

Université des Antilles et de la Guyane

Faculté des Sciences Exactes et Naturelles

Thèse de doctorat

Présenté en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université des Antilles et de la Guyane

Spécialité : Matériaux et Tribologie

Par

Georges MINATCHY

Contribution à l'étude des propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique de films réducteurs de frottement et de l'usure

Sous la direction de la Professeure Laurence ROMANA

Soutenue publiquement le 28 Avril 2014 devant la commission d'examen :

Mr. M. DUBOIS	Professeur, Université Blaise Pascal	Rapporteur
Mr. N.D. SPENCER	Professeur, ETH Zurich	Rapporteur
M ^{me} N. BURNHAM	Professeure associée, Worcester Polytechnic Institute	Présidente
Mr. J.L. MANSOT	Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Examineur
Mr. P. THOMAS	MCF-HDR, Université des Antilles et de la Guyane	Co-directeur
M ^{me} L. ROMANA	Professeure, Université des Antilles et de la Guyane	Directrice

Réalisé au

Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces

Université des Antilles et de la Guyane - Faculté des Sciences Exactes et Naturelles

Campus de Fouillole - Département de Physique

BP 592, 97159 Pointe-à-Pitre Cedex

Ces travaux ont été co-financés par le Fonds Social Européen et la Région Guadeloupe

A ma famille,
et tout particulièrement mes parents

Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement ma directrice de thèse, Laurence ROMANA, pour sa disponibilité, ses conseils, son attention, ainsi que la liberté et la confiance qu'elle aura pu m'accorder durant ces trois années et demie, pour cela je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je veux remercier mon co-directeur de thèse, Philippe Thomas, pour ses nombreuses et précieuses relectures du manuscrit, ses conseils, sa gentillesse et pour son implication dans la réalisation de ce travail.

Je souhaite aussi remercier le directeur du GTSI, Jean-Louis Mansot, d'une part pour avoir bien voulu m'accueillir au laboratoire et d'autre part, pour toutes ses idées, ses remarques et recommandations pour faire avancer le schmilblick. Sa lecture méticuleuse du manuscrit, ainsi que sa disponibilité pour la réalisation des analyses en microscopie électronique en transmission ont grandement contribué à l'avancée de cette étude.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Nancy Burnham, à Marc Dubois et au Herr Professeur Nicholas Spencer (ceux qui étaient présents à la soutenance comprendront) d'avoir bien voulu faire un peu de place dans leurs emplois du temps très chargés pour faire partie de mon jury de thèse en tant que présidente et rapporteurs pour les deux derniers cités. Je souhaite également les remercier pour leur gentillesse, leurs lectures minutieuses de mon manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche.

Je tiens aussi à remercier Yves Bercion pour l'aide technique qu'il aura pu me fournir au cours de ce travail. Evidemment, je veux remercier les autres collègues du GTSI, je veux parler de Philippe Bilas et de Thierry Cesaire pour les conseils qu'ils ont pu me donner durant ces trois années et demie. Je n'oublie pas une ancienne collègue du C3MAG, Audrey Sauldubois, pour son aide en microscopie électronique à balayage.

Merci aux nouveaux venus du C3MAG, Audrey Molza, Farid Begarin et Mathieu Adoué pour leurs encouragements dans la dernière ligne droite. A ceux que j'aurais oubliés par inadvertance, ne m'en tenez pas rigueur.

Mes derniers mots de remerciement iront à ma famille, en particulier mes frères et sœurs mais aussi à mon cousin Sonor. Cependant, je souhaite remercier tout particulièrement mes parents, sans qui la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible.

Résumé

La tribologie est définie comme la science qui étudie les phénomènes de frottement, d'usure et de lubrification. Elle intervient à chaque fois que deux surfaces sont en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. On la rencontre donc principalement dans les moteurs, les instruments de coupe, les assemblages mécaniques etc. Le frottement et l'usure sont les causes principales des pertes de performances et de durabilité des systèmes. L'usure coûte 3% du PIB en France et on estime que 10% à 30% de l'énergie produite dans le monde est consommée par frottement, c'est dire l'importance que porte le monde industriel à cette science.

C'est la lubrification qui a pour rôle de minimiser le frottement et de protéger les surfaces de l'usure. Il existe différents régimes de lubrification, cependant les travaux effectués au cours de cette thèse de doctorat s'intéressent exclusivement au régime de lubrification limite. Dans ce régime de lubrification, l'épaisseur du film de lubrifiant est du même ordre de grandeur que la hauteur des aspérités des surfaces en contact et le frottement et l'usure des surfaces peuvent être très sévères. La stratégie mise en place pour lutter contre ces phénomènes consiste à ajouter des additifs à l'huile lubrifiante, qui formeront au cours du frottement un film protecteur (le tribofilm). Il apparaît donc primordial de bien caractériser ces tribofilms afin de mieux comprendre les mécanismes de réduction de frottement et de l'usure, qui restent encore à ce jour mal connus.

Les nanotechnologies permettent aujourd'hui d'apporter un nouvel éclairage sur cette problématique et nous les avons mises à profit pour étudier le comportement mécanique des tribofilms à l'échelle nanométrique.

L'objectif de ce travail est de comprendre les processus de réduction de frottement observés à l'échelle macroscopique lorsque des particules de composés lamellaires sont associées à un liquide de faible viscosité. Les tribofilms étudiés sont formés à partir de trois composés lamellaires différents, le graphite, le thiophosphate de nickel NiPS_3 et le bisulfure de

molybdène MoS₂. Pour ces trois composés, deux types de tribofilms ont été étudiés : ceux formés à partir des particules seules (les tribofilms secs) et ceux formés en présence de liquide (les tribofilms éther).

L'analyse des propriétés tribologiques mesurées à macro et nano échelle, nous ont permis de mieux comprendre la contribution des effets individuels et collectifs sur les mécanismes réducteurs de frottement. Ces expériences ont permis de mettre en évidence que la réduction du coefficient de frottement observée à macro-échelle n'est pas due à la nanostructuration des tribofilms ni à une baisse des interactions entre les feuillets mais plutôt à un effet collectif des particules et du liquide.

Abstract

Tribology is the science of friction phenomena, wear and lubrication. It takes part every time two surfaces are in relative motion. It performs mainly in engine and mechanical systems. Friction and wear are the main reasons of loss of performance and durability of mechanical systems. Wear costs 3% of the GDP in France and about 10% to 30% of the produced energy in the world is consumed by friction.

The aim of lubrication is to reduce friction and protect the surface against wear. There are four different types of lubrication regimes but this study is focused on the boundary regime. In this regime, lubricant thickness is of the same order of the magnitude of the sliding surfaces roughness, leading to a high-level of friction and wear. Additives are added to the lubricating base oil, in order to build a protecting tribofilm. Characterization of the tribofilms appears essential to better understand the friction and wear reduction mechanisms.

Nanotechnology allows to bring a new insight on this issue through the study of the mechanical behavior of the tribofilms at nanoscale.

The aim of this work is to better understand the process of the friction reduction observed at macroscale when lamellar particles are associated to a low viscosity liquid. The tribofilms are formed from three different lamellar compounds, graphite, nickel thiophosphate NiPS_3 and molybdenum disulfide MoS_2 . Two different kinds of tribofilms are studied: those formed with the solids particles only (dry tribofilms) and those formed in presence of liquid (wet tribofilms).

The analyses of the tribological properties measured at nanoscale allow us to better understand the contribution of the individual and collective effects on friction reduction mechanisms. We show that the reduction of the friction coefficient observed at macroscale is not related to the surface nanostructuring of the tribofilms neither to the decrease of the interaction energy between the sliding surfaces, but rather to collective effects of the liquid and the particles in the contact.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	7
Table des matières	8
Liste des figures	10
Liste des tableaux	15
Chapitre 1. Introduction.....	17
Chapitre 2. Matériels et Techniques de caractérisations.....	22
2.1. Structure cristalline des matériaux étudiés	23
2.1.1. Le graphite	23
2.1.2. Le bisulfure de molybdène	24
2.1.3. Le thiophosphate de nickel	26
2.2. Élaboration des tribofilms.....	27
2.3. Techniques de caractérisation des tribofilms.....	30
2.3.1. Technique de mesure des propriétés tribologiques à l'échelle macroscopique.	30
2.3.2. La microscopie à force atomique (AFM)	31
2.3.3. La nanoindentation	36
2.3.4. La microscopie électronique à balayage.....	39
2.3.5. La microscopie électronique en transmission.....	40

Chapitre 3. Nanostructurations des tribofilms.....	42
3.1. Etat de surface du substrat (Acier 100Cr6).....	43
3.2. Morphologie de surface des tribofilms	44
3.2.1. Les tribofilms formés à partir des particules seules.....	44
3.2.2. Les tribofilms formés en présence d'éther de pétrole	51
3.3. Nanostructuration en volume des tribofilms graphitiques.....	59
3.3.1. Les tribofilms formés à partir des particules seules.....	59
3.3.2. Les tribofilms formés en présence d'éther de pétrole	64
3.4. Conclusion du chapitre	67
Chapitre 4. Propriétés mécaniques des tribofilms	69
4.1. Propriétés mécaniques du substrat.....	70
4.2. Propriétés mécaniques des matériaux massifs.....	70
4.3. Propriétés mécaniques des tribofilms "secs"	72
4.4. Propriétés mécaniques des tribofilms formés en présence de liquide	77
4.5. Conclusion : comparaison des propriétés mécaniques des tribofilms élaborés à sec ou en présence de liquide	80
Chapitre 5. Propriétés tribologiques des tribofilms.....	82
5.1. Comportement macrotribologique des composés.....	83
5.1.1. Tribofilms formés à partir des particules seules.....	83
5.1.2. Tribofilms formés en présence de liquide	85
5.1.3. Interface de frottement à l'échelle macroscopique.....	86
5.2. Propriétés nanotribologiques des tribofilms	87
5.2.1. Les tribofilms formés à partir des particules seules.....	89
5.2.2. Propriétés nanotribologiques des tribofilms formés en présence de liquide	95
5.3. Conclusion : comparaison Macro/Nano	109
Conclusion générale	113
Annexes	117
Annexe A. Métrologie des surfaces	118
Annexe B. Régimes de déformations et sphère de plasticité et d'élasticité.....	121
Annexe C. Détermination des propriétés mécaniques par modélisation.....	123
Bibliographie.....	125

Liste des figures

Figure 1.1 : Exemples schématiques d'objectifs pratiques en tribologie, d'après G.W.Stakowiak et A.W.Bachelor [SB-93].	18
Figure 1.2 : Représentation de la courbe de Stribeck [MMB-09].	19
Figure 2.1 : Représentation de la structure atomique du graphite HOPG. a) Perspective [BIL-05]. b) Projection dans le plan XOY [BIL-05].	23
Figure 2.2 : Image en électrons secondaires de la poudre de graphite.	24
Figure 2.3 : Représentation de la structure cristalline du bisulfure de molybdène. a) Perspective. b) Projection dans le plan XOY.	25
Figure 2.4 : Image en électrons secondaires de la poudre de MoS ₂ .	25
Figure 2.5 : Représentation de la structure cristalline du thiophosphate de nickel. a) Perspective [KN-89]. b) Projection dans le plan XOY [KN-89].	26
Figure 2.6 : Image en électrons secondaires de la poudre de NiPS ₃ .	27
Figure 2.7 : a) Photographie optique en champ clair du substrat. b) Principe de la technique du beurrage (burnishing). Une petite quantité de lubrifiant solide est écrasée manuellement entre deux plans. c) Photographie optique en champ clair du film "burnishé".	28
Figure 2.8 : Photographie du tribomètre alternatif sphère/plan utilisé pour élaborer les tribofilms et mesurer les propriétés tribologiques à l'échelle macroscopique.	29
Figure 2.9 : Représentation schématique des conditions expérimentales d'élaboration a) d'un tribofilm dit sec et b) d'un tribofilm élaboré en présence de liquide dit tribofilm éther.	30
Figure 2.10 : Représentation de la géométrie du contact sphère-plan utilisé pour mesurer les propriétés tribologiques des lubrifiants solides.	31
Figure 2.11 : Schéma de l'AFM/FFM. La pointe est montée sur tube piézoélectrique et balaye l'échantillon. Les mouvements du microlevier sont détectés grâce à un système optique.	32
Figure 2.12 : Courbe de spectroscopie de force. La courbe rouge est enregistrée durant la phase d'approche alors que la courbe noire est enregistrée lors de la phase de retrait de la pointe.	34
Figure 2.13 : Evolution de la tension VL a), et VN b) en fonction du déplacement du photodétecteur.	35
Figure 2.14 : Images en microscopie électronique à balayage prises à 20 kV du microlevier a), de la pointe b) et de l'extrémité de la pointe c).	35

Figure 2.15 : Représentation d'une courbe force-déplacement au cours de la phase de charge et de décharge.	37
Figure 2.16 : Représentation du mode dynamique ou CSM. Une très faible sollicitation harmonique en déplacement (2nm) est superposée à la composante continue au cours de la phase de charge. Les nano-cycles de charge-décharge sont alors utilisés pour calculer les paramètres mécaniques tout au long de la pénétration.	38
Figure 2.17 : Représentation de la formation des images et des clichés de diffraction en microscopie électronique en transmission.	40
Figure 3.1 : Images et profils topographiques du substrat en microscopie à force atomique à faible (a, b) et fort grandissement (c, d).	43
Figure 3.2 : Images en microscopie photonique en champ clair des tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS ₃ (b) et de MoS ₂ (c).	45
Figure 3.3 : Cartographies et profils topographiques des tribofilms formés de graphite UF4 (a, b), de NiPS ₃ (c, d) et de MoS ₂ (e, f). Le profil de la bille (en trait continu bleu) est superposé au profil topographique pour le tribofilm de MoS ₂ . Les profils topographiques sont associés aux traits reportés sur les cartographies.	46
Figure 3.4 : Images et profils topographiques AFM à faible grandissement des tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS ₃ (b) et de MoS ₂ (c).	47
Figure 3.5 : Images et profils topographiques AFM à fort grandissement des tribofilms formés de graphite UF4 (a, b), de NiPS ₃ (c, d et e, f) et de MoS ₂ (g, h).	49
Figure 3.6 : Histogramme représentant le nombre de platelets observés pour les tribofilms de MoS ₂ par image (25µm ²) en fonction de leur taille.	50
Figure 3.7 : Images en microscopie photonique et cartographies topographiques des tribofilms épais de graphite UF4 (a, b) et de NiPS ₃ (c, d).	51
Figure 3.8 : Images en microscopie photonique en champ clair des tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS ₃ (b) et de MoS ₂ (c).	52
Figure 3.9 : Cartographies et profils topographiques des tribofilms formés de graphite UF4 (a, b), de NiPS ₃ (c, d) et de MoS ₂ (e, f). Le profil de la bille (en trait continu bleu) est superposé au profil topographique pour chaque tribofilm. Les profils topographiques sont associés aux traits reportés sur les cartographies.	53
Figure 3.10 : Images et profils topographiques AFM à faible grandissement des tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS ₃ (b) et de MoS ₂ (c).	54
Figure 3.11 : Images et profils topographiques AFM à fort grandissement des tribofilms formés de graphite UF4 (a, b), de NiPS ₃ (d, e) et de MoS ₂ (g, h). Afin de mieux mettre en évidence les platelets, les images de frottement sont aussi représentées pour les tribofilms de graphite UF4 (c), de NiPS ₃ (f) et de MoS ₂ (i).	55
Figure 3.12 : Histogrammes représentant le nombre de platelets par image en fonction de leur taille pour les tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS ₃ (b) et de MoS ₂ (c).	56
Figure 3.13 : Images et profils topographiques AFM (a, b) de la surface du film après expérience d'usure et (c, d) de la zone déblayée par AFM.	60
Figure 3.14 : Images et profils topographiques AFM après expérience d'usure (a, b) et de la zone déblayée (c, d) en utilisant le nanoindenteur en mode balayage.	60
Figure 3.15 : a-Image de microscopie électronique en transmission en champ clair d'un tribofilm formé sous air ambiant. b-Analyse EDX des particules contenues dans le tribofilm montrant que celles-ci proviennent de l'usure du substrat et de la bille.	61
Figure 3.16 : a-cliché de diffraction électronique révélant la nature poly-cristalline des tribofilms formés à air ambiant. b-Spectre des intensités des raies du cliché de diffraction électronique. c-Image en microscopie électronique en transmission en haute résolution montrant que certaines particules de graphite sont orientées avec leur plan basal perpendiculaire à la direction de glissement.	62

Figure 3.17 :	<i>Diffractionogramme de rayons X obtenu sur la poudre de graphite.....</i>	<i>63</i>
Figure 3.18 :	<i>Schéma de la structure des tribofilms formés de particules de graphite UF4 sous air ambiant. A mesure que l'on pénètre dans le tribofilm, la taille des particules le constituant devient plus importante, jusqu'à atteindre 200 à 300 nm. De nombreuses particules (en orange dans la figure) provenant de l'usure des premiers corps sont disséminées dans le tribofilm.</i>	<i>63</i>
Figure 3.19 :	<i>Images et profils topographiques AFM (a, b) de la surface du tribofilm réalisé en présence d'éther après expériences d'usure, (c, d) à l'intérieur de la zone balayée par le nanoindenteur et (e, f) de la surface à proximité de la zone balayée.</i>	<i>65</i>
Figure 3.20 :	<i>a-Image en microscopie électronique en transmission en champ clair d'un tribofilm formé de particules de graphite UF4 en présence d'éther de pétrole. b-Cliché de diffraction électronique révélant la nature poly-cristalline de ces tribofilms. c-Spectre des intensités des raies du cliché de diffraction électronique.</i>	<i>65</i>
Figure 3.21 :	<i>a-Image de microscopie électronique en transmission en champ noir de la réflexion (002) d'un tribofilm formé de particules de graphite UF4 en présence d'éther. b- Image de microscopie électronique à transmission en champ noir de la réflexion (110) d'un tribofilm formé de particules de graphite UF4 en présence d'éther.</i>	<i>66</i>
Figure 3.22 :	<i>Schéma de la structure des tribofilms formés de particules de graphite UF4 en présence d'éther de pétrole. En surface, les platelets qui occupent environ 8% de la surface sont espacés par une zone granulaire.</i>	<i>67</i>
Figure 4.1 :	<i>Evolution de la dureté a) et du module d'élasticité b) en fonction de la profondeur d'indentation pour un substrat en acier 100Cr6.</i>	<i>70</i>
Figure 4.2 :	<i>Evolutions de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation mesurées sur les matériaux massifs (a, b) de graphite HOPG, (c, d) de NiPS₃ et (e, f) de MoS₂.</i>	<i>71</i>
Figure 4.3 :	<i>Evolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation pour les tribofilms fins de graphite UF4 (a,b), de NiPS₃ (c,d) et de MoS₂ (e, f). Les flèches indiquent les valeurs prises en considération pour estimer les paramètres mécaniques des films.</i>	<i>73</i>
Figure 4.4 :	<i>courbes montrant l'évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation mesurées pour les tribofilms épais (a, b) de graphite UF4 et (c, d) de NiPS₃. Les flèches indiquent les valeurs prises en considération pour estimer les paramètres mécaniques des films.</i>	<i>74</i>
Figure 4.5 :	<i>Images et profils topographiques AFM des empreintes résiduelles des indents réalisés sur des tribofilms minces a) de graphite UF4 , b) de NiPS₃ et des films épais c) de graphite UF4 et d) de NiPS₃.</i>	<i>77</i>
Figure 4.6 :	<i>Evolution de la dureté a), c) et e) et du module d'élasticité b), d) et f) en fonction de la profondeur d'indentation respectivement pour les tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂.</i>	<i>78</i>
Figure 4.7 :	<i>a & b-Images et profils topographiques AFM enregistrés respectivement sur la zone granulaire et sur un platelet d'un tribofilm de NiPS₃. c & d-Dureté et module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation pour les indents reportés en a) et b).....</i>	<i>79</i>
Figure 4.8 :	<i>a & b-Comparaison des valeurs de dureté et du module d'élasticité des tribofilms (formés sous air et en présence de liquide) avec celles mesurées sur les matériaux massifs (reportées sur l'axe des ordonnées).</i>	<i>80</i>
Figure 4.9 :	<i>Evolution de a) la dureté et b) module d'élasticité en fonction du coefficient de frottement mesuré a macro échelle lors de l'élaboration des tribofilms a sec (symbole rond) et en présence d'éther (symbole carré) partir de graphite UF4 (noir), NiPS₃ (bleu) et MoS₂ (vert).</i>	<i>81</i>

- Figure 5.1 :** Courbes montrant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de frottement pour a) les tribofilms de graphite UF4, c) de NiPS₃ et e) de MoS₂. Agrandissement des cinq derniers cycles de frottement pour b) les tribofilms de graphite UF4, d) de NiPS₃ et f) de MoS₂. 84
- Figure 5.2 :** Courbes montrant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de frottement pour a) les tribofilms de graphite UF4, c) de NiPS₃ et e) de MoS₂. Agrandissement des cinq derniers cycles de frottement pour b) les tribofilms de graphite UF4, d) de NiPS₃ et f) de MoS₂. 86
- Figure 5.3 :** Image en microscopie optique du plan et de la bille après frottement pour les tribofilms de graphite UF4 (a, b) formés sous air ambiant et (c, d) en présence de liquide. 87
- Figure 5.4 :** Images de frottement de microscopie à force atomique et évolution de la force de frottement en fonction de la force normale pour les tribofilms (a, b) de graphite UF4, (c, d) de NiPS₃ et (e, f) de MoS₂. 90
- Figure 5.5 :** Images topographiques AFM élargies de la zone balayée par la pointe a) avant et b) après frottement. 91
- Figure 5.6 :** Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale pour les tribofilms de NiPS₃ et de MoS₂ avec une pointe en silicium (courbes noires), en or (courbes rouges) et en nitrure de silicium (courbes bleues). 92
- Figure 5.7 :** Images en électrons secondaires des pointes AFM en silicium a), en or b) et en nitrure de silicium c) après frottement sur les tribofilms de NiPS₃. 93
- Figure 5.8 :** Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale pour les tribofilms de graphite UF4 sous air ambiant (courbe noire) et en présence de liquide (courbe rouge). 94
- Figure 5.9 :** Images de frottement AFM enregistrées sur un tribofilm de graphite UF4 a), de NiPS₃ b) et de MoS₂ c) formés en présence de liquide. 96
- Figure 5.10 :** Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale sur les platelets et la zone granulaire pour les tribofilms (a, b) de graphite UF4, (c, d) de NiPS₃ et (e, f) de MoS₂ formés en présence de liquide. Les points représentent les données enregistrées lors des 3 tests de frottement réalisés sur la même zone. Les courbes rouges correspondent aux modèles théoriques. 97
- Figure 5.11 :** Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale sur les platelets et la zone granulaire pour les tribofilms de graphite UF4 a), de NiPS₃ b) et de MoS₂ c) (formés en présence de liquide) enregistrée avec une pointe en sum, en or et en nitrure de silicium. 99
- Figure 5.12 :** Images en électrons secondaires obtenues à une tension d'accélération à 20 kV des pointes AFM et spectres de rayons X du bout de pointe après frottement sur les tribofilms de graphite UF4 (a, b), de NiPS₃ (c, d) et de MoS₂ (e, f) formés en présence de liquide. Les zones d'analyse EDX sont repérées par les cercles. 102
- Figure 5.13 :** Comparaison de l'évolution des forces de frottement en fonction de la force normale pour les platelets et la zone granulaire enregistrée sous air ambiant (courbes noires) et en présence de liquide (courbes rouges) à l'aide d'une pointe en silicium pour les tribofilms de graphite UF4 (a, b), les tribofilms de NiPS₃ (c, d) et ceux de MoS₂ (e, f). 103
- Figure 5.14 :** Comparaison de l'évolution des forces de frottement en fonction de la force normale pour les platelets et la zone granulaire enregistrée en présence de liquide pour le graphite UF4 à l'aide d'une pointe en silicium (courbes rouges) et d'une pointe en or (courbes bleues). 105
- Figure 5.15 :** Images en électrons secondaires des pointes AFM a) en silicium et b) en or après frottement en présence de liquide sur un tribofilm de graphite UF4 106

Figure 5.16 : Image en haute résolution de l'extrémité d'une pointe après frottement, en présence de liquide, sur un tribofilm de graphite UF4.	107
Figure 5.17 : Images en électrons secondaires de la pointe AFM après avoir été carbonée a) avant frottement et c) après frottement. Spectre de rayons X du bout de pointe après le dépôt de carbone b) avant frottement et d) après frottement. Les zones d'analyse EDX sont repérées par les cercles rouges.	108
Figure 5.18 : Comparaison de l'évolution des forces de frottement en fonction de la force normale pour les platelets (a) et la zone granulaire (b) d'un tribofilm de graphite UF4 enregistrée pour une pointe en silicium sous air ambiant (courbes noires) et en présence de liquide pour une pointe carbonée (courbes vertes).	108
Figure 5.19 : Comparaison des forces de frottement macro calculées à partir des données mesurées par AFM pour l'ensemble des conditions expérimentales et les forces de frottement mesurées à l'aide du macro-tribomètre.	111
Figure CG.1 : Schéma des différentes interfaces pointe/tribofilm pour chaque test de frottement.	114
Figure CG.2 : a-Image de microscopie électronique en transmission en haute résolution d'une coupe transverse obtenue par FIB d'un tribofilm de MoS ₂ secs. Celle-ci montre que les particules s'orientent préférentiellement avec leur axe c perpendiculaire à la surface de frottement. b-Cliché de diffraction électronique indiquant une orientation privilégiée des particules selon la direction [002].	116
Figure A.1 : Profil complet (a), écart de forme (b), ondulation (c) et rugosité (d) d'une surface enregistré sur une ligne [BOU-06].	119
Figure B.1 : Représentation du modèle de la cavité sphérique [FIS-04] [HER-09].	122
Figure C.1 : Représentation du système Film/Substrat. Ce dernier est modélisé par deux ressorts en série [BTL-06].	124

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Composition chimique de l'acier 100C6 (pourcentage en poids).	27
Tableau 2.2 : Conditions expérimentales des essais tribologiques à l'échelle macroscopique.	29
Tableau 2.3 : Caractéristiques physiques du microlevier et de la pointe pour deux différents types de pointes.	36
Tableau 3.1 : Récapitulatif de la nanostructuration de surface des tribofilms secs et éther. .	58
Tableau 4.1 : Propriétés mécaniques des matériaux massifs mesurés par nanoindentation. .	72
Tableau 4.2 : Propriétés mécaniques des tribofilms mesurées par nanoindentation et par modélisation. N.M. : paramètres non mesurables.	75
Tableau 4.3 : Propriétés mécaniques (H et E) des tribofilms formés en présence d'éther.	78
Tableau 5.1 : Tableau récapitulatif des coefficients de frottement macroscopiques des tribofilms de graphite UF4, de NiPS ₃ et de MoS ₂	86
Tableau 5.2 : Expressions des rayons de contact et de la force adhésive selon les principales théories élastiques du contact.	88
Tableau 5.3 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales mesurés à l'échelle nanométrique pour les tribofilms de graphite UF4, de NiPS ₃ et de MoS ₂ . Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à une quinzaine de courbes de frottement.	91
Tableau 5.4 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales mesurés à l'échelle nanométrique pour les tribofilms de NiPS ₃ et de MoS ₂ avec une pointe en silicium, en or et en nitrure de silicium. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à une quinzaine de courbes de frottement.	92
Tableau 5.5 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites de la modélisation linéaire et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique pour les tribofilms de graphite UF4 sous air ambiant et en présence de liquide. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à une quinzaine de courbes de frottement.	94
Tableau 5.6 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les tribofilms de graphite UF4, de NiPS ₃ et de MoS ₂ sur les platelets et les zones granulaires. Les	

valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à quinze courbes de frottement. 98

Tableau 5.7 : *Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂ formés en présence de liquide, sur les platelets et les zones granulaires, pour une pointe en silicium, en or et en nitrure de silicium. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à six courbes de frottement. 100*

Tableau 5.8 : *Récapitulatif des paramètres tribologiques et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les platelets et les zones granulaires des tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂ sous air ambiant et en présence de liquide à l'aide d'une pointe en silicium. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à quinze courbes de frottement. 104*

Tableau 5.9 : *Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les platelets et les zones granulaires des tribofilms de graphite UF4 en présence de liquide avec une pointe en or. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à quinze courbes de frottement. 106*

Tableau 5.10 : *Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les platelets et les zones granulaires des tribofilms de graphite UF4 en présence de liquide avec une pointe carbonée. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à quinze courbes de frottement. 109*

Chapitre 1.

Introduction

Le nom tribologie, vient du Grec *Tribein* qui signifie frotter, et de *logos* pour étude ou science; ainsi la tribologie est l'étude ou la science du frottement. Plus généralement, la tribologie regroupe l'étude de la lubrification, du frottement et de l'usure. Cette science s'intéresse donc aux contacts dynamiques entre deux surfaces et trouve de nombreuses applications dans le domaine industriel. Dans le monde d'aujourd'hui, rien ne se passe sans l'omniprésence du frottement et de l'usure. Le frottement constitue à la fois une servitude et une condition nécessaire et inhérente à toute transmission de force dans les systèmes mécaniques et est à l'origine de dissipation d'énergie pouvant avoir un fort impact économique. Le mouvement relatif entre deux surfaces en contact est aussi synonyme d'une inéluctable usure qui est à l'origine d'une longévité réduite des assemblages mécaniques. Cependant le frottement et l'usure ne présentent pas que des aspects négatifs et peuvent même être recherchés comme le montre la figure 1.1.

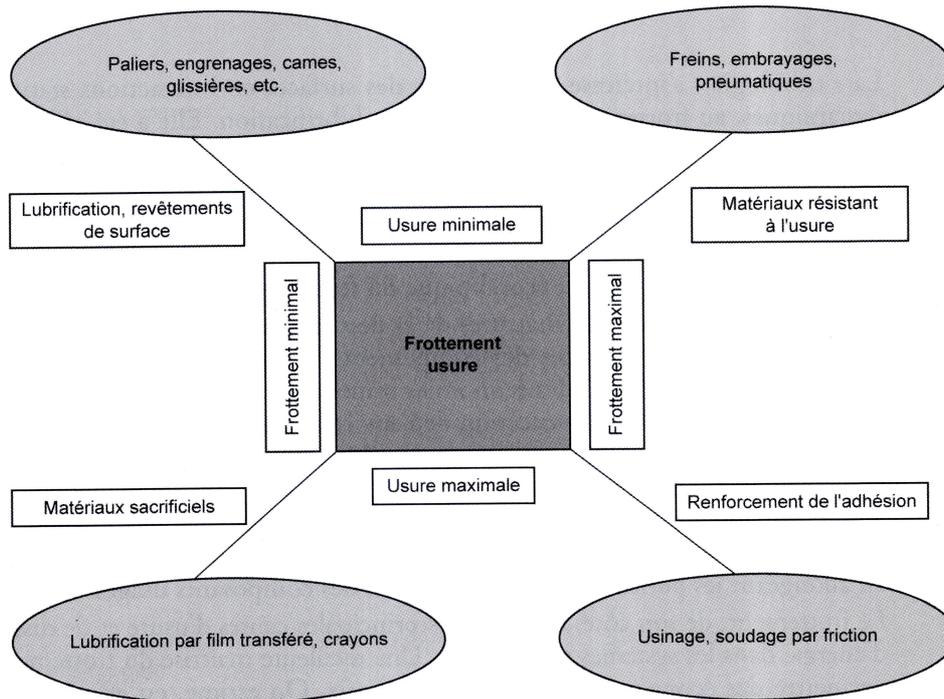


Figure 1.1 : Exemples schématiques d'objectifs pratiques en tribologie, d'après G.W.Stakowiak et A.W.Bachelor [SB-93].

Pour les applications où la réduction du frottement et de l'usure est recherchée, il est nécessaire de développer une stratégie de lubrification. Elle consiste à empêcher le contact entre les surfaces frottantes par la présence d'un corps intermédiaire, le lubrifiant, ayant une faible résistance au cisaillement. Le lubrifiant est généralement constitué d'une huile de base contenant des additifs possédant entre autres des propriétés réductrices de frottement et d'usure.

En lubrification liquide, on distingue quatre régimes différents dépendant de la vitesse de déplacement des deux surfaces, de la viscosité du lubrifiant et de la force normale appliquée. La courbe de Stribeck, représentée à la figure 1.2 permet de définir les domaines d'existences des quatre régimes et les conditions de contact qui y sont associées.

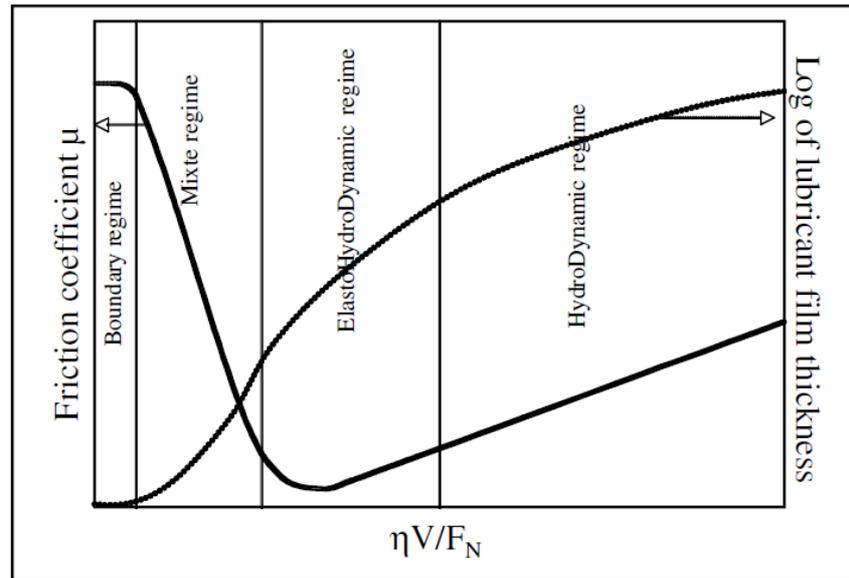


Figure 1.2 : Représentation de la courbe de Stribeck [MMB-09].

Dans les régimes **hydrodynamique (HD)** et **ElastoHydrodynamique (EHD)**, l'épaisseur du film de lubrifiant est suffisante pour éviter le contact direct entre les surfaces en vis-à-vis. Dans ces régimes de lubrification c'est le l'huile de base qui supporte la pression et accomode le glissement permettant ainsi de limiter l'usure.

En régime de **lubrification mixte**, les conditions deviennent plus sévères (augmentation de la charge, diminution de la vitesse, réduction de l'épaisseur du film de lubrifiant...). Les efforts de frottement résultent simultanément d'effets hydrodynamiques dans le film fluide (qui supporte une partie de la charge appliquée) et d'interactions entre les aspérités. En effet l'épaisseur moins importante du film, conduit à l'augmentation des interactions entre les aspérités, entraînant ainsi une augmentation du coefficient de frottement.

Les conditions de lubrifications les plus sévères se rencontrent dans le régime de **lubrification limite** (Boundary regime en anglais), aux faibles vitesses et fortes charges. Dans ces conditions, la hauteur des aspérités des surfaces devient supérieure à l'épaisseur du film à l'interface tribologique rendant alors inefficace la présence du lubrifiant et conduit à des situations qui engendre des coefficients de frottement élevés et des taux d'usure importants. La composition chimique du lubrifiant (présence d'additifs) est alors primordiale pour former sur les surfaces un film adhérent, appelé tribofilm, séparant les surfaces frottantes et présentant une faible résistance au cisaillement.

C'est dans ce dernier régime de lubrification où interviennent les propriétés des additifs que s'applique la présente étude.

Au cours des dernières décennies, les stratégies mise en place pour réduire le frottement et l'usure ont surtout consistés à utiliser des additifs, tels que le dithiophosphate de zinc (Zndtp)

et le dithiophosphate de molybdène (Modtp) [WDC-95] [SPW-82] [RD-67] [MAR-99] [ERM-08] [MGM-01] [MMB-84] [MMB-86], qui réagissaient avec les surfaces frottantes pour former le tribofilm protecteur et induire une réduction du frottement et de l'usure.

Dans le cas du Modtp, il a été montré [GRO-98] que la réduction du coefficient de frottement découle de la formation de bisulfure de molybdène (MoS_2) sous l'action du frottement puis du transfert de quelques monocouches de ce composé à l'interface de frottement. Les tribofilms formés de cet additif présentent une couche d'oxyde en surface constituée de phosphates ou thiophosphates à longues chaînes, dans laquelle se trouvent les feuillettes de MoS_2 . Dans le cas du Zndtp, les tribofilms sont constitués d'une phase amorphe de polyphosphates de zinc, formés d'une couche épaisse de courtes chaînes de phosphate de zinc, la longueur de ces chaînes augmentant à la surface. La présence de ce composé amorphe serait responsable de la réduction du frottement.

D'autres additifs comme le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) [SSM-95] agissent avec les surfaces métalliques par adsorption afin de former le tribofilm. La structure de ces derniers est similaire à celle des tribofilms formés à partir du Modtp. En effet, elle se compose d'une couche d'oxyde en surface et d'une matrice carbone contenant du MoS_2 .

Mais aujourd'hui avec les nouvelles normes environnementales qui imposent une réduction des concentrations de Soufre et de Phosphore dans les lubrifiants et la conception des nouvelles pièces mécaniques en matériaux inertes (chrome, céramiques), les mécanismes d'action des additifs conventionnels avec les surfaces métalliques deviennent inefficaces.

Pour pallier ces difficultés, de nouveaux additifs éco-respectueux et efficaces sans réaction chimique avec les surfaces frottantes doivent donc être mis au point.

C'est dans cet axe de recherche que s'inscrit l'activité principale du GTSI. Au laboratoire ce sont principalement les lubrifiants lamellaires solides qui sont étudiés et de précédentes études [NOM-10] [NMT-10] [MCT-05] [NHD-08] ont mis en évidence une forte diminution du coefficient de frottement de ces composés lorsque celui est mesuré en présence d'un liquide organique de faible viscosité sans que les mécanismes responsables ne soient complètement élucidés.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre l'influence du liquide sur les mécanismes de réduction de frottement. Pour cette étude nous avons choisi de caractériser à l'échelle nanométrique les tribofilms réalisés à partir des particules seules (tribofilms dits « secs ») ou en présence de liquide (« tribofilm éther ») et d'utiliser ces données pour mieux appréhender les résultats macrotribologiques.

Nos systèmes d'étude sont des tribofilms formés à partir de trois matériaux lamellaires :

- le graphite
- le bisulfure de molybdène (MoS_2)
- le thiophosphate de nickel (NiPS_3)

Ces composés présentent un gap de van der Waals dans leur structure, ce qui leur confère d'excellentes propriétés tribologiques [DG-58] [TDH-06] [BGT-64] [AKM-09].

L'organisation de la suite de ce manuscrit est la suivante :

Le chapitre 2 présentera les différents protocoles expérimentaux ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

Le chapitre 3 présentera la nanostructuration de surface à l'échelle macroscopique et à l'échelle nanométrique. Par la suite, nous présenterons celle en volume des tribofilms formés à partir de la poudre de graphite UF4.

Le chapitre 4 sera consacré à la détermination des propriétés mécaniques des deux types de tribofilms (ceux formés à partir des particules seules et ceux formés en présence de liquide). En fin de chapitre une comparaison des propriétés mécaniques mesurées sur les matériaux massifs, pris pour référence, sera effectuée dans le but d'expliquer les différences observées.

Le chapitre 5 présentera les propriétés tribologiques mesurées aux échelles macroscopiques et nanométriques. L'influence de l'interface de frottement ainsi que l'effet du liquide sur les propriétés tribologiques seront également étudiés. Enfin, la comparaison des résultats obtenus à ces deux échelles sera faite pour expliquer la réduction du coefficient de frottement observée l'échelle macroscopique en présence de liquide.

Enfin, la conclusion générale de cette étude reprendra les principaux résultats. Des perspectives de travail y seront formulées.

Chapitre 2.

Matériels et Techniques expérimentales de caractérisation

Dans ce chapitre, nous présentons en première partie la structure cristalline des différents matériaux étudiés : le graphite HOPG, le thiophosphate de nickel (NiPS_3) et le bisulfure de molybdène (MoS_2). Dans la seconde partie, nous présentons la méthode d'élaboration des tribofilms ainsi que la technique de mesure des propriétés tribologiques à l'échelle macroscopique. En troisième et dernière partie de chapitre, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation des tribofilms utilisées au cours de ce travail.

2.1. Structure cristalline des matériaux étudiés

2.1.1. Le graphite

La structure cristalline du graphite est très bien connue. En effet, le graphite est la forme la plus courante et une des plus stable (avec le diamant) du carbone.

La structure cristalline du graphite est représentée à la figure 2.1 :

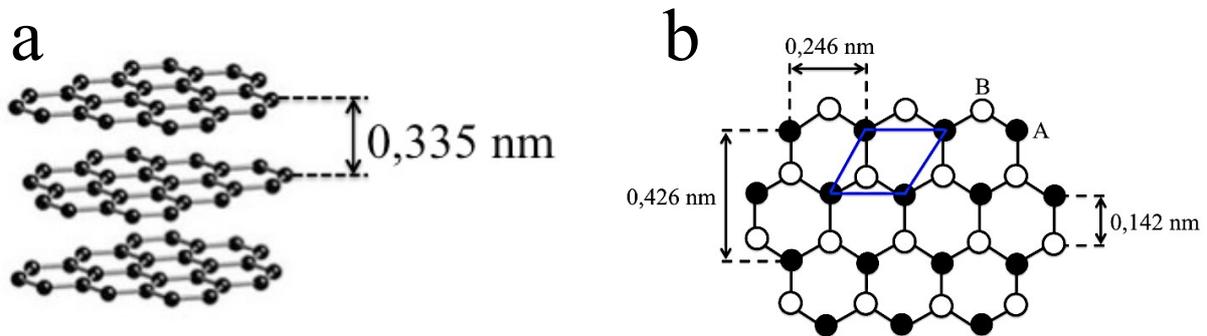


Figure 2.1 : Représentation de la structure atomique du graphite HOPG. a) Perspective [BIL-05]. b) Projection dans le plan XOY [BIL-05].

Le graphite présente une structure lamellaire, formée d'une superposition de plusieurs plans de carbone, figure 2.1a. Ces plans atomiques, aussi appelés graphène, sont séparés de 0,335 nm et ne sont liés entre eux que par des liaisons faibles de van der Waals [RB-94]. Cette structure permet aux feuillets de glisser facilement les uns sur les autres et confère au graphite d'excellentes propriétés de lubrification [BRA-28]. Chaque feuillet de graphène est constitué d'hexagones de carbone figure 2.1b. Les atomes de carbone sont localisés aux sommets des hexagones et sont liés entre eux par des liaisons covalentes [BER-24] [TC-75]. La distance entre chaque atome de carbone dans le plan est de 0,142 nm.

En outre, l'empilement des plans de graphène est de type ABAB, où les plans B sont décalés par rapport aux plans A de $\vec{t} = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b}$ (\vec{a} et \vec{b} étant les vecteurs unitaire de maille), forme ainsi une structure ayant une symétrie hexagonale et décrite par le groupe d'espace $P6_3/mmc$ [BER-24]. Il existe aussi un empilement de type ABCABC (où les plans C sont décalés de \vec{t} par rapport aux plans B) que l'on trouve dans une variété allotropique du graphite aussi appelée graphite rhomboédrique qui est décrite par le groupe d'espace $R\bar{3}m$ [LR-42a] [LR-42b].

Les tribofilms ont été élaborés à partir de la poudre d'un graphite naturel de Madagascar, commercialisé par la société "Carbone Lorraine".

La figure 2.2 présente une image en électrons secondaires de la poudre de graphite utilisé.

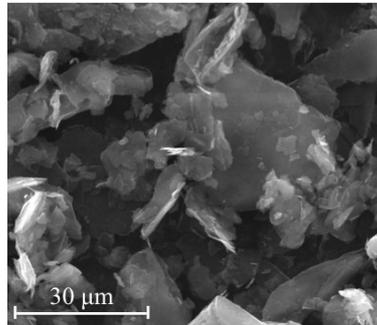


Figure 2.2 : Image en électrons secondaires de la poudre de graphite.

La caractérisation des particules en microscopie électronique à balayage constituant la poudre conduit à des longueurs et largeurs moyennes respectivement égale à 55 μm et 37 μm . L'épaisseur moyenne des particules est estimée à environ 8 μm avant le début des tests tribologiques.

Dans cette étude nous avons utilisé comme échantillon de référence, du graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Il s'agit d'un matériau polycristallin constitué de monocristaux de graphite possédant une orientation commune de l'axe c mais désorientés les uns par rapport aux autres dans le plan basal. Les échantillons de graphite HOPG ont été achetés à "SPI Supplies" et correspondent à un grade 3, soit une taille moyenne des grains monocristallins de 30 à 40 nm.

2.1.2. Le bisulfure de molybdène

Le bisulfure de molybdène MoS_2 est un semiconducteur lamellaire appartenant à la famille des dichalcogénures de métaux de transition et au groupe d'espace $P6_3/mmc$ [JBM-60]. Sa structure atomique rappelle celle du graphite. En effet, il est constitué de feuillets bidimensionnels empilés selon l'axe c (figure 2.2a). Les figures 2.3a et 2.3b présentent respectivement une vue en 3D de la structure et une projection selon la direction [001].

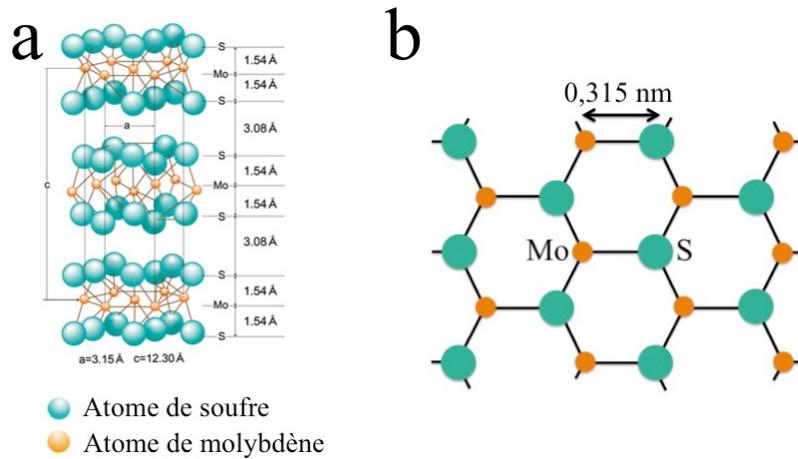


Figure 2.3 : Représentation de la structure cristalline du bisulfure de molybdène. a) Perspective. b) Projection dans le plan XOY.

Chaque feuillet, est composé d'un plan de cations métalliques Mo pris entre deux plans d'anions S (figure 2.2a). Les feuillets sont distants de 0,615 nm et reliés entre eux par des liaisons de nature van der Waals ce qui confère ainsi au MoS₂ de très bonnes propriétés tribologiques [JC-71] [HLW-09]. A l'intérieur des feuillets, figure 2.2b, les liaisons Mo-S sont fortes et de nature covalente. Dans les plans (002), les distances interatomiques Mo-S sont égales aux constantes du réseau et valent $a = b = 0,315 \text{ nm}$ [MLH-10] [PRF-96] [DGW-10] [BAI-98] [FPB-92].

L'échantillon monocristallin de bisulfure de molybdène a été acheté à "MoS₂ Crystals" et provient d'une mine d'Australie.

La figure 2.4 présente une image en électrons secondaires de la poudre de bisulfure de molybdène que nous avons utilisée.

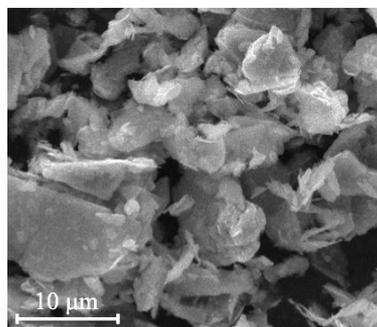


Figure 2.4 : Image en électrons secondaires de la poudre de MoS₂.

Les particules ont une longueur et largeur moyennes estimées à 5 μm et 3 μm respectivement. Leur épaisseur est de l'ordre de 0,9 μm .

2.1.3. Le thiophosphate de nickel

Le thiophosphate de nickel est un semi-conducteur de la famille des chalcogénophosphates de formule MPX_3 où M est le cation métallique bivalent et X est le Soufre ou le Sélénium [KEH-73]. Les phases MPX_3 ont été caractérisées par W. Klingen et al. [KEH-73]. Leur structure (figure 2.5a) est de type lamellaire : dans un empilement compact de couches de soufre de type ABC, une couche sur deux de sites octaédriques est vide, l'autre est occupée pour 2/3 par les ions métalliques et pour 1/3 des paires P-P perpendiculaires au plan des sites (cf. figure 2.5b). De plus, le thiophosphate de nickel cristallise dans une structure monoclinique et dans le groupe d'espace $C2/m$. Les paramètres de la maille sont les suivant : $a=0,581$ nm, $b=1,007$ nm, $c=0,663$ nm et $\beta=106,98^\circ$ [KEH-73] [MOB-77] [KN-89].

Bien que les liaisons inter-feuillets soient faibles et de nature van der Waals, le possible recouvrement entre les orbitales P et S conduit à des liaisons inter-feuillets plus fortes que dans le cas du graphite et du bisulfure de molybdène et entraîne donc un moins bon glissement des feuillets et par conséquent de moins bonnes propriétés de frottement.

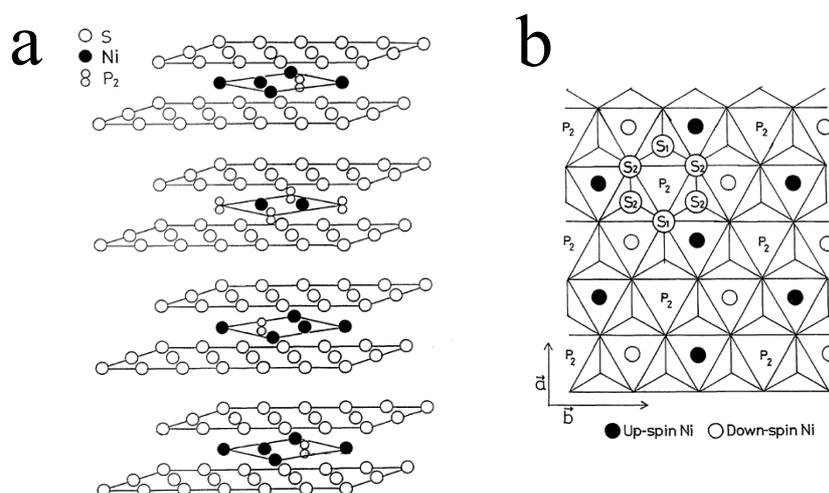


Figure 2.5 : Représentation de la structure cristalline du thiophosphate de nickel. a) Perspective [KN-89]. b) Projection dans le plan XOY [KN-89].

Le thiophosphate de nickel utilisé pour cette étude a été synthétisé par Ouvrard [KEH-73] utilisant la procédure suivante : la poudre de nickel a été placée en présence de soufre et de phosphore dans un tube sous vide. Le mélange a ensuite été chauffé à une température de 700 $^\circ\text{C}$ à raison de 30 $^\circ\text{C}$ par jour. Après une durée de cinq jours à la température de synthèse, il a été refroidit de 50 $^\circ\text{C}$ par jour.

La figure 2.6 présente une image en électrons secondaires de la poudre de thiophosphate de nickel que nous avons utilisée.

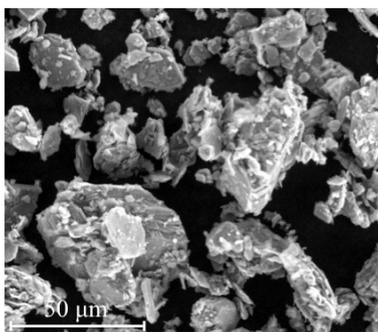


Figure 2.6 : Image en électrons secondaires de la poudre de NiPS_3 .

Les images en microscopie électronique à balayage montrent que les particules ont des formes diverses. Leurs longueurs et largeurs moyennes sont de l'ordre $25 \mu\text{m}$ et de $17 \mu\text{m}$ avant le début des tests tribologiques. L'épaisseur moyenne des particules est estimée à environ $0,7 \mu\text{m}$ avant le début des tests tribologiques. La poudre de NiPS_3 utilisé au cours de cette étude a été fourni par le Professeur Raymond Brec de l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel.

2.2. Élaboration des tribofilms

Les tribofilms ont été préparés à l'aide d'un tribomètre alternatif sphère/plan à partir de composés lamellaires déposés sous forme de poudre sur le plan. Nous décrivons ici brièvement les principales caractéristiques du substrat, la technique de dépôt et la méthode d'élaboration des deux types de tribofilms étudiés au cours de la thèse. Le matériau constituant la bille et le plan sur lequel le tribofilm est formé est un acier 100Cr6 traité et revenu dont la composition chimique en pourcentage en poids est rappelée dans le tableau 2.1 ci-dessous :

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

Tableau 2.1 : Composition chimique de l'acier 100C6 (pourcentage en poids).

Cet acier est généralement utilisé dans de nombreux systèmes tribologiques (tels que les roulements à bille) car il présente une résistance à l'usure importante et une dureté élevée lui conférant une forte capacité de charge. En outre, sa structure homogène à l'échelle

macroscopique et micrométrique lui permet de répondre à des exigences de faibles couples et de hautes vitesses de rotation.

Afin de permettre aux grains de composés lamellaires de mieux adhérer sur le substrat au cours de l'élaboration du tribofilm, la surface du plan a été dépolie à l'aide d'une polisseuse rotative et de papier abrasif 400. Ce procédé permet la formation de rayures ayant des profondeurs et des orientations aléatoires (figure 2.7a). La rugosité moyenne du substrat est alors d'environ 50 nm avec une ondulation de surface d'environ 20 μm .

Le plan est ensuite nettoyé successivement dans des bains, sous ultrasons, d'acétone (recta pur à 99,5 %) puis d'éthanol (recta pur à 99,5 %). L'acétone permet de nettoyer le substrat de toutes les matières grasses qui pourraient modifier le coefficient de frottement, ainsi que des particules abrasives qui se seraient accrochées au substrat. Le bain d'éthanol permet de retirer le film d'acétone qui se dépose sur le substrat afin de ne pas modifier les propriétés tribologiques.

Notons, que la bille, également en acier 100Cr6, subit un nettoyage ultrasonique identique sans modification préalable de son état de surface (rugosité crête à crête proche de 50 nm).

Sur ce substrat dépoli, une faible quantité de poudre de lubrifiant solide est déposée, puis écrasée manuellement entre deux plans (figure 2.7b), il en résulte un film mince (figure 2.7c) qui servira d'amorce à la formation du tribofilm. Cette technique est appelée technique du beurrage ou "burnishing".

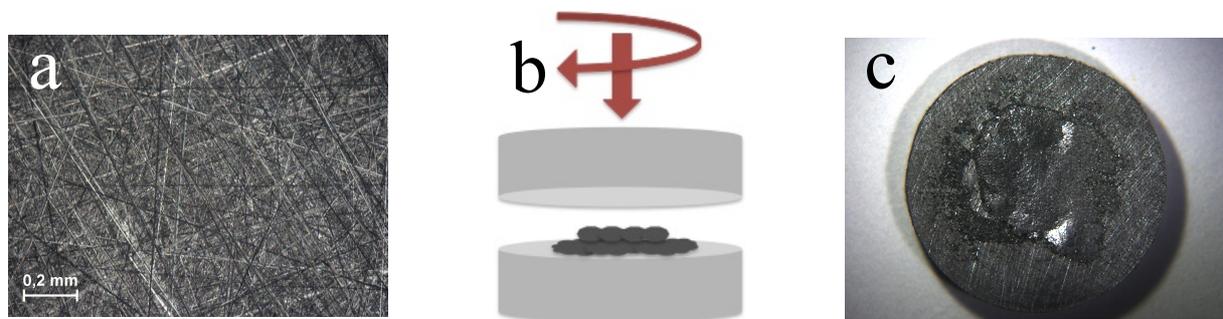


Figure 2.7 : a) Photographie optique en champ clair du substrat. b) Principe de la technique du beurrage (burnishing). Une petite quantité de lubrifiant solide est écrasée manuellement entre deux plans. c) Photographie optique en champ clair du film "burnishé".

Le tribofilm est ensuite élaboré à l'aide du tribomètre alternatif sphère/plan reporté sur la figure 2.8 :

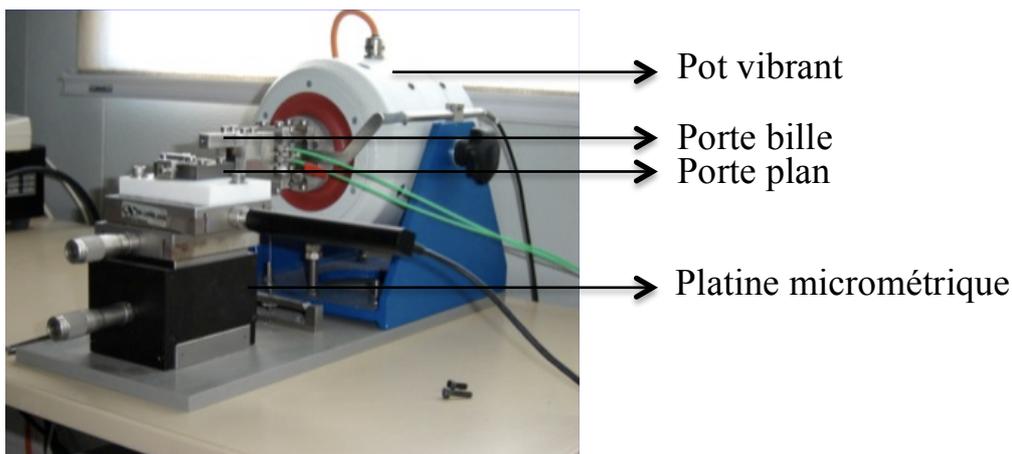


Figure 2.8: Photographie du tribomètre alternatif sphère/plan utilisé pour élaborer les tribofilms et mesurer les propriétés tribologiques à l'échelle macroscopique.

La bille est fixée sur un porte bille avec de la colle cyanoacrylate alors que le plan est immobilisé dans un porte plan monté sur une platine micrométrique triaxiale. La bille se déplace sur le plan grâce à un pot vibrant qui permet un mouvement alternatif. Un cycle est défini comme un aller-retour de la bille sur le plan.

Tous les tribofilms étudiés au cours de ces travaux ont été élaborés dans des conditions identiques reportées dans le tableau 2.2.

Charge normale appliquée : 10 N	Longueur de la trace : 4 mm
Rayon de la bille : 4,75 mm	Largeur de la trace : 140 μm (Théorie de Hertz)
Vitesse de frottement : 4 mm/s	Pression maximale de contact : 1 GPa
Nombre de cycles : 30	Pression moyenne de contact : 0,8 GPa

Tableau 2.2 : Conditions expérimentales des essais tribologiques à l'échelle macroscopique.

Le nombre de cycles (une trentaine) est imposé par le comportement des tribofilms élaborés à partir des particules de NiPS_3 pour lesquels au-delà de cette limite on observe une détérioration des tribofilms. La largeur de la trace ainsi que les pressions de contact ont été calculées à partir de la théorie de Hertz pour un contact acier/acier.

Au cours de ce travail de recherche, nous avons étudié deux types de tribofilms :

- Les tribofilms dit "secs". Dans ce cas le tribofilm est formé à partir des particules du lubrifiant solide uniquement (figure 2.9a).

- Les tribofilms réalisés à partir des particules solides et en présence d'un liquide de faible viscosité (figure 2.9b). Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser de l'éther de pétrole. Pour ces tribofilms, une goutte du liquide est ajoutée sur le plan à l'aide d'une pipette après avoir établi le contact. La bille est ensuite mise en mouvement par rapport au plan. A la fin de l'expérience, on défait le contact entre la bille et le plan et on attend l'évaporation du liquide avant d'étudier les tribofilms. Ces tribofilms seront appelés "tribofilms éther" dans la suite de ce manuscrit.

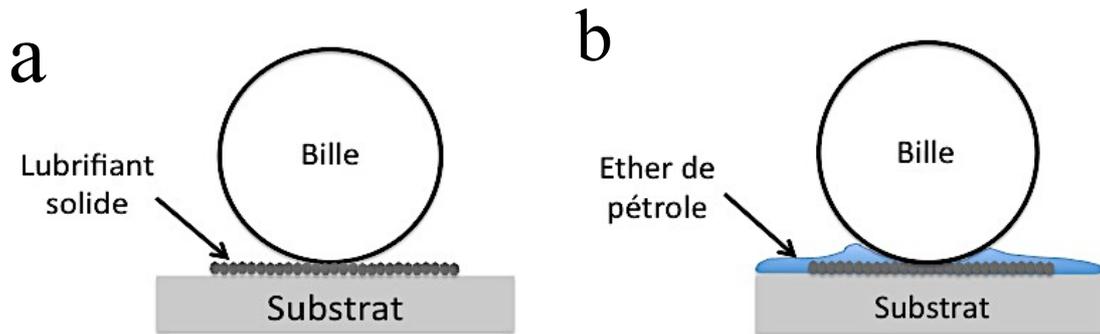


Figure 2.9: Représentation schématique des conditions expérimentales d'élaboration a) d'un tribofilm dit sec et b) d'un tribofilm élaboré en présence de liquide dit tribofilm éther.

2.3. Techniques de caractérisation des tribofilms

2.3.1. Technique de mesure des propriétés tribologiques à l'échelle macroscopique

Les propriétés tribologiques à macro échelle des matériaux utilisés au cours de cette étude sont mesurées à l'aide d'un tribomètre alternatif (décrit au paragraphe précédent) à géométrie de contact sphère/plan schématisé sur la figure 2.10.

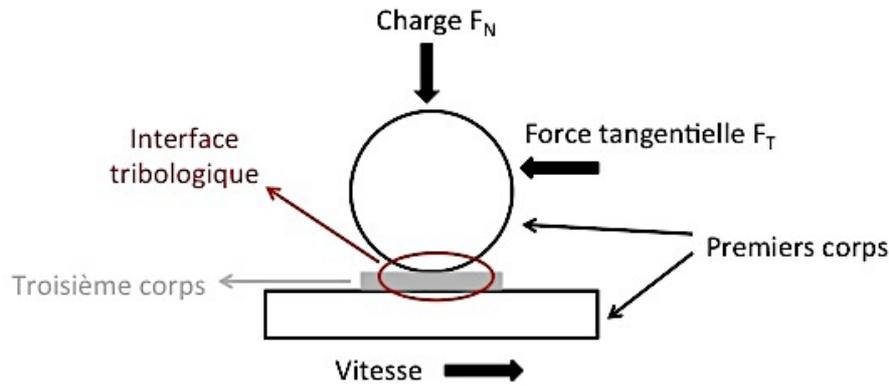


Figure 2.10 : Représentation de la géométrie du contact sphère-plan utilisé pour mesurer les propriétés tribologiques des lubrifiants solides.

Les propriétés tribologiques à macro échelle sont caractérisées par le coefficient de frottement μ , défini comme le rapport de la force tangentielle (F_T) et de la force normale (F_N) exercées sur le plan par la bille.

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

Le déplacement de la bille (imposé par le pot vibrant) est mesuré grâce à un capteur inductif. Les forces normale et tangentielle appliquées par la bille sur le film au cours de son déplacement sont mesurées à l'aide de capteurs piezoélectriques. Le tribomètre étant instrumenté, il permet d'une part d'imposer le déplacement de la bille par l'intermédiaire du pot vibrant et d'autre part d'acquérir au cours du temps, simultanément les signaux permettant la mesure des forces normale, tangentielle et du déplacement de la bille. On obtient ainsi des courbes de frottement qui représentent l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles.

2.3.2. La microscopie à force atomique (AFM)

2.3.2.1. Principe de la microscopie AFM/FFM

L'observation de la topographie ainsi que la détermination des propriétés tribologiques à l'échelle nanométrique ont été réalisées au moyen d'un microscope à force atomique couplé à un microscope à force latérale (PicoLE commercialisé par la société Agilent). Après avoir rappelé brièvement son principe de fonctionnement, nous décrirons la méthode utilisée pour quantifier les forces normale et latérale.

La microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy) couplée à la microscopie à force de friction (ou FFM pour Friction Force Microscopy) est une technique de microscopie à sonde locale qui permet de mesurer simultanément la topographie d'une surface et la force de friction agissant entre une fine pointe et l'échantillon. La figure 2.11 représente un schéma décrivant le principe de l'AFM/FFM.

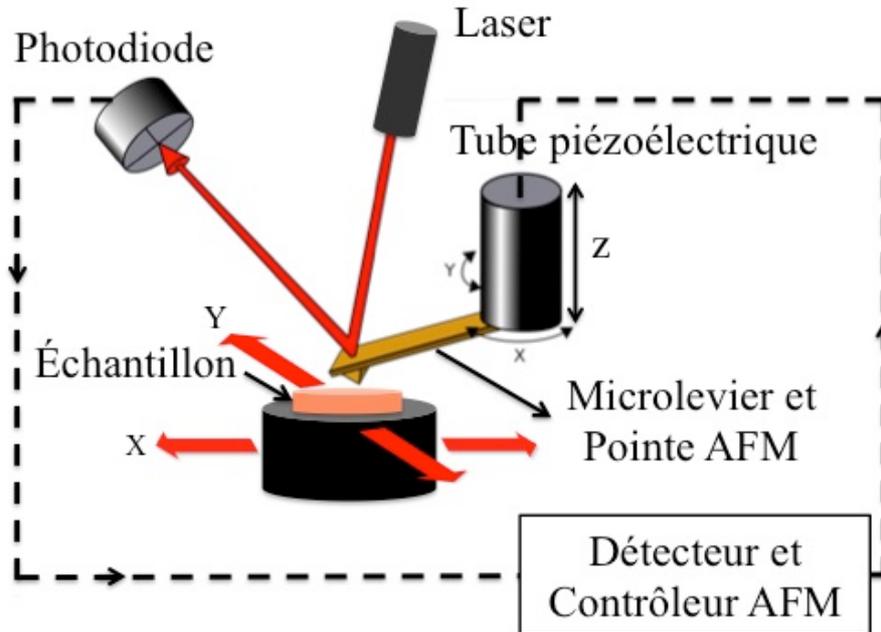


Figure 2.11 : Schéma de l'AFM/FFM. La pointe est montée sur tube piézoélectrique et balaye l'échantillon. Les mouvements du microlevier sont détectés grâce à un système optique.

La pointe est fixée à l'extrémité d'un microlevier lui-même monté sur un tube piézo électrique qui permet le déplacement de la pointe dans les trois directions de l'espace. Lorsque la pointe balaye la surface de l'échantillon, elle subit de la part de celle-ci des forces qui conduisent à des mouvements de flexion et torsion du microlevier. Les déformations du microlevier sont détectées à l'aide d'un système optique constitué d'un faisceau laser envoyé sur l'extrémité du microlevier puis réfléchi vers un détecteur optique composé de 4 photodiodes. Sous l'effet d'une force normale, le microlevier est soumis à un mouvement de flexion verticale qui dévie le faisceau laser vers le haut ou vers le bas du photodétecteur. Il apparaît alors une différence de potentiel, V_N aux bornes du photodétecteur. De même, lorsque la pointe est soumise à une force latérale, le microlevier est soumis à un mouvement de flexion latérale et de torsion. Le faisceau laser est dévié latéralement et il apparaît une différence de potentiel V_L . Le frottement est caractérisé par la tension V_F , exprimée par :

$$V_F = \frac{V_{LD} - V_{LG}}{2} \quad (2.2)$$

où V_{LD} et V_{LG} représentent les différences de potentiel mesurées sur le photodétecteur lorsque la pointe balaye la surface de droite à gauche et de gauche à droite respectivement.

Le microscope peut fonctionner selon plusieurs modes qui utilisent ou non une boucle de rétroaction. Nous utilisons l'AFM/FFM uniquement en mode dit mode à force constante. Le déplacement vertical du tube piézoélectrique est ajusté (à travers une boucle de rétroaction) afin de maintenir constant le signal V_N mesuré sur la photodiode. La valeur de la force normale appliquée par la pointe est déterminée par la valeur de consigne V_N indiquée par l'expérimentateur. La topographie de la surface est alors déduite du signal du déplacement vertical du tube piézoélectrique. Notons que notre microscope est équipé d'un dispositif breveté par la société Agilent qui permet de maintenir la force normale constante malgré la courbure du piezotube au cours du déplacement horizontal de la pointe.

La microscopie AFM/FFM permet donc d'obtenir simultanément des images topographique et de frottement de la surface de l'échantillon.

L'une des principales difficultés en AFM est de corrélérer les différences de potentiel mesurées par le photodétecteur aux forces réelles appliquées à la pointe.

2.3.2.2. Calibration quantitative des forces normale et de friction

Au cours de sa thèse, P. Bilas [BRK-04] [BIL-05] a mis au point au laboratoire une méthode quantitative qui permet de relier les tensions V_N , V_F , aux forces normales et latérales qui s'exercent sur la pointe. Cette méthode ne s'applique que sur des microleviers rectangulaires et nous en rappelons ici brièvement le principe.

Selon la loi de Hooke, la force normale s'exprime par :

$$F_N = k_N Z(L) \quad (2.3)$$

où k_N est la raideur du microlevier et $Z(L)$, le déplacement vertical de l'extrémité du microlevier de longueur L . La relation entre le déplacement vertical du microlevier et la tension V_N lue sur le photodétecteur est déterminée à l'aide des courbes de spectroscopie de force figure 2.12 :

$$V_N = \alpha Z(L) \quad (2.4)$$

où α représente la pente de la courbe de la figure 2.12 une fois le contact établi.

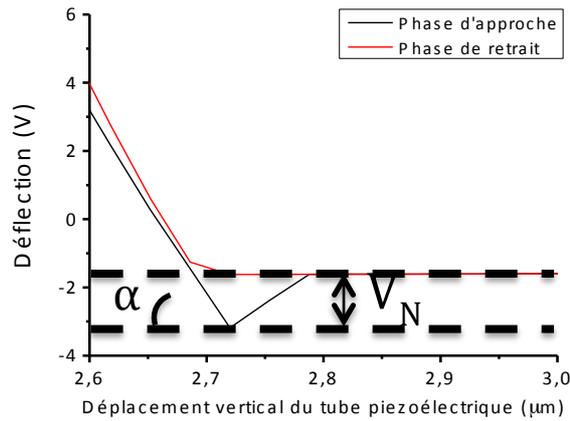


Figure 2.12 : Courbe de spectroscopie de force. La courbe rouge est enregistrée durant la phase d'approche alors que la courbe noire est enregistrée lors de la phase de retrait de la pointe.

En insérant (2.3) dans l'équation (2.4), on obtient alors :

$$F_N = k_N \frac{V_N}{\alpha} \quad (2.5)$$

La valeur de k_N est obtenue grâce à la méthode développée par Sader et al. [SCM-99] qui est basée sur l'analyse de la réponse vibrationnelle du microlevier au bruit thermique.

Bilas et al. [BRK-04] [BIL-05] ont montré que la force de friction, F_F pouvait s'exprimer de la façon suivante :

$$F_F = \frac{2G}{E} \frac{L}{H} \frac{\gamma_L}{\gamma_N} \frac{V_F}{V_N} F_N \quad (2.6)$$

où E et G représentent le module d'Young et de cisaillement du matériau constituant le microlevier, L la longueur du microlevier, H la hauteur de la pointe, γ_N et γ_L les sensibilités angulaires latérale et normale du détecteur, exprimée en $[\text{rad} \cdot \text{V}^{-1}]$.

Nos microleviers étant en silicium, nous avons utilisés les valeurs de 169 GPa et 60 GPa pour E et G respectivement, en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [LOW-97a].

Les caractéristiques géométriques, L et H du microlevier sont déterminées avant chaque expérience par microscopie électronique à balayage.

Le rapport des sensibilités angulaires a été calculé en tenant compte de la symétrie cylindrique du piézotube : un déplacement identique en X ou en Y induit des angles de courbures égaux du piézotube. Ainsi, il est possible de déterminer le rapport des sensibilités angulaires à partir des courbes représentant l'évolution de V_L (V_N) en fonction du déplacement en X (Y) du photodétecteur. Ces variations sont représentées sur la figure 2.13.

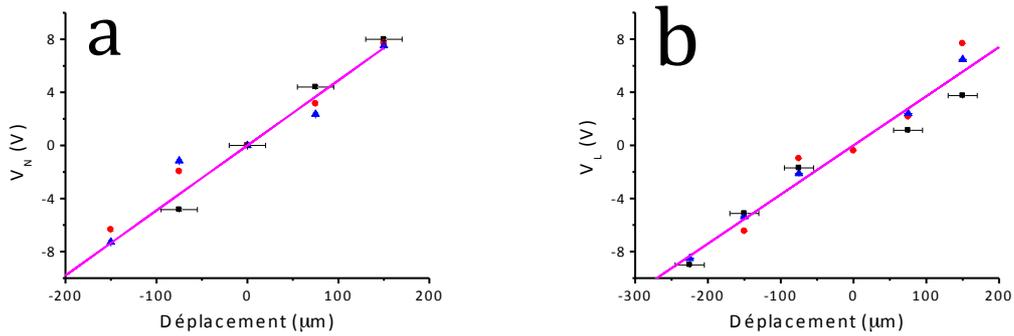


Figure 2.13 : Evolution de la tension V_L a), et V_N b) en fonction du déplacement du photodétecteur.

Le facteur de détection mesuré est alors égal à 1,3. Nous prendrons donc cette valeur pour toutes les expériences de frottement.

2.3.2.3. Choix des microleviers

Tous les microleviers utilisés au cours de ce travail sont de forme rectangulaire comme le montre la figure 2.14.

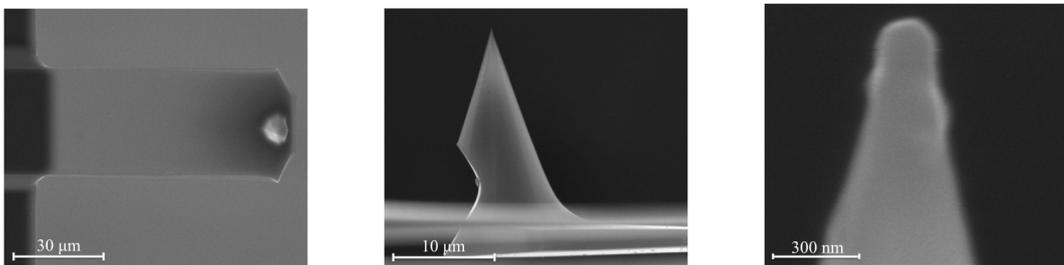


Figure 2.14 : Images en microscopie électronique à balayage prises à 20 kV du microlevier a), de la pointe b) et de l'extrémité de la pointe c).

La méthode de quantification des forces présentée dans le paragraphe précédent ne tient compte que d'un mouvement de torsion du microlevier lorsqu'il est soumis à une force latérale, on néglige donc la flexion latérale du microlevier. Par conséquent, les microleviers choisis doivent avoir une raideur de flexion latérale bien supérieure à la constante de raideur de torsion. Le choix des microleviers est donc primordial.

Le tableau 2.3 récapitule les caractéristiques physiques des deux différents types de pointes que nous avons testées pour réaliser les expériences de frottement. Les longueur, largeur, hauteur et épaisseur du microlevier et de la pointe sont des données constructeur alors que les raideurs normale k_N , latérale k_L et de torsion k_T ont été calculées à partir des travaux de P. Bilas [[BIL-05] pages 20 & 101].

	Longueur (μm)	Largeur (μm)	Hauteur (μm)	épaisseur (μm)	k_N (N/m)	k_L (N/m)	k_T (N/m)
Type A	225	30	15	3	3	300	346
Type B	80	30	18	1	2,5	2228	25

Tableau 2.3 : Caractéristiques physiques du microlevier et de la pointe pour deux différents types de pointes.

On peut constater que les pointes très longues (type A) ont une raideur latérale faible et une grande raideur de torsion, ce qui les rend particulièrement inadaptées à la détermination des propriétés de frottement. Au cours de ce travail nous avons donc travaillé avec des microleviers de type B.

Les microleviers utilisés sont tous élaborés à partir du silicium et fournis par la société microMash. Afin d'étudier les effets d'interface sur les propriétés tribologiques, nous avons utilisé différentes pointes :

- Non recouverte (silicium ou probablement SiO_2)
- Recouverte d'Or
- Recouverte de Si_3N_4

Les expériences ont été réalisées à l'air ambiant ou sous liquide. La vitesse de balayage pour tous les tests a été maintenue constante à $6 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.3.3. La nanoindentation

Les propriétés tribologiques d'un matériau sont intimement liées à ses propriétés mécaniques et notamment à son module d'Young et à sa dureté. Compte tenu de la faible épaisseur des tribofilms étudiés, seule la nanoindentation peut nous permettre de les caractériser.

La nanoindentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des films minces. Cela est rendu possible grâce à des résolutions en force de l'ordre du micronewton et en déplacement de l'ordre du nanomètre. Cette technique peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux couches minces. Les propriétés élastiques et plastiques des matériaux, à savoir le module d'Young et la dureté respectivement, peuvent ainsi être mesurées. Il existe aujourd'hui deux méthodes différentes pour accéder à ces paramètres. Une première méthode dite « statique », et une seconde dite "dynamique".

Dans la méthode dite « statique », le principe de mesure est le suivant : une pointe est positionnée à la verticale de l'échantillon et pénètre de façon contrôlée dans celui-ci en appliquant une charge croissante jusqu'à une profondeur maximale prédéfinie. La charge est alors progressivement réduite jusqu'à obtenir une relaxation partielle ou totale du matériau.

Durant un test d'indentation, un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors de la phase de charge et de décharge. Le résultat est une courbe charge-déplacement représentée à la figure 2.15.

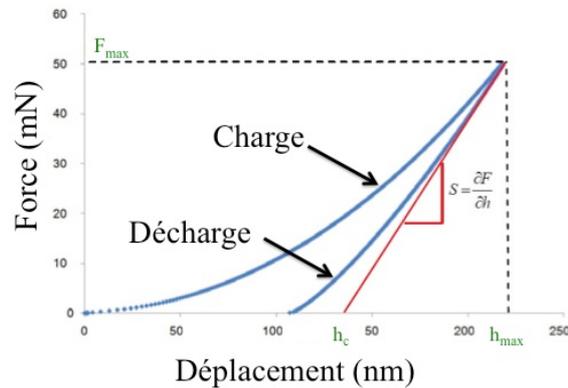


Figure 2.15 : Représentation d'une courbe force-déplacement au cours de la phase de charge et de décharge.

L'analyse de cette courbe combinée à une parfaite connaissance de la géométrie de l'indenteur (Berkovich dans notre cas) permet d'accéder aux deux principaux paramètres mécaniques que sont la dureté H et le module d'élasticité E .

En effet, la dureté et le module d'élasticité sont définis par la théorie d'Oliver et Pharr [OP-04] [OP-92] par les expressions suivantes :

$$H = \frac{F}{A_c} \quad \text{et} \quad E = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} S \quad (2.7) \text{ et } (2.8)$$

où F est la force appliquée, A_c l'aire de contact, β est un facteur correctif dont la valeur est comprise entre 1,02 et 1,09. Oliver et Pharr suggère de prendre $\beta=1,05$ [OP-04]. S est la raideur de contact, calculée à partir de la courbe de décharge.

Cependant, la grande limitation de cette méthode tient au fait qu'une courbe force-déplacement donne une valeur unique de la raideur de contact. Par conséquent, la détermination de l'évolution des propriétés mécaniques (H et E) en fonction de la profondeur d'indentation passe par la réalisation d'une multitude d'essais d'indentation à différentes profondeurs.

Le grand intérêt de la méthode dynamique ou mode CSM (Continuous Stiffness Measurement) réside dans le fait que l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la profondeur d'indentation est déterminée à partir d'un seul test d'indentation. Pour ce faire, une force alternative de petite amplitude (typiquement quelques nanomètres) est superposée à la composante continue de la force normale, cf. figure 2.16.

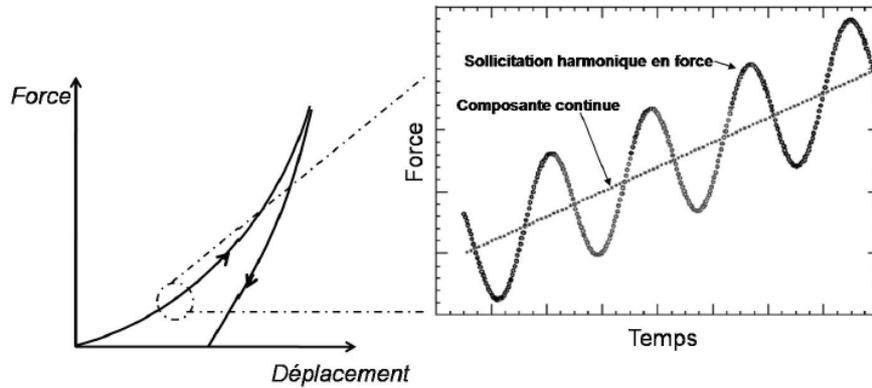


Figure 2.16 : Représentation du mode dynamique ou CSM. Une très faible sollicitation harmonique en déplacement (2nm) est superposée à la composante continue au cours de la phase de charge. Les nano-cycles de charge-décharge sont alors utilisés pour calculer les paramètres mécaniques tout au long de la pénétration.

La raideur de contact est alors obtenue en mesurant le déphasage ϕ entre l'amplitude des signaux de force et de déplacement [HAH-10] :

$$S = \frac{F_0}{z_0} \cos \phi - (K_i - m_i \omega^2) \quad (2.9)$$

où k_i et m_i représentent respectivement la raideur et la masse de l'indenteur tandis que F_0 et z_0 représentent respectivement l'amplitude de la force d'excitation et l'amplitude de déplacement du signal de réponse. La fréquence d'oscillation est notée ω .

Connaissant la raideur de contact pour chaque profondeur d'indentation, il est alors possible de déduire l'aire de contact et donc de remonter aux paramètres mécaniques (H et E) tout au long de la pénétration.

Nous avons également utilisé le nanoindenteur en tant que profilomètre. En appliquant une très faible force, de l'ordre $1 \mu\text{N}$, de façon à ne pas déformer le tribofilm et l'arracher durant le profil, on obtient une cartographie en trois dimensions de sa topographie. Cette cartographie résulte d'une soixantaine de profils 2D, chacun espacé de $2 \mu\text{m}$, qui sont ensuite traités pour obtenir une vue tridimensionnelle du tribofilm. Contrairement à l'AFM dont le balayage en X et Y est limité à $100 \mu\text{m}$, le nanoindenteur nous permet de scruter le film sur toute la largeur de la trace.

Afin d'étudier la structure interne des tribofilms, nous avons utilisé le nanoindenteur en mode balayage, mais en appliquant cette fois, une force normale suffisamment importante pour enlever les premières dizaines voire centaines de nanomètres de matière constituant le tribofilm. Les surfaces nouvellement révélées ont ensuite été étudiées par AFM.

Le nanoindenteur utilisé au cours de ce travail est un nanoindenteur XP équipé d'un mode CSM et commercialisé par la société Agilent.

2.3.4. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB (ou SEM pour "Scanning Electron Microscopy") est une technique d'observation de la surface. Cette technique consiste à balayer par un faisceau d'électrons la surface de l'échantillon et à analyser soit les électrons rétrodiffusés, soit les électrons secondaires émis par les atomes de la surface.

En effet, lorsque les électrons bombardent un matériau, ils peuvent interagir de manière élastique et être rétrodiffusés par les atomes de la surface. Ces électrons de haute énergie (identique à celle des électrons incidents) sont sensibles au numéro atomique des atomes en surface et donnent donc des indications sur la composition élémentaire de la surface.

Les électrons incidents peuvent aussi interagir de façon inélastique avec le matériau et générer ainsi de nombreux phénomènes secondaires tels que l'émission d'électrons et de photons. Les électrons secondaires sont de faible énergie et leur détection hors de la surface est limitée par la quantité de matière traversée. L'analyse de ces électrons renseigne alors sur la topographie de la surface. Les informations sur la composition élémentaire de l'échantillon sont déduites à partir des photons X qui possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (Energy Dispersive Spectroscopy ou Spectroscopie en énergie).

Notons que les électrons incidents interagissent avec un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Dans cette étude, toutes les images de microscopie électronique à balayage qui seront présentées ont été obtenues avec un microscope Quanta 250 commercialisé par la société FEI et équipé d'un détecteur EDS XMAX commercialisé par la société Oxford.

2.3.5. La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission MET (ou " Transmission Electron Microscopy " TEM) a été inventée par Knoll et Ruska en 1931. Cette technique est devenue indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Le principe de fonctionnement est similaire à celui du MEB. En effet, des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon, les électrons interagissent de différentes manières avec celui-ci. Les électrons transmis sont alors analysés par un détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Le MET possède deux principaux modes de fonctionnement, le mode image et le mode diffraction présenté à la figure 2.17, qui exploitent les interférences produites par les interactions entre les électrons émis et l'échantillon. L'information morphologique de l'échantillon est directement donnée en mode image tandis que l'aspect structural est plutôt obtenu en mode diffraction.

En mode image, le contraste obtenu est dépendant de l'épaisseur de l'échantillon, sa densité ou sa nature chimique.

En mode diffraction, le détecteur est placé dans le plan focal de la lentille objectif. Les clichés de diffraction obtenus, présentent des points ou des anneaux lumineux qui correspondent aux nœuds du réseau cristallin respectant les conditions de Bragg. Notons que la position des taches est directement liée aux distances interatomiques.

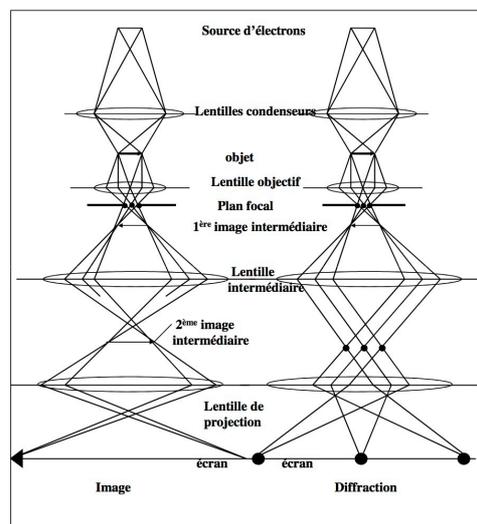


Figure 2.17 : Représentation de la formation des images et des clichés de diffraction en microscopie électronique en transmission.

En outre, en microscopie électronique dite conventionnelle, l'image peut être obtenue selon deux modes. Le mode champ clair (ou bright field) qui consiste à éliminer tous les faisceaux

diffractés à l'aide d'un diaphragme de contraste situé dans le plan focal de la lentille objectif, ainsi seul le faisceau transmis contribue à la formation de l'image. L'intensité de l'onde diffusée dépend de plusieurs paramètres comme : la nature des atomes constituant la zone observée, l'épaisseur de l'échantillon et son orientation par rapport au faisceau. Les variations de ces facteurs au sein de la région observée produisent le contraste de l'image.

Le mode champ sombre (ou dark field), dans lequel l'image est formée en sélectionnant un faisceau diffracté selon une direction particulière. Ce mode est notamment utile pour la caractérisation microstructurale des matériaux à plusieurs phases ou à plusieurs orientations, car pour l'onde sélectionnée, seules les régions ayant donné naissance au faisceau diffracté apparaissent en claire et le reste demeure sombre.

Des images en haute résolution résultant des interférences entre plusieurs faisceaux d'électrons pourront être aussi obtenues. Elles pourront être comparées à des images simulées afin de déterminer la structure atomique des matériaux.

Le microscope électronique en transmission que nous avons utilisé pour nos investigations est un MET-FEI Tecnai F 20 XTwin à canon à émission de champ.

Chapitre 3.

Nanostructuration des tribofilms

Dans ce chapitre nous étudions la morphologie de tous les tribofilms utilisés au cours de ce travail. Dans la première partie du chapitre nous présentons la nanostructuration de surface des tribofilms étudiée par microscopie optique, microscopie à force atomique et par profilométrie. Dans la seconde partie, nous présenterons la nanostructuration en volume des tribofilms de graphite UF4 étudiée par microscopie électronique en transmission et par AFM après abrasion de la surface. De plus, tous les tribofilms ont été réalisés à partir de la technique (décrite au Chapitre 2) et le nombre de cycles de frottement a été gardé constant de manière à étudier les tribofilms dans des conditions identiques d'élaboration.

3.1. Etat de surface du substrat (Acier 100Cr6)

Avant la formation des tribofilms, la surface du substrat a été préalablement dépolie afin de permettre aux composés une meilleure adhérence. La figure 3.1 présente les images et les profils topographiques de microscopie à force atomique à faible (3.1a et 3.1b) et fort grandissement (3.1c et 3.1d) du substrat après le dépolissage.

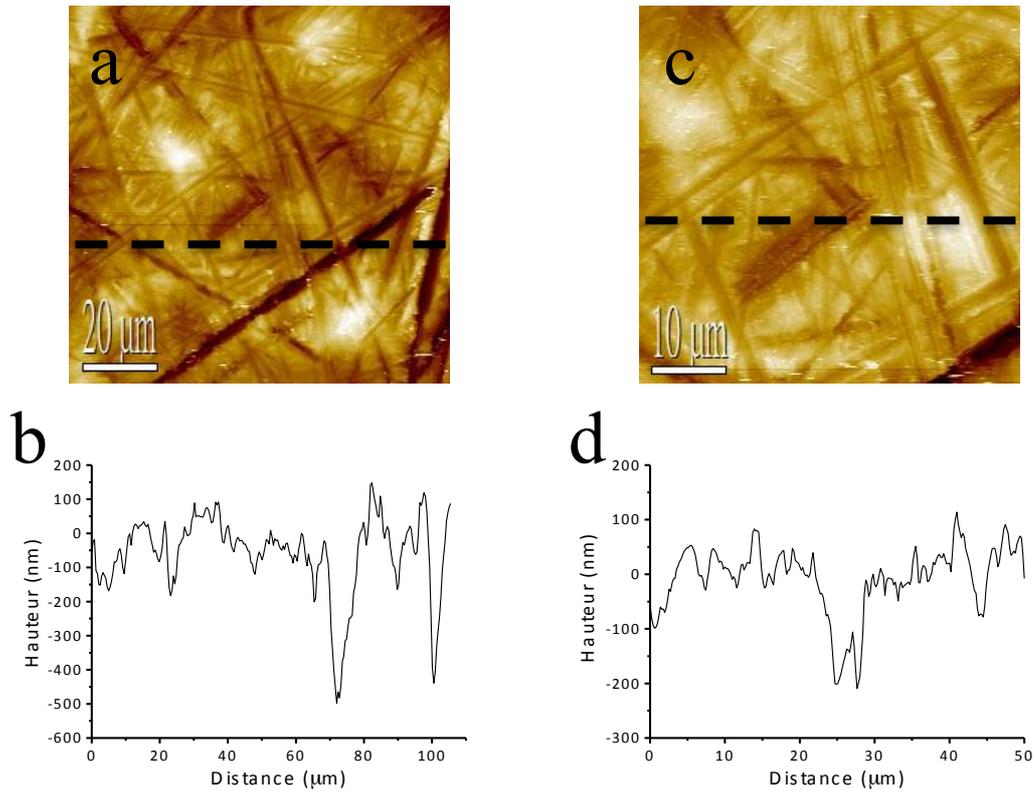


Figure 3.1 : Images et profils topographiques du substrat en microscopie à force atomique à faible (a, b) et fort grandissement (c, d).

Les images topographiques montrent que les rayures créées par le dépolissage ont des orientations, des largeurs et des profondeurs diverses et variées. Les rayures les plus importantes ont une largeur de 10 μm et une profondeur variant de 200 à 500 nm. En outre, la rugosité moyenne du substrat est de l'ordre de 50 nm.

3.2. Morphologie de surface des tribofilms

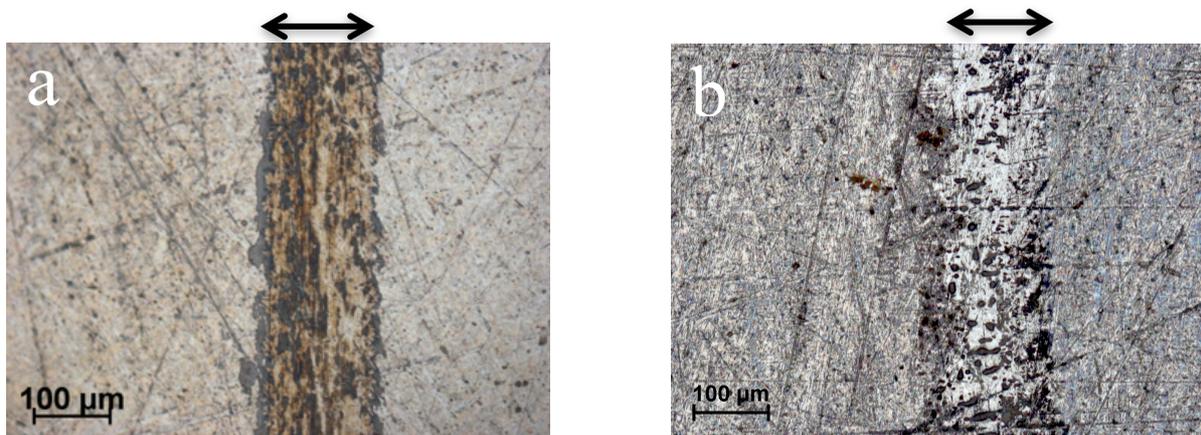
3.2.1. Les tribofilms formés à partir des particules seules

Deux méthodes ont été utilisées pour élaborer les tribofilms dit "secs". La première qui consiste, après dépôt de la poudre, à effectuer trente cycles de frottement à l'aide du macrotribomètre, et la seconde qui consiste après ces 30 cycles de frottement à réintroduire des particules dans le contact et à réaliser à nouveau 30 cycles de frottement. Cette opération est répétée deux fois afin d'obtenir des tribofilms d'épaisseur plus importante.

Les premiers tribofilms sont dit "fins" et les seconds "épais". La majorité des expériences ayant été réalisées sur les tribofilms dit "fins", les résultats concernant ces derniers seront principalement présentés. Pour les tribofilms "épais" seules les analyses et épaisseurs seront présentés, les analyses de topographie de surface donnant des résultats identiques.

3.2.1.1. Topographie des tribofilms "fins"

La figure 3.2 présente la morphologie de surface des tribofilms de graphite UF4 (a), de NiPS₃ (b) et de MoS₂ (c) en microscopie optique en champ clair.



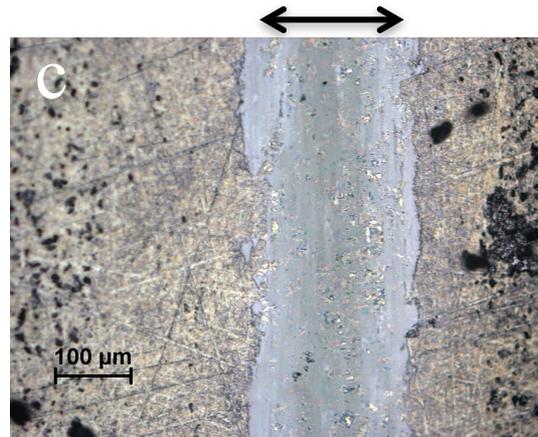
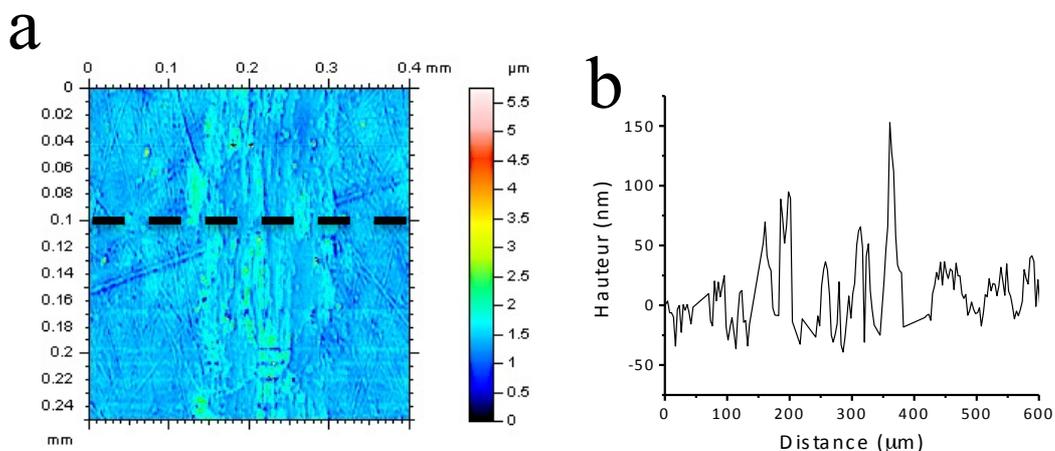


Figure 3.2 : Images en microscopie photonique en champ clair des tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS₃ (b) et de MoS₂ (c).

Dans le cas des tribofilms de graphite UF4 et de NiPS₃, l'analyse de la trace en microscopie photonique montre que la largeur de la trace de frottement qui est d'environ 140 µm est en adéquation avec celle prédite par la théorie de Hertz pour un contact acier/acier. De plus, ces tribofilms sont répartis de façon inhomogène le long de la trace et sont constitués d'îlots de films de quelques dizaines de microns de largeur.

Dans le cas des tribofilms de MoS₂, on remarque que la largeur de la trace est de l'ordre de 210 µm, soit une largeur bien supérieure à celle prévue par la théorie de Hertz, et que le film couvre entièrement la surface de frottement.

La figure 3.3 présente les cartographies et profils topographiques des tribofilms de graphite UF4 (a, b), de NiPS₃ (c, d) et de MoS₂ (e, f). Dans le cas des tribofilms de graphite UF4, le tribofilm étant peu adhérent au substrat, la cartographie de la trace de frottement a été obtenue par profilométrie optique alors que pour les autres tribofilms, elle a été obtenue au moyen d'un palpeur mécanique.



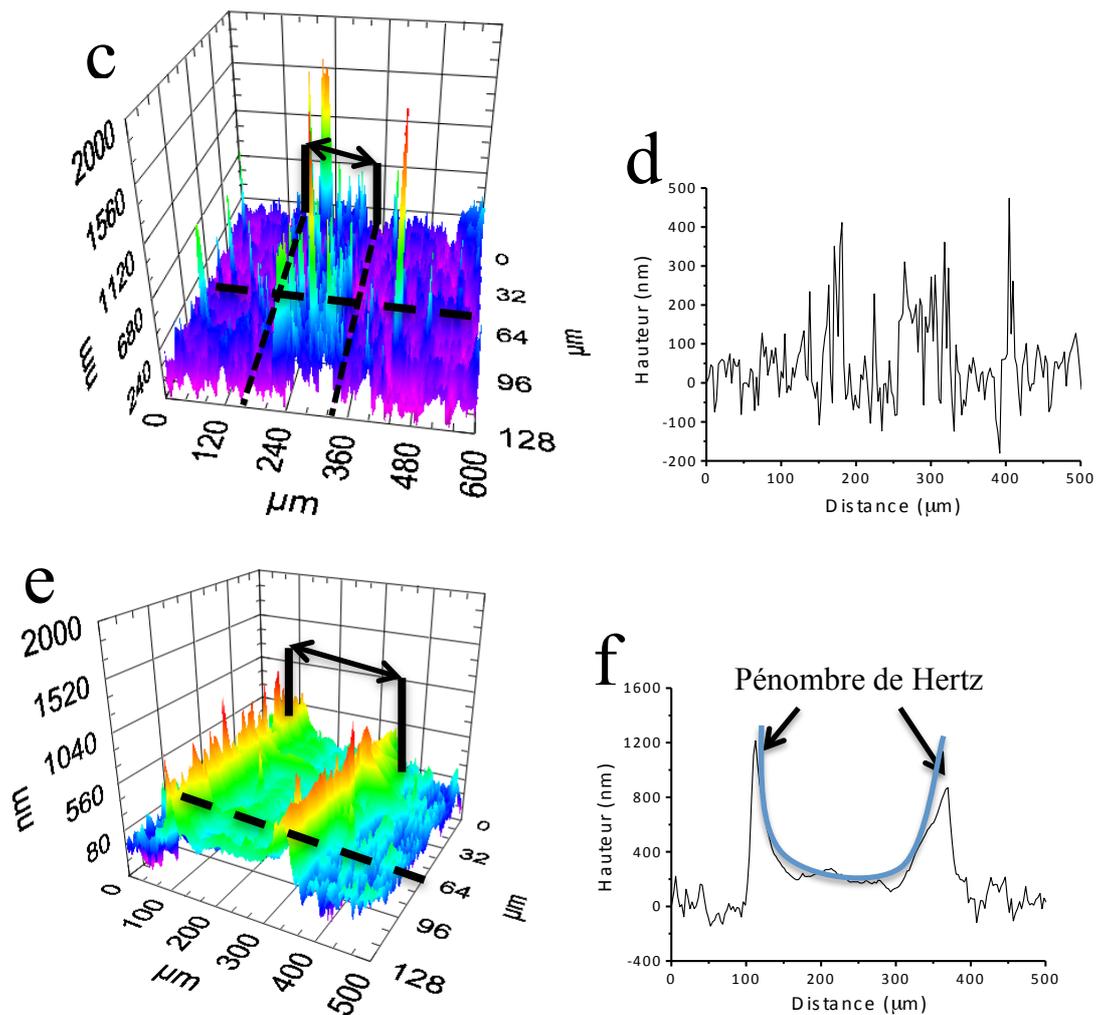


Figure 3.3 : Cartographies et profils topographiques des tribofilms formés de graphite UF4 (a, b), de NiPS₃ (c, d) et de MoS₂ (e, f). Le profil de la bille (en trait continu bleu) est superposé au profil topographique pour le tribofilm de MoS₂. Les profils topographiques sont associés aux traits reportés sur les cartographies.

Les cartographies 3.3a et 3.3c confirment l'inhomogénéité des tribofilms de graphite UF4 et de NiPS₃ ainsi que leur structure en îlots. Les profils topographiques associés, présentés aux figures 3.3b et 3.3d respectivement et réalisés le long de la trace de frottement indiquent que les îlots ont une épaisseur variant de 50 à 150 nm pour les tribofilms de graphite UF4 et une épaisseur maximale de 200 nm pour ceux de NiPS₃.

La cartographie topographique de la trace de MoS₂ représentée à la figure 3.3e confirme l'homogénéité du film et montre que la géométrie de la trace suit celle d'un contact conforme. En outre, on remarque sur le profil topographique présenté à la figure 3.3f, que l'épaisseur du tribofilm dans la pénombre de Hertz (la zone de basse pression) est proche du micromètre alors que dans la zone de forte pression (au centre du tribofilm) l'épaisseur est proche de 200 nm.

Les analyses topographiques des surfaces réalisées par AFM à faible grandissement sont présentées à la figure 3.4.

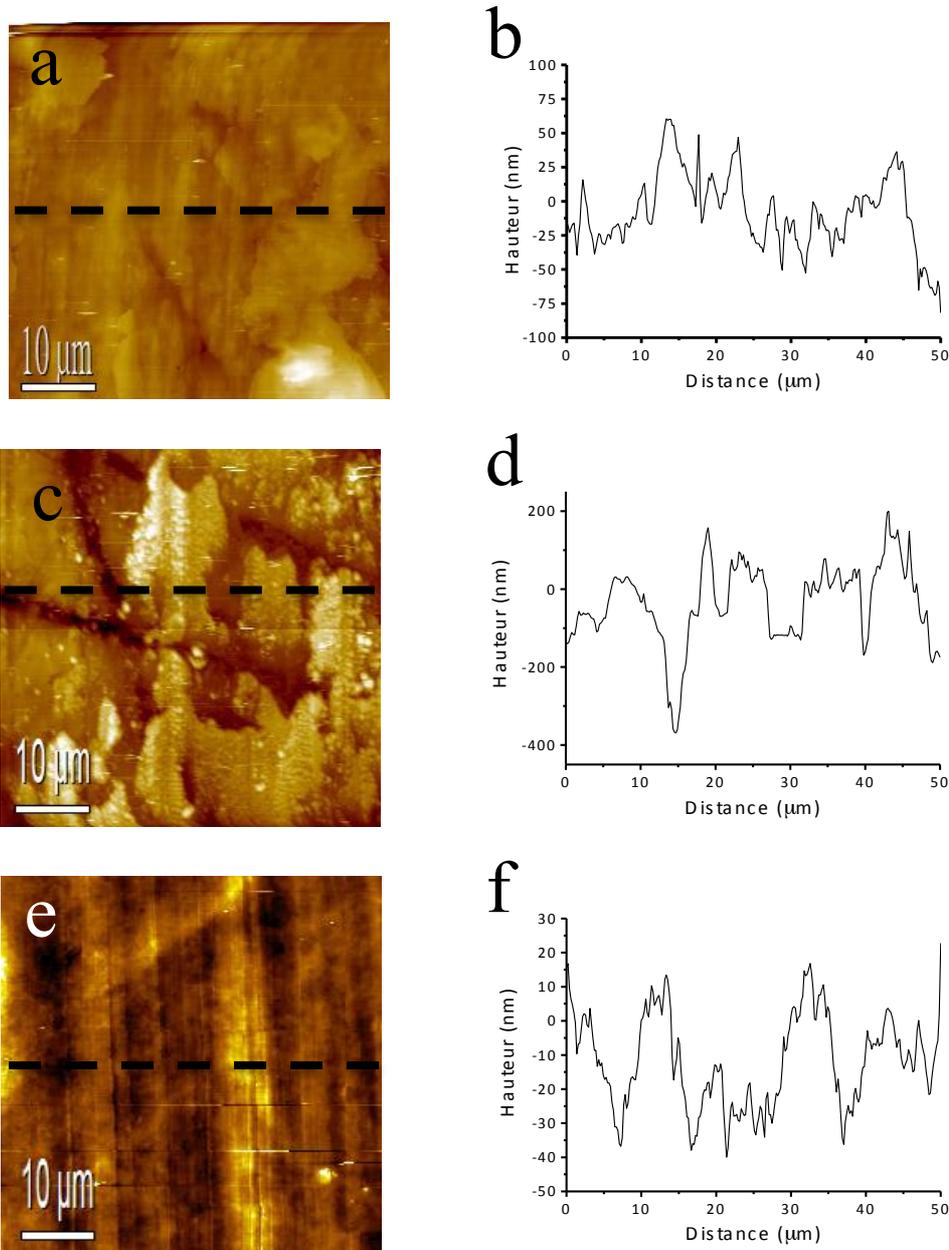
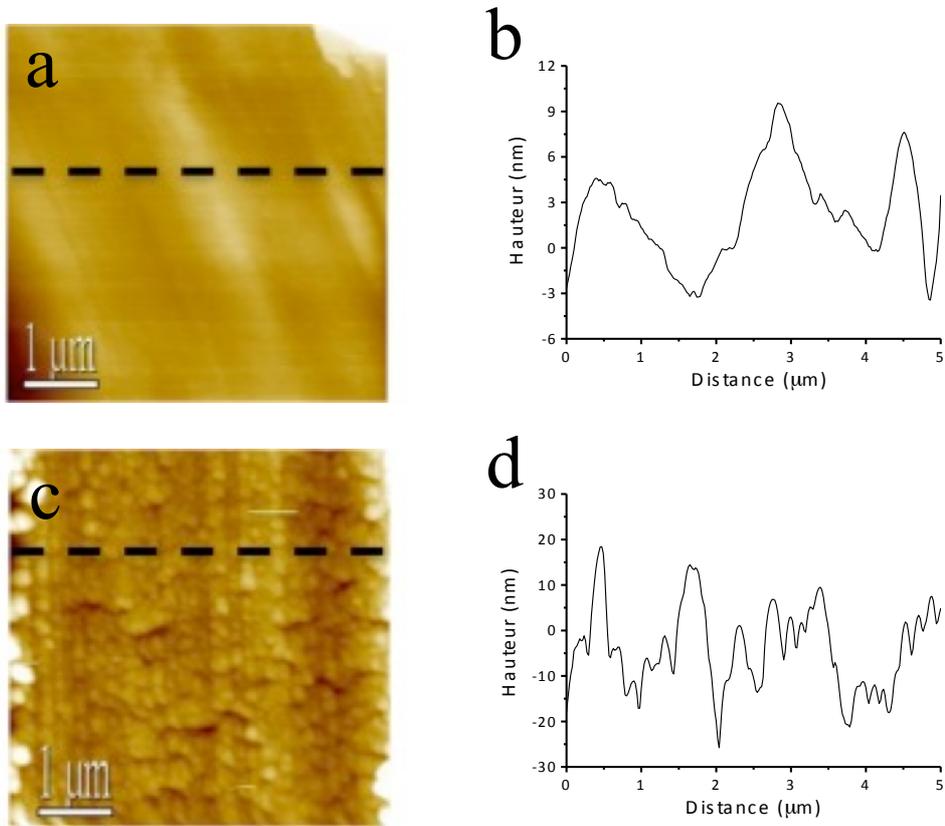


Figure 3.4 : Images et profils topographiques AFM à faible grandissement des tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS₃ (b) et de MoS₂ (c).

Les images enregistrées sur les tribofilms de graphite UF4 (figure 3.4a), de NiPS₃ (figure 3.4c) et de MoS₂ (figures 3.4e) montrent la présence de nombreuses rayures de frottement en surface, leur profondeur étant de quelques dizaines de nanomètres. Ces dernières confirment la présence d'usure par abrasion durant la formation des tribofilms. En accord avec les cartographies présentées précédemment, on retrouve la structure en îlots des films de graphite et de NiPS₃ alors que celle des tribofilms de MoS₂ est très homogène. Les profils topographiques associés (figures 3.4b, 3.4d et 3.4f) montrent que la rugosité de la surface est

associée aux rayures de frottement alors que les ondulations de quelques dizaines de microns de longueur d'onde sont liées aux variations d'épaisseur des tribofilms (cf. Annexe A).

A plus fort grossissement, les analyses topographiques de la surface des tribofilms réalisés par AFM sont présentées à la figure 3.5.



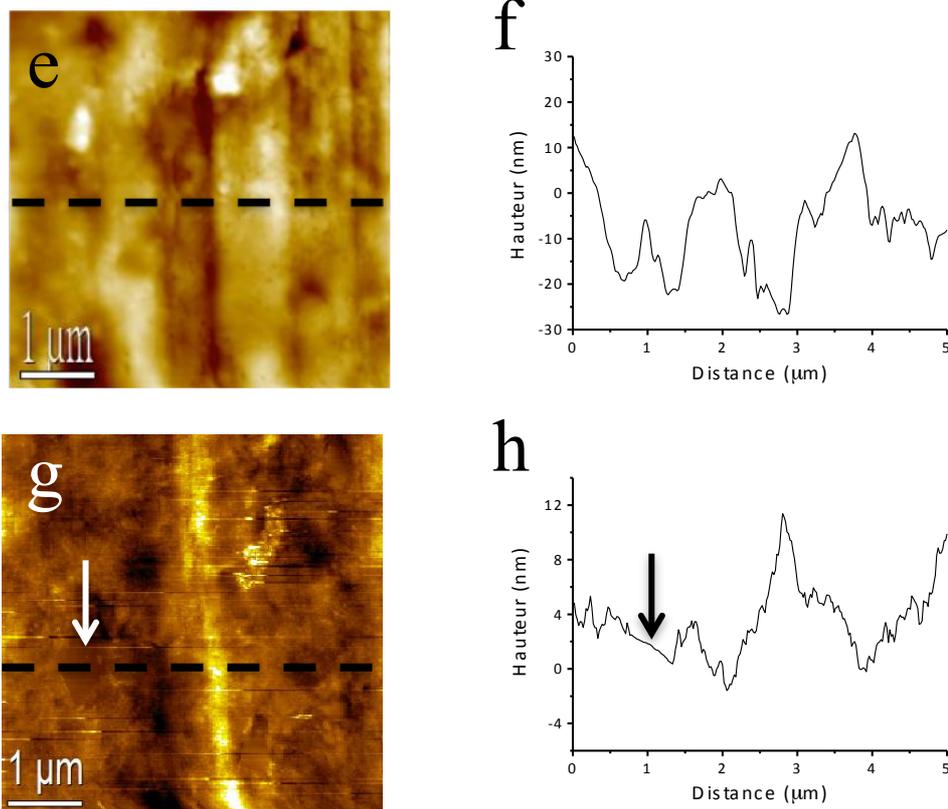


Figure 3.5 : Images et profils topographiques AFM à fort grandissement des tribofilms formés de graphite UF4 (a, b), de NiPS₃ (c,d et e, f) et de MoS₂ (g, h).

La surface des tribofilms de graphite UF4, présentée à la figure 3.5a, apparaît extrêmement lisse et le profil topographique représenté à la figure 3.5b montre que la rugosité moyenne de la surface est de l'ordre de quelques nanomètres.

Dans le cas des tribofilms de NiPS₃, deux types de sous structures apparaissent à fort grandissement : l'une d'aspect granulaire et représentée à la figure 3.5c. Le profil topographique associé à cette image (figure 3.5d) montre que la rugosité vaut environ 10 nm. Le diamètre moyen des grains est estimé à 200 nm (sans tenir compte de la convolution pointe/échantillon). Cette taille de particules est maximale, car elle tient compte de la convolution de la pointe avec la rugosité de la surface. En outre, la surface présente des ondulations de quelques micromètres de période spatiale, probablement induites par les rayures de frottement. Ces dernières ont des hauteurs crête à crête estimée à environ 30 nm. L'autre sous structure, présentée à la figure 3.5e, est caractérisée par des ondulations identiques aux précédentes (figure 3.5f) mais de rugosité plus faible, environ 5 nm. Nous n'observons pas la présence de grains sur ces surfaces.

Pour les tribofilms de MoS₂, la surface à fort grandissement, présentée à la figure 3.5g, est similaire à celle des tribofilms de graphite UF4, à ceci près qu'elle présente des platelets. Ces platelets sont repérés par les flèches sur l'image et sur le profil topographique (figure 3.5h) et

l'on remarque que leur surface est atomiquement lisse. Une étude statistique de la taille moyenne des platelets ainsi que la surface occupée par ces derniers a été réalisée sur 30 images de $100 \mu\text{m}^2$. Il en ressort que 99 % des platelets ont une taille inférieure à 300 nm.

Un histogramme représentant le nombre de platelets par image en fonction de leur taille est reporté à la figure 3.6.

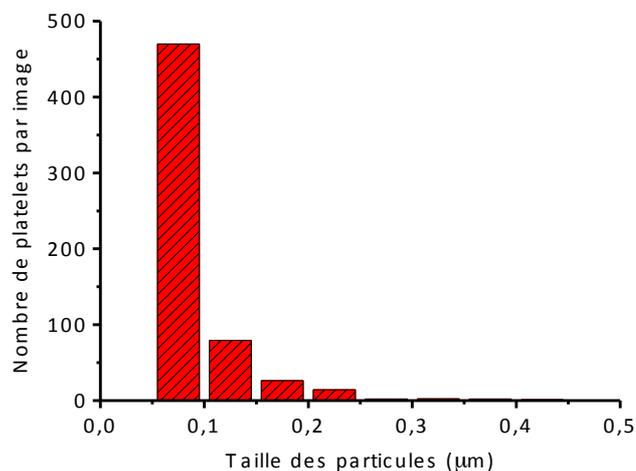
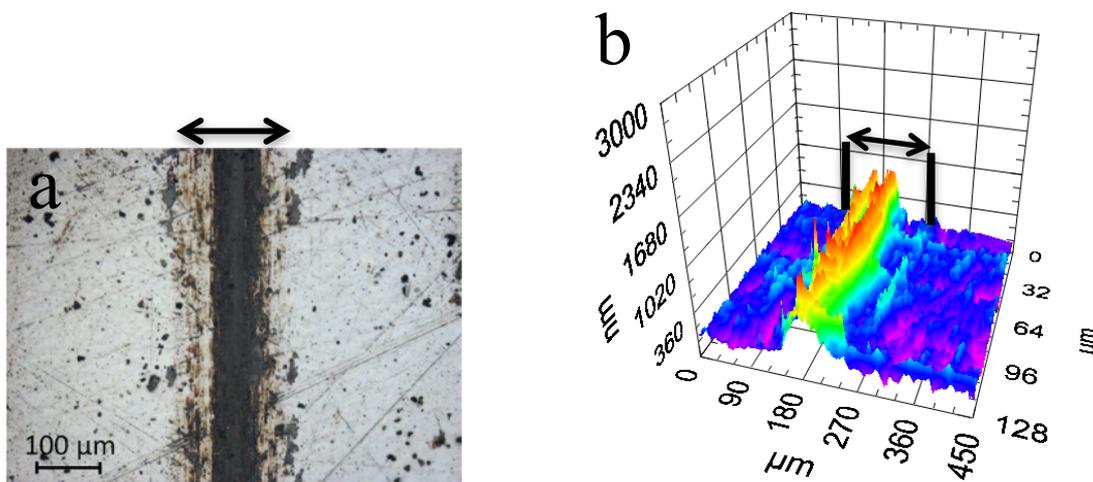


Figure 3.6 : Histogramme représentant le nombre de platelets observés pour les tribofilms de MoS_2 par image ($25\mu\text{m}^2$) en fonction de leur taille.

On en déduit que la taille moyenne des platelets est de 75 nm et que ces derniers recouvrent moins de 6 % de la surface du tribofilm.

Pour l'analyse des propriétés mécaniques des tribofilms de graphite UF4 et de NiPS_3 , nous avons été amenés à élaborer des tribofilms plus épais. La figure 3.7 représente les photographies optiques des tribofilms ainsi que les cartographies topographiques associées des traces de frottement élaborées à partir de particules de graphite UF4 et de NiPS_3 .



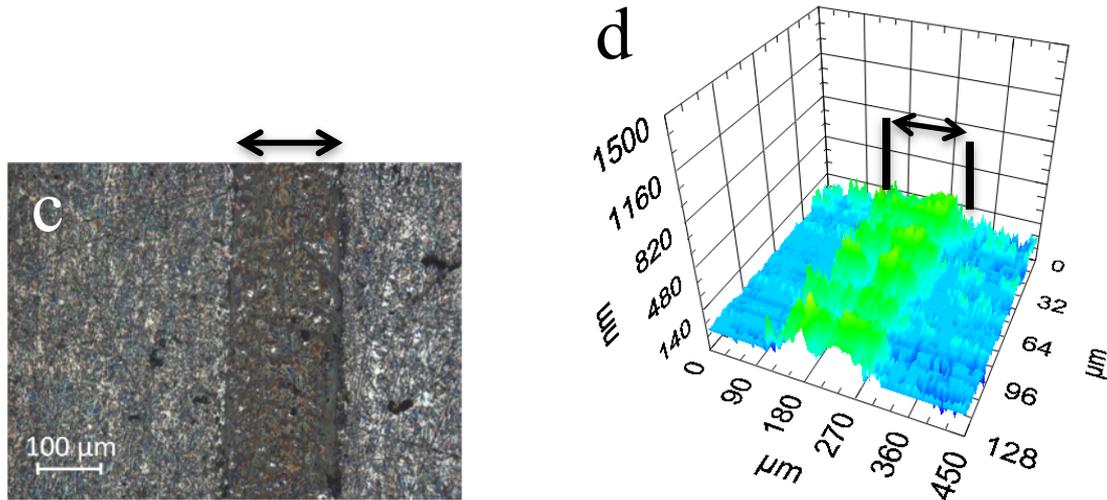


Figure 3.7 : Images en microscopie photonique et cartographies topographiques des tribofilms épais de graphite UF4 (a, b) et de NiPS₃ (c, d).

On peut remarquer sur la figure 3.7a qui représente la photographie optique du tribofilm de graphite UF₄, que le film recouvre uniformément la trace de frottement. La largeur de la trace semble être inférieure à celle prévue par la théorie de Hertz mais cette largeur est liée au processus d'élaboration des tribofilms. En effet, les particules sur le bord de la trace sont ramenées au centre du contact afin de réaliser à nouveau le test de frottement. La cartographie de la trace, présentée à la figure 3.7b, montre que le tribofilm a une épaisseur moyenne proche de 500 nm en son centre.

La photographie optique et la cartographie des tribofilms épais de NiPS₃, sont représentées respectivement aux figures 3.7c et 3.7d. Comme dans le cas du graphite UF₄, le tribofilm ainsi élaboré est plus homogènement réparti sur la surface de la trace de frottement. L'épaisseur du tribofilm est estimée à 200 nm.

3.2.2. Les tribofilms formés en présence d'éther de pétrole

Afin de comparer la nanostructure des tribofilms secs et éther, ces derniers sont élaborés durant le même nombre de cycles de frottement, soit 30 cycles.

Les images en microscopie photonique en champ clair des traces de frottement, sont présentées à la figure 3.8a pour les tribofilms de graphite UF₄, figure 3.8b pour ceux de NiPS₃ et à la figure 3.8c pour ceux de MoS₂. On constate que les tribofilms recouvrent toute la surface de frottement. D'autre part, on remarque que la largeur des traces varie entre 140 et 300 μm. Cela peut s'expliquer par une différence d'épaisseur du film initial (le film burnishé) et par la présence d'un convergent autour de la bille au cours du frottement.

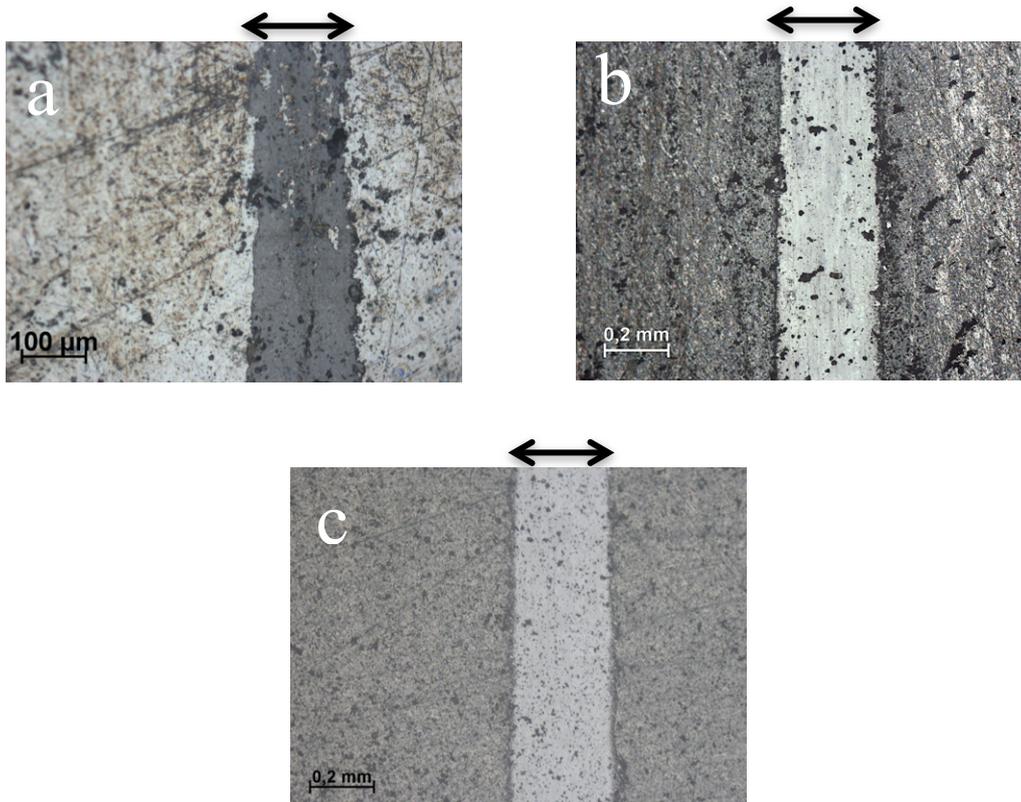
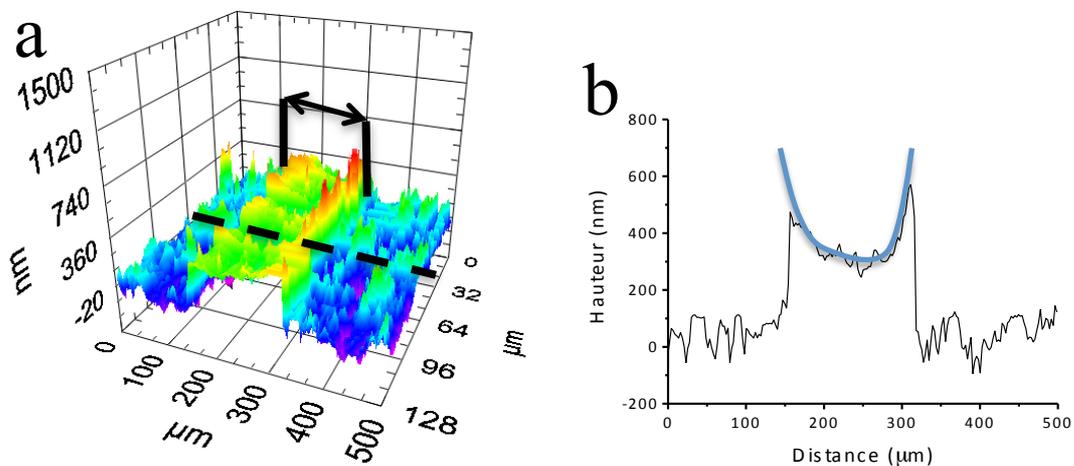


Figure 3.8 : Images en microscopie photonique en champ clair des tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS₃ (b) et de MoS₂ (c).

En outre, quelques amas de particules sont visibles à la surface des tribofilms et correspondent à des particules qui se sont déposées après le frottement (pendant l'évaporation du liquide).

La figure 3.9 présente les cartographies et profils topographiques des tribofilms de graphite UF4 (a, b), de NiPS₃ (c, d) et de MoS₂ (e, f) obtenus au moyen d'un palpeur mécanique.



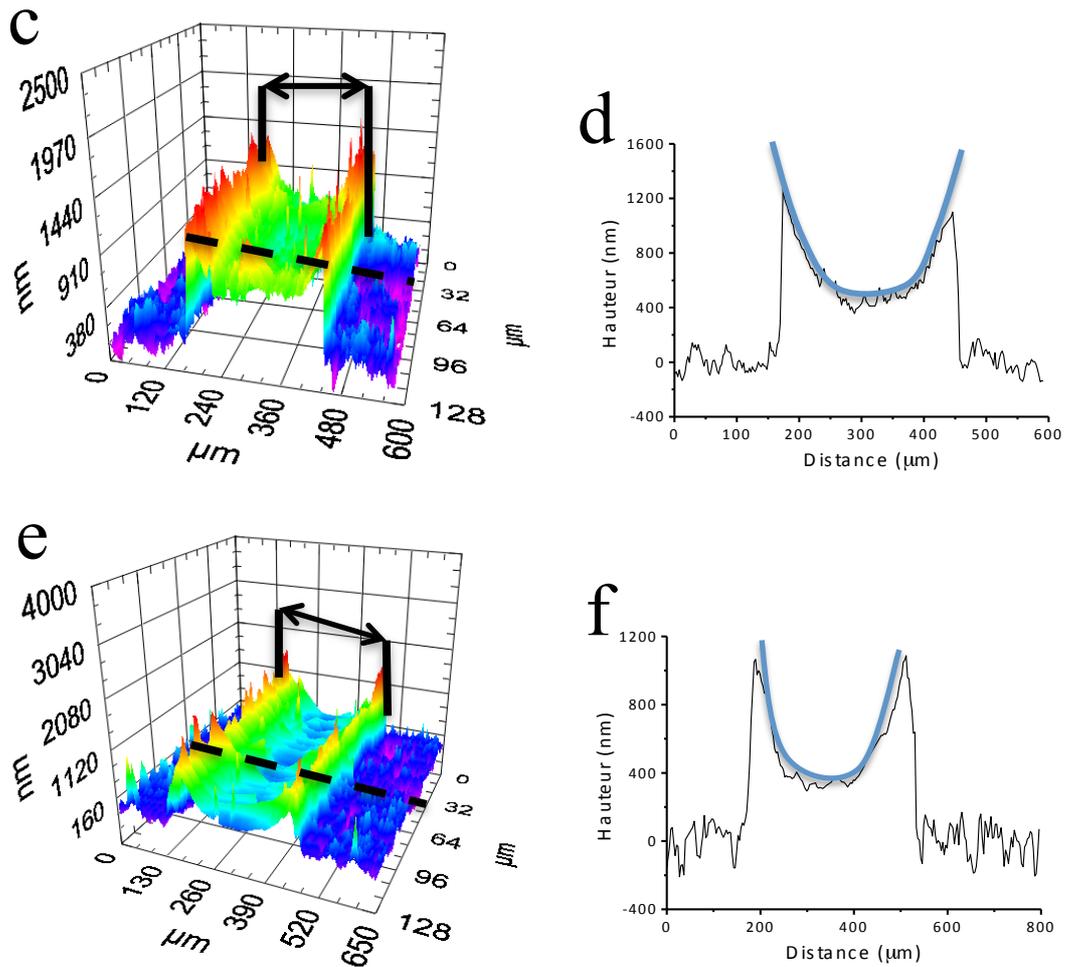


Figure 3.9 : Cartographies et profils topographiques des tribofilms formés de graphite UF4 (a, b), de NiPS₃ (c, d) et de MoS₂ (e, f). Le profil de la bille (en trait continu bleu) est superposé au profil topographique pour chaque tribofilm. Les profils topographiques sont associés aux traits reportés sur les cartographies.

Les cartographies et les profils topographiques montrent que la géométrie de la trace de frottement suit celle de la bille et que le contact est donc conforme. En outre, on peut remarquer que les tribofilms ont une épaisseur comprise entre 200 et 400 nm au centre (zone de haute de pression) et une épaisseur supérieure au micromètre sur les côtés (zone de basse pression).

Les images et les profils topographiques représentant la topographie de la surface en AFM et à faible grandissement de ces tribofilms sont reportées aux figures (3.10a, 3.10b) pour les tribofilms de graphite UF4, (3.10c, 3.10d) pour ceux de NiPS₃ et aux figures (3.10e, 3.10f) pour ceux de MoS₂.

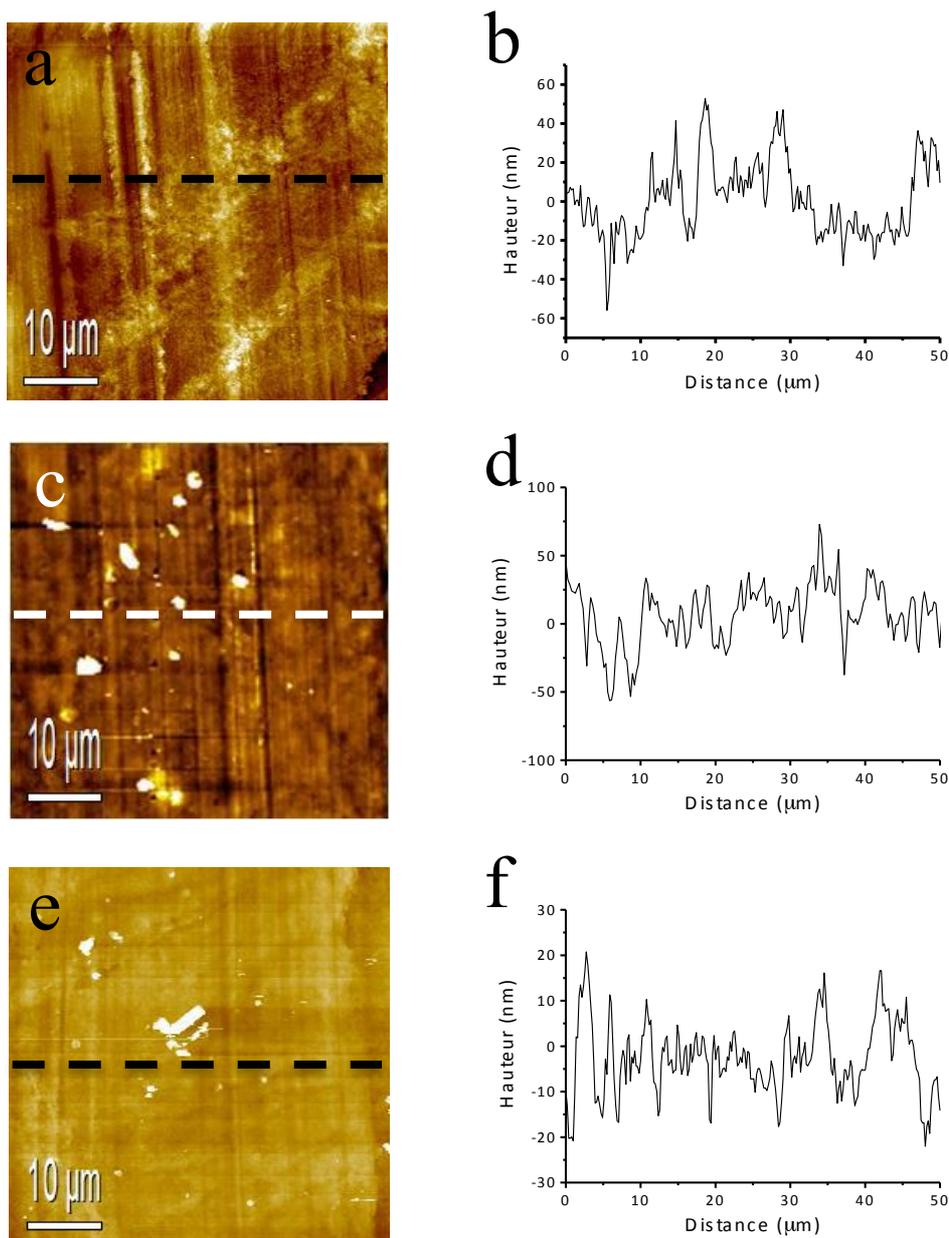


Figure 3.10 : Images et profils topographiques AFM à faible grandissement des tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS₃ (b) et de MoS₂ (c).

A cette échelle, les tribofilms présentent une surface homogène. On observe cependant la présence de nombreuses rayures induites par le frottement à macro-échelle. Certaines particules déposées après frottement sont aussi visibles et repérées en surbrillance sur les images topographiques. Les profils topographiques montrent que la rugosité de la surface est semblable à celle des tribofilms formés à partir des particules seules, soit environ 10 à 15 nm, et est associé aux rayures.

Les images et les profils topographiques représentant la topographie de la surface en AFM à fort grandissement de ces tribofilms sont reportées aux figures (3.11a, 3.11b) pour les tribofilms de graphite UF4, (3.11c, 3.11d) pour ceux de NiPS₃ et aux figures (3.11e, 3.11f) pour ceux de MoS₂.

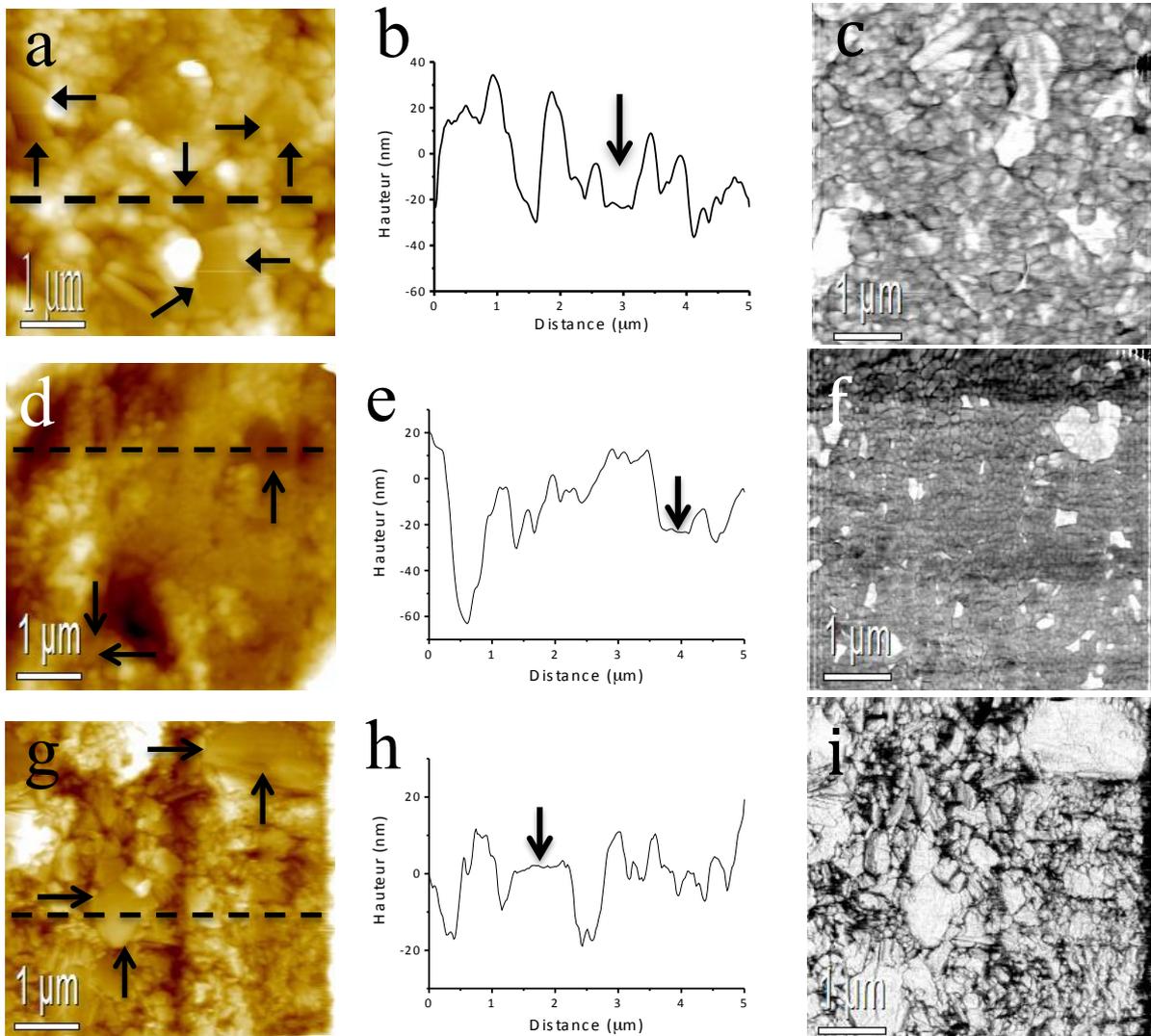


Figure 3.11 : Images et profils topographiques AFM à fort grandissement des tribofilms formés de graphite UF4 (a, b), de NiPS₃ (d, e) et de MoS₂ (g, h). Afin de mieux mettre en évidence les platelets, les images de frottement sont aussi représentées pour les tribofilms de graphite UF4 (c), de NiPS₃ (f) et de MoS₂ (i).

A fort grandissement, les tribofilms présentent une surface hétérogène. Celle-ci est constituée de platelets (repérés par les flèches sur les images topographique et par une surbrillance sur les images de frottement) espacés par une zone d'aspect granulaire constituée de particules d'une dimension moyenne de 200 nm. Les profils topographiques montrent qu'à cette échelle, la rugosité de la zone granulaire est de quelques nanomètres et que les platelets sont très lisses à l'échelle atomique.

Dans le but de connaître la répartition et la quantité des platelets à la surface des tribofilms, une étude statistique a été effectuée à partir de l'observation de 50 images de frottement AFM de $100 \mu\text{m}^2$ chacune. Il en ressort que les platelets sont aléatoirement distribués sur la surface des tribofilms.

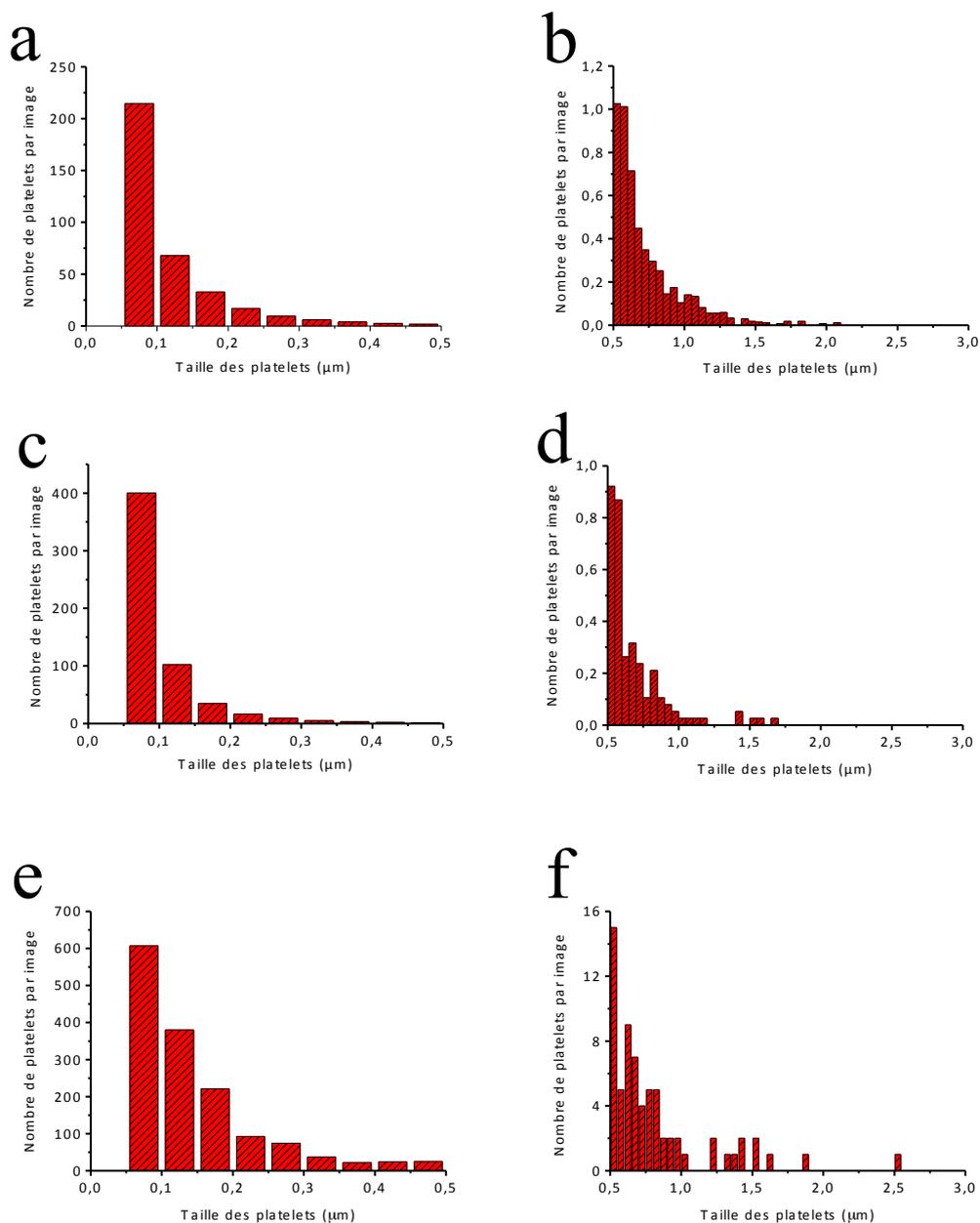


Figure 3.12 : Histogrammes représentant le nombre de platelets par image en fonction de leur taille pour les tribofilms formés de graphite UF4 (a), de NiPS₃ (b) et de MoS₂ (c).

Les histogrammes représentant le nombre de platelets pour des tailles de particules inférieures à $0,5 \mu\text{m}$ et comprise entre $0,5$ et $3 \mu\text{m}$ sont présentés à la figure 3.12, respectivement pour les tribofilms de graphite UF4 (a, b), pour ceux de NiPS₃ (c, d) et pour ceux de MoS₂ (e, f).

De ces histogrammes, on en déduit que 99 % des platelets de graphite UF4 et de NiPS₃ ont une taille inférieure à 0,5 µm. Dans le cas des tribofilms de MoS₂, ce sont 97 % des platelets qui ont une taille inférieure à 0,5 µm.

De plus on peut constater que la taille moyenne des platelets pour les trois tribofilms est d'environ 75 nm. On peut aussi observer que les tribofilms de MoS₂ sont constitués de particules de très grande taille (2 à 3 µm) et en quantité beaucoup plus importante que les autres tribofilms. Dans le cas des tribofilms MoS₂, les platelets recouvrent près de 70 % de la surface des films alors que les taux de recouvrement pour les tribofilms de graphite UF4 et de NiSP3 sont égaux à 8 % et 10 % respectivement.

En résumé, le tableau 3.1 récapitule la nanostructuration de surface des tribofilms secs et éther.

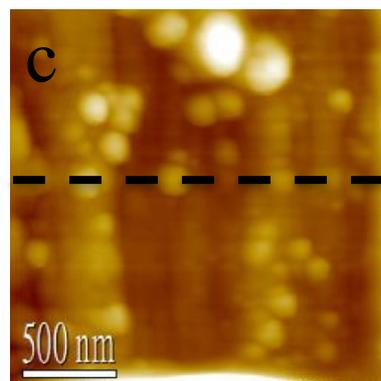
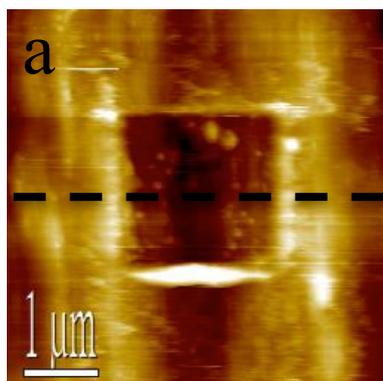
		Tribofilms	Topographie de surface à l'échelle macro	Topographie de surface à l'échelle nano	Epaisseur (nm)
Sous air ambient		Graphite UF4 fins	Structure en îlots	Extrêmement lisse (Rugosité \approx 10 nm)	50-100
		Graphite UF4 épais	Surface homogène		500-600
		NiPS ₃ fins	Structure en îlots	Deux sous-structures : <ul style="list-style-type: none"> • Aspect granulaire (taille des grains \approx 200 nm et Rugosité \approx 10 nm) • Lisse (Rugosité $<$ 5 nm) 	150-200
		NiPS ₃ épais	Surface homogène		200-250
		MoS ₂ fins	Surface homogène		Extrêmement lisse (Rugosité \approx 10 nm)
	En présence de liquide		Graphite UF4	Surface homogène couvrant la totalité de la surface frottante	Surface Hétérogène : <ul style="list-style-type: none"> • Zone platelets (8 à 10% de la surface) (taille des platelets \approx 125 nm) • Zone granulaire (taille des grains \approx 200 nm)
		NiPS ₃	70% de la surface couverte par des platelets		200-400
		MoS ₂	70% de la surface couverte par des platelets		200-400

3.3. Nanostructuration en volume des tribofilms graphitiques

Dans cette partie, nous analysons la nanostructuration en volume des tribofilms. Cette étude n'a porté que sur les tribofilms formés à partir de graphite UF4. Afin d'étudier en volume les tribofilms d'UF4, nous avons utilisé l'AFM et le nanoindenteur pour enlever les couches superficielles. Pour ce faire, la pointe balaye la surface en appliquant une force normale contrôlée. Les surfaces nouvellement révélées sont alors étudiées par AFM. Des études en microscopie électronique en transmission ont aussi été réalisées pour définir la structure cristallographique des films. Pour ce faire, les tribofilms doivent être décollés du substrat en utilisant un vernis qui se fixe au tribofilm. Par la suite le vernis est décollé, arrachant le tribofilm du substrat. Ensuite, le vernis est dissous et le tribofilm est récupéré et placé sur la grille.

3.3.1. Les tribofilms formés à partir des particules seules

Les expériences ont été réalisées sur un tribofilm dit "fin" dans la zone où le film est présent. Afin d'enlever les couches superficielles, un test d'usure a été effectué avec l'AFM en appliquant une force de 150 nN. Sur l'image topographique réalisée par AFM (figure 3.13a), on observe la zone où a été réalisé le test d'usure. Le profil topographique (figure 3.13b) enregistré le long de l'image montre que la déplétion est d'environ 30 nm.



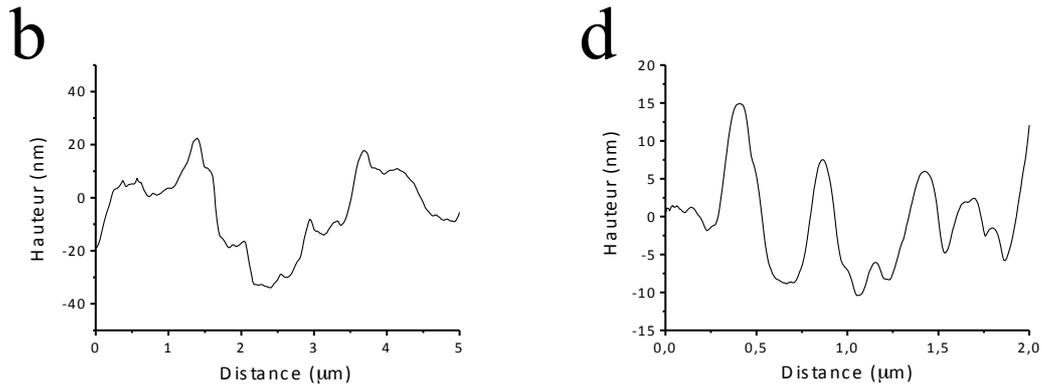


Figure 3.13 : Images et profils topographiques AFM (a, b) de la surface du film après expérience d'usure et (c, d) de la zone déblayée par AFM.

La figure 3.13c représente la topographie du fond de la cicatrice d'usure. On constate qu'une structure granulaire est révélée avec une taille moyenne des grains estimée à environ 100 nm (cf. figure 3.13c).

A l'aide du nanoindenteur, il est possible d'enlever une couche superficielle plus importante. Les figures 3.14a et 3.14b montrent respectivement la zone balayée ($225 \mu\text{m}^2$) par le nanoindenteur et un agrandissement de cette zone.

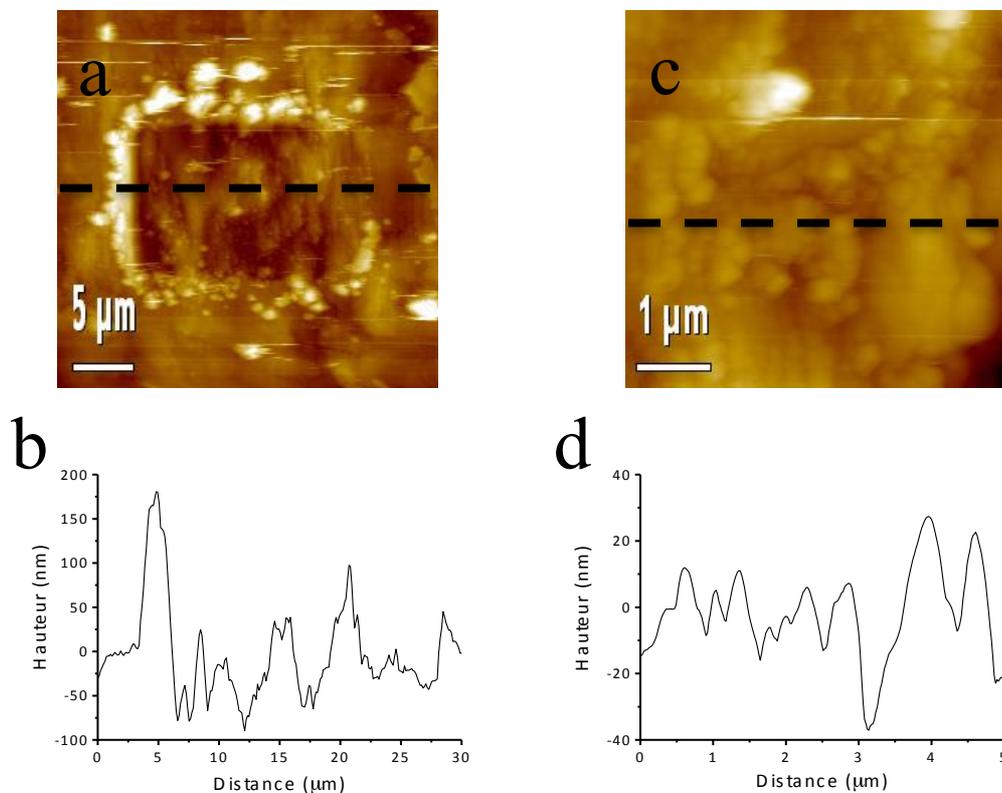


Figure 3.14 : Images et profils topographiques AFM après expérience d'usure (a, b) et de la zone déblayée (c, d) en utilisant le nanoindenteur en mode balayage.

On remarque sur la figure 3.14a et sur le profil associé figure 3.14b, que l'usure du tribofilm s'effectue de façon inhomogène, puisque l'épaisseur du matériel enlevée n'est pas constante dans la zone balayée. Dans certaines zones, on peut analyser le tribofilm sur des profondeurs de l'ordre de 70 nm, soit quasiment l'épaisseur du tribofilm.

Sur la figure 3.14c représentant un agrandissement de la zone balayée, on observe une structure très granulaire, avec une taille moyenne des grains estimée à 200 nm. Notons que la densité des grains est plus importante que celle observée à faible profondeur, cf. figure 3.13c.

Des observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur ces tribofilms. La figure 3.15a représente une image en champ clair du tribofilm. On distingue des particules de taille plus ou moins grande incrustées dans le tribofilm. Les analyses EDX des particules, figure 3.15b, ont permis de mettre en évidence qu'elles sont principalement constituées de fer et de chrome, vraisemblablement sous forme d'oxyde, ce qui indique qu'elles proviennent de l'usure de la bille et du plan durant l'élaboration des tribofilms.

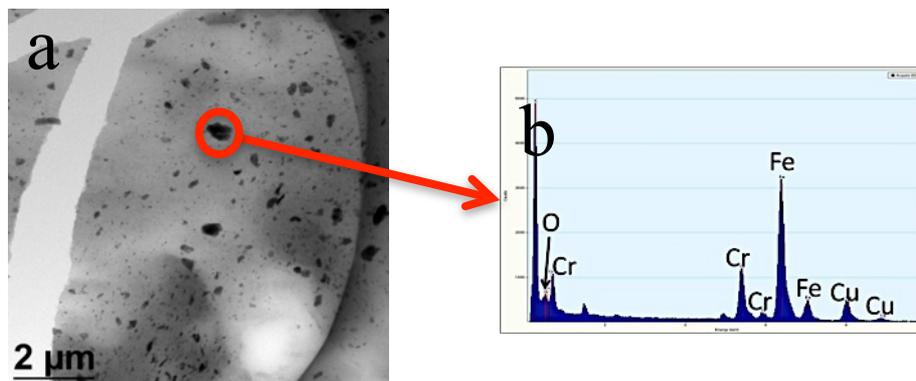


Figure 3.15 : a-Image de microscopie électronique en transmission en champ clair d'un tribofilm formé sous air ambiant. b-Analyse EDX des particules contenues dans le tribofilm montrant qu'elles proviennent de l'usure du substrat et de la bille.

Ces particules pourraient correspondre à celle observées sur les images AFM après enlèvement de la couche superficielle (cf. figures 3.13b et 3.14b). Cependant, la densité de grains observée sur les images AFM est plus importante que celle observée sur les images TEM. Les grains observés en AFM sont donc probablement des particules d'oxyde de Fer et des grains de carbone.

Les expériences de diffraction électronique effectuées sur ces tribofilms ont mis en évidence la nature poly-cristalline du graphite, comme indiquée par la présence des anneaux de Debye-Scherrer sur le cliché de diffraction reporté à la figure 3.16a.

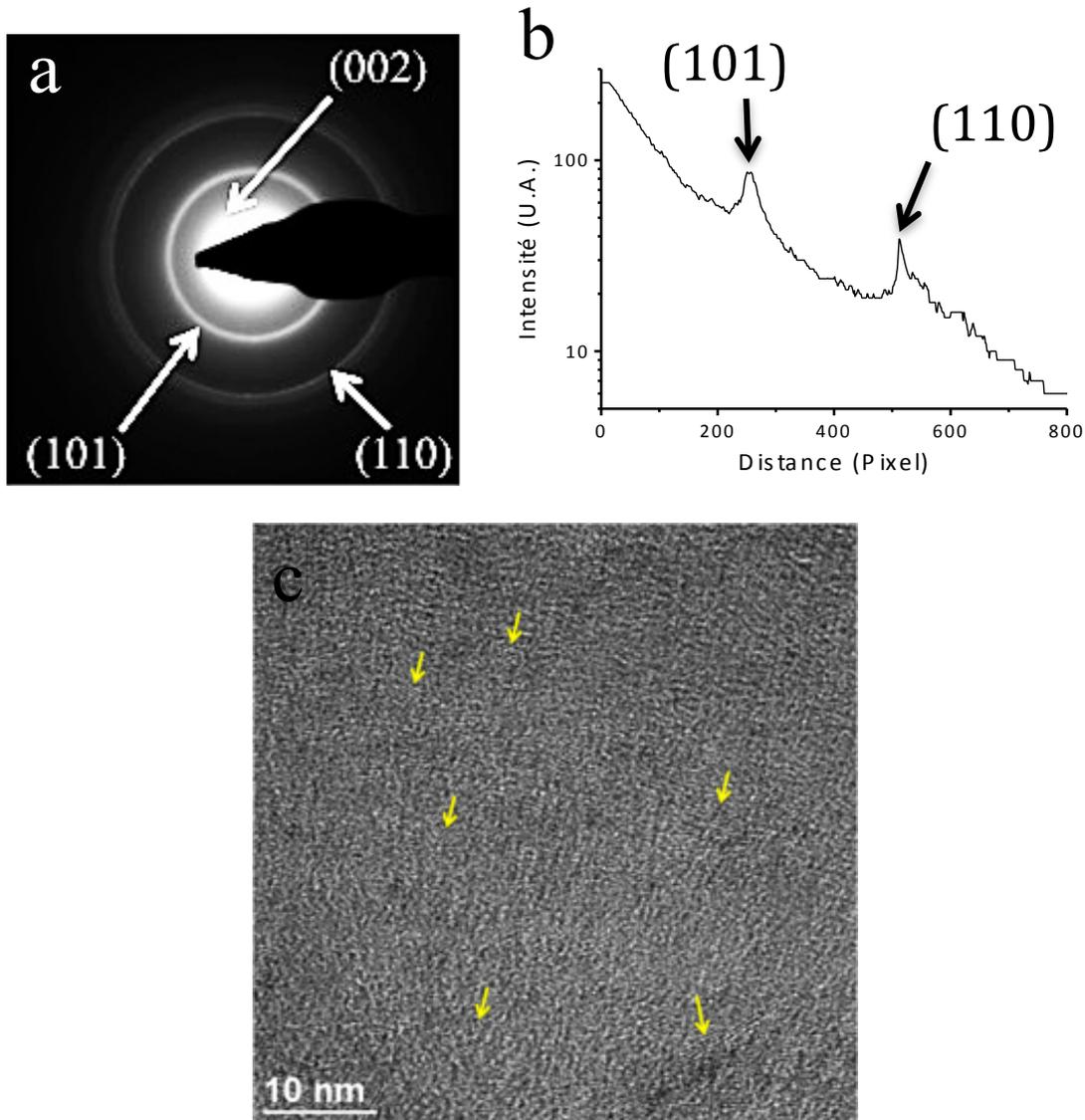


Figure 3.16 : a-cliché de diffraction électronique révélant la nature poly-cristalline des tribofilms formés à air ambient. b-Spectre des intensités des raies du cliché de diffraction électronique. c-Image en microscopie électronique en transmission en haute résolution montrant que certaines particules de graphite sont orientées avec leur plan basal perpendiculaire à la direction de glissement.

La figure 3.16b représente le spectre des intensités des raies présentes sur le cliché de diffraction. La présence des anneaux de Debye-Scherrer correspondant aux plans (101), (110) montrent que les particules de graphite sont orientées aussi bien avec l'axe c parallèle ou perpendiculaire à la surface du plan. L'image en haute résolution (figure 3.16c) réalisée sur le tribofilm confirme la présence de particules de graphite orientées avec leur axe c parallèle à la surface. Ces particules sont repérées par les flèches jaunes et ont une taille moyenne d'environ 2 nm.

En outre, le rapport des intensités relatives des raies (110) et (101) déduit du diffractogramme de rayons X de la poudre de graphite présenté à la figure 3.17 vaut 0,47 et est identique à

celui calculé sur les tribofilms (0,45), ce qui confirme qu'il n'y a pas d'orientation particulière des particules constituant les tribofilms secs.

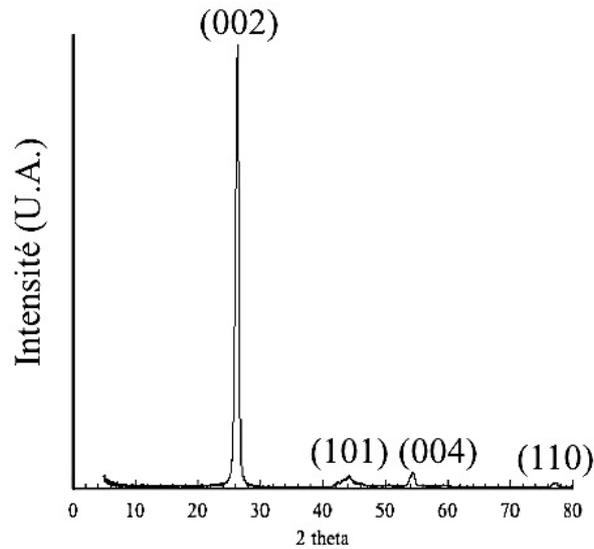
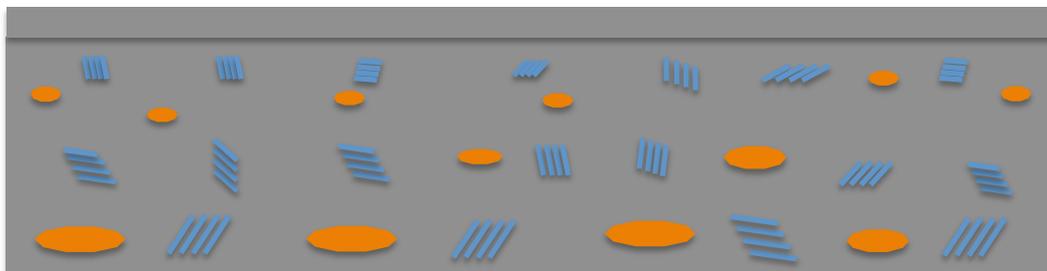


Figure 3.17 : Diffractogramme de rayons X obtenu sur la poudre de graphite.

L'ensemble des analyses réalisées nous permet de proposer un schéma (figure 3.18) pour la structure des tribofilms secs.



Substrat

Figure 3.18 : Schéma de la structure des tribofilms formés de particules de graphite UF4 sous air ambiant. A mesure que l'on pénètre dans le tribofilm, la taille des particules le constituant devient plus importante, jusqu'à atteindre 200 à 300 nm. De nombreuses particules (en orange dans la figure) provenant de l'usure des premiers corps sont disséminées dans le tribofilm.

En surface, le tribofilm présente une couche superficielle extrêmement lisse et très peu adhérente constituée probablement de graphite tribo-amorphisé. En volume, on retrouve cette matrice tribo-amorphisée (zone grise dans le schéma) dans laquelle est incorporée des particules dont la taille et la densité augmente à mesure qu'on pénètre à l'intérieur dans le tribofilm. En outre, quelques particules provenant de l'usure des premiers corps sont disséminées dans le tribofilm (cf. particules orangées figure 3.18).

3.3.2. Les tribofilms formés en présence d'éther de pétrole

Concernant les tribofilms formés à partir des particules de graphite UF4 en présence d'éther de pétrole il n'a pas été possible d'enlever de couche superficielle avec la pointe AFM, même à des forces normales appliquées voisines de 200 nN, ce qui traduit une meilleure adhérence des particules. Ce sont donc les tests d'usure réalisés en nanoindentation qui nous ont permis d'étudier le film en volume.

L'image et le profil topographique reportés respectivement aux figures 3.19a et 3.19b montrent qu'une couche superficielle de 100 nm a été enlevée. On remarque que l'usure n'est pas homogène sur l'ensemble de la zone balayée par le nanoindenteur. Dans ce cas, l'analyse du tribofilm se fait sur des profondeurs comprises entre 50 et 100 nm.

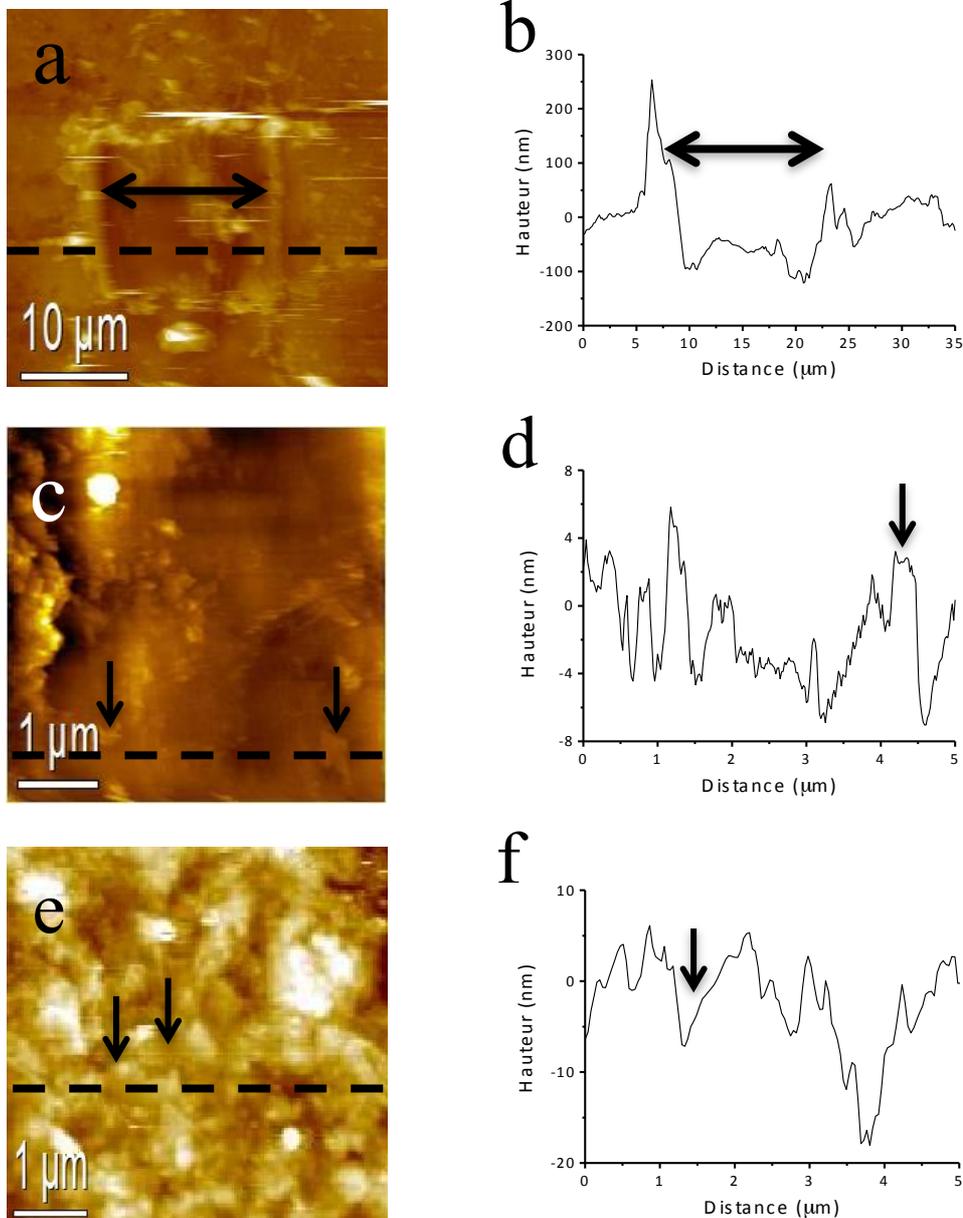


Figure 3.19 : Images et profils topographiques AFM (a, b) de la surface du tribofilm réalisé en présence d'éther après expériences d'usure, (c, d) à l'intérieur de la zone balayée par le nanoindenteur et (e, f) de la surface à proximité de la zone balayée.

La topographie à l'intérieur de la zone usée et à l'extérieur à proximité de la zone balayée sont présentées respectivement aux figures 3.19c et 3.19e. On constate que les platelets (indiquées par les flèches) sont aussi présents dans le volume du tribofilm. Nous n'avons pas observé de variation de densité des platelets sur la profondeur de la zone analysée, qui représente environ un tiers de l'épaisseur du tribofilm.

Les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission sur ces tribofilms sont reportés à la figure 3.20. L'image en champ clair des tribofilms montre la présence des particules de graphite qui semblent avoir plusieurs orientations. Certaines d'entre elles sont de forme allongée, mesurant environ 500 nm et présentent un contraste plus important. Elles correspondent probablement à des particules enroulées sur elles-mêmes ou à des particules de graphite ayant leurs plans basaux perpendiculaires à la direction de glissement. Il est à noter que dans ces films, aucune particule d'oxyde de fer n'a été observée indiquant qu'il n'y a pas d'usure du substrat et/ou de la bille au cours de l'élaboration des tribofilms à macro-échelle.

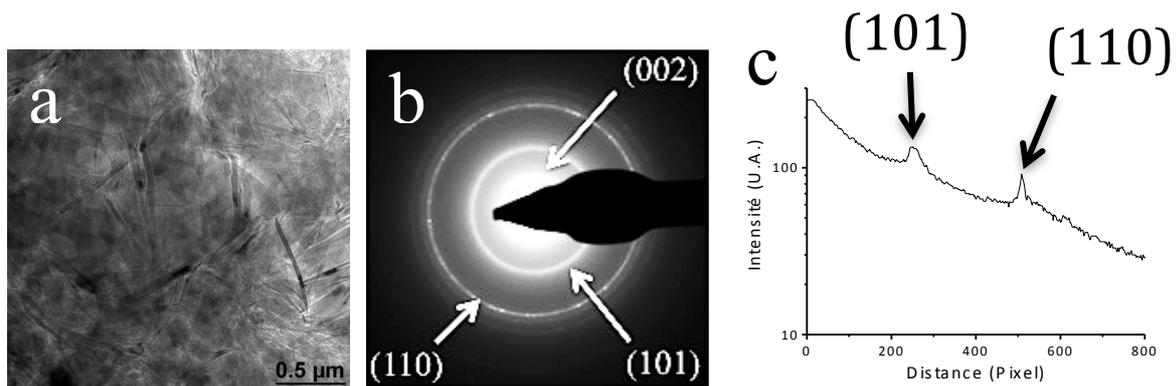


Figure 3.20 : a-Image en microscopie électronique en transmission en champ clair d'un tribofilm formé de particules de graphite UF4 en présence d'éther de pétrole. b-Cliché de diffraction électronique révélant la nature poly-cristalline de ces tribofilms. c-Spectre des intensités des raies du cliché de diffraction électronique.

Le cliché de diffraction reporté à la figure 3.20b et réalisé sur la zone représentée figure 3.20a montre que le tribofilm est poly-cristallin. La figure 3.20c représente le spectre des intensités des raies observées sur le cliché de diffraction. On remarque que le rapport des intensités relatives des raies (110) et (101) est plus forte pour ces tribofilms (0,70) que pour ceux élaborés à partir des particules seules (0,45), indiquant qu'en présence de liquide les particules s'orientent préférentiellement avec leur axe c perpendiculaire à la surface de frottement. Ces résultats peuvent paraître en contradiction avec ceux précédemment déduits des observations AFM, mais rappelons que dans ce dernier cas seul la surface est analysée alors qu'en microscopie électronique en transmission l'analyse se fait sur le volume de l'échantillon.

Cet effet d'orientation est également mis en évidence par l'analyse des images en champ noir du tribofilme correspondant aux réflexions (002) et (110) et respectivement présentées aux figures 3.21a et 3.21b.

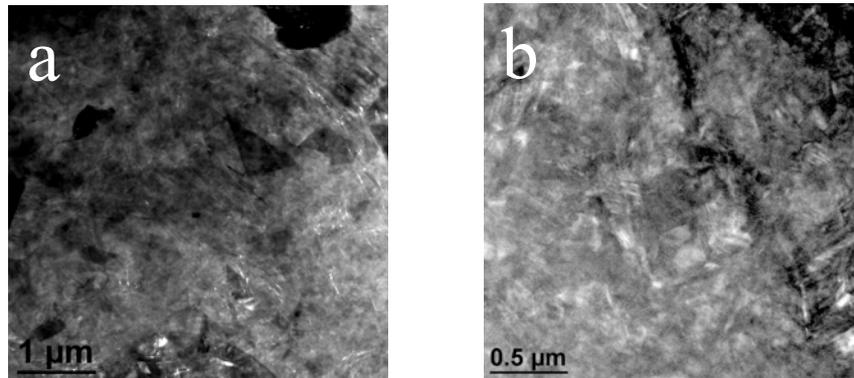
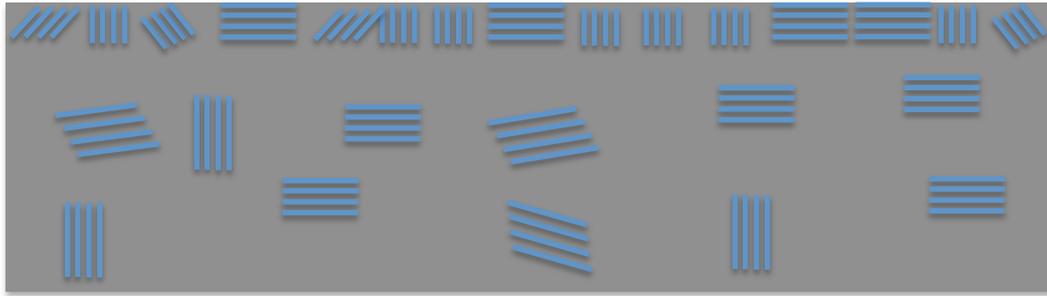


Figure 3.21 : a-Image de microscopie électronique en transmission en champ noir de la réflexion (002) d'un tribofilme formé de particules de graphite UF4 en présence d'éther. b- Image de microscopie électronique à transmission en champ noir de la réflexion (110) d'un tribofilme formé de particules de graphite UF4 en présence d'éther.

Les zones brillantes observées sur la figure 3.21a représentent des particules qui sont orientées avec leur axe c parallèle à la surface. Notons cependant que ces particules de forme allongée ne sont pas nombreuses et peuvent atteindre des tailles de quelques centaines de nanomètres.

A l'opposé, les particules diffractant dans la direction (110), montrées à la figure 3.21b, occupent une grande partie du tribofilme. Ces particules sont orientées avec leur axe c perpendiculaire à la surface de glissement. On peut constater que ces particules sont de plus grandes dimensions et de largeur estimée à quelques centaines de nanomètres. En outre, certaines particules présentent un effet de Moiré ce qui révèle leur grande flexibilité. Ces effets sont probablement dus aux contraintes subies par les particules lors de la formation du tribofilme.

Les observations TEM sont en bon accord avec les observations AFM et nous permettent de proposer la structure suivante (figure 3.22) pour les tribofilms formés de particules de graphite UF4 en présence de liquide :



Substrat

Figure 3.22 : Schéma de la structure des tribofilms formés de particules de graphite UF4 en présence d'éther de pétrole. En surface, les platelets qui occupent environ 8% de la surface sont espacés par une zone granulaire.

Le tribofilm est constitué d'une matrice de particules de graphite tribo-amorphisées, dans laquelle les platelets occupent environ 8% de la surface du tribofilm et sont espacés par une zone d'aspect granulaire correspondant probablement à des particules de graphite ayant des orientations diverses. En profondeur, on les retrouve avec une distribution et en quantité similaire à celle observée en surface.

3.4. Conclusion du chapitre

En résumé, nous avons montré dans ce chapitre, qu'à l'échelle macroscopique, les tribofilms secs présentent généralement une structure très hétérogène, formée d'îlots de particules, alors qu'à l'échelle nanométrique leur surface est homogène, tribo-amorphisée et présente une rugosité de quelques nanomètres.

Dans le cas des tribofilms formés en présence de liquide, nous avons montré qu'à l'échelle macroscopique, ces tribofilms sont très homogènes, puisqu'ils recouvrent entièrement la surface de frottement et sont aussi beaucoup plus épais. A l'échelle nanométrique, leur surface est hétérogène et constituée de particules de grandes tailles, dont la rugosité est extrêmement faible. En outre, les analyses réalisées en microscopie électronique en transmission sur les tribofilms éther de graphite UF4 ont aussi montré que ces particules s'orientent préférentiellement avec leur axe c perpendiculaire à la surface de frottement.

Le liquide facilite donc le passage des particules dans le contact et permet de conserver un taux de cristallinité élevé.

Notons que dans le cas des tribofilms de MoS₂ secs, les excellentes propriétés tribologiques peuvent être attribuées aux très faibles tailles des particules initiales qui facilitent leur passage et leur orientation dans le contact.

Chapitre 4.

Propriétés mécaniques des tribofilms

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux propriétés mécaniques des tribofilms caractérisées par nanoindentation. Cette technique nous permet de connaître la dureté H et le module d'élasticité E des tribofilms qui sont des paramètres essentiels pour la caractérisation du contact et des déformations associées.

Nos échantillons de travail sont les tribofilms dit "sec" et ceux formés en présence de liquide dont nous avons déjà présenté la topographie au Chapitre 3. Dans le but de distinguer les propriétés mécaniques des tribofilms de celles du substrat, nous commencerons d'abord par décrire les propriétés de ce dernier. Nous étudierons ensuite les propriétés mécaniques des matériaux lamellaires massifs afin de les utiliser comme référence lors de l'étude des tribofilms. Enfin, une comparaison des propriétés mécaniques de ces deux types de tribofilms sera faite et des hypothèses seront formulées pour expliquer les différences observées.

4.1. Propriétés mécaniques du substrat

Les figures 4.1a et 4.1b représentent respectivement la dureté et le module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation mesurés sur une surface d'acier 100Cr6, initialement dépolie (chapitre 3).

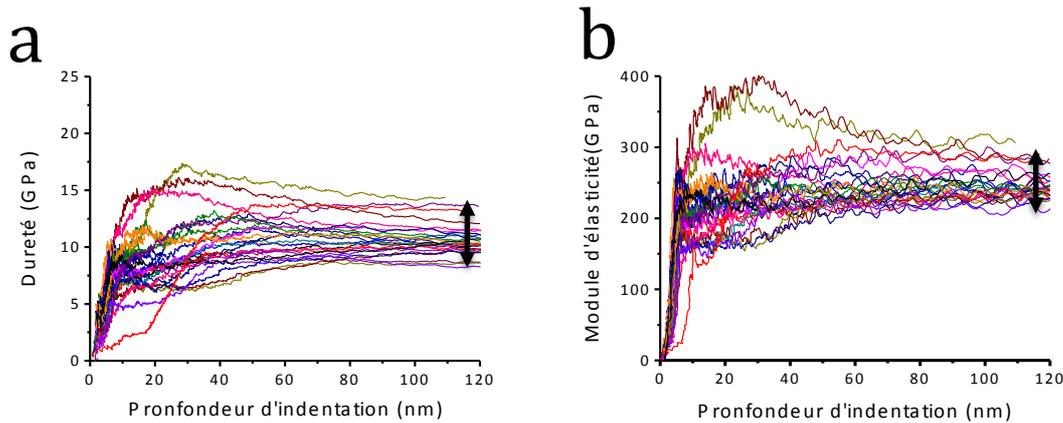


Figure 4.1 : Evolution de la dureté a) et du module d'élasticité b) en fonction de la profondeur d'indentation pour un substrat en acier 100Cr6.

On observe une forte dispersion des courbes sur les quarante premiers nanomètres, dispersion qui est attribuée principalement à la rugosité de surface du substrat estimée à 50 nm (voir chapitre 3). Aux plus grandes profondeurs d'indentation, les courbes se regroupent et la dureté et le module d'Young du substrat sont alors estimés à $(11,5 \pm 3,0)$ GPa et (280 ± 80) GPa respectivement.

4.2. Propriétés mécaniques des matériaux massifs

La caractérisation mécanique des matériaux lamellaires massifs a été réalisée pour chacun des trois composés étudiés. Les données ainsi obtenues, dites références, seront comparées à celles mesurées sur les tribofilms, nous permettant ainsi de faire la différence entre les propriétés intrinsèques du matériau et celles liées à la nanostructuration des tribofilms. La figure 4.2 représente respectivement l'évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation mesurés sur (a, b) du graphite HOPG, (c, d) les monocristaux de NiPS₃ et (e, f) de MoS₂. L'ensemble de ces composés sont orientés avec leur axe c perpendiculaire à la surface.

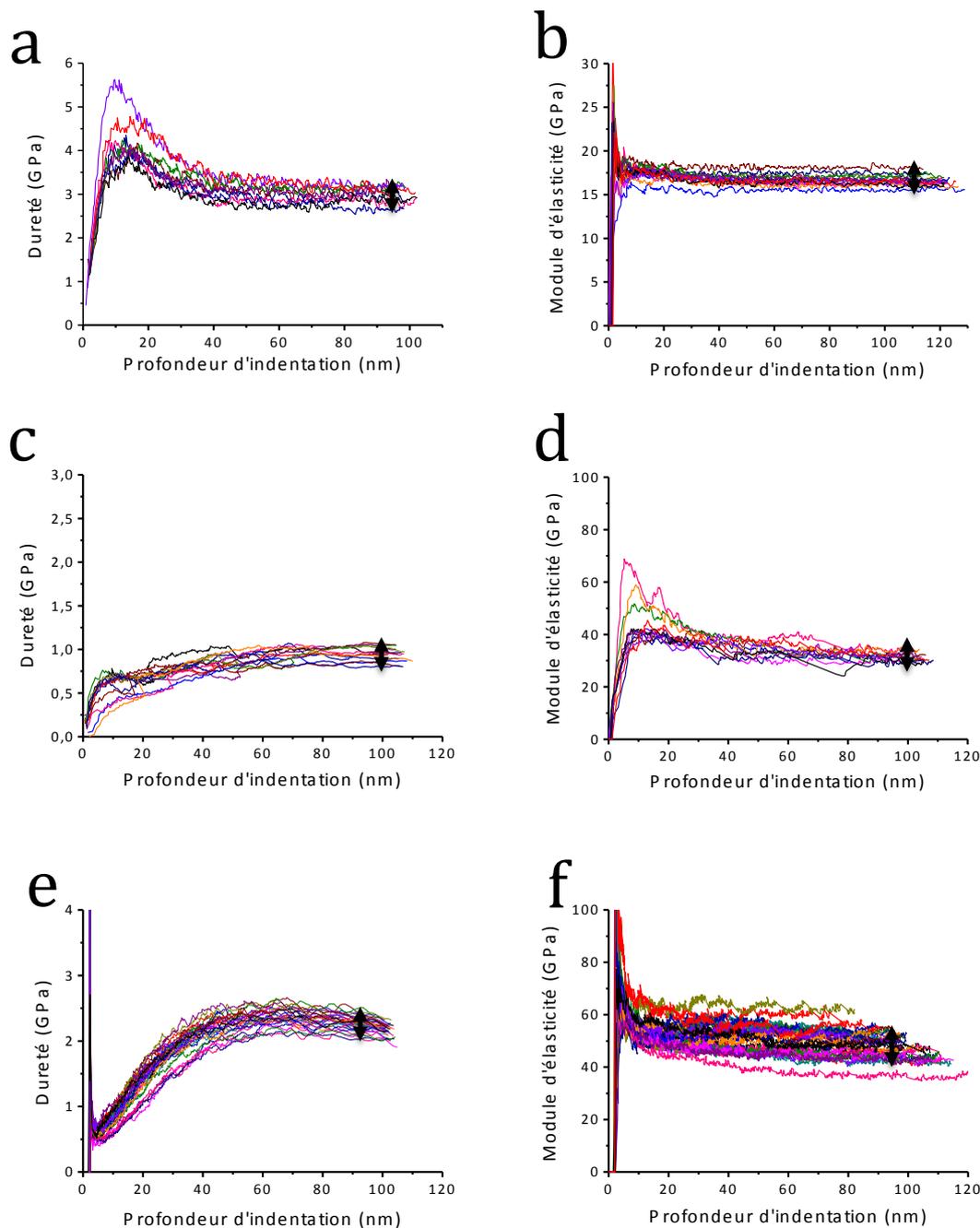


Figure 4.2 : Evolutions de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation mesurées sur les matériaux massifs (a, b) de graphite HOPG, (c, d) de NiPS₃ et (e, f) de MoS₂.

La faible dispersion des courbes est principalement due à l'état de surface de ces matériaux qui sont lisses à l'échelle atomique. On observe cependant que les mesures proches de la surface sont parfois différentes de celles mesurées en profondeur. Cet écart, déjà observé sur de nombreux composés est encore mal compris. Ce comportement aux faibles profondeurs d'indentation est regroupé sous l'acronyme anglais ISE (indentation Size Effect) [PHG-10] [CSR-06] [ZHH-06] [NG-98]. Les valeurs de dureté (H) et du module d'élasticité (E) relevées

à des profondeurs d'indentation pour lesquelles les courbes sont stabilisées sont reportées dans le tableau 4.1 pour les trois composés.

	H (GPa)	E (GPa)
HOPG	$3,0 \pm 0,3$	$16,8 \pm 1,4$
Monocristal de NiPS ₃	$0,90 \pm 0,10$	$33,2 \pm 4,4$
Monocristal de MoS ₂	$2,40 \pm 0,20$	48 ± 7

Tableau 4.1 : Propriétés mécaniques des matériaux massifs mesurés par nanoindentation.

On remarquera que les valeurs de E et de H sont faibles ce qui indique que ces composés se déforment facilement élastiquement et plastiquement.

4.3. Propriétés mécaniques des tribofilms "secs"

Nous présentons ici les propriétés mécaniques des tribofilms formés à partir des particules seules. Dans un premier temps nous avons étudié les tribofilms obtenus après 30 cycles de frottement. Cependant la faible épaisseur des films de graphite UF4 et de NiPS₃ ainsi formés nous a amené à étudier des tribofilms plus épais réalisés à partir de la méthode décrite dans le chapitre 2. On parlera alors de tribofilms secs « fins » ou « épais ». Notons que pour les tribofilms fins, les essais mécaniques ont été réalisés sur les îlots de film dans la trace.

Les courbes représentant la dureté et le module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation mesurées pour les tribofilms fins sont représentées sur la figure 4.3 pour l'UF4 (a,b), le NiPS₃ (c,d) et le MoS₂ (e,f). Les mesures effectuées sur les films d'UF4 et NiPS₃ montrent une grande dispersion des données et une augmentation des valeurs de H et de E en fonction de la profondeur d'indentation. Cette forte dispersion est principalement due au fait que l'épaisseur de ces tribofilms est faible et de valeur variable. Les valeurs asymptotiques atteintes aux plus grandes profondeurs d'indentation correspondent à celles mesurées sur le substrat. Cette dispersion est beaucoup moins marquée dans le cas des films de MoS₂ à cause de l'épaisseur plus importante de ces films. Pour chacun des tribofilms, on observe cependant sur certaines courbes de dureté la présence d'un palier que l'on attribue aux propriétés intrinsèques du tribofilm. Ces paliers sont repérés par des flèches sur la figure 4.3. Ainsi les valeurs de dureté des tribofilms ont été estimées à $(1,2 \pm 1,0)$ GPa pour le graphite UF4, $(2,0 \pm 1,7)$ GPa pour le NiPS₃ et $(0,5 \pm 0,2)$ GPa pour le MoS₂.

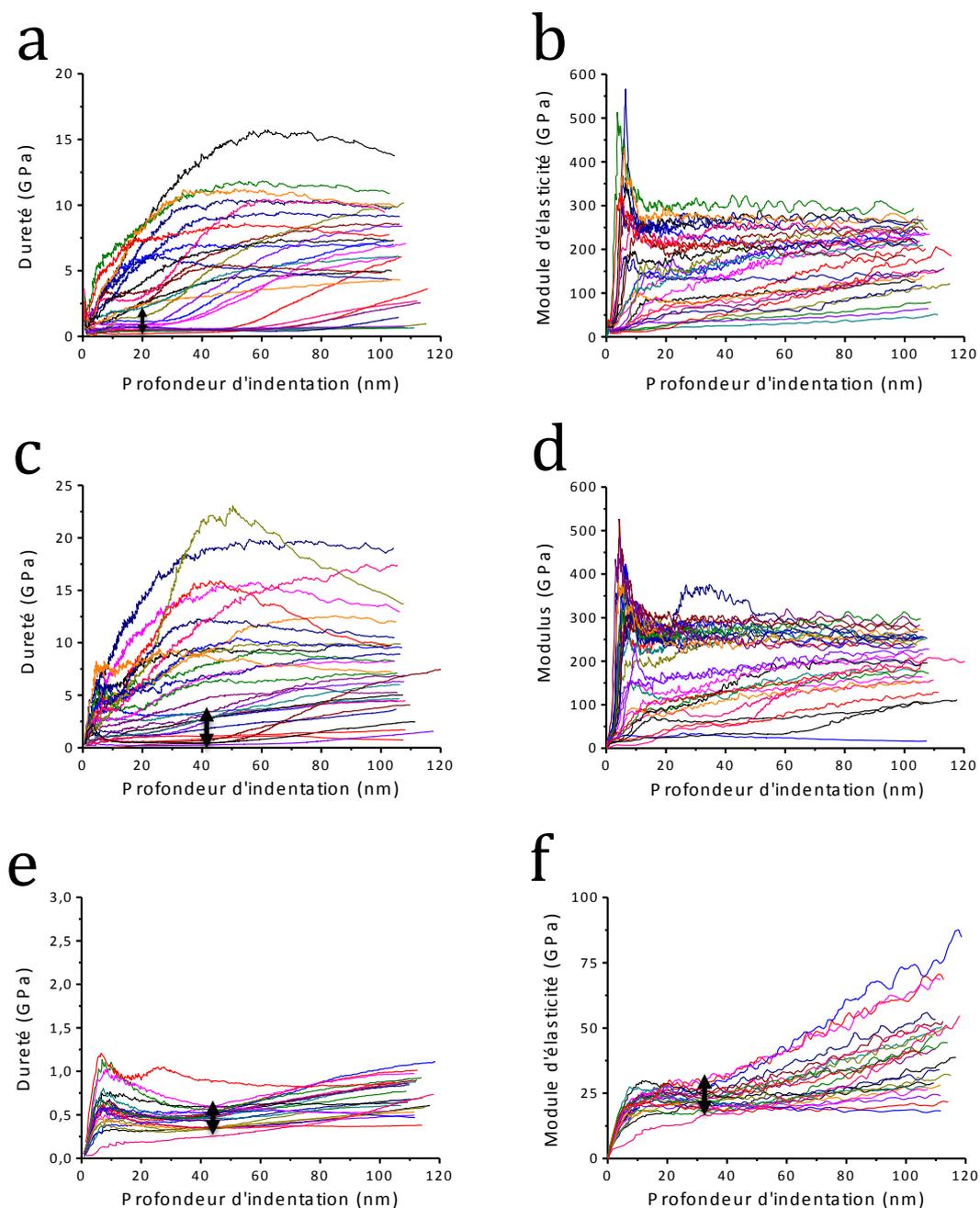


Figure 4.3 : Evolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation pour les tribofilms fins de graphite UF₄ (a,b), de NiPS₃ (c,d) et de MoS₂ (e, f). Les flèches indiquent les valeurs prises en considération pour estimer les paramètres mécaniques des films.

La détermination du module d'élasticité est plus délicate car l'influence du substrat se fait ressentir dès les premiers nanomètres. A part les courbes enregistrées sur le MoS₂, on n'observe généralement pas de palier et les valeurs de E évoluent progressivement vers celles du substrat. L'influence plus marquée du substrat sur les valeurs de E n'est pas surprenante si l'on se rappelle que la sphère des déformations élastiques est plus importante que celle des déformations plastiques (Annexe B). Pour déterminer alors les propriétés élastiques

intrinsèques des tribofilms, nous avons utilisé le modèle développé par Bec et al. [BTL-06] et rappelé en annexe 2. La modélisation réalisée sur une trentaine de courbes pour chacun des composés conduit à une valeur du module d'Young de $(14,5 \pm 4,0)$ GPa pour le graphite UF4, (38 ± 5) GPa pour le NiPS₃. Les épaisseurs de films déduites de ce modèle sont respectivement de (125 ± 25) nm pour UF4 et (88 ± 6) nm NiPS₃. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles mesurées expérimentalement (voir Chapitre 3). Dans le cas du MoS₂, la valeur du module d'élasticité se déduit directement des courbes de la figure 4.3f et l'on obtient une valeur de (23 ± 5) GPa.

La figure 4.4 montre l'évolution de la dureté et du module d'élasticité des tribofilms épais de graphite UF4 (a,b) et de NiPS₃ (c,d). Ces tribofilms ayant une épaisseur plus importante, les courbes sont moins dispersées et l'influence du substrat est moindre. On observe sur la majorité des courbes la présence de palier qui permet de mesurer directement les propriétés mécaniques des films.

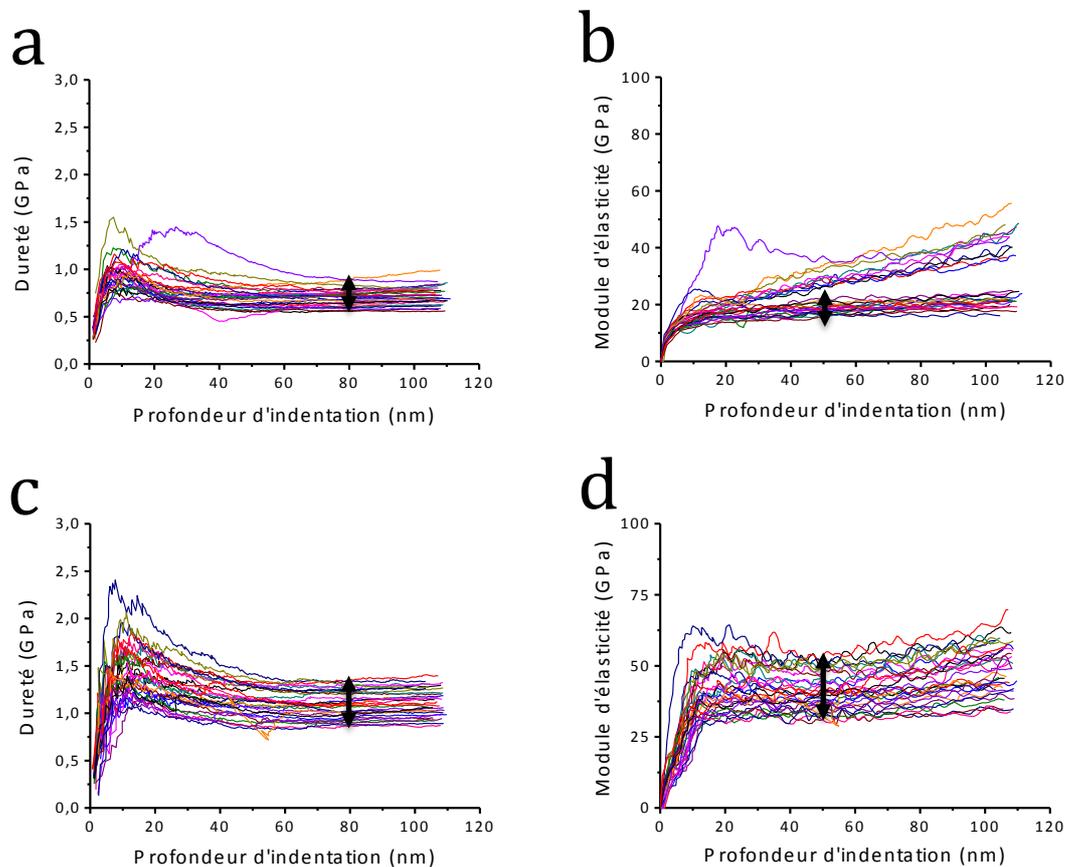


Figure 4.4 : courbes montrant l'évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation mesurées pour les tribofilms épais (a, b) de graphite UF4 et (c, d) de NiPS₃. Les flèches indiquent les valeurs prises en considération pour estimer les paramètres mécaniques des films.

Les mesures de dureté déduites de ces courbes sont égales à $(0,7 \pm 0,1)$ GPa pour les tribofilms de graphite UF4 et à $(1,1 \pm 0,2)$ GPa pour ceux formés de NiPS₃. Les valeurs du module

d'élasticité pour les tribofilms de graphite UF4 et NiPS₃ sont respectivement estimées à (19±3) GPa et à (38±8) GPa.

Les propriétés mécaniques des différents tribofilms formés sous air ambiant et mesurées par nanoindentation et modélisation sont reportées dans le tableau 4.2.

	Nanoindentation "Tribofilms fins"		Modélisation "Tribofilms fins"		Nanoindentation "Tribofilms épais"	
	H (GPa)	E (GPa)	E (GPa)	t (nm)	H (GPa)	E (GPa)
Graphite UF4	1,2±1,0	N.M.	14,5±4,0	125±25	0,70±0,15	19±3
NiPS ₃	2,0±1,7	N.M.	38±5	88±6	1,1±0,20	38±8
MoS ₂	0,5±0,20	23±5	-----	-----	-----	-----

Tableau 4.2 : Propriétés mécaniques des tribofilms mesurées par nanoindentation et par modélisation. N.M. : paramètres non mesurables.

Les valeurs des paramètres mécaniques des tribofilms sont faibles indiquant que ces derniers se déforment facilement élastiquement et plastiquement. Des valeurs comparables ont été reportées par Bec et al. [BTG-04] pour des tribofilms à base de MoDTC.

On constate que les valeurs de la dureté sont significativement plus élevées sur les tribofilms minces par rapport aux valeurs obtenues sur les tribofilms épais. Afin de mieux comprendre ces écarts, les empreintes résiduelles des indents ont été observées par microscopie à force atomique. Les images topographiques et les profils associés obtenus sur des indents réalisés sur des films minces et épais sont reportés à la figure 4.5. Dans le cas de films minces, on observe la présence de bourrelets autour des empreintes résiduelles. La valeur moyenne des bourrelets est proche de 50 nm sur les tribofilms fins de graphite UF4 et de NiPS₃ respectivement. Ce phénomène de pile-up n'est pas observé dans le cas des tribofilms épais. L'absence de pile-up dans le cas des films épais peut s'expliquer par le fait que leur épaisseur est suffisamment importante pour que le fluage de la matière, durant la pénétration de l'indenteur, reste confiné à l'intérieur du tribofilm. Dans le cas des tribofilms fins, leur très faible épaisseur et la présence du substrat oblige la matière à fluer vers la surface en créant des bourrelets autour de l'indent.

Bolshakov et al. [BP-98] ont montré qu'en présence de bourrelets, la détermination de l'aire de contact faite par Oliver and Pharr [OP-92] [OP-04] à partir des courbes de charge/déplacement, pouvait être très fortement sous-estimée entraînant ainsi une surestimation de la dureté et du module d'élasticité (cf. équations 2.7 et 2.8).

Dans notre cas, la prise en compte des bourrelets dans l'estimation de l'aire de contact conduit en moyenne à une dureté deux fois plus faible, qui correspond à celle mesurée sur les tribofilms épais. Ainsi la différence observée sur les films minces et épais provient principalement de la différence topographique des indents. Les paramètres mécaniques les plus précis donc sont ceux mesurés sur les films épais.

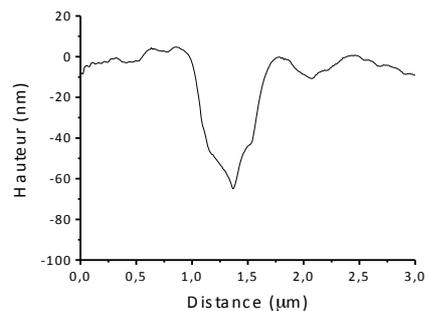
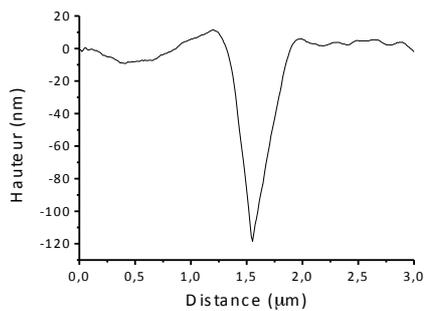
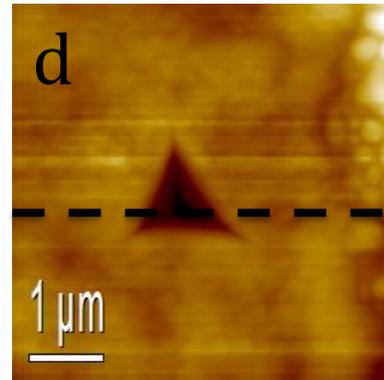
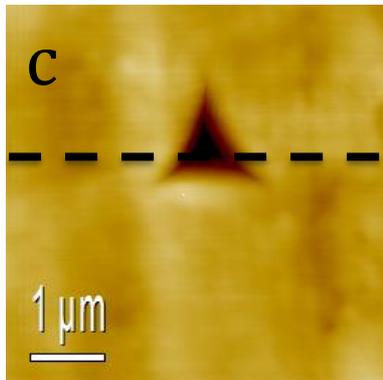
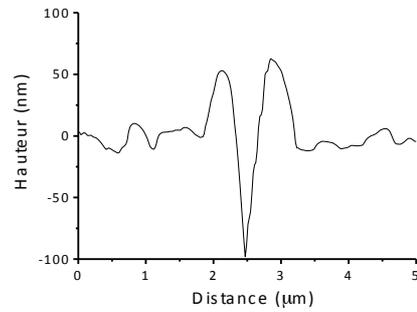
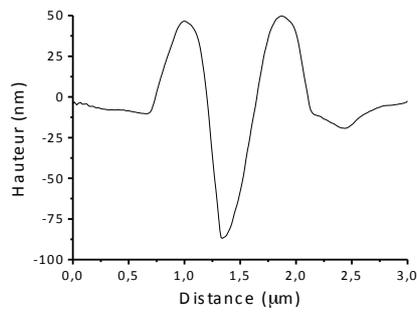
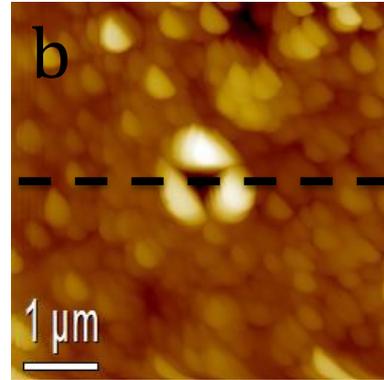
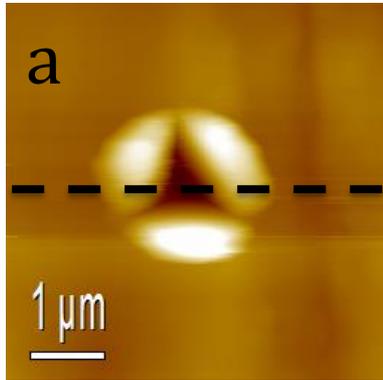
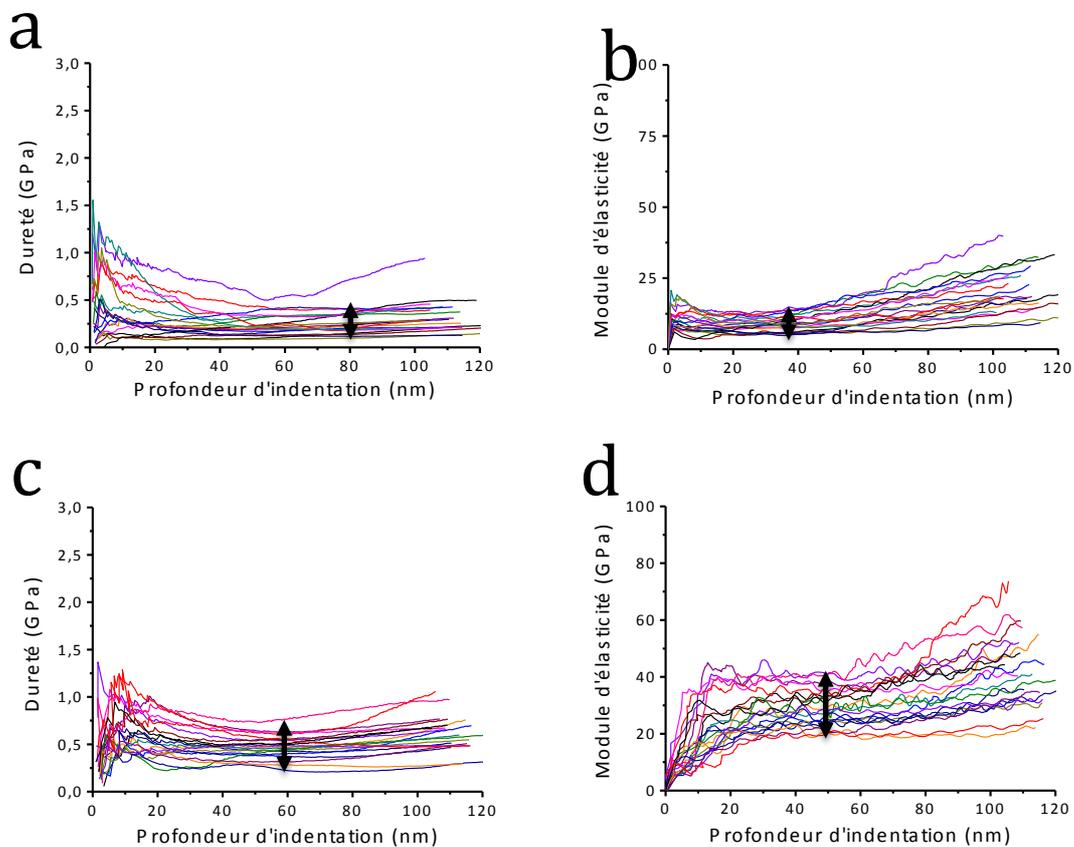


Figure 4.5 : Images et profils topographiques AFM des empreintes résiduelles des indents réalisés sur des tribofilms minces a) de graphite UF4 , b) de NiPS₃ et des films épais c) de graphite UF4 et d) de NiPS₃.

4.4. Propriétés mécaniques des tribofilms formés en présence de liquide

Les courbes de dureté et de module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation sont reportées sur la figure 4.6 pour les tribofilms élaborés en présence d'éther et de graphite UF4 (a,b), de NiPS₃ (c,d) et de MoS₂ (e,f).



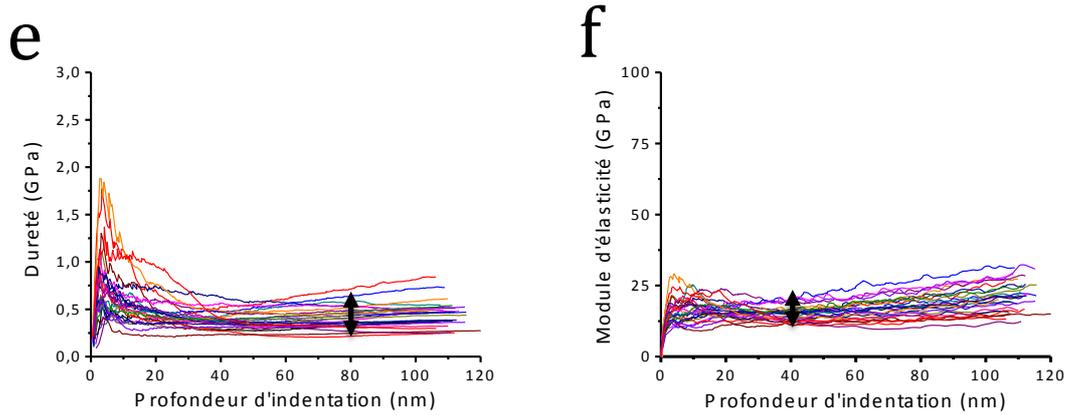


Figure 4.6 : Evolution de la dureté a), c) et e) et du module d'élasticité b), d) et f) en fonction de la profondeur d'indentation respectivement pour les tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂.

Les courbes reportées dans chacune des figures correspondent à des mesures réalisées aussi bien sur les bords qu'au centre de la trace. La faible dispersion observée indique que les propriétés mécaniques n'évoluent pas selon la zone indentée indiquant qu'elles sont très homogènes dans le film. En outre, la quasi-totalité des courbes évolue peu en fonction de la profondeur d'indentation, ce qui traduit une très faible influence du substrat sur les paramètres mesurés et confirme l'épaisseur relativement importante des tribofilms (200 à 400 nm).

Les valeurs de dureté (H) et du module d'élasticité (E) relevées directement à partir des paliers observés sur les courbes de la figure sont reportées dans le tableau 4.3.

	H (GPa)	E (GPa)
Graphite UF4	0,30±0,20	10,5±4,5
NiPS ₃	0,45±0,20	31±11
MoS ₂	0,40±0,20	16±5

Tableau 4.3 : Propriétés mécaniques (H et E) des tribofilms formés en présence d'éther.

Ces valeurs sont systématiquement plus faibles que celle mesurées sur les films secs. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

Au Chapitre 3, nous avons montré que les surfaces des tribofilms réalisés en présence d'éther étaient constituées de deux zones : une zone platelet et une zone granulaire. Nous nous sommes donc intéressés aux comportements mécaniques de ces différentes zones.

Les figures 4.7a et 4.7b montrent les empreintes résiduelles d'indents réalisés respectivement dans la zone granulaire et sur un platelet du tribofilm de NiPS₃. Nous n'observons pas de

phénomène de pile-up, comme dans le cas des tribofilms minces réalisés à sec, l'épaisseur des films étant suffisante pour que le fluage de la matière se fasse à l'intérieur du tribofilm.

Les courbes de dureté et de module d'élasticité mesurées sur chacune de ces zones et reportées dans les figures 4.7b et 4.7c ne montrent pas de différence significative indiquant que les propriétés mécaniques de chacune de ces zones sont identiques. Notons cependant qu'aux faibles épaisseurs, le module d'élasticité mesuré sur le platelet semble plus élevé que celui mesuré dans la zone granulaire. Il nous est cependant difficile de conclure que cette valeur est significative car pour de si faibles profondeurs d'indentation les effets de surface ne sont pas négligeables (ISE).

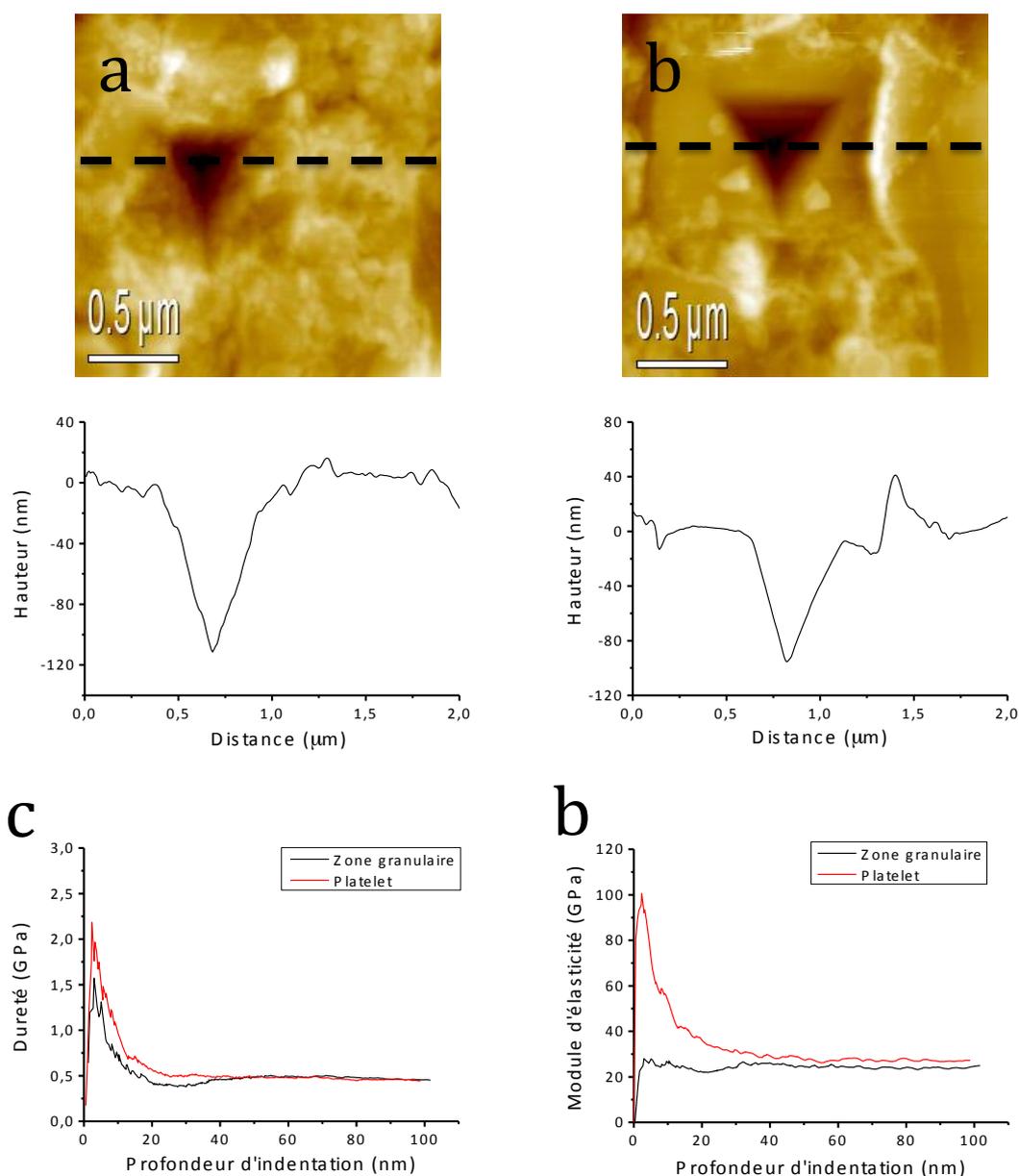


Figure 4.7 : a & b-Images et profils topographiques AFM enregistrés respectivement sur la zone granulaire et sur un platelet d'un tribofilm de NiPS₃. c & d-Dureté et module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation pour les indents reportés en a) et b).

4.5. Conclusion : comparaison des propriétés mécaniques des tribofilms élaborés à sec ou en présence de liquide

Les figures 4.8a et 4.8b présentent les valeurs de la dureté H et du module d'élasticité E pour les films élaborés à sec et en présence de liquide. Les traits reportés sur les figures indiquent les valeurs des paramètres mécaniques mesurés sur les échantillons massifs. On remarque que les valeurs de H mesurées sur des tribofilms élaborés à sec sont toujours supérieures à celles mesurées sur les tribofilms réalisés en présence d'éther (figure 4.8a). Or, selon la loi de Hall et Petch [Hal-51] [Pet-53] qui précise que la dureté augmente quand la taille des grains diminue, on devrait alors observer l'effet inverse puisque les films secs sont constitués de grains de plus petites dimensions que ceux réalisés en présence d'éther. La dureté des tribofilms n'est donc pas contrôlée par la taille des grains. Dans le cas du module d'élasticité (figure 4.8b), un comportement similaire est observé, mais compte tenu de la dispersion des résultats il est plus délicat de conclure.

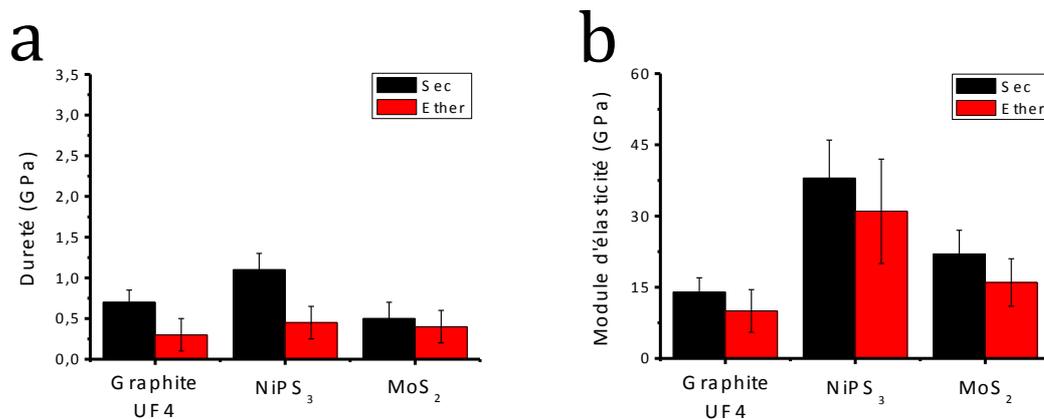


Figure 4.8 : a & b-Comparaison des valeurs de dureté et du module d'élasticité des tribofilms (formés sous air et en présence de liquide) avec celles mesurées sur les matériaux massifs (reportées sur l'axe des ordonnées).

De plus, les valeurs de E et H mesurées sur les tribofilms sont décorélées de celles mesurées sur les matériaux massifs, indiquant que les propriétés mécaniques des tribofilms sont plus liées à leur nanostructure.

Nous montrerons au chapitre 5 que lors de l'élaboration des différents films, les coefficients de frottement varient et par conséquent les contraintes de cisaillement subies par les particules sont aussi différentes d'un film à l'autre.

La figure 4.9a montre l'évolution de la dureté en fonction du coefficient de frottement mesuré lors de l'élaboration des différents tribofilms (voir chapitre 5).

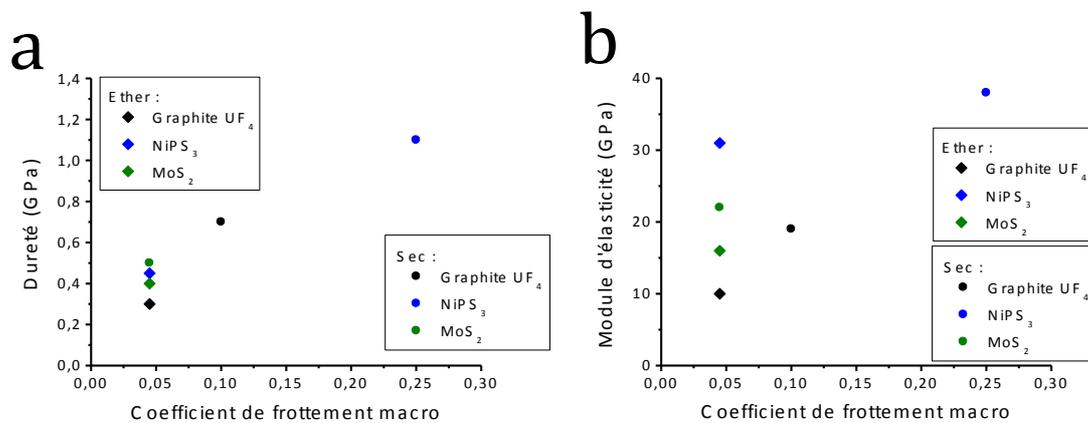


Figure 4.9 : Evolution de a) la dureté et b) module d'élasticité en fonction du coefficient de frottement mesuré a macro échelle lors de l'élaboration des tribofilms a sec (symbole rond) et en présence d'éther (symbole carré) partir de graphite UF₄ (noir), NiPS₃ (bleu) et MoS₂ (vert).

On constate que la dureté croit en fonction du coefficient de frottement. Ce résultat peut s'expliquer par une compaction différente des tribofilms, cette dernière étant plus importante pour des films formés sous contrainte de cisaillement élevée (μ élevé). Les déformations plastiques seraient alors dues à des glissements entre les nanograins qui constituent le film.

En outre, l'évolution de la dureté en fonction du coefficient de frottement macroscopique et la comparaison des propriétés mécaniques mesurées sur les tribofilms à celle mesurées sur les matériaux massifs montrent que les propriétés tribologiques des tribofilms sont liées à leur ductilité.

Il en est tout autre du module d'élasticité. En effet, sur la figure 4.9b on remarque que les valeurs des modules d'élasticité mesurées sur les tribofilms secs ou humide sont indépendants du coefficient de frottement à l'échelle macroscopique et donc de la compacité des films.

Chapitre 5.

Propriétés tribologiques des tribofilms

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux propriétés tribologiques des tribofilms élaborés à partir des poudres de graphite UF₄, NiPS₃ et MoS₂.

Dans la première partie, nous présenterons les propriétés tribologiques mesurées à l'échelle macroscopique des tribofilms formés à partir des particules seules et en présence de liquide. Rappelons qu'à cette échelle, les propriétés tribologiques sont caractérisées par un coefficient de frottement μ , rapport de la force latérale sur la force normale.

Par la suite, nous évaluerons les propriétés de frottement à l'échelle nanométrique de ces différents tribofilms caractérisées par le coefficient de frottement ou la contrainte de cisaillement. Une attention particulière sera apportée à l'influence de l'interface de frottement ainsi qu'à l'effet du liquide.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous montrerons comment cette approche multi échelle qui permet de séparer les effets individuels (nano échelle) des effets collectifs (macro échelle) aboutit à une meilleure compréhension des mécanismes réducteurs de frottement.

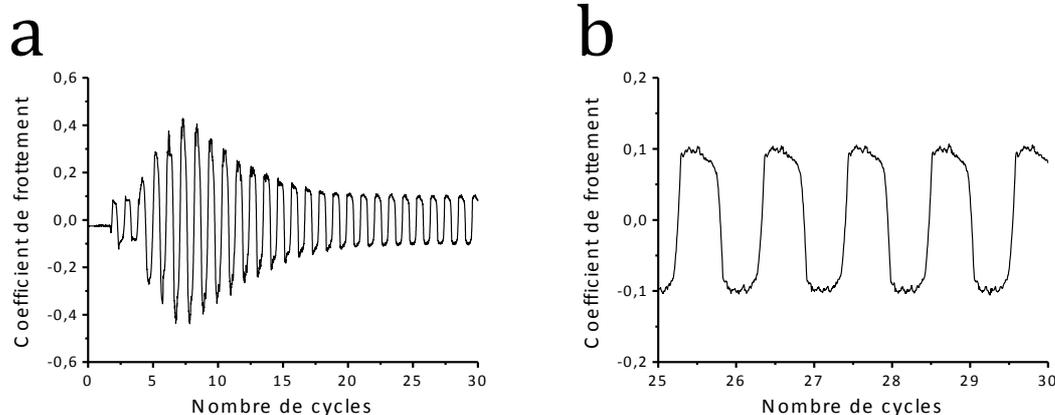
5.1. Comportement macrotribologique des composés

Le comportement macrotribologique des composés a déjà été étudié par N. Nomède-Martyr au cours de sa thèse de doctorat [NOM-10]. Nous en rappelons ici les principaux résultats.

5.1.1. Tribofilms formés à partir des particules seules

Pour les tribofilms élaborés à partir de la poudre de NiPS_3 , on observe une dégradation rapide du tribofilm au-delà des 50 cycles de frottement alors que les films préparés à partir de la poudre de graphite UF_4 ou de MoS_2 sont stables sur plusieurs centaines de cycle. Afin d'étudier les tribofilms élaborés dans des conditions identiques tous les tests de frottement seront arrêtés après 30 cycles.

La figure 5.1 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les tribofilms de graphite UF_4 (a), de NiPS_3 (c) et de MoS_2 (e). L'agrandissement des derniers cycles pour chaque tribofilm est respectivement présenté aux figures 5.1b, 5.1d, et 5.1f.



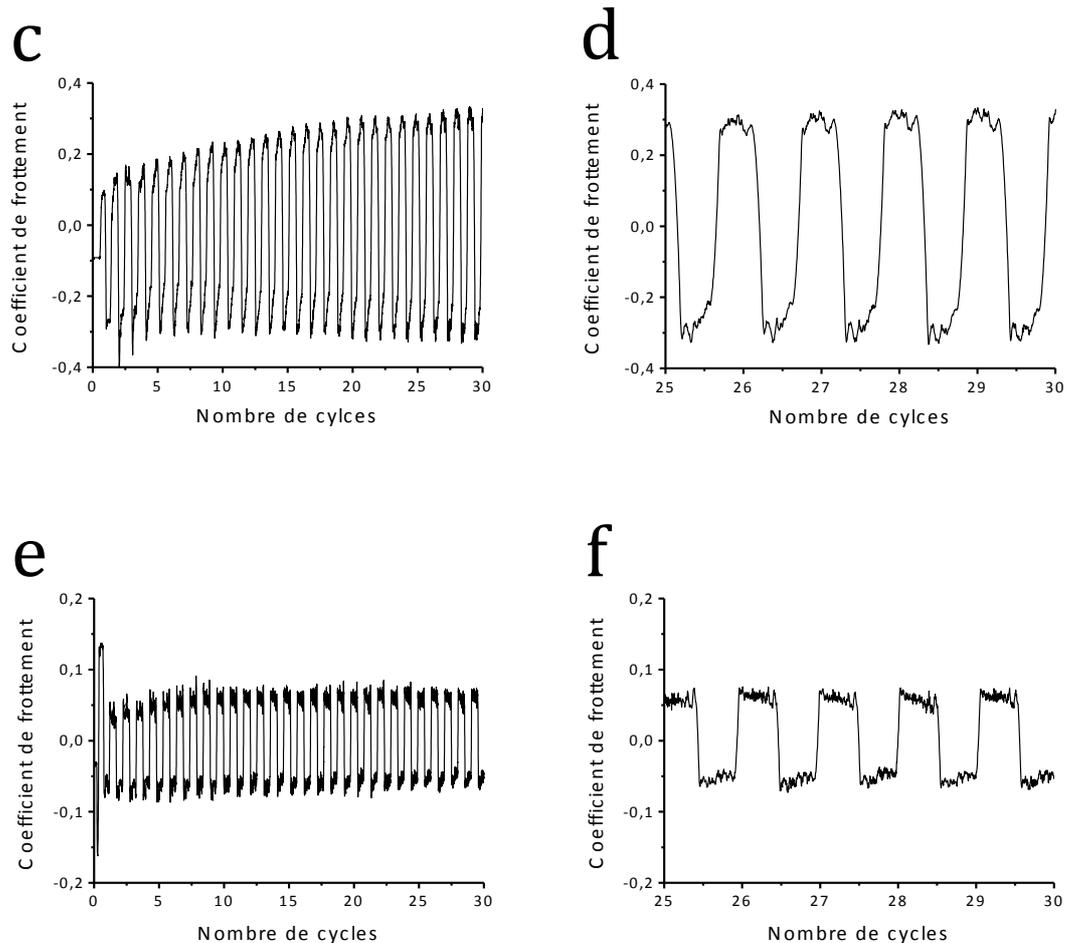


Figure 5.1 : Courbes montrant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de frottement pour a) les tribofilms de graphite UF4, c) de NiPS₃ et e) de MoS₂. Agrandissement des cinq derniers cycles de frottement pour b) les tribofilms de graphite UF4, d) de NiPS₃ et f) de MoS₂.

Dans le cas des tribofilms de graphite UF4 (figure 5.1a) on remarque que le coefficient de frottement passe par une valeur élevée ($0,40 \pm 0,05$) au cours des 10 premiers cycles de frottement, puis il chute rapidement (au bout d'une vingtaine de cycles) pour se stabiliser à sa valeur définitive. Cette période transitoire correspond à la formation du tribofilm et est appelée période d'induction. L'agrandissement des derniers cycles de frottement présenté à la figure 5.1b, permet d'estimer le coefficient de frottement à environ $0,10 \pm 0,05$.

Dans le cas des tribofilms de NiPS₃ et de MoS₂, l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles, respectivement présentés aux figures 5.1c et 5.1e, ne montre pas la présence de période d'induction. Les agrandissements des derniers cycles de frottement de ces courbes respectivement présenté aux figures 5.1d et 5.1f, permettent d'estimer les coefficients de frottement des tribofilms de NiPS₃ et de MoS₂ à $0,30 \pm 0,05$ et $0,050 \pm 0,005$ respectivement.

5.1.2. Tribofilms formés en présence de liquide

La figure 5.2 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les tribofilms de graphite UF4 (a), de NiPS₃ (c) et de MoS₂ (e) formés en présence de liquide. L'agrandissement des derniers cycles pour chaque tribofilm est respectivement présenté aux figures 5.2b, 5.2d, et 5.2f.

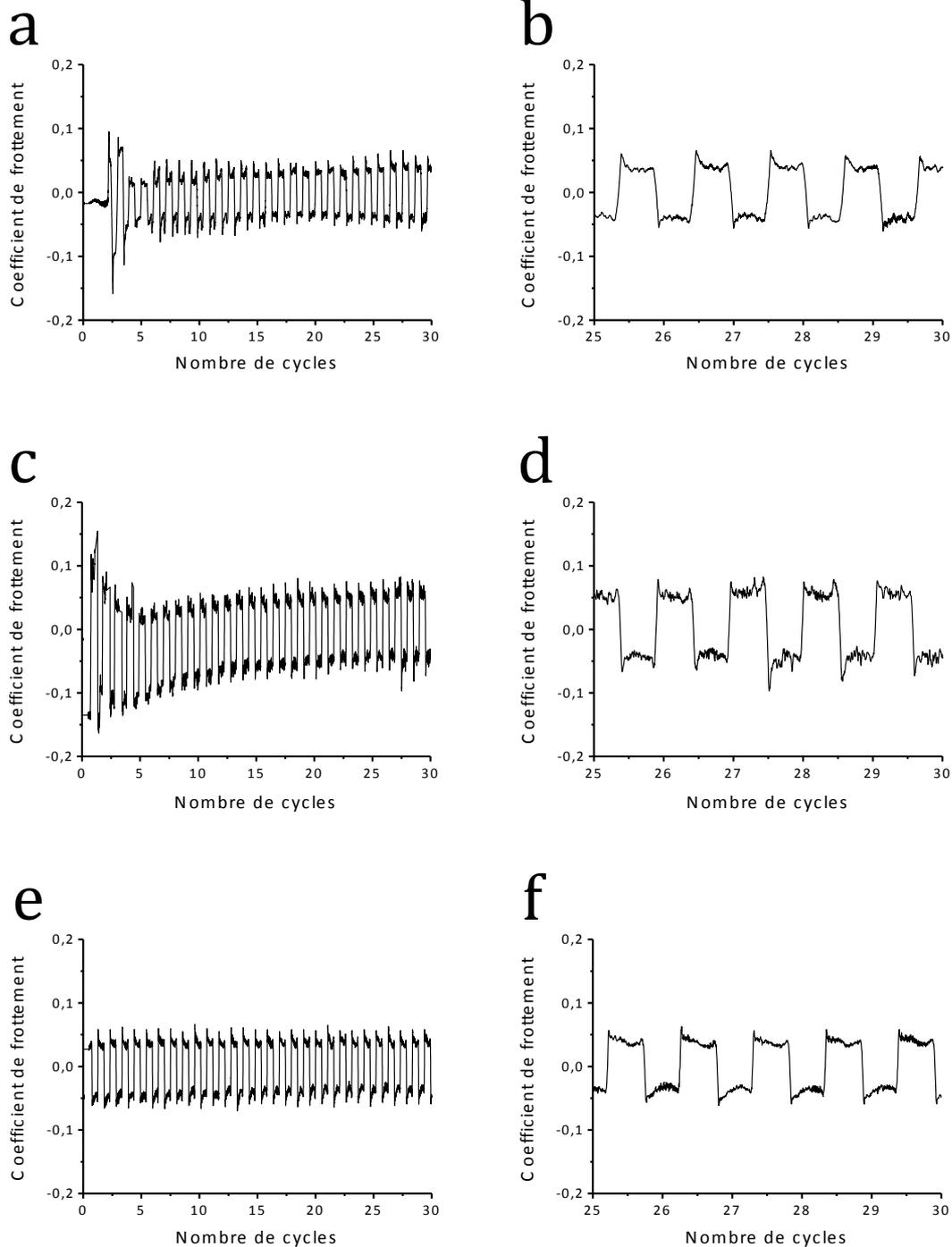


Figure 5.2 : Courbes montrant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de frottement pour a) les tribofilms de graphite UF4, c) de NiPS₃ et e) de MoS₂. Agrandissement des cinq derniers cycles de frottement pour b) les tribofilms de graphite UF4, d) de NiPS₃ et f) de MoS₂.

Les figures 5.2a et 5.2b montrent que dans le cas des tribofilms de graphite UF4 et de NiPS₃, la période d'induction est courte (quelques cycles) et que la présence du liquide conduit à un abaissement drastique du coefficient de frottement par rapport à celui obtenu pour les tribofilms secs. L'agrandissement des derniers cycles de frottement pour les tribofilms de Graphite UF4 et de NiPS₃ respectivement présenté aux figures 5.2b et 5.2d, met en évidence une valeur identique du coefficient de frottement pour les deux tribofilms ($\mu=0,045\pm0,005$).

Dans le cas des tribofilms de MoS₂, l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles présentée à la figure 5.2e, montre qu'il n'y a pas de période d'induction et que le coefficient de frottement reste stable tout au long de l'expérience. L'agrandissement des derniers cycles de frottement présenté à la figure 5.2f, indique une valeur du coefficient de frottement égale à $0,045\pm0,005$. La présence de liquide n'a donc aucune influence sur les propriétés tribologiques des films formés de particules de MoS₂.

Le tableau 5.1 récapitule les coefficients de frottement mesurés à l'échelle macroscopique pour l'ensemble des tribofilms.

	Graphite UF4	NiPS ₃	MoS ₂
Coefficient de frottement Particules seules	0,10±0,05	0,30±0,05	0,050±0,005
Coefficient de frottement en présence de liquide	0,045±0,005	0,045±0,005	0,045±0,005

Tableau 5.1 : Tableau récapitulatif des coefficients de frottement macroscopiques des tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂.

5.1.3. Interface de frottement à l'échelle macroscopique

Afin d'identifier les surfaces frottantes à l'échelle macroscopique, des observations en microscopie optique du plan et de la bille après frottement ont été réalisées. Les figures 5.3a et 5.3b représentent les micrographies optiques du plan et de la bille pour des tests réalisés à partir des particules seules et les figures 5.3c et 5.3d celles obtenues en présence de liquide dans le cas du graphite UF4.

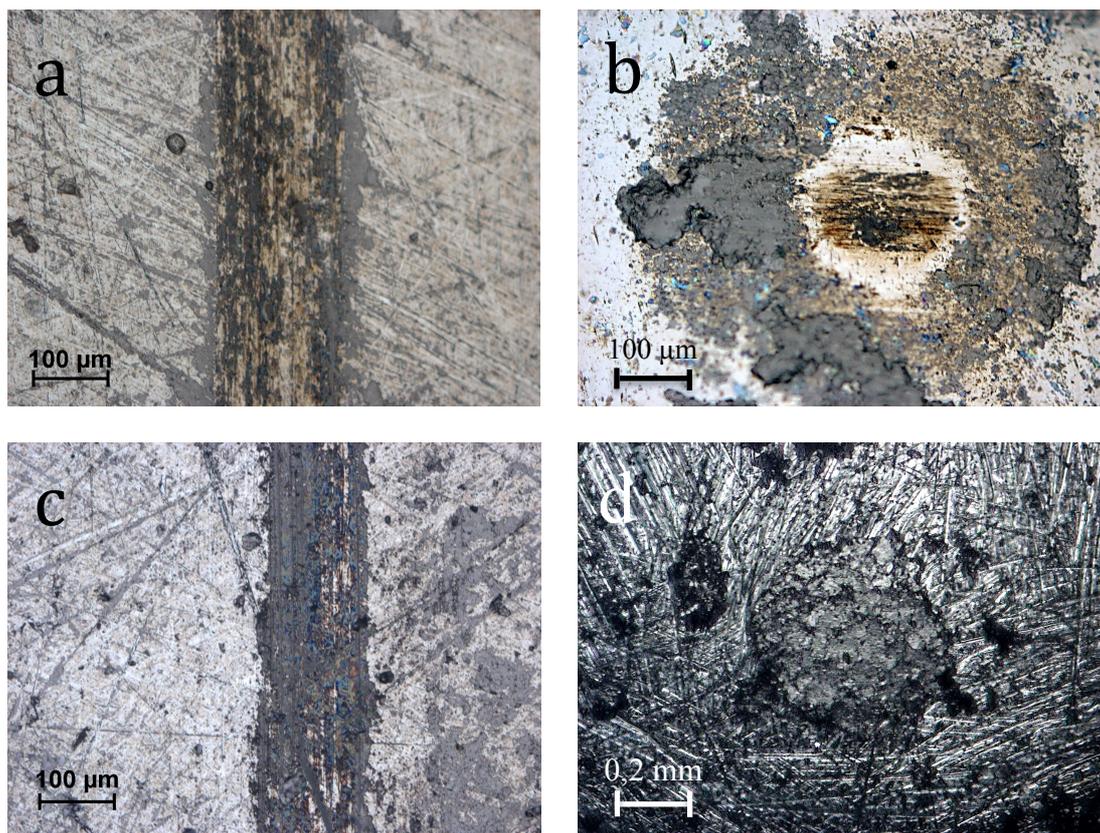


Figure 5.3 : Image en microscopie optique du plan et de la bille après frottement pour les tribofilms de graphite UF4 (a, b) formés sous air ambiant et (c, d) en présence de liquide.

On constate que les billes présentent un état de surface similaire à celui des tribofilms, à savoir que le tribofilm est réparti sous forme d'îlots dans le cas des films secs et uniformément sur la surface dans le cas des tribofilms élaborés en présence de liquide. Dans tous les cas de figure, le frottement à l'échelle macro s'effectue à l'interface graphite/graphite. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres composés.

5.2. Propriétés nanotribologiques des tribofilms

Les propriétés de frottement à l'échelle nanométrique ont été mesurées au moyen de l'AFM/FFM. A l'échelle nanométrique, la force latérale dépend de l'aire de contact A et le comportement tribologique est alors défini par la contrainte de cisaillement τ [MGO-02] :

$$F_f = \tau A = \tau \pi a^2 \quad (5.1)$$

où A représente l'aire de la surface de contact et a le rayon de contact.

A cette échelle, les forces d'adhésion sont du même ordre de grandeur que les forces appliquées et ne peuvent donc plus être négligées. Il existe plusieurs théories du contact qui permettent d'exprimer l'aire de contact en fonction de la force appliquée. On peut citer le modèle de Hertz [HER-81] lorsque la force d'adhérence est nulle et les modèles de DMT [DMT-75] et JKR [JKR-71] lorsque la force d'adhérence est non nulle, ainsi que des théories intermédiaires [COS-99]. Le tableau 5.2 résume les formules des théories élastiques utilisées pour décrire le contact.

Théorie élastique	Rayon de contact	Force d'adhérence
Hertz	$a = \left(\frac{3RF_N}{4E^*} \right)^{1/3}$	$F_{ad} = 0$
DMT	$a = \left(\frac{3R(F_N + F_{ad})}{4E^*} \right)^{1/3}$	$F_{ad} = 2\pi wR$
JKR	$a = \left(\frac{3R}{4E^*} \left(\sqrt{F_N + F_{ad}} + \sqrt{F_{ad}} \right)^2 \right)^{1/3}$	$F_{ad} = \frac{3}{2}\pi wR$
Théories intermédiaires	$a = a_o \left(\frac{\beta + \sqrt{1 + \frac{F_N}{F_{ad}}}}{1 + \beta} \right)^{2/3}$	

Tableau 5.2 : Expressions des rayons de contact et de la force adhésive selon les principales théories élastiques du contact.

Pour certains matériaux [SAG-95] [BE-82] [ABT-77] [BT-77], il a été montré que la contrainte de cisaillement dépendait de la pression par la relation :

$$\tau = \tau_o + \alpha P \quad (5.2)$$

où τ_o est la contrainte de cisaillement, α est une constante, P est la pression appliquée. Notons que dans le cas où τ_o est nulle, la force latérale est alors proportionnelle à la force normale et le comportement tribologique est défini par le coefficient de frottement, μ .

Les propriétés tribologiques sont donc déterminées à partir des courbes expérimentales représentant l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale. Les courbes $F_F(F_N)$ sont modélisées par l'ensemble des expressions reportées dans le tableau 5.2 et le modèle retenu est celui qui conduit à une force d'adhérence théorique la plus proche de celle déterminée expérimentalement à l'aide des courbes de spectroscopie de forces. Il est à noter

que la valeur de la force d'adhérence déterminée expérimentalement peut varier de façon significative pour un couple pointe/échantillon, ce qui explique la dispersion des valeurs mesurées expérimentalement et théoriquement. Ces variations peuvent être reliées à une modification de la rugosité atomique de la pointe au cours de test de frottement [JRK-13].

Pour chaque tribofilm, en moyenne cinq zones différentes ont été analysées pour s'assurer de l'homogénéité des résultats. En outre, les tests de friction sont répétés à trois reprises sur la même zone afin de vérifier la stabilité de la surface.

5.2.1. Les tribofilms formés à partir des particules seules

Les courbes $F_F(F_N)$ sont obtenues en augmentant progressivement la force normale lors de l'enregistrement d'une image en friction. Il est donc possible d'obtenir l'évolution de la force de friction en fonction de la force normale à partir d'une seule image de frottement. Cette opération est rendue possible car la surface de ces tribofilms est homogène.

5.2.1.1. Comportement nanotribologique

Nous présentons d'abord le comportement nanotribologique des films étudiés à l'aide d'une pointe AFM en silicium. La figure 5.4 représente les images de frottement enregistrées sur les tribofilms de graphite UF4 (a), de NiPS₃ (c) et de MoS₂ (e). Le contraste vertical observé sur ces images est la conséquence de l'augmentation de la force normale au cours de l'enregistrement. Les courbes représentant l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale totale (force appliquée + force d'adhérence) mesurées sur les tribofilms de graphite UF4, NiPS₃ et de MoS₂ sont reportées sur les figure 5.4a, figure 5.4b et figure 5.4c respectivement. Les points reportés sur chacune des courbes correspondent à trois enregistrements successifs du test de friction réalisé sur la même zone. La faible dispersion observée traduit la reproductibilité des mesures. Pour les trois tribofilms étudiés, on observe que la force de frottement évolue linéairement avec la force normale indiquant que les propriétés nanotribologiques sont caractérisées par le coefficient de frottement. La valeur moyenne du coefficient de frottement déduit de l'ensemble des courbes enregistrées (en moyenne 15 par films) ainsi que la valeur de l'écart-type associé sont reportés dans le tableau 5.3 pour chacun des tribofilms. La force d'adhérence déduite de la modélisation linéaire des différentes courbes ainsi que celles déduites des courbes de spectroscopie de force sont aussi reportées dans ce tableau. On peut noter un accord acceptable entre les valeurs expérimentales et théoriques.

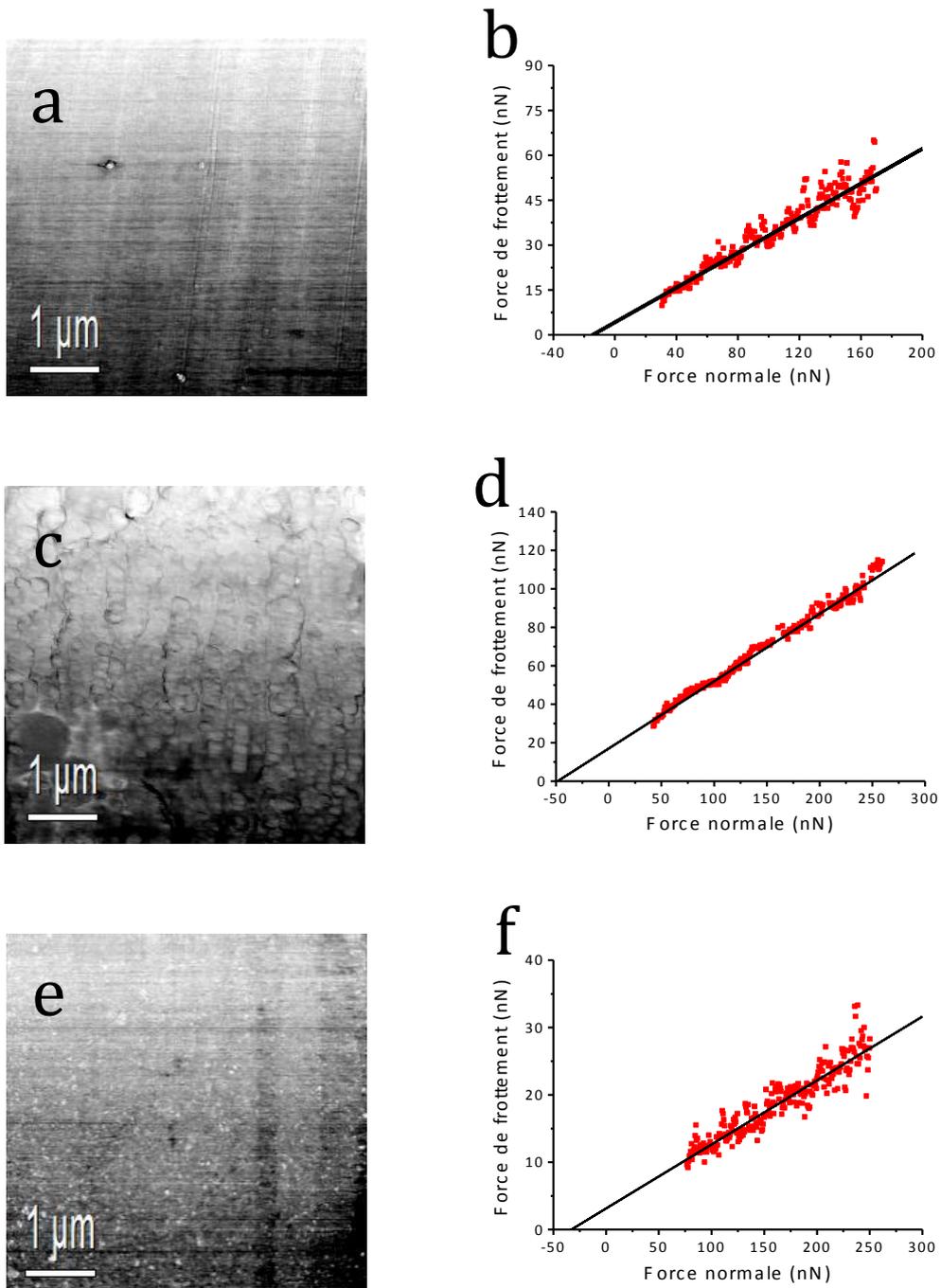


Figure 5.4 : Images de frottement de microscopie à force atomique et évolution de la force de frottement en fonction de la force normale pour les tribofilms (a, b) de graphite UF4, (c, d) de NiPS₃ et (e, f) de MoS₂.

La comparaison des coefficients de frottement montre que les tribofilms de graphite UF4 et de NiPS₃ présentent des propriétés de frottement quasi-identiques alors que celles des tribofilms de MoS₂ sont trois fois meilleures.

	Coefficient de frottement	Force d'adhérence mesurée expérimentalement (nN)	Force d'adhérence déduite de la modélisation linéaire (nN)
Graphite UF4	0,34±0,04	9±7	15±8
NiPS ₃	0,36±0,06	37±13	54±11
MoS ₂	0,11±0,02	15±11	28±10

Tableau 5.3 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales mesurées à l'échelle nanométrique pour les tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à une quinzaine de courbes de frottement.

Afin de s'assurer que les valeurs des coefficients de frottement ne sont pas associées à une usure de la surface, nous avons caractérisé par AFM la zone d'analyse avant et après frottement. La figure 5.4a représente une image topographique de 100 μm^2 de la surface d'un film de graphite UF4 avant le test de frottement. Ce dernier a ensuite été réalisé sur la zone centrale de cette image sur une surface de 25 μm^2 et un agrandissement de cette zone après frottement est montré sur la figure 5.4b. Aucune usure de la surface n'est observée ce qui est en accord avec la bonne reproductibilité des courbes reportées sur la figure 5.4. Ce résultat peut paraître contradictoire par rapport à celui présenté au Chapitre 3 où il a été observé une usure importante de la surface mais rappelons que dans ce cas la force normale était d'intensité plus élevée et voisine de 150 nN, sur toute la surface balayée.

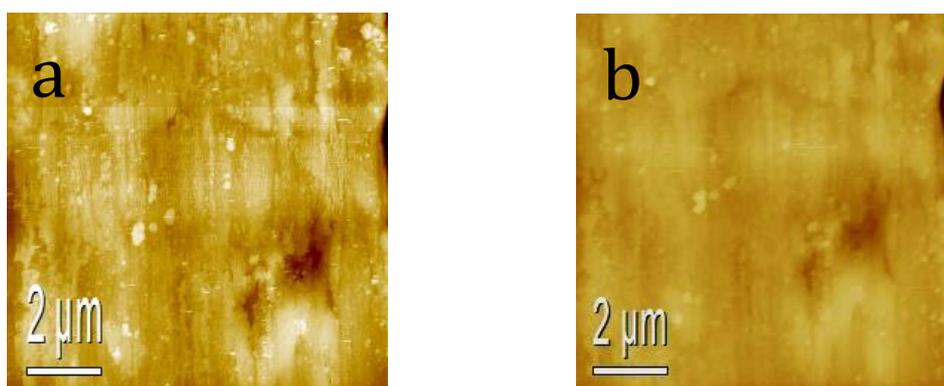


Figure 5.5 : Images topographiques AFM élargies de la zone balayée par la pointe a) avant et b) après frottement.

De même, aucune usure de la surface n'a été observée dans le cas des tribofilms de NiPS₃ et du MoS₂.

5.2.1.2. Influence de la nature de la pointe

Afin d'étudier l'influence de la nature de la pointe sur les propriétés nanotribologiques, deux autres types de pointes ont été utilisées, l'une en or (Cr-Au) et l'autre en nitrure de silicium (Si_3N_4). Les figures 5.6a et 5.6b représentent l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale totale mesurée sur un tribofilm sec de NiPS_3 et de MoS_2 respectivement.

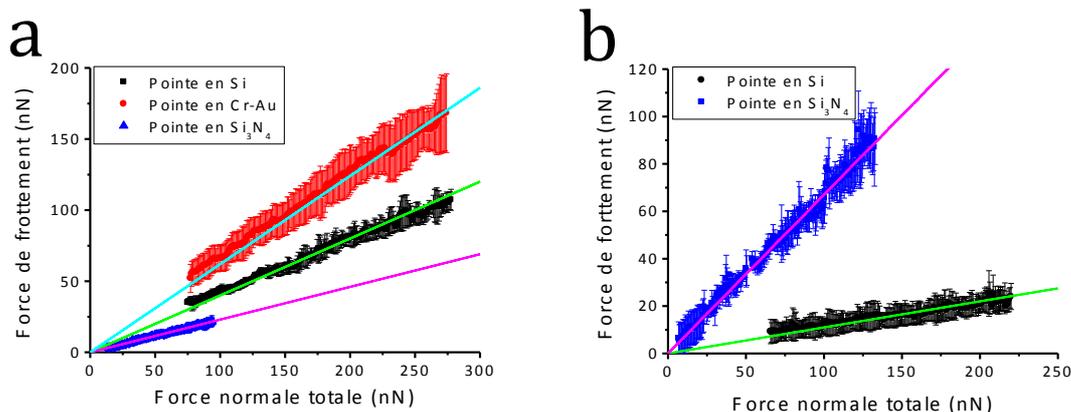


Figure 5.6 : Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale pour les tribofilms de NiPS_3 et de MoS_2 avec une pointe en silicium (courbes noires), en or (courbes rouges) et en nitrure de silicium (courbes bleues).

Quelle que soit la nature de la pointe, on observe une relation linéaire entre la force de friction et la force normale. Les coefficients de frottement et les forces d'adhérence déduits des modélisations linéaires sont reportés dans le tableau 5.4. On remarque que les coefficients de frottement varient en fonction de la nature de la pointe ce qui montre que les comportements tribologiques dépendent de l'interface pointe/film.

	Pointes	Coefficient de frottement	Force d'adhérence mesurée expérimentalement (nN)	Force d'adhérence déduite de la modélisation linéaire (nN)
NiPS_3	Si	$0,36 \pm 0,06$	34 ± 17	20 ± 3
	Cr-Au	$0,58 \pm 0,08$	24 ± 5	16 ± 14
	Si_3N_4	$0,20 \pm 0,01$	17 ± 7	11 ± 7
MoS_2	Si	$0,11 \pm 0,02$	15 ± 11	28 ± 10
	Si_3N_4	$0,63 \pm 0,08$	7 ± 4	6 ± 3

Tableau 5.4 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales mesurés à l'échelle nanométrique pour les tribofilms de NiPS_3 et de MoS_2 avec une pointe en silicium, en or et en nitrure de silicium. Les valeurs reportées correspondent

aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à une quinzaine de courbes de frottement.

Les images en microscopie électronique à balayage des pointes AFM en silicium, en or et en nitrure de silicium après frottement sont respectivement présentées aux figures 5.7a, 5.7b et 5.7c dans le cas du NiPS₃.

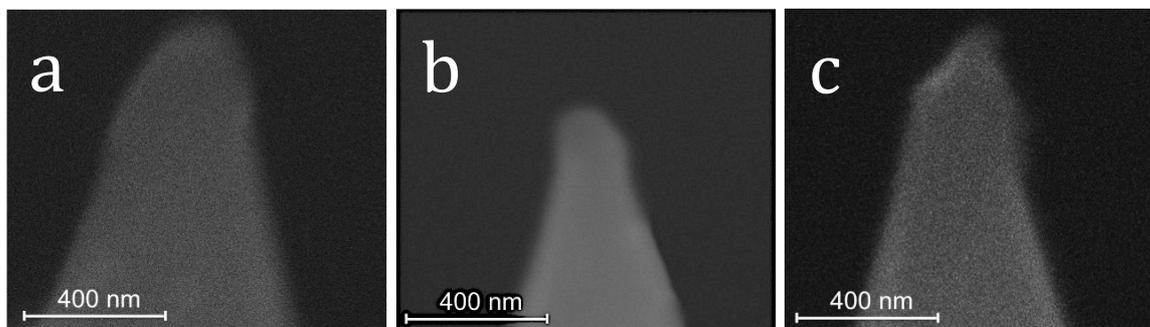


Figure 5.7 : Images en électrons secondaires des pointes AFM en silicium a), en or b) et en nitrure de silicium c) après frottement sur les tribofilms de NiPS₃.

On ne détecte pas de particules de composés lamellaires accrochées en bout de pointe, ce qui confirme que dans ces conditions le frottement se produit à l'interface pointe/tribofilm et explique la variation des propriétés de frottement en fonction de la pointe utilisée.

Des résultats identiques sont observés pour les couples pointe/tribofilm graphite UF4 et pointe/tribofilm MoS₂.

5.2.1.3. Influence du liquide

L'influence du liquide sur les propriétés tribologiques à nano échelle a aussi été étudiée en réalisant les expériences de frottement en présence de liquide. Nous avons choisi d'utiliser du dodécane, qui est un composé peu volatil pour lequel on observe l'effet de réduction du coefficient de frottement à l'échelle macroscopique [NOM-10]. La figure 5.8 présente l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale mesurée pour un tribofilm de graphite UF4 sous air ambiant (Courbe noire) et en présence de liquide (Courbe rouge).

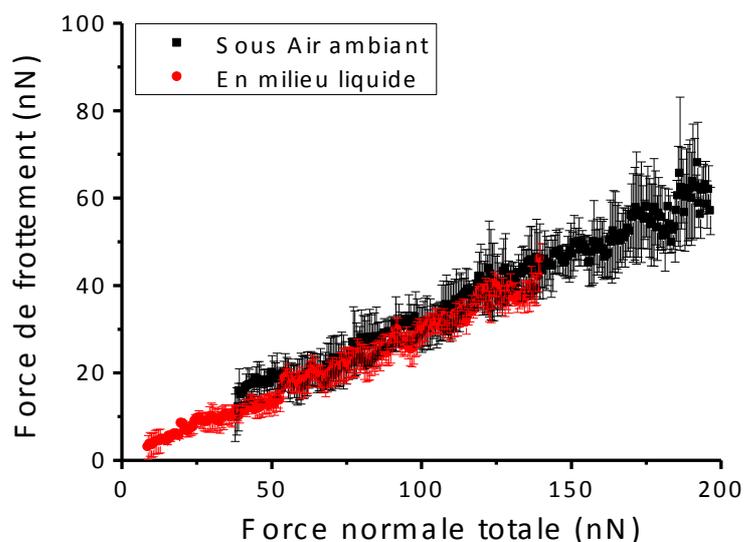


Figure 5.8 : Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale pour les tribofilms de graphite UF4 sous air ambiant (courbe noire) et en présence de liquide (courbe rouge).

L'ensemble des paramètres tribologiques déduits de la modélisation linéaire sont reportés dans le tableau 5.5. Notons qu'en présence de liquide, il n'y a pas de force d'adhérence, ce qui permet d'atteindre des forces normales de plus faibles valeurs.

	Coefficient de frottement	Force d'adhérence mesurée expérimentalement (nN)	Force d'adhérence déduite de la modélisation linéaire (nN)
Sous Air ambiant	0,34±0,04	9±7	15±8
En présence de liquide	0,29±0,03	0	3±3

Tableau 5.5 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites de la modélisation linéaire et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique pour les tribofilms de graphite UF4 sous air ambiant et en présence de liquide. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à une quinzaine de courbes de frottement.

On constate que les valeurs moyennes des coefficients de frottement calculés pour les expériences réalisées sous air ambiant et en présence de liquide sont très proches ce qui montre que le liquide n'a pas d'influence sur les propriétés tribologiques contrairement à ce qui avait été observé à macro-échelle. Deux causes peuvent être à l'origine de cette différence :

- Effet de structuration du tribofilm. La réduction de frottement a été observée pour des tribofilms élaborés en présence de liquide or ces derniers ont une structuration différente de films secs.
- Effet de l'interface. L'interface de glissement peut être différente de celle observée à l'échelle macro.

Ces points seront élucidés en dernière partie.

5.2.2. Propriétés nanotribologiques des tribofilms formés en présence de liquide

La caractérisation des propriétés nanotribologiques des tribofilms formés en présence de liquide a nécessité une adaptation du protocole expérimental. En effet, la surface étant hétérogène (zone granulaire, zone platelets), il n'est pas possible en faisant varier linéairement la force appliquée lors de l'enregistrement de l'image d'obtenir des courbes $F_F(F_N)$ pour chacune des zones. Pour ces surfaces, nous avons enregistré chaque image à une force normale constante et de fait, plusieurs images de frottement prises à différentes forces normales doivent être enregistrées pour caractériser les propriétés tribologiques.

5.2.2.1. Comportement nanotribologique des tribofilms

L'ensemble des tests de friction présentés dans cette partie ont été réalisés à partir d'une pointe AFM en silicium.

Les figures 5.9a, 5.9b et 5.9c présentent les images de frottement enregistrées respectivement sur les tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂ formés en présence de liquide.

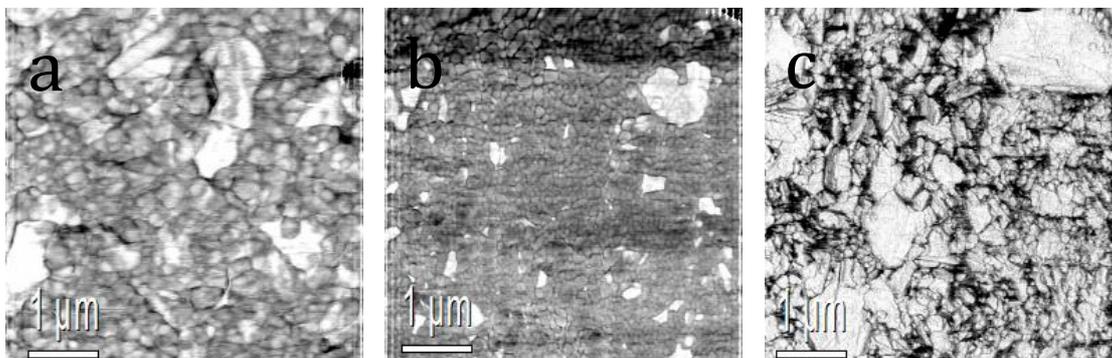


Figure 5.9 : Images de frottement AFM enregistrées sur un tribofilm de graphite UF4 a), de NiPS₃ b) et de MoS₂ c) formés en présence de liquide.

Les zones blanches correspondent aux zones où la force de frottement est minimale et sont associées aux platelets alors que les zones sombres (force de frottement plus élevée) correspondent aux zones granulaires ou à une zone désorganisée dans le cas des tribofilms de MoS₂. Rappelons que les platelets couvrent environ 10 % pour les tribofilms de graphite UF4 et de NiPS₃ alors que dans le cas des tribofilms de MoS₂, ils représentent près de 70 % de la surface (cf. Chapitre 3).

Les courbes représentant l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale mesurée sur les platelets et la zone granulaire sont respectivement présentées aux figures 5.10a et 5.10b pour les tribofilms de graphite UF4, aux figures 5.10c et 5.10d pour les tribofilms de NiPS₃ et aux figures 5.10e et 5.10f pour les tribofilms de MoS₂. Sur chacune des figures, les points correspondent à 3 tests de frottement réalisés sur la même zone. La faible dispersion des points traduit la stabilité de la surface.

On remarque que pour l'ensemble des courbes, la force de frottement ne varie pas linéairement avec la force normale. Les propriétés tribologiques sont donc caractérisées par une contrainte de cisaillement τ telle que $F_F = \tau A$. Les différentes expressions (rappelées en début de chapitre) qui expriment l'aire de contact, A , ont été utilisées pour modéliser les courbes $F_F(F_N)$ et celles qui conduisent à la meilleure adéquation entre la force d'adhérence mesurée et celle déduite de la modélisation ont été retenues. Ces calculs ont montré que sur les zones granulaires, le contact obéit à la théorie de DMT alors que sur les zones platelets, il suit la théorie de JKR. Cette différence peut provenir d'une différence de topographies entre les zones platelets (zone lisse à l'échelle atomique) et les zones granulaires (zone de rugosité moyenne de 10 nm). En effet, Shivaprakash N. Ramakrishna et al. [RNC-13] ont montré que le passage de la théorie JKR à DMT pouvait être lié à la rugosité de la surface, celle-ci ayant des effets sur l'aire de contact ainsi que sur les forces d'interaction agissant entre la surface et la pointe. Dans le cas d'une faible rugosité, les forces d'interaction à courtes distances dominant, ce qui conduit à un contact décrit par la théorie JKR alors qu'à plus forte rugosité, les forces d'interaction à longues distances dominant et le contact est décrit par la théorie DMT. Les courbes modélisant l'évolution de la force normale en fonction de la force de frottement sont aussi reportées sur les figures (les courbes en trait continu).

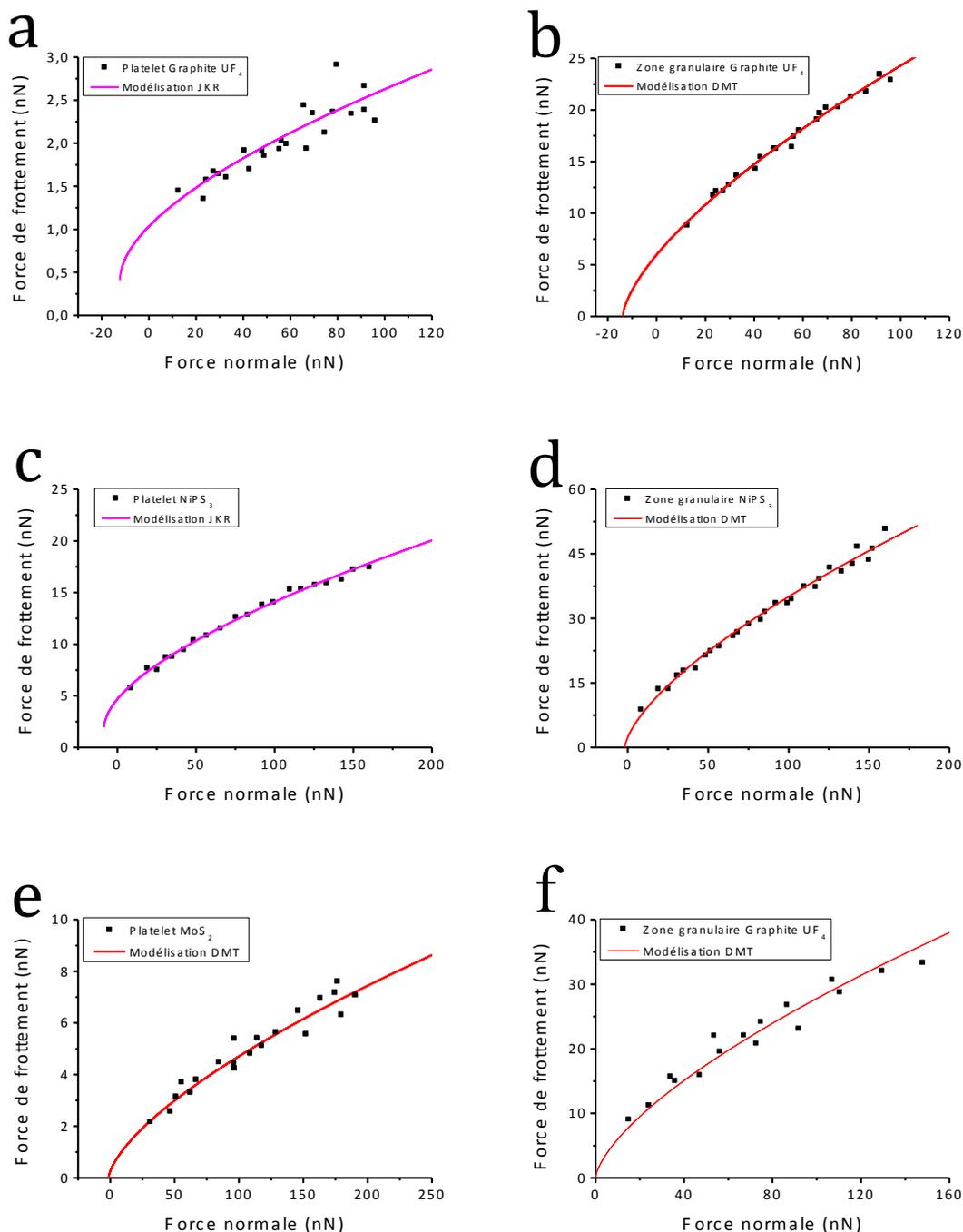


Figure 5.10 : Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale sur les platelets et la zone granulaire pour les tribofilms (a, b) de graphite UF_4 , (c, d) de $NiPS_3$ et (e, f) de MoS_2 formés en présence de liquide. Les points représentent les données enregistrées lors des 3 tests de frottement réalisés sur la même zone. Les courbes rouges correspondent aux modèles théoriques.

Les valeurs moyennes des contraintes de cisaillement ainsi que les écarts-types associés et les forces d'adhérences expérimentales et théoriques déduites des modélisations de l'ensemble des courbes enregistrées sur les platelets et sur les zones granulaires sont reportés dans le tableau 5.6.

Tribofilms	Zone et théorie élastique	Contrainte de cisaillement (MPa)	Force d'adhérence mesurée expérimentalement (nN)	Force d'adhérence déduite par modélisation (nN)
Graphite UF4	Platelet - JKR	5±2	16±8	15±5
	Zone granulaire -DMT	70±10		23±7
NiPS ₃	Platelet - JKR	69±11	4±4	6±1
	Zone granulaire -DMT	233±15		6±2
MoS ₂	Platelet - JKR	16±2	3±3	0
	Zone granulaire - DMT	87±10	0	0

Tableau 5.6 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂ sur les platelets et les zones granulaires. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à quinze courbes de frottement.

On peut constater que les contraintes de cisaillements des platelets sont beaucoup plus faibles que celles calculées sur les zones granulaires ce qui traduit leurs excellentes propriétés de frottement. Les platelets de graphite présentent les meilleures propriétés de frottement, devant celles des platelets de MoS₂ et de NiPS₃. A l'instar des platelets de graphite, les propriétés de frottement des zones granulaires se révèlent être bien meilleures pour les tribofilms de graphite UF4. Notons que les valeurs des forces d'adhérence déduites des modélisations sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement.

Dans la littérature les contraintes de cisaillement obtenues sur les monocristaux de graphite [SG-93] [BS-82] et de MoS₂ [SBW-90] [Lin-05] [GMB-97] orientés avec l'axe c perpendiculaire à la surface sont proches de celles mesurées sur les platelets, indiquant que ces derniers sont donc des particules dont les plans basaux sont orientés parallèlement à la surface de glissement.

5.2.2.2. Influence de l'interface de frottement

L'influence de l'interface de frottement a également été étudiée pour les trois tribofilms en utilisant une pointe en or et une autre en nitrure de silicium. La figure 5.11 présente l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale respectivement pour les tribofilms de graphite UF4 (5.11a), de NiPS₃ (5.11b) et de MoS₂ (5.11c). La courbe représentant un couple pointe/film correspond à la courbe moyenne obtenue sur un ensemble d'une dizaine de courbes et les barres d'erreur correspondent aux écarts-types associés.

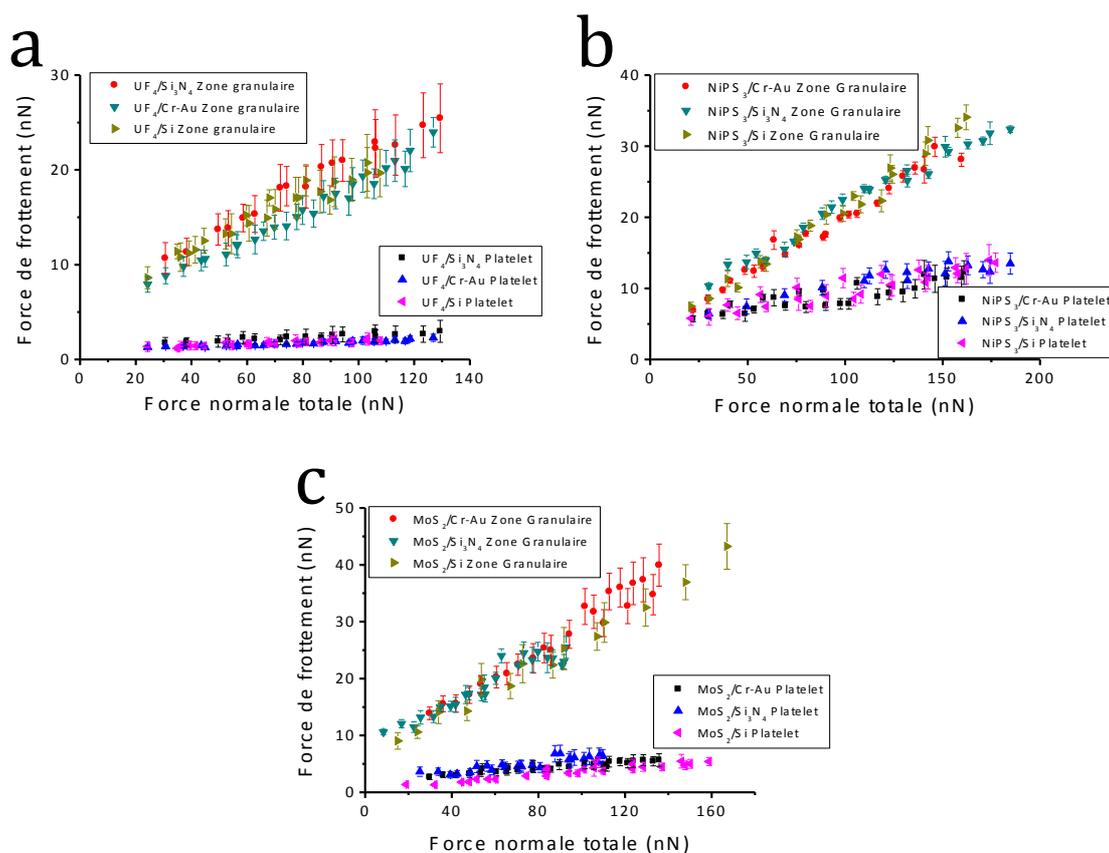


Figure 5.11 : Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale sur les platelets et la zone granulaire pour les tribofilms de graphite UF4 a), de NiPS₃ b) et de MoS₂ c) (formés en présence de liquide) enregistrée avec une pointe en sum, en or et en nitrure de silicium.

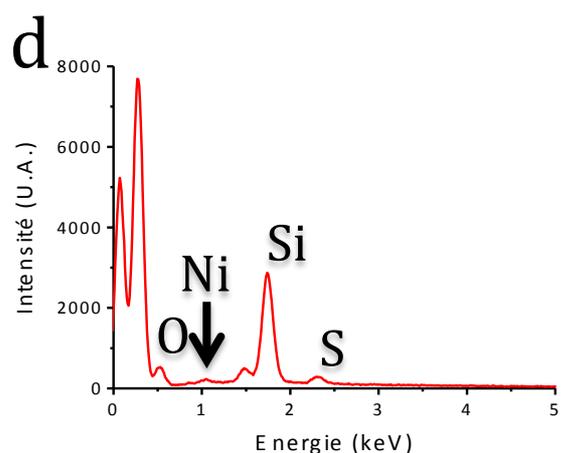
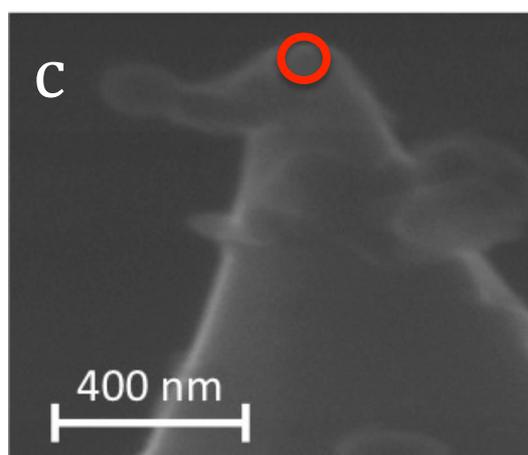
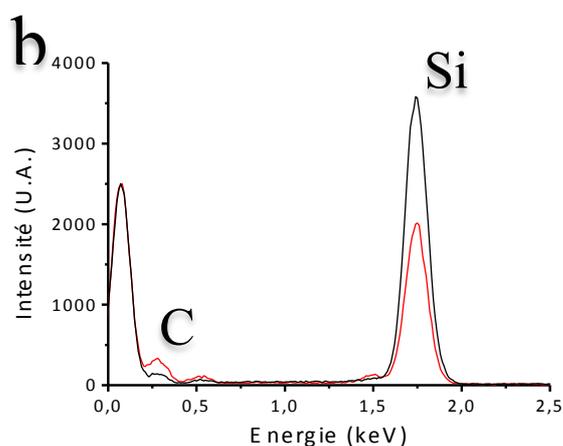
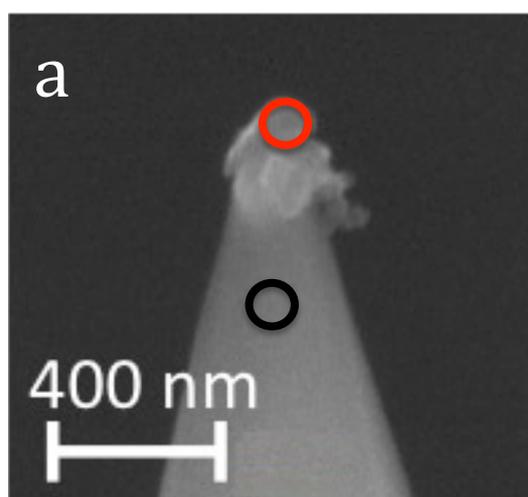
Les valeurs moyennes des contraintes de cisaillement et les écarts-types associés, ainsi que les forces d'adhérences expérimentales et théoriques déduites des modélisations de l'ensemble des courbes enregistrées sont reportés pour chaque couple pointe/tribofilm dans le tableau 5.7.

		Silicium		Nitrure de silicium		Or	
		τ (MPa)	$F_{ad Th.}$ (nN)	τ (MPa)	$F_{ad Th.}$ (nN)	τ (MPa)	$F_{ad Th.}$ (nN)
Graphite UF4	Platelet	5±2	15±5	6±2	21±8	4±1	27±11
	Zone granulaire	70±10	23±7	81±11	11±6	70±6	14±5
	$F_{ad Exp.}$ (nN)	16±8		16±8		18±6	
NiPS ₃	Platelet	69±11	6±1	59±8	21±6	69±11	13±7
	Zone granulaire	233±15	6±2	219±5	5±3	199±5	3±2
	$F_{ad Exp.}$ (nN)	4±4		9±4		6±2	
MoS ₂	Platelet	16±2	0	17±3	6±2	18±3	15±4
	Zone granulaire	87±10	0	86±8	15±5	115±17	16±5
	$F_{ad Exp.}$ (nN)	3±3		16±15		12±6	

Tableau 5.7 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂ formés en présence de liquide, sur les platelets et les zones granulaires, pour une pointe en silicium, en or et en nitrure de silicium. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à six courbes de frottement.

La similitude des courbes et des contraintes de cisailment calculées pour les trois types de pointe sur chacun des tribofilms montre que le comportement en frottement est indépendant de la pointe contrairement à ce qui avait été observé pour les tribofilms secs.

Afin d'expliquer l'invariance des propriétés de frottement en fonction de la pointe, des analyses systématiques en microscopie électronique à balayage des pointes après chaque expérience de frottement ont été réalisées. Les images MEB des pointes ainsi que les spectres de rayons X en dispersion en énergie enregistrés en bout de pointe sont respectivement présentés aux figures 5.12a et 5.12b pour une expérience de frottement sur un tribofilm de graphite UF4, aux figures 5.12c et 5.12d pour une expérience de frottement sur un tribofilm de NiPS₃ et aux figures 5.12e et 5.12f pour une expérience de frottement sur un tribofilm de MoS₂.



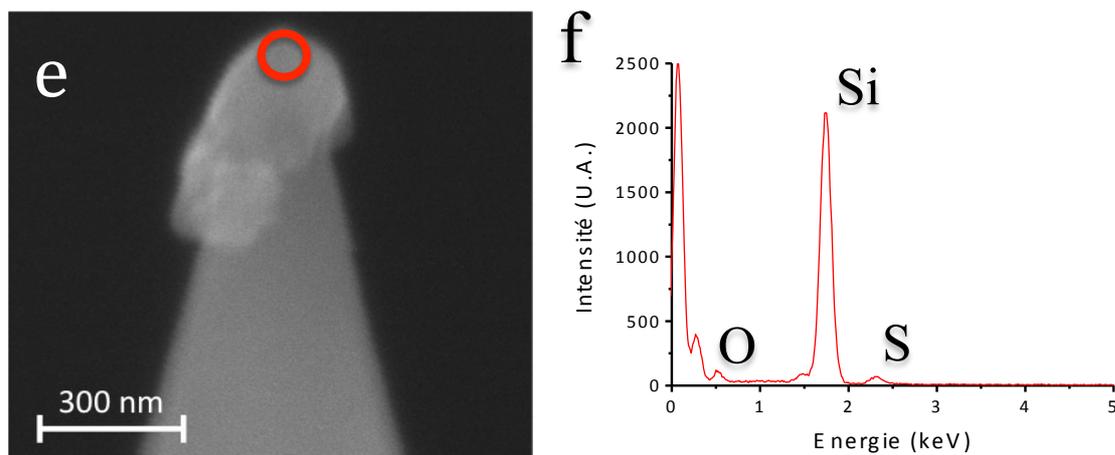


Figure 5.12 : Images en électrons secondaires obtenues à une tension d'accélération à 20 kV des pointes AFM et spectres de rayons X du bout de pointe après frottement sur les tribofilms de graphite UF4 (a, b), de NiPS₃ (c, d) et de MoS₂ (e, f) formés en présence de liquide. Les zones d'analyse EDX sont repérées par les cercles.

Ces images révèlent la présence d'amas de particules en bout de pointe, identifiés par les analyses aux rayons X comme étant le composé lamellaire constituant les tribofilms. Des transferts similaires de particules, de l'échantillon vers la pointe ont déjà été observés par Dienwiebel et al. [DPV-05]. Ces résultats mettent en évidence que pour les tribofilms éther, le frottement a lieu à l'interface film/film ce qui explique le comportement en frottement identique observé quelle que soit la pointe utilisée et la similitude des contraintes de cisaillement déduites des modélisations.

Les valeurs des contraintes de cisaillement reportées dans le tableau 5.6, indiquent que ce sont les platelets de graphite UF4 qui possèdent les meilleures propriétés de frottement suivis des platelets de MoS₂ puis de NiPS₃. Cette comparaison peut être corrélée aux énergies de liaisons inter-feuillets des composés étudiés puisque l'on attribue leurs bonnes propriétés tribologiques aux glissements inter-feuillets. Dans le cas du graphite et du MoS₂ qui sont connus pour être de très bons lubrifiants, ces énergies sont respectivement estimées à 24 meV/atome et 60 meV/atome [RDJ-03]. Dans le cas du NiPS₃, aucune donnée concernant les énergies d'interaction inter-feuillets n'a été publiée. Cependant, le possible recouvrement des orbitales P et S conduit probablement à une énergie d'interaction inter-feuillets plus élevée que dans le cas du Graphite et du MoS₂.

5.2.2.3. Influence du liquide sur les propriétés nanotribologiques

L'influence du liquide sur les propriétés nanotribologiques des tribofilms formés en présence de liquide a aussi été étudiée. Pour l'ensemble des expériences de frottement réalisées en

présence de liquide, la force d'adhérence s'exerçant sur la pointe AFM est nulle et les théories de DMT, JKR et Hertz sont alors équivalentes.

La figure 5.13 présente la comparaison des courbes de frottement enregistrées à l'air (courbes noires) et en présence de dodécane (courbes rouges) sur les platelets et la zone granulaire pour un tribofilm de graphite UF4 (a, b) de NiPS₃ (c, d) et de MoS₂ (e, f). Toutes les courbes ont été enregistrées avec une pointe en sum.

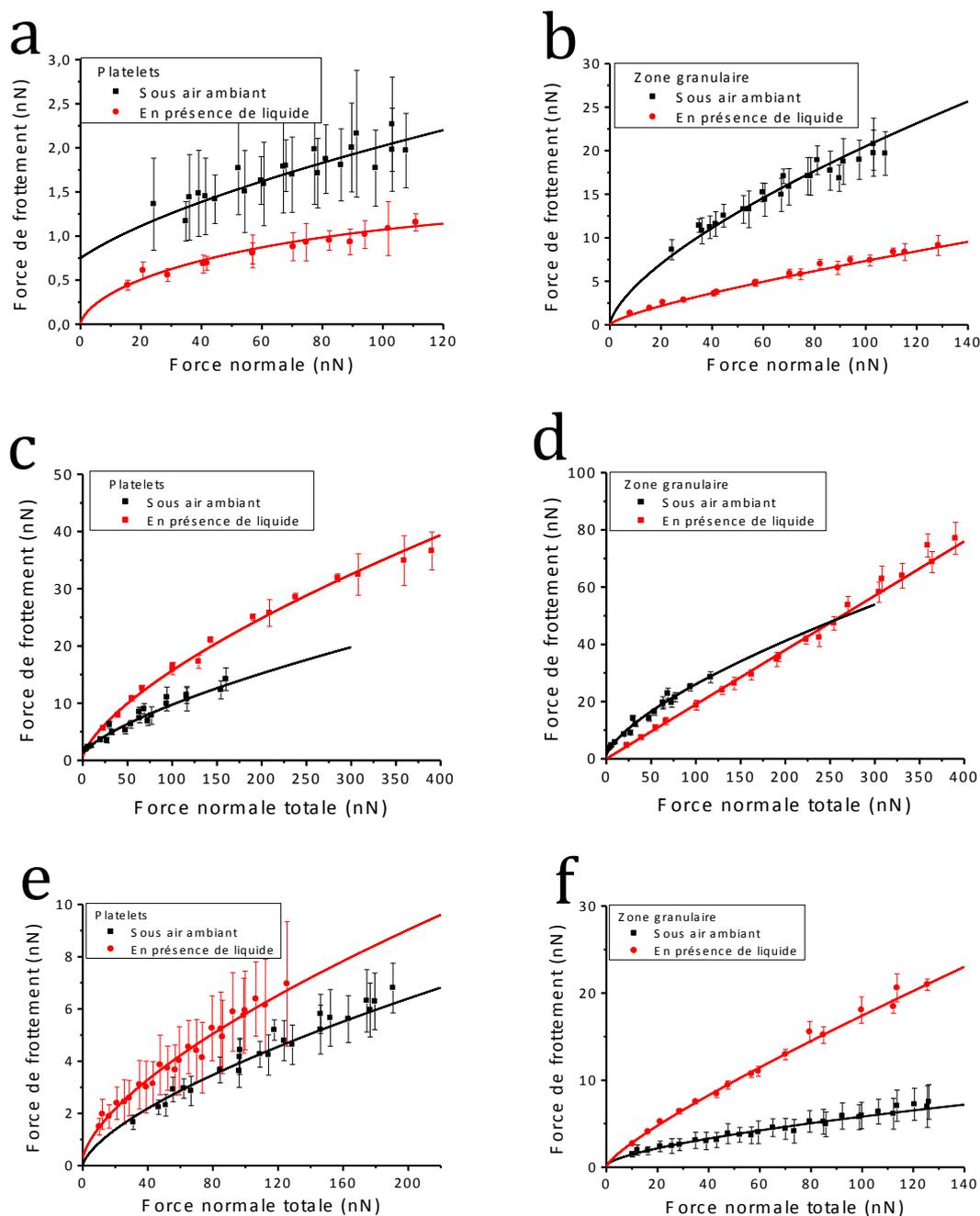


Figure 5.13 : Comparaison de l'évolution des forces de frottement en fonction de la force normale pour les platelets et la zone granulaire enregistrée sous air ambiant (courbes noires) et en présence de liquide (courbes rouges) à l'aide d'une pointe en silicium pour les tribofilms de graphite UF4 (a, b), les tribofilms de NiPS₃ (c, d) et ceux de MoS₂ (e, f).

On remarque qu'en présence de liquide, les forces de frottement sont plus faibles dans le cas des tribofilms de graphite UF4 alors que dans le cas des tribofilms de NiPS₃ et de MoS₂, les forces de frottement sont plus élevées traduisant une dégradation des propriétés tribologiques.

Les paramètres tribologiques ainsi que les forces d'adhérences expérimentales et théoriques déduites des modélisations mesurés en présence de liquide sont reportés dans le tableau 5.8 pour les trois tribofilms étudiés.

Tribofilms	Zone et théorie élastique	Paramètre tribologique (τ en MPa)	Force d'adhérence mesurée expérimentalement (nN)	Force d'adhérence déduite de la modélisation (nN)
Graphite UF4 <i>En présence de liquide</i> <i>Pointe Si</i>	Platelet Hertz	$\tau=1,1\pm0,5$	0	0
	Zone granulaire Hertz	$\tau=12\pm1$		0
NiPS ₃ <i>En présence de liquide</i> <i>Pointe Si</i>	Platelet Hertz	$\tau=87\pm8$	0	0
	Zone granulaire Linéaire	$\mu=0,19\pm0,02$		0
MoS ₂ <i>En présence de liquide</i> <i>Pointe Si</i>	Platelet Hertz	$\tau=42\pm11$	0	0
	Zone granulaire Hertz	$\tau=69\pm11$ $\alpha=0,082\pm0,021$		0

Tableau 5.8 : Récapitulatif des paramètres tribologiques et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les platelets et les zones granulaires des tribofilms de graphite UF4, de NiPS₃ et de MoS₂ sous air ambiant et en présence de liquide à l'aide d'une pointe en silicium. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à quinze courbes de frottement.

Dans le cas du MoS₂, on note un changement du comportement de frottement (de DMT à linéaire) pour la zone granulaire.

Les contraintes de cisaillement calculées à partir des courbes de frottement enregistrées en présence de liquide confirment l'amélioration des propriétés tribologiques en présence de liquide dans le cas des tribofilms de graphite UF4 et leur dégradation pour ceux de NiPS₃ et de MoS₂.

L'influence du liquide sur le comportement tribologique peut encore une fois être induite soit par un effet du liquide sur les énergies d'interaction des surfaces frottantes, soit par un changement de la nature des interfaces de frottement.

Afin d'élucider ce point, les expériences de frottement en présence de liquide ont été effectuées avec une pointe en or sur les tribofilms de graphite UF4. Les courbes de frottement obtenues sont présentées aux figures 5.14a et 5.14b par les courbes bleues respectivement pour les platelets et pour la zone granulaire. Pour comparaison nous avons reporté sur ces figures les courbes de frottement obtenues avec une pointe en silicium en présence de liquide (courbes rouges).

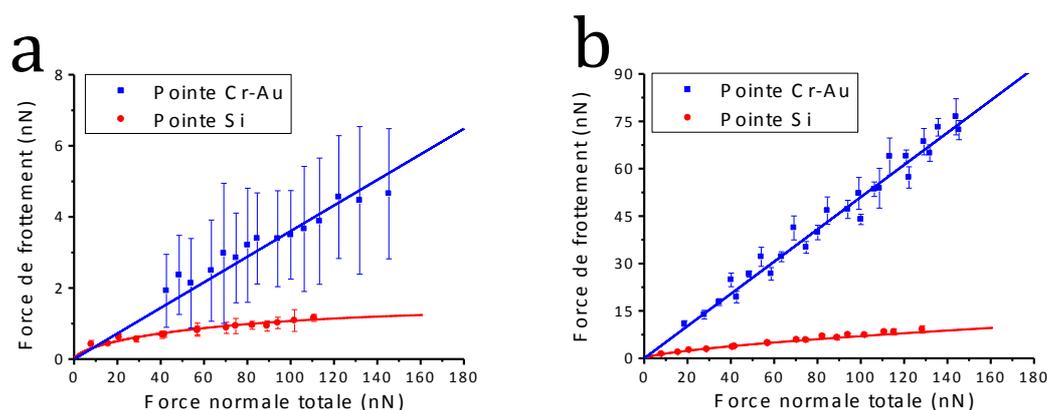


Figure 5.14 : Comparaison de l'évolution des forces de frottement en fonction de la force normale pour les platelets et la zone granulaire enregistrée en présence de liquide pour le graphite UF4 à l'aide d'une pointe en silicium (courbes rouges) et d'une pointe en or (courbes bleues).

On remarque qu'en présence de liquide les propriétés tribologiques sont fortement dépendantes de la nature de la pointe. En effet, dans le cas de la pointe en or, les forces de frottement sont plus importantes que dans le cas d'une pointe en silicium. En outre, on observe une évolution de la force de frottement en fonction de la force normale qui est linéaire sur la zone granulaire et les platelets.

Les valeurs moyennes du coefficient de frottement μ des différentes zones déduites des modélisations ainsi que les forces d'adhérence expérimentales et théoriques sont reportées dans le tableau 5.9.

Tribofilms	Zone et théorie élastique	Coefficient de frottement	Force d'adhérence mesurée expérimentalement (nN)	Force d'adhérence déduite de la modélisation (nN)
Graphite UF4	Platelet - Linéaire	$\mu=0,04\pm0,02$		0
<i>En présence de liquide</i>	Zone granulaire		0	
<i>Pointe Cr-Au</i>	-Linéaire	$\mu=0,50\pm0,02$		$3,0\pm1,8$

Tableau 5.9 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les platelets et les zones granulaires des tribofilms de graphite UF4 en présence de liquide avec une pointe en or. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à quinze courbes de frottement.

Le changement de comportement des propriétés de frottement en fonction de la pointe utilisée pour les expériences de frottement réalisées en présence de liquide laisse supposer que le frottement a lieu à l'interface pointe/film et non film/film. Cette hypothèse est confortée par les images de microscopie électronique à balayage des pointes AFM utilisées en présence de liquide, présentées à la figure 5.15a pour la pointe en silicium et à la figure 5.15b pour la pointe en or. Ces images montrent qu'il n'y a pas de dépôts de matière en bout de pointe.

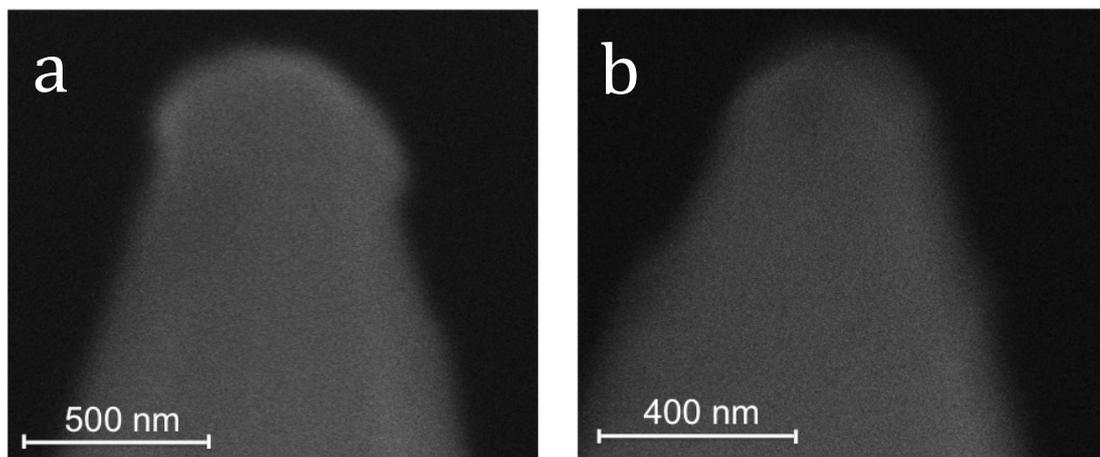


Figure 5.15 : Images en électrons secondaires des pointes AFM a) en silicium et b) en or après frottement en présence de liquide sur un tribofilm de graphite UF4

De plus, les images faites en microscopie électronique en transmission en haute résolution, présentées à la figure 5.16, confirment l'absence du composé lamellaire en bout de la pointe.

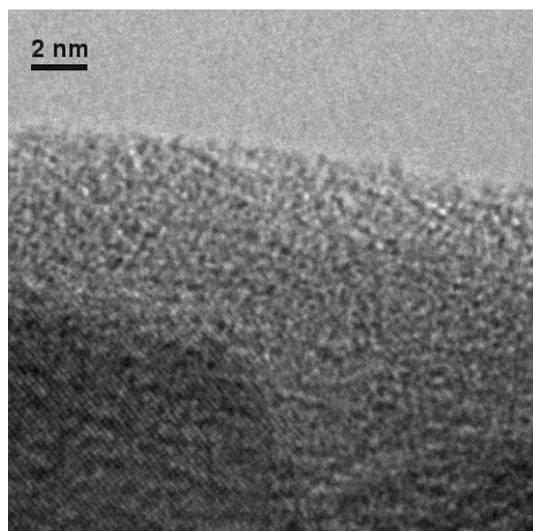


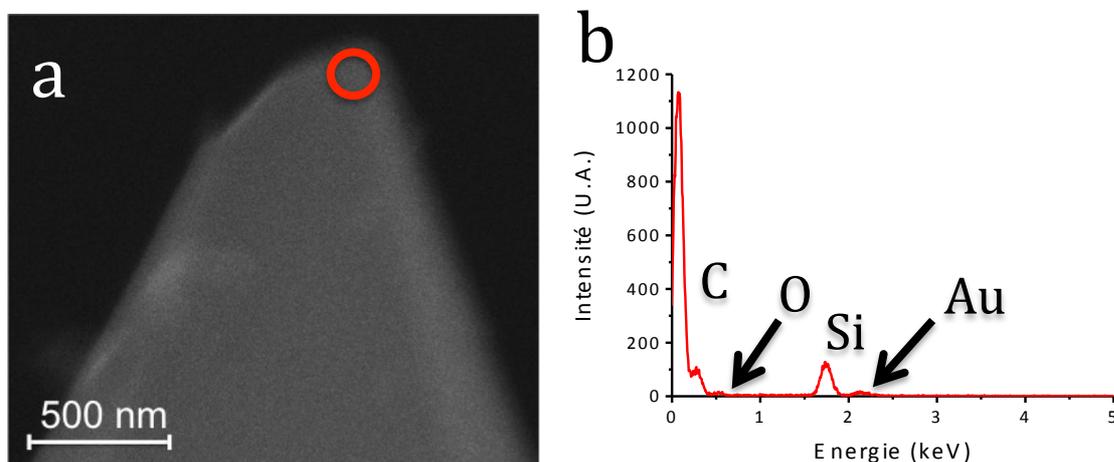
Figure 5.16 : Image en haute résolution de l'extrémité d'une pointe après frottement, en présence de liquide, sur un tribofilm de graphite UF4.

On observe le réseau cristallin du silicium dans le corps de la pointe, alors que l'extrémité de celle-ci est amorphe et correspond vraisemblablement à de l'oxyde de silicium.

La présence de liquide semble donc empêcher l'adhésion de feuillets en bout de pointe. En présence de liquide, l'interface de frottement est donc de type pointe/film comme ce qui a été reporté pour les films secs, expliquant ainsi l'influence de la nature de la pointe sur le comportement tribologique.

5.2.2.4. Cas de l'interface Carbone/tribofilm graphite UF4

Dans le but de caractériser les propriétés tribologiques en présence de liquide d'une interface carbone/tribofilm graphite UF4, un film mince de carbone a été évaporé sur la pointe en or utilisée dans l'expérience précédente. Les figures 5.17a et 5.17b présentent respectivement une image de microscopie électronique à balayage de la pointe après dépôt et un spectre d'analyse de rayons X du bout de pointe.



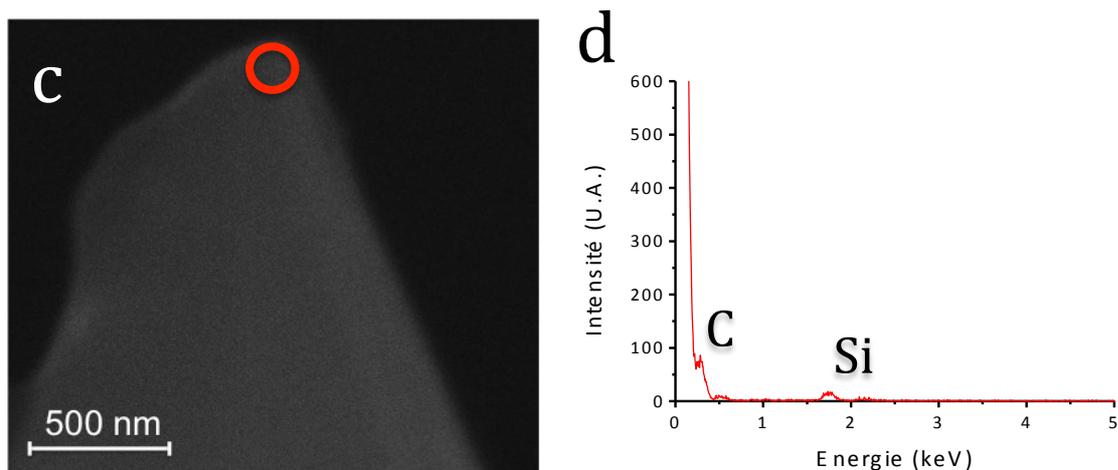


Figure 5.17 : Images en électrons secondaires de la pointe AFM après avoir été carbonée a) avant frottement et c) après frottement. Spectre de rayons X du bout de pointe après le dépôt de carbone b) avant frottement et d) après frottement. Les zones d'analyse EDX sont repérées par les cercles rouges.

La comparaison des images de la pointe avant (figure 5.15b) et après (figure 5.17a) l'évaporation du carbone, montre un élargissement du bout de la pointe dû au dépôt de carbone comme le confirme le spectre de rayons X enregistré sur le bout de la pointe (figure 5.17b). Le diamètre de la pointe passe de 102 nm à 189 nm après évaporation du carbone. On constate sur les figures 5.17c et 5.17d que la pointe a peu évolué après frottement et que la couche carbonée reste présente après les tests.

Les courbes de frottement enregistrées en présence de liquide sur les tribofilms UF4 éther sont reportées en vert à la figure 5.18a pour les platelets et à la figure 5.18b pour les zones granulaires. Pour comparaison, les courbes obtenues à l'air avec une pointe en silicium sur le tribofilm éther (courbes noires) sont aussi reportées.

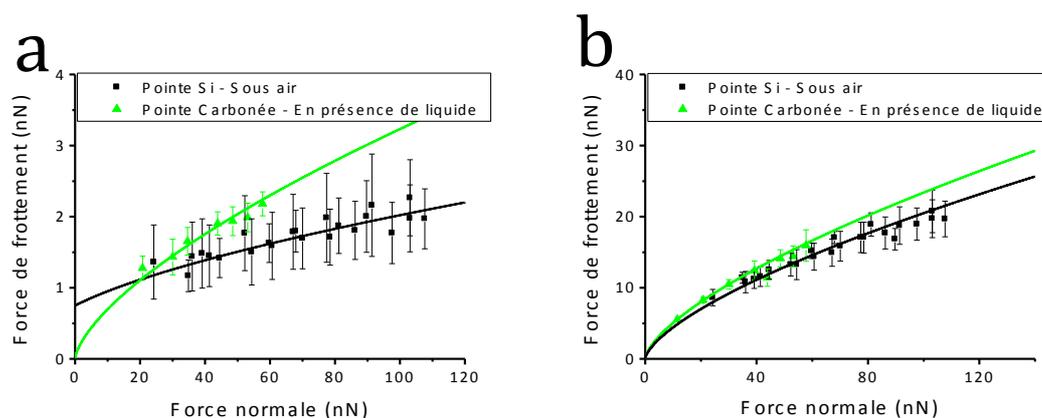


Figure 5.18 : Comparaison de l'évolution des forces de frottement en fonction de la force normale pour les platelets (a) et la zone granulaire (b) d'un tribofilm de graphite UF4 enregistrée pour une pointe en silicium sous air ambiant (courbes noires) et en présence de liquide pour une pointe carbonée (courbes vertes).

On constate que les courbes de frottement obtenues avec la pointe carbonée sont très analogues à celles obtenues sous air ambiant avec une pointe en silicium et que l'évolution de la force de frottement obéit à la théorie de Hertz. La différence des forces de frottement observable entre ces deux expériences est simplement due à un rayon de courbure plus important pour la pointe carbonée.

Les valeurs moyennes des contraintes de cisaillement déduites des modélisations pour les platelets et pour la zone granulaire ainsi que les écarts-types associés pour l'ensemble des courbes enregistrées sont reportés dans le tableau 5.10.

Tribofilms	Zone et théorie élastique	Contrainte de cisaillement (MPa)	Force d'adhérence mesurée expérimentalement (nN)	Force d'adhérence déduite de la modélisation (nN)
Graphite UF4 <i>Sous liquide</i> <i>Pointe Carbonée</i>	Platelet Hertz	7,6±0,8	0	0
	Zone granulaire Hertz	55±2		0

Tableau 5.10 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des forces d'adhérence déduites par modélisation et expérimentales, mesurés à l'échelle nanométrique sur les platelets et les zones granulaires des tribofilms de graphite UF4 en présence de liquide avec une pointe carbonée. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types correspondant associés à quinze courbes de frottement.

On peut constater que ces contraintes de cisaillement sont très proches de celles calculées pour une pointe en silicium à l'air ambiant ($\tau=5\pm 2$ MPa pour les platelets et $\tau=70\pm 10$ MPa pour la zone granulaire). Rappelons que dans ce dernier cas, le frottement a lieu à l'interface carbone/carbone. Ce résultat montre que la réduction du frottement à l'échelle macro en présence de liquide n'est donc pas attribuée à une diminution des contraintes de cisaillement.

5.3. Conclusion : comparaison Macro/Nano

Dans cette partie on se propose d'utiliser les données tribologiques mesurées à nano échelle pour calculer la force de frottement correspondant aux conditions de contact des expériences menées à macro échelle.

A cette échelle, rappelons que la force de frottement est donnée par le produit du coefficient de frottement μ et de la force normale appliquée ($F_N=10N$) :

$$F_F = \mu F_N \quad (5.3)$$

Pour l'ensemble des expériences réalisées à l'échelle nano sur les tribofilms secs, le comportement tribologique est décrit par un coefficient de frottement et la comparaison aux deux échelles peut se faire directement.

Pour les tribofilms-ether, nous avons montré que les comportements tribologiques à l'échelle nano étaient généralement décrits par des contraintes de cisaillement. Connaissant N , le taux de recouvrement de ces platelets on peut alors exprimer la force de frottement calculée par l'expression:

$$F_{Fcal} = [N \times \tau_P + (1 - N) \times \tau_{ZG}] \times A_{Macro} \quad (5.4)$$

où τ_P , τ_{ZG} représentent les contraintes de cisaillement mesurées respectivement sur les platelets et les zones granulaires et A_{Macro} est l'aire de contact à l'échelle macroscopique.

En présence de liquide certains tribofilms présentent un comportement tribologique mixte où les platelets sont caractérisés par une contrainte de cisaillement, τ_P et les zones granulaires par un coefficient de frottement, μ_{ZG} . Dans ce cas, la force de frottement calculée s'exprime par :

$$F_{Fcal} = N \times \tau_P \times A_{Macro} + (1 - N) \times \mu_{ZG} \times F_N \quad (5.5)$$

où F_N correspond à la force appliquée lors des expériences à macro-échelle (10 N).

D'autres films comme le MoS_2 présentent aussi un comportement mixte où les platelets sont caractérisés par une contrainte de cisaillement τ_P et la zone granulaire par une contrainte de cisaillement dépendante de la pression ($\tau = \tau_{oZG} + \alpha_{ZG}P$). Dans ce cas la force la force de frottement calculée s'exprime par :

$$F_{Fcal} = N \times \tau_P \times A_{Macro} + (1 - N) \times \tau_{oZG} \times A_{Macro} + (1 - N) \times \alpha_{ZG} \times F_N \quad (5.6)$$

L'ensemble des forces calculées dans les différentes conditions expérimentales ainsi que les forces mesurées à l'échelle macro sont reportés dans la figure 5.19.

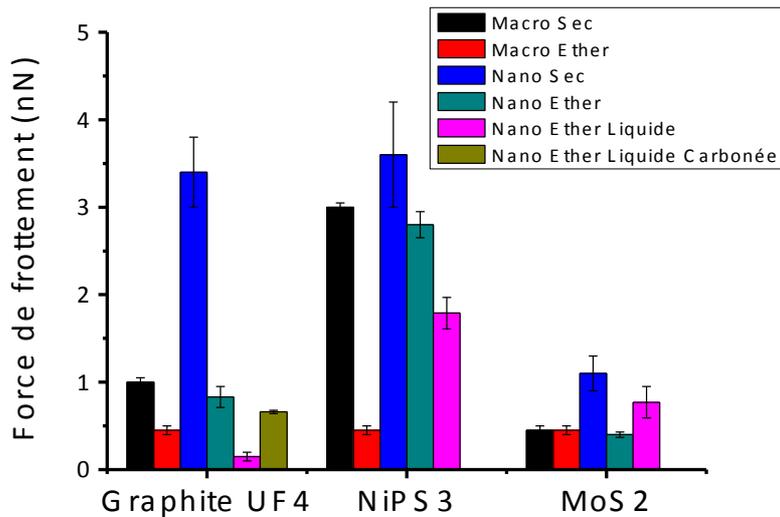


Figure 5.19 : Comparaison des forces de frottement macro calculées à partir des données mesurées par AFM pour l'ensemble des conditions expérimentales et les forces de frottement mesurées à l'aide du macro-tribomètre.

En première analyse on constate que les forces expérimentales mesurées à macro échelle à l'air (rectangle noir) sont décorélées de celles calculées à partir des données AFM mesurées sur les mêmes films dans les mêmes conditions (rectangle bleu). Il en est de même pour les forces de frottement mesurées à macro échelle en présence de liquide (rectangle rouge) comparées à celles calculées pour des tribofilms éther en présence de liquide (rectangle rose). Cette non corrélation entre les forces de frottement est attribuée à la nature différente des interfaces de glissement aux deux échelles : tribofilm/tribofilm à l'échelle macro et pointe/tribofilm à nano échelle.

La comparaison Macro/Nano n'est donc possible que si les interfaces de frottement sont similaires aux deux échelles. Rappelons qu'à l'échelle macroscopique le frottement a lieu à l'interface tribofilm/tribofilm et que ces interfaces ne se rencontrent à l'échelle nano que dans les cas suivants :

- Expériences réalisées à l'air sur les tribofilms éther (feuillet de composés lamellaires accrochés en bout de pointe) quelque soit le composé.
- Expériences réalisées en présence de liquide sur les tribofilms éther de graphite UF4 (pointe carbonée)

Dans le cas des expériences réalisées à l'air, les forces de frottement macro calculées (rectangle cyan) sont très proches de celles mesurées expérimentalement sur les tribofilms secs (rectangle noir) ce qui indique qu'il est possible, à partir des données nanométriques de calculer la force de frottement à l'échelle macroscopique, une fois l'interface de frottement contrôlée. De plus, ces forces ayant été calculées sur des tribofilms de nanostructuration de

surface différentes, ce résultat montre que ce paramètre a peu d'influence sur les propriétés tribologiques à l'échelle macroscopique.

En présence de liquide, la force de frottement calculée à partir des données à l'échelle nanométrique, est très supérieure (rectangle kaki) à celle mesurée à l'échelle macroscopique dans les mêmes conditions (rectangle rouge) dans le cas des tribofilms de graphite UF4. De plus, cette force de frottement calculée est proche de celle mesurée à l'échelle macroscopique sur les tribofilms secs à l'air (rectangle noir). Ces résultats suggèrent que le liquide a peu d'influence sur la valeur de la contrainte de cisaillement à l'interface carbone/carbone.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de comprendre les processus de réduction du frottement observés à l'échelle macroscopique lorsque des particules de composés lamellaires sont associées à un liquide de faible viscosité. Pour mener à bien ce travail, nous avons choisi de caractériser à l'échelle nanométrique les tribofilms réalisés à partir des particules seules (tribofilms secs) ou en présence de liquide (tribofilm-éther) et d'utiliser ces données pour mieux appréhender les résultats macrotribologiques.

Le couplage des analyses par microscopie à force atomique et microscopie électronique en transmission, nous a permis d'étudier la nanostructuration en surface et en volume des tribofilms. Nous avons mis en évidence que la présence du liquide lors de l'élaboration des tribofilms :

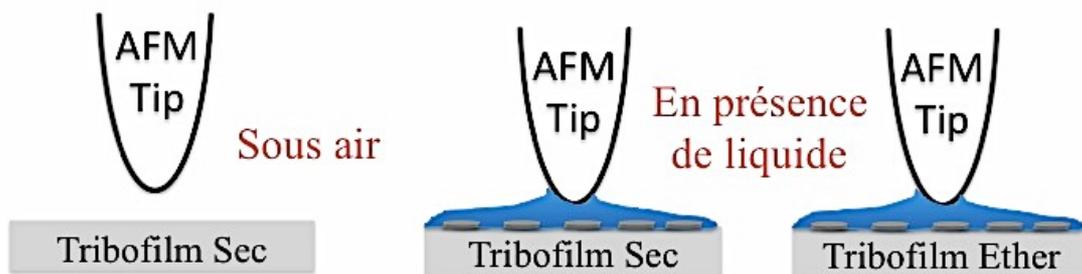
- facilite l'introduction des particules dans le contact permettant d'avoir des tribofilms plus épais et recouvrant de façon plus homogène la surface.
- permet aux particules constituant le tribofilm de garder un taux de cristallinité plus élevé. La présence de particules cristallines à la surface des tribofilms a été mise en évidence, notamment des platelets orientés avec l'axe *c* perpendiculaire à la surface des films. Dans le cas des tribofilms de graphite et de NiPS₃, ces particules recouvrent 8% à 10% de la surface du film alors que pour MoS₂, ils recouvrent 70% de la surface. Les tribofilms élaborés en absence de liquide présentent une structure beaucoup plus désorganisée, constituée de cristallites de très faibles dimensions (quelques nanomètres).

L'analyse des propriétés tribologiques mesurées à l'échelle macro et nano, nous a permis de mieux comprendre la contribution des effets individuels et collectifs sur les mécanismes de

réduction du frottement. Cependant la comparaison des résultats obtenus aux deux échelles n'a de sens que si les interfaces de glissement sont de même nature et une attention particulière a donc été portée à la caractérisation des interfaces à l'échelle nano, sachant que le frottement à l'échelle macro a lieu à l'interface tribofilm/tribofilm.

Nous avons montré que les propriétés tribologiques mesurées à l'échelle nanométrique dépendaient de l'interface de glissement et que cette dernière variait en fonction des conditions expérimentales comme le montre la figure cg..

Interface Pointe-Tribofilm



Interfaces équivalentes Macro-Nano

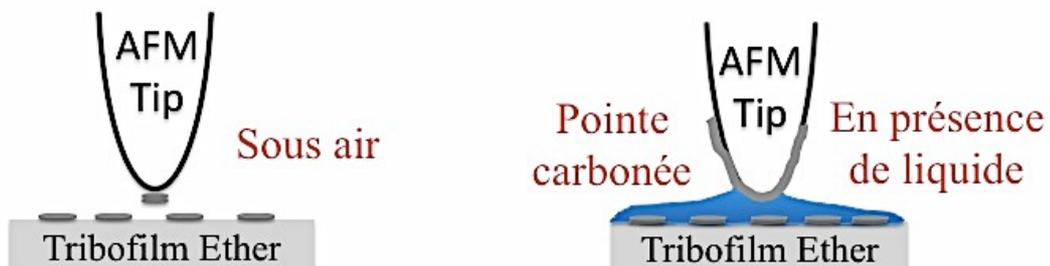


Figure CG.1 : Schéma des différentes interfaces pointe/tribofilm pour chaque test de frottement.

La caractérisation par nanoindentation a mis en évidence que le comportement mécanique des tribofilms élaborés en présence de liquide est différent de celui des films élaborés à partir des particules seules. Ainsi, les fortes contraintes de cisaillement (associées à un coefficient de frottement élevé) subies par les particules lors de l'élaboration des tribofilms secs conduisent à une compaction du tribofilm, ce qui peut influencer les propriétés tribologiques des films. Les tribofilms éther, qui sont particulièrement ductiles ($H < 1$ GPa), présentent une faible résistance au cisaillement, ce qui contribue certainement à leurs bonnes propriétés tribologiques. D'autre part, nous avons montré que pour les tribofilms possédant de bonnes propriétés tribologiques, le contact est conforme. Cette caractéristique probablement induite par la ductilité des films conduit à une déformation plastique de ces derniers (la pression moyenne du contact macro proche de 1 GPa est supérieure à la dureté des films) qui pourrait être à l'origine de leur bon comportement tribologique.

A l'échelle nanométrique, les interfaces tribofilms/tribofilms n'ont donc été rencontrées que dans le cas des tests réalisés à l'air sur des tribofilms éther ou approchées en utilisant une pointe préalablement soumise à un dépôt de carbone dans le cas des tribofilms de graphite. Grâce à cette similitude des interfaces aux deux échelles, nous avons ensuite élaboré un modèle permettant de calculer la force de frottement à l'échelle macro à partir des données mesurées à l'échelle nanométrique.

Cette analyse multi-échelle nous a permis de mettre en évidence les principaux résultats suivants :

- Bien que les platelets présents à la surface des tribofilms éther possèdent de très bonnes propriétés tribologiques, leur faible densité ne permet pas de justifier la réduction du coefficient de frottement mesurée à macro échelle en présence de liquide.
- A l'échelle nanométrique, la présence de liquide n'influence pas les propriétés tribologiques contrairement à ce qui est observé à macro échelle.

Ces expériences ont permis de confirmer l'hypothèse que la réduction du coefficient de frottement observée à macro-échelle n'est pas due à la nanostructuration en surface des tribofilms ni à une baisse des interactions entre les feuillets en présence de liquide. Elle pourrait être liée à un comportement mécanique différents des tribofilms et /ou à un effet collectif des particules solides et du liquide dans le contact ou à effet de volume des particules orientées avec leur axe c perpendiculaire à la surface de frottement. En effet, les dernières analyses réalisées en microscopie électronique en transmission sur les tribofilms secs de MoS₂, qui présentent un coefficient de frottement identique à celui des tribofilms éther, ont mis en évidence une orientation préférentielle des particules avec leur axe c perpendiculaire à la surface de frottement, cf. figure cg.2.

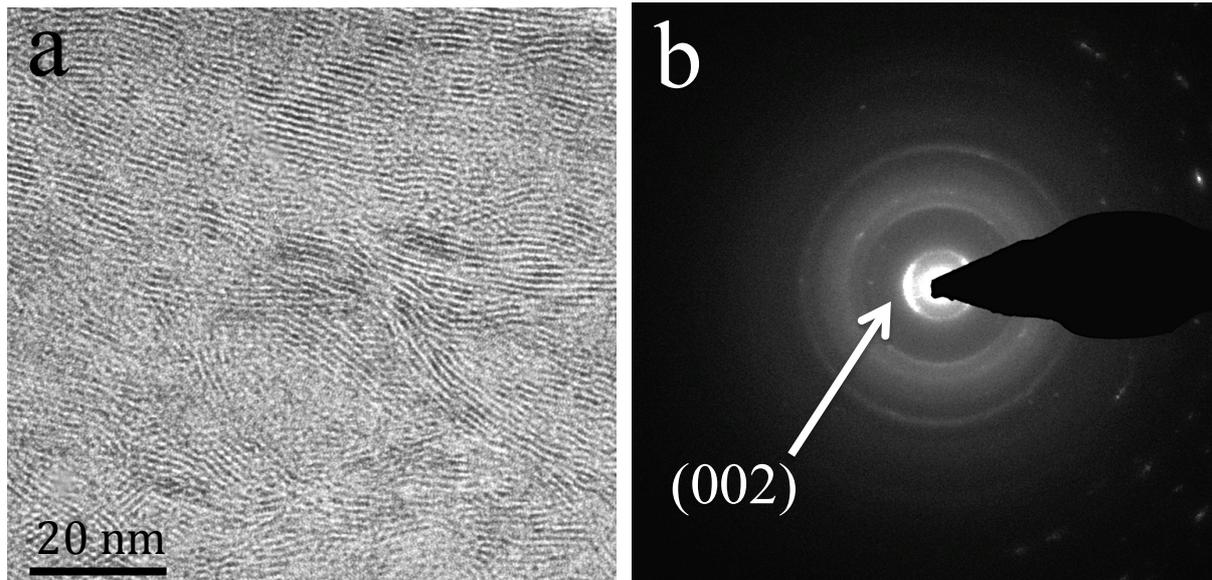


Figure CG.2 : a-Image de microscopie électronique en transmission en haute résolution d'une coupe transverse obtenue par FIB d'un tribofilm de MoS₂ secs. Celle-ci montre que les particules s'orientent préférentiellement avec leur axe c perpendiculaire à la surface de frottement. b-Cliché de diffraction électronique indiquant une orientation privilégiée des particules selon la direction [002].

Il apparaît donc nécessaire de poursuivre ces travaux en s'intéressant d'une part aux comportements mécaniques des contacts conformes, notamment par le biais d'expériences in-situ et d'autre part aux propriétés mécaniques de l'extrême surface en réalisant des essais mécaniques en microscopie à force atomique ainsi que des images en modulation de forces.

Il serait également intéressant de poursuivre la caractérisation en volume des tribofilms, de manière à estimer la contribution au frottement des particules orientées avec leur axe c perpendiculaire à la surface de frottement.

Enfin, la fonctionnalisation des pointes AFM devrait nous permettre d'approfondir la comparaison des propriétés tribologiques aux échelles macroscopique et nanométrique pour les tribofilms formés de NiPS₃ et de MoS₂.

Cela devrait permettre l'élaboration d'une nouvelle génération d'additifs aux propriétés tribologiques avancées et précurseurs de nouveaux lubrifiants innovant et éco-respectueux.

Annexes

Annexe A.

Métrologie des surfaces

La caractérisation topographique d'une surface revient à s'intéresser aux variations de la cote z à la surface moyenne en fonction des paramètres x et y de positions sur la surface, et ce à différentes échelles.

- À l'échelle de la globalité de la pièce, on s'intéresse aux écarts de la surface moyenne par rapport à une surface idéale de forme simple : plan, sphère, cylindre ou cône par exemple.
- À une échelle microscopique (quelques micromètres ou quelques dizaines de micromètres en x et y), il s'agira de ce que l'on appelle la rugosité, que l'on n'étudiera généralement pas sur toute la surface, mais sur quelques échantillons judicieusement distribués.

On appellera écarts de forme les écarts de la surface réelle localement lissée, par rapport à la surface idéale. On appellera rugosité, les écarts par rapport à une surface lisse mais qui suit les écarts de forme de la surface réelle. La caractérisation géométrique de ce paramètre est délicate parce qu'il s'agit d'un paramètre statistique qui ne peut être défini par une seule

mesure, et parce qu'il s'agit d'une variable dépendant de deux dimensions, en général analysée suivant une seule dimension.

Comme tout paramètre statistique, son évaluation sera d'autant plus sûre qu'elle sera faite sur un domaine étendu, mais on se heurte alors aux défauts de forme de la surface qui ne permettent plus d'assimiler la surface moyenne à un plan.

De plus, entre les défauts de rugosité qui ne prennent en compte que les défauts de courtes périodes spatiales, c'est-à-dire de grandes fréquences spatiales, et les écarts de forme qui ne prennent en compte que les défauts de grandes périodes spatiales, c'est-à-dire de petites fréquences spatiales, on distingue ce que l'on appelle l'ondulation qui rassemble les défauts dont les périodes spatiales sont comprises entre quelques centaines de micromètres et quelques millimètres. Rugosité et ondulation traduisent ce que l'on appelle l'état de surface.

Ces notions sont illustrées sur les enregistrements de la figure A.1. Sur la figure A.1a on trouve le profil de surface enregistré par palpeur mécanique suivant une ligne droite. Les écarts de forme par rapport à une droite sont donnés par l'enregistrement de la figure A.1b. L'ondulation est la courbe donnée par la figure A.1c du profil de surface. La figure A.1-d met en évidence la rugosité de la surface qui représente le profil de surface où sont éliminés les écarts de forme et l'ondulation.

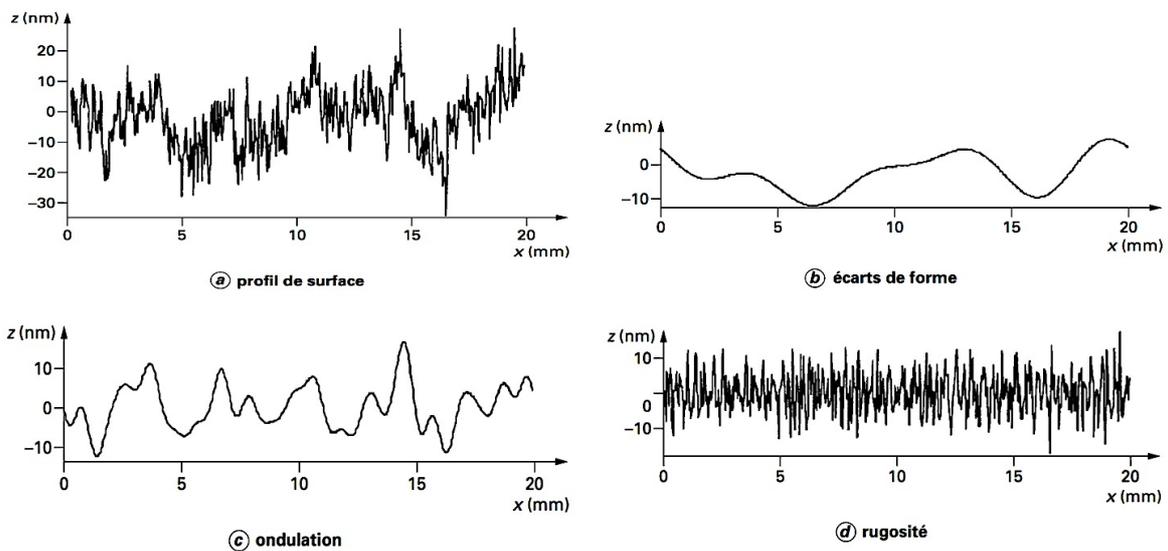


Figure A.1 : Profil complet (a), écart de forme (b), ondulation (c) et rugosité (d) d'une surface enregistré sur une ligne [BOU-06].

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour estimer la rugosité d'une surface :

- Les méthodes mécaniques par palpeur

En général, la rugosité d'une surface est estimée en déplaçant un palpeur mécanique suivant une direction parallèle à la surface à tester. Pour ce faire, deux instruments de mesures sont nécessaires : un capteur de déplacement suivant x ou y, et un capteur de faible amplitude et de grande sensibilité mesurant les déplacements suivant z du palpeur au cours de la translation.

- Les méthodes optiques

Pour les faibles rugosités, le palpeur mécanique devient vite insuffisant et des techniques de mesures optiques prennent le relais. La tête de mesure optique est un système asservi qui fonctionne par le principe émetteur-récepteur. Une diode laser (émetteur) émet un faisceau lumineux sur la surface à mesurer et le signal réfléchi est renvoyé sous incidence à peu près normale sur un ensemble de 4 photodiodes (récepteur). En outre, le diamètre du spot sur une surface plane est de 1 μm , ce diamètre varie lorsqu'il est projeté sur une surface rugueuse. Lors de la mesure, la variation de diamètre du spot déclenche une recherche de focalisation automatique par un déplacement vertical de la lentille. Un système solidaire enregistre la hauteur de focalisation qui constitue le signal topographique.

- Les nouvelles microscopies et sondes de surfaces

L'étude de la rugosité et de la structure de surfaces à l'échelle nanométrique, se fait aujourd'hui par des nouveaux instruments, les microscopes à effet tunnel électronique ou optique, les microscopes à champ proche, et les microscopes à force atomique. La résolution latérale de ces microscopes est de l'ordre de quelques nanomètres et la résolution verticale est environ dix fois meilleure.

Annexe B.

Régimes de déformation et sphère de plasticité et d'élasticité

Au cours de la pénétration de l'indenteur dans le matériau, celui-ci subit des déformations caractérisées par différents régimes dépendant de la profondeur d'indentation. Trois régimes sont généralement identifiés : élastique, élasto-plastique et le régime purement plastique. Dans le régime élastique, les déformations subies par le matériau restent faibles. Puis au fur et à mesure de la pénétration de l'indenteur, les contraintes augmentent et atteignent la limite d'élasticité. Le matériau présente alors un domaine plastifié, localisé sous l'indenteur, c'est le régime élasto-plastique. La zone plastifiée continue alors de s'étendre lors de la pénétration de l'indenteur jusqu'à atteindre la surface, puis finit par se stabiliser. Dans ce régime, l'écoulement plastique est contenu par la matière élastique environnante.

Marsh [MAR-64] puis Johnson [JOH-70] ont développé des modèles dit "de cavité sphérique" pour rendre compte des déformation subies par le matériau. Ils supposent que directement sous l'indenteur, un "noyau" hémisphérique de rayon égal à celui de la zone de contact est soumis à une pression hydrostatique, équivalente à la pression moyenne, cf. figure B.1 [HER-09] [FIS-04]. Au delà de ce noyau, se trouve la zone plastique. Enfin, au delà de la zone

plastique de forme hémisphérique et de rayon R, se trouve la zone élastique qui confine les déformations plastiques.

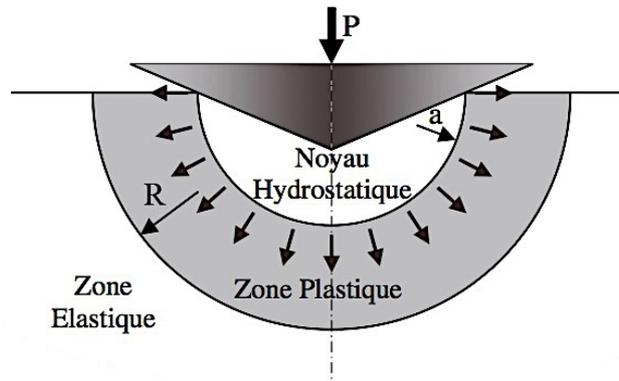


Figure B.1 : Représentation du modèle de la cavité sphérique [FIS-04][HER-09].

La zone de déformation plastique étant plus petite que celle des déformations élastiques, on comprend que lors des tests de nanoindentation l'influence du substrat intervient pour des profondeurs d'indentation plus faibles lors de la détermination du module d'élasticité E que celle de la dureté H.

De nombreux calculs ont été effectués dans la zone plastique dans le but de déterminer son rayon ainsi que les contraintes et déformations subies par le matériau etc. Bull [BUL-05] montre que le rayon R de la zone plastique peut être exprimé en fonction de la profondeur d'indentation δ :

$$R = k_2 \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cot^{1/3} \psi \quad (\text{B.1})$$

où k_2 est une constante de l'indenteur et vaut 3,64 pour un indenteur Berkovich, δ est la profondeur d'indentation, E et H sont respectivement le module d'élasticité et la dureté du film et Ψ est le demi-angle au sommet de l'indenteur et vaut $70,3^\circ$ pour un indenteur Berkovich.

Annexe C.

Détermination des propriétés mécaniques par modélisation

Actuellement la nanoindentation permet une assez bonne détermination des propriétés mécaniques des films minces. Cependant, il n'est pas rare que les propriétés du substrat influencent les mesures effectuées. En effet, il est communément admis qu'au-delà d'une profondeur d'indentation équivalente à 10 % de l'épaisseur du film, les propriétés du substrat influencent les paramètres mécaniques mesurés.

C'est pourquoi de nombreux modèles [BTL-06] [KIN-87] [DN-86] [GCL-92] [BUL-03] [BN-88] [TRP-03] ont été développés pour estimer les propriétés mécaniques des films minces. Ces modèles permettent de dissocier les propriétés mécaniques du film de celles du substrat. Ils sont souvent empiriques et nécessitent de connaître certaines propriétés du substrat et du film.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Bec et al. [6] qui est un modèle empirique et qui ne nécessite de connaître que la dureté du film, l'aire de contact et le

module d'élasticité du substrat pour estimer l'épaisseur et le module d'élasticité du film. Dans ce modèle, le système film/substrat est modélisé par deux ressorts en série (cf. figure C.1).

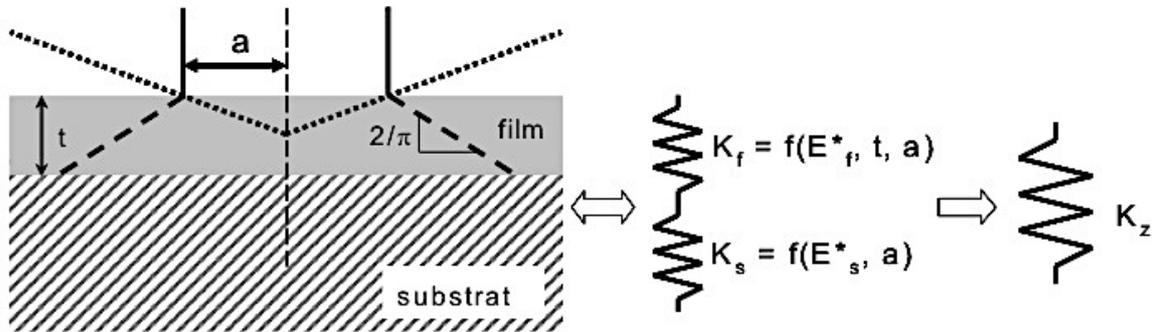


Figure C.1 : Représentation du système Film/Substrat. Ce dernier est modélisé par deux ressorts en série [BTL-06].

La raideur globale du système K_z est obtenue en faisant l'inverse de la somme de la raideur du film ($K_f = \frac{\pi a^2 E_f^*}{t}$) et de celle du substrat ($K_s = 2aE_s^*$). Un facteur correcteur $(1 + \frac{2t}{\pi a})$ est ajouté pour assurer les conditions limites. Bel et al. aboutissent alors à l'équation suivante :

$$\frac{1}{K_z} = \frac{1}{1 + \frac{2t}{\pi a}} \left(\frac{t}{\pi a^2 E_f^*} + \frac{1}{2aE_s^*} \right) \quad (\text{C.1})$$

où t représente l'épaisseur du film, a le rayon de la zone de contact, E_f^* et E_s^* les modules d'élasticité réduit du film et du substrat respectivement.

Bibliographie

[ABT-77] J.K.A. Amuzu, B.J. Briscoe and D. Tabor, Friction and shear strength of polymers, ASLE Transactions, 20, 354, 1977

[AKM-09] M. Alberts, K. Kalaitzidou, S. Melkote, An investigation of graphite nanoplatelets as lubricant in grinding, International Journal of Machine Tools & Manufacture 49, 966–970, 2009

[BAI-98] C. Ballif, Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS_2 et MoS_2 en vue d'applications Photovoltaïques, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 1998

[BE-82] B. Briscoe and D.C.B. Evans, The shear properties of Langmuir-Blodgett layers, Proc. R. Soc. Landon A 380, 389-407, 1982

[BER-24] J.D. Bernal, The structure of graphite, Proceeding of Royal Society A, 106 :749, 1924

[BGT-64] P.J. Bryant, P.L. Gutshall, L.H. Taylor, A study on mechanisms of graphite friction and wear, Wear 7 (3), 118–119, 1964

[BIL-05] P. Bilas, Approche quantitative des phénomènes de frottement à l' échelle atomique et méso-échelle par microscopie à force de frottement, Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2005

[BN-88] A.K. Bhattacharya and W.D. Nix, Finite element simulation of indentation experiments, Int. J. Solids Structures, 24 12, 1287-1298, 1988

- [BOU-06] P. Bouchareine, *Métrie des surfaces*, Techniques de l'ingénieur, Septembre 1999
- [BP-98] A. Bolshakov and G.M. Pharr, Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques, *J. Mater. Res.*, Vol. 13, No. 4, Apr 1998
- [BRA-28] W. Bragg, *Introduction to crystal analysis*, G. Bell and Son Ltd., London, page 64, 1928
- [BRK-04] P. Bilas, L. Romana, B. Kraus, Y. Bercion and J.L. Mansot, Quantitative characterization of friction coefficient using lateral force microscope in the wearless regime, *Review of Scientific Instrument*, Vol. 75, N°2, 1-7, 2004
- [BS-82] B. J. Briscoe & A. C. Smith, The interfacial shear strength of molybdenum disulfide and graphite films, *ASLE Transactions*, Vol. 25, 3, 349-354, 1982
- [BT-77] B. J. Briscoe & D. Tabor, Shear properties of thin polymeric films, *The Journal of Adhesion*, 9:2, 145-155, 1977
- [BTG-04] S. Bec, A. Tonck, J.M. Georges and G.W. Roper, Synergistic effects of MoDTC and ZDTP on frictional behaviour of tribofilms at the nanometer scale, *Tribology Letters*, Vol. 17, No. 4, November 2004
- [BTL-06] S. Bec, A. Tonck, & J.L. Loubet, A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments. *Philosophical Magazine*, 86(33-35), 5347-5358, 2006
- [BUL-03] S.J. Bull, Modelling of the mechanical and tribological properties of coatings and surface treatments, *Mat. Res. Symp. Proc.* 750, Y6.1.1-Y6.1.12, 2003
- [BUL-05] S J Bull, Nanoindentation of coatings, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, R393–R413, 2005
- [COS-99] R.W. Carpick, D.F. Ogletree, and M. Salmeron, General equation for fitting contact area and friction vs load measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* 211, 395–400 (1999)
- [CSR-06] T. Chudoba, P. Schwaller, R. Rabe, J.-M. Breguet, J. Michler, Comparison of nanoindentation results obtained with Berkovich and Cube Corner indenters, *Philosophical Magazine & Philosophical Magazine Letters*, 2006
- [DG-58] R. Deacon R. and J. Goodman, Lubrication by lamellar solids, *Proc. Royal Society, London Ser. A.* 243 (125), 464-482, 1958

- [DGW-10] G. Du, Z. Guo, S. Wang, R. Zeng, Z. Chenb and H. Liu, Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries, *Chem. Commun.* 46, 1106-1108, 2010
- [DMT-75] Derjaguin, B.V., Muller, V.M. and Toporov, Y.P., Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 53, 314-326, 1975
- [DN-86] M.F. Doerner and W.D. Nix, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, *J. Mater. Res.*, 1 4, 601-609, 1986
- [DPV-05] M. Dienwiebel, N. Pradeep, G.S. Verhoeven, W. Zandbergen, and J.W.M. Frenken, Model experiments of superlubricity of graphite, Volume 576, Issues 1–3, Pages 197–211, 10 February 2005
- [ERM-08] S. Equey, S. Roos, U. Mueller, R. Hauert, N.D. Spencer, R. Crockett, Tribofilm formation from ZnDTP on diamond-like carbon, *Wear* 264, 316–321, 2008
- [FIS-04] Anthony C. Fisher-Cripps, *Nanoindentation*, Second Edition, Springer, 2004
- [FPB-92] P. Fragnaud, E. Prouzet, and R. Brec, Structural study of room temperature synthesized nickel thiophosphate α -NiPS₃, *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 7, Jul 1992
- [GCL-92] H. Gao, C-H Chin & J. Lee, Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials, *Int. J. Solids Structures*, 29 20, 2471-2492, 1992
- [GMB-97] J.L. Grosseau-Poussard, P. Moine, M. Brendle, Shear strength measurements of parallel MoS_x thin films, *Thin Solid Films*, 307, 163-168, 1997
- [GRO-98] C. Grossiord, Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite - Cas des additifs au molybdène, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 1998
- [HAL-51] E. O. Hall, *Proe. Phys. Soc. (London)* B64, 747, 1951
- [HAH-10] J. Hay, P. Agee, and E. Herbert, Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing, experimental techniques, Mai/Juin 2010
- [HER-81] H. Hertz, The contact of elastic solids. *J. Reine Angew. Math.* 92, 156–171, 1881
- [HER-09] X. Hernot et F. Pichot, Influence du coefficient de Poisson sur les régimes d'indentation sphérique, *Matériaux & Techniques* 96, 31–42, Hors Série, 2009

- [HLW-09] K.H. Hu, M. Liu, Q.J. Wang, Y.F. Xu, S. Schraube, X.G. Hu, Tribological properties of molybdenum disulfide nanosheets by monolayer restacking process as additive in liquid paraffin, *Tribology International* 42, 33–39, 2009
- [JBM-60] F. Jellinek, G. Brauer & H. Müller, Molybdenum and Niobium Sulphides, *Nature* 185, 376 - 377, 06 February 1960
- [JC-71] W.E. Jamison, S.L. Cosgrove, Friction characteristics of transition-metal disulfides and diselenides, *ASLE Trans.* 14, 62, 1971
- [JKR-71] K.L. Johnson, K. Kendall and A.D. Roberbts, Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. R. Soc. London*, A324, 301-313, 1971
- [JOH-70] K.L. Johnson, The correlation of indentation experiments, *J. Mech. Phys. Solids* 18, 115-126, 1970
- [JRK-13] T.D.B. Jacobs, K.E. Ryan, P.L. Keating, D.S. Grierson, J.A. Lefever, K.T. Turner, J.A. Harrison and R.W. Carpick, The effect of atomic-scale roughness on the adhesion of nanoscale asperities: a combined simulation and experimental investigation, *Tribo. Lett* 50, 81–93, 2013
- [KEH-73] V. W. Klingen, G. Eulenberger, and H. Hahn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 401 :97, 1973
- [KIN-87] R.B. King, Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, *Int. J. Solids Structures*, 23 12, 1657-1664, 1987
- [KN-89] N. Kurita and K. Nakao, Band structure of magnetic layered semiconductor NiPS₃, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 58, N°1, 232-243, 1989
- [LIN-05] J. R. Lince, Tribology of Co-sputtered Nanocomposite Au/MoS₂ Solid Lubricant Films Over a Wide Contact Stress Range, *Aerospace Report N° TR-2005(8565)-1*, 2005
- [LOW-97a] M.A. Lantz, S.J. O’Shea, M.E. Welland, and K.L. Johnson. *Phys. Rev. B.*, 55:10776, 1997a
- [LS-42a] H. Lipson and A.R. Stokes, A new structure of carbon, *Nature (London)*, 149, 328, 1942
- [LR-42b] H. Lipson and A. R. Stokes, *Proc. Roy. Soc. A*181, 93, 1942
- [MAR-64] D.M. Marsh, Plastic flow in glass, *Proc.R.Soc.Lond.* A279, 420-435, 1964
- [MAR-99] J-M.Martin, *Tribology Letters*, 6, 1, 1999

[MCT-05] J.L. Mansot, B. Celestine, P. Thomas and K. Delbe, Influence of oxygen on the tribological properties of lamellar solid lubricants: the case of NiPS₃, Leeds Lyon Symposium, Lyon, 2005

[MGM-01] J.M. Martin, C. Grossiord, T. Le Mogne, S. Bec, A. Tonck, The two-layer structure of ZnDTP tribofilms Part I: AES, XPS and XANES analyses, *Tribology International* 34, 523–530, 2001

[MGO-02] E. Meyer, T. Gyalog, R. M. Overney, K. Dransfeld, *Nanoscience friction and rheology on the nanometer scale*, World Scientific, 2002

[MLH-10] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T.F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105, 136805, 2010

[MMB-84] J. M. Martin, J. L. Mansot and I. Berbezier, and H. Dexpert, The nature and origin of wear particles from boundary lubrication with a zinc dialkyl dithiophosphate, *Wear*, 93, 117-126, 1984

[MMB-86] J. M. Martin, J. L. Mansot, I. Berbezier and M. Belin, G. Balossier, microstructural aspects of lubricated mild wear with zinc dialkyldithiophosphate, *Wear*, 107, 355-366, 1986

[MMB-09] J.L. Mansot, J.M. Martin, Y. Bercion, L. Romana, *Nanolubrication*, Brazilian Journal of Physics, Vol. 39, N° 1A, April 2009

[MOB-77] A. Le Méhauté, G. Ouvrard, R. Brec et J. Rouxel, Insertion de lithium dans la structure lamellaire NiPS₃, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 12, 1192-1197, 1977

[NMT-10] N. Nomedé Martyr, J.L. Mansot, P. Thomas, Y. Bercion, A. Sauldubois, P. Bilas, L. Romana, Tribological properties of nanoparticles of lamellar solid in the presence of organic molecules, STLE annual meeting Las Vegas, 2010

[NOM-10] N. Nomedé-Martyr, Etude de l'influence d'un composé organique sur les propriétés tribologiques de particules minérales, Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2010

[OUV-80] G. Ouvard, Etude physicochimique des phases MPS₃ (M=Mn, Fe, Ni) - NiPS₃ nouvelle cathode à insertion de lithium. Thèse de doctorat, 1980

[OP-04] W.C. Oliver & G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology., *Journal of Materials Research*, Vol. 19, p. 3-20, Jan 2004

- [OP-92] W.C. Oliver and G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 6, Juin 1992
- [PET-53] N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* 174, 25, 1953
- [PHG-10] G.M. Pharr, E.G. Herbert et Y. Gao, The Indentation Size Effect : A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40:271–92, 2010
- [PRF-96] K.T. Park, M. Richards-Babb, M.S. Freund, J. Weiss, and K. Klier, Surface Structure of Single-Crystal MoS₂(0002) and Cs/MoS₂(0002) by X-ray Photoelectron Diffraction, *J. Phys. Chem.* 100, 10739-10745, 1996
- [NG-98] W.D. Nix and H. Gao, Indentation size effects in crystalline materials : a law for strain gradient plasticity, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 46, N°3, 441-425, 1998
- [NHD-08] N. Nomedé-Martyr, D. Himmel, K. Delbé, L. Romana, P. Thomas and J.L. Mansot, Influence of the environment on tribological properties of lamellar solids lubricants: the case of nickel thiophosphate NiPS₃, In American Chemical Society, 2008
- [RB-94] J. Ruan and B. Bushnam, *J. Appl. Phys.*, 76:5022, 1994
- [RD-67] N. Rowe and J.J. Dickert, *ASLE Transactions*, 10, 85, 1967
- [RDJ-03] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S.I. Simak, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Van der Waals Density Functional for Layered Structures, *Physical Review Letters*, Vol.19, N°12, Sep. 2003
- [RNC-13] S.N. Ramakrishna, P.C. Nalam, L.Y. Clasohm, and N.D. Spencer, Study of adhesion and friction properties on a nanoparticle gradient surface : Transition from JKR to DMT Contact Mechanics, *Langmuir*, 29, 175–182, 2013
- [SAG-95] U.D. Schwarz, W. Allers, G. Gendterblum and R. Wiesendanger, Low-load friction behavior of epitaxial C60 monolayers under Hertzian contact, *Physical Review B*, Vol. 52, No. 20, 15 Nov. 1995
- [SB-93] G.W. Stakowiak and A.W. Bachelor, *Engineering tribology*, Tribology Series 24, Elsevier, 1993
- [SBW-90] I.L. Singer, R.N. Bolster, J. Wegand, S. Fayeulle, and B.C. Stupp, Hertzian stress contribution to low friction behavior of thin MoS₂ coatings, *Appl. Phys. Lett.* 57, 995, 1990

[SCM-99] J.E. Sader, J. W.M. Chon, and P. Mulvaney, Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers, *Rev. Sci. Instru.*, 70, 3967, 1999

[SG-93] S.R. Snyder, W.W. Gerberich, H.S. White, *Phys. Rev. B* 47, 10823, 1993

[SPW-82] H. Spedingand, R.C. Watkins, *Tribology International*, 15, 1, 9, 1982

[SSM-95] A.J. Stipanovic, J.P. Schonmaker, J.K. Mowlen and MP. Smith, *Recueil des Conférences, International Tribology Congres, Yokohama*, 1995

[TC-75] P. Trucanor and R. Chen, Structure of graphite by neutron diffraction, *Nature (London)*, 258 :136–137, 1975

[TDH-06] P. Thomas P., K. Delbe K., D. Himmel, J.L. Mansot, K. Guerin, M. Dubois, C. Delabarre and A. Hamwi, Tribological properties of low-temperature graphite fluorides. Influence of the structure on the lubricating performances, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 67, N°5-6, 1095, 2006

[TRP-03] T.Y. Tsui, C.A. Ross and G.M. Pharr, A method for making substrate-independent hardness measurements of soft metallic films on hard substrates by nanoindentation, *J. Mater. Res.* 18 6, 1383-1391, 2003

[WDC-95] P.A.Wilernet, D.P. Dailey, R.O. Carter, P.J. Schmitz, W. Zhu, J.C. Bel and D. Park, *Tribology International* ,28, 3,165, 1995

[ZHH-06] F. Zhang, Y. Huang and K-C. Hwang, The indenter tip radius effect in micro- and nanoindentation hardness experiments, *Acta Mech Sinica* 22, 1–8, 2006