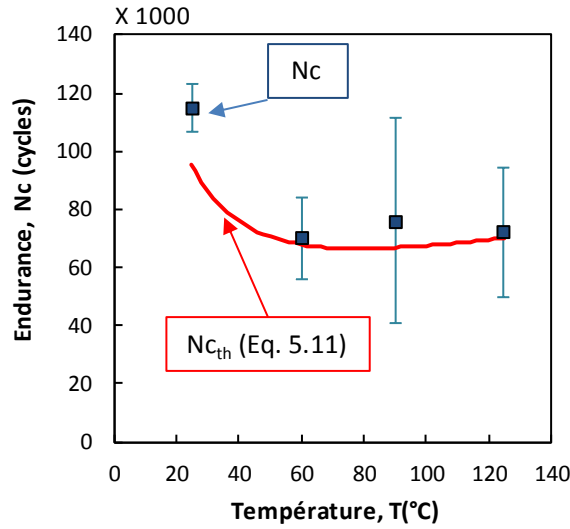


Figure 5. 21: Comparaison de l'évolution de Nc en fonction de la température avec le modèle d'usure proposé (Eq. 4.11) (Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

Il est intéressant de noter que la stabilisation du seuil $\alpha_{T,\infty}$ est en fait obtenue pour une même température d'environ 90°C pour les deux dépôts or et argent (**Figure 5. 7** et **Figure 5. 20**). En revanche, la différence principale porte sur l'évolution inverse de $\alpha_{T,0}$ et $\alpha_{T,\infty}$ soit $\alpha_{T,0} > \alpha_{T,\infty}$ pour l'or et $\alpha_{T,0} < \alpha_{T,\infty}$ pour l'argent induisant une évolution opposée de l'endurance Nc vis-à-vis de la température.

5.3.5 Analyses tribochimiques de l'interface et des mécanismes d'usure

Comme précédemment, des observations MEB et profilométriques et des analyses EDX ont été réalisées à $T = 25^\circ\text{C}$ et $T = 125^\circ\text{C}$, afin d'étudier l'influence de la température sur les mécanismes d'usure.

Les analyses EDX (**Figure 5. 22**) révèlent que les concentrations en éléments présents dans la trace à la défaillance électrique sont similaires à $T = 25^\circ\text{C}$ et $T = 125^\circ\text{C}$. Ainsi, comme pour l'or, la température ne semble pas avoir d'influence sur la composition chimique élémentaire de l'interface. Il est à noter que la défaillance électrique est atteinte pour une concentration seuil en argent, inférieure à 5 at.%, quelle que soit la température.

Contrairement au cas de l'or, les observations MEB et profilométriques semblent montrer des faciès d'usure relativement proches à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $T = 125^{\circ}\text{C}$ (**Figure 5. 22**). En effet, les profils 3D et 2D montrent des traces d'aspect similaire, creusées en forme de U. D'autre part, les observations MEB montrent la présence de débris en quantité comparable à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $T = 125^{\circ}\text{C}$ avec un aspect assez similaire, fins et pulvérulents. Il est tout de même important de noter une légère différence d'aspect de la trace de fretting, observable sur les images MEB à fort grossissement. A $T = 25^{\circ}\text{C}$, la trace apparaît assez lisse avec la présence de "plaquettes". A $T = 125^{\circ}\text{C}$, la trace présente un aspect plus "ridé" pouvant laisser penser, comme dans le cas de l'or, à des phénomènes d'adhésion légèrement plus marqués à haute température.

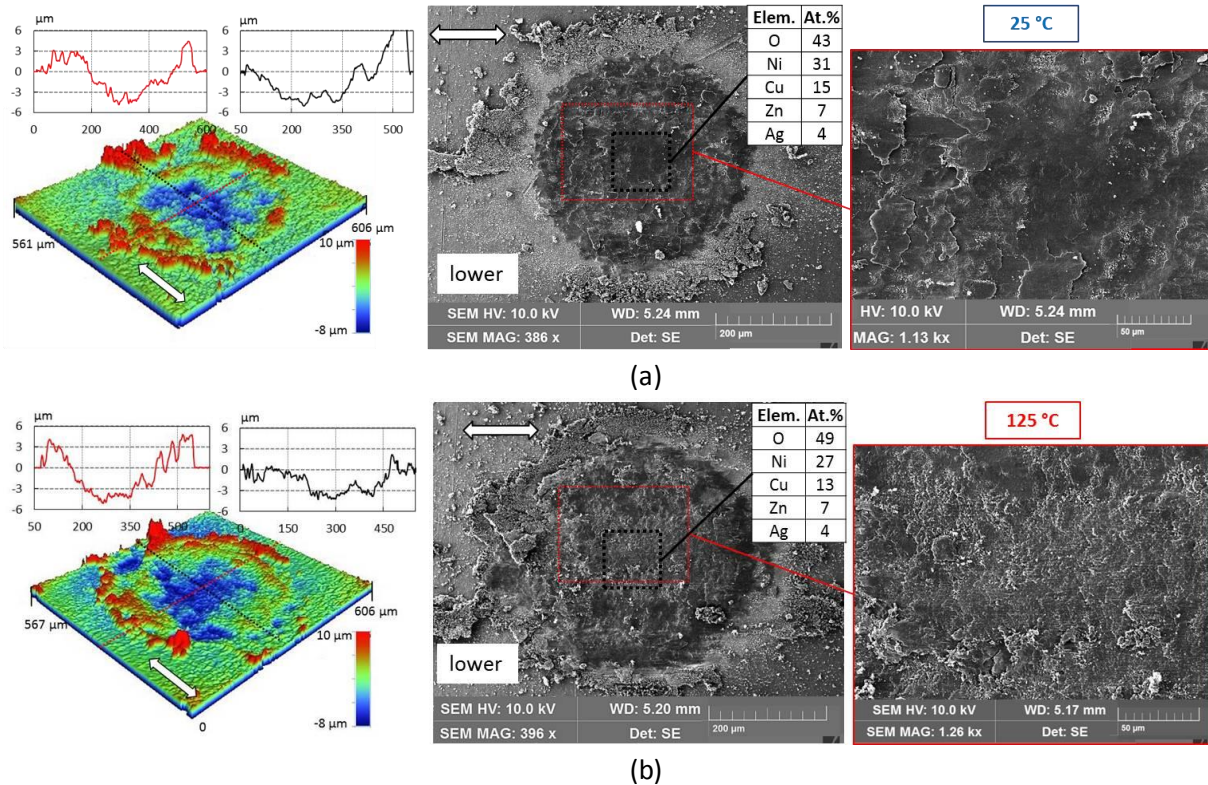


Figure 5. 22: Observations profilométriques, MEB et EDX réalisées sur l'échantillon inférieur à la défaillance électrique à

(a) $T = 25^{\circ}\text{C}$, $N_c = 120\,000$ cycles, (b) $T = 125^{\circ}\text{C}$, $N_c = 80\,000$ cycles.

La superposition des profils 2D suivant la direction de glissement obtenus après nettoyage des contacts, montrent que la morphologie du troisième corps semble similaire à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $T = 125^{\circ}\text{C}$, avec une épaisseur du lit de débris présent dans l'interface assez faible (inférieure à $1\,\mu\text{m}$) (**Figure 5. 10**). Comme pour l'or, les profils obtenus à 125°C montrent des bourrelets plus importants en bordure de trace et des phénomènes de transfert de matière plus marqués qu'à 25°C . Néanmoins, ce constat est moins marqué que pour l'or.

Ainsi, contrairement aux contacts en or, la différence de mécanisme d'usure à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $T = 125^{\circ}\text{C}$ est beaucoup moins marquée pour les contacts en argent. En effet, il semble que sur cette plage de température, l'usure reste principalement abrasive, en témoigne une quantité importante de débris pulvérulents. Le mécanisme d'usure semble tout de même évoluer, avec des

phénomènes d'adhésion plus marqués à haute température. Afin d'analyser l'évolution des propriétés du revêtement, des essais de micro indentation ont été réalisés pour différentes températures.

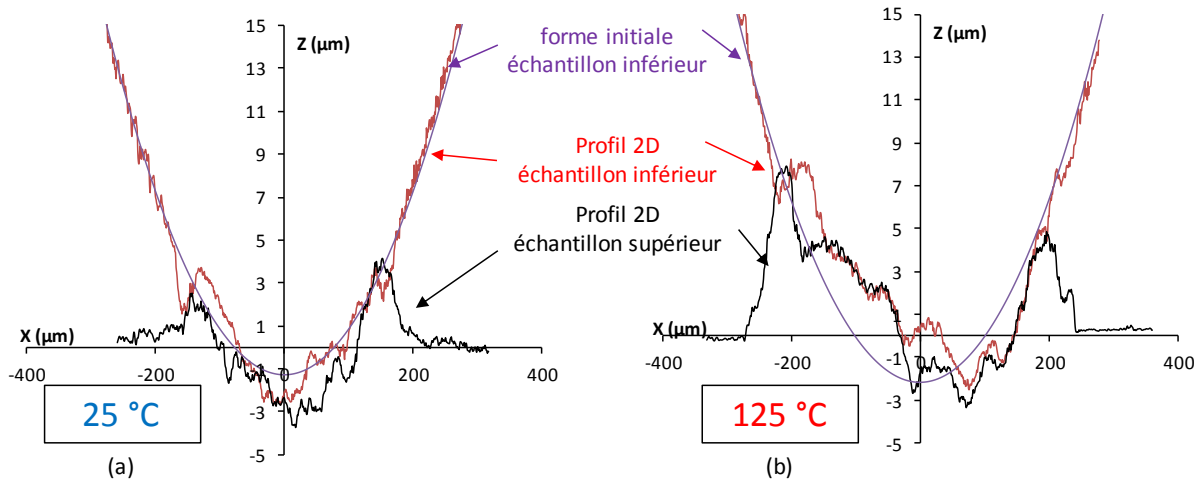


Figure 5. 23: Superposition des profils 2D, suivant la direction de glissement, de l'échantillon supérieur et inférieur après nettoyage des contacts à la défaillance électrique.
(a) à 25°C, $N_c=120\,000$ cycles, (b) à 125°C, $N_c = 80\,000$ cycles.

5.3.6 Influence de la température sur les propriétés mécaniques du revêtement

Des mesures de micro-indentation (indenteur Cube Corner) ont été réalisées sous environnement MEB à différents niveaux de température (25°C, 60°C et 125°C) afin d'étudier l'influence de la température sur les propriétés mécaniques du dépôt argent. Ces essais ont été réalisés en coupe sur un revêtement d'argent d'une épaisseur de 100 μm , obtenu par le même procédé électrolytique que les échantillons utilisés au cours de ces travaux.

La **Figure 5. 24** présente les courbes d'indentation obtenues pour les trois niveaux de température étudiés (25°C, 60°C et 125°C). Ces courbes mettent en évidence une augmentation de la profondeur de pénétration, h , avec la température. Cette augmentation est beaucoup plus marquée entre 25°C et 60°C qu'entre 60°C et 125°C. En ce qui concerne la force d'adhésion, F_{adh} , (retrait de l'indenteur), elle semble augmentée à $T = 125^\circ\text{C}$ mais celle-ci reste beaucoup plus faible que celle observée pour les dépôts or.

Enfin, les courbes d'indentation des tests réalisés sur l'argent présentent une particularité non observée sur l'or. En effet, une augmentation de la force peut être observée lors de la décharge, après la perte de contact avec l'échantillon ($P = 0$). La force P diminue ensuite à nouveau, de façon asymptotique jusqu'à $P = 0$. Ce phénomène pourrait éventuellement être lié à la relaxation du matériau lors de la perte de contact avec l'indenteur. La surface du matériau remontant alors légèrement, plus rapidement que la pointe, ceci entraîne à nouveau un contact indenteur/surface et donc la mesure d'une force positive. Afin de vérifier cette hypothèse, des tests réalisés avec une vitesse de déplacement plus rapide lors de la décharge nécessitent d'être réalisés.

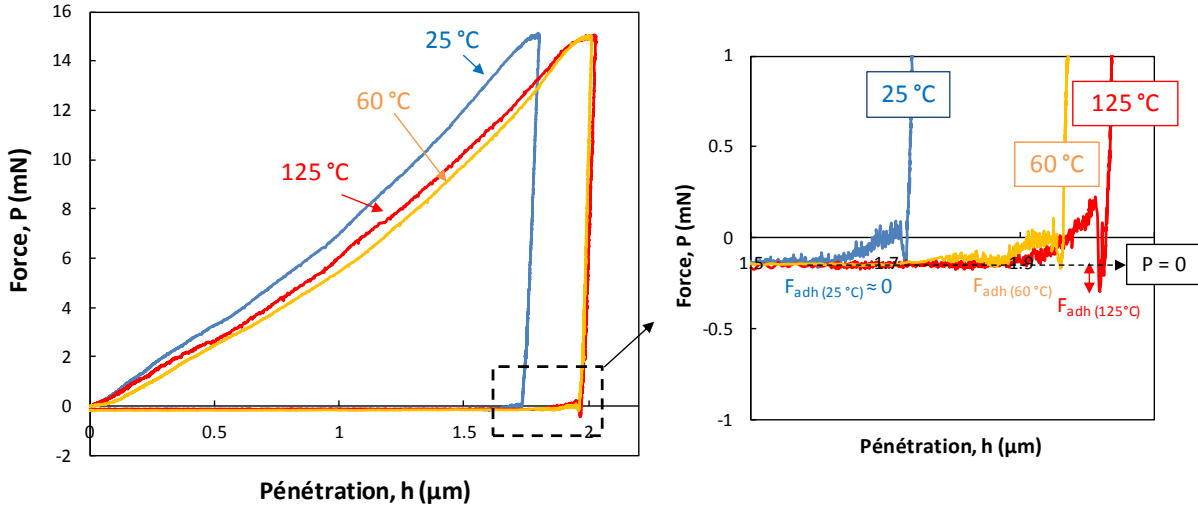


Figure 5. 24: Courbes de micro-indentation obtenues sur un revêtement d'argent pour différentes températures (25 °C, 60 °C et 125 °C). (Indenteur Cube Corner, 15 mN).

Pour chaque niveau de température, 5 essais d'indentation ont été réalisés permettant de tracer l'évolution de la dureté moyenne, H , (**Figure 5. 25 (a)**) et de la force d'adhésion moyenne, F_{adh} , (**Figure 5. 25 (b)**) en fonction de la température. La dureté présente une diminution asymptotique avec la température ce qui est cohérent avec l'augmentation non linéaire de la surface de contact observée précédemment (**Figure 5. 19**). La force d'adhésion augmente légèrement avec la température mais peut être considérée comme très faible par rapport aux valeurs obtenues pour l'or.

Par conséquent, la température a une faible influence vis-à-vis du comportement adhésif du matériau. L'usure abrasive est ainsi maintenue quelle que soit la température.

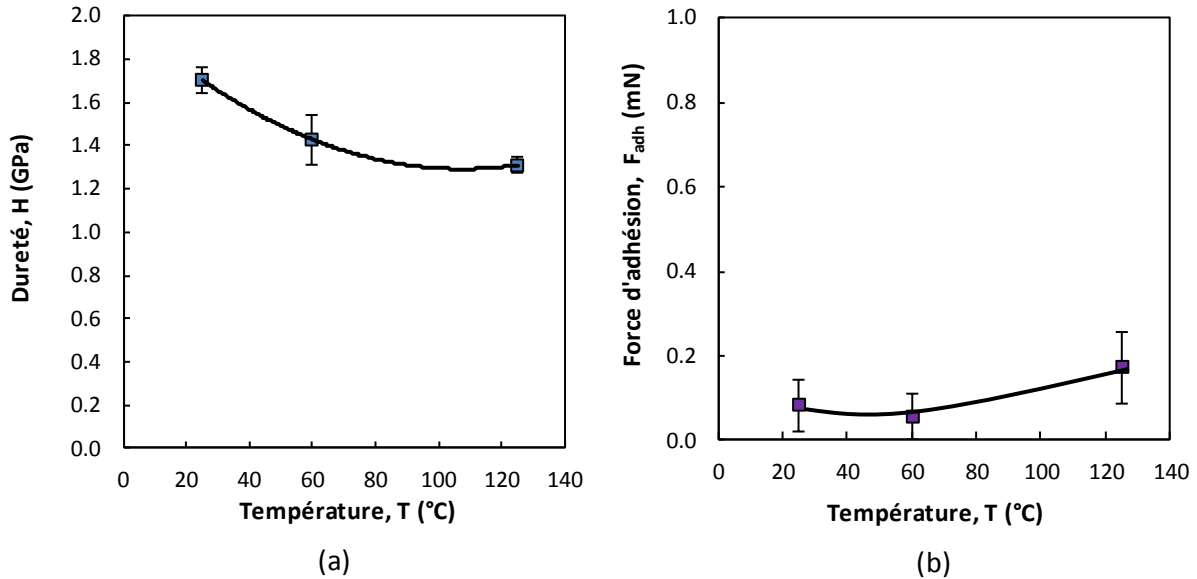


Figure 5. 25: (a) Evolution de la dureté, H , en fonction de la température.
(b) Evolution de la force d'adhésion, F_{adh} , en fonction de la température.
(Revêtement argent, indenteur Cube Corner, 15 mN)

5.3.7 Synthèse

Comme pour l'or, à température ambiante, l'usure est principalement de type abrasive. Les débris d'usure générés sont fins et pulvérulents et sont ainsi rapidement éjectés de l'interface entraînant une cinétique d'usure relativement élevée.

L'augmentation de la température entraîne une diminution asymptotique de la dureté. Le ramollissement des matériaux avec la température induit une légère augmentation de l'aire de contact (**Figure 5. 19**) pouvant entraîner, comme pour l'or, une réduction de la densité d'énergie dissipée dans l'interface. Cependant, contrairement à l'or, l'argent présente une augmentation de la force d'adhésion beaucoup plus faible. Le lit de débris est beaucoup moins adhérent. Ainsi, l'usure reste principalement de type abrasive comme en témoigne la quantité importante de débris pulvérulents éjectés (**Figure 5. 22**). Par conséquent, il peut être considéré que la baisse de la dureté et l'apparition de phénomènes adhésifs participent à l'augmentation du coefficient de frottement μ (**Bowden et Tabor**, 1964) autour de $T = 60^\circ\text{C}$. Ainsi, l'augmentation du travail dissipé dans l'interface et de la cinétique d'usure, avec la température, entraîne une diminution asymptotique de l'endurance électrique des contacts argent (**Figure 5. 16**).

En conclusion, la température n'influe pas sur le mécanisme d'usure des contacts argent, celui-ci restant principalement de type abrasif avec une quantité de troisième corps faible. La diminution asymptotique de la dureté du revêtement d'argent, sur la plage de température étudiée, entraîne ainsi une baisse de la résistance à l'usure abrasive (**Figure 5. 26**) (**Archard**, 1953), ici liée à une augmentation de la dissipation dans l'interface.

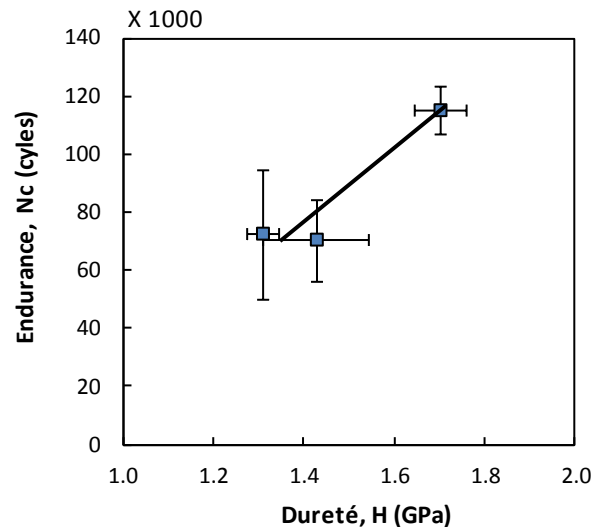


Figure 5. 26: Evolution de l'endurance électrique des contacts argent en fonction de la dureté du revêtement.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la température en phase de fonctionnement, c'est-à-dire associée à des sollicitations de fretting, a été étudiée sur des contacts en or et en argent.

Il a été montré que l'endurance des contacts argent et des contacts or présentent une évolution très différente avec la température (**Figure 5. 27**). Cette différence de comportement s'explique par l'évolution des propriétés mécaniques des revêtements avec la température (**Figure 5. 28**) influant sur le mécanisme d'usure.

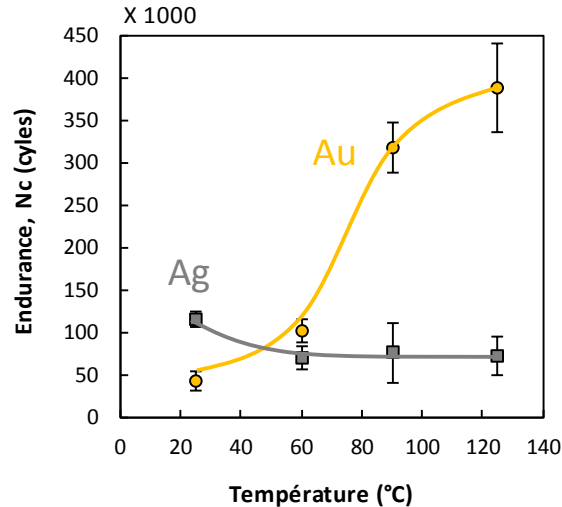


Figure 5. 27: Comparaison de l'évolution de l'endurance électrique, N_c , des contacts argent et or en fonction de la température.

L'endurance des contacts or augmente de façon quasi linéaire avec la température ce qui s'explique par une modification du mécanisme d'usure en lien avec l'évolution des propriétés mécaniques du revêtement or (**Figure 5. 28**). En effet, les propriétés adhésives du dépôt or augmente de façon continue avec la température entraînant une évolution du processus d'endommagement. A température ambiante, l'usure est principalement de type abrasive. Les débris d'usure générés sont fins et pulvérulents et sont ainsi rapidement éjectés de l'interface entraînant une cinétique d'usure relativement élevée. Avec l'augmentation de la température, l'or montre une forte augmentation des propriétés adhésives du revêtement. Le troisième corps est plus adhérent et plus difficile à éjecter de l'interface. La cinétique d'usure est alors fortement ralentie induisant l'augmentation de l'endurance des contacts.

L'endurance des contacts argent est légèrement décroissante jusqu'à $T = 60^\circ\text{C}$ puis se stabilise jusqu'à $T = 125^\circ\text{C}$. La différence avec les dépôts or est que, bien qu'évoluant avec la température, le mécanisme d'endommagement prédominant reste l'usure abrasive. Ainsi, quelle que soit la température, les débris d'usure générés sont fins et pulvérulents et rapidement éjectés de l'interface entraînant une cinétique d'usure relativement élevée. A $T = 60^\circ\text{C}$, la dureté de l'argent diminue fortement alors que l'adhésion du revêtement reste très faible (**Figure 5. 28**). L'usure reste ainsi purement abrasive et la résistance à l'usure du revêtement diminue du fait de la baisse importante de dureté. Ceci entraîne une baisse significative de l'endurance des contacts argent autour de

$T = 60^{\circ}\text{C}$. Au-delà de $T = 60^{\circ}\text{C}$, la dureté continue de diminuer avec la température, jusqu'à $T = 125^{\circ}\text{C}$, de façon moins marquée. Néanmoins, cette diminution ne s'accompagne pas d'une nouvelle baisse de l'endurance électrique après $T = 60^{\circ}\text{C}$, ce qui peut s'expliquer par une légère augmentation des propriétés adhésives du revêtement argent. En effet, la diminution de la tenue à l'usure abrasive, provoquée par la diminution de la dureté, semble alors "contrebalancée" par l'augmentation de l'adhésion du troisième corps réduisant la cinétique d'usure. Ces effets antagonistes provoquent ainsi une stabilisation de l'endurance électrique après $T = 60^{\circ}\text{C}$.

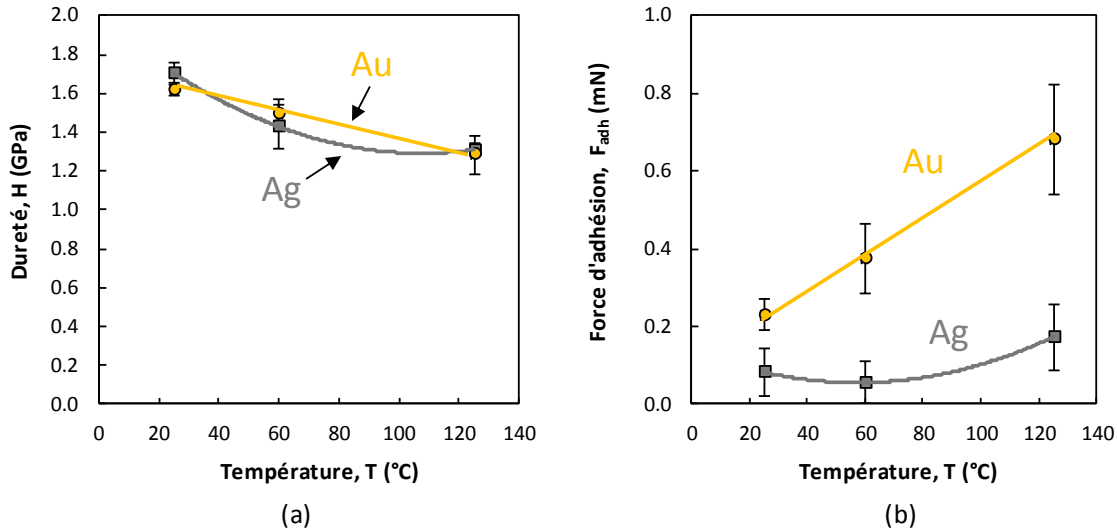


Figure 5. 28: Comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques des dépôts or et argent en fonction de la température. (a) Evolution de la dureté, H. (b) Evolution de la force d'adhésion, F_{adh} ,

En conclusion, plus le lit de débris est adhérent, moins il est facilement éjecté de l'interface et *in fine* plus l'endurance électrique des contacts est importante. L'or présente une forte augmentation de ses propriétés adhésives avec la température ce qui permet d'expliquer la forte augmentation de l'endurance. En revanche, les forces d'adhésion de l'argent sont plus faibles et quasiment stables ce qui explique une évolution quasi constante voire une légère réduction de l'endurance électrique avec la température (**Figure 5. 27**).

Il faut tout de même relativiser ces résultats puisque les mesures de propriétés mécaniques ont été réalisées sur des revêtements d'épaisseur plus importantes que celle des échantillons ce qui peut entraîner une modification des propriétés mécaniques mesurées. Cependant les résultats des essais de micro-indentation semblent en bon accord avec les phénomènes observés en fretting.

Ces résultats ont donc permis de montrer que les dépôts or restent la référence et la solution à privilégier pour les connecteurs électriques soumis à de fortes températures et à de hauts niveaux vibratoires, ce qui est le cas proche du moteur. Néanmoins, les contacts argent semblent constituer une alternative viable malgré la légère baisse d'endurance observée autour de $T = 60^{\circ}\text{C}$. En effet, l'endurance des contacts argent ($2\mu\text{m}$) obtenue sur la plage $60^{\circ}\text{C} - 125^{\circ}\text{C}$ reste supérieure à celle des contacts or ($1,3\mu\text{m}$) à température ambiante. Ainsi, en augmentant légèrement l'épaisseur des dépôts argent, il est possible d'obtenir des comportements en endurance électrique supérieurs à ceux de l'or.

- Chapitre 6 -
INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR DES CONTACTS
ARGENT

Sommaire

6.1 Introduction	183
6.2 Influence d'un environnement humide	183
6.2.1 EVOLUTION DE L'ENDURANCE ET DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DU CONTACT	184
6.2.1.1 <i>Influence de l'humidité sur l'endurance des contacts</i>	184
6.2.1.2 <i>Influence de l'humidité sur le coefficient de frottement</i>	185
6.2.2 ANALYSES DE L'USURE DES CONTACTS A LA DEFAILLANCE ELECTRIQUE	187
6.2.2.1 <i>Usure des surfaces</i>	187
6.2.2.2 <i>Cinétique d'usure</i>	188
6.2.3 FORMALISATION ET PREDICTION DE LA DUREE DE VIE	189
6.2.4 ANALYSES TRIBO-CHIMIQUES DE L'INTERFACE ET DES MECANISMES D'USURE	191
6.2.4.1 <i>Analyse des mécanismes d'usure</i>	191
6.2.4.2 <i>Analyses chimiques de l'interface</i>	193
6.2.5 EVOLUTION DE LA DEGRADATION DE L'INTERFACE	195
6.2.6 CONCLUSION	199
6.3 Influence d'un environnement soufré	200
6.3.1 COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS SUR LES DEUX BANC D'ESSAI EN FONCTION DU TAUX D'HUMIDITE.	201
6.3.2 EVOLUTION DE L'ENDURANCE ET DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DU CONTACT AVEC LA PRESENCE DE GAZ SOUFRES	202
6.3.2.1 <i>Influence des gaz soufrés sur l'endurance des contacts</i>	202
6.3.2.2 <i>Influence des gaz soufrés sur le coefficient de frottement</i>	203
6.3.3 ANALYSE DE L'USURE A LA RUPTURE.....	206
6.3.4 ANALYSES TRIBOCHIMIQUES DE L'INTERFACE	208
6.3.5 MECANISME D'USURE	212
6.3.6 CONCLUSION	214
6.4 Influence des phases d'arrêt.....	215
6.4.1 INFLUENCE DES PHASES D'ARRET SUR LA RESISTANCE ELECTRIQUE ET L'ENDURANCE	216
6.4.2 CONCLUSION	217
6.5 Conclusion.....	218

6.1 Introduction

Les connecteurs électriques sont soumis à des conditions climatiques très différentes en fonction des saisons et du pays d'exploitation du véhicule. L'humidité relative fait partie des paramètres qui varient fortement en fonction du climat. Au cours des études précédentes, l'humidité relative a été maintenue constante à $HR=10\%$ (sec). Néanmoins, des travaux réalisés sur des contacts en étain (**Park** et al., 2008, $\delta^* = 90 \mu\text{m}$) et en cuivre (**Sung** et al., 2016) ont montré un effet bénéfique de l'humidité sur la durée de vie. Afin d'expliquer cette tendance, une hypothèse de lubrification de l'interface a été émise concernant le premier cas, et un phénomène d'évacuation des débris par capillarité dans le second. De plus, les connecteurs peuvent être soumis à des environnements pollués contenant des gaz soufrés (H_2S , SO_2) émanant des gaz d'échappement. Ces gaz, en présence d'humidité, sont connus pour provoquer la sulfuration de l'argent lors de son stockage (**Franey** et al., 1985), (**Kleber** et al., 2008). En revanche, aucun résultat n'est connu concernant leur impact sur le comportement en fretting des contacts électriques argentés, pourtant considéré comme une crainte majeure par les industriels automobiles. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'influence de ces deux paramètres environnementaux : le taux d'humidité et son couplage avec la présence de gaz polluants.

Dans une première partie, l'influence du taux d'humidité relative sur des contacts en argent soumis à des sollicitations de fretting sera étudié. Les impacts sur l'évolution de la résistance électrique, la durée de vie et le comportement tribologique des contacts seront développés.

Dans une seconde partie, l'influence de gaz soufrés (H_2S , SO_2), en fonction du taux d'humidité, sera analysée.

Enfin, la vie d'un véhicule étant principalement composée de période à l'arrêt, l'influence de ces phases d'arrêt en présence d'un fort taux d'humidité sera étudiée afin de reproduire les cycles d'utilisation des contacts électriques dans un climat extrême (chaud et humide).

6.2 Influence d'un environnement humide

L'influence du taux d'humidité relative est étudiée sur des contacts homogènes CuZn37/Ni/Ag (**Figure 6.1**) sur le banc d'essai Fretting Connectique 3 (FC3). La force normale est gardée constante à $P = 3\text{N}$ de même que la température fixée à $T = 25^\circ\text{C}$. Les différents essais sont réalisés avec une ouverture de cycle constante $\delta_0 = 9\mu\text{m}$ (asservissement en ouverture de cycle) et une fréquence $f=30\text{Hz}$. Le taux d'humidité relative (HR) est le seul paramètre qui varie, celui-ci est contrôlé par un générateur climatique et fixé entre 10% et 90%. Les essais ont ainsi été réalisés à différents niveaux d'humidité relative : 10%, 30%, 50%, 60%, 70%, 80% et 90%.

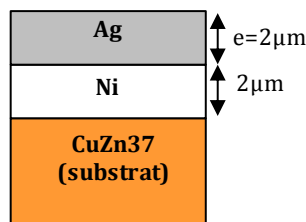


Figure 6.1 : Configuration du contact étudié

6.2.1 Evolution de l'endurance et des propriétés tribologiques du contact

6.2.1.1 Influence de l'humidité sur l'endurance des contacts

La **Figure 6. 2** montre l'évolution de la résistance électrique de contact (REC) en fonction du nombre de cycles de fretting appliqué pour différents niveaux d'humidité relative de 10% à 90%. Il peut être observé que plus l'humidité augmente, plus le nombre de cycles pour atteindre la défaillance électrique (i.e. $\Delta R > 4 \text{ m}\Omega$) augmente. L'augmentation de la résistance électrique semble en effet être retardée, ainsi la durée de vie augmente avec le taux d'humidité. De plus, en traçant l'évolution de la résistance électrique en fonction d'une échelle normalisée N/N_c , rendant la lecture plus facile au vu de la grande disparité des durées de vie, deux évolutions sont observées :

- En dessous de $HR = 50\%$: la résistance électrique augmente lentement avec le nombre de cycles de fretting jusqu'à atteindre la défaillance électrique. (**Figure 6. 2 (b)**).
- Au-dessus de $HR = 50\%$: la résistance électrique présente une évolution avec un plateau, d'un niveau de résistance entre 1 et 3 $\text{m}\Omega$, avant d'augmenter brutalement jusqu'à la défaillance électrique. (**Figure 6. 2 (c)**).

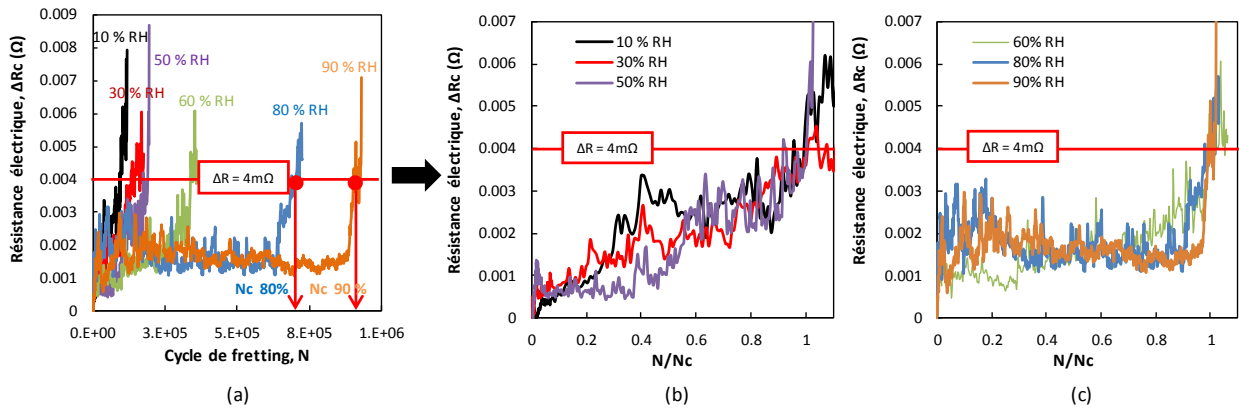


Figure 6. 2 : (a) Evolution de la REC en fonction du nombre de cycle pour différentes HR, (b) Evolution de la REC en fonction de N/N_c pour $HR < 50\%$, (c) Evolution de la REC en fonction de N/N_c pour $HR > 50\%$

Ces deux comportements très différents suggèrent un changement dans le processus d'usure avec pour valeur seuil de transition $HR = 50\%$. Afin de mieux comprendre l'influence de l'humidité, des durées moyennes ont été obtenues, à partir de trois essais de fretting pour chaque niveau d'humidité (**Figure 6. 3**). L'endurance électrique des contacts augmente avec l'humidité suivant une loi bilinéaire marquée par une transition à $HR = 50\%$. Deux domaines d'endurance sont observés :

- Domaine (I) $HR < 50\%$: les durées de vie sont faibles et présentent une lente augmentation avec HR. L'endurance N_c peut être exprimée par l'expression suivante:

$$N_c = K_{N_c(I)} \times [HR] + N_{c0\%} \quad (6.1)$$

Avec $K_{N_c(I)} = 1\,900 \text{ cycles}/\%RH$ et $N_{c0\%} = 84\,000 \text{ cycles}$.

- Domaine (II) $HR > 50\%$: la durée de vie augmente fortement avec l'humidité relative. Elle est multipliée par un facteur 4 entre $HR = 50\%$ et $HR = 80\%$. L'endurance N_c peut également s'exprimer par la simple expression:

$$N_c = K_{N_c(II)} \times [RH - 50\%] + N_{c_{50\%}} \quad (6.2)$$

Avec $K_{N_c(II)} = \frac{N_{c_{90\%}} - N_{c_{50\%}}}{40} = 19\,000 \text{ cycles}/\%RH$ et $N_{c_{50\%}} = 180\,000 \text{ cycles}$.

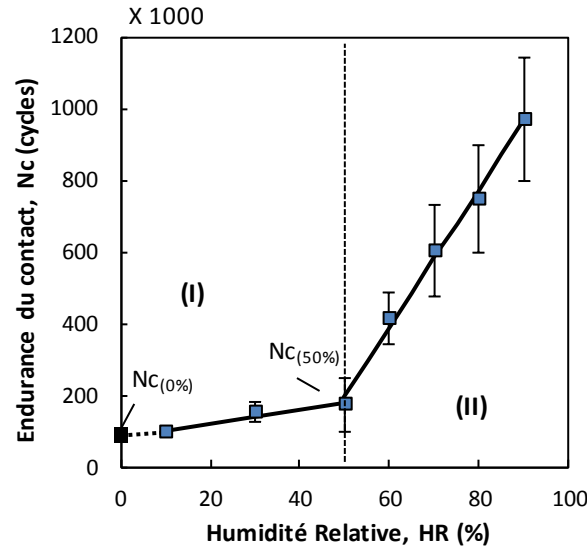


Figure 6. 3 : Evolution de l'endurance électrique N_c en fonction de l'humidité relative HR (Ag/Ag , $P=3N$, $\delta_0=9\mu m$, $f=30Hz$)

6.2.1.2 Influence de l'humidité sur le coefficient de frottement

La **Figure 6. 4** montre l'évolution du coefficient de frottement jusqu'à la défaillance électrique pour différents niveaux d'humidité. Il est intéressant de noter qu'en dessous de $HR=50\%$, la diminution du coefficient de frottement peut être corrélée avec une légère augmentation de la durée de vie dans le domaine (I). Cependant, au-dessus de $HR=30\%$, le coefficient de frottement se stabilise autour de 0,7 alors que l'endurance augmente fortement dans le domaine (II) : $N_c = 2.10^5$ cycles pour $HR = 50\%$ puis $N_c = 7.10^5$ cycles pour $HR = 80\%$. L'augmentation de N_c , alors même que le coefficient de frottement reste stable, contredit une hypothèse seule de lubrification. En effet, si l'augmentation de la durée de vie était exclusivement due à un phénomène de lubrification, des durées similaires devraient être obtenues dans le domaine (II) ($HR > 50\%$) lorsque le coefficient de frottement devient constant ($\mu = 0,7$).

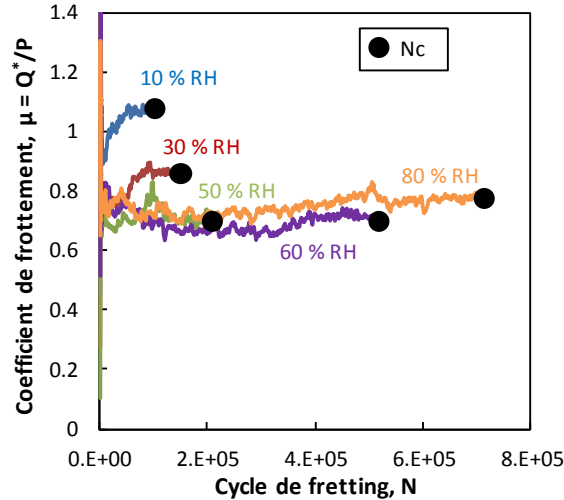


Figure 6. 4 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour différents niveaux d'humidité relative (Ag/Ag, $P = 3\text{N}$, $\delta_0 = 9\mu\text{m}$, $f = 30\text{Hz}$)

Ces observations sont d'autant plus marquées en comparant la **Figure 6. 3** et la **Figure 6. 5**. Dans le domaine (I) ($HR < 50\%$), l'augmentation de l'endurance correspond bien à une diminution de μ_e . Cependant, dans le domaine (II) ($HR > 50\%$), μ_e se stabilise à 0,65 alors que l'endurance présente une nette augmentation. De plus, cette stabilisation de μ_e intervient approximativement pour $HR = 30\%$, bien en dessous de la transition $HR = 50\%$ entre les domaines d'endurance (I) et (II).

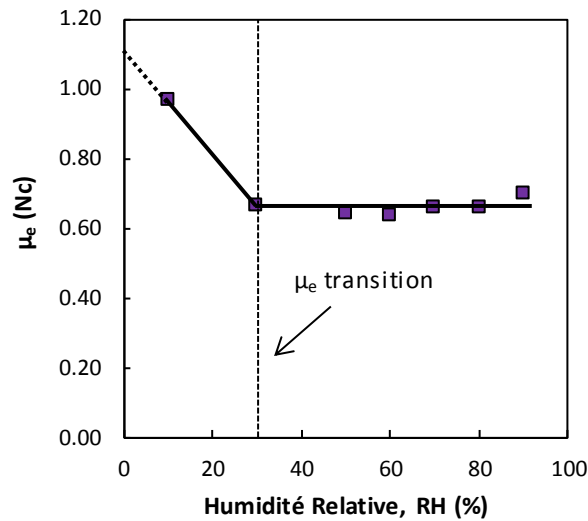


Figure 6. 5 : Evolution du coefficient de frottement énergétique, μ_e , en fonction du taux d'humidité relative.

Valeur moyenne de μ_e sur la durée de l'essai.
(Ag/Ag, $P = 3\text{N}$, $\delta_0 = 9\mu\text{m}$, $f = 30\text{Hz}$)

Il peut donc être conclu que l'évolution de l'endurance électrique avec le taux d'humidité n'est pas exclusivement corrélée avec la réponse en frottement du contact. L'évolution de N_c semble en effet principalement liée à l'évolution des processus d'usure qui seront étudiés dans la suite de ce mémoire.

L'évolution du coefficient de frottement énergétique peut, comme pour l'endurance, être exprimée simplement par une loi bilinéaire :

- Pour $HR < 30\%$:

$$\mu_e = K_{\mu_e} \times RH + \mu_{e_{0\%}} \quad (6.3)$$

Avec $\mu_{e_{0\%}} = 1,1$ et $K_{\mu_e} = -1,5 \times 10^{-2}$

- Pour $HR \geq 30\%$:

$$\mu_e = \mu_{e(>30\%)} = 0,65 \quad (6.4)$$

6.2.2 Analyses de l'usure des contacts à la défaillance électrique

6.2.2.1 Usure des surfaces

Après les essais de fretting, le protocole d'analyse de l'usure tel que développé dans le Chapitre 2 est appliqué. Les échantillons sont nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons afin d'enlever les débris pouvant être piégés dans les traces puis les analyses de la surface sont réalisées à l'aide d'un profilomètre interférométrique. Le volume usé total (somme de l'usure de l'échantillon supérieur et inférieur), V_{Nc} , ainsi que la profondeur maximale moyenne, h_{max} (moyenne de la profondeur maximale de l'échantillon supérieur et inférieur) sont obtenues pour chaque essai à la défaillance électrique. Enfin, les valeurs moyennes sont obtenues à partir de trois essais de fretting pour chaque condition d'humidité.

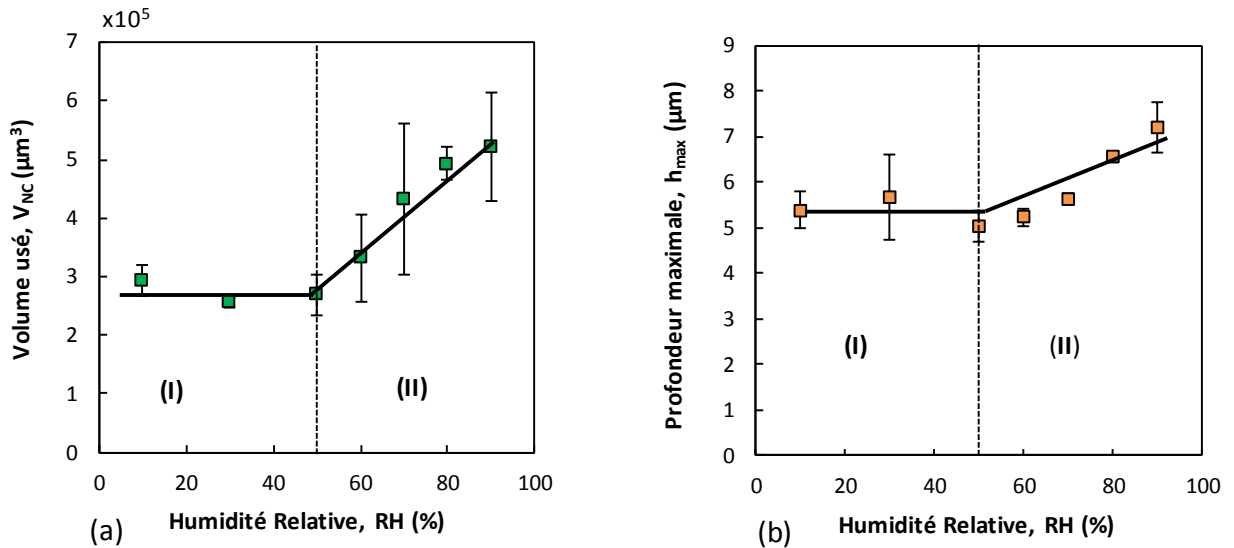


Figure 6. 6 : (a) Volume usé à la défaillance électrique, V_{Nc} , en fonction du taux d'humidité relative.
 (b) Profondeur maximale d'usure, h_{max} , en fonction du taux d'humidité relative.
 (Ag/Ag, $P=3N$, $\delta_0=9\mu m$, $f=30Hz$)

Le volume usé, V_{Nc} , et la profondeur maximale d'usure, h_{max} , (**Figure 6. 6**) présentent une évolution similaire à l'endurance Nc (**Figure 6. 3**) avec une discontinuité marquée à $HR = 50\%$. Dans le domaine (I), V_{Nc} et h_{max} restent constants. En revanche, au-dessus de $HR = 50\%$ dans le domaine (II), une augmentation linéaire est observée pour ces deux paramètres d'endommagement de la surface.

Ainsi, dans le domaine (I), le volume d'usure requis pour atteindre la défaillance électrique est constant. Au-dessus de $HR = 50\%$ un volume plus important de matière doit être enlevé afin d'atteindre cette défaillance électrique.

Enfin, les évolutions de V_{Nc} et h_{max} peuvent être exprimées par une formulation bilinéaire présentant une discontinuité à $HR = 50\%$:

- Pour $HR \leq 50\%$ (domaine (I)):

$$V_{Nc} = V_{Nc(I)} = V_{Nc(50\%)} = 2,76 \times 10^5 \mu m^3 \quad (6.5)$$

- Pour $HR > 50\%$ (domaine (II)):

$$V_{Nc} = K_{V_{Nc(II)}} \times (RH - 50\%) + V_{Nc(I)} \quad (6.6)$$

$$\text{Avec } K_{V_{Nc(II)}} = \frac{V_{Nc(90\%)} - V_{Nc(50\%)}}{40} = 6,6 \times 10^3 \mu m^3 / \%RH$$

Une formulation similaire peut être exprimée pour h_{max} soit:

- Pour $HR \leq 50\%$ (domaine (I)):

$$h_{max} = h_{max(I)} = h_{max(50\%)} = 5,2 \mu m \quad (6.7)$$

- Pour $HR > 50\%$ (domaine (II)):

$$h_{max} = K_{h_{max(II)}} \times (RH - 50\%) + h_{max(I)} \quad (6.8)$$

$$\text{Avec } K_{h_{max(II)}} = 5 \times 10^{-2} \mu m / \%RH$$

6.2.2.2 Cinétique d'usure

En faisant l'hypothèse que l'endurance des contacts est contrôlée par l'usure des surfaces, il apparaît donc essentiel de s'intéresser à l'influence du taux d'humidité sur la cinétique d'usure. Dans ce but, le coefficient d'usure énergétique α (**Fouvry et al., 1996**) est calculé pour chaque essai:

$$\alpha = \frac{V_{Nc}}{\sum E_{d_{Nc}}} \quad (6.9)$$

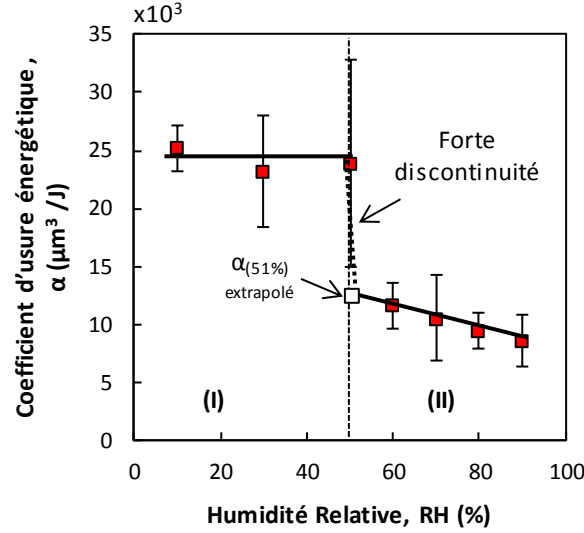


Figure 6. 7 : Evolution du coefficient d'usure énergétique, α , en fonction du taux d'humidité relative.
(Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

De façon similaire à N_c et V_{Nc} , α présente deux domaines d'évolution avec le taux d'humidité relatif (**Figure 6. 7**) marqués par une transition à $\text{HR} = 50\%$. Une évolution quasi constante de la cinétique d'usure est observée dans le domaine (I) suivie par une forte chute immédiatement après $\text{HR}=50\%$. Ensuite, dans le domaine (II), une diminution linéaire est observée après $\text{HR} = 60\%$. La forte discontinuité marquée à $\text{HR} = 50\%$ confirme un changement brusque du processus d'usure entre les deux domaines.

Afin d'explicitier pleinement l'évolution du coefficient d'usure énergétique, la forte discontinuité entre $\text{HR} = 50\%$ et $\text{HR} = 60\%$ nécessite une formulation en loi puissance plus complexe que les formulations linéaires précédentes. L'objectif étant d'exprimer simplement l'évolution de α , cette transition discontinue entre 50-60% est négligée. Ainsi, l'évolution du coefficient d'usure énergétique est explicitée en utilisant deux lois linéaires discontinues en extrapolant l'évolution dans le domaine (II) jusqu'à $\text{HR}=51\%$:

- Pour $\text{HR} \leq 50\%$ (domaine (I)) :

$$\alpha = \alpha_{(I)} = 2,4 \times 10^4 \mu\text{m}^3/\text{J} \quad (6.10)$$

- Pour $\text{HR} > 50\%$ (domaine (II)) :

$$\alpha = K_{\alpha_{(II)}} \times (\text{RH} - 51\%) + \alpha_{(51\%)} \quad (6.11)$$

Avec $\alpha_{(51\%)} = 1,26 \times 10^4 \mu\text{m}^3/\text{J}$ et $K_{\alpha_{(II)}} = -1 \times 10^2 (\mu\text{m}^3.\text{J}^{-1})/\% \text{RH}$

6.2.3 Formalisation et prédiction de la durée de vie

Les analyses précédentes suggèrent que l'endurance N_c est principalement contrôlée par la cinétique d'usure et le volume usé requis pour atteindre la défaillance électrique. Ces deux paramètres étant corrélés à travers l'énergie dissipée, l'expression simplifiée de l'énergie totale dissipée au cours d'un essai est considérée à partir des paramètres de fretting:

$$\sum E_{d_{Nc}} \approx Nc \times 4 \times \delta_0^* \times \mu_e \times P \quad (6.12)$$

Ainsi, en combinant Eq. 6.9 et Eq. 6.12 une formulation de l'endurance théorique Nc_{th} peut être extrapolée à partir des paramètres de chargement (P et δ_0) et des paramètres caractérisant le frottement et l'usure du contact (μ_e , V_{Nc} , α):

$$Nc_{th} = \frac{V_{Nc}}{\alpha \times 4 \times \delta_0^* \times \mu_e \times P} \quad (6.13)$$

Les paramètres V_{Nc} , α and μ_e présentant d'importantes fluctuations avec HR, la précédente équation peut donc être déclinée sur trois domaines en fonction du taux d'humidité:

(I) - A: $RH < 30\%$:

$$Nc_{th} = \frac{V_{Nc(I)}}{\alpha_{(I)} \times 4 \times \delta_0^* \times P \times (K_{\mu_e} \times RH + \mu_{e0\%})}$$

(I) - B: $30\% \leq RH \leq 50\%$:

$$Nc_{th} = \frac{V_{Nc(I)}}{\alpha_{(I)} \times 4 \times \delta_0^* \times P \times \mu_{e(>30\%)}} \quad (6.14)$$

(II): $RH > 50\%$:

$$Nc_{th} = \frac{K_{V_{Nc(II)}} \times (RH - 50\%) + V_{Nc(I)}}{(K_{\alpha(II)} \times (RH - 51\%) + \alpha_{(51\%)}) \times 4 \times \delta_0^* \times P \times \mu_{e(>30\%)}}$$

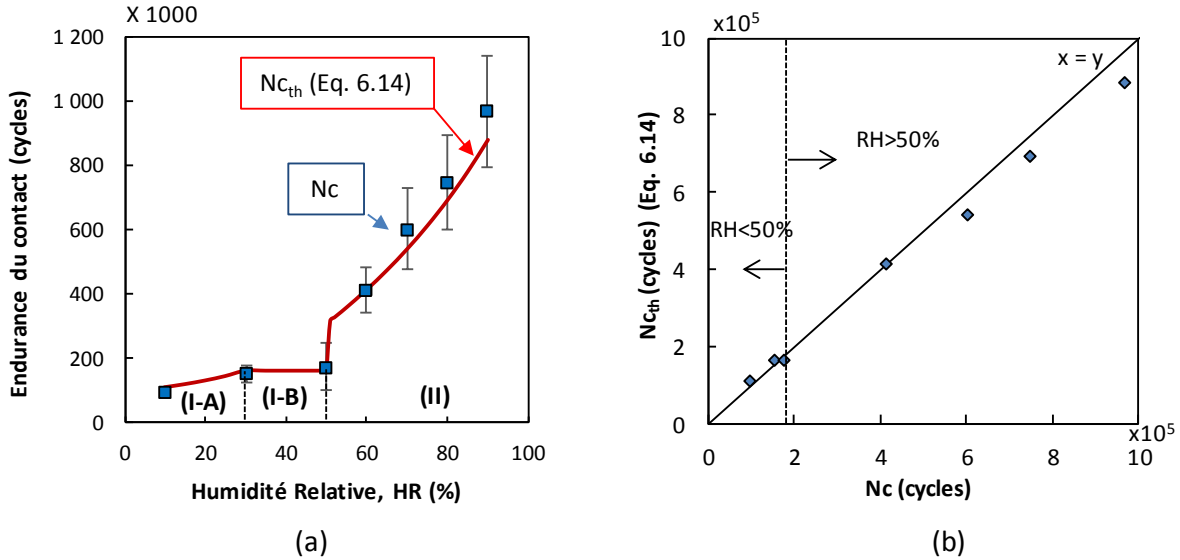


Figure 6. 8 : (a) Comparaison de l'évolution de Nc en fonction de HR avec le modèle d'usure proposé. (b) Comparaison entre les endurances expérimentales (Nc) et théoriques (Nc_{th}) exprimées à partir de l'Eq. 6.14. (Ag/Ag, $P = 3N$, $\delta_0 = 9\mu m$, $f = 30Hz$)

La **Figure 6. 8** (a) compare les valeurs d'endurances calculées en fonction de HR. La **Figure 6. 8** (b) compare les durées de vie expérimentales avec celles prédites par le modèle (Eq. 6.14).

Une très bonne corrélation est observée ce qui démontre que l'endurance électrique peut être exprimée en utilisant une formulation adéquate de la cinétique d'usure du contact. Cette formalisation de l'usure du contact implique le coefficient de frottement (μ_e), qui influe sur la dissipation d'énergie à l'interface ; le volume d'usure nécessaire pour atteindre la défaillance électrique (V_{Nc}), fortement lié aux propriétés électriques du lit de débris ; et le coefficient d'usure énergétique (α), rendant compte de la cinétique d'usure et donc lié aux mécanismes d'usure.

En utilisant cette description de l'endurance théorique, certaines évolutions individuelles peuvent être décrites. Par exemple, la légère augmentation de N_c dans le domaine (I) (Figure 6. 3) peut s'expliquer par la diminution du coefficient de frottement, alors que V_{Nc} et α restent quasi constants. De même, la forte augmentation de N_c dans le domaine (II) est la conjonction d'une augmentation linéaire de V_{Nc} (**Figure 6. 6** (a)) et d'une diminution quasi linéaire du coefficient d'usure α (**Figure 6. 7**).

6.2.4 Analyses tribo-chimiques de l'interface et des mécanismes d'usure

Il a été montré que l'augmentation de l'endurance dans le domaine (II) ($HR > 50\%$) ne s'explique pas par un phénomène de lubrification (diminution du frottement) mais par une diminution de la cinétique d'usure et une augmentation du volume d'usure nécessaire pour atteindre la défaillance électrique. Afin d'expliquer ces deux phénomènes, des analyses des mécanismes d'usure et de la composition de l'interface sont réalisées.

6.2.4.1 Analyse des mécanismes d'usure

Afin d'étudier les mécanismes d'usure dans le domaine (I) et (II) des observations MEB et profilométriques ont été réalisées afin de mieux décrire la morphologie des traces d'usure et du troisième corps.

La **Figure 6. 9** compare les traces d'usure à la défaillance électrique N_c pour $HR=10\%$ (domaine (I)) et $HR = 90\%$ (domaine (II)). Seuls les échantillons inférieurs sont présentés. Des morphologies similaires ont été observées sur les échantillons supérieurs et inférieurs.

A $HR = 10\%$, les profils 3D et 2D présentent un aspect assez homogène de la trace d'usure avec une forme de U. En revanche, à $HR=90\%$, la trace d'usure présente une forme beaucoup plus ondulée. Cette différence de morphologie est également bien illustrée par les images MEB. En effet, à $HR = 10\%$, le centre de la trace présente un aspect assez lisse avec la présence de larges plaquettes d'usure présentes en périphérie. A $HR = 90\%$, les débris semblent plus compactés et piégés au centre de la trace. De plus, les observations MEB à fort grossissement suggèrent la formation de rouleaux pouvant expliquer l'aspect ondulé observé sur les profils.

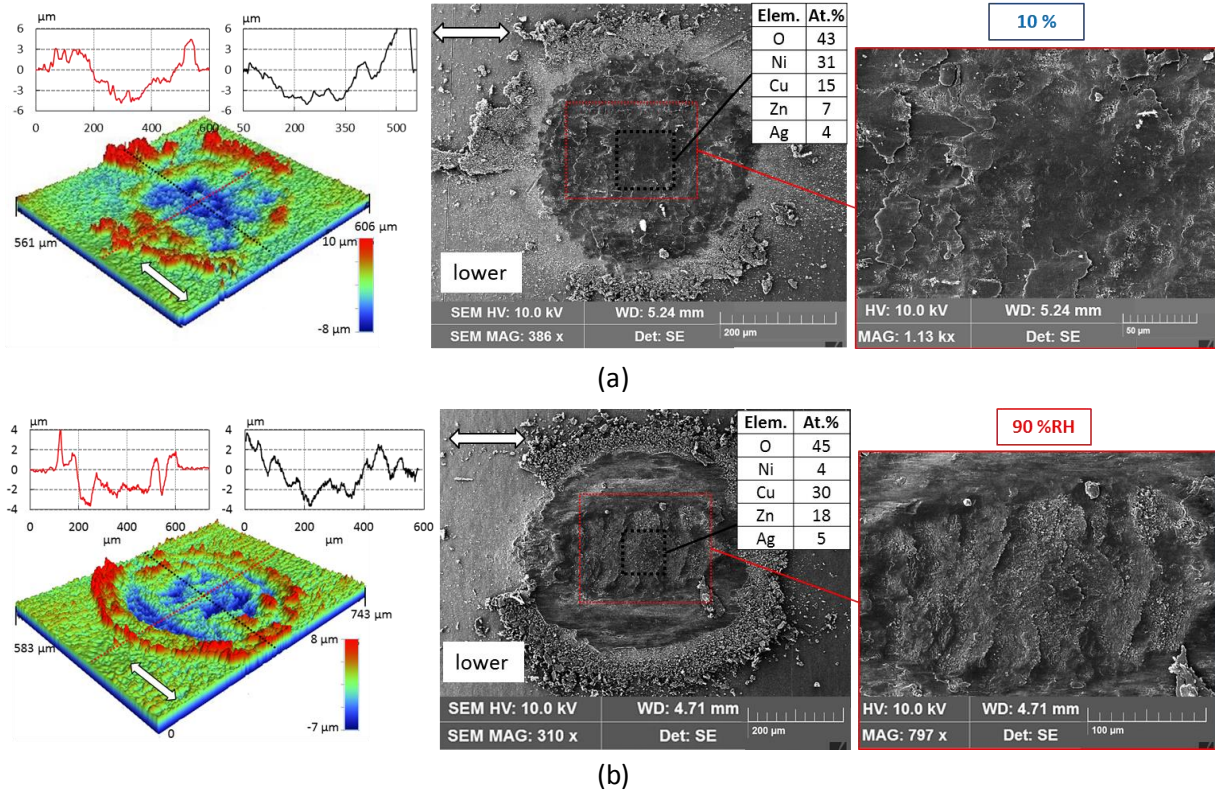


Figure 6. 9 : Observations profilométriques, MEB et EDX réalisées sur l'échantillon inférieur à la défaillance électrique à : (a) HR = 10%, (b) HR = 90%.

Ainsi, la différence de comportement observé entre le domaine (I) et le domaine (II) semble être liée à une modification de comportement du troisième corps. Les superpositions des profils 2D non redressés, obtenus dans la direction de glissement, de l'échantillon supérieur et inférieur à la défaillance électrique et après nettoyage illustrent parfaitement cette différence de morphologie du lit de débris dans l'interface (**Figure 6. 10**).

A HR = 10%, une usure homogène en U est observée. De plus les profils supérieur et inférieur s'ajustent parfaitement. La différence des profils conduit à une épaisseur de troisième corps est relativement faible, jusqu'à 2 μm en bordure de trace. A HR = 90%, une forme ondulée des traces d'usure est observée. Les profils s'ajustent en partie, en revanche un important vide est laissé au centre et en bord de contact correspondant à l'espace occupé initialement par le troisième corps, éliminé suite au nettoyage. Les débris d'usure sont ainsi piégés au centre du contact sur une largeur d'environ 90 μm conduisant à une hauteur de troisième corps maximale de 6 μm .

En conclusion, en présence d'un faible taux d'humidité, les débris d'usure sont facilement éjectés de l'interface et l'épaisseur de troisième corps est faible. Ce mécanisme de dégradation conduit à une cinétique d'usure élevée. En présence d'un fort taux d'humidité, les débris d'usure deviennent plus cohésifs et s'agglomèrent ainsi au centre de l'interface. Les propriétés plus cohésives du troisième corps entraînent une réduction du flux d'éjection des débris et expliquent ainsi la diminution de la cinétique d'usure observée dans le domaine (II).

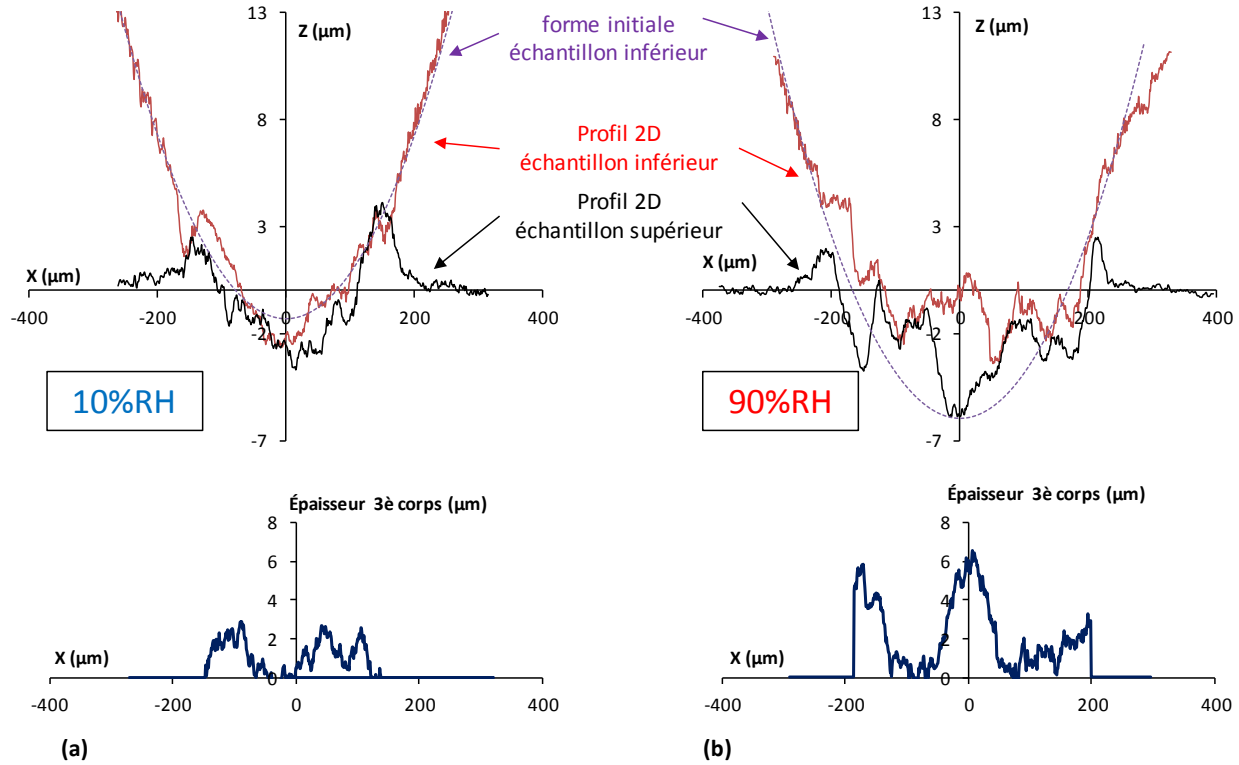


Figure 6. 10 : Superposition des profils 2D non redressés, dans la direction de glissement, de l'échantillon supérieur et inférieur à Nc après nettoyage des contacts et différence des profils (a) HR=10%, (b) HR=90%.

6.2.4.2 Analyses chimiques de l'interface

Afin de compléter l'interprétation des phénomènes tribo-chimiques mis en jeu, des analyses EDX et Raman ont été réalisées sur les traces de fretting.

Concernant les analyses EDX, la méthodologie développée au sein du LTDS par **Laporte** et al., 2015 a été appliquée. Pour rappel, un diamètre d'analyse (d) a été fixé et correspond à 20% du diamètre final de la trace de fretting, tel que $d = 0,2 \times \varnothing f$. Ces analyses chimiques ont été réalisées sur les deux échantillons en contact (l'échantillon supérieur et l'échantillon inférieur) puis une moyenne des concentrations est calculée.

La **Figure 6. 11** compare les concentrations atomiques, obtenues par analyses EDX, des éléments présents dans la trace à la défaillance électrique pour HR = 10% et HR = 90%. Comme observé par **Fouvry** et al. 2011 et **Laporte** et al. 2015, la défaillance électrique est atteinte lorsque la concentration en argent devient inférieure à $[Ag]_{th} \approx 5$ at.% et que la concentration en oxygène est d'environ $[O] \approx 45$ at.%. Ainsi, la présence d'humidité ne semble pas influencer le critère des concentrations seuils $[Ag]$ - $[O]$ associées à la défaillance électrique. L'influence de l'humidité est en revanche bien visible en comparant les concentrations des éléments de la sous-couche nickel et du substrat laiton (cuivre, zinc). Il est intéressant de noter qu'à HR=10%, la concentration en nickel est presque deux fois supérieure à celle du cuivre. A HR = 90%, c'est l'inverse qui est observé, la concentration en nickel est très faible (4 at.%) alors que la concentration en cuivre atteint 30 at.%. Ceci est parfaitement cohérent avec les observations précédentes, à savoir que lorsque l'humidité

relative augmente, la défaillance électrique est atteinte pour des volumes usés et des profondeurs d'usure plus importants. Ainsi en présence d'un fort taux d'humidité (domaine (II)), le revêtement d'argent ainsi que la sous-couche de nickel sont entièrement usés, de telle sorte que l'interface de frottement se situe au niveau du substrat laiton.

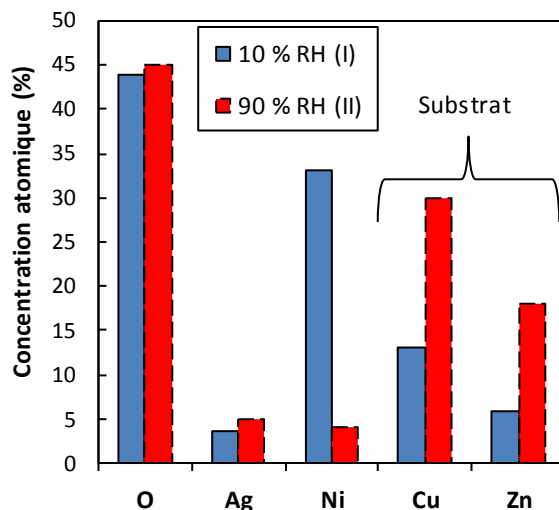


Figure 6. 11 : Comparaison des compositions chimiques obtenues par analyse EDX à la défaillance électrique à HR = 10% et RH = 90%

Le fait que la défaillance électrique soit atteinte pour des volumes usés plus importants et des concentrations chimiques différentes pourrait impliquer un changement de conductivité ou de comportement du troisième corps. Une hypothèse pour expliquer ce comportement pourrait donc être la formation de nouvelles espèces chimiques plus conductrices. Afin de clarifier ce point, des analyses Raman du lit de débris ont été réalisées pour les deux conditions d'humidité, HR=10% à Nc et HR=90% à Nc et Nc/2. L'analyse à Nc / 2 pour HR = 90% a été réalisée car, pour cette durée de vie, les concentrations en Ni, Cu et Zn étaient comparables à celles observées pour RH = 10% à Nc.

L'analyse des spectres Raman (**Figure 6. 12**) suggèrent que les oxydes formés à HR=10% et HR=90% sont similaires et viennent ainsi contredire l'hypothèse de la formation de nouvelles espèces chimiques:

- NiO (**Mironova-Ulmane** et al., 2007; **Tangcharoen** et al., 2018)
- CuO (**Dolai** et al., 2017; **Verma** et al., 2018 ; **Zhang** et al., 2014)
- ZnO (**Tangcharoen** et al., 2018 ; **Raji** et al., 2017)

Lorsque $[Ni] \geq 20$ at.% et $[Cu] < 10$ at.%, ce qui est observé à Nc / 2 pour HR = 90%, et à Nc pour HR = 10%, les spectres Raman suggèrent une concentration dominante de NiO (**Figure 6. 14** d.3 et e.3). Ce n'est que lorsque l'usure devient importante et que le substrat est atteint, tel que $[Cu] \geq 25\%$ (**Figure 6. 14** e.3), que les oxydes de zinc ZnO sont identifiés au niveau du spectre Raman.

En conclusion, la concentration en éléments chimiques à Nc diffère entre le domaine (I) et (II) en lien avec une augmentation des volumes de matières à extraire avant d'atteindre la défaillance électrique lorsque l'humidité relative augmente. Ce phénomène ne s'explique cependant pas par la formation de nouveaux composés chimiques, plus conducteurs, puisque les oxydes formés à sec ou en présence d'humidité restent les mêmes. En effet, la formation de composés de type hydroxyde (AgOH par exemple), qui pouvait être envisagée en présence d'humidité, n'est pas constatée. Les résultats de ces analyses peuvent tout de même être nuancés et la formation de complexes d'oxydes hydratés, qui pourraient être altérés lors des analyses Raman, reste une éventualité.

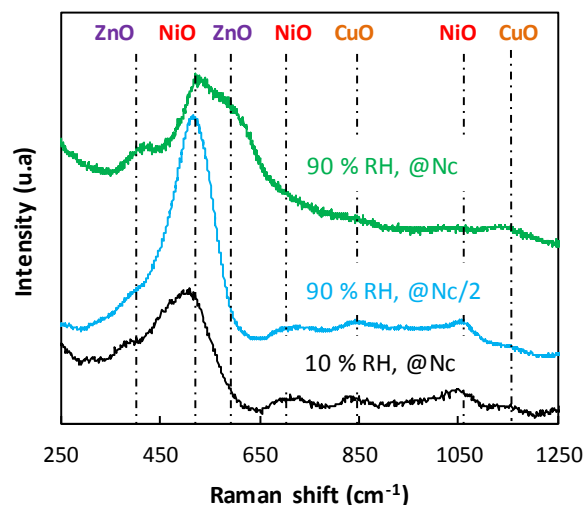


Figure 6. 12 : Analyses Raman réalisées dans la trace d'usure pour HR = 10% à Nc et pour HR = 90% à Nc et Nc/2 (Objectif: x100, $\lambda=532$ nm, taille de spot: 0,72 μm , 25 mW, réseau: 1200 l/mm)

6.2.5 Evolution de la dégradation de l'interface

Afin de comprendre la relation entre l'évolution de la résistance électrique de contact (REC) et la dégradation de l'interface, des analyses EDX ont également été conduites sur des essais interrompus en suivant la même méthodologie d'analyse que précédemment. Pour HR = 10%, les tests suivants ont été analysés : N = 500; 1 000; 5 000; 10 000; 15 000; 20 000; 35 000; 50 000; 62 000; 83 000 et 97 300 cycles. Pour HR = 90% (endurance plus grande) les tests étudiés sont les suivants : N = 1 000; 6 000; 50 000; 100 000; 400 000; 700 000; 875 000 et 900 000 cycles.

La **Figure 6. 13** illustre l'évolution de la cartographie chimique EDX pour HR = 90%. On peut observer que la sous-couche de nickel est atteinte au cours des 1 000 premiers cycles et qu'une couche de débris oxydés apparaît après moins de 6 000 cycles (concentration [O]). Le cuivre et le zinc, éléments du substrat, sont observés après 50 000 cycles de fretting. Ainsi, le contact est endommagé et recouvert de débris oxydés bien avant la défaillance électrique (Nc = 900 000 cycles).

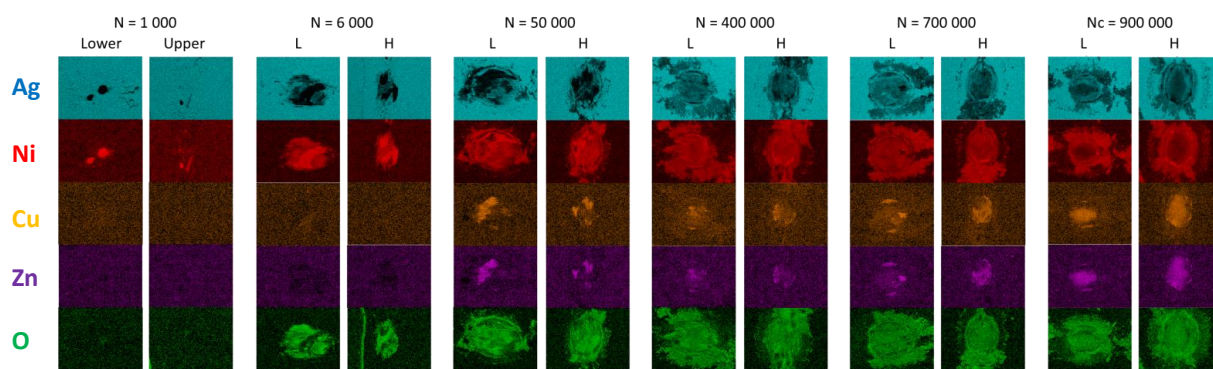


Figure 6. 13 : Evolution des cartographies chimiques EDX des différents éléments présents dans la trace pour HR=90%.

Pour quantifier ces analyses, l'évolution de la résistance électrique de contact (R) et les concentrations chimiques moyennes sont comparées sur la **Figure 6. 14** pour HR = 10% et HR = 90% en fonction du nombre de cycle de fretting (1: échelle linéaire, 2: échelle logarithmique). L'analyse est également normalisée en considérant le ratio N/N_c (3). Cette comparaison globale est très intéressante afin d'identifier l'élément clé contrôlant la défaillance électrique du contact. En effet, les analyses RH = 90% montrent que la concentration en oxygène dépasse le seuil de 50% autour de 50 000 cycles de fretting, bien avant que $N_c = 900\,000$. En outre, la concentration en oxygène, à $N = 50\,000$ cycles, peut être plus élevée qu'à la défaillance électrique. Cela suggère que le critère de concentration en oxygène n'est peut-être pas le critère le plus pertinent pour quantifier la défaillance électrique.

En comparant les évolutions de la concentration en cuivre, il est intéressant de noter que pour HR = 90%, la concentration en cuivre est supérieure à 30 at% à N_c , alors qu'elle n'était que de 10% lorsque HR = 10%. Cette inadéquation des concentrations à N_c est clairement illustrée en comparant l'évolution de la concentration [Cu] en fonction de N / N_c (**Figure 6. 14 e.3**). Une conclusion similaire peut être tirée en comparant les concentrations de nickel. En effet, la concentration en [Ni] à N_c est très différente si HR = 10 ou 90%. Ceci suggère que les éléments Ni et Cu et les oxydes associés ne contrôlent pas directement l'endurance électrique.

Enfin, la meilleure corrélation est observée pour l'argent. Quel que soit le taux d'humidité, une diminution monotone de [Ag] est observée. La défaillance électrique est systématiquement atteinte lorsque $[Ag] < [Ag]_{th} = 5\text{ at\%}$ quel que soit le taux d'humidité. En comparant les évolutions de [Ag] en fonction de N / N_c (**Figure 6. 14 b.3**), il est surprenant d'observer des évolutions similaires pour HR = 10% et HR = 90%. En effet, [Ag] chute en dessous de 20 at.% après moins de 5% de l'endurance totale N_c . Ensuite, une évolution en plateau est observée jusqu'à la défaillance électrique lorsque $[Ag] < [Ag]_{th}$. Une telle évolution en plateau est cohérente avec la stagnation de la résistance électrique de contact (REC), en particulier lorsque HR = 90%. Une tendance similaire est également observée pour HR = 10% (**Figure 6. 14 a.3**). Cependant, la stagnation de la résistance apparaît très longue et caractérisée par une très faible valeur de résistance (2 m Ω) lorsque HR = 90% alors qu'elle devient courte et à un niveau de résistance plutôt élevée (3,5 m Ω) lorsque HR = 10%.

En conclusion, ces analyses suggèrent que le facteur clé contrôlant l'évolution de la résistance électrique, et donc l'endurance du contact, semble être la concentration en argent présent dans l'interface. Ces résultats confirment que la concentration en argent contrôle d'une part la défaillance électrique ($[Ag] < [Ag]_{th} = 5 \text{ at\%}$), mais également le niveau de la résistance électrique avant la défaillance électrique. En effet, il est intéressant de noter que lors des évolutions en plateau, la concentration en argent est 2 fois supérieure à $HR = 90\%$ qu'à $HR = 10\%$, respectivement $[Ag]_{\text{plateau}} (HR = 90\%) \approx 16\%$ et $[Ag]_{\text{plateau}} (HR = 10\%) \approx 8\%$ (**Figure 6. 14 b.3**). Cette tendance est tout à fait cohérente avec le rapport proche de 2 observé entre $R_{[HR = 10\%]} \approx 3,5 \text{ m}\Omega$ et $R_{[RH = 90\%]} \leq 2 \text{ m}\Omega$ au niveau des plateaux de résistance électrique avant la défaillance électrique (**Figure 6. 14 a.3**). Ainsi le prolongement dans la durée d'une bonne conductivité électrique du contact, observée dans le domaine (II) ($HR > 50\%$) serait lié au maintien d'une plus grande quantité de l'élément argent dans le troisième corps alors même que l'usure du contact est plus importante. Le fait qu'une plus forte humidité favorise le maintien des débris au sein de l'interface reste à expliquer. Il est possible qu'une humidité plus importante, en modifiant l'énergie de surface, favorise une plus grande cohésion des débris et donc leur maintien dans le contact.

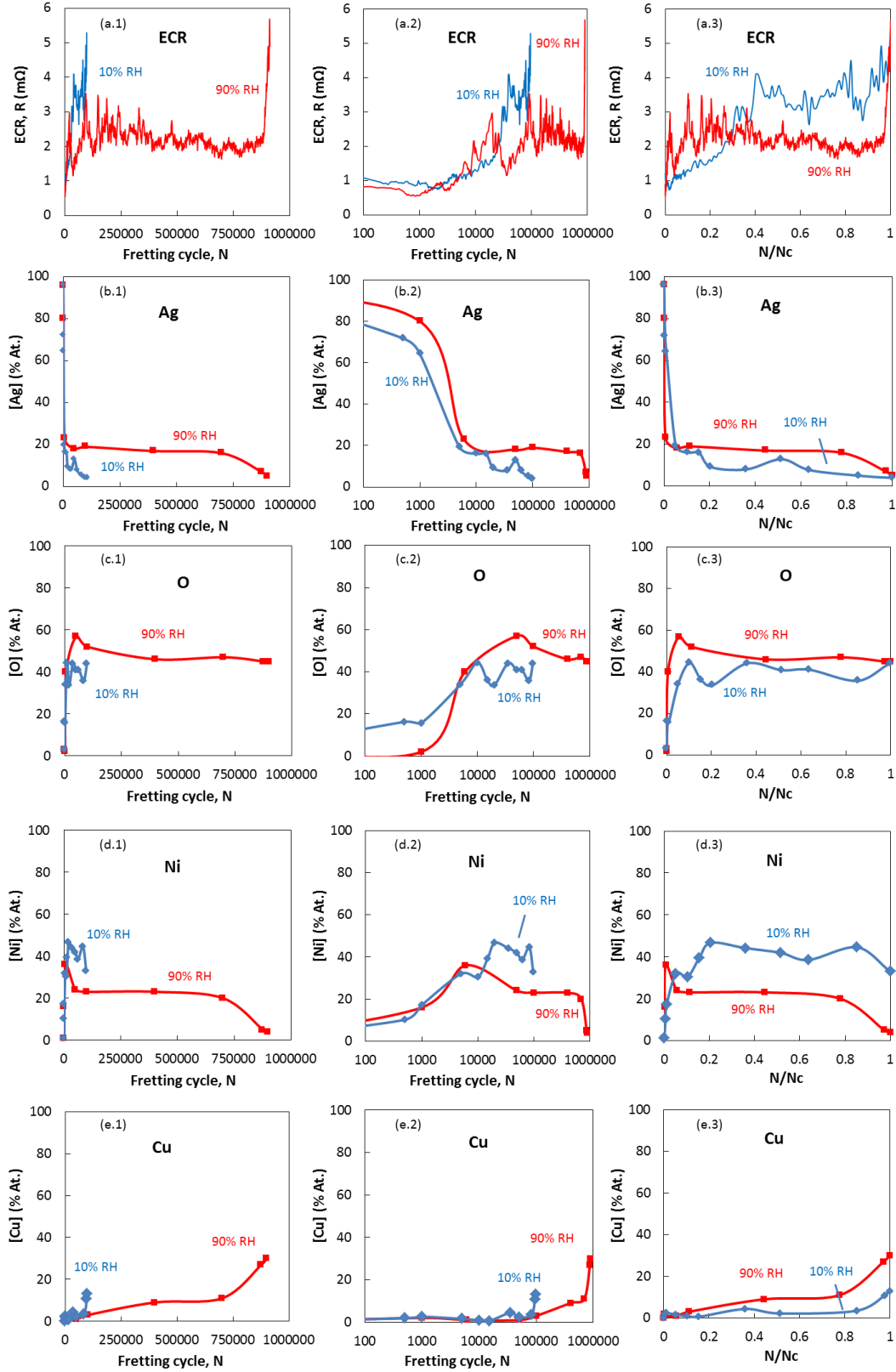


Figure 6. 14 : Evolution de la résistance électrique de contact (ECR) et la concentration atomique en Ag, O, Ni et Cu en fonction du nombre de cycle de fretting pour HR=10% et HR=90% avec $N_{c10\%}=100\ 000$ et $N_{c90\%}=900\ 000$ (suivant une échelle linéaire, logarithmique et enfin normalisée N/N_c).

6.2.6 Conclusion

Dans cette partie, l'influence d'un environnement humide sur des contacts en argent soumis à des sollicitations de fretting a été étudié (**Pompanon** et al., 2018). Une évolution bilinéaire de l'endurance avec le taux d'humidité est observée, marquée par une transition à $HR=50\%$. En dessous de $HR=50\%$, l'augmentation de l'endurance avec l'humidité est assez faible et semble être liée à une réduction de la dissipation par frottement au travers d'un phénomène de lubrification induit par la formation d'un nano-film d'eau. L'épaisseur de ce dernier étant fonction du taux d'humidité (**Kleber** et al., 2007). Au-dessus de $HR = 50\%$, une forte augmentation de l'endurance avec HR est observée en lien avec l'augmentation du volume d'usure requis pour atteindre la défaillance électrique et parallèlement associée à une diminution de la cinétique d'usure.

Les analyses chimiques suggèrent que l'endurance électrique est alors contrôlée par la quantité d'argent présente dans le troisième corps. Ainsi, quel que soit le taux d'humidité, la défaillance électrique est atteinte pour une même valeur seuil de concentration en argent ($[Ag]_{th} \approx 5 \text{ at.}\%$). Cette hypothèse semble confirmée par le fait que la résistance électrique du plateau avant N_c semble elle aussi inversement proportionnelle à la teneur en argent du lit de débris.

Les observations MEB et les profils 3D des traces d'usure démontrent un changement de mécanisme d'usure en présence d'un fort taux d'humidité. Le lit de débris d'usure présente un aspect poudreux à sec puis devient plus cohésif au-dessus de $RH = 50\%$. Ainsi, l'argent piégé dans le troisième corps est moins facilement éjecté de l'interface, ce qui implique qu'un plus grand volume doit être généré pour atteindre la défaillance électrique. De plus, les propriétés plus cohésives du troisième corps nécessitent de dissiper une grande quantité d'énergie pour éjecter les débris de l'interface, ce qui entraîne une chute brutale de la cinétique d'usure au-delà de $HR = 50\%$. Ensuite, en considérant que $HR = 50\%$ correspond à une transition des propriétés cohésives du troisième corps, l'augmentation rapide de l'endurance électrique dans le domaine (II) ($HR > 50\%$) peut alors s'expliquer par l'augmentation du volume d'usure requis (V_{N_c}) ainsi que par la réduction de la cinétique d'usure (α).

La plus forte dispersion des résultats d'endurance N_c (barre d'erreur) observée dans le domaine des fortes humidités peut aussi être reliée au comportement rhéologique du troisième corps. En effet, les propriétés plus cohésives du troisième corps rendent plus discontinu le processus d'éjection du lit de débris et donc induisent une dispersion plus importante de N_c .

En résumé, l'effet bénéfique de l'humidité sur l'endurance des contacts électriques s'explique par un changement de rhéologie du troisième corps de tel sorte que l'usure de l'interface et l'évolution de l'endurance puissent être expliquées par la théorie du troisième corps développé par **Berthier** et ses coauteurs. (**Berthier** et al., 1989 ; **Berthier** et al., 1990 ; **Fillot** et al. 2007):

- En milieu sec ($HR \leq 50\%$), la quantité de troisième corps piégé dans l'interface est assez faible, caractérisé par des débris pulvérulents induisant un flux d'éjection élevé. Cela explique la cinétique d'usure plutôt élevée qui est observée. De plus, cela explique l'élimination plus rapide de l'argent du contact et le volume d'usure plutôt faible pour atteindre la défaillance électrique.

- En milieu humide ($HR > 50\%$), la quantité de troisième corps piégé dans l'interface est beaucoup plus importante en raison des propriétés plus cohésives de celui-ci. Cela entraîne une réduction du flux d'éjection et par conséquent une diminution de la cinétique d'usure. De plus, les débris d'argent sont moins facilement éjectés de l'interface, ce qui peut expliquer le volume d'usure plus important pour atteindre la défaillance électrique. L'effet couplé de l'augmentation du volume usé seuil (V_{Nc}) et de la réduction de la cinétique d'usure (α) explique la forte augmentation de l'endurance avec le taux d'humidité relative.

6.3 Influence d'un environnement soufré

En plus de l'humidité, les connecteurs peuvent être soumis à des agressions corrosives dues aux gaz pollués émanant des moteurs thermiques. Les principaux gaz pouvant intervenir sont le SO_2 et le H_2S . Dans le cas d'un contact en argent, les réactions peuvent être dégradantes car l'argent est très sensible à la sulfuration. L'objectif de cette partie est donc d'étudier le comportement en fretting d'un contact en argent soumis à une atmosphère polluée (H_2S ; SO_2) en couplant des effets d'humidité.

L'influence d'un environnement pollué en fonction du taux d'humidité est étudié sur des contacts homogènes CuZn37/Ni/Ag (**Figure 6. 15**) sur le banc d'essai Fretting Connectique Soufre (FCS). La force normale est gardée constante à $P = 3N$ de même que la température fixée à $T = 25^\circ C$. Les différents essais sont réalisés avec une ouverture de cycle constante de $\delta_0 = 9\mu m$ et une fréquence de $f = 27Hz$. Pour les essais en milieu soufré, des gaz d'azote dopé H_2S et SO_2 sont injectés dans l'enceinte d'essai de manière à fixer la concentration en SO_2 à 1.2 ppm et en H_2S à 0.5 ppm. Les essais sont réalisés à différents taux d'humidité, pour cela des sels spécifiques sont utilisés. Les gaz sont injectés à travers une boîte d'humidité (contenant une solution saline saturée) afin de charger l'air pollué (H_2S ; SO_2) en humidité avant de circuler dans l'enceinte d'essai (cf. Chapitre 2).

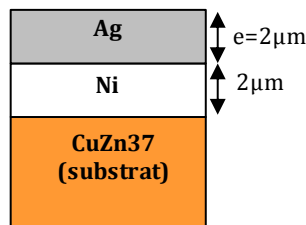


Figure 6. 15 : Configuration du contact étudié

6.3.1 Comparaison des résultats obtenus sur les deux bancs d'essai en fonction du taux d'humidité.

Dans un premier temps, des essais en humidité ont été réalisés sans gaz soufrés sur le banc d'essai FCS afin de comparer les durées en fonction du taux d'humidité à celles obtenues sur le banc d'essai FC3 disposant du générateur climatique (étude précédente).

La **Figure 6. 16** compare l'évolution de l'endurance électrique N_c en fonction de l'humidité relative HR obtenue sur les deux bancs d'essai (FC3 : étude précédente; et FCS). Le nombre d'essais réalisés sur FCS étant plus faible et le contrôle de l'humidité avec les solutions salines étant moins précis, il y a donc trop de dispersion dans les niveaux d'humidité pour représenter des valeurs moyennes d'endurance. Ainsi sur le banc FCS, chaque point correspond à un essai. De plus les gaz utilisés dans les bouteilles étant très sec il est impossible d'obtenir des taux d'humidité supérieurs à 75-80 %. Cependant, les durées obtenues sur FCS sont parfaitement en accord avec celles obtenues avec le générateur climatique sur FC3. Les deux domaines d'endurance, associés à une transition à $HR = 50\%$, sont similaires à ceux observés lors de l'étude précédente:

- Domaine (I) $HR < 50\%$: les durées sont faibles et présentent une lente augmentation de l'endurance avec HR.
- Domaine (II) $HR > 50\%$: l'endurance augmente fortement avec HR.

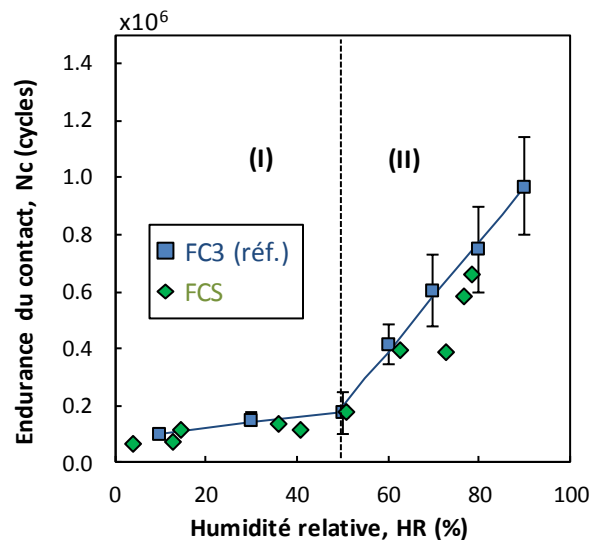


Figure 6. 16 : Comparaison de l'évolution de l'endurance électrique N_c en fonction de l'humidité relative HR sur les bancs d'essai FC3 (humidité contrôlée par un générateur climatique) et FCS (humidité contrôlée par solutions salines)

L'évolution du coefficient de frottement énergétique a également été comparée (**Figure 6.17**). Celui-ci présente la même évolution avec le taux d'humidité, à savoir une diminution autour de $HR = 30\%$ puis une stabilisation de la valeur de μ_e .

Ayant validé la reproductibilité du banc FCS par rapport au banc référence FC3, l'influence des gaz soufrés peut ainsi être étudié.

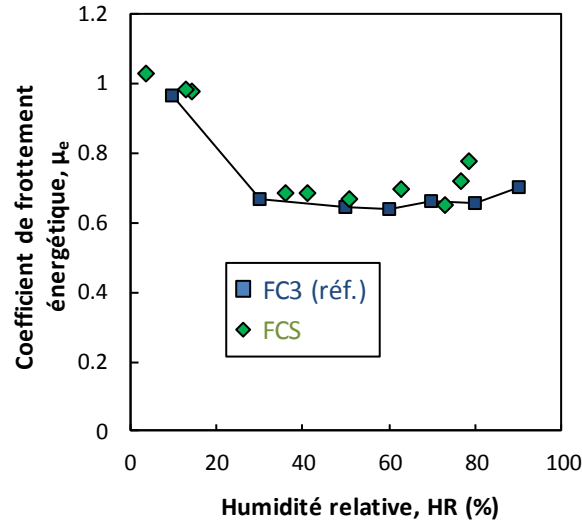


Figure 6.17 : Comparaison de l'évolution du coefficient de frottement énergétique, μ_e , en fonction de l'humidité relative HR sur les bancs d'essai FC3 (humidité contrôlée par un générateur climatique) et FCS (humidité contrôlée par solutions salines)

6.3.2 Evolution de l'endurance et des propriétés tribologiques du contact avec la présence de gaz soufrés

6.3.2.1 Influence des gaz soufrés sur l'endurance des contacts

La **Figure 6. 18** montre l'évolution de l'endurance électrique en fonction du taux d'humidité en présence d'air non pollué (banc d'essai FC3 en référence et banc d'essai FCS) et en présence d'air pollué (dopé) en gaz soufrés. De façon surprenante, le dopage en gaz soufrés (H_2S et SO_2) tend à fortement augmenter l'endurance électrique des contacts, en particulier pour les forts taux d'humidité.

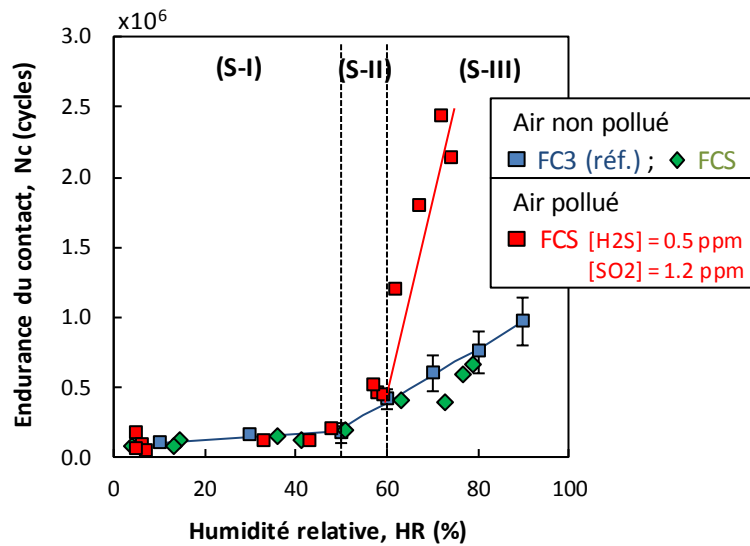


Figure 6. 18 : Evolution de l'endurance électrique N_c en fonction de l'humidité relative HR, dans un air non pollué (■ FC3; ♦ FCS) et dans un air pollué en H_2S et SO_2 (■ FCS).
(Ag/Ag, $P = 3N$, $\delta_0 = 9\mu m$, $f = 27Hz$)

Cette augmentation est marquée par deux transitions observées à HR=50% et HR=60% définissant trois domaines d'endurance:

- Domaine (S-I) $HR < 50\%$: les durées obtenues dans ce domaine sont similaires pour l'air pollué et non pollué. Les durées de vie sont faibles et augmentent lentement avec l'augmentation de HR. La présence de soufre ne semble pas avoir d'influence dans ce domaine d'humidité. L'endurance N_c peut être exprimée par la même formulation exprimée précédemment:

$$N_{cS} = N_c = K_{Nc(S-I)} \times [HR] + N_{c0\%} \quad (6.15)$$

Avec $K_{Nc(S-I)} = K_{Nc(I)} = 1\,900$ cycles/%RH et $N_{c0\%} = 84\,000$ cycles.

- Domaine (S-II) $50\% < HR < 60\%$: la présence de soufre ne semble pas avoir non plus d'influence dans cette gamme d'humidité. En effet, l'endurance présente la même augmentation que celle observée pour l'air non pollué. L'augmentation de l'endurance N_c , plus rapide que dans le domaine (I) peut également être exprimée par la relation (6.2):

$$N_{cS} = N_c = K_{Nc(S-II)} \times [RH - 50\%] + N_{c50\%} \quad (6.16)$$

Avec $K_{Nc(S-II)} = K_{Nc(II)} = 19\,000$ cycles/%RH et $N_{c50\%} = 180\,000$ cycles.

Jusqu'à $HR \approx 60\%$, seul le taux d'humidité semble avoir une influence sur l'endurance des contacts. On retrouve ainsi la même transition à $HR = 50\%$ marquant le changement de comportement du troisième corps en présence d'un fort taux d'humidité. Cependant, au-delà de $HR = 60\%$, un nouveau comportement est observé.

- Domaine (S-III) $HR > 60\%$: ici la présence de gaz soufrés à une influence majeure sur la durée de vie des contacts en argent. En effet, l'endurance augmente fortement à partir de $HR = 60\%$, marquant une nouvelle transition dans l'évolution de N_c en fonction de HR par rapport à celle observée précédemment en atmosphère non pollué. L'endurance N_c peut alors s'exprimer par l'expression suivante :

$$N_{cS} = K_{Nc(S-III)} \times [RH - 60\%] + N_{c60\%} \quad (6.17)$$

Avec $K_{Nc(S-III)} \approx \frac{N_{c75\%} - N_{c60\%}}{15} = 150\,000$ cycles/%RH et $N_{c60\%} = 450\,000$ cycles.

Dans le domaine (S-III) l'augmentation linéaire de l'endurance est très importante, on note un rapport 5 entre N_c à $HR = 75\%$ et $HR = 60\%$. De plus, celle-ci est bien plus rapide que celle observée en atmosphère non polluée, en effet $K_{Nc(S-III)} / K_{Nc(II)} \approx 8$.

6.3.2.2 Influence des gaz soufrés sur le coefficient de frottement

Afin d'expliquer l'évolution de l'endurance, la réponse en frottement du contact est étudiée. La **Figure 6. 19** présente l'évolution du coefficient de frottement énergétique en fonction du taux d'humidité en présence d'air non pollué (banc d'essai FC3 en référence et banc d'essai FCS) et en présence d'air pollué en gaz soufrés. Le comportement tribologique semble similaire. Les deux configurations, air pollué et non pollué, présentent une forte réduction de μ_e de l'air sec ($HR = 5\%$) à un air plus humide, $HR = 30\%$. Puis une stabilisation de μ_e autour de 0,65 est observée jusqu'à

un taux d'humidité $HR = 60\%$. Les coefficients de frottement sont parfaitement superposés. Au-delà de $HR = 60\%$, une légère différenciation est notée. Alors que pour l'air non pollué, le coefficient de frottement reste stable, voire tend à légèrement augmenter (essais FC3 et FCS), l'atmosphère soufrée présente une légère inflexion avec une réduction du coefficient de frottement de l'ordre de $-0,05$. Ainsi, une légère modification du coefficient de frottement peut être notée autour de $HR = 60\%$, suggérant une modification de la nature du tribo-film pour les fortes humidités ($HR > 60\%$) en présence de gaz soufrés (H_2S et SO_2).

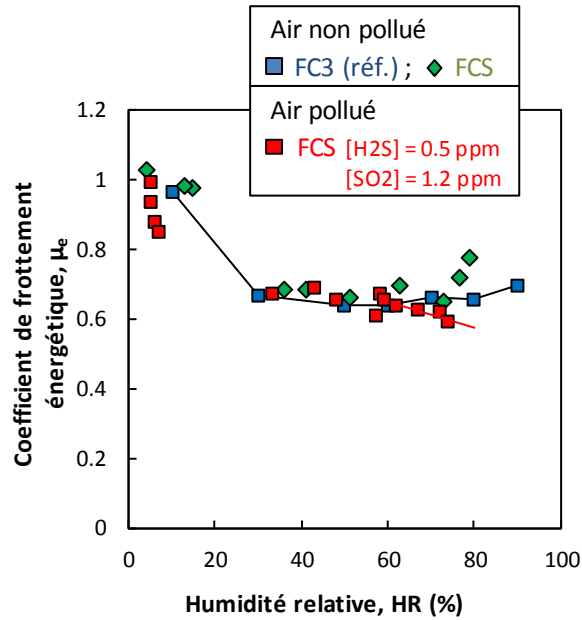


Figure 6. 19 : Evolution du coefficient de frottement énergétique, μ_e , en fonction de l'humidité relative HR, dans un air non pollué (■ FC3; ♦ FCS) et dans un air pollué en H_2S et SO_2 (■ FCS).

Valeur moyenne de μ_e sur la durée de l'essai.

(Ag/Ag, $P=3N$, $\delta_0=9\mu m$, $f=27Hz$)

La diminution du coefficient de frottement en présence de soufre et d'un fort taux d'humidité est d'autant mieux illustrée en comparant l'évolution de μ au cours d'un essai (**Figure 6. 20**). Pour $HR = 65\%$, en milieu ambiant, μ apparaît assez stable autour de 0,75. Pour un même taux d'humidité, en présence de soufre, μ est plus faible (environ 0,6) pendant 10^6 cycles puis augmente pour atteindre le même niveau qu'en milieu ambiant jusqu'à la défaillance électrique. Ainsi, en milieu pollué, une diminution de la dissipation par frottement est observée pour $HR > 60\%$ et pendant une durée légèrement supérieure à 50% de N_c , puis un niveau de frottement équivalent au condition d'un milieu non pollué est retrouvé durant la deuxième partie de vie du contact. Cette évolution discontinue du coefficient de frottement en milieu soufré pourrait expliquer l'endurance plus importante des contacts électriques. Elle suggère également la formation d'un composé chimique lubrifiant bénéfique qui serait cependant éliminé sur la fin de l'essai induisant *in fine* la défaillance électrique.

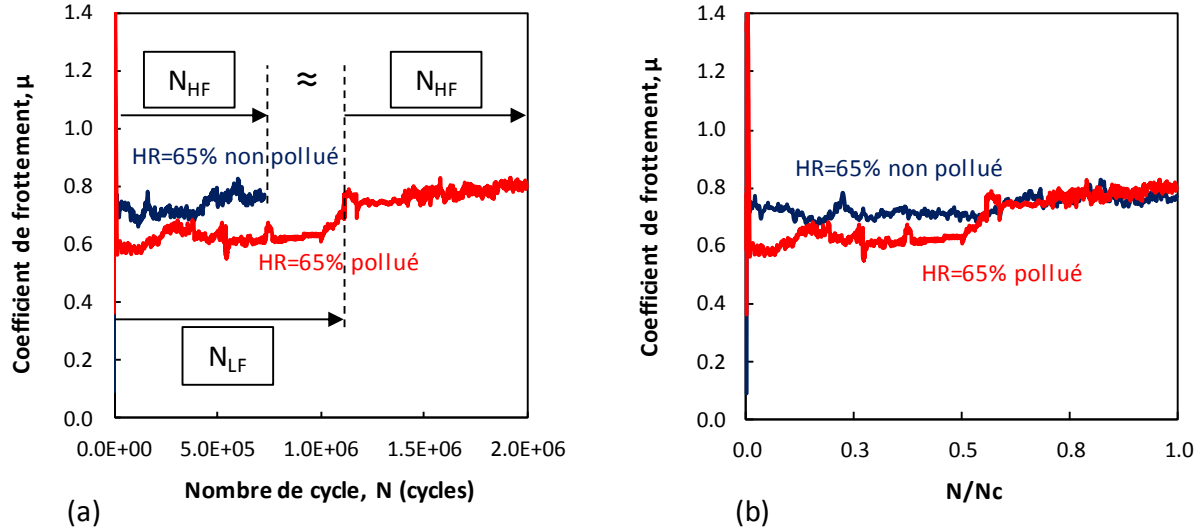


Figure 6. 20 : Evolution du coefficient de frottement au cours d'un essai, en air non pollué et en air pollué, pour une même humidité $HR = 65\%$ en fonction de (a) le nombre de cycles de fretting, (b) de N/N_c (Ag/Ag, $P = 3N$, $\delta_0 = 9\mu m$, $f = 27Hz$)

Cette analyse dynamique du coefficient de frottement (**Figure 6. 20**) est plus intéressante que l'approche moyenne (**Figure 6. 19**) qui tend à masquer les phénomènes. En effet, l'analyse de l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycle (**Figure 6. 20**) semble révéler que la durée de vie N_c du contact non pollué ($\mu_e = 0,7$) est assez similaire à la durée du second plateau observé pour le contact en air pollué (N_{HF} : "high friction", $\mu_e = 0,7$). Ceci suggère que l'usure effective de l'interface n'est générée qu'une fois le régime tribologique "HF" à $\mu_e = 0,7$ activé. Autrement dit la formation initiale d'un tribo-film protecteur pour le contact humide soufré (régime "LF": "low friction", $\mu_e = 0,6$) tendrait à diminuer fortement la cinétique d'usure et à retarder d'autant la défaillance électrique.

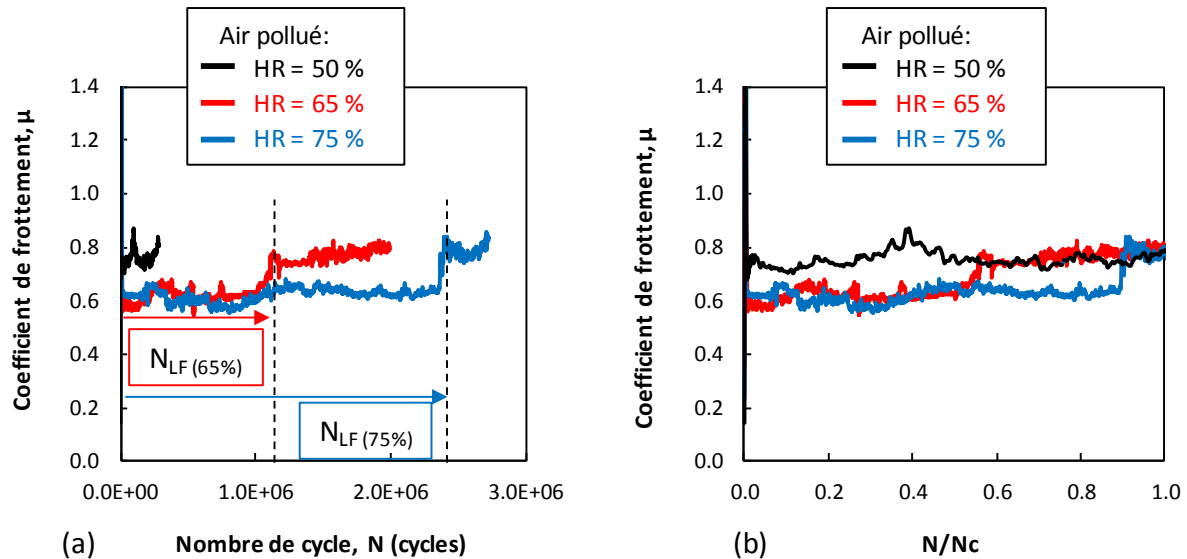


Figure 6. 21: Evolution du coefficient de frottement au cours d'un essai, en air non pollué pour différents niveaux humidité ($HR = 50\%$, $HR = 65\%$ et $HR = 75\%$) en fonction de (a) le nombre de cycles de fretting, (b) de N/N_c (Ag/Ag, $P = 3N$, $\delta_0 = 9\mu m$, $f = 27Hz$)

La **Figure 6. 21** compare l'évolution du coefficient de frottement en milieu pollué pour différents niveaux d'humidité ($HR = 50\%$, $HR = 65\%$ et $HR = 75\%$). Il est à noter que la durée du plateau en régime de bas frottement (N_{LF}) dépend du taux d'humidité. En effet, pour $HR = 50\%$, la réponse en frottement observée est exclusivement en régime de haut frottement (HF, "high friction", $\mu_e = 0,7$). Ensuite pour les taux d'humidité de $HR = 65\%$ et $HR = 75\%$, la durée du plateau de bas frottement (N_{LF} "low friction", $\mu_e = 0,6$) est beaucoup plus grande pour le taux d'humidité le plus élevé ($HR = 75\%$) que pour $HR = 65\%$.

Afin de mieux rendre compte de l'évolution de la durée du plateau de "bas frottement" (N_{LF} , associé à $\mu_e = 0,6$) avec le taux d'humidité, N_{LF} est relevé pour chaque essai. La **Figure 6. 22** présente ainsi l'évolution de la durée du plateau de bas frottement, N_{LF} , en fonction de l'humidité, en présence de gaz soufrés. Comme attendu des observations précédentes, le régime de faible frottement est inexistant pour des taux d'humidités inférieurs à $HR = 60\%$. Au-delà de $HR = 60\%$, la durée du plateau de bas frottement, N_{LF} , semble augmenter de façon linéaire avec le taux d'humidité. Ainsi, l'augmentation de l'endurance pour $HR \geq 60\%$ en milieu soufré semble être liée à la formation d'un tribo-film initialement formé ($\mu_e = 0,6$) dont la durée de vie (N_{LF}) augmente avec le taux d'humidité.

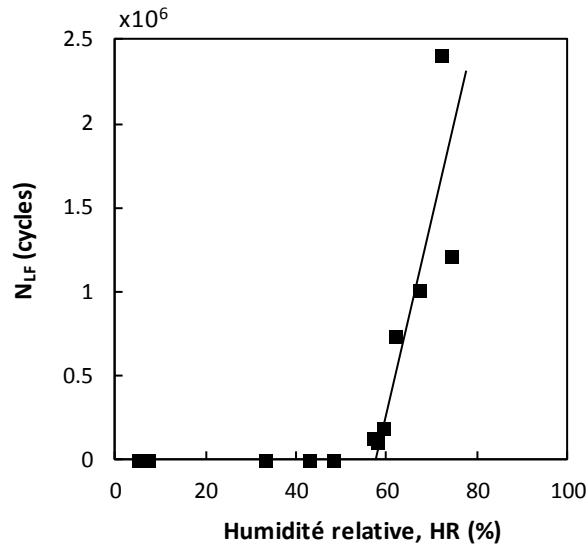


Figure 6. 22: Evolution de la durée du plateau de "bas frottement" N_{LF} (associé à $\mu_e = 0,6$) en fonction de l'humidité et en présence de gaz soufrés.
(Ag/Ag, $P=3N$, $\delta_0= 9\mu m$, $f=27Hz$)

6.3.3 Analyse de l'usure à la défaillance électrique

La **Figure 6. 23** présente l'évolution du volume usé à la défaillance électrique en fonction du taux d'humidité en présence d'air non pollué (banc d'essai FC3 en référence et banc d'essai FCS) et en présence de gaz soufrés. Une évolution assez similaire pour les deux atmosphères non polluées et dopées H_2S et SO_2 est observée. L'évolution du volume d'usure est similaire pour les faibles taux d'humidité (I), $HR < 50\%$. Celui-ci reste quasiment stable et marque une légère diminution autour de $HR = 50\%$. En revanche, dans le domaine (II) des fortes humidités ($HR > 50\%$), une forte augmentation linéaire du volume d'usure associé à la défaillance électrique est

observée. Cette augmentation semble légèrement supérieure pour l'atmosphère polluée. Cependant, cet écart reste relativement faible et reste dans l'intervalle de la dispersion expérimentale. Aussi, il est difficile d'expliquer le très grand écart d'endurance entre l'atmosphère polluée et les atmosphères non polluées pour les fortes humidités par cette faible augmentation du volume d'usure associé à la défaillance électrique.

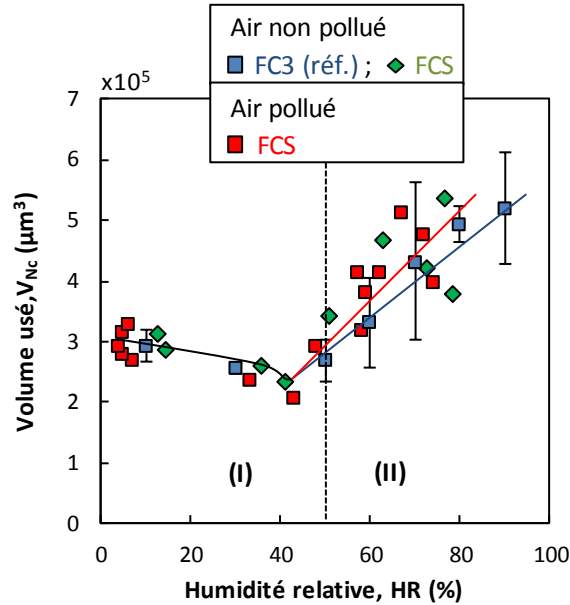


Figure 6. 23 : Evolution du volume usé à la défaillance électrique, V_{Nc} , en fonction du taux d'humidité relative, HR, dans un air non pollué (■ FC3; ♦ FCS) et dans un air pollué en H_2S et SO_2 (■ FCS) (Ag/Ag, $P=3N$, $\delta_0=9\mu m$, $f=27Hz$)

La **Figure 6. 24** montre l'évolution du coefficient d'usure énergétique, α , en fonction du taux d'humidité relative, HR, dans un air non pollué (banc d'essai FC3 en référence et banc d'essai FCS) et en présence d'air dopé en gaz soufrés. De même que pour l'évolution de l'endurance, trois domaines sont identifiables marqués par deux transitions à $HR = 50\%$ et $HR = 60\%$:

- Domaine (S-I) ($RH < 50\%$): en présence de soufre, une évolution quasi constante de la cinétique d'usure est observée, à celle observée pour l'atmosphère non polluée.
- Domaine (S-II) ($50\% < RH < 60\%$) : une évolution similaire avec et sans soufre est également observée dans cette gamme d'humidité, à savoir une forte chute de la cinétique d'usure après $HR = 50\%$.
- Domaine (S-III) ($HR \geq 60\%$) : comme vu précédemment avec l'évolution de l'endurance, à partir de $HR = 60\%$ une différence de comportement est observée lorsque le milieu contient du soufre. En effet, il doit être noté que pour des humidités relatives supérieures à $HR = 60\%$, la diminution du coefficient d'usure énergétique est beaucoup plus marquée pour l'atmosphère soufrée. Cette forte décroissance de la cinétique d'usure permet d'expliquer la forte augmentation de l'endurance au-delà de $HR = 60\%$ pour l'atmosphère dopée $H_2S - SO_2$ et peut être reliée à l'activation du tribo-film protecteur initial associé au plateau de faible frottement.

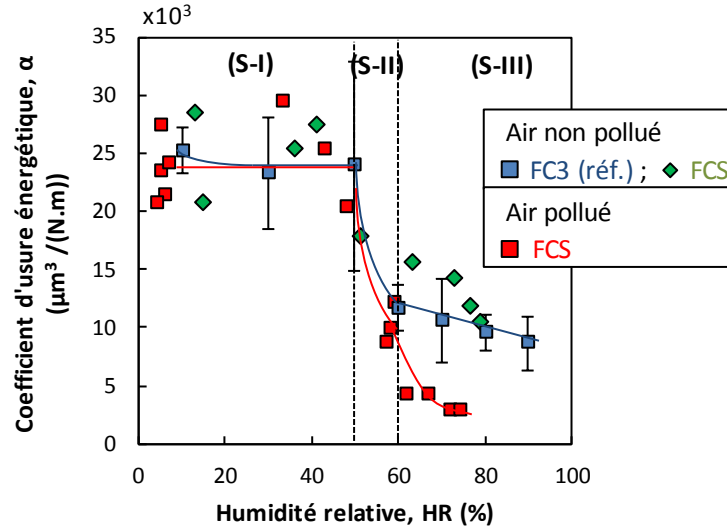


Figure 6. 24 : Evolution du coefficient d'usure énergétique, α , en fonction du taux d'humidité relative, HR, dans un air non pollué (■ FC3; ♦ FCS) et dans un air pollué en H_2S et SO_2 (■ FCS). (Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=27\text{Hz}$)

6.3.4 Analyses tribochimiques de l'interface

Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu après $\text{HR}=60\%$, des observations profilométriques, MEB et des analyses chimiques ont été réalisées sur les traces de fretting.

La **Figure 6. 25** compare les traces de fretting à la défaillance électrique N_c pour $\text{HR} = 10\%$ et $\text{HR} = 75\%$ dans un milieu pollué en gaz soufrés. Seuls les échantillons inférieurs sont illustrés, des morphologies similaires étant observées sur les échantillons supérieurs.

Les morphologies des traces de fretting obtenues en présence de soufre sont similaires à celles étudiées précédemment en milieu ambiant. En effet, à $\text{HR} = 10\% + \text{H}_2\text{S}$ et SO_2 , un aspect assez homogène de la trace d'usure, creusée en forme de U est de nouveau observé. A $\text{HR} = 75\% + \text{H}_2\text{S}$ et SO_2 , le troisième corps est plus compact et piégé au centre de la trace.

Les analyses EDX réalisées à N_c (**Figure 6. 25**) révèlent comme précédemment que la défaillance électrique est atteinte pour une valeur seuil d'argent présent dans l'interface (i.e. $[\text{Ag}]_{\text{th}} \approx 5\text{at.}\%$). Elles confirment également une augmentation du volume usé nécessaire pour atteindre la défaillance électrique. En effet, à $\text{HR} = 75\%$ une proportion plus importante des éléments composants le substrat est observée. Concernant la concentration en soufre, celle-ci est nulle à $\text{HR} = 10\%$ et très faible à $\text{HR} = 75\%$ (1 at.% de soufre quantifié) à N_c .

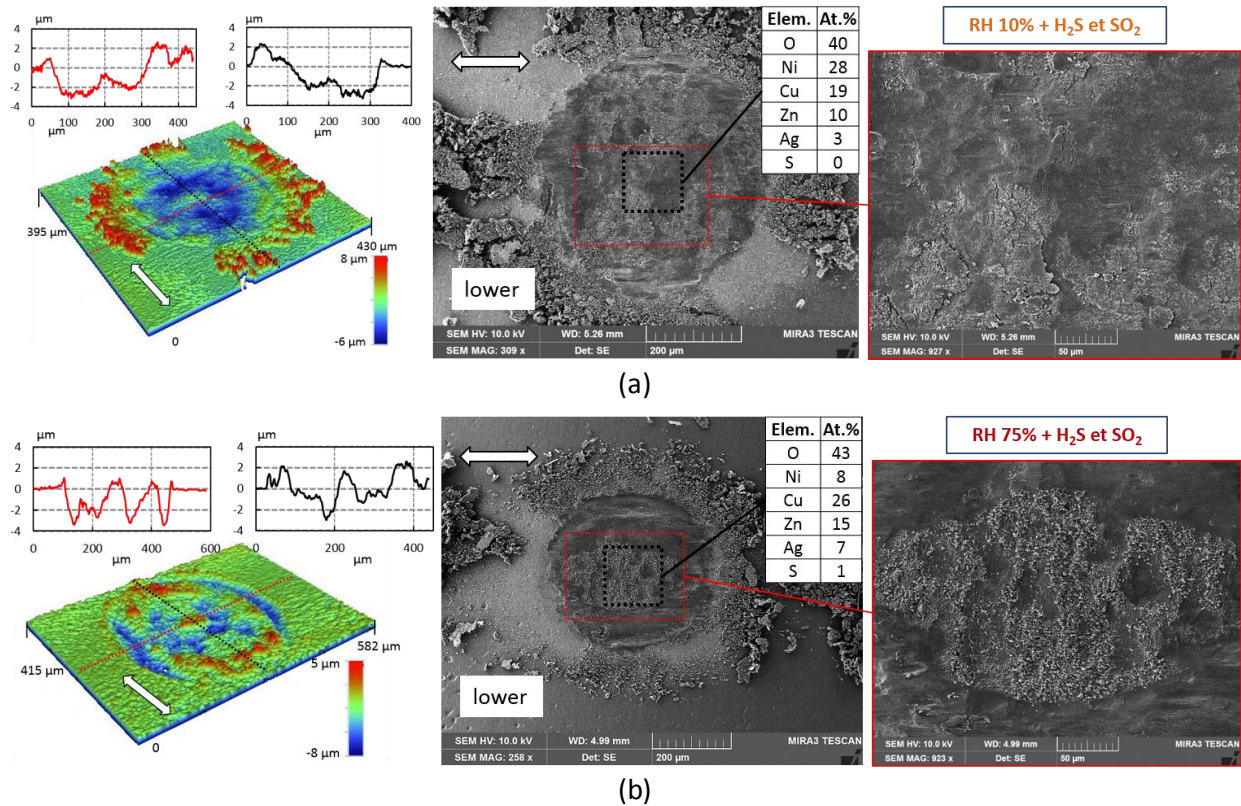


Figure 6. 25 : Observations profilométriques, MEB et EDX réalisées sur l'échantillon inférieur à la défaillance électrique à :
 (a) HR=10% en présence de gaz soufrés, (b) HR=75% en présence de gaz soufrés.

Comme précédemment, les superpositions des profils 2D non redressés, obtenus dans la direction de glissement, de l'échantillon supérieur et inférieur à la défaillance électrique et après nettoyage confirment cette différence de morphologie du lit de débris dans l'interface (**Figure 6. 26**).

A HR = 10%, une usure homogène en U est observée. De plus, les profils supérieur et inférieur s'ajustent parfaitement, l'épaisseur de troisième corps piégé dans l'interface est donc à priori très faible. A HR = 75%, il peut être noté à nouveau une forme ondulée des traces d'usure et une épaisseur de troisième corps, déduite de la comparaison des profils d'usure, plus importante.

Ainsi, la présence de soufre ne semble pas modifier la rhéologie du troisième corps. En présence d'un faible taux d'humidité, les débris sont facilement éjectés de l'interface et l'épaisseur de troisième corps est faible. Ce mécanisme d'usure conduit à une cinétique d'usure élevée. En présence d'un fort taux d'humidité, le troisième corps est plus cohésif, les débris s'agglomèrent au centre de l'interface entraînant ainsi une diminution de la cinétique d'usure. La première transition observée à HR = 50% reste donc à priori contrôlée par la rhéologie du troisième corps, elle-même dépendante du taux d'humidité.

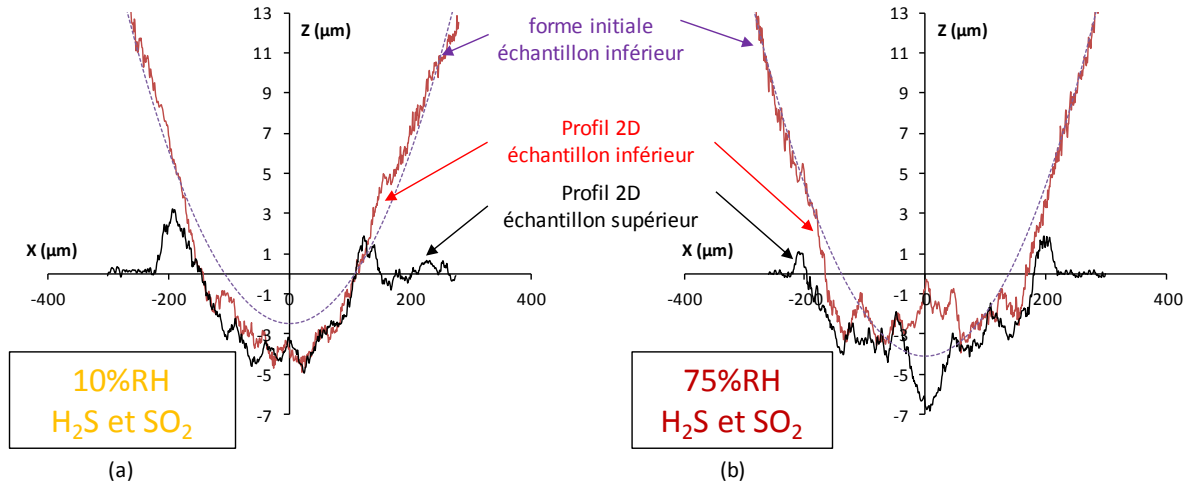


Figure 6. 26 : Superposition des profils 2D non redressés, dans la direction de glissement, de l'échantillon supérieur et inférieur à Nc après nettoyage des contacts: (a) HR=10%, (b) HR=75%, en présence de gaz soufrés

Afin d'expliquer la baisse du coefficient de frottement (**Figure 6. 20**) observée en présence de soufre et d'un taux d'humidité élevé, des analyses EDX et XPS ont été réalisées à $N = 800\,000$ cycles (ainsi $N/N_c \approx 2/5$) pour $HR = 75\% + H_2S$ et SO_2 .

Les proportions de soufre révélées à l'EDX sont plus importantes qu'à la défaillance électrique mais restent malgré tout très faibles (**Figure 6. 27**). La concentration en soufre semble être liée à la concentration en argent. En effet, à la défaillance électrique, lorsque l'argent a presque entièrement été éjecté de la trace, une très faible concentration en soufre est révélée (**Figure 6. 25**) ($[S] \approx 1$ at.%). En revanche, bien avant la défaillance électrique, pour $N = 800\,000$ cycles, $[S] = 2$ at.% pour une concentration en argent de 16 at.% au centre de la trace. De plus, en périphérie de trace, où la concentration en argent est plus élevée ($[Ag] = 53$ at.%), la concentration en soufre atteint 4 at.%. Ainsi, l'hypothèse que les gaz H_2S et SO_2 réagissent avec l'argent peut être faite. Ensuite, au fur et à mesure de l'usure du contact, l'argent est progressivement éliminé de l'interface tout comme le soufre ce qui permet d'expliquer la réduction de la concentration en soufre dans l'interface.

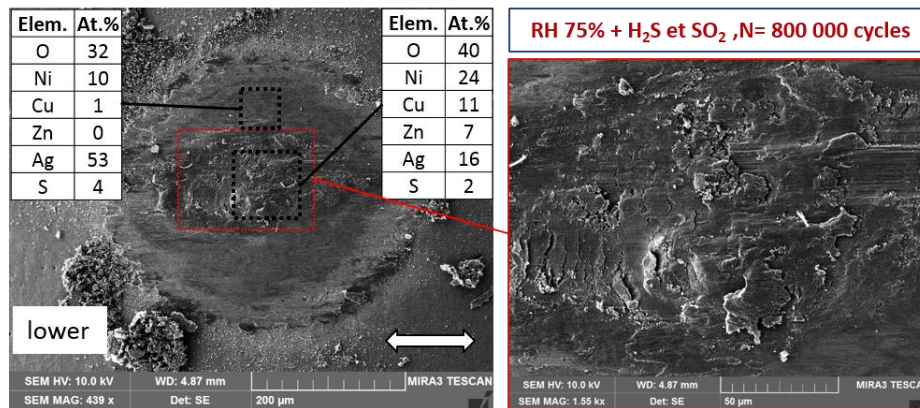


Figure 6. 27 : Analyses MEB et EDX réalisées à $N = 800\,000$ cycles ($N/N_c \approx 2/5$) pour $HR=75\% + H_2S$ et SO_2

Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses XPS ont été réalisées dans la trace de fretting à $N = 800\,000$ cycles pour $HR = 75\%$ en milieu soufré. Les spectres XPS révèlent, en effet, la formation d' Ag_2S et de Ag_2SO_4 (**Figure 6. 28**). Le doublet résolu du soufre, positionné à 161,4 et 162,6 eV, est caractéristique du sulfure d'argent (**Li et al., 2012 ; Doriot-Werlé et al., 2006**), de même que le signal à 168,6 eV est caractéristique des sulfates d'argent (**Turner et al., 1980 ; Kaushik 1991**).

Pour conclure, la présence de soufre ne change pas l'évolution de la rhéologie du troisième corps avec le taux d'humidité. En effet, en présence d'un fort taux d'humidité, les débris d'usure deviennent plus compacts et s'agglomèrent au centre de l'interface. Parallèlement, la présence de soufre ne change pas la composition du lit de débris lorsque l'humidité est assez faible ($HR < 50\%$). En revanche, en présence d'un taux d'humidité élevé ($HR = 75\%$), l'argent réagit alors avec le soufre pour former de l' Ag_2S et de l' Ag_2SO_4 . Enfin, les faibles taux de soufre révélés par les analyses EDX peuvent s'expliquer par la formation très superficielle de ces composés. En effet, la poire d'analyse à l'EDX ayant une profondeur maximale avoisinant le micron, et ces composés étant localisés en extrême surface sur de très faibles épaisseurs, une faible proportion de soufre est alors quantifiée.

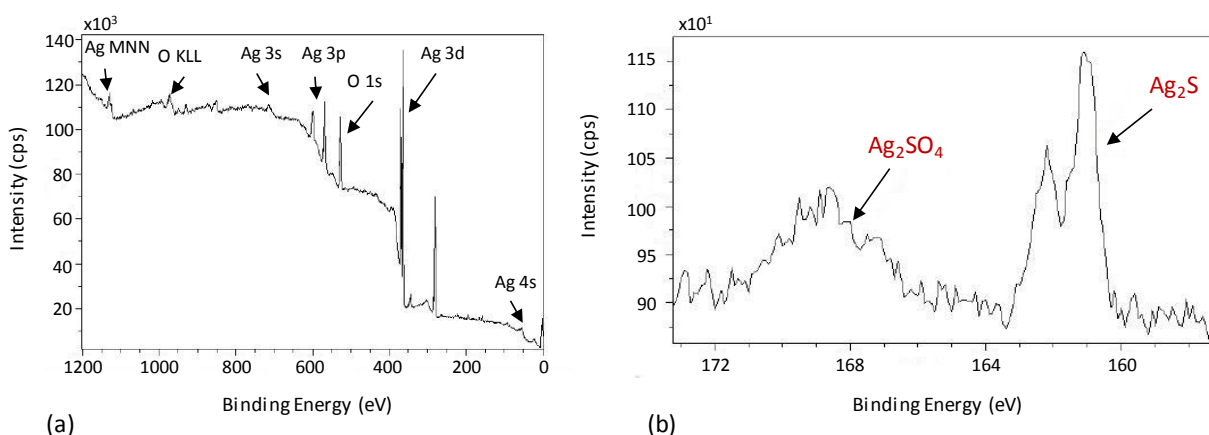


Figure 6. 28 : Analyses XPS réalisées dans la trace de fretting à $N = 800\,000$ cycles ($N/N_c \approx 2/5$) pour $HR = 75\% + H_2S$ et SO_2 . (a) Spectre XPS général, (b) Spectre XPS niveau cœur S 2p (rapport d'expertise PSA)

6.3.5 Mécanisme d'usure

Les analyses surfaciques combinées aux résultats tribologiques permettent de déduire le scénario d'usure suivant:

En deçà d'une humidité relative de $HR = 60\%$, l'influence des gaz soufrés est négligeable. Jusqu'à $HR = 50\%$, la légère augmentation de N_c est liée à un processus de lubrification potentiellement activé par un film d'eau. Entre 50% et 60% d'humidité, l'augmentation plus rapide de la durée de vie est liée à la constitution d'un troisième corps plus cohésif, phénomène étudié précédemment (Chapitre 6.2). La différence de comportement au-delà de $HR = 60\%$ pourrait être attribuée à la formation de composés Ag_2SO_4 et surtout Ag_2S sous forte humidité et en présence de gaz H_2S et SO_2 . Les sulfures d'argent (Ag_2S) générés sur l'extrême surface du dépôt d'argent sont connus pour leur très bon comportement tribologique (**Zaho** et al. 1998 ; **Schwartz** et al. 2011) et pourraient être associés au plateau de faible frottement observé sur les courbes de coefficient de frottement. Il se met alors en place un équilibre dynamique entre l'élimination et la reformation du tribo-film tant que le composé Ag_2S parvient à se reformer dans l'interface. L'usure du revêtement est alors pratiquement nulle et l'endurance électrique augmente d'autant. Lorsque que la fin de cet équilibre est atteinte, l'interface rejoint le comportement d'un contact sollicité en atmosphère non polluée. Une façon indirecte de démontrer cette hypothèse consiste à comparer l'écart de durée de vie entre les deux atmosphères ($N_{c[S]} - N_c$) par rapport à la durée du plateau de bas frottement N_{LF} mesurée sur les courbes de frottement en atmosphère soufrée (**Figure 6.29**). Une très bonne corrélation peut être observée ce qui suggère que l'augmentation de l'endurance en atmosphère soufrée pour $HR \geq 60\%$ peut être associé à la durée effective de la couche Ag_2S générée sous forte humidité en présence de gaz soufrés. Ainsi:

$$N_c = N_{HF(\mu_e=0,7)} + N_{LF(\mu_e=0,6)} \quad (6.18)$$

Avec N_{LF} la durée effective de la couche Ag_2S associée à un bas frottement ($\mu_e = 0,6$) et N_{HF} la durée de vie du contact en l'absence (non formation ou fin de la reformation) de la couche protectrice Ag_2S . Ainsi $N_{LF} = 0$ en atmosphère non soufrée ou si $HR < 60\%$.

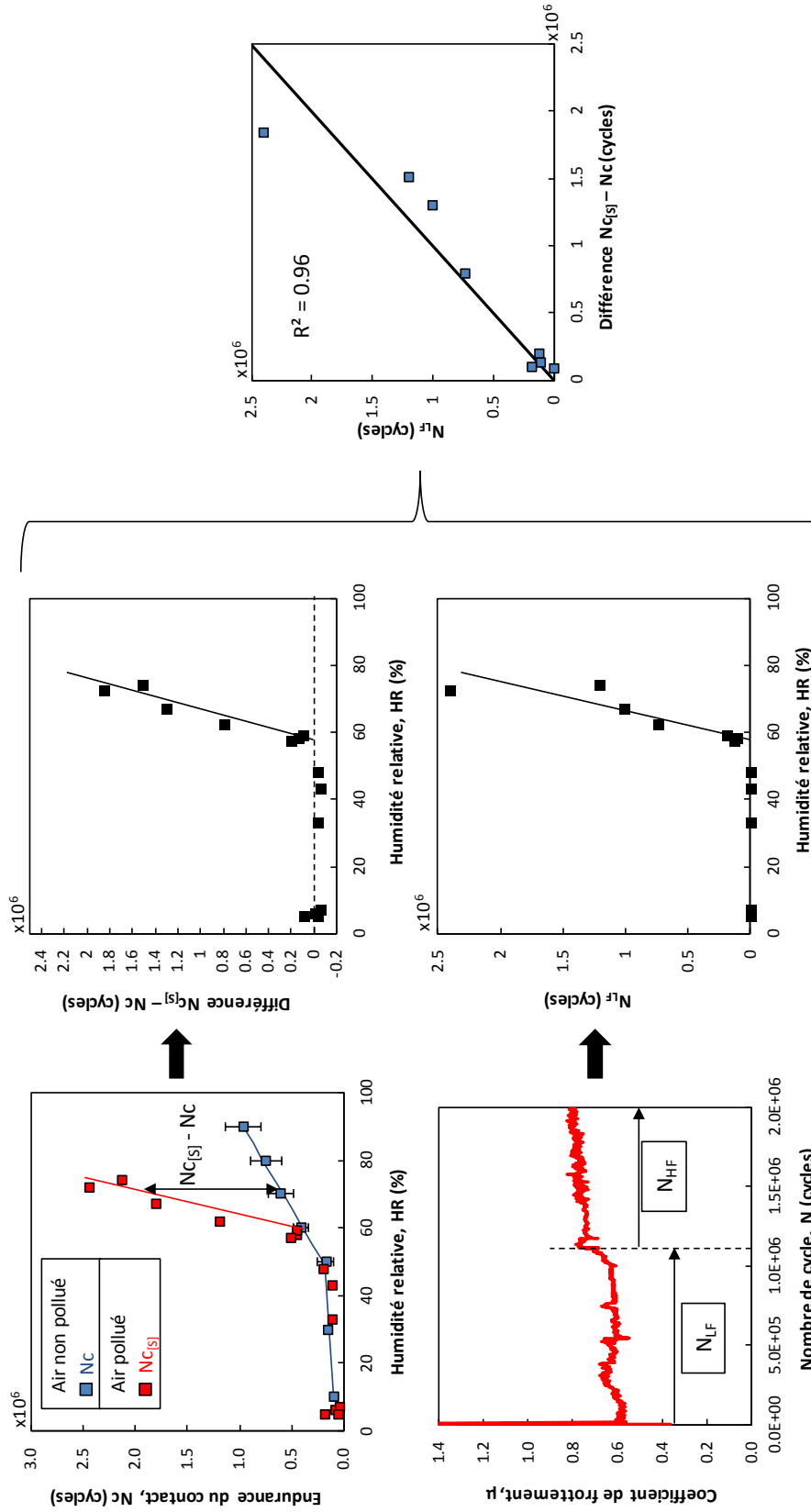


Figure 6. 29: Comparaison entre la durée du plateau de faible frottement, N_{FL} , et la différence d'endurance entre le milieu sulfuré et non sulfuré ($N_{C[S]} - N_C$).

6.3.6 Conclusion

Dans cette partie, l'influence d'un environnement humide et pollué par des gaz soufrés (H_2S et SO_2) sur des contacts en argent soumis à des sollicitations de fretting a été étudié.

Jusqu'à un taux de seuil de $\text{HR} = 60\%$, la présence de soufre n'a pas d'influence sur le comportement en fretting des contacts argentés. Une augmentation bilinéaire de l'endurance électrique est ainsi retrouvée, $\text{HR} = 50\%$ marquant comme dans la partie précédente un changement de rhéologie du troisième corps.

La sulfuration de l'argent augmentant avec le taux d'humidité (**Gradel** et al., 1985), à partir de $\text{HR} = 60\%$, la formation de sulfures d'argent Ag_2S et de sulfates d'argent Ag_2SO_4 est alors activée dans l'interface entraînant une forte augmentation de l'endurance en milieu soufré. En effet, la présence de nano-couches d' Ag_2S , composé connu pour ses propriétés lubrifiantes (**Zaho** et al. 1998 ; **Schwartz** et al. 2011), dans le contact entraîne une baisse du coefficient de frottement et surtout une réduction significative de l'usure. La présence de ces composés peut être associée au plateau initial de bas frottement ("low friction") observé sur les courbes de frottement.

La baisse du coefficient de frottement est beaucoup moins marquée à $\text{HR} = 60\%$ qu'à $\text{HR} = 30\%$. Cela s'explique par la différence de phénomène de lubrification. En effet, comme vu précédemment, la diminution de μ observée à $\text{HR} = 30\%$ correspond à une lubrification liquide due à l'apparition d'un film d'eau en surface (**Kleber** et al., 2007). En revanche, la diminution de μ observée à $\text{HR} = 60\%$ correspond à une lubrification dite solide, plus protectrice vis-à-vis de l'usure, due à la formation de nouveau composé lubrifiant (Ag_2S) en extrême surface. Cependant, lorsque cette couche protectrice ne parvient plus à se reformer, l'interface rejoint le comportement observé sous atmosphère non polluée. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'écart de durée de vie entre atmosphère polluée et non polluée est équivalent à la durée de vie du plateau de bas frottement N_{LF} mesuré sur les courbes de frottement en atmosphère soufrée. Le phénomène qui entraîne la fin de l'équilibre dynamique formation/élimination de la couche protectrice d' Ag_2S reste à déterminer, il peut cependant être supposé que c'est la quantité d'argent restant dans l'interface qui devient alors trop faible pour reformer du sulfure d'argent.

Ainsi, loin de jouer un rôle néfaste, la présence de gaz soufrés (SO_2 et H_2S), en générant la formation de composés lubrifiants (sulfure d'argent Ag_2S) et anti usure, augmente l'endurance électrique des contacts argent. Il faut cependant relativiser ce résultat en considérant le fait que seul l'aspect fretting usure est ici considéré. En réalité, un contact est soumis à de très longs temps de pause qui peuvent favoriser des processus de dégradation par corrosion. En ce sens, si les gaz soufrés sont bénéfiques sur le plan tribologique, ils peuvent se révéler néfastes en favorisant les processus de corrosion.

6.4 Influence des phases d'arrêt

Les phases arrêtées sont prépondérantes dans la vie d'un véhicule. Ainsi les connecteurs électriques sont soumis à des phases de fretting, pendant le fonctionnement, alternés avec des phases d'arrêt. Lors de ces phases, le connecteur est soumis aux conditions climatiques, qui varient en fonction du climat et des saisons, et peuvent entraîner dans des cas extrêmes l'oxydation du contact et des phénomènes de corrosion. Ainsi, l'impact de ces périodes d'arrêt relève d'un enjeu majeur pour les industriels automobiles.

L'influence des phases d'arrêt sur l'endurance a été étudiée sur des contacts homogènes CuZn37/Ni/Ag (**Figure 6. 30**) sur le banc d'essai Fretting Connectique 3 (FC3). Les essais de fretting sont réalisés avec une ouverture de cycle constante de $\delta_0 = 9\mu\text{m}$ à une fréquence de $f = 30\text{Hz}$ et avec une force normale $P = 3\text{N}$. Le taux d'humidité relative (HR) et la température (T) sont contrôlés par un générateur climatique.

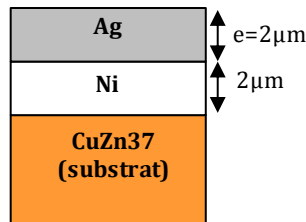


Figure 6. 30 : Configuration du contact étudié

Plusieurs essais préliminaires réalisés pour des temps d'arrêt assez courts (de quelques minutes à quelques dizaines de minutes) en environnement sec ou humide n'ayant révélé aucune influence sur l'endurance des contacts, des conditions dites critiques pour les contacts sont ici testées. A savoir de longues phases d'arrêt, répétées de nombreuses fois, dans un climat chaud et humide. La température est donc fixée à $T = 40^\circ\text{C}$ et le taux d'humidité à $\text{HR} = 70\%$. Ensuite, des phases de fretting très courtes ($\Delta N = 10\,000$ cycles à 30Hz , soit environ $5,5$ min) sont alternées avec des phases d'arrêt très longues ($\Delta t = 2$ h) (**Figure 6. 31**).

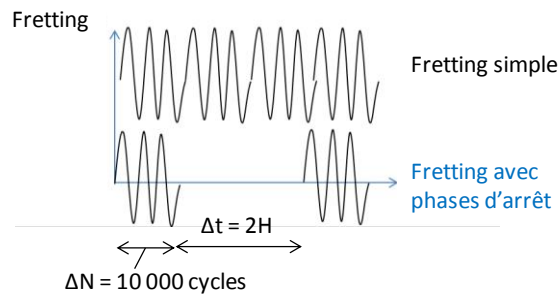


Figure 6. 31 : Types d'essai de fretting

6.4.1 Influence des phases d'arrêt sur la résistance électrique et l'endurance

La **Figure 6. 32** compare l'évolution de la résistance électrique pour un essai de fretting simple et pour un essai de fretting avec phases d'arrêt ($\Delta N = 10\,000$ cycles, $\Delta t = 2h$) dans les mêmes conditions climatiques ($T = 40^\circ\text{C}$ et $HR = 70\%$). Il peut être noté une réduction de l'endurance de l'ordre de $30\,000$ cycles sur un total de 4.10^5 , soit moins de 10% , pour les essais avec temps de pause. Cette différence, très faible, est équivalente à la dispersion expérimentale. De plus, l'évolution de la résistance électrique avec le nombre de cycles de fretting appliqués est similaire dans les deux conditions. Un comportement propre à la présence d'un fort taux d'humidité, à savoir une évolution de la résistance électrique en plateau (R faible et stable) avant d'augmenter brutalement jusqu'à la défaillance électrique est observée. Ainsi les phases d'arrêt ne semblent pas avoir d'influence sur l'endurance des contacts argentés.

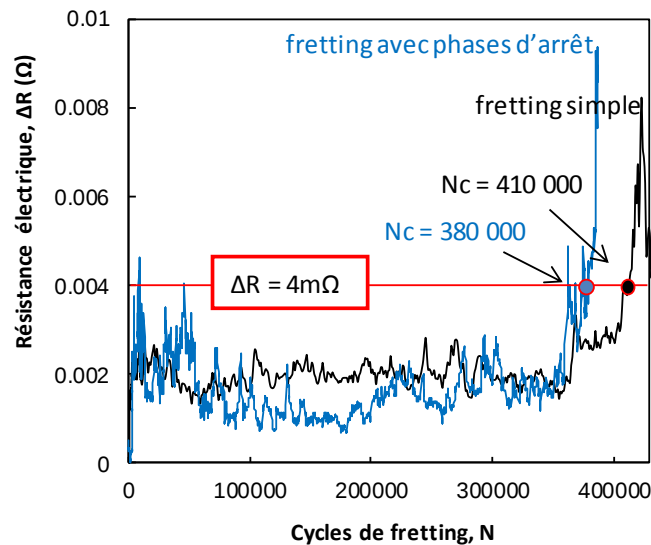


Figure 6. 32 : Comparaison de l'évolution de la résistance électrique en fonction du nombre de cycle de fretting appliqués pour un essai de fretting simple et une essai de fretting avec phases d'arrêt ($\Delta N = 10\,000$ cycles, $\Delta t = 2h$) à $T=40^\circ\text{C}$ et $HR=70\%$. (Ag/Ag, $P=3N$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=30\text{Hz}$)

Afin de confirmer cela, l'évolution de la résistance électrique a également été suivie pendant les phases d'arrêt. La **Figure 6.33 (a)** montre l'évolution de la résistance électrique pendant l'intégralité de l'essai, phases de fretting et phases d'arrêt comprises (R enregistré toutes les minutes avec une précision de $0,001\Omega$). Pour cet essai, l'endurance $N_c = 380\,000$ cycles, ce qui représente 39 bloc de fretting ($\Delta N = 10\,000$ cycles), soit $3,6$ heures cumulées de fretting, pour 38 phases d'arrêt ($\Delta t = 2\text{ h}$), soit 76 heures cumulées de phases arrêtées. Cela représente un ratio fretting/durée de vie totale de $4,5\%$, ce qui devrait mettre en évidence d'éventuels phénomènes corrosifs. Pourtant, la résistance électrique ne varie pas pendant les phases d'arrêt, que ce soit lors de la première phase arrêtée (**Figure 6.33 (b)**) ou en milieu d'essai (**Figure 6.33 (c)**). En fin de vie du contact (**Figure 6.33 (d)**) la résistance électrique alterne entre phases d'augmentation, pendant les périodes de fretting, et valeurs de résistance plus faibles durant les temps de pause. Ceci jusqu'à la défaillance électrique. Ainsi, l'augmentation de la résistance électrique n'est provoquée que par les phases de fretting expliquant le fait qu'une endurance similaire soit obtenue en fretting sans phase d'arrêt.

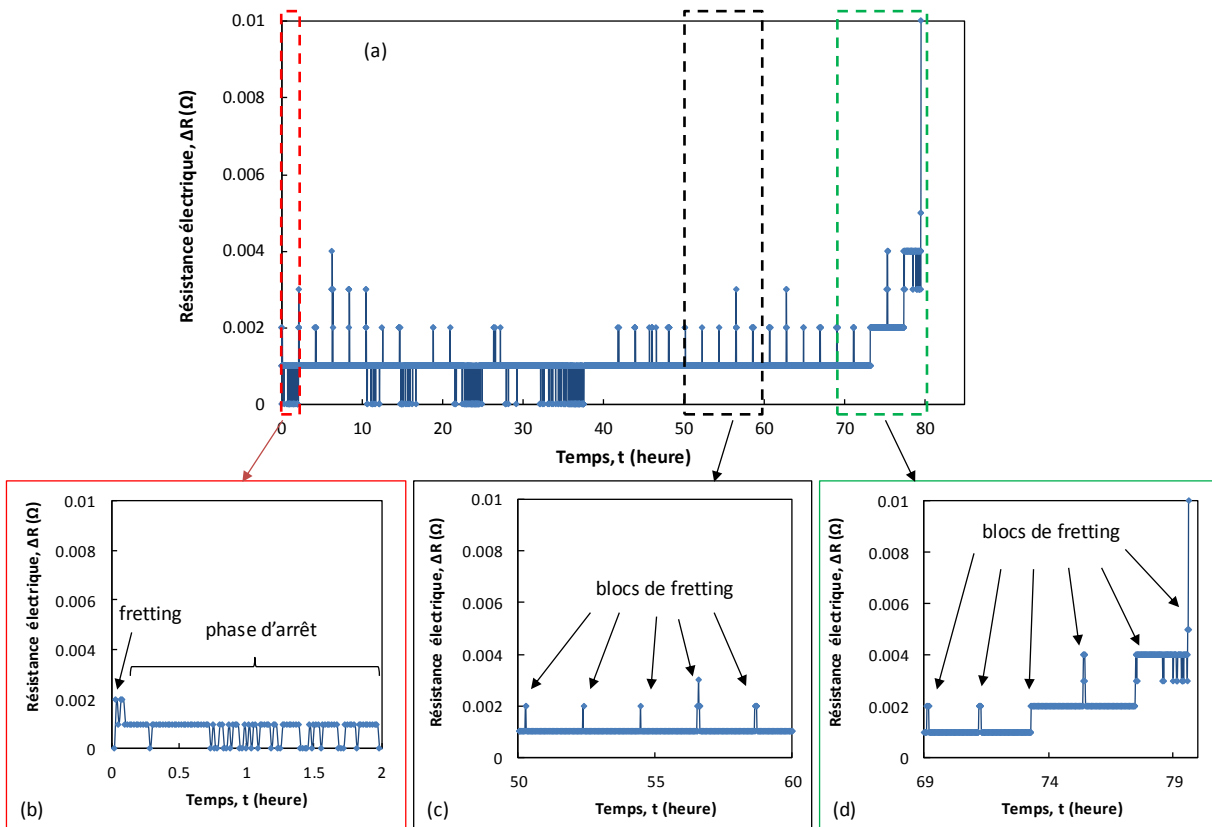


Figure 6.33 : Evolution de la résistance électrique en fonction du temps pour un essai de fretting avec phases d'arrêt
 ($\Delta N = 10\,000$ cycles, $\Delta t = 2h$) à $T = 40^\circ C$ et $HR = 70\%$.
 (R enregistré toutes les minutes avec une précision de $0,001\Omega$)

6.4.2 Conclusion

Dans cette partie, l'influence des phases d'arrêt sur l'endurance de contacts électriques argentés a été étudiée pour des conditions climatiques critiques.

Les résultats des essais de fretting montrent que les phases d'arrêt en milieu chaud et humide ont très peu d'influence sur l'endurance électrique des contacts en argent. De plus, ces phases n'ont pas d'influence sur l'évolution de la résistance électrique, celle-ci restant stable pendant les pauses.

Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. La première est que durant les phases d'arrêt, le contact reste fermé, ce qui réduit considérablement l'influence des paramètres extérieurs sur la résistance électrique ou l'oxydation des surfaces. La deuxième hypothèse est liée au critère de défaillance électrique observé pour des contacts en argent. En effet, il a été constaté au cours des différents chapitres précédents que ni la température, ni l'humidité ne semblent influencer le critère de défaillance électrique, à savoir une concentration seuil en argent présent dans le troisième corps ($N = N_c$ pour $[Ag] < [Ag]_{th} = 5 \text{ at.}\%$). Ainsi l'évolution de la résistance électrique n'étant liée qu'à l'élimination de l'argent du contact, la durée de vie est principalement contrôlée par l'action "mécanique" du fretting et finalement peu affectée par les aspects "corrosion".

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'impact d'un environnement humide et des gaz SO_2 et H_2S sur des connecteurs électriques en argent a été étudié. Dans un premier temps, des études ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence du taux d'humidité sur l'endurance des contacts. Ensuite, l'influence du taux d'humidité à cette fois été étudiée en milieu pollué par des gaz soufrés. Enfin, de façon à établir d'éventuels phénomènes corrosifs dépendant du temps, l'influence de périodes d'arrêt en milieu humide ont été étudiées.

L'étude de l'influence de l'humidité a révélé une évolution bilinéaire de l'endurance avec le taux d'humidité, marquée par une transition à $\text{HR} = 50\%$. Au-dessus de $\text{HR} = 50\%$, une forte augmentation de l'endurance avec HR est constatée, provoquée par un changement de rhéologie du troisième corps. En milieu sec, l'élimination rapide des débris de l'interface conduit à une forte cinétique d'usure et à une élimination rapide de l'argent du contact. En milieu humide, le troisième corps devient plus cohésif et reste piégé au centre de l'interface. Cela entraîne une réduction du flux d'éjection de débris et par conséquent une diminution de la cinétique d'usure. De plus, les débris d'argent restent également piégés dans l'interface, entraînant une augmentation du volume de matière à user pour atteindre la défaillance électrique. Ainsi, l'augmentation du volume usé seuil et la diminution de la cinétique d'usure entraînent une forte augmentation de l'endurance avec le taux d'humidité.

L'étude de l'influence de gaz soufrés (H_2S , SO_2) en fonction du taux d'humidité a révélé que la présence de ces gaz polluants n'avait aucune influence sur l'évolution de l'endurance des contacts jusqu'à un taux d'humidité seuil de $\text{HR} = 60\%$. Au-dessus de cette valeur seuil, une forte augmentation de l'endurance est observée, provoquée par la formation de nouvelles espèces chimiques à base de soufre, Ag_2S et Ag_2SO_4 . La présence de nano-couches de Ag_2S en surface conduit à un phénomène de lubrification solide du contact et de protection des surfaces réduisant ainsi fortement la cinétique d'usure et retardant d'autant la défaillance électrique. Il a été montré que le gain en durée de vie est équivalent à la durée de vie de la lubrification solide induite par la couche superficielle d' Ag_2S .

Enfin, l'étude de l'influence des phases d'arrêt en environnement chaud et humide a révélé que celles-ci n'avaient aucune influence sur l'endurance des contacts en argent ou sur l'évolution de la résistance électrique de contact.

Ces résultats ont permis de confirmer l'intérêt des dépôts argent pour des milieux humides et soufrés. Ils ont aussi permis de montrer que la condition standard mise en place au LTDS ($\text{HR} = 10\%$, air non pollué) est a priori plus dégradante et permet une estimation conservative des durées électriques. Ces résultats sont enfin très importants pour PSA car ils ont permis de lever les derniers doutes concernant l'utilisation des connecteurs en argent. En effet, un frein au remplacement des contacts en or par des contacts en argent résidait dans la tenue de l'argent face au soufre et aux phases d'arrêt du véhicule.

CONCLUSION

Les connecteurs automobiles sont soumis à des sollicitations vibratoires induisant des micro-déplacements alternés (fretting) au niveau des points de contacts électriques. Ce phénomène entraîne l'usure des surfaces en contact et perturbe ainsi le passage du signal électrique. Afin de limiter ce processus de dégradation et de garantir une bonne conduction électrique dans le temps, des revêtements sont appliqués au niveau des contacts. Les dépôts de référence, les plus performants, sont à base d'or. Cependant l'utilisation généralisée de l'or pose un problème de coût. Ainsi, l'argent, qui possède de bonnes propriétés tribologiques et électriques, est de plus en plus utilisé en connectique automobile. Néanmoins, en plus d'être soumis à des sollicitations mécaniques (charge normale, fretting), les contacts électriques sont également soumis aux sollicitations environnementales. En effet, les connecteurs sont soumis, d'une part aux conditions climatiques (température, humidité), et d'autre part aux conditions dues à leur environnement de fonctionnement (température du moteur, gaz d'échappement).

L'objectif de ces travaux de recherche a consisté à étudier la dégradation des contacts électriques en argent soumis à des sollicitations de fretting dans des conditions environnementales exigeantes (température, humidité, gaz polluants soufrés, phases corrosives). Le but était d'évaluer de la fiabilité des dépôts en argent afin de remplacer les revêtements d'or actuellement utilisés.

Etude d'un contact en argent en milieu sec et ambiant

Les performances des contacts argent ont d'abord été étudiées en milieu sec et à température ambiante afin d'approfondir la compréhension de la dégradation des contacts dans ces conditions standards ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 10\%$). Les mécanismes d'usure intervenant dans la dégradation des contacts électriques ont ainsi été identifiés. Le mode de dégradation qui intervient lors des premiers cycles de sollicitation est l'usure adhésive. En effet, les surfaces d'argent en contact présentant une forte adhésion, des jonctions sont créées induisant d'importants arrachements de matière. Le revêtement d'argent est ainsi fortement dégradé dès les premiers cycles de fretting laissant apparaître les éléments de la sous-couche et du substrat en surface. Ensuite, un régime stabilisé d'usure par abrasion et oxydation opère, entraînant la formation de débris pulvérulents rapidement éjectés de l'interface. La quantité de troisième corps piégé dans le contact est ainsi faible et la cinétique d'usure est relativement élevée. Il a été montré que la défaillance électrique (i.e $N = N_c$ lorsque $\Delta R > 4 \text{ m}\Omega$) est atteinte lorsque la concentration en argent devient trop faible pour assurer une bonne conductivité électrique et lorsque l'interface est recouverte d'un film d'oxydes homogène (oxydes de NiO , CuO et ZnO). Cette étude confirme ainsi la condition de défaillance électrique: $N = N_c$ si $[\text{Ag}] > [\text{Ag}]_{\text{th.}} = 5 \text{ at.}\%$ et $[\text{O}] > [\text{O}]_{\text{th.}} = 45 \text{ at.}\%$.

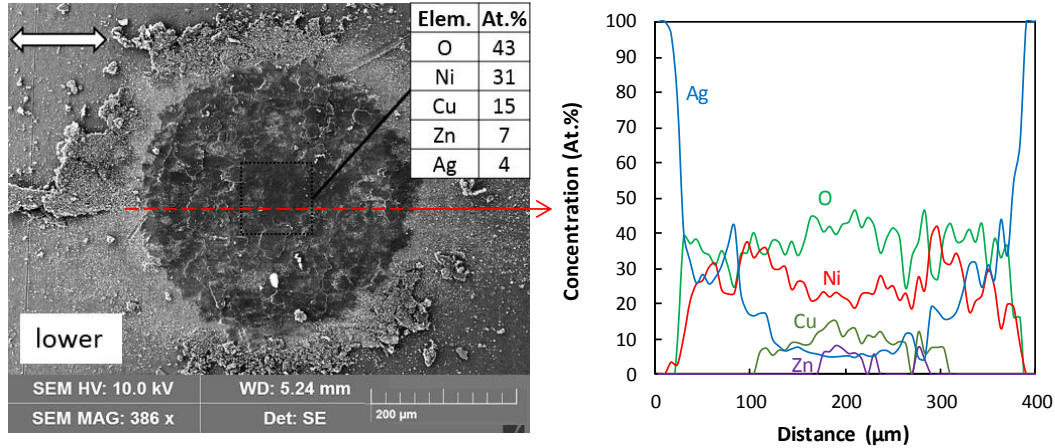


Figure 7. 1: Observation MEB et analyse EDX de la trace de fretting à la défaillance électrique
Nc = 100 000 cycles. (Ag/Ag, P=3N, $\delta_0=9\mu\text{m}$, f=30Hz, HR=10%, T=25°C)

L'influence des paramètres de chargement (force normale et déplacement) a ensuite été étudiée, toujours en conditions standards (T = 25°C, HR = 10%), afin d'analyser l'impact de l'accommodation du déplacement par le système (appareillage d'essai + contact) sur l'endurance électrique des contacts. L'amplitude de transition entre les régimes de Glissement Partiel et Glissement Total (G.P/G.T) a ainsi été exprimée en tenant compte du formalisme de Mindlin et de l'accommodation élastique du système. Il a été montré que pour les conditions d'essai étudiées, la majeure partie de l'accommodation du déplacement est due à l'appareillage d'essai, permettant de considérer une formulation linéaire de l'accommodation :

$$\delta_t^* = C_T \times \mu \times P \quad \text{avec } C_T \text{ la complaisance tangentielle totale du système.}$$

La réponse électrique des contacts a également été étudiée en endurance finie (régime de glissement total) en fonction de l'amplitude de déplacement et de l'effort normal appliqué. Un comportement non monotone de l'endurance électrique en fonction de l'effort normal a ainsi été observé.

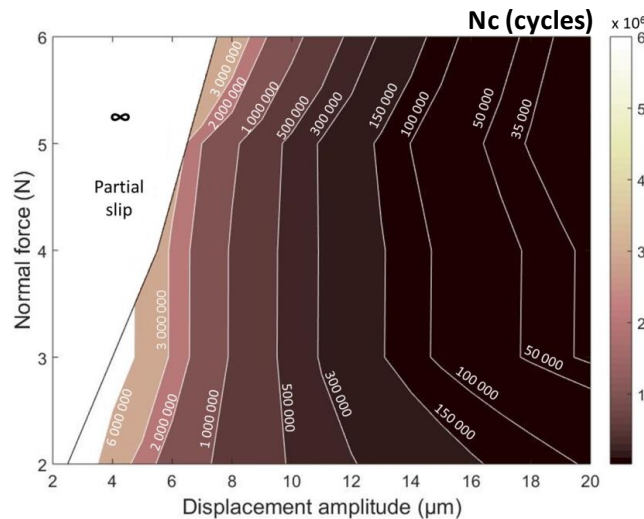


Figure 7. 2: Carte de fretting expérimentale de l'endurance, Nc; en fonction de la force normale, P, et de l'amplitude de déplacement, δ .

Cette étude a mis en évidence l'impact direct de la dissipation d'énergie dans l'interface sur l'endurance des contacts : plus la dissipation est importante, plus l'endurance est faible; confirmant ainsi que la défaillance électrique des contacts argent est essentiellement liée à l'usure des surfaces et donc à l'énergie de frottement dissipée dans l'interface. Il a été montré que l'évolution non monotone de l'énergie dissipée, E_d , avec la force normale, P , était induite par la réduction de l'amplitude de glissement effective au niveau du contact due à l'augmentation de l'accommodation tangentielle. Ce comportement non monotone de l'endurance électrique du contact a ainsi pu être démontré tel que:

$$\text{Si } \delta^* < \delta_t^* : N_c \rightarrow \infty \text{ avec } \delta_t^* = \mu \times (K_M \times \frac{P^{2/3}}{R^{1/3}} + C_A \times P)$$

$$\text{Si } \delta^* > \delta_t^* : N_c = N_{c0} \times \left[\frac{4 \times \mu_e \times (P \times \delta^* - C_T \times \mu \times P^2)}{A_0 \times P^m} \right]^\beta$$

Cette étude montre donc l'influence de la raideur de l'essai tribologique sur l'endurance des contacts électriques en fonction des efforts normaux appliqués. Il a été observé que quel que soit le déplacement imposé, un effort normal très important conduit à des durées électriques supérieures. Néanmoins, cette solution ne peut être envisagée sur les connecteurs automobiles semi-permanents qui nécessitent d'être clipsé/déclipsé pour des opérations de maintenance et qui, par conséquent, peuvent être détériorés si l'effort normal est trop important. Ainsi, bien qu'il soit difficile d'avoir accès à la raideur d'un connecteur industriel, ce paramètre doit être considéré lors du design afin de se placer sur des gammes d'efforts normaux optimales permettant d'améliorer les performances des contacts électriques.

Ainsi, après avoir étudié la dégradation électrique des contacts argent en milieu sec et ambiant, l'influence des paramètres environnementaux a été approfondie.

Influence du vieillissement thermique

L'influence de la température sur le vieillissement de contacts revêtus en argent a été étudiée en considérant différents types de configurations de contacts. L'objectif de ces travaux était d'étudier l'impact de la composition du substrat et de la présence d'une sous-couche de nickel sur l'évolution du comportement des contacts électriques soumis à de fortes températures : pré-vieillissement à 150 °C pendant 3 500 h puis essais de fretting réalisés à température ambiante.

Il a été montré que l'évolution de l'endurance électrique des contacts (essais de fretting à $T = 25^\circ\text{C}$ après un pré-vieillissement thermique 150 °C pendant 3 500 h) dépend entièrement des phénomènes de diffusion mis en jeu lors du vieillissement thermique. Il a, par exemple, été observé que l'absence de sous-couche de nickel sur les substrats en bronze entraîne une forte diffusion du cuivre vers la surface. La couche de cuivre oxydé ainsi formée en surface est fatale aux contacts en bronze. Dans le cas des substrats laiton sans sous-couche, il a été montré que c'est l'élément zinc qui interdiffuse avec l'argent, entraînant la formation d'un revêtement homogène Ag – Zn dont la dureté est plus importante que celle du dépôt d'argent initial. Le revêtement ainsi obtenu présente un comportement électrique suffisant pour garantir la fonction de contact électrique et présente une meilleure résistance à l'usure ce qui entraîne une augmentation de l'endurance. Ainsi les contacts laiton sans sous-couche nickel peuvent s'avérer intéressants puisque ceux-ci présentent de bons

comportements électriques, même après vieillissement, et représentent un intérêt financier non négligeable.

De manière générale, il a été montré que la présence d'une sous-couche de nickel limite l'impact des phénomènes de diffusion bien que ceux-ci soient toujours opérants. Ainsi sur contact laiton/Ni/Ag, l'interdiffusion du nickel et du zinc provoque la diminution de l'épaisseur effective de la sous-couche de nickel et diminue donc son efficacité lors de la phase de fretting entraînant une légère baisse de l'endurance. De même, il a été observé sur les contacts bronze/Ni/Ag que l'interdiffusion de l'argent et du nickel conduit à la formation d'une phase hétérogène Ag + Ni très sensible à la fissuration réduisant fortement l'endurance électrique des contacts.

Cette étude a donc permis de montrer que l'utilisation de substrat en laiton est à privilégier dans le cas de connecteurs électriques argent soumis à de fortes températures. En effet, les phénomènes de diffusion observés sur les substrats laiton sont moins dommageables que ceux mis en jeu sur des substrats en bronze que ce soit avec ou sans sous-couche de nickel. L'utilisation de substrat bronze ne peut ainsi être envisagée qu'en présence d'une sous couche de nickel afin de limiter ces phénomènes de diffusion. Enfin, si cette étude a montré que l'utilisation de contacts en laiton sans sous couche nickel peut être envisageable, leur validation nécessite de poursuivre l'étude sur leur comportement après vieillissement, avec notamment des tests de fretting réalisés dans des conditions plus sévères (température, humidité...). En effet, le vieillissement thermique entraîne la présence de zinc en surface qui peut être sensible aux phénomènes corrosifs.

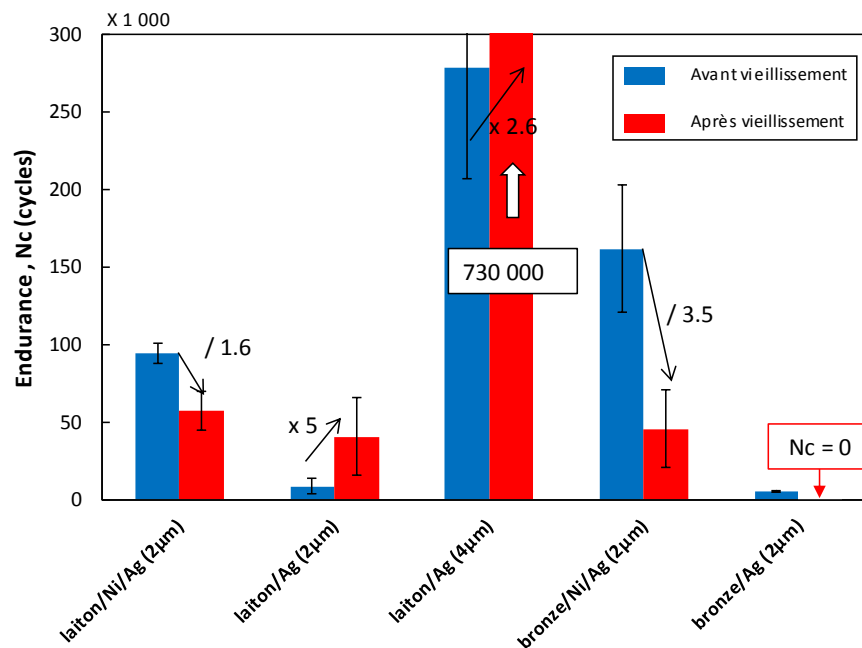


Figure 7. 3 : Endurances des contacts étudiés avant et après vieillissement (T = 25°C, HR = 10%).

Influence de la température

L'influence de la température couplée avec des sollicitations de fretting a également été étudiée. L'objectif de cette étude était de comparer le comportement de l'argent par rapport à la référence or.

Il a été montré que l'endurance des contacts or augmente avec la température alors que celle des contacts argent diminue légèrement autour de $T = 60^{\circ}\text{C}$ puis se stabilise. Ces évolutions de l'endurance électrique ont été reliées à l'évolution des propriétés mécaniques des revêtements, en particulier celle de la force adhésive mesurée par micro-indentation qui traduit indirectement le comportement adhésif du troisième corps. Ceci a permis d'établir le scénario suivant: plus le troisième corps est adhésif, moins il est facilement éjecté de l'interface et ainsi plus l'endurance électrique des contacts est importante. L'or présente une forte augmentation de ses propriétés adhésives avec la température ce qui entraîne une forte augmentation de l'endurance. En revanche, les propriétés adhésives du revêtement d'argent sont beaucoup plus faibles et quasiment stables entraînant une évolution quasi constante voire une légère réduction de l'endurance électrique avec la température.

Un résultat important de ces travaux a été de montrer que le paramètre important pour expliquer l'évolution de l'endurance électrique en fonction de la température est la force d'adhésion, davantage que l'effet de la dureté qui diminue de façon quasi similaire pour l'argent et l'or. Il apparaît ainsi une corrélation entre l'augmentation de la force d'adhésion des matériaux (F_{adh}) et l'endurance électrique (N_c).

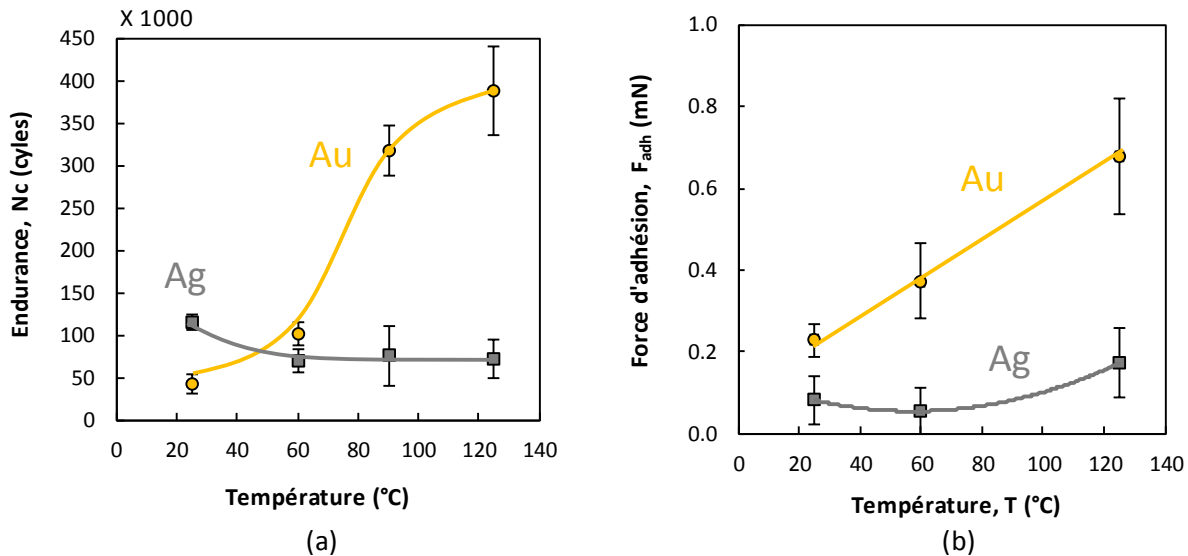


Figure 7. 4: Comparaison de l'évolution de (a) l'endurance électrique et (b) la force d'adhésion mesurée des contacts argent et or en fonction de la température.

Ces résultats ont aussi permis de montrer que les dépôts or restent la référence et la solution à privilégier pour les connecteurs électriques soumis à de fortes températures et à de hauts niveaux vibratoires, ce qui est le cas à proximité du moteur. Néanmoins, les contacts argent semblent constituer une alternative viable malgré la légère baisse d'endurance observée autour de $T = 60^{\circ}\text{C}$.

En effet, l'endurance des contacts argent ($2\mu\text{m}$) obtenue sur la plage $60^\circ\text{C} - 125^\circ\text{C}$ reste supérieure à celle des contacts or ($1,3\mu\text{m}$) à température ambiante. Ainsi, en augmentant légèrement l'épaisseur des dépôts argent, il est possible d'obtenir des comportements en endurance électrique supérieurs à ceux de l'or.

Influence du taux d'humidité

L'influence du taux d'humidité a été étudié pour les contacts en argent et montre une évolution bilinéaire de l'endurance avec le taux d'humidité, marquée par une transition à $\text{HR} = 50\%$. En dessous de $\text{HR} = 50\%$, l'augmentation de l'endurance avec l'humidité est assez faible et liée à une réduction de la dissipation par frottement au travers d'un phénomène de lubrification induit par la formation d'un nano-film d'eau. Au-dessus de $\text{HR} = 50\%$, une forte augmentation de l'endurance avec HR est observée. Il a été montré que cet effet bénéfique de l'humidité sur l'endurance des contacts électriques s'explique par un changement de rhéologie du troisième corps. En milieu humide ($\text{HR} > 50\%$), la quantité de troisième corps piégé dans l'interface est beaucoup plus importante en raison des propriétés plus cohésives de celui-ci. Cela entraîne une réduction du flux d'éjection et par conséquent une diminution de la cinétique d'usure. De plus, les débris d'argent sont ainsi moins facilement éjectés de l'interface, entraînant une augmentation du volume d'usure pour atteindre la défaillance électrique. L'effet couplé de l'augmentation du volume usé seuil (V_{NC}) et de la réduction de la cinétique d'usure (α) entraîne une forte augmentation de l'endurance avec le taux d'humidité relative.

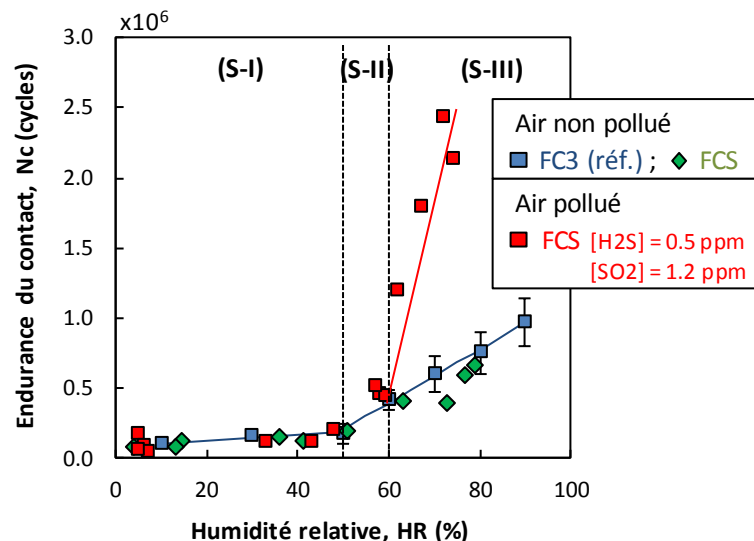


Figure 7. 5 : Evolution de l'endurance électrique N_c en fonction de l'humidité relative HR , dans un air non pollué (■ FC3; ♦ FCS) et dans un air pollué en H_2S et SO_2 (■ FCS).
(Ag/Ag, $P=3\text{N}$, $\delta_0=9\mu\text{m}$, $f=27\text{Hz}$)

L'influence du taux d'humidité a également été étudié en présence de gaz soufrés (H_2S et SO_2) sur les mêmes contacts argentés. Il a été montré que jusqu'à un taux seuil de $\text{HR} = 60\%$, la présence de soufre n'a pas d'influence sur le comportement en fretting des contacts argentés. A partir de $\text{HR} = 60\%$, la formation de sulfures d'argent Ag_2S est activée dans l'interface, du fait du fort taux d'humidité, entraînant une augmentation importante de l'endurance en milieu soufré. La présence

de nano-couches d'Ag₂S entraîne un phénomène de lubrification solide, protecteur vis-à-vis de l'usure, réduisant ainsi fortement la cinétique d'usure et retardant d'autant la défaillance électrique. Il a été montré que lorsque cette couche protectrice ne parvient plus à se reformer, l'interface rejoint le comportement observé sous atmosphère non polluée, le gain en endurance étant ainsi équivalent à la durée effective du tribo-film d'Ag₂S.

Enfin, l'influence d'un taux d'humidité élevé couplé à des temps de pause (sans fretting) a été étudié afin de simuler les phases d'arrêt du véhicule. Cette étude a montré que les phases d'arrêt en milieu chaud et humide ($T = 40^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR} = 70\%$.) n'ont pas d'influence, ni sur l'endurance, ni sur l'évolution de la résistance électrique des contacts en argent. Ceci pouvant s'expliquer par le fait que durant les phases d'arrêt, le contact reste fermé, ce qui réduit considérablement l'influence des paramètres extérieurs sur la résistance électrique ou l'oxydation des surfaces.

Ces résultats ont donc permis de lever des doutes concernant l'utilisation des contacts électriques argent dans des milieux humides et pollués. En effet, un frein au remplacement des contacts en or par des contacts en argent réside dans la tenue de l'argent face à la sulfuration et aux phases d'arrêt du véhicule.

Critère de défaillance électrique

Il a été montré au cours de ces travaux que la défaillance électrique est contrôlée par la concentration en élément noble (argent ou or) présent dans l'interface, et ce quels que soient les paramètres environnementaux (température, humidité, soufre). L'augmentation de la résistance électrique jusqu'à la défaillance électrique est ainsi pilotée par l'usure du revêtement et l'élimination de l'argent (respectivement l'or) du contact. Lorsque la concentration en argent, dont la présence dans l'interface permet d'assurer une bonne conductivité, devient inférieure à une valeur seuil (i.e. $[\text{Ag}]_{\text{th}} = 5 \text{ at.}\%$), la défaillance électrique est atteinte. De plus, bien que la concentration en oxygène présent dans l'interface évolue peu lors de la dégradation du contact, celle-ci semble également constituer un critère nécessaire, mais non suffisant, à la défaillance électrique. En effet, contrairement aux autres éléments présents dans l'interface (cuivre, zinc, nickel), la défaillance électrique est atteinte quel que soit l'environnement, pour une même concentration en oxygène (i.e. $[\text{O}]_{\text{th}} = 45 \text{ at.}\%$).

Ces travaux ont donc montré que la défaillance électrique est atteinte lorsque la concentration en argent devient trop faible pour assurer un niveau de résistance électrique faible et lorsque la majeure partie de l'interface est oxydée. Cela confirme les critères d'endurance des contacts électriques formulés dans de précédents travaux, tels que $N = N_c$ si $[\text{Ag}] > [\text{Ag}]_{\text{th}} = 5 \text{ at.}\%$ et $[\text{O}] > [\text{O}]_{\text{th}} = 45 \text{ at.}\%$, et permet de les généraliser quelle que soit l'influence des paramètres environnementaux. Ainsi, l'endurance des contacts électriques est principalement liée à la cinétique d'usure et d'élimination des débris d'argent de l'interface.

Troisième corps

Il a été observé au cours de ces travaux de thèse que le comportement du troisième corps a une influence majeure sur l'endurance des contacts électriques. En effet, il a été montré que l'évolution de l'endurance électrique en fonction des paramètres environnementaux (température et humidité) dépend principalement de l'influence de ces derniers sur la rhéologie du troisième corps.

Tel que développé dans la théorie du troisième corps par Berthier et ses coauteurs, plus la quantité de débris piégés dans l'interface est importante, plus le flux d'éjection diminue, ce qui entraîne une réduction de la cinétique d'usure. Ce phénomène a ainsi été observé pour de forts taux d'humidité (contacts argent) ou des températures élevées (contacts or).

Il a, en effet, été observé qu'un fort taux d'humidité entraîne un comportement plus cohésif du troisième corps qui se retrouve piégé au centre du contact sous forme de débris pulvérulents. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait qu'une humidité plus importante, en modifiant l'énergie de surface, favoriserait une plus grande cohésion des débris et donc leur maintien dans le contact. A haute température, dans le cas des contacts or, il a été montré que ce sont les propriétés plus adhésives du revêtement qui entraînent une augmentation de l'adhésivité du troisième corps. Celui-ci se présente sous la forme d'amas de débris très adhérents aux surfaces et qui sont ainsi plus difficilement éjectés de l'interface.

Ainsi, bien que la quantité de débris piégés augmente et que la cinétique d'usure diminue fortement dans ces deux cas, le comportement du troisième corps est tout de même différent en fonction de ces deux paramètres environnementaux.

Perspectives

Ces travaux de recherches ont permis de répondre à un certain nombre de questions sur les mécanismes de dégradation des contacts électriques en argent. Cependant, certains aspects restent à approfondir notamment en ce qui concerne l'oxydation des débris d'argent. En effet, cette oxydation n'a pas été mise en évidence par les analyses Raman effectuées au cours de ces travaux, que ce soit en environnement sec ou humide. De plus, les critères de concentrations chimiques à la défaillance électrique étant similaires quelles que soient les conditions environnementales (humidité, température), l'oxydation de l'argent ne semble donc pas évoluer en fonction de ces paramètres, du moins sur les plages étudiées (i.e $T = [25^{\circ}\text{C} - 125^{\circ}\text{C}]$, $\text{HR} = [10\% - 90\%]$). Des analyses XPS complémentaires nécessitent donc d'être réalisées afin d'apporter une réponse plus définitive sur l'oxydation de l'argent et de son rôle dans la défaillance électrique. De même, il serait très intéressant d'analyser le comportement de ces contacts électriques dans une atmosphère inerte (azote par exemple) afin d'étudier l'influence de l'oxydation sur la défaillance électrique.

Ces travaux ont surtout montré l'importance du troisième corps (lit de débris) vis-à-vis de la résistance électrique et de l'endurance des contacts. Il apparaît donc important de mieux caractériser de façon locale son comportement mécanique, en particulier sa rhéologie, mais aussi ses propriétés de conduction électrique. Pour cela, des analyses *in situ* impliquant des techniques de type AFM – résiscope pourraient être mises en œuvre apportant ainsi une meilleure compréhension des phénomènes étudiés.

Enfin il serait également intéressant de pouvoir apporter des modèles de conduction électrique par spot, dont les tailles et la densité pourraient être déduites des analyses EDX et d'analyses électriques complémentaires. Ces modèles pourraient ainsi permettre une meilleure compréhension de l'évolution de la résistance électrique en lien avec l'usure des surfaces.

Ces travaux ont également permis de lever certaines craintes concernant l'utilisation des contacts en argent en remplacement des contacts en or. En effet, il a été montré que les contacts laiton/Ni/Ag ont un très bon comportement vis-à-vis de l'humidité, du soufre ou des phases d'arrêt et un comportement qui reste acceptable vis-à-vis des hautes températures. Il serait pertinent de poursuivre l'étude des contacts laiton/Ag, dont le comportement après vieillissement est très intéressant, et pourraient constituer un intérêt financier non négligeable.

REFERENCES

- A -

Andrews et al., 1941: Andrews K. W., Davies H. E., Hume-Rothery William, and Oswin C. R., The equilibrium diagram of the system silver-zinc, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, vol. 177, no. 969, pp. 149–167, Jan. 1941.

Antler:

M. Antler and M. H. Drozdowicz, Fretting corrosion of gold-plated connector contacts, Wear, vol. 74 pp. 27–50, 1981.

M. Antler, Electrical effects of fretting materials: a review*, Wear, vol. 106, pp. 5–33, 1985.

Archard, 1953: J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, Journal of Applied Physics, vol. 24, pp. 981-988, 1953.

Arnaud et al., 1985: D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot, Propriétés du cuivre et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur, 1985.

Arnaud et al., 2015: P. Arnaud, S. Fouvry, and S. Garcin, A numerical simulation of fretting wear profile taking account of the evolution of third body layer, Wear, vol. 376–377, pp. 1475–1488, Apr. 2017.

Arnaud, 2018: P. Arnaud, Etude expérimentale et numérique de l'usure et de son influence sur les mécanismes de fissuration en fretting et fretting fatigue, Thèse de Doctorat de l'université de Lyon, Dec. 2018.

- B -

Bennett et al., 1969 : H.E. Bennett, R.L. Peck, D.K. Burge, J.M. Bennett, Formation and growth of tarnish on evaporated silver films, Journal of Applied Physics, vol. 40, pp. 3351-3360, 1969.

Béranger et al., 1985 : G. Béranger, J.C. Colson, F. Dabosi, Corrosion des matériaux à haute température, Ecole d'hiver du CNRS, Les éditions de physique, Piau-Engaly, 1985.

Bernard et al., 1974: J. Bernard, L'oxydation des métaux II, Gauthier-Villars, Paris, p. 345, 1964.

Berthier et al., 1988: Y. Berthier, L. Vincent, M. Godet, Velocity accommodation in fretting, Wear, vol. 125, pp. 25-38, 1988.

Berthier et al., 1989: Y. Berthier, L. Vincent, and M. Godet, Fretting fatigue and fretting wear, Tribology International, vol. 22, no. 4, pp. 235–242, Aug. 1989.

Berthier et al., 1990: Y. Berthier, Experimental evidence for friction and wear modelling, Wear, vol. 139, no. 1, pp. 77–92, 1990.

Berthier, 1996: Y. Berthier, Maurice Godet's third body, Tribology Series, vol. 31, pp. 21–30, 1996.

Bordignon, 2009: M. Bordignon, Limites d'utilisation des revêtements d'étain en connectique automobile, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.

Bowden et Tabor, 1950: F.P. Bowden, D. Tabor, Mechanical wear, Chap. VII, Burwell, American Society Metals, pp. 117-120, 1950.

Bowden et Tabor, 1964: F. Bowden, D. Tabor, The friction and lubrication of solids, New York: Oxford U. Press. Part I and II, 1964.

Bruel et al., 1986: J.F. Bruel, C. Carballeira, Durabilité des contacts électriques en aluminium surfaces et fretting corrosion, Journées d'études SEE, pp. 139-147, 1986.

Bunshah et al., 1994 : R.F. Bunshah, Handbook of deposition technologies for films and coating, Science, Technology and Applications, Noyes Publications, 1994.

Butrymowicz et al., 1974: D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read, Diffusion in Copper and Copper Alloys, Part II. Copper-Silver and Copper-Gold Systems, Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 3, no. 2, pp. 527–602, Apr. 1974.

- C -

Chudnovsky, 2002: B. H. Chudnovsky, Degradation of Power Contacts in Industrial Atmosphere : Silver Corrosion and Whiskers, Proc. 48th IEEE Holm, pp. 140–150, 2002.

Correia, 2009: S. Correia, Etude des propriétés électriques, tribologiques et physico-chimiques de revêtements étamés pour des applications en connectique automobile. Thèse de l'Université de Paris sud 11, 2009.

Czanderna, 1964 : A.W Czanderna, The adsorption of oxygen on silver, Journal of Physical Chemistry, vol. 68, pp. 2765-2771, 1964.

- D -

Denape et al., 2000: J. Denape, N. Laraqi, Aspect thermique du frottement: mise en évidence expérimentale et éléments de modélisation, Mécanique & Industries, vol. 1, pp. 563 – 579, 2000.

Deruelle, 2015: J. Deruelle, Préparation des surfaces, Technique de l'ingénieur, vol. M1435, 2015.

Dick et al., 2006: T.Dick, C. Paulin, G. Cailletaud, S. Fouvry, Experimental and numerical analysis of local and global behaviour in fretting wear, Tribology International, vol. 39, pp. 1036-1044, 2006.

Document interne Enthone, 2003: L'electro-nic TM 10 – 03, Technical data sheet, Enthone, 2003

Document interne Enthone, 1985: Pur-a-gold TM 202 B, Technical data sheet, Enthone, 1985

Document interne Enthone, 2006: Silverx TM r 107, Technical data sheet, Enthone, 2006

Document interne Enthone, 2001: Stannostar TM GSM, Technical data sheet, Enthone, 2001

Dolai et al., 2017: S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, and A. K. Pal, Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 724, pp. 456–464, Nov. 2017.

Doriot-Werlé et al., 2006: M. Doriot-Werlé, O. Banakh, P.-A. Gay, J. Matthey, and P.-A. Steinmann, Tarnishing resistance of silver–palladium thin films, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 24, pp. 6696–6701, Aug. 2006.

Dutt et al., 1977: M.B. Dutt and S.K. Sen, The diffusion of Zinc in Copper and Silver, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, pp. 1025–1029, Jun. 1979.

- E -

Essone-Obame et al., 2012: H. Essone-Obame, L. Cretinon, B. Cousin, N. Ben Jemaa, E. Carvou, and R. El Abdi, Investigation on friction coefficient evolution for thin-gold layer contacts, *Proc. 26th ICEC Conf.*, pp. 411–416, 2012.

- F -

Felder et al., 2015: E. Felder, P. Montmitonnet, *Théorie de l'usure – Mesure, caractérisation des contacts et vitesse d'usure*, *Techniques de l'Ingénieur*, 2015.

Fillot et al. 2007: N. Fillot, I. Iordanoff, Y. Berthier, Wear modeling and third body concept, *Wear*, vol. 262, pp. 949–957, 2007.

Fleming et al., 1977: J.R. Fleming, N.P. Suh, Mechanics of crack propagation in delamination wear, *Wear*, vol. 44, pp. 39–56, 1977.

Forestier et al., 1958: A.F. Forestier, L.A. Girifalco, Effect of plastic flow on self diffusion in silver, *J. Metals*, vol. 10, p 41, 1958.

Fouvry et al., 1996: S. Fouvry, Ph Kapsa and L. Vincent, Quantification of fretting damage, *Wear*, vol. 200, pp. 186–205, 1996.

Fouvry et al., 1997: S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouani, L. Vicnent, Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept. *Wear*, pp. 393–403, 1997.

Fouvry et al., 2003: S. Fouvry, T. Liskiewicz, P. Kapsa, S. Hannel, E. Sauger, An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts, *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 287–298, 2003.

Fouvry et al., 2004: S. Fouvry, P. Duó, P. Perruchaut, A quantitative approach of Ti-6Al-4V fretting damage: friction, wear and crack nucleation, *Wear*, vol. 257, pp. 916–929, 2004.

Fouvry et al., 2007: S. Fouvry, C. Paulin, T. Liskiewicz, Application of an energy wear approach to quantify fretting contact durability: Introduction of a wear capacity concept, *Tribology International*, vol. 40, no. 10–12, pp. 1428–1440, 2007.

Fouvry et al., 2011: S. Fouvry, P. Jedrzejczyk, and P. Chalandon, Introduction of an exponential formulation to quantify the electrical endurance of micro-contacts enduring fretting wear: Application to Sn, Ag and Au coatings, *Wear*, vol. 271, no. 9–10, pp. 1524–1534, Jul. 2011.

Fouvry et al., 2014: S. Fouvry, C. Paulin, An effective friction energy density approach to predict solid lubricant friction endurance: Application to fretting wear, *Wear*, vol. 319, no. 1-2, pp. 211-226, 2014.

Franey et al., 1985 : J.P. Franey, G.W. Kammlott, T.E. Graedel, The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases, *Corrosion Science*, vol. 25, no. 2, pp. 133-143, 1985.

- G -

Garrells, 1960: R.M. Garrells, Mineral equilibria at low temperature and pressure, New York : Harper, p. 254, 1960.

Godet, 1976: J.F Godet, Préparation de couches d'oxydation interne sur des alliages métalliques en vue d'améliorer leur résistance au grippage, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, 1976.

Godet, 1984: M. Godet, Third body approach, a mechanical view of wear, *Wear*, vol. 100, pp. 437-452, 1984.

Graedel et al., 1985: T.E. Graedel, J.P. Franey, G.J. Gualtieri, G.W. Kammlott, D.L. Malm, On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H₂S and OCS, *Corrosion Science*, vol. 25, no. 12, pp. 1163-1180, 1985.

Graedel, 1992: T. E. Graedel, Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, no. 7, p. 1963, 1992.

Greenwood, 1966: J.A. Greenwood, Constriction resistance and the real area of contact, . *Appl. Phys.*, vol. 17, pp. 1621 – 1632, 1966.

Guézel, 2003 : J.C. Guézel, Comment fiabiliser les connecteurs, *Industrie et technologies*, no. 845, pp. 56-58, 2003.

Guillonnet et al., 2015: G. Guillonnet, G. Kermouche, J.-M. Bergheau, and J.-L. Loubet, “A new method to determine the true projected contact area using nanoindentation testing,” *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 343, no. 7–8, pp. 410–418, Jul. 2015.

Guiraldenq, 1994: P. Guiraldenq, Diffusion dans les métaux, *Technique de l'Ingénieur*, 1994.

- H -

Haimovich, 2004: J.Haimovich, Cu-Sn Intermetallic Compound Growth in Hot-Air-Leveled Tin at and below 100 °C, *AMP J. Technol.*, vol. 3, pp. 46-54, 2004.

Hannel et al., 2001: S. Hannel, S. Fouvry, P. Kapsa, and L. Vincent, The fretting sliding transition as a criterion for electrical contact performance, *Wear*, vol. 249, no. 9, pp. 761–770, Sep. 2001.

Hertz, 1882: H. Hertz, Über die berührung fester elastischer körper, J. Reine und Angew. Math., vol. 92, pp. 156–171, 1882

Heurtel et al., 1973 : A. Heurtel, C. Cotte, P. Guiraldenq, Quelques réflexions générales sur les constates d’auto-diffusion dans les étaux en relation avec la classification périodique et la notion de solubilité, Métaux et Corrosion, vol. 572, pp. 3-11, 1973.

Hirone et al., 1961: T. Hirone, S. Miura and T. Suzuoka, Diffusion of nickel in silver, Journal of the Physical Society of Japan, vol. 16, 1961.

Holm, 1929: R. Holm, Über metallische kontaktwiderstände, Wiss. Verröf Siemens Werken, vol. 7, 1929.

Holm, 1967: R. Holm, Electric Contacts – Theory and Applications, 4th edn., Berlin: Springer, 1967.

Hooyer et al., 1987: J.M. Hooyer et al., The InFLuence of Practical Contact Paramaters on Fretting Corrosion of Tin-Base Low-Level Connector Contacts, Proc. 33rd Holm Conference on Electrical Contacts, pp. 43-51, 1987.

Howard, 1981: R. Howard, Electrochemical Modal for Corrosion of Conductors on Ceramics Substrates, IEEE, Trans. Components, Hybrids, Manuf., Technol., vol. 4, no. 4, pp. 520-525, 1981.

- I -

Isard et al., 2019: M. Isard, I. Lahouij, P. Montmitonnet, and J.-M. Lanot, Third-body formation by selective transfer in a NiCr/AgPd electrical contact. Consequences on wear and remediation by a barrel tumble finishin, Wear, vol. 426–427, pp. 1056–1064, Apr. 2019.

Ito et al., 2009: T. Ito, Factors Influencing the Fretting Corrosion of Tin Plated Contacts, The 23rd International Conference on Electrical Contacts, ICEC Japan, Sendai, pp. 76-80, 2009.

- J -

Jackson, 2010: K.A. Jakson, Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials, 2nd Edition, p. 39, 2010.

Jedrzejczyk et al., 2009: P. Jedrzejczyk, S. Chad, S. Fouvry, and P. Chalandon, Impact of the nickel interlayer on the electrical resistance of tin–tin interface submitted to fretting loading, Surface and Coatings Technology, vol. 203, no. 12, pp. 1624–1628, Mar. 2009.

Jemmely, 2000: P. Jemmely, S. Mischler, and D. Landolt, Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion, Wear, vol. 237, no. 1, pp. 63–76, 2000.

Johnson et al., 1967: K.L. Johnson, D. Keller, Effect of contamination on the adhesion on metallic couples in ultra high vacuum, Journal of applied physics, vol. 38, 1967.

Johnson et al., 1971: K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, Surface Energy and the Contact of Elastic Solids, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 324, no. 1558, pp. 301–313, Sep. 1971.

Johnson, 1985: K.L. Johnson, *Contacts Mechanics*, Cambridge Univ. Press, 1985.

- K -

Kapsa et al., 2001: P. Kapsa, M. Cartier, *Usure des contacts mécaniques – Maîtrise de l'usure et du frottement*, Technique de l'Ingénieur, 2001.

Kassman Rudolphi et Jacobson, 1996:

A. Kassmann Rudolphi and S. Jacobson, Gross plastic fretting mechanical deterioration of silver coated electrical contacts, *Wear*, vol. 201, pp. 244–254, 1996.

Å. Kassman Rudolphi and S. Jacobson, Gross plastic fretting — examination of the gross weld regime, *Wear*, vol. 201, pp. 255–264, 1996.

Kassman Rudolphi et Jacobson, 1997: Å. Kassman Rudolphi and S. Jacobson, Stationary loading, fretting and sliding of silver coated copper contacts — influence of corrosion films and corrosive atmosphere, *Tribol. Int.* 30, pp. 165–175, 1997.

Kaushik 1991: V.K Kaushik, XPS core level spectra and auger parameters for some silver compounds, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 56, pp. 273–277, 1991

Kermouche et al., 2005: G. Kermouche, J.-L. Loubet, and J.-M. Bergheau, An approximate solution to the problem of cone or wedge indentation of elastoplastic solids, *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 333, no. 5, pp. 389–395, May 2005.

Kleber et al., 2007: C. Kleber, U. Hilfrich, and M. Schreiner, In situ QCM and TM-AFM investigations of the early stages of degradation of silver and copper surfaces, *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 7, pp. 3712–3721, Jan. 2007.

Kleber et al., 2008: C. Kleber, R. Wiesinger, J. Schnöller, U. Hilfrich, H. Hutter, and M. Schreiner, Initial oxidation of silver surfaces by S₂– and S₄⁺ species, *Corrosion Science*, vol. 50, no. 4, pp. 1112–1121, Apr. 2008.

- L -

Langevin et al., 2015: R. Langevin, R. Desgagnès, *Guide d'auto-apprentissage en traitement thermique*, PERFORM Comité Sectoriel de la main-d'œuvre dans la fabrication métallique industrielle, p. 96, 2015.

Laporte et al., 2015: J. Laporte, S. Fouvry, A. Chavanne, J. Sautel, and J. Legrand, Electrical fretting wear performance of new silver composite coatings, *IEEE*, pp. 287–297, 2015.

Laporte et al., 2015: J. Laporte, O. Perrinet, and S. Fouvry, Prediction of the electrical contact resistance endurance of silver-plated coatings subject to fretting wear, using a friction energy density approach, *Wear*, vol. 330–331, pp. 170–181, May 2015.

Laporte, 2016: J. Laporte, *Etude et modélisation de l'endurance électrique de micro-contacts soumis à des sollicitations de fretting-usure : caractérisation de nouveaux dépôts base argent*, Thèse de l'école Centrale de Lyon, 2016.

Lindborg et al., 1976: U. Lindborg, B. Asthner, L. Lind, L. Revay, Intermetallic Growth and Contact Resistance of Tin Contacts After Aging, IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging, vol. 12, no. 1, pp. 33-39, 1976.

Lindholm, 2010: P. Lindholm, Numerical Study Of Coated Electrical Contacts, Proceeding of the COMSOL Conference, Paris, p. 6, 2010.

Li, 2012 : Mécanismes de corrosion des couches minces d'argent en milieu sulfuré, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.

Liu et al., 2013: H. Liu, D. Leray, P. Pons, and S. Colin, An asperity-based finite element model for electrical contact of microswitches, IEEE 59th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm 2013), pp. 1–10, 2013.

Loubet et al., 1986: J.L. Loubet, J.M. Georges, G. Meille, Vickers indentation curves of elastoplastic materials, Microindentation techniques in materials science and engineering, America Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.72-89, 1986.

L'observatoire de la métallurgie, 2014: L'électronique en France : Mutations et évolutions des besoins en emplois et en compétences, Etude Nationale, pp. 143-154, Juin 2014.

- M -

Mansour, 2013 : Mounir Mansour, Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation sèche d'une poudre de nanoparticules de cuivre. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013.

Marc, 2018: E. Marc, Analyse de la réponse tribologique d'un contact cylindre/plan soumis à des sollicitations de fretting sous chargement complexe : influence d'une solution Lithium-Bore, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 2018.

Meng et al., 2001: L. Meng, S. P. Zhou, F. T. Yang, Q. J. Shen, and M. S. Liu, Diffusion annealing of copper–silver bimetallic strips at different temperatures, Materials Characterization, vol. 47, no. 3–4, pp. 269–274, Sep. 2001.

Mindlin:

Mindlin, 1949: R. D. Mindlin, Compliance of elastic bodies in contact, J. Appl. Mech., vol. 16, pp. 259-268, 1949

Mindlin, 1953: R. D. Mindlin, E. Deresiewicz, Elastic spheres in contact under varying oblique forces, J. Appl. Mech., vol. 20, pp. 327–344, 1953

Mironova-Ulmane et al., 2007: N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pärs, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, Journal of Physics: Conference Series, vol. 93, p. 012039, Dec. 2007.

Mischler, 1999: S. Mischler, A. Spiegel, and D. Landolt, The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems, Wear, vol. 225–229, pp. 1078–1087, 1999.

Morhbatcher et al., 1995: H.Mohrbaher, B. Blanpain, J.P. Celis, J.R. Roos, L. Stals, M. Van Stappen, Oxidation wear of TiN coatings on tools steel and nitrided stool steel in unlubricated fretting, *Wear*, vol. 188, pp. 130-137, 1995.

- N -

Nash et al., 1991: P. Nash, Y.Y. Pan, Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, ASM Intl., Materials Park, OH, pp. 382-390, 1991.

Narayanan et al., 2007: T. S. N. S. Narayanan, Y. W. Park, and K. Y. Lee, Fretting-corrosion mapping of tin-plated copper alloy contacts, *Wear*, vol. 262, no. 1–2, pp. 228–233, Jan. 2007.

Noël et al., 2011: S. Noël, S. Correia, D. Alamarguy, and P. Gendre, Fretting behaviour of various intermetallic compounds in electrical contacts: Influence on reliability, *Wear*, vol. 271, no. 9–10, pp. 1515–1523, Jul. 2011.

Noël et al., 2013: S. Noël, D. Alamarguy, A. Brézard-Oudot, and P. Gendre, An investigation of fretting wear behaviour of nickel coatings for electrical contacts application in dry and lubricated conditions, *Wear*, vol. 301, no. 1, pp. 551–561, Apr. 2013.

- O -

Oliver et Pharr, 1992: W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 6, pp. 1564-1583, 1992.

- P -

Park et al., 2007: Y. W. Park et al, Fretting Corrosion of Tin-Plated Contacts : Evaluation of Surface Characteristics, *J. of Tribology International*, Vol. 40, pp. 548-559, 2007.

Park et al., 2008: Y. W. Park, T. S. N. Sankara Narayanan, and K. Y. Lee, Fretting corrosion of tin-plated contacts, *Tribology International*, vol. 41, no. 7, pp. 616–628, Jul. 2008.

Park et al., 2008 : Y. W. Park, G. N. K. Ramesh Bapu, and K. Y. Lee, Fretting corrosion characteristics of electrodeposited and hot dipped tin coating contacts, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 14, pp. 3164–3174, Apr. 2008.

Pelleg, 1966: J. Pelleg, On impurity diffusion in monovalent solvents, *Acta Metallurgica*, vol. 14, pp. 229-231, 1966.

Perrinet, 2013: O. Perrinet, Analyse de l'endurance de contacts électriques Sn, Au et Ag soumis à des sollicitations complexes de fretting usure, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 2013.

Perrinet et al., 2013: O. Perrinet, S. Fouvry, and O. Alquier, Application of the Friction Energy Density Approach to Predict Electrical Contact Endurance in a Silver-Plated Coating Subjected to Fretting Wear, in 2013 IEEE 59th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm 2013), Newport, RI, USA, 2013, pp. 1–10.

Phipps et al., 1979: P.B.P. Phipps et al., The role of water in atmospheric corrosion, ACS symposium series, vol. 89, pp. 235-261, 1979.

Pinnel et al, 1979:

M. Pinnel, H. Tompkins, D. Heath, Applications of surface science, vol. E, p. 558, 1979.

M. Pinnel, H. Tompkins, D. Heath, Journal of vacuum science and technology, vol. 16, no. 2, p. 161, 1979.

Pommier, 2014: S. Pommier, Désarsénation et oxydation des arséniures de nickel dans l'air et le dioxygène, Thèse de l'université de Limoges, 2014.

Pompanon et al., 2018: F. Pompanon, S. Fouvry, and O. Alquier, Influence of humidity on the endurance of silver-plated electrical contacts subjected to fretting wear, Surface and Coatings Technology, vol. 354, pp. 246–256, Nov. 2018.

Pompanon et al., 2019: F. Pompanon, J. Laporte, S. Fouvry, and O. Alquier, Normal force and displacement amplitude influences on silver-plated electrical contacts subjected to fretting wear: A basic friction energy – contact compliance formulation, Wear, vol. 426–427, pp. 652–661, Apr. 2019.

Pope et al., 1968 : D. Pope, H.R. Gibbens, R.L. Moss, The tarnishing of Ag at naturally-occurring H₂S and SO₂ levels, Corrosion Science, vol. 8, pp. 883-887, 1968.

Preston, 1927: W. Preston, The theory and design of plate glass polishing machines, J. Soc. Glas., vol. 11, pp. 214-256, 1927.

PSA Groupe, 2018 nome interne B21 7050: Connecteurs: prescriptions générales, Norme, B21 7050, révision E, 2018.

- Q -

Qian et al., 2018: L. Qian and H. Zhao, “Nanoindentation of Soft Biological Materials,” Micromachines, vol. 9, no. 12, p. 654, Dec. 2018.

Quinn et al., 1983:

T.F.J Quinn, Review of oxidational wear, Part I the origine of oxidational wear, Tribology international , vol. 16, pp. 257-271, 1983

T.F.J Quinn, Review of oxidational wear, Part II recent developments and future trends in oxidational wear research, Tribology international, vol.16, pp. 305-315, 1983

- R -

Rabinowicz, 1965: E. Rabinowicz, Friction and wear of materials, Wiley and sons, 1965.

Raji et al., 2017: R. Raji and K. G. Gopchandran, ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, vol. 2, no. 1, pp. 51–58, Mar. 2017.

Ren et al., 2012: W. Ren, L. Cui, J. Chen, X. Ma, and X. Zhang, Fretting Behavior of Au Plated Copper Contacts Induced by High Frequency Vibration, Proc. 58th IEEE Holm, pp. 204–210, 2012.

Ren et al., 2015: W. Ren, P. Wang, Y. Fu, C. Pan, and J. Song, Effects of temperature on fretting corrosion behaviors of gold-plated copper alloy electrical contacts, Tribology International, vol. 83, pp. 1–11, Mar. 2015.

Rice, 1981 : D.W. Rice, Atmospheric corrosion of copper and silver, Journal of the Electrochemical Society, vol. 128, no. 2, pp. 275-284, 1981.

Rosazza Prin, 2003: G. Rosazza Prin, Fiabilisation des connecteurs électriques utilisés pour les fonctions de diagnostic embarqué des automobiles, Thèse de l'université de Paris XI, 2003.

Rothman et al., 1970: S.J. Rothman and N.L. Peterson, Phys. Status Solidi, vol. 39, 1970.

- S -

Schwartz et al., 2011: C. Schwartz and S. Bahadur, The role of filler deformability, filler–polymer bonding, and counterface material on the tribological behavior of polyphenylene sulfide (PPS), Wear, vol. 251, no. 1–12, pp. 1532–1540, Oct. 2001.

Sharma, 1974: S.P. Sharma, Adhesion of electrical contacts, 22nd Natl. 3rd Int. Relay Conf., vol. 237, p. 11-14, 1974.

Sharma, 1978 : S.P. Sharma, Atmospheric corrosion of silver, copper, and nickel-environmental test, Journal of the Electrochemical Society, vol. 125, no. 12, p. 2005, 1978.

Sharma, 1978: S.P. Sharma, Development of a Gentle Accelerated Corrosion Test, Journal of the electrochemical society, vol. 125, no. 12, 1978.

Singleton et al., 1987: M. Singleton, P. Nash, The Ag–Ni (Silver-Nickel) system, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, vol. 8, pp. 119-121, 1987.

Subramanian et al., 1993: P. R. Subramanian, J. H. Perepezko, The ag-cu (silver-copper) system, Journal of Phase Equilibria, vol. 14, pp. 62-75, 1993.

Suh, 1973: P.N. Suh, The delamination theory of wear, Wear, vol. 25, pp. 111-124, 1973.

Sung et al., 2016: I. H. Sung, J. W. Kim, H. J. Noh, and H. Jang, Effect of displacement and humidity on contact resistance of copper electrical contacts, Tribology International, vol. 95, pp. 256–261, Mar. 2016.

- T -

Tabor, 1971: D. Tabor, The hardness of solids, J. Appl. Phys., pp. 145-179, 1971.

Tangcharoen et al., 2018: T. Tangcharoen, W. Klysubun, and C. Kongmark, Synthesis of nanocrystalline NiO/ZnO heterostructured composite powders by sol-gel auto combustion method and their characterizations, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1156, pp. 524–533, Mar. 2018.

Tangena et al., 1988: A. G. Tangena, P. J. M. Wijnhoven, and E. A. Muijderman, The Role of Plastic Deformation in Wear of Thin Films, *J. Tribol.*, vol. 110, no. 4, p. 602, 1988.

Thomas et al., 1978: J.H. Thomas, S.P. Sharma, Adsorption and desorption of water on Au by the quartz-crystal-oscillator method, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 13, no. 1, 1976.

Turner et al., 1980: N. H. Turner, J. S. Murday, and D. E. Ramaker, Quantitative determination of surface composition of sulfur bearing anion mixtures by Auger electron spectroscopy, *Analytical Chemistry*, vol. 52, no. 1, pp. 84–92, Oct. 1980.

- U -

Uhlig, 1954: H. Uhlig, Mechanism of Fretting Corrosion, *J. Appl. Mech.*, vol. 76, pp. 401–7, 1954.

- V -

Verma et al., 2018: M. Verma, V. Kumar, and A. Katoch, Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural, thermal and optical studies, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 76, pp. 55–60, Mar. 2018.

Vincent et al. 1992: L.Vincent, Y. Berthier, M.C. Dubourg, M. Godet, *Mecanics and materials in fretting*, *Wear*, vol. 153, no. 1, pp. 135-148, 1992.

Vingsbo et Söderberg, 1988: O. Vingsbo and S. Söderberg, On fretting maps, *Wear*, vol. 126, pp. 131 – 147, 1988.

Voisin et al., 1995: J.M. Voisin, A.B. Vannes, L. Vincent, J. Daviot and B. Giraud, Analysis of a tube-grid oscillatory contact: methodology for the selection of superficial treatments, *Wear*, vol. 181–183, pp. 826–832, 1995

- W -

Waterhouse, 1964: R.B Waterhouse: *Fretting Corrosion*, Pergamon Press, 1964.

- X -

- Y -

Yu-Zhi Lam et al., 2006 : Yu-Zhi Lam, C. Maul, and J. W. McBride, Temperature, humidity and pressure measurement on automotive connectors, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 333–340, Jun. 2006.

- Z -

Zaho et al., 1998: Q. Zhao and S. Bahadur, A study of the modification of the friction and wear behavior of polyphenylene sulfide by particulate Ag₂S and PbTe fillers, *Wear*, vol. 217, no. 1, pp. 62–72, Apr. 1998.

Zhang et al., 2014: Q. Zhang et al., CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, *Progress in Materials Science*, vol. 60, pp. 208–337, Mar. 2014.