



HAL
open science

Utilisation raisonnée de contaminants pour caractériser la rhéologie des 1ers et 3ème corps solides : Application à la tribologie en ambiances spatiales

Guillaume Colas

► To cite this version:

Guillaume Colas. Utilisation raisonnée de contaminants pour caractériser la rhéologie des 1ers et 3ème corps solides : Application à la tribologie en ambiances spatiales. Autre. INSA de Lyon, 2013. Français. NNT : 2013ISAL0075 . tel-00961216

HAL Id: tel-00961216

<https://theses.hal.science/tel-00961216>

Submitted on 19 Mar 2014

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

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

Thèse

Utilisation raisonnée de *contaminants*
pour caractériser la rhéologie des
1^{ers} et 3^{ème} corps solides.

Application à la tribologie en ambiances spatiales

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de Docteur

École doctorale
Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique (MEGA)
Spécialité Mécanique

Par
Guillaume COLAS
(Ingénieur ENSMM)

Soutenue le 26 Juillet 2013 devant la Commission d'examen

Jury MM.

Président	DESPLANQUES Y.	Professeur (LML Lille)
Examineur	MICHEL Y.	Docteur (CNES Toulouse)
Rapporteur	DENAPE J.	Professeur (ENIT Tarbes)
Rapporteur	TICHY J.	Professeur (RPI Troy, USA)
Directeur de thèse	BERTHIER Y.	Directeur de recherche CNRS
Co-directeur de thèse	SAULOT A.	Maître de Conférence (LaMCoS)
Invité	LEONARD D.	Professeur (ISA, UCBL Lyon 1)
Invité	CHAMPANDARD F.	Thalès Alénia Space, Cannes

Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures
LaMCoS UMR 5259 CNRS - INSA de Lyon
20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (FRANCE)

**INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quinquennal
2011-2015**

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Samia VUILLERMOZ Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04 72 68 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM	Mme Sylvie CALABRETTO Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.ec-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

*« En science, la phrase la plus excitante que l'on peut entendre, celle
qui annonce des nouvelles découvertes, ce n'est pas « Eureka »
mais c'est « drôle » ».*

Isaac Asimov

Remerciements

Ce travail de thèse a été financé par le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) et Thalès Alenia Space, et mené au sein du Laboratoire de Mécanique du Contact et des Structures (LaMCoS).

Je remercie Messieurs David Dureisseix, directeur du LaMCoS, et Alain Combescure, ex-directeur du LaMCoS, de m'avoir accueilli.

Je tiens tout spécialement à remercier mes directeurs de thèse au sein du Laboratoire, Yves Berthier et Aurélien Saulot, pour m'avoir soutenu tant scientifiquement que moralement tout au long de la thèse. Je les remercie également de m'avoir donné goût à la recherche, et notamment à la recherche en tribologie, un domaine à la croisée de tant d'autres !

Je ne saurais oublier de remercier mes responsables de thèse au sein du CNES, Yann Michel, et de Thalès Alenia Space, Yannick Baudassé et Alain Mistral, pour toutes nos discussions scientifiques, techniques, et pour leur implication dans le suivi de mes travaux. Mes remerciements également à Philippe Guay et André Borien du CNES, ainsi qu'à Fabrice Champandard de Thalès Alenia Space pour leur implication dans la thèse. Je remercie également Fabrice Champandard d'avoir accepté notre invitation à participer au jury. Je pense aussi aux membres des services dont ils sont tous issus pour leur accueil et aux échanges que nous avons pu avoir à chacune de mes venues.

Je remercie vivement Monsieur Yannick Desplanques pour avoir accepté d'endosser le rôle de président de jury lors de ma soutenance, et ce bien que la soutenance se soit déroulée sur sa période de vacances... Je remercie également Messieurs John Tichy et Jean Denape pour avoir accepté d'être rapporteurs et d'être venus assister à ma soutenance, et notamment Monsieur Tichy d'avoir fait l'aller-retour des USA juste pour ma soutenance.

Un grand merci à Didier Léonard pour la coopération fructueuse entre le Laboratoire des Sciences Analytiques et le LaMCoS, pour les analyses ToF-SIMS. Malgré les ennuis techniques auxquels nous avons dû faire face, son investissement technique et scientifique ne s'est jamais érodé. Je le remercie grandement d'avoir accepté notre invitation à participer au jury.

Je remercie également nos collègues de l'IS2M, Messieurs Patrice Brender, Joseph Dentzer et Roger Gadiou ainsi que Monsieur Marc Dubois du LMI pour toutes nos discussions sur la physicochimie dans un contact et sur le comportement de matériaux spécifiques.

Un grand merci à Claude Godeau, sans qui les essais n'auraient pu avoir lieu. Malgré tous les ennuis techniques auxquels nous avons dû faire face (à se demander si parfois le sort ne s'acharnait pas contre nous...), son infaillible ténacité ainsi que sa maîtrise parfaite de notre « vieille dame PEDEBA » nous ont toujours permis d'avancer. Je tiens également à le remercier pour tous les discussions techniques et les bonnes rigolades que nous avons eues autour de la machine.

Je tiens à remercier tous mes collègues pour toutes nos discussions, techniques et non techniques, que nous avons pu avoir autour d'un café, du MEB, etc... Je tiens notamment à remercier Claire, Fabrice, Francesco, Edouard, Mathieu, Alexandra et mes collègues doctorants et anciens doctorants Coumba, François, Joel, Ramona, Matthieu, Rudy, Hung, Fangfang, Jérôme, Davide, Jacopo, Samuel, Marion, Joe, et bien d'autres. Je repense notamment à tous nos concours de paniers (dans le bureau avec un mini panier de basket...) pour déterminer qui allait faire le café !

Je remercie ma famille, ma belle-famille et mes amis pour leur soutien avec une mention spéciale à Elodie, ma femme, à qui je dis un grand merci pour son soutien infailible tout au long de la thèse, aussi bien dans les bons moments que dans les moins bons, et pour la compréhension dont elle a fait preuve lors de mes « phases autiste » durant la rédaction du manuscrit...

Un grand merci à tous...

RESUME

Dès les débuts de la conquête spatiale, la tribologie spatiale est considérée comme une discipline à part entière car il s'agit de lubrifier un mécanisme non seulement dans le vide spatial, mais aussi lors des opérations au sol, et ceci dans différents environnements (vide simulé, air sec et humide, azote sec). Un lubrifiant spatial, fluide ou solide, doit donc relever le défi de procurer le comportement tribologique désiré dans ces environnements successifs, mais doit aussi résister aux sollicitations dynamiques induites par le lancement. Dans l'espace, le mécanisme doit y être autonome sans maintenance et sa lubrification doit être maintenue pendant au moins 15 ans (800 millions de cycles pour un roulement) tout en conservant fiabilité et précision de positionnement (μrad). Malgré ces enjeux, la maîtrise tribologique spatiale se limite à de l'empirisme et du conservatisme de solutions techniques, notamment lors de l'emploi des matériaux sources de lubrifiants solides qui font l'objet de cette étude.

Dans les faits, seules des recommandations d'utilisation existent sans pouvoir prédire le comportement tribologique des solutions. Cette prédiction nécessite la reconstitution de « la vie des contacts ». Cette dernière nécessite l'évaluation des débits de 1^{ers} et 3^{ème} corps. Ces débits dépendent d'un couplage multi-échelles et multi-physique « forcé » par les sollicitations tribologiques.

Pour décrypter ces débits, une démarche expérimentale qui couple des mesures mécano-chimiques en temps réel et des analyses post-essai a été développée (forces, analyse de gaz, visualisation électronique et photonique). La simultanéité des mesures permet d'étudier le couplage entre les phénomènes mécaniques (créations de particules de 3^{ème} corps, déformations plastiques des 1^{er} corps) et physicochimiques (adsorption/désorption, modifications chimiques des 1^{ers} et 3^{ème} corps). La démarche est appliquée à l'étude de deux triplets tribologiques ayant respectivement des 1^{ers} corps en MoS_2 et MoS_2+Ti dont les comportements tribologiques sous vide et sous air humide sont antagonistes. L'utilisation de leur antagonisme permet de mieux comprendre la réponse des 1^{er} et 3^{ème} corps aux sollicitations tribologiques.

La reconstitution de la vie de ces triplets a montré : (1) le rôle bénéfique de la structure colonnaire dans l'obtention d'un facteur de frottement faible et d'une longue durée de vie, non parce qu'elle est intrinsèquement colonnaire mais parce qu'elle localise la production de 3^{ème} corps; (2) le rôle bénéfique des contaminations internes et externes aux 1^{ers} et 3^{ème} corps qui délocalisent l'accommodation du volume du 3^{ème} corps vers les complexes de surface, ce qui explique par exemple que l'environnement N_2 sec ne puisse, même pour des raisons économiques, simuler l'ultravide.

In fine, ces travaux permettent de spécifier une démarche de conception de « triplets tribologiques » qui sera généralisée ultérieurement grâce à la tribologie numérique.

ABSTRACT

From the very beginning of space exploration, “space tribology” became a specific field of competences in its own right because it implies lubricating a mechanism not only in the vacuum of space but also in several environments (simulated vacuum, dry and humid air, dry N₂ environment, etc.) on Earth. Consequently, a lubricant, fluid or solid, must provide the desired tribological behaviour in all those successive environments, but it must also resist to the dynamic loading induced by the launch operations. Once in space, a space mechanism must be autonomous, with no possible maintenance, and its lubrication must be sustained during 15 to 30 years (i.e. up to 800 millions cycles for a ball bearing) in space while sustaining high reliability and great precision (to within a few μ rad). Despite those stakes, the mastery of space tribology is limited to empiricism and conservatism of technical solutions, especially when solid lubricants, whose are studied in this study, are used.

In facts, only directions for use exist without allowing predicting the tribological behaviour of the solutions. That prediction requires the reconstitution of “the contacts’ life”. The latter requires evaluating the 1st and 3rd bodies flows. Those flows depend on a multiscale and multiphysical coupling effect “forced” by the tribological stresses.

To decrypt those flows, an experimental procedure which couples both real time and post-mortem mechano-chemical measurements (friction forces, gas analysis, photonic and electronic visualization,) has thus been developed. The simultaneity in the measure allows studying the relationship between mechanical (3rd body particles creation, plastic deformations of 1st bodies, etc.) and physicochemical (adsorption/desorption, chemical changes of 1st and 3rd bodies, etc.) phenomena. The procedure is applied to two tribological triplets respectively containing 1st bodies comprised of MoS₂ and MoS₂+Ti coatings whose tribological behaviours in vacuum and humid air are antagonistic. Such antagonism allows better understanding the responses of the 1st and 3rd bodies to the tribological stresses.

The reconstruction of the contact life of those triplets allowed showing, among others: (1) the beneficial role of coating columnar structure in the obtaining of both a low friction coefficient and a long wear life. This is not because it is columnar but because such a structure localizes the 3rd body creation; (2) the beneficial role of contaminations, which is either internal or external to the 1st and 3rd bodies, by delocalizing the accommodation from the 3rd body volume to the surface complexes, which explains, for example, that dry N₂ environment can not, even for financial reasons, mimic ultrahigh vacuum.

In fine, the study allows specifying a procedure for designing “tribological triplets” which will be generalized at a latter stage thanks to the numerical tribology.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	11
LISTE DES TABLEAUX	15
INTRODUCTION.....	17
CHAPITRE I – ETAT DE L’ART	21
1 LES 3 VIES D’UN MECANISME SPATIAL : CARACTERISTIQUES ET CONTRAINTES.....	22
1.1 AU SOL	23
1.2 LORS DU LANCEMENT	23
1.3 DANS L’ESPACE	24
1.3.1 <i>Le vide</i>	24
1.3.1.1 Nature du vide spatial	24
1.3.1.2 Nature du vide simulé.....	25
1.3.2 <i>Adhésion accentuée sous vide</i>	26
1.4 CONCLUSION	29
2 60 ANS DE RECHERCHES EN TRIBOLOGIE SPATIALE	30
2.1 UNE APPROCHE TROP EMPIRIQUE.....	30
2.2 LA TRIBOLOGIE : DECRYPTER POUR PREDIRE	33
2.3 UN BILAN TRIBOLOGIQUE CONTROVERSE	35
2.3.1 <i>Modèles intrinsèques au matériau</i>	35
2.3.2 <i>Modèles extrinsèques au matériau</i>	37
2.3.3 <i>Une réalité bien plus complexe</i>	39
3 « FORMALISATION D’UN CONTACT »	40
3.1 LE CONCEPT DE 3 ^{EME} CORPS ET SON FORMALISME	40
3.2 TRANSPOSITION DES ECHANGES GAZEUX A LA FORMALISATION 3 ^{EME} CORPS	43
4 CONCLUSION.....	45
4.1 SYNTHESE.....	45
4.2 VERS UNE DEMARCHE D’INVESTIGATION TRIBOLOGIQUE	46
CHAPITRE II – MISE EN OEUVRE D’UNE DEMARCHE D’INVESTIGATION TRIBOLOGIQUE ..	47
1 INTRODUCTION.....	48
2 DEMARCHE D’INVESTIGATION TRIBOLOGIQUE.....	48
2.1 MESURES EN TEMPS REEL	50
2.1.1 <i>Mesures de forces</i>	50
2.1.2 <i>Détection de gaz</i>	52
2.1.3 <i>Visualisation optique du contact</i>	53
2.2 ANALYSES POST-ESSAI.....	54
2.2.1 <i>Analyses morphologiques</i>	54

2.2.2	Analyses chimiques	55
2.2.2.1	Analyses de surface	55
2.2.2.2	Analyses d'extrême surface	56
2.3	RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT	58
3	MISE EN OEUVRE.....	59
3.1	CONDITIONS D'ESSAIS	59
3.1.1	Environnements.....	60
3.1.2	Conditions de contact.....	62
3.2	CORPS D'EPREUVES	63
3.2.1	Dépôt de lubrifiant	63
3.2.1.1	MoS ₂ en général	63
3.2.1.2	Dépôt choisi.....	64
3.2.2	Substrat	65
3.3	DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE	66
3.3.1	Tribomètre.....	66
3.3.2	Instrumentation	68
3.3.2.1	Mesures d'efforts.....	68
3.3.2.2	Détection de gaz	69
3.3.2.3	Visualisation optique du contact.....	69
3.4	ANALYSES POST-ESSAI.....	69
3.4.1	Analyses morphologiques.....	69
3.4.2	Analyses chimiques	70
3.4.2.1	Analyses de surface	70
3.4.2.2	Analyses d'extrême surface	70
4	CONCLUSION.....	71
CHAPITRE III – RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT D'UN DEPOT MOS₂		
COLONNAIRE		73
1 INTRODUCTION.....		74
2 ESSAI SOUS UHV (10⁻⁶ Pa).....		75
2.1	RESULTATS	75
2.1.1	Temps réel	75
2.1.1.1	Evaluation du facteur de frottement.....	75
2.1.1.2	Visualisation optique	76
2.1.1.3	Spectre de masses	78
2.1.2	Post-essai	80
2.1.2.1	MEB	80
2.1.2.2	EDX.....	87
2.1.2.3	ToF-SIMS.....	90
2.1.3	Synthèse.....	96
2.2	CONFRONTATIONS DES DONNEES	97
2.2.1	Phase 1 _ Cycles 1 à 3	99
2.2.2	Phase 2 _ Cycles 4 à 13	100
2.2.3	Phase 4 _ Cycles 27 à 150.....	100
2.2.4	Phase 3 _ Cycles 14 à 26	102
2.3	RECONSTITUTION ET SCHEMATISATION DE LA VIE DU CONTACT	104
2.4	DISCUSSION SUR LE COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DU MoS ₂ SOUS UHV	105
2.5	ESSAIS MoS ₂ AMORPHE NON COLONNAIRE.....	107
2.6	SYNTHESE.....	109
3	A LA RECHERCHE DES DEBITS MANQUANTS : ^GQ_{SE} ET ^GQ_I_{SRC}	110
3.1	IDENTIFICATION DU ^G Q _{SE} : ESSAI SOUS HV (10 ⁻³ Pa).....	112
3.1.1	Essai AISI 440C/AISI 440C.....	114
3.1.2	Synthèse.....	116
3.2	IDENTIFICATION DU ^G Q _I _{SRC} : ESSAI SOUS N ₂ SEC (10 ⁵ Pa, 3PPM H ₂ O)	116
3.2.1	Essai « N ₂ sec » puis UHV	117

3.2.2	Synthèse.....	118
3.3	ESSAI SOUS AIR 50%HR – BASCULEMENT DES MODES D'ACCOMMODATION DE VITESSES ?	119
3.3.1	Essai MoS_2 amorphe non colonnaire	120
3.3.2	Synthèse.....	122
4	CONCLUSION.....	122
CHAPITRE IV – RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT D'UN DEPOT MOS_2+TI AMORPHE NON COLONNAIRE.....		
127		
1	INTRODUCTION.....	128
2	DEPOT MOS_2+TI.....	128
3	RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT	130
3.1	ESSAI SOUS UHV (10^{-6} Pa)	135
3.1.1	Phase 1 (cycles 1 à 3).....	135
3.1.2	Phase 2 (cycles 3 à 13).....	135
3.1.3	Phase 3 (cycles 13 à 40).....	137
3.1.4	Phase 4 (cycles 40 à 72).....	138
3.2	ESSAI SOUS HV (10^{-3} Pa)	139
3.3	ESSAI SOUS N_2 SEC (10^5 Pa, 3PPM H_2O)	139
3.3.1	Essai « N_2 sec » puis UHV	141
3.3.2	Synthèse.....	142
3.4	ESSAI SOUS AIR (10^5 Pa, 50%HR)	143
3.5	SYNTHESE.....	144
4	COMPARAISON AVEC LE MOS_2	145
5	CONCLUSION.....	147
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		
149		
1	ETAT DE L'ART.....	150
2	MISE EN ŒUVRE DE LA DEMARCHE.....	151
3	PERSPECTIVES	154
REFERENCES.....		
157		
ANNEXES		
171		
ANNEXE 1 _ BIBLIOGRAPHIE		
172		
ANNEXE 2 _ TECHNIQUES D'ANALYSES.....		
211		
ANNEXE 3 _ TRIBOMETRE PEDEBA		
227		
ANNEXE 4 _ PLAN DES EPROUVETTES.....		
233		

LISTE DES FIGURES

FIGURE I. 1 - TEMPS DE RE-CONTAMINATION D'UNE SURFACE EN FONCTION DU NIVEAU DE VIDE. CAS DE CREATION D'UNE COUCHE D'OXYDE DE FER DE 0,1NM D'ÉPAISSEUR	25
FIGURE I. 2 - SCHEMA D'UNE SURFACE METALLIQUE EN COUPE	27
FIGURE I. 3 - MODIFICATION D'UNE SURFACE METALLIQUE SOUS SOLLECITATIONS TRIBOLOGIQUES, SOUS AIR ET SOUS VIDE	28
FIGURE I. 4 - EFFORTS DE DECOLLEMENT DE SURFACES EN CONTACT SOUS VIDE APRES APPUI STATIQUE, APRES IMPACT ET APRES SOLLECITATION TYPE FRETTEING. MATERIAUX EN CONTACT : ALLIAGE DE TITANE IMI834 ET INOX AISI 440C [42]	29
FIGURE I. 5- EXEMPLE D'UN DISPOSITIF DE BALAYAGE AYANT ETE VICTIME DE COLD WELDING [42].....	29
FIGURE I. 6- PREDICTION ETABLIE EN 1986 A PROPOS DU CHALLENGE TRIBOLOGIQUE A TRAVERS LE TEMPS, D'APRES [45]. EN ORDONNEE EST PRESENTE LE DEGRE D'ÉVOLUTION COMMUN A CHAQUE CRITERE.	31
FIGURE I. 7- PRINCIPE DE LUBRIFICATION AVEC LES MATERIAUX LAMELLAIRES (A) MoS ₂ ET (B) PTFE [9].....	36
FIGURE I. 8 - COEFFICIENT DE FROTTEMENT DU GRAPHITE ET DU MoS ₂ EN FONCTION DE LA PRESSION D'AIR [88]	37
FIGURE I. 9 - SCHEMATISATION DU DOUBLE TRANSFERT DANS UN ROULEMENT A BILLE, LA CAGE EST EN COMPOSITE AUTOLUBRIFIANT. ETAPE 1 : CONSOMMATION DU RESERVOIR DE LUBRIFIANT. ETAPE 2 : ENTRAINEMENT DES PARTICULES DANS LE CONTACT BILLE/PISTE EXTERNE. ETAPE 3 : PASSAGE DES PARTICULES COLLEES A LA BILLE DANS LE CONTACT BILLE/PISTE INTERNE. AU FINAL 3 FILMS DE TRANSFERT SONT CREEES : SUR LA BILLE (RESERVOIR → BILLE) ET SUR LES PISTES (BILLE → PISTES).	38
FIGURE I. 10 - CIRCUIT TRIBOLOGIQUE SOLIDE (2D).....	41
FIGURE I. 11 - SITES ET MODES D'ACCOMMODATIONS [115]	42
FIGURE I. 12 - CIRCUIT TRIBOLOGIQUE GAZEUX (2D)	44
FIGURE I. 13 - CIRCUIT TRIBOLOGIQUE ENERGETIQUE (2D) [120].....	45
FIGURE II. 1 - DIAGRAMME DE LA DEMARCHE D'INVESTIGATION TRIBOLOGIQUE MISE EN PLACE : (A) DIAGRAMME GENERAL ET (B) ETAPE « INTERPRETATION » DETAILLEE. (* R.EX. = RETOUR SUR EXPERIENCE).....	49
FIGURE II. 2 – EXEMPLE DE FACTEUR DE FROTTEMENT PRESENTE SOUS FORME D'UNE BUCHE 3D. ESSAI EN GLISSEMENT PUR ALTERNATIF.	50
FIGURE II. 3 - FACTEUR DE FROTTEMENT MOYEN PAR CYCLE EN FONCTION DES CYCLES D'ESSAI	51
FIGURE II. 4 - COURBES D'EFFORTS NORMAUX ET TANGENTIELS D'UN ESSAI DE FROTTEMENT EN GLISSEMENT PUR ALTERNATIF. COURBES SUR UN CYCLE EN MILIEU D'ESSAI (A) ET EN FIN D'ESSAI (B).....	51
FIGURE II. 5 - BOMBARDEMENT D'UNE CIBLE PAR UN FAISCEAU D'ELECTRON PRIMAIRE D'ENERGIE E ₀ INDUISANT UNE LIBERATION D'ELECTRON SECONDAIRE D'ENERGIE E ET DE PHOTON X D'ENERGIE HV [123].....	55
FIGURE II. 6 – LIBERATION D'IONS SECONDAIRES (PARTICULES PULVERISEES I) SUITE A L'IMPACT D'IONS PRIMAIRES [125]	57
FIGURE II. 7 - EXEMPLE D'UN TRACE DE DEBITS SOLIDES EVALUES SUR 150 CYCLES	59
FIGURE II. 8 - STRUCTURE COLONNAIRE DU DEPOT MoS ₂ : (A) SCHEMA ET (B) MORCEAU DE DEPOT (MEB, MODE SE).....	65
FIGURE II. 9 - DISPOSITIF PEDEBA EQUIPE DE L'ENCEINTE A VIDE	67
FIGURE II. 10 - SCHEMA DU DISPOSITIF PEDEBA ET CYCLES DES ESSAIS REALISES.	68
FIGURE II. 11- MONTAGE POUR ESSAIS SOUS AIR A HYGROMETRIE CONTROLEE	69
FIGURE III. 1 - BUCHE DE FROTTEMENT 3D _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	75
FIGURE III. 2 - FACTEUR DE FROTTEMENT MOYEN PAR CYCLE _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA.....	75
FIGURE III. 3 - IMAGES EXTRAITES DE LA VIDEO A 2 CYCLES DIFFERENTS N AINSI QUE LA SOUSTRACTION ENTRE CES IMAGES ET CELLES CORRESPONDENT AUX CYCLES (N-1) RESPECTIFS. ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA.....	77
FIGURE III. 4 - EVALUATION QUALITATIVE DES DEBITS DE 3 ^{EME} CORPS _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	78
FIGURE III. 5 - SPECTRE DE MASSES NON FILTRE OU LE DEGAZAGE D'ESPECES ADSORBEES EST PRESENT (PIC EN DEBUT D'ESSAI) ET OU UNE VARIATION PERIODIQUE EN FIN D'ESSAI APPARAIT	79

FIGURE III. 6 - SPECTRE DE MASSES FILTRE OU LE DEGAZAGE D'ESPECES ADSORBEES N'EST PRESENT (PIC EN DEBUT D'ESSAI) ET OU UNE VARIATION PERIODIQUE EN FIN D'ESSAI DISPARAIT	79
FIGURE III. 7 - EVALUATION QUALITATIVE DES DEBITS DE 3 ^{EME} CORPS _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	80
FIGURE III. 8 - MODIFICATION DE LA SURFACE DU DEPOT APRES 3 CYCLES DE FROTTEMENT	81
FIGURE III. 9 - (A) MORCEAUX DE DEPOT DESOLIDARISES DU SUBSTRAT SOUS SOLLECITATIONS TRIBOLOGIQUES : L'UN A SUBI DU FROTTEMENT ET L' AUTRE NON. (B) ZOOM SUR LA STRUCTURE COLONNAIRE DU DEPOT.....	82
FIGURE III. 10 – SCHEMA DU FILM DE 1 ^{ER} CORPS. VUE DE DESSUS (A) ET EN COUPE (B)	82
FIGURE III. 11- (A) ZOOM SUR UNE AMORCE DE DECOHESION D'UNE HETEROGENEITE DU DEPOT DANS LA TRACE DE FROTTEMENT ; (B) VUE GLOBALE D'UNE ZONE DE LA TRACE FORTEMENT CRATERISEE SUITE A DE MULTIPLES DECOHESIONS. APRES 10 CYCLES DE FROTTEMENT.	83
FIGURE III. 12 – ANALYSES POST-ESSAI D'UN ESSAI A 150 CYCLES. SCHEMA DE LA TRACE DE FROTTEMENT A LA FIN DE L'ESSAI, APRES DECOLLEMENT DU GALET. IMAGES MEB DE L'EPROUVETTE PLANE (A, B, C) ET DU GALET (D, E, F). LA DIRECTION DE GLISSEMENT EST HORIZONTALE.	85
FIGURE III. 13 – COUCHE DE 3EME CORPS AVANT COMPACTAGE	86
FIGURE III. 14 - EVALUATION QUALITATIVE DES DEBITS DE 3 ^{EME} CORPS _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	88
FIGURE III. 15 – ANALYSES EDX EFFECTUEES SUR LE GALET APRES ESSAI SOUS 10 ⁻⁶ PA : (A) IMAGE MEB ET (B) L'ANALYSE EDX CORRESPONDANTE. SUR L'IMAGE EDX (B). LA DIRECTION DE GLISSEMENT EST HORIZONTALE. TENSION D'ACCELERATION : 10 KEV	88
FIGURE III. 16 – ANALYSE EDX DU PLAN – MoS ₂ SOUS 10 ⁻⁶ PA. TENSION D'ACCELERATION : 10 KEV	89
FIGURE III. 17 – ANALYSE EDX DU DEPOT ORIGINAL. ANALYSES DE L'EPROUVETTE DONT LE TEST EST STOPPE A 10 CYCLES. TENSION D'ACCELERATION : 10 KEV	89
FIGURE III. 18 – ANALYSES EDX DANS LA TRACE DE FROTTEMENT. TENSION D'ACCELERATION TENSION: 5 KEV 90	
FIGURE III. 19 – SPECTRE TOF-SIMS DU MoS ₂ EN MODE POSITIF : DEPOT MoS ₂ EN DEHORS (A1) ET DANS LA TRACE (A2) DE FROTTEMENT APRES 150 CYCLES, (B) SPECTRE DE LA POUDRE DE MoS ₂ NATUREL.	92
FIGURE III. 20 - SPECTRE TOF-SIMS DU MoS ₂ EN MODE NEGATIF : DEPOT MoS ₂ EN DEHORS (A1) ET DANS LA TRACE (A2) DE FROTTEMENT APRES 150 CYCLES, (B) SPECTRE DE LA POUDRE DE MoS ₂ NATUREL.	93
FIGURE III. 21 - EVALUATION QUALITATIVE DES DEBITS DE 3 ^{EME} CORPS _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	98
FIGURE III. 22 - EVALUATION QUALITATIVE DES DEBITS DE 3 ^{EME} CORPS _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	101
FIGURE III. 23 - EVALUATION QUALITATIVE DES DEBITS DE 3 ^{EME} CORPS _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	102
FIGURE III. 24 - EVALUATION QUALITATIVE DES DEBITS DE 3 ^{EME} CORPS _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	104
FIGURE III. 25 - EVALUATION QUALITATIVE DES DEBITS DE 3 ^{EME} CORPS _ ESSAI MoS ₂ , 10 ⁻⁶ PA	105
FIGURE III. 26 - STRUCTURE DU DEPOT MoS ₂ AMORPHE NON COLONNAIRE	109
FIGURE III. 27 - FACTEURS DE FROTTEMENT MOYENNES OBTENU AVEC LE MoS ₂ SOUS LES 4 DIFFERENTES ATMOSPHERES	112
FIGURE III. 28 – ANALYSES EDX DU GALET APRES ESSAIS DANS LES DIFFERENTES ATMOSPHERES.....	113
FIGURE III. 29 - 3 ^{EME} CORPS CARACTERISTIQUE POUR CHAQUE ENVIRONNEMENT	114
FIGURE III. 30 – SPECTRE DE MASSES DU MoS ₂ OBTENUS LORS DES ESSAIS SOUS UHV ET HV.....	115
FIGURE III. 31 - IMAGE MEB DE L'EXTREMITÉ DE LA TRACE - ESSAI MoS ₂ SOUS HV.....	116
FIGURE III. 32 - ANALYSE EDX DE LA SURFACE DE LA TRACE DE FROTTEMENT SUR LE GALET APRES UN ESSAI AISI 440C/AISI 440C SOUS HV.....	117
FIGURE III. 33 - FACTEUR DE FROTTEMENT VS. SPECTRE DE MASSES - ESSAI AISI 440C/AISI 440C SOUS HV ...	118
FIGURE III. 34 - SPECTRES DE MASSES OBTENUS APRES ESSAIS DE FROTTEMENT SOUS UHV ET, SOUS UHV APRES FROTTEMENT PREALABLE SOUS N ₂	120
FIGURE III. 35 - PARTICULES EJECTEES SOUS AIR (A) ET SOUS UHV (10 ⁻⁶ PA) (B) _ MoS ₂	122
FIGURE III. 36 – (A) ZOOM SUR UNE PARTICULE D'USURE ET (B) PARTICULE D'USURE AYANT ETE SOLLECITE DANS LE CONTACT. ESSAI SOUS AIR HUMIDE _ MoS ₂ COLONNAIRE	123
FIGURE III. 37 - FACTEUR DE FROTTEMENT MOYEN OBTENU AVEC DU MoS ₂ AMORPHE NON COLONNAIRE SOUS AIR 50%HR	124
FIGURE III. 38 - ANALYSE EDX DU GALET _ ESSAI MoS ₂ AMORPHE SOUS AIR	124
FIGURE III. 39 - ANALYSE EDX DE LA TRACE DE FROTTEMENT _ ESSAI MoS ₂ AMORPHE SOUS AIR.....	125
FIGURE III. 40- SCHEMA DU CONTACT LUBRIFIE PAR LE MoS ₂ COLONNAIRE SOUS LES DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS A 3 INSTANTS DIFFERENTS	128
FIGURE III. 41 - SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS DU MoS ₂ EN FONCTION DES ENVIRONNEMENTS.....	129
FIGURE IV. 1 - SCHEMA DU DEPOT MoS ₂ +Ti [153][171]	129
FIGURE IV. 2 - FACTEUR DE FROTTEMENT SOUS LES DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS	131
FIGURE IV. 3 – SPECTRE DE MASSES DU MoS ₂ +Ti OBTENUS LORS DES ESSAIS SOUS UHV ET HV	131
FIGURE IV. 4 - 3 ^{EME} CORPS CARACTERISTIQUE POUR CHAQUE ENVIRONNEMENT	132
FIGURE IV. 5 – ANALYSES EDX DU GALET _ MoS ₂ +Ti.....	133

FIGURE IV. 6 – SCHEMA DU CONTACT LUBRIFIE AVEC UN DEPOT MoS_2+Ti SOUS LES DIFFERENTS ENVIRONNANTS A 3 STADES DE FROTTEMENT DIFFERENTS..... 134

FIGURE IV. 7 - SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS DU MoS_2+Ti EN FONCTION DES ENVIRONNEMENTS 135

FIGURE IV. 8 – SPECTRE TOF-SIMS EN MODE NEGATIF DU MoS_2+Ti AVANT FROTTEMENT ET APRES 3 CYCLES DE FROTTEMENT 136

FIGURE IV. 9 – IMAGE MEB ET CARTOGRAPHIE EDX DU MoS_2+Ti , CENTRE DE LA TRACE (SUR L'EPROUVETTE PLANE) APRES 10 CYCLES DE FROTTEMENT 138

FIGURE IV. 10 – CARTOGRAPHIE TOF-SIMS DE L'EXTREMITÉ DE LA TRACE DE FROTTEMENT (EPROUVETTE PLANE) APRES 10 CYCLES DE FROTTEMENT..... 138

FIGURE IV. 11 – (A) IMAGE MEB D'UN AMAS COHESIF DE 3^{EME} CORPS ET DE PARTICULES DE 3^{EME} CORPS ISOLEES; (B) ANALYSE EDX CORRESPONDANTE; (C) PROFIL DE L'AMAS SUIVANT LA LIGNE ROUGE SIGNALEE SUR L'IMAGE MEB 139

FIGURE IV. 12 – FACTEUR DE FROTTEMENT LE LONG DE LA TRACE DE FROTTEMENT AU CYCLE 8 (A) ET AU CYCLE 100 (B) _ MoS_2+Ti SOUS N_2 SEC 141

FIGURE IV. 13 - ANALYSE EDX LOCALE DE LA PISTE DE FROTTEMENT SUR LE GALET 142

FIGURE IV. 14 – ANALYSE EDX DE L'EPROUVETTE PLANE _ MoS_2+Ti SOUS N_2 142

FIGURE IV. 15 - SPECTRES DE MASSES OBTENUS APRES ESSAIS DE FROTTEMENT SOUS UHV ET, SOUS UHV APRES FROTTEMENT PREALABLE SOUS N_2 143

FIGURE IV. 16 – FACTEURS DE FROTTEMENT OBTENUS SOUS N_2 ET SOUS UHV AU COURS DE L'ESSAI N_2 SEC PUIS UHV EN COMPARAISON AVEC LES FACTEURS DE FROTTEMENT OBTENUS AU COURS DES ESSAIS SOUS CHAQUE ENVIRONNEMENT. 143

FIGURE IV. 17 - FACTEUR DE FROTTEMENT SOUS UHV DES DEPOTS MoS_2 COLONNAIRE ET AMORPHE, ET MoS_2+Ti 147

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I. 1 - COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE RENCONTREE PAR UN MECANISME SPATIAL EN FONCTION DE L'ALTITUDE. EN ROUGE SONT LES SPECIFICITES DE L'ENVIRONNEMENT PROCHE DU SATELLITE (INTERIEUR ET EXTERIEUR).....	22
TABLEAU I. 2 - OPERATIONS SUBIES PAR UN MECANISME SPATIAL AINSI QUE LEUR DUREE EN FONCTION DE LA LOCALISATION DU MECANISME	22
TABLEAU I. 3 - MICROSTRUCTURE DU PGM-HT ET DU DUROÏD 5813. IMAGE ISSUE DE [46]	33
TABLEAU II. 1 EXEMPLE DE TABLEAU SYNTHETISANT, A UN INSTANT T : L'EVALUATION DE DEBITS, LA SCHEMATISATION DU CONTACT, ET LES SITES ET MODES D'ACCOMMODATION DES VITESSES	59
TABLEAU II. 2 - CONDITIONS D'ESSAIS.....	60
TABLEAU II. 3 - COMPOSITION DE L'AISI 440C	66
TABLEAU II. 4 – ESPECES GAZEUSES SUSCEPTIBLES D’ETRE RENCONTREES ET LEURS MASSES M/Z RESPECTIVES..	70
TABLEAU III. 1 - CIRCUITS TRIBOLOGIQUES SOLIDE ET GAZEUX (CF. CHAP I).....	74
TABLEAU III. 2 - SCHEMATISATION DU CONTACT ISSUE DES ANALYSES MEB AUX DIFFERENTS INSTANTS.....	87
TABLEAU III. 3 – INTENSITES NORMALISEES (*E-3) DE DIFFERENTS IONS MOLECULAIRES CALCULEES DEPUIS LES SPECTRES MoS_2 OBTENUS A 3 CYCLES, 10 CYCLES ET 150 CYCLES (EN DEHORS ET DANS LA TRACE DE FROTTEMENT). MODE NEGATIF.	93
TABLEAU III. 4 - SCHEMA DU CONTACT AUX 3 INSTANTS CORRESPONDANT AUX ANALYSES TOF-SIMS ET LES ESPECES DESORBEES DETECTEES PAR SPECTROMETRIE DE MASSES	95
TABLEAU III. 5 - REACTIONS CHIMIQUES POUVANT APPARAÎTRE DANS LE CONTACT SOUS SOLlicitATIONS TRIBOLOGIQUES, EXTRAITE DE [154].....	96
TABLEAU III. 6 - SCHEMATISATION DU CONTACT ISSUE DES ANALYSES MEB AUX DIFFERENTS INSTANTS. M3 = CISAILLEMENT/DEFORMATIONS PLASTIQUES, M2 = RUPTURE NORMALE, M4= ROTATION/ROULEMENT.....	98
TABLEAU III. 7 - SYNTHESE DES RESULTATS DE CHAQUE MESURE INDEPENDAMMENT DES AUTRES	100
TABLEAU III. 8 - DONNEES NECESSAIRES A LA RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT. M2 = RUPTURE NORMALE, M3 = CISAILLEMENT/DEFORMATION PLASTIQUE, M4 = ROTATION/ROULEMENT.....	106
TABLEAU III. 9 - DONNEES DE COMPOSITION ET DE MORPHOLOGIE NECESSAIRES A LA RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT.....	106
TABLEAU III. 10 - DONNEES MoS_2 AMORPHE COMPARE AU MoS_2 COLONNAIRE SOUS UHV.....	110
TABLEAU IV. 1 - COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE SOUHAITABLE D’UN TRIPLET LUBRIFIE PAR UN DEPOT A BASE DE MoS_2	149

INTRODUCTION

Dès les débuts de la conquête spatiale, la « tribologie spatiale » est rapidement considérée comme étant une discipline à part entière car il s'agit de lubrifier un mécanisme non seulement dans le vide spatial, mais aussi sur Terre lors des opérations au sol, et ceci dans différents environnements (vide simulé, air sec et humide, azote sec, etc.). Un lubrifiant spatial, fluide ou solide, doit donc procurer le comportement tribologique désiré dans tous ces environnements à la fois, mais doit aussi résister aux sollicitations dynamiques induites par le lancement. Une fois dans l'espace, le mécanisme doit être en parfaite autonomie sans maintenance possible. Or aujourd'hui, la lubrification des mécanismes doit être maintenue pendant 15 ans (jusqu'à 800 millions de cycles pour un roulement) dans l'espace tout en conservant fiabilité et grande précision (positionnement jusqu'à quelques μrad). L'empirisme des précédentes missions et le conservatisme de solutions techniques fonctionnelles ont, jusqu'à présent, permis de relever un tel défi. Cependant, aujourd'hui, les limites d'une telle démarche commencent à apparaître, et notamment sur l'emploi des matériaux lubrifiants solides. Ces derniers font l'objet de cette étude.

L'empirisme et le conservatisme sont souvent les éléments centraux des recommandations sur l'utilisation de lubrifiants solides mais ne permet pas d'en prédire explicitement le comportement tribologique. Ainsi, lorsqu'un matériau lubrifiant solide n'est plus fabriqué pour des raisons de coût ou de sécurité publique (process de fabrication cancérigène) par exemple, il est impossible de recréer un matériau ayant un comportement tribologique similaire sous les mêmes sollicitations mécaniques. Les conséquences de ce manque de prédiction se vérifient toujours aujourd'hui, notamment avec des matériaux tels que les composites autolubrifiants Duroïd 5813 et PGM-HT. La conception du second, qui est destiné à remplacer le premier, est basée sur des propriétés constitutives et structurelles du premier. Il s'agissait donc de recréer « un Duroïd ». Malheureusement, leurs comportements tribologiques s'avèrent être différents.

Pour prédire le comportement d'un triplet tribologique donné, il faut en reconstituer sa vie. Sa reconstitution nécessite d'évaluer les débits de 1^{ers} et 3^{ème} corps. Ces débits dépendent d'un couplage multi-échelles et multi-physiques « forcé » par les sollicitations tribologiques.

L'étude de ce couplage requière la mise en place d'une démarche expérimentale d'investigation tribologique, dont le but est de d'évaluer, idéalement de quantifier, les débits de 1^{ers} et 3^{ème} corps et la rhéologie de ce dernier. Cette démarche expérimentale devra nécessairement, à un moment donné, être couplée à la tribologie numérique. Cette dernière permet en effet d'entrer dans le contact sans le perturber et de faire varier une physique indépendamment des autres, ce qui reste impossible expérimentalement. Cependant, tous les modèles numériques doivent être nourris avec des données physiques issues de mesures expérimentales. Les travaux de la thèse se sont donc concentrés sur la mise en place d'une démarche expérimentale dans le but d'accéder à ces données.

Une démarche expérimentale d'investigation tribologique, dont le but est de décrypter les débits de 1^{er} et 3^{ème} corps, a donc été développée. Elle couple des mesures en temps réel (mesure des forces de contact, analyse de gaz et visualisation optique,...) et des analyses post-essai (études morphologiques et chimiques). La simultanéité des mesures mécaniques et physicochimiques permet d'étudier le couplage entre les phénomènes mécaniques (créations de particules de 3^{ème} corps, déformations plastiques, etc.) et physicochimiques (adsorption/désorption, modifications chimiques des 1^{er} et 3^{ème} corps, etc.). La démarche est appliquée à l'étude de deux matériaux aux comportements tribologiques antagonistes dans les environnements types de l'industrie spatiale (l'ultravide, le haut vide, l'azote sec et l'air à

50% d'humidité) : le MoS₂ et le MoS₂+Ti déposés en couche mince (1µm). En fonction de l'environnement, lorsque l'un procure un facteur de frottement faible et une longue durée de vie, l'autre procure l'exact opposé. Leur antagonisme permet de mieux comprendre l'adaptation sous sollicitations tribologiques des 1^{er} et 3^{ème} corps solides à l'environnement. Des essais annexes, réalisés avec deux autres matériaux, ont également été réalisés principalement dans un but de validation des scénarii de la vie des triplets lubrifiés par le MoS₂ et le MoS₂+Ti, et de leurs explications.

Tout le cheminement amenant au développement de la démarche d'investigation tribologique, à sa mise œuvre, puis à son application est décomposé en quatre chapitres :

- **Le chapitre I** : ce chapitre est consacré à l'état de l'art. Ce dernier n'est pas uniquement focalisé sur la tribologie spatiale, mais est étendu à la tribologie des contacts à 3^{ème} corps solides en général. En effet, bien que la tribologie spatiale se réfère aux spécificités des environnements qui lui sont affiliés et du cumul des différentes vies d'un mécanisme, l'approche du contact reste générale. Quelque soit l'environnement, un contact se compose toujours de deux corps en contact, d'une interface entre ces deux corps, et d'un mécanisme qui applique les conditions de contact. L'approche est, ici, formalisée avec le concept du 3^{ème} corps et des circuits tribologiques solides (circulation de matière solide) et gazeux (circulation de composés gazeux interne ou externe aux 1^{er} et 3^{ème} corps) qui en découlent. L'état de l'art met en avant les phénomènes mécaniques et physicochimiques à étudier afin de reconstituer la vie d'un contact en vue de la compréhension de son fonctionnement.
- **Le chapitre II** : une description détaillée de la démarche expérimentale d'investigation tribologique développée au cours de la thèse y sera effectuée. La description sera suivie d'une description des moyens expérimentaux utilisés dans la mise en œuvre de cette démarche. Au cours de cette dernière description, l'accent sera mis sur les informations apportées par chaque moyen expérimental et sur leur insertion dans le schéma de reconstitution globale de la vie du contact. Ce chapitre montre notamment la difficulté de satisfaire les conditions optimales d'utilisations des différents appareils et que, par conséquent, les mesures et évaluations des débits restent qualitatives.
- **Le chapitre III** : la démarche d'analyse tribologique est mise en œuvre dans la reconstitution détaillée des débits solides et gazeux d'un lubrifiant solide employé à grande échelle dans les mécanismes spatiaux : le dépôt de MoS₂ colonnaire dense. Bien que largement étudié, des manques subsistaient dans la compréhension de son comportement tribologique. Afin de palier ces manques et de comprendre les mécanismes régissant la réponse des 1^{ers} et 3^{èmes} corps à l'environnement, sous sollicitations tribologiques, quatre environnements d'essai différents ainsi que deux autres matériaux seront nécessaires à l'étude. A chaque étape, la vie du contact est reconstituée et décrite. Lorsque les différentes vies sont reconstituées, elles sont confrontées entre elles afin de mettre en exergue les mécanismes régissant la réponse des 1^{ers} et 3^{èmes} corps à l'environnement. Parmi ces mécanismes interviennent :
 - o la formation de Transformations Tribologiques Superficielles (TTS) à la surface du dépôt induisant une alimentation contrôlée et progressive du contact en 3^{ème} corps,
 - o la modulation de la rhéologie du 3^{ème} corps par les contaminants gazeux internes et externes au dépôt.

- **Le chapitre IV** : la démarche d'investigation tribologique est appliquée à un matériau, également disponible commercialement, et dont le comportement est antagoniste à celui du MoS₂ colonnaire : le MoS₂+Ti. Cet antagonisme permettra de valider les conclusions mises en avant lors du chapitre III et de mettre en exergue les caractéristiques que doit respecter un triplet contenant un dépôt à base de MoS₂ afin de satisfaire un comportement tribologique désiré. Parmi ces caractéristiques se trouvent :
 - o une topographie de surface permettant la localisation du débit source interne de 3^{ème} corps, c'est-à-dire le débit de détachement de particules de 3^{ème} corps du dépôt,
 - o la possession de composés gazeux réactifs dispersés dans le dépôt afin de moduler la rhéologie du 3^{ème} corps.

Au delà de mettre en exergue les caractéristiques que doit respecter un dépôt à base de MoS₂, l'étude a montré qu'elle est l'influence des contaminants internes et externes au dépôt sur le comportement tribologique des contacts. Cette contamination peut en effet être bénéfique car, dans certains cas, elle participe à l'abaissement du facteur de frottement tout en augmentant la durée de vie des dépôts.

Chapitre I – ETAT DE L’ART

1 LES 3 VIES D’UN MECANISME SPATIAL : CARACTERISTIQUES ET CONTRAINTES.....	22
1.1 AU SOL	23
1.2 LORS DU LANCEMENT	23
1.3 DANS L’ESPACE	24
1.3.1 <i>Le vide</i>	24
1.3.1.1 Nature du vide spatial.....	24
1.3.1.2 Nature du vide simulé.....	25
1.3.2 <i>Adhésion accentuée sous vide</i>	26
1.4 CONCLUSION	29
2 60 ANS DE RECHERCHES EN TRIBOLOGIE SPATIALE	30
2.1 UNE APPROCHE TROP EMPIRIQUE	30
2.2 LA TRIBOLOGIE : DECRYPTER POUR PREDIRE	33
2.3 UN BILAN TRIBOLOGIQUE CONTROVERSE	35
2.3.1 <i>Modèles intrinsèques au matériau</i>	35
2.3.2 <i>Modèles extrinsèques au matériau</i>	37
2.3.3 <i>Une réalité bien plus complexe</i>	39
3 « FORMALISATION D’UN CONTACT »	40
3.1 LE CONCEPT DE 3 ^{EME} CORPS ET SON FORMALISME	40
3.2 TRANSPOSITION DES ECHANGES GAZEUX A LA FORMALISATION 3 ^{EME} CORPS	43
4 CONCLUSION.....	45
4.1 SYNTHESE.....	45
4.2 VERS UNE DEMARCHE D’INVESTIGATION TRIBOLOGIQUE	46

La tribologie, enjeu « invisible » de la réussite d’une mission spatiale...

Lorsque la question du frottement, de l’usure et de la lubrification pour des applications spatiales est abordée, le réflexe est de considérer la réponse comme étant évidente. Il s’agit de lubrifier un mécanisme fonctionnant dans l’espace, donc sous vide ! Or ceci est extrêmement réducteur... Un mécanisme spatial (embarqué à bord d’un satellite, d’un robot d’exploration, etc...) est avant tout assemblé et testé au sol. Le montage est réalisé sous air alors que les tests se déroulent la plupart du temps sous différentes atmosphères : air, atmosphère « dite neutre » telle que sous azote sec, vide simulé, etc... Ces phases d’essais peuvent être très longues et atteindre 30% de la durée de vie totale du mécanisme (fonctionnements au sol et en orbite) [1]. De plus, le mécanisme est stocké au sol, sous air, durant quelques mois, voire quelques années, en attendant la fenêtre optimale de lancement. Le lancement est l’opération nécessaire à l’envoi du mécanisme dans l’espace. Cette opération est très courte (quelques minutes) mais extrêmement contraignante pour le mécanisme. Un mécanisme a donc plusieurs vies : au sol, lors du lancement et dans l’espace.

1 Les 3 vies d’un mécanisme spatial : caractéristiques et contraintes

Le Tableau I. 1 résume l’ensemble des environnements rencontrés par un mécanisme spatial tout au long de ses 3 vies. Le Tableau I. 2, quant à lui, regroupe les principales « opérations » qu’il subit.

		Terre	Lancement		Espace						
Environnement	Altitude (km)	0 (niveau de la mer)	30	200	400	800	6500	22000	36000	400000	
	Pression (Pa)	1013x10 ²	10 ²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻¹¹	<10 ⁻¹¹	<10 ⁻¹¹ OUT 10 ⁻¹⁰ IN 10 ⁻⁵	10 ⁻¹³	
	Température cinétique (K)	Salle blanche : 295 ± 3	~173	~1200	de 3 à plus de 1000 Cycle Thermique [70 ; 370]						
	Composition	78%N ₂ , 21%O ₂ , 1%Ar	N ₂	N ₂ , O ₂ , Ar	N ₂ , O, O ₂ , O ⁺	O, He, O ⁺ , H	H ⁺ , H, He ⁺ , e ⁻	85%H ⁺ , 15%He ²⁺ , e ⁻	H ⁺ , e ⁻	H ⁺ , e ⁻	
	Particules & Radiations	(55 ± 10) %HR	0 %HR			+ dégazage et émissions des moteurs (Hydrazine, azote, eau...) Rayons X, α et γ, UV, vents solaires, rayons cosmiques, météorites...					
	Gravité	Oui	Accélération		Microgravité						

Tableau I. 1 - Composition de l’atmosphère rencontrée par un mécanisme spatial en fonction de l’altitude. En rouge sont les spécificités de l’environnement proche du satellite (intérieur et extérieur)

		Terre	Lancement	Espace		
Opérations techniques	Opérations subies	Assemblage, Essais de recettes, Stockage	Violentes accélérations, bruits, vibrations	Transfère d’orbite	Déploiement	Fonctionnement (communication, observation...)
	Durée des opérations	De quelques mois à plusieurs années	Quelques minutes	Jusqu’à plusieurs années	Quelques minutes	Jusqu’à 30 ans

Tableau I. 2 - Opérations subies par un mécanisme spatial ainsi que leur durée en fonction de la localisation du mécanisme

1.1 Au sol

C’est au sol que le mécanisme est assemblé et testé. Les opérations de montage sont généralement réalisées en salle blanche¹ classe 100 (ou classe ISO5). Ensuite, le mécanisme est opéré en salle blanche classe 100 000 (ou classe ISO8). Dans les classes concernées, les conditions d’hygrométrie ($55\%HR \pm 10\%$) et de température ($22^{\circ}C \pm 3^{\circ}C$) sont contrôlées [2]. A différentes étapes du montage, des sous-systèmes peuvent être testés (mécanismes d’orientation de propulseurs et d’antennes, ou de déploiement des générateurs solaires par exemple). Tous ces essais sont réalisés en salle blanche, mais pas nécessairement sous air. Lorsque les éléments le permettent, de par leur taille notamment, les essais peuvent être réalisés sous atmosphère sèche et neutre (par exemple l’azote sec à pression atmosphérique), sous vide simulé en chambre à vide, à température cryogénique, etc... Le choix de l’atmosphère d’essai dépend de l’application. Néanmoins, un mécanisme devra nécessairement être à même de fonctionner sous atmosphère salle blanche (air humide, température ambiante), même s’il est destiné à évoluer sous vide et à température cryogénique ($\approx -266^{\circ}C$) [3].

Les mécanismes dit monocoups² sont des cas particuliers. Parmi eux se trouvent les mécanismes de déploiement de panneaux solaires et d’antennes. Afin d’être validé au sol avant lancement, ils sont activés plusieurs fois [4]. Ces opérations de déploiement/reploiement communément appelées opérations de dégerbage/gerbage, imposent à ces mécanismes une durée de vie au sol plus importante qu’en orbite.

Une multitude d’essais peut donc être réalisée sur les mécanismes avant le lancement, accentuant ainsi la demande d’une polyvalence de la lubrification : au sol, durant le lancement et en orbite.

1.2 Lors du lancement

Lors du lancement, le mécanisme subit des contraintes mécaniques et vibratoires extrêmement élevées [4][5][6][7]. Les accélérations peuvent atteindre quelques dizaines de g, le bruit jusqu’à 150dB, et ceci à des fréquences jusqu’à 10kHz. Dans tout cela, les fréquences propres du satellite et des mécanismes à son bord doivent être prises en compte. Le spectre fréquentiel subit par le mécanisme lors du lancement est un spectre aléatoire [8][9] rendant d’autant plus difficile son étude.

Ces paramètres vibratoires et mécaniques ont pour conséquence d’induire des risques sur la tenue du lubrifiant en fonctionnement [6][7][10][11]. Par exemple, les vibrations, le bruit, et les chocs induits lors des détonations pyrotechniques permettant le largage des éléments du lanceur peuvent détériorer et éjecter du contact le lubrifiant solide. Le cas échéant, le fonctionnement du mécanisme en orbite sera perturbé voire impossible.

¹ Une salle blanche est une salle conçue pour contrôler et maintenir, à des niveaux prédéfinis, la présence de poussières et d’agents contaminants, la température et l’hygrométrie. L’enjeu de ces salles est de pouvoir y réaliser des opérations très sensibles à ces différents facteurs. Une salle blanche se caractérise par sa classe. Cette classe est définie par le nombre de particule par m³ dans l’air (concentration particulaire) en fonction de leur taille. Plus la classe est élevée, plus il y a de grosses particules dans l’atmosphère.

² Un mécanisme monocoup est un mécanisme qui ne fonctionne qu’une seule fois en orbite et durant une durée très courte. Le déploiement de panneaux solaire ne s’opère qu’une seule fois et est très rapide (<1min). Le mécanisme associé est donc monocoup. Cependant, pour être qualifié, il doit subir 40 déploiements en environnement sol (air salle blanche) et 10 déploiements sous vide simulé [12].

Afin d’éviter ces désagréments, des essais vibratoires sont réalisés au sol. Des fonctions « d’enveloppe » sont alors calculées pour simuler les spectres vibratoires les plus défavorables en fonction du lanceur et des mécanismes utilisés [4]. Cependant, il reste très difficile de déterminer si ce qui est défavorable au mécanisme structurellement l’est tribologiquement.

1.3 Dans l’espace

Dans l’espace, les contraintes sont encore une fois multiples : le vide, les radiations, les fortes variations de température, la microgravité, l’atmosphère résiduelle en orbite basse, etc... Seules les contraintes directement reliées aux travaux réalisés et exposés dans la suite du manuscrit seront développées, les autres sont exposées dans l’annexe bibliographique (Annexe I).

Deux contraintes doivent absolument être prises en compte : le vide et l’adhésion accentuée par le vide. Nous nous concentrerons sur les natures du vide spatial et du vide simulé afin d’évaluer la représentativité du vide lors d’essais réalisés au sol.

1.3.1 Le vide

La première contrainte est le vide et la représentativité du vide lui-même, c’est-à-dire son niveau et sa composition ! Ces deux derniers sont intimement liés. Plus il y a aura d’éléments dans l’atmosphère, plus la pression y sera élevée, plus le niveau de vide sera faible. De plus, les propriétés chimiques des éléments constituant l’atmosphère impacteront directement la probabilité d’occurrence de réactions chimiques entre ces éléments et les matériaux présents. Malheureusement, le vide spatial n’est pas constant tant en niveau (pression ambiante) qu’en composition.

1.3.1.1 Nature du vide spatial

En effet, suivant l’altitude le niveau de vide varie ainsi que sa composition [5][13][14][15][16][17][18][19][20][21] et Tableau I. 1. En orbite basse, aux alentours de 400-450 km d’altitude (orbite de l’ISS, la Station Spatiale Internationale), le niveau de vide est de 10^{-5} Pa et la composition est majoritairement de l’oxygène atomique haute énergie (5 MeV) donc extrêmement réactif. En orbite géostationnaire (36 000 km) le niveau de vide n’est plus que de $10^{-10} - 10^{-11}$ Pa et la composition est majoritairement de l’hydrogène.

Ensuite c’est l’environnement proche³ du satellite qui doit être considéré. En effet, cet environnement est différent de celui de l’orbite sur laquelle le satellite se situe [15][16]. Cette différence provient essentiellement des émissions des moteurs de propulsion et du dégazage des matériaux induit par le vide [5][15][16]. En effet, les couches adsorbées à la surface des matériaux sont désorbées par le vide. A cela s’ajoute le phénomène de sublimation des matériaux eux-mêmes. En effet, chaque matériau a une pression de vapeur saturante qui correspond, à une température donnée, à la pression d’équilibre entre la phase solide et la phase gazeuse. Dès lors que la pression ambiante est en deçà de la pression de vapeur saturante, le matériau solide se sublime et devient donc un gaz. Plus le niveau de vide sera

³ La notion de proximité dans le terme « environnement proche » est mal définie. En effet, cette constatation émane principalement d’essais en chambre à vide. La mission Midcourse Space eXperiment (MSX) [16] la valide via un spectromètre de masse notamment mais à une distance du satellite inférieure à 1m. L’appareil est en effet monté directement sur la structure extérieure du satellite et y est accolé.

élevé, c'est-à-dire plus la pression ambiante sera faible, plus le risque de sublimation des matériaux sera important. Afin de minimiser ce risque, une norme [22] a spécialement été créée pour aider au choix des matériaux.

Toutes ces espèces dégazées induisent une augmentation de la pression ambiante et une composition de l’atmosphère très complexe et potentiellement réactive avec les matériaux environnants. Le différentiel de pression entre intérieur et extérieur du satellite après un an de fonctionnement en orbite géostationnaire peut atteindre 10^5 Pa [15] ! L’environnement extérieur proche du satellite quant à lui verra une pression ambiante de 10^{-10} Pa au lieu de 10^{-11} Pa. L’évaluation du vide (niveau et composition) à simuler au sol est donc très difficile.

1.3.1.2 Nature du vide simulé

Au sol, des systèmes permettant de simuler le vide existent. Des chambres à vide équipées de systèmes de pompage multi-étages (palette, turbomoléculaire et ionique) donnent accès à des niveaux de vide pouvant atteindre et être maintenue à 10^{-10} Pa. De tels niveaux de vide requièrent un temps de pompage élevé (plusieurs jours) et des équipements très coûteux (>20 k€). Les niveaux de vide communément utilisés oscillent dans une gamme comprise entre 10^{-3} Pa et 10^{-6} Pa. Or, suivant le niveau de vide, la cinétique de contamination d’une surface varie [5][23][24] (Figure I. 1). Des essais tribologiques en lubrification solide ont démontré que le comportement de certains matériaux était différent s’ils étaient testés sous vide ou sous ultravide [15][85] et qu’une couche de contamination superficielle influe sur le frottement [25][26][85] et l’usure [25][85].

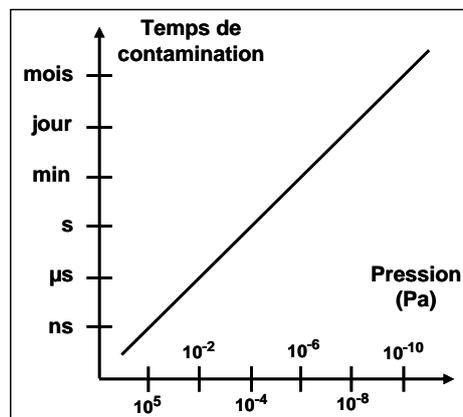


Figure I. 1 - Temps de re-contamination d'une surface en fonction du niveau de vide. Cas de création d'une couche d'oxyde de fer de 0,1nm d'épaisseur

Si le niveau de vide influe sur la contamination des surfaces, il devient nécessaire d’étudier la composition du vide simulé afin de s’assurer que son impact ne va pas l’encontre d’un fonctionnement sous vide spatial.

Dans une chambre à vide, à température ambiante et jusqu’à un niveau de vide dans la gamme [10^{-6} Pa ; 10^{-5} Pa], l’atmosphère résiduelle est majoritairement constituée d’eau [15][27][28]. Ce qui diffère nettement de l’environnement spatial. Seuls quelques rares chambres sont équipées de systèmes, coûteux et complexes, d’injections de gaz ioniques tels que l’oxygène atomique permettant d’exposer les matériaux à flux atomique similaire à celui rencontré en orbite [20][29]. La limitation de ces systèmes est leur découplage du tribomètre induisant une réalisation a posteriori de l’essai de frottement. Néanmoins, il a été démontré qu’un dépôt DLC (Diamond Like Carbon) procurant un faible coefficient de frottement et une longue

durée de vie sous vide simulé, ne serait pas utilisable tel quel sous vide spatial en orbite basse [29]. En effet, il subit une gazéification par interaction avec l’oxygène atomique présent dans l’atmosphère. Cette gazéification induit une perte de masse qui induit une perte de lubrifiant...

Afin de palier les problèmes de coût et d’essais consommateurs de temps, un environnement « d’azote sec » (N_2) à pression atmosphérique est souvent employé. Le diazote est considéré comme un environnement neutre qui serait de ce fait représentatif du vide [30]. Or certaines études mettent en doute, indirectement, cette affirmation. Un dépôt MoS_2 aurait un frottement moins fluctuant et une durée de vie plus longue sous N_2 que sous vide [27][31][32]. Très récemment, une étude paramétrique conclut sur une mise en garde concernant la représentativité d’essais sous N_2 par rapport au vide [33]. Seul Gardos [27] semble avoir réellement et explicitement mis en doute cette affirmation.

A l’exception du LaMCoS et ses premières études dès 1997 [34], la grande majorité des études tribologiques n’étant généralement basée que sur les critères du facteur de frottement et de la durée de vie (souvent reliées au taux d’usure), peu d’attention est portée à ces détails... Or si la valeur moyenne du facteur de frottement reste la même, le comportement du contact en frottement peut être fortement modifié...

Lors d’essais au sol, il est important de garder en mémoire toutes ces différences : un élément a priori anodin, tel que l’oxygène atomique composant majoritairement l’atmosphère en orbite basse (Tableau I. 1, altitude entre 200 et 800 km), peut avoir une influence considérable sur la lubrification [20] !

Il ne faut donc pas limiter les analyses tribologiques à une comparaison pure et dure des performances (valeur de coefficient de frottement et durée de vie) mais bien les étendre à la recherche de l’origine d’une telle différence.

1.3.2 Adhésion accentuée sous vide

La seconde contrainte est l’adhésion. Cette dernière, accentuée par le vide peut conduire à la soudure froide (aussi appelée cold welding), le cas extrême de l’adhésion sous vide. Celui-ci apparaît notamment lorsque 2 surfaces métalliques sont en contact sous vide [23][25]. Pour expliquer cette accentuation, il est nécessaire de connaître la nature des surfaces.

Une surface métallique, quelle qu’elle soit, est généralement vue comme stratifiée [13][35][36][37][38]. La synthèse de ces études montre qu’une surface métallique est constituée de :

- une couche d’espèces adsorbées qui sont constituées de contaminants provenant de l’air (molécule d’eau, de dioxyde de carbone,...), des humains (sueur, graisse liées au toucher,...), des bains de nettoyage (résidus de lessive, d’alcool,...) Il existe différents classements de ces espèces en fonction de leurs origines [13][37]. Ces espèces peuvent être liées à la strate inférieure par
 - o interactions faibles (<100 kJ/mol [28][39][40]) type liaisons de Van der Waals, c’est la physisorption,
 - o interactions fortes (200-1000 kJ/mol [39][40]) type liaisons covalentes, c’est la chimisorption,

- une couche d'oxyde dont l'épaisseur varie suivant les métaux. Un acier inoxydable AISI 440C aura une couche d'oxyde de fer puis d'oxyde de chrome d'épaisseur cumulée de maximum 5nm alors qu'un acier inoxydable 52100 aura lui une couche d'oxydes de fer de 40nm [36],
- une sous surface constituée des mêmes éléments que le matériau du massif de la pièce métallique mais avec un arrangement différent. Cette différence résulte essentiellement de l'usinage. Cette sous-surface est une phase de transition entre le volume du massif constitué du matériau originel et la couche d'oxyde,
- le matériau originel du massif de la pièce.

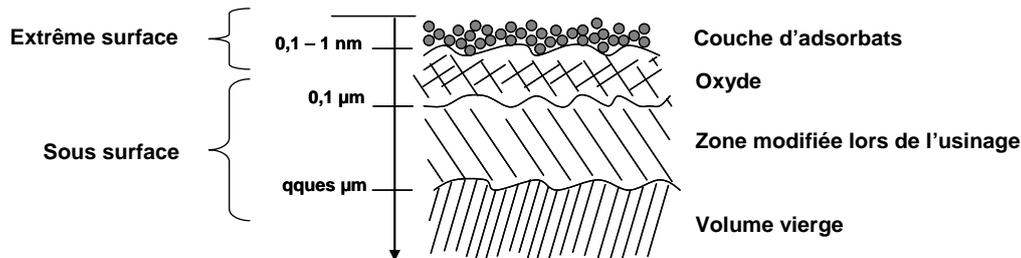


Figure I. 2 - Schéma d'une surface métallique en coupe

Lorsque les pièces sont sollicitées en frottement sous air, les couches adsorbées en surface et les couches d'oxyde sont continuellement dégradées. Lorsque les cinématiques chimiques et mécaniques le permettent, c'est-à-dire lorsque le temps d'exposition de la surface à l'air entre deux passages du corps frottant est supérieur à la nanoseconde (Figure I. 1), les couches adsorbées et d'oxyde se reforment via des réactions physicochimiques avec l'air (Figure I. 3). Ces réactions sont possibles car la dégradation des couches engendre des liaisons chimiques dites pendantes issues de la rupture des liaisons covalentes au sein des différentes couches [35]. Ces liaisons pendantes sont par conséquent énergétiquement très élevées et requièrent une espèce chimique compatible avec laquelle réagir pour minimiser leur énergie.

Sous vide, les espèces physisorbées en surface seront naturellement désorbées [35] (Figure I. 3). Les espèces chimisorbées et la couche d'oxyde seront donc immédiatement sollicitées puis dégradées dès lors que le contact et le cisaillement sont appliqués. Or, sous vide la cinétique de réaction dépend fortement du niveau de vide (cf. section 1.3.1.2). Par conséquent, si l'environnement ne peut réagir avec ces liaisons pendantes du fait de la rareté des espèces chimiques gazeuses présentes, ces dernières réagiront avec les espèces les plus proches, la contre surface frottante. Ainsi, des liaisons chimiques covalentes se forment avec la contre surface induisant parfois des soudures. Ces soudures sont qualifiées de froides car se forment sans apports de température. Plus le nombre de soudures augmente et plus le risque de bloquer le système complètement est grand. L'effort nécessaire pour « décoller » les surfaces est très important dans ces cas extrêmes (Figure I. 4). Lorsque le système a la capacité de décoller les surfaces, cela se traduit généralement par un arrachement de matière et donc une dégradation forte des surfaces.

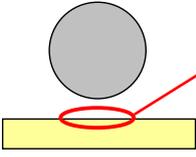
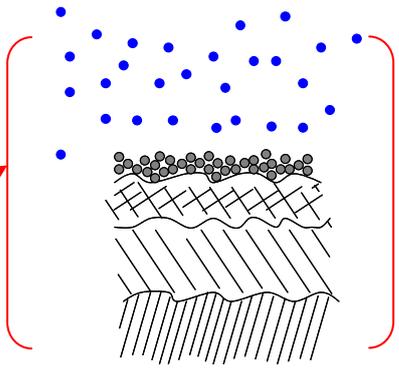
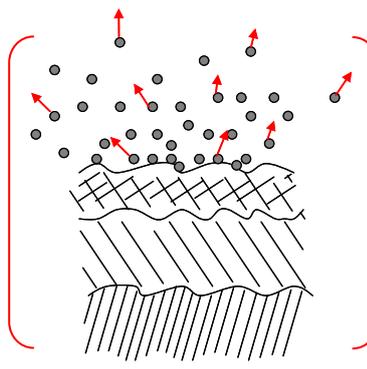
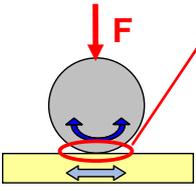
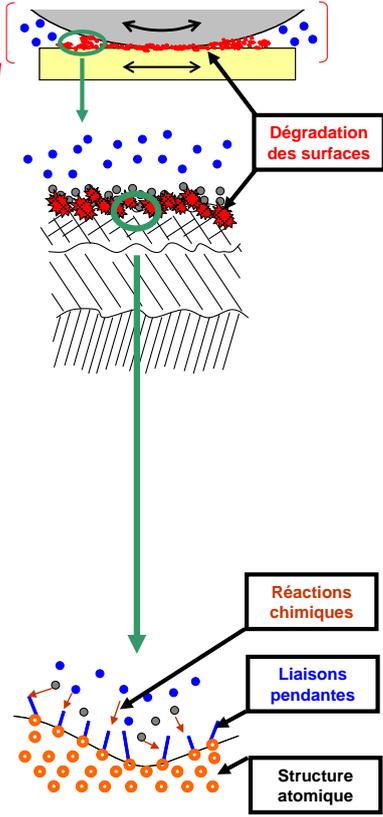
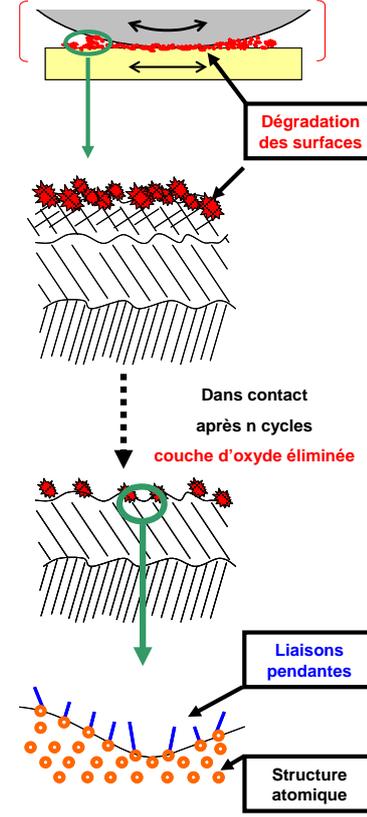
Contact	Sous air	Sous vide
<p>Avant</p> 	 <p>Constante interaction avec les molécules contenues dans l'air</p> <p>Convection thermique et échange de chaleur avec l'air → évacuation de la chaleur dans le volume et dans l'air : équilibre entre les milieux</p>	 <p>Dégazage des couches adsorbées et parfois d'une partie du matériau</p> <p>Pas de convection thermique avec l'air → évacuation de la chaleur par conduction et par rayonnement</p>
<p>Après</p> 	 <p>Dégradation des surfaces</p> <p>Réactions chimiques</p> <p>Liaisons pendantes</p> <p>Structure atomique</p> <p>Dégradation des surfaces et renouvellement de couches d'oxyde par interactions physicochimiques avec l'air environnant et les adsorbats</p> <p>Liaisons pendante immédiatement neutralisées : énergie minimisée.</p>	 <p>Dégradation des surfaces</p> <p>Dans contact après n cycles couche d'oxyde éliminée</p> <p>Liaisons pendantes</p> <p>Structure atomique</p> <p>Dégradation des surfaces sans renouvellement des couches d'oxyde</p> <p>Création de liaisons pendantes très énergétiques sur les surfaces des 1er corps et des particules</p>

Figure I. 3 - Modification d'une surface métallique sous sollicitations tribologiques, sous air et sous vide

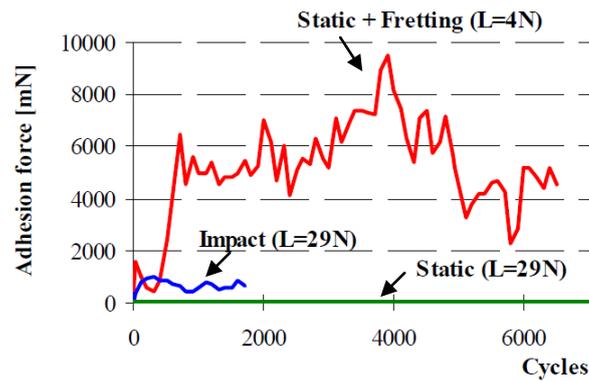


Figure I. 4 - Efforts de décollement de surfaces en contact sous vide après appui statique, après impact et après sollicitation type fretting. Matériaux en contact : alliage de titane IMI834 et inox AISI 440C [42]

A titre d'exemple, un dispositif de balayage monté sur satellite d'observation de la Terre a été victime de « cold welding » en orbite car le mécanisme est resté soudé en butée [41]. Ce dispositif (Figure I. 5) est constitué d'une pièce en Y évoluant en rotation autour d'un axe principal et balayant un secteur angulaire délimité par deux butées mécaniques. La pièce en Y et les butées sont composées d'un alliage très similaire. La position de repos de la pièce mobile est la position centrale, un actionneur permet le balayage du secteur angulaire complet. Les essais effectués au sol ont permis de reproduire l'avarie, à savoir le blocage du mécanisme par soudure froide en butée (contact C sur la Figure I. 5). L'effort d'adhésion au contact C atteignait 0,3 N, ce qui était supérieur aux efforts transmissibles par l'actionneur à la pièce mobile pour la décoller de la butée mécanique [41][42].

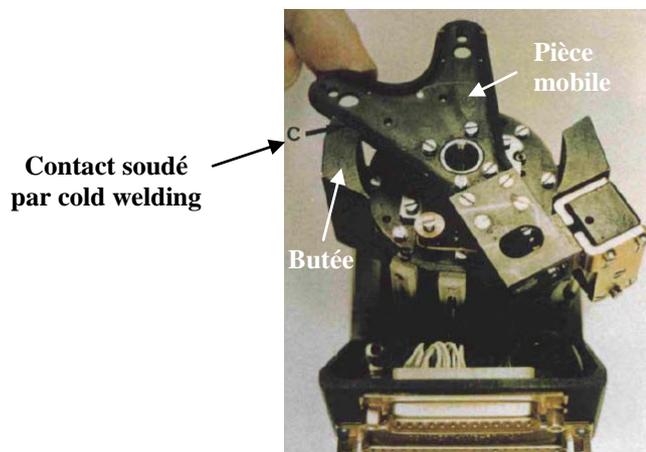


Figure I. 5- Exemple d'un dispositif de balayage ayant été victime de cold welding [42]

L'adhésion est donc dépendante à la fois des affinités chimiques des matériaux en contact, du niveau de vide et de sa composition. Ceci repose donc la question des conditions optimales à appliquer lors d'essais au sol.

1.4 Conclusion

La synthèse des principales problématiques liées à la tribologie et issues des vies d'un mécanisme spatial a permis de définir clairement le défi que constitue la lubrification d'un tel mécanisme. Il s'agit non seulement de lubrifier un contact dans, au minimum, 3 atmosphères très différentes, mais également de le faire de façon prédictive afin d'être sûr que le

mécanisme atteindra la durée de fonctionnement voulue. En effet, une fois en orbite, hormis quelques cas extrêmement rares, aucune maintenance n'est possible. Il faut donc, à partir d'essais au sol, prédire quel sera le comportement du lubrifiant tout au long de la vie du mécanisme.

2 60 ans de recherches en tribologie spatiale

Afin de réaliser un bilan des 60 dernières années de recherche en matière de lubrification solide, c'est-à-dire depuis les débuts de la conquête spatiale, l'étendue de l'étude bibliographique ne sera pas limitée au seul domaine du spatial. Cela permettra notamment de mieux cerner les manques dans la compréhension de la tribologie des contacts avec un 3^{ème} corps solide.

2.1 Une approche trop empirique

« L'introduction de matériaux nouveaux et de composition sans cesse plus variée paraît décourager l'analyse scientifique au profit d'un certain empirisme » Martin, 1974 [43]

Cette citation décrit parfaitement la manière dont la tribologie spatiale a été abordée tout au long des 60 dernières années. En effet, la multitude de paramètres et d'environnements à prendre en considération pour comprendre, et surtout évaluer, le comportement tribologique des contacts en ambiance spatiale a le plus souvent conduit à la réalisation d'études empiriques basées sur des essais systématiques et paramétriques. L'objectif d'une telle approche était de constituer une base de données importante, regroupant les caractéristiques de matériaux, les configurations d'essais et les réponses tribologiques obtenues. Menées avec rigueur, de telles campagnes d'essais apporteraient *« des renseignements semi-quantitatifs susceptibles d'éclairer progressivement le rôle des différentes variables, à défaut d'explications fondamentales [43] »*. Autrement dit, cette capitalisation apporterait des briques de compréhension de la tribologie spatiale permettant *in fine* d'anticiper le comportement tribologique d'un contact en ambiance spatiale.

Malheureusement, la très grande majorité de ces études s'avère être très, voire trop, comparatives. Les lubrifiants sont testés systématiquement les uns après les autres et les données collectées sont comparées aux données recueillies avec le matériau dit « de référence » dans des conditions d'essais et de fonctionnement données. Les données collectées sont majoritairement le facteur de frottement et la durée de vie. Cette dernière est définie comme étant l'apparition d'un changement significatif du comportement tribologique (après un régime stable) ou une perte presque total du lubrifiant [44]. Si les performances sont jugées acceptables (supérieures ou égales au matériau de référence), alors le matériau testé sera retenu pour de plus amples investigations voire directement pour l'application. Cependant, le triplet tribologique [110][115] (mécanismes appliquant les conditions de contact, les deux corps en contact et le 3^{ème} corps à l'interface) « tribomètre » est très différent du triplet tribologique « mécanisme réel ». Or le mécanisme appliquant les conditions de contact a une influence non négligeable sur le comportement tribologique d'un contact [48][49].

Il est à noter que pour des essais de frottement avec un dépôt « poudre + liant » déposé sur un substrat acier, la durée de vie est définie comme le temps au bout duquel le coefficient de frottement atteint la valeur de 0,3 après un état stable [13]. A ce moment, le dépôt semble être presque entièrement consommé et le substrat acier apparaît alors. Cette valeur est

généralement arbitrairement utilisée comme un des critères d’arrêt des essais de frottement de tout type de dépôts (bruni, avec liant, PVD...) sans définition explicite de ce choix.

Néanmoins, cette approche empirique a permis de déterminer :

- des gammes de fonctionnement de certains matériaux,
- des procédures de fabrication et de manutention, de stockage,...
- des mécanismes de lubrification, d’usure. Ces différents mécanismes seront explicités dans la section 2.3.

L’approche empirique semble donc remplir en partie de l’objectif fixé. Néanmoins, un décalage important existe entre la complexité toujours croissante des mécanismes et les solutions tribologiques issues de cette approche empirique qui élude souvent la question du triplet tribologique. En effets, les solutions tribologiques qui en découlent ne suffisent plus à répondre aux besoins tribologiques actuels des mécanismes spatiaux [45] (Figure I. 6)...

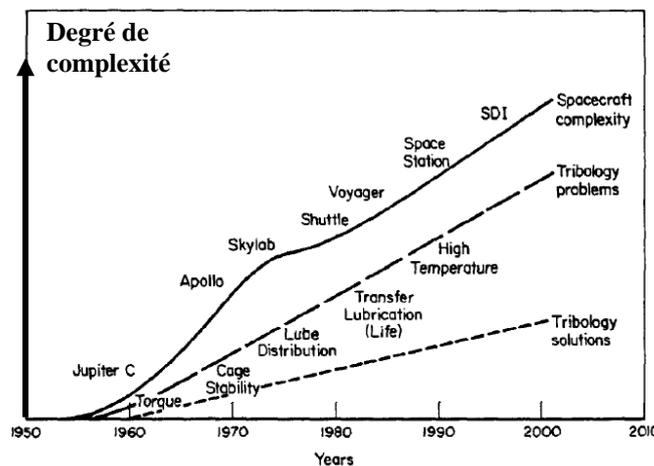


Figure I. 6- Prédiction établie en 1986 à propos du challenge tribologique à travers le temps, d’après [45]. En ordonnée est présenté le degré d’évolution commun à chaque critère.

Un exemple illustrant ce décalage et les problèmes liés à cette démarche est la controverse actuelle entre le Duroïd 5813 et le PGM-HT. Ces deux matériaux sont des composites autolubrifiants employés dans la fabrication de cages de roulement. Ils sont composés des mêmes éléments chimiques : matrice PTFE, fibres de verre, particules de MoS₂ employées comme charges lubrifiantes. Cependant, les géométries des fibres de verre et des particules de MoS₂ sont très différentes [46] (Tableau I. 3). En effet, il y a un rapport de 7 entre les diamètres des fibres et un rapport de 10 entre les diamètres des charges lubrifiantes MoS₂ de ces deux composites autolubrifiants. Contrairement à Anderson [47], Sicre [46] a montré que la capacité du PGM-HT à maintenir un couple résistif faible et à générer un « bon film de transfert⁴ » était très inférieure à celle du Duroïd 5813. Une dégradation importante des billes et des pistes du roulement dans lequel était monté le PGM-HT fut notamment observée. Or une quarantaine d’années auparavant, il avait été établi que des fibres de verre de diamètre trop important étaient abrasives [43] et dégradaient les pièces métalliques en contact. De même, il apparaîtrait que dans le cas des composites autolubrifiants en général, les fibres ont

⁴ Terme utilisé pour définir un film mince formé sur la surface de l’élément frottant sur le composite autolubrifiant et qui est composé d’éléments chimiques provenant du composite suite à un détachement de matière.

un diamètre inférieur à $10\mu\text{m}$ [39]. L'existence de ce critère de taille est donc indéniable. Cependant, il n'est ni défini, ni quantifiable explicitement. L'approche systématique sur l'influence du diamètre des fibres de verre incorporées dans le composite a donc mis en évidence l'existence d'un critère de taille mais n'a pas su l'explicitier. Cette approche n'a pas non plus permis d'anticiper le comportement du PGM-HT. A contrario, elle a permis d'établir que pour un matériau composite autolubrifiant, les performances optimales sont obtenues si les fibres n'ont pas d'orientation privilégiée, représentent environ 30% du poids du composite et si les charges lubrifiantes en représentent 15% [43]. Bien que de nombreuses informations soient accessibles, l'affirmation de Jones [5] statuant que les mécanismes régissant la lubrification solide et l'établissement d'un film de transfert sont bien maîtrisés est discutable. En effet, le rôle de la structure interne des 1^{ers} corps frottants n'est pas maîtrisé dans ce cas.

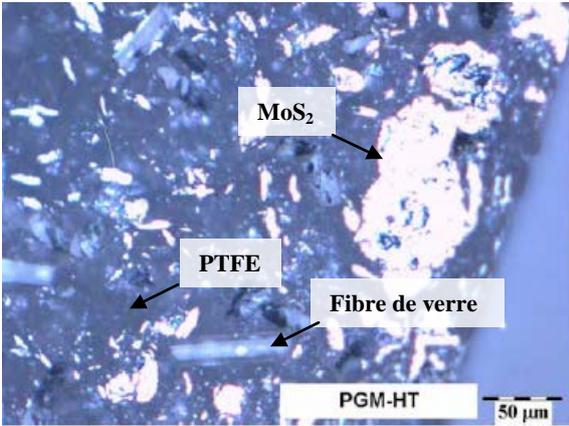
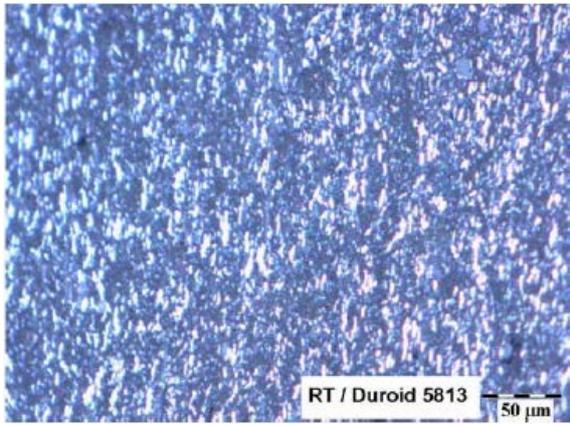
PGM-HT	Duroïd 5813
	
<p><u>Structure visible :</u> Matrice PTFE Taille particule MoS_2 : $>100\ \mu\text{m}$ \varnothing Fibre de verre : $\sim 20\ \mu\text{m}$</p>	<p><u>Structure non visible :</u> Matrice PTFE Taille particule MoS_2 : $<10\ \mu\text{m}$ \varnothing Fibre de verre : $\sim 3\ \mu\text{m}$</p>

Tableau I. 3 - Microstructure du PGM-HT et du Duroïd 5813. Image issue de [46]

La problématique du rôle de la structure des composites PGM-HT et Duroïd 5813 dans la lubrification des roulements met indirectement en avant le problème de la capitalisation des données et de l'importance accordée aux études datant de plus de 2 décennies. En effet, compte tenu des limites d'accès aux bases de données (non numérisation des archives, manque de transfert des informations), il apparaît, de manière générale, que les études bibliographiques se limitent aux publications, rapports et communications directement accessibles, par internet notamment. C'est ce qui explique qu'aujourd'hui, les études antérieures à 1990 semblent de moins en moins prises en compte.

Cet exemple, parmi d'autres, soulève deux points très importants :

- 1- Le manque de capitalisation et de synthèse de l'approche empirique qui devait fournir une base de données importante, certes phénoménologique, permettant d'anticiper le comportement tribologique d'un contact,
- 2- La question de la démarche à adopter pour une meilleure compréhension de la tribologie en ambiance spatiale.

Le bénéfice espéré de l'effort de capitalisation des études aux cours des décennies n'a pu atteindre les objectifs fixés car la capitalisation ne prend pas en compte les propriétés mécaniques des mécanismes appliquant les conditions de contact. En effet, chaque tribomètre a sa propre signature (fréquences propres, rigidité, degrés de liberté,...) [44][48][49]. Le Triplet Tribologique [110][115] (section 3.1) doit donc être constamment considéré.

Le second point est le plus important car la réponse à la question impactera directement la conception et l'utilisation des mécanismes spatiaux. La difficulté d'adapter un matériau à une application donnée, mise en évidence par le triplet tribologique [110][115], a récemment été remise au goût du jour [50]. Cette dernière considération souligne notamment l'importance de coupler les domaines d'expertises (mécanique, physicochimie, thermique...). C'est ce couplage qui donne accès aux zones d'ombres existant encore en tribologie et dans le développement des technologies associées. Il est devenu donc nécessaire de réduire l'importance de l'approche « par héritage », où le développement technologique est entièrement basé sur les technologies validées par le passé, au profit d'une approche ciblée sur le triplet tribologique dans son environnement de fonctionnement.

En conclusion, les approches empiriques ne suffisent plus et ne permettent pas de prédire le comportement de deux corps en contact dans un mécanisme donné et dans une ambiance donnée. Choisir et adapter le bon matériau pour les corps en contact requiert de comprendre sa réponse couplant mécanique, physique et chimique, c'est-à-dire tribologique. Décrypter le contact dans son triplet tribologique afin de le comprendre semble donc nécessaire à la prédiction de son comportement tribologique.

2.2 La tribologie : décrypter pour prédire

Idéalement, décrypter l'intimité du contact nécessiterait de l'instrumenter directement. Malheureusement, cela reste encore impossible sans le perturber donc l'étude est menée sans ouvrir le contact. Des informations locales sont alors inaccessibles expérimentalement, seule la simulation numérique le permet. Or le comportement local est en totale interaction avec le comportement global du contact, et vice-versa. Par exemple, le cold welding (cf. §1.3.2) modifie le comportement tribologique du contact et du mécanisme associé alors que ce phénomène prend sa source localement dans le contact par la création de liaisons pendantes. De même, le changement de gravité [15] ou de conformité du contact [51] aura une incidence sur la répartition des particules générées localement dans le contact.

Un enjeu important de la tribologie est donc de déterminer :

- l'échelle à laquelle réaliser un essai tribologique pour être représentatif d'un mécanisme réel,
- l'échelle de lecture à adopter dans l'analyse du comportement tribologique du contact étudié.

Le premier point soulève donc la question de la représentativité d'un essai réalisé sur tribomètre (pion/disque, bi-disque, cylindre plan, etc...) par rapport à la liaison mécanique dans laquelle se situe le contact à décrypter. La disparité des propriétés intrinsèques des tribomètres utilisés rend extrêmement difficile la comparaison des résultats obtenus avec d'autres études puis leurs transpositions aux mécanismes réels. Par exemple, l'utilisation d'un saphir ou d'un verre à la place d'un acier pour visualiser l'intérieur d'un contact [52][53][54][55][56][57][58] peut modifier le comportement tribologique du contact car

l'interaction lubrifiant/acier sera différente de celle lubrifiant/saphir. Cependant, l'emploi de matériaux transparents a aussi permis de mettre en évidence des écoulements de matière, même solide, dans le contact [55][56]. Ces écoulements interviennent dans le contact acier/acier séparé par un lubrifiant solide mais différemment. L'existence des phénomènes d'écoulements est ainsi validée. Cependant, l'évaluation qui en est faite n'est pas pour autant directement transposable d'un contact à l'autre.

Le second point soulève le délicat problème que constituent les comparaisons établies entre les essais réalisés à différentes échelles. L'avènement des micro- et nano- technologies (SFA⁵ en 1969 [40], SPM⁶ dans les années 1980 [59][60][61]) puis des micro-tribomètres [62][63][64] (années 90)) ont développé chez les tribologues un intérêt considérable pour les études locales. Ces études ont été menées aux échelles micro- et nano-métriques, dans chaque domaine d'expertise (mécanique [39][65][66][67], physicochimie [39][40][68][69], thermomécanique [70], et la tribologie [39][59][71][72]) mais séparément. Malheureusement, travailler à des échelles différentes implique des aires de contact différentes ainsi que des influences respectives des éléments en jeu différentes. Par conséquent, tout le circuit tribologique est différent. A titre d'exemple, à l'échelle nanométrique :

- les forces de surface (Van der Waals) et les forces de distance (Coulomb) seront prépondérantes sur la gravité. Une déflexion de levier (SPM) peut ainsi être observée par attraction due aux forces de Van der Waals à la surface du matériau [66][68] alors qu'il n'en subit aucune par gravité. A une échelle macroscopique, l'influence d'une particule circulant dans le contact sur la caractérisation et le comportement tribologique d'un contact frottant sera très importante. Elle peut en effet conduire à un endommagement important des surfaces, souvent défini comme de « l'usure abrasive » [39],
- les surfaces sont quasi parfaites avec une rugosité nanométrique voir atomique [39][40][71] alors qu'à l'échelle macro une rugosité de surface micrométrique existe [39]. Ces surfaces quasi-parfaites interviennent aussi généralement dans les études micrométriques [73][74],
- les études ne présentent pas, bien souvent, les pointes des leviers utilisés lors des essais de frottement. Or, de la matière se transfère sur la pointe et peut y rester coller [59][75]. Le contact réellement étudié est donc le triplet « matériau, matière fixée sur la pointe, pointe », ce qui induit un changement des conditions de contact. Par conséquent, le frottement étudié peut être le frottement à l'interface entre le matériau et la matière fixée sur la pointe.

Néanmoins, ces études très locales ont, par exemple, permis d'établir certaines hypothèses et explications quant à l'influence des couches de contaminations [25][26][40], la transmission d'un signal électrique au travers de l'interface [76], et la répartition des forces de surface de type Van der Waals [68]. Ces forces interviennent dans l'adsorption et dans l'adhésion.

Cette diversité d'échelles d'étude a conduit les tribologues à travailler sur des systèmes extrêmement différents aux résultats difficilement comparables, avec parfois un effet de mode

⁵ SFA = Surface Force Apparatus

⁶ SPM = Scanning Probe Microscope. Cette catégorie d'appareils regroupe les AFM (Atomic Force Microscope) et les STM (Scanning Tunneling Microscope). Ces appareils permettent une étude des surfaces, par contact ou sans contact, et à une échelle nanométrique, voire atomique.

pour certains dispositifs, matériaux ou échelles. Le basculement entre comportement micrométrique et nanométrique d'un lubrifiant à partir d'une aire de contact limite accroît fortement la difficulté de comparaisons [55].

Dans les faits, compte tenu de tous les paramètres entrant en jeu dans un contact, les conclusions d'une grande majorité des études semblent plus issues de corrélations que de réelles interprétations... Décrypter le contact est une tâche délicate nécessitant le couplage des échelles et des domaines d'expertises, tant dans la conduite des essais que dans leur lecture. Même s'il arrive qu'un manque d'interprétation apparaisse, dans toutes les études menées, qu'elles soient systématiques ou menées dans un esprit de décryptage du contact, de nombreuses briques de compréhension (théories du contact, identification de mécanismes de lubrification et d'usures,...) en ont émergées.

2.3 Un bilan tribologique controversé

Ces études ont notamment permis d'identifier différents mécanismes de détachement de particules des surfaces frottantes dans le contact, de lubrification intrinsèques et extrinsèques aux matériaux. Nous nous intéresserons ici aux mécanismes de lubrification uniquement. Le détachement de particules, souvent assimilé à l'usure, ne sera pas directement abordé car il y a une non unicité de la définition de l'usure. Nombreux sont ceux qui la définissent comme une consommation des surfaces (détachement de particules) dont les origines sont multiples. D'autres la définissent comme la matière définitivement éjectée du contact [110][115]. Cette dernière définition est celle adoptée pour cette étude. En effet, tout détachement de particules des corps en contact n'est pas nécessairement désavantageux au comportement tribologique (cf. sections 2.3.1 et 2.3.2). Les mécanismes de détachement de particules communément rencontrés, et généralement classés sous le terme de mécanismes d'usure, sont notamment détaillés par Roberts [13] et Bushan [35][39].

2.3.1 Modèles intrinsèques au matériau

Ces modèles considèrent que les propriétés tribologiques sont entièrement dues au matériau, indépendamment des conditions de contact. Deux grandes catégories de modèles intrinsèques peuvent être distinguées : la première regroupe les modèles ne considérant que des propriétés micro-structurelles ne faisant apparaître aucune modification notable du matériau, la seconde regroupe les modèles dans lesquels le matériau subit une transformation structurale ou physicochimique.

Dans la première catégorie, se retrouvent notamment les modèles :

- des matériaux lamellaires. Les principaux modèles sont :
 - o le glissement interplan [75][77][78][79] (échelle nanométrique considérant des propriétés cristallographiques) (Figure I. 7a). La structure cristallographique est majoritairement hexagonale dans ces cas et chaque plan de base est lié à l'autre par des liaisons faibles type liaisons de Van der Waals. Le graphite et le MoS₂ sont les plus connus. Chacun des éléments chimiques constituant un plan est lié à l'autre par des liaisons fortes, des liaisons covalentes. Sous cisaillement, les liaisons faibles se rompent induisant du glissement entre les plans.
 - o le glissement inter cristallite dans le cas du MoS₂ [80][81][82][83] par exemple. Une cristallite est un ensemble de plans de base.

Dans certains cas, un apport d’eau est nécessaire à l’obtention d’un frottement faible (exemples du graphite [39][85] et du nitrure de bore hexagonal (hBN) [85][86]) tandis que dans d’autres, il est à proscrire car induit un frottement élevé (exemples du MoS₂ [9][13][39][85] et du WS₂ [86][87]). Néanmoins, Finch [144] évoquait une possible fragilisation de la structure MoS₂ par les adsorbats induisant un frottement faible. Cette théorie fut rapidement réfutée par le comportement antagoniste du MoS₂ et de graphite. La Figure I. 8 présente l’évolution du coefficient de frottement du graphite et du MoS₂ en fonction de la pression ambiante d’air. L’opposition dans les évolutions démontre que la structure hexagonale n’explique pas tout.

- du PTFE. Les modèles sont nombreux. Certains d’entre eux sont notamment répertoriés par Mahé [89]. Les principaux modèles sont :
 - La réorientation des chaînes moléculaires et des cristallites dans le sens du glissement couplée à du glissement entre les cristallites et les chaînes moléculaires [9][89][90] (Figure I. 7b). Ce mécanisme est assimilable aux matériaux lamellaires.
 - La migration en surface de chaînes moléculaires initialement rompues sous les sollicitations tribologiques [91]. Les chaînes se déposent ensuite en surface et entre les surfaces frottantes afin d’accommoder les vitesses.
 - Le rapprochement et la recombinaison des chaînes moléculaires entre elles entraînant une croissance des cristallites de PTFE près de l’interface de glissement (rapporté par Mahé [89]). La surface apparaît alors « travaillée plastiquement ».
 - Ecoulement plastique en surface du PTFE et écoulement plastique du 3^{ème} corps (particules de PTFE détachées du volume) piégée dans le contact [89].
- des métaux mous (Pb, Ag, Au, etc...)
 - Faible résistance au cisaillement [39][85] conférant au matériau les propriétés élastiques et plastiques à même de fournir un frottement faible via leur déformation sous contraintes.

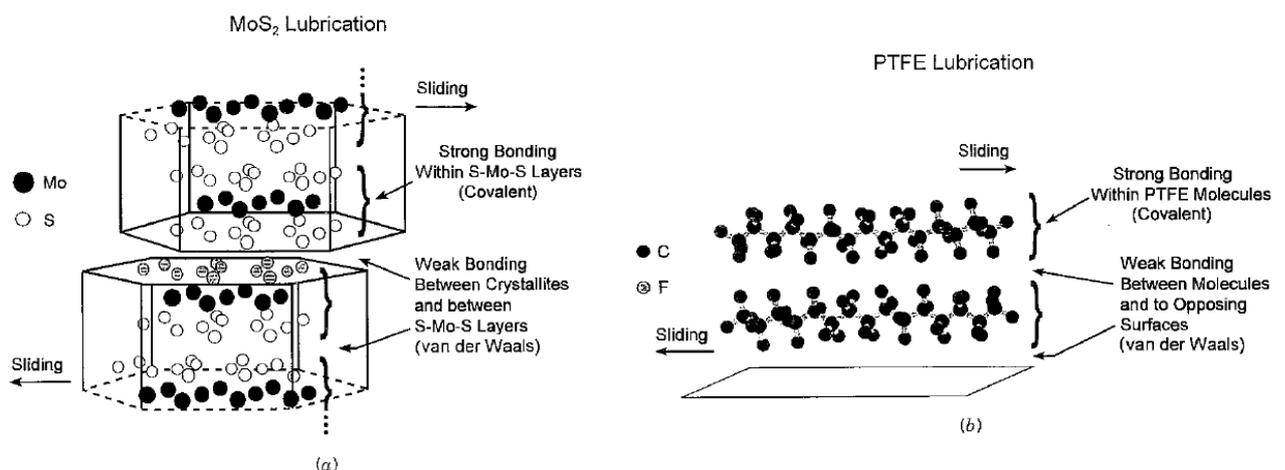


Figure I. 7- Principe de lubrification avec les matériaux lamellaires (a) MoS₂ et (b) PTFE [9]

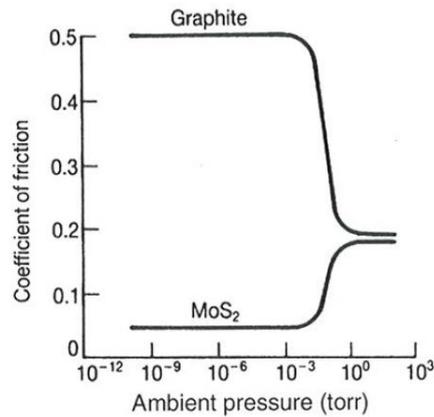


Figure I. 8 - Coefficient de frottement du graphite et du MoS₂ en fonction de la pression d'air [88]

La seconde catégorie regroupe les théories selon lesquelles la surface se modifie, s'adapte, en quelque sorte répond aux conditions de contact. L'une de ces théories est clairement définie : les Transformations Tribologiques de Superficielle (TTS) [110]. Les TTS sont des transformations structurales superficielles en réponse à des sollicitations tribologiques. Les TTS se traduisent par des écoulements plastiques et un réarrangement chimique et/ou cristallographique de la surface. Elles conduisent au détachement de particules.

2.3.2 Modèles extrinsèques au matériau

Cette catégorie considère non seulement le matériau, mais également l'environnement et le mécanisme via le type de chargement, ou la conformité du contact par exemple. Ainsi sont considérés le détachement et le transfert de matière ainsi que les interactions entre l'environnement et les corps en contact (corps frottants et matière détachée). Les tribofilms [92][93][94], la lubrification par simple [9][13][27][52][53][54][56][95] et double transfert (Figure I. 9) [5][9][13][85][91][96] entrent donc dans cette catégorie.

Les tribofilms sont des films de très fines épaisseurs (<100nm) se formant sur les surfaces frottantes suite à des réactions tribochimiques entre les surfaces et des additifs ou des molécules gazeuses.

Les lubrifications par simple et double transfert impliquent nécessairement la consommation d'un réservoir de matériau lubrifiant. Ce réservoir peut prendre la forme d'un dépôt (bruni, déposé par technique sous vide, ...), ou d'un composite autolubrifiant par exemple. La consommation de la réserve et du réservoir de matériau lubrifiant se traduit par un détachement de matière, créant ainsi du 3^{ème} corps. Ce 3^{ème} corps reste piégé dans le contact ou en est éjecté. Dans le cas du piégeage, il peut former un film dit « de transfert » sur la contre-surface. Ce film peut être un agglomérat de particules de 3^{ème} corps provenant du réservoir de matériau lubrifiant et d'éléments chimiques avec lesquels elles ont réagi. Dans la thèse, nous parlerons de couche de 3^{ème} corps. La notion de film de transfert renvoie souvent à une description statique de la couche figeant ainsi sa morphologie et ses propriétés mécaniques et physicochimiques [91][95]. Or les essais réalisés avec des matériaux transparents montrent qu'une dynamique [54][55][56][57] existe dans le contact tant dans la mobilité du 3^{ème} corps que dans son accommodation des vitesses. Celle-ci peut se réaliser non seulement par glissement mais également via différents mécanismes élastiques et plastiques survenant au sein du film tels que des déformations et/ou des écoulements. Tout au long d'un

essai, la couche de 3^{ème} corps évolue tant dans sa répartition dans le contact, qu'en géométrie et qu'en propriétés mécaniques.

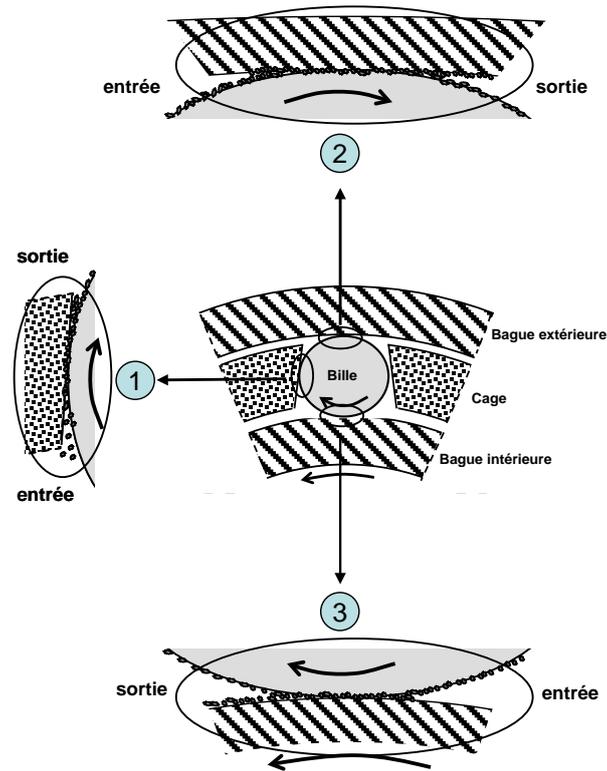


Figure I. 9 - Schématisation du double transfert dans un roulement à bille, la cage est en composite autolubrifiant. Etape 1 : consommation du réservoir de lubrifiant. Etape 2 : entraînement des particules dans le contact bille/piste externe. Etape 3 : passage des particules collées à la bille dans le contact bille/piste interne. Au final 3 films de transfert sont créés : sur la bille (réservoir → bille) et sur les pistes (bille → pistes).

La description statique est en partie une conséquence de l'analyse post mortem des corps initialement en contact. Cette analyse, généralement menée après ouverture du contact en fin d'essai, est donc une analyse statique d'un état du contact à un instant t . Cet état résulte de la dynamique du contact s'opérant entre le début de l'essai et l'instant $t - \Delta t$, Δt tendant vers 0. Dès lors qu'un régime de frottement stable est atteint, les propriétés chimiques et mécaniques du film sont considérées comme figées. La genèse de ce film est très peu étudiée induisant un manque de compréhension des mécanismes la régissant. Par conséquent, les paramètres conduisant soit à un facteur de frottement faible, soit à un facteur de frottement élevé sont très peu compris. Seules les études systématiques donnent quelques réponses : interactions trop importantes avec l'environnement, pression de contact trop élevée, etc... Ce manque de compréhension ne permet donc pas une prédiction du comportement tribologique d'un contact.

La description dynamique est peu rencontrée dans la littérature et ne permet malheureusement pas à l'heure actuelle de prédire le comportement tribologique d'un contact lubrifié avec de tels matériaux. En effet, les paramètres régissant la rhéologie des films créés dans le contact sont difficilement accessibles. Malgré tout, certaines études relient la contamination chimique du film à sa cohésion [97]. La prédiction du comportement tribologique d'un contact doit nécessairement passer par la compréhension et la caractérisation de cette rhéologie. Cependant, à la manière de la description statique seuls les essais systématiques semblent

apporter la majorité des réponses. Or les essais systématiques ne permettent pas la prédiction du comportement tribologique d'un contact (cf. section 2.1).

Les deux modes de description de ces couches de 3^{ème} corps font souvent appel aux modèles de lubrification intrinsèques aux matériaux. En effet, dans la mesure où la matière formant la couche de 3^{ème} corps est essentiellement issue du matériau lubrifiant implanté dans le contact, le modèle intrinsèque correspondant au matériau d'origine est employé pour expliquer le frottement faible par exemple. Typiquement, une couche de 3^{ème} corps obtenue sous sollicitations tribologiques à partir d'un dépôt MoS₂ verra souvent ses mécanismes d'accommodation de vitesses décrits comme du glissement inter-plan ou inter-cristallite.

Dans ces mécanismes de formation de 3^{ème} corps, un détachement de matière des surfaces frottantes peut donc être bénéfique car approvisionne le contact en 3^{ème} corps lubrifiant. Le matériau lubrifiant utilisé (sous forme de dépôt, de composite, ou autre) ne serait donc pas le lubrifiant en tant que tel, mais la source de lubrifiant. Bien que mis en avant indirectement dans la plupart des cas, ces observations n'empêchent pas le calcul d'un taux d'usure qui s'avère être discriminatoire dans le choix d'un matériau lubrifiant. Ce taux d'usure est souvent défini par le volume de dépôt consommé en fonction de l'effort appliqué et de la distance de frottement... Or si de la matière reste dans le contact et est utile à la lubrification, le taux d'usure ainsi défini a-t-il une réelle signification ?

2.3.3 Une réalité bien plus complexe

Les théories évoquées précédemment font intervenir des formations de films, de couches avec un aspect physicochimique très important. Il a en effet été démontré que lors du frottement, des interactions entre matériaux frottants et environnement d'essai peuvent intervenir. Des études permettent aujourd'hui d'affirmer que des échanges gazeux s'établissent réellement entre le contact et l'extérieur : dégazage sous sollicitations tribologiques [98][99][100][101][102][103], consommation de gaz permettant d'identifier des réactions chimiques qui induisent une décomposition des matériaux [104][105][113], etc. Il a également été démontré que les températures de réactions chimiques telles que l'oxydation sont abaissées sous sollicitations tribologiques [39][106]. Ces observations donnent libre cours à l'imagination induisant des théories telles que les températures flash [35][107][108][109]. Ces températures, qui sont très difficiles à mesurer et à localiser expérimentalement dans un contact [107][108][109], permettent d'intégrer les « bonnes températures de réaction », c'est-à-dire les températures de réaction définies à l'équilibre sans sollicitations mécaniques et/ou tribologiques. Cependant, affirmer qu'un tel état d'équilibre se vérifie dans un contact frottant est fortement hypothétique dans la mesure où les sollicitations mécaniques le modulent, notamment par des apports d'énergies de déformations élastiques, plastiques, etc. En effet, l'énergie mécanique introduite dans les matériaux par déformations élastiques, plastiques et viscoplastiques ne permet pas de certifier la validité des hypothèses définissant cet équilibre. Cette question d'hypothétiques existences de phénomènes et lois physiques est à prendre au sérieux dans la mesure où elles risquent de devenir des affirmations à la manière des interprétations issues des corrélations établies entre les paramètres régissant le comportement tribologique d'un contact [110].

Toutes les théories et hypothèses exposées dans les sections 2.3.1, 2.3.2 et 2.3.3 ont un point commun : leur genèse. En effet, elles sont toutes issues d'une recherche d'explications de phénomènes et comportements tribologiques rencontrés lors d'un essai tribologique donné. Ainsi, différents termes sont utilisés, et parfois définis, pour les décrire au mieux.

Malheureusement, chaque description ne fait bien souvent appel qu’à une seule physique, qu’un seul comportement, alors qu’une multitude d’autres phénomènes interviennent. Ils font en effet tous intervenir de la mécanique, de la physicochimie, de la thermique, etc. Restreindre la description qu’à un, voire deux, de ces domaines ne permet pas d’avoir une description globale du contact. Il devient alors nécessaire de développer des outils ou des approches permettant de formaliser le problème tribologique tout en couplant les différentes physiques.

3 « Formalisation d’un contact »

La littérature montre clairement que des interactions entre environnement ambiant et contact sont possibles de même que le dégazage ou la décomposition chimique des matériaux sous sollicitations tribologiques. Certaines études ont notamment démontré qu’une corrélation entre dégagement gazeux et débit source était possible [111][112]. Ainsi dans le contact circulent à la fois des espèces gazeuses et des particules solides. Ensemble, elles contribuent au frottement.

La formalisation du contact doit donc considérer les entités solide et gazeuse. Elles seront toutes deux formalisées suivant un même concept, celui du 3^{ème} corps et du Circuit Tribologique qui en découle. La formalisation du concept de 3^{ème} corps aux particules solides étant clairement définie, elle sera la première exposée. L’extension de ce formalisme aux espèces gazeuses, dont les prémices furent établis par Monéger [113], Gouider [112] et Kasem [111] sera complétée.

3.1 Le concept de 3^{ème} corps et son formalisme

La notion de 3^{ème} corps est apparue dès les années 60 [114]. Elle définissait le corps s’intercalant entre 2 surfaces frottantes et contribuant à l’accommodation des vitesses relatives. L’exemple donné était typiquement un lubrifiant solide. Ce n’est qu’au début des années 70 et avec Godet [51] que cette notion prit toute son importance. Il en donna une définition et la conceptualisa donnant naissance au concept de 3^{ème} corps. Ce concept définit le contact comme étant deux 1^{er} corps en contact séparés par un 3^{ème} corps (Figure I. 10). Ce 3^{ème} corps a pour fonction de séparer les deux 1^{er} corps en contact, d’assurer la portance pour transmettre les efforts, et enfin d’accommoder les vitesses relatives entre les deux 1^{er} corps. Ce 3^{ème} corps est une couche intermédiaire pas nécessairement continue qui peut être naturelle (oxydes, espèces chimiques adsorbées, formée de particules issues de la dégradation des 1^{er} corps, etc...) ou artificielle, c’est-à-dire constituée d’éléments extérieurs au contact et injectés à l’intérieur (gaz, alimentation externe en poudre lubrifiante,...). L’ajout à ce concept du mécanisme qui applique les efforts de contact et impose le mouvement (Figure I. 10) définit le Triplet Tribologique. Ce dernier prend donc en compte le tribosystème dans son intégralité : le mécanisme avec ses propriétés ET le contact (les 1^{er} corps, le 3^{ème} corps et leurs propriétés). Cette approche permet de prendre à la fois en compte :

- des phénomènes physico-chimiques (modification de surface, adsorption d’espèces chimiques),
- des phénomènes mécaniques (déformations plastiques des 1^{er} corps, détachement de particules, circulation de particules de 3^{ème} corps solides),
- mais aussi de relier des aspects d’usure et de lubrification,
- et finalement de considérer des paramètres intrinsèques et extrinsèques aux matériaux.

Ce formalisme souffre cependant d’un manque :

- de différenciation entre particules fraîchement générées, particules utiles et inutiles à la lubrification,
- d'estimation du degré d'importance des interactions physico-chimiques dans la genèse et la vie du 3^{ème} corps.

Une partie de ces manques est comblée par le Circuit Tribologique introduit par Berthier [110][115]. Cet outil permet d'étudier et décrire la vie complète du 3^{ème} corps tout en incluant sa genèse ainsi que sa rhéologie.

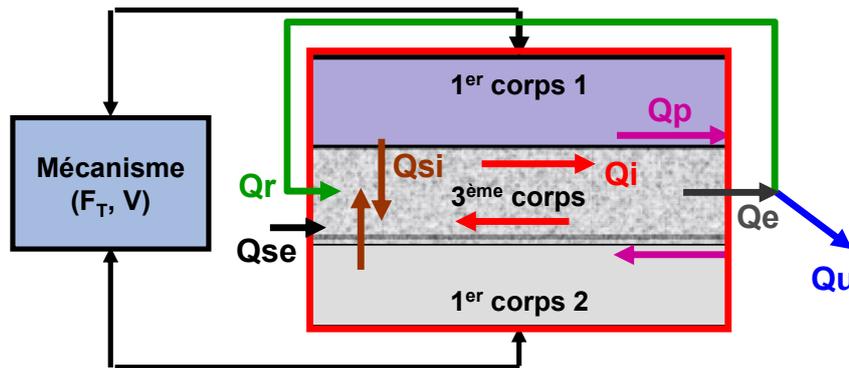


Figure I. 10 - Circuit tribologique solide (2D)

Cette description passe par une définition de débits telle que des représentations 2D, 3D [116][117] ou multi-contacts [89] du circuit sont possibles. La Figure I. 10 synthétise les différents débits dans une représentation 2D :

- 3^{ème} corps :
 - **Q_{si}** : Débit source interne. Débit de particules de 3^{ème} corps provenant des 1^{er} corps en contact,
 - **Q_i** : Débit interne. Débit de particules de 3^{ème} corps évoluant plus ou moins librement dans le contact,
 - **Q_e** : Débit d'éjection. Débit de particules de 3^{ème} corps éjectées du contact. Il se décompose en 2 sous-débits : Q_r et Q_u,
 - **Q_r** : Débit de re-circulation. Débit de particules de 3^{ème} corps initialement éjectées qui réentrent dans le contact,
 - **Q_u** : Débit d'usure. Débit de particules définitivement éjectées du contact,
 - **Q_{se}** : Débit source externe. Débit de particules de 3^{ème} corps provenant de l'extérieur du système et injectées dans le contact.
- 1^{er} corps :
 - **Q_p** : Débit plastique. Il représente les déformations plastiques des 1^{er} corps. D'abord défini en tant que mode d'accommodation de vitesse par déformation plastique, c'est Saulot [116] qui étendit ce mode à la formalisation en débit, donnant ainsi naissance aux débits plastiques des 1^{ers} corps ^{1er}Q_{Lat} et ^{1er}Q_{Longi} dans un contact roue-rail. L'indice indique le sens de l'écoulement plastique survenant sur les 1^{er} corps. Ici, nous choisissons de l'indiquer Q_p sans dissociation des directions d'écoulement.

Ce débit peut être étendu au 3^{ème} corps. Les notations Q_p^1 et Q_p^3 seront utilisées pour dissocier les débits plastiques 1^{er} corps et 3^{ème} corps respectivement.

Cette description utilisant un formalisme sous forme de débits permet de décrire le contact mécanique d’un point de vue dynamique. En cela, à la fois les éléments mobiles et les éléments statiques peuvent être pris en compte dans l’étude. De plus cette formalisation n’est pas figée et peut évoluer en fonction des connaissances collectées au fur et à mesure des études.

Dès lors que la vie du 3^{ème} corps est définie, il reste à déterminer comment et où celui-ci accommode les vitesses relatives entre les corps en contact tout au long de sa vie. A cette fin, des sites et des modes d’accommodation ont été définis dans le cas du Circuit Tribologique du 3^{ème} corps solide. En effet, cinq sites (S) d’accommodation définissant la localisation de l’accommodation ont ainsi été définis (Figure I. 11) :

- S1 et S5 correspondent respectivement aux deux 1^{er} corps,
- S2 et S4 sont respectivement les écrans correspondant aux interfaces entre le 3^{ème} corps et les 1^{er} corps,
- S2 + S3 + S4 correspondant au 3^{ème} corps. S3 est le volume du 3^{ème} corps sans les écrans,
- S0 est un sixième site externe au contact. Il définit le mécanisme.

Les modes quant à eux sont au nombre de quatre et définissent la manière dont l’accommodation s’effectue par (Figure I. 11) :

- déformation élastique (M1),
- rupture normale (M2),
- cisaillement (M3). Ce mode inclut les déformations plastiques,
- roulement (M4).

L’accommodation est donc décrite par l’association d’un site à un ou plusieurs modes : SiMj.

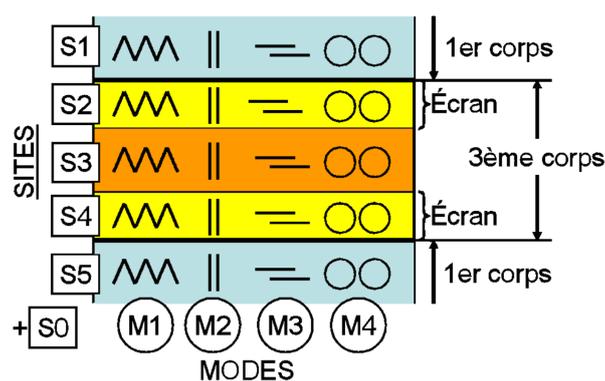


Figure I. 11 - Sites et modes d’accommodation [115]

Au fur et à mesure des années, un ensemble d’outils a été développé pour caractériser et décrire la vie et la rhéologie du 3^{ème} corps solide [89][115][116], solide/liquide [117], biologique [118], ainsi que son comportement tribologique. Or la littérature démontre que les éléments gazeux interviennent eux aussi dans la formation du 3^{ème} corps. Mis à part la connaissance générale d’une interaction entre gaz, 3^{ème} et 1^{er} corps, via la tribocorrosion ou

l'oxydation notamment, il est difficile de définir ce qui se passe réellement dans le contact. La grande majorité des descriptions de ces interactions sont semblables à la suivante : il y a oxydation donc des performances en frottement modifiées, des créations de particules abrasives, une augmentation ou une diminution de l'adhérence ou de l'adhésion, des pertes de masse par gazéification, etc... Néanmoins, sur la base de ces observations, Monéger [113], puis Gouider [105] et Khasem [104] réussirent à transposer en partie les échanges gazeux à la formalisation 3^{ème} corps et Circuit Tribologique. Les résultats de cette transposition partielle sont très encourageants car ont permis de relier des transitions de comportement mécanique à des variations d'échanges gazeux. Cette transposition sera donc complétée.

3.2 Transposition des échanges gazeux à la formalisation 3^{ème} corps

D'après la littérature, et en considérant les molécules physisorbées (cf. section 1.3.2) comme appartenant toujours à l'environnement ambiant, les débits suivants peuvent être définis :

^gQu : Débit d'usure gazeux.

Débit de gaz définitivement éjectés du contact. Ce débit correspondrait en partie aux gaz détectés par la spectrométrie de masse par exemple,

^gQse : Débit source externe gazeux.

Débit de gaz provenant de l'extérieur du contact. Il peut correspondre à de l'adsorption, et donc à la consommation de gaz détectée en spectrométrie de masse notamment [111][112]. Le gaz entre dans le contact lors du passage du pion par exemple ou suite à la création de liaisons pendantes.

Ces deux premiers débits sont ceux directement visualisables par spectrométrie de masse via la consommation et la désorption des espèces gazeuses. Ensuite, par déduction forte basée sur des observations et des faits, il est possible de déterminer les deux débits suivants :

^gQsi : Débit source interne gazeux.

Débit de gaz désorbés sous sollicitations tribologiques tels que l'hydrogène éjecté de l'inox en frottement [98][99][100][101][102] ou le CO₂ d'un composite carbone/carbone [111][112],

^gQi : Débit interne gazeux.

Débit de gaz évoluant dans le contact. Dans la mesure où il y a adsorption/désorption, création d'oxydes, etc... notamment dans le contact, la logique dicte que tout ou partie de cela se passe dans le contact. Ces échanges et transformations chimiques impliqueraient l'existence de ce débit. Afin de dissocier le débit interne gazeux induisant des réactions chimiques et celui n'induisant aucune réaction chimique avec le 3^{ème} corps solide et les 1^{er} corps, les notations **^gQiARC** et **^gQiSRC** sont respectivement utilisées.

La formalisation du Circuit Tribologique solide assure que $Q_e = Q_u + Q_r$. Dans le cas des débits gazeux, la démonstration ne semble pas aller de soi dans la mesure où il est plus difficile de suivre une molécule de gaz qu'une particule solide. Il est néanmoins possible d'en déduire une existence probable de ces débits via des mesures expérimentales et les connaissances issues dans domaines chimique, physique et thermodynamique. Les définitions de ces débits seraient les suivantes :

^gQe : Débit d'éjection gazeux.

Débit des espèces gazeuses produites dans le contact sous sollicitations tribologiques. Il se décomposerait en 2 sous-débits : Q_r et Q_u ,

Q_r : Débit de re-circulation gazeux.

Débit de gaz repassant dans le contact après avoir été éjectés. Théoriquement, une molécule de gaz libérée peut être ré-adsorbée quasi immédiatement en surface. De plus, la théorie de la cinétique des gaz montre que le libre parcours moyen d’une molécule de gaz dépend de la pression ambiante [119]. En effet, plus la pression ambiante est élevée, plus il y a de molécules de gaz dans l’environnement ambiant et plus le libre parcours moyen d’une molécule avant de rencontrer une autre molécule sera faible. Une molécule fraîchement libérée de la surface restera donc plus longtemps au voisinage de la surface sollicitée à pression atmosphérique que sous vide. La probabilité qu’elle se ré-adsorbe en surface est donc très importante. Si elle se ré-adsorbe en surface et s’il y a un second passage de l’élément frottant, alors la molécule repasse dans le contact et recircule donc dedans.

Le Circuit Tribologique Gazeux est donc complètement définissable et défini (Figure I. 12).

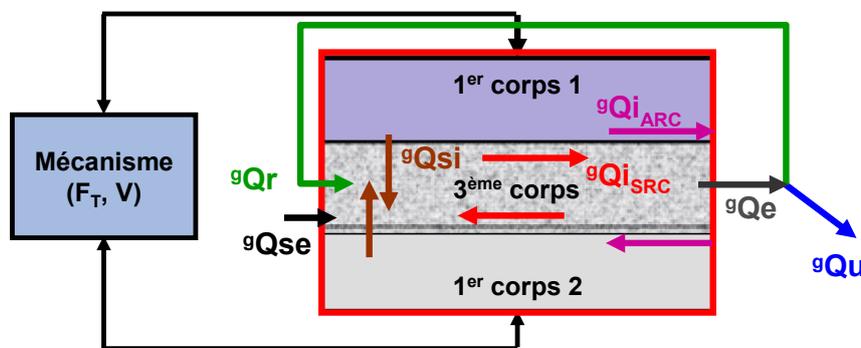


Figure I. 12 - Circuit Tribologique gazeux (2D)

Un dernier circuit tribologique existe, le « circuit énergétique » [120] (Figure I. 13). Ce dernier définit les différents échanges possibles entre les corps en contact (1^{er} et 3^{ème} corps) et entre les corps et l’environnement extérieur. Différents flux ont ainsi été définis :

- Le flux source interne X_S^i qui est le flux d’énergie des 1^{ers} corps vers le 3^{ème} corps. Il peut avoir lieu lorsque les 1^{ers} corps sont plus chaud que le 3^{ème} corps,
- Le flux source externe X_S^e correspondant à l’insertion d’un 3^{ème} corps artificiel dans le contact,
- Le flux interne X_I qui résulte de la dynamique locale du 3^{ème} corps dans le contact (génération de chaleur et diffusion par exemple),
- Le flux d’éjection X_E qui correspond à la partie du flux quittant le contact,
- Le flux de recirculation X_R qui correspond à la partie du flux ayant quitté le contact et qui s’y réintroduit,
- Le flux d’usure X_U qui correspond à la partie du flux ayant quitté le contact définitivement,
- Le flux source externe X_S^e qui représente le flux d’énergie généré au sein du 3^{ème} corps et évacué vers les 1^{ers} corps.

Ce circuit fût notamment utilisé pour traiter la question de la thermique dans un contact. Cette nouvelle extension du formalisme à un domaine autre que les domaines solides et gazeux démontre une fois de plus sa polyvalence.

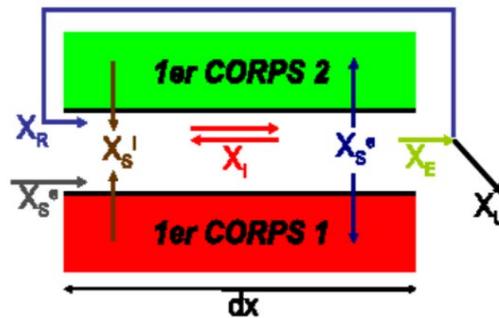


Figure I. 13 - Circuit tribologique énergétique (2D) [120]

4 Conclusion

4.1 Synthèse

L'importance accordée à l'empirisme au travers des études comparatives et toutes les études menées aux différentes échelles dans un but commun de compréhension de la tribologie des 3^{ème} corps ne semblent pas apporter de réponses communes. Les réponses sont en effet multiples et possèdent toutes une part de vérité scientifique. Malheureusement, le lien existant entre ces réponses reste encore inconnu. En effet, ces études ont, de par leur nature, été menées sur des appareils, des environnements, des surfaces tellement différents qu'il est difficile et dans certains cas impossible d'en comparer raisonnablement les résultats. La recherche du lien manquant semble devoir passer par une formalisation de l'étude du contact permettant d'avoir une démarche pluridisciplinaire adaptable à tout type de contact. L'approche 3^{ème} corps semble à l'heure actuelle être la plus complète car considère le contact ET le mécanisme. De plus, la description en débit oblige l'adoption d'un point de vue dynamique lors de l'étude et de l'analyse. Couplé aux mécanismes d'accommodation de vitesses, le point de vue dynamique n'exclut pas le caractère statique pouvant intervenir dans certains cas.

Cependant, cette approche doit être complétée en renforçant le formalisme gazeux qui est fortement lié au domaine solide via les interactions physicochimiques survenant dans un contact et accentuées par la mécanique. Cette interdépendance forte entre les Circuits Tribologiques simplifie la tâche de compréhension globale du contact tout en conservant sa complexité. Les aspects solides et gazeux sont notamment difficilement dissociables expérimentalement du fait de leur simultanéité d'apparition et d'interdépendance forte. Modifier un paramètre (efforts ou environnement gazeux par exemple) pour mettre en exergue l'influence d'une physique particulière sur le comportement tribologique d'un contact frottant est le principe qui paraît le plus simple. Le risque est de sombrer dans l'étude comparative et donc dans les travers de nombreuses études passées.

La simulation numérique quant à elle permet de faire varier un paramètre physique indépendamment des autres [121]. De même, elle permet d'entrer dans le contact sans le perturber, ce qui reste quasi-impossible expérimentalement pour un contact réel. Cependant, tout modèle (FEM, DEM, MD, Ab Initio,...) doit être nourri... L'expérimental est donc indispensable tout comme le numérique est utile, ils sont complémentaires.

La quête de la tribologie maîtrisée ne peut donc se réaliser qu'en comprenant foncièrement les mécanismes régissant ce couplage mécano-physicochimique dans la génération et la vie du

3^{ème} corps ainsi que dans sa rhéologie. Cette dernière semble être l’un des éléments majeurs intervenants dans les mécanismes d’accommodation des vitesses.

4.2 Vers une démarche d’investigation tribologique

Le couplage mécano-physicochimique implique une simultanété forte quant à l’occurrence dans un contact frottant des phénomènes qui y sont liés. L’étude de ce couplage ne peut donc s’effectuer que par mesures simultanées des paramètres mécaniques et physicochimiques. Ce type de démarche a déjà été employé dans de précédentes études en couplant des outils de mesures tels que la spectrométrie de masse, la mesure d’effort de contact et la visualisation du contact. Le schéma de compréhension de ce couplage s’est ainsi vu construire des bases solides. Formaliser explicitement les phénomènes physicochimiques dans l’interprétation permettra de compléter le schéma global de compréhension du couplage mécano-physicochimique dans un contact.

Il semble alors nécessaire de développer des approches expérimentales, numériques ainsi que des méthodes d’analyses couplant les données mécaniques et physicochimiques sous un même formalisme. Expérimentalement, les mesures de ces données sont pour l’instant découplées car nécessitent l’emploi de matériels spécifiques. Tout l’enjeu est donc :

- de réaliser simultanément des mesures multiphysiques découplées,
- d’analyser ces mesures en les couplant,
- de déterminer quel(s) paramètre(s) influe(nt) sur le(les) autre(s). A cette étape le risque est d’être soumis à la problématique de l’œuf de et de la poule.

Remplir ces objectifs permettrait de reconstituer la vie du contact. Réussir cette reconstitution permettrait la prédiction du comportement tribologique du contact étudié et *in fine* de maîtriser le frottement et l’usure.

L’étude réalisée dans le cadre de la thèse est dédiée à la mise en place d’une analyse tribologique permettant de décrypter le comportement tribologique d’un contact lubrifié avec un 3^{ème} corps solide. L’objectif est de mettre en place cette analyse à partir de données collectées durant des essais expérimentaux menés avec des appareils de mesures communément utilisés. L’enjeu sera donc d’aller au-delà de la mesure, c’est-à-dire avoir plusieurs niveaux de lecture des données. Autrement dit, il s’agit de ne pas s’arrêter à, par exemple, du CO₂ est désorbé, mais de s’interroger sur l’origine (physicochimique, mécanique, thermique, etc...) et l’évolution de sa désorption (propre à lui-même au cours du temps et en fonction des autres espèces), etc... Des recoupements de données peuvent alors s’avérer nécessaires.

Chapitre II – MISE EN OEUVRE D'UNE DEMARCHE D'INVESTIGATION TRIBOLOGIQUE

1 INTRODUCTION.....	48
2 DEMARCHE D'INVESTIGATION TRIBOLOGIQUE	48
2.1 MESURES EN TEMPS REEL	50
2.1.1 Mesures de forces.....	50
2.1.2 Détection de gaz.....	52
2.1.3 Visualisation optique du contact.....	53
2.2 ANALYSES POST-ESSAI.....	54
2.2.1 Analyses morphologiques.....	54
2.2.2 Analyses chimiques	55
2.2.2.1 Analyses de surface	55
2.2.2.2 Analyses d'extrême surface.....	56
2.3 RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT	58
3 MISE EN OEUVRE.....	59
3.1 CONDITIONS D'ESSAIS	59
3.1.1 Environnements.....	60
3.1.2 Conditions de contact.....	62
3.2 CORPS D'EPREUVES	63
3.2.1 Dépôt de lubrifiant.....	63
3.2.1.1 MoS ₂ en général	63
3.2.1.2 Dépôt choisi.....	64
3.2.2 Substrat	65
3.3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE	66
3.3.1 Tribomètre.....	66
3.3.2 Instrumentation	68
3.3.2.1 Mesures d'efforts.....	68
3.3.2.2 Détection de gaz	69
3.3.2.3 Visualisation optique du contact.....	69
3.4 ANALYSES POST-ESSAI.....	69
3.4.1 Analyses morphologiques.....	69
3.4.2 Analyses chimiques	70
3.4.2.1 Analyses de surface	70
3.4.2.2 Analyses d'extrême surface.....	70
4 CONCLUSION.....	71

1 Introduction

L'étude bibliographique a mis en relief l'importance de développer une « Démarche d'Investigation Tribologique » permettant l'étude des origines, mécaniques et physicochimiques, du comportement tribologique d'un contact à 3^{ème} corps solide.

L'origine de cette analyse réside dans le constat suivant : le facteur de frottement est la conséquence des interactions tribologiques locales au sein du contact. Afin d'expliquer l'évolution de ce dernier et, *in fine*, sa valeur, il est nécessaire de reconstituer le circuit tribologique. Celui-ci nécessite une confrontation entre mesures et observations tant en temps réel que post-essai.

Le concept de 3^{ème} corps, le circuit tribologique et les sites et modes d'accommodation sont utilisés comme outils de formalisation. Par conséquent, tout au long de l'étude nous raisonnerons en débits et sites d'accommodation. Ainsi nous travaillerons à l'identification des débits solides et gazeux formalisés dans l'état de l'art (Chap. I). Certains d'entre eux étant déduits de la littérature, nous veillerons à vérifier leur existence. L'approche a également pour intérêt de découpler les mesures mécaniques et physicochimiques tout en gardant un lien fort entre elles car elles seront réalisées simultanément durant l'essai.

La description de la démarche s'articulera en deux étapes :

- Premièrement, les grands principes de celle-ci seront présentés. Son instrumentation se divise en deux groupes bien définis : le groupe « mesures en temps réel » et le groupe « analyses post-essai ». Les apports de chaque mesure dans la reconstitution des débits, des mécanismes d'accommodation des vitesses, et donc dans la reconstitution du circuit tribologique du contact, seront décrits.
- Deuxièmement, il sera montré comment il est possible de mettre en œuvre une telle méthode expérimentalement pour un cas d'étude réel. Quelques détails sur les appareils de mesures utilisés seront exposés.

2 Démarche d'Investigation Tribologique

Les diagrammes de la Figure II. 1 résument la démarche générale mise en place. Le diagramme (a) expose la démarche générale qui couple les essais expérimentaux, la littérature (scientifique et industrielle), et les concepts utilisés pour formaliser l'étude. C'est le couplage des trois qui permet d'apporter les éléments nécessaires à la conduite de l'analyse tribologique. Cette dernière est synthétisée dans le diagramme (b) qui identifie le rôle de chaque mesure et leurs apports dans la reconstitution du scénario de la vie du contact.

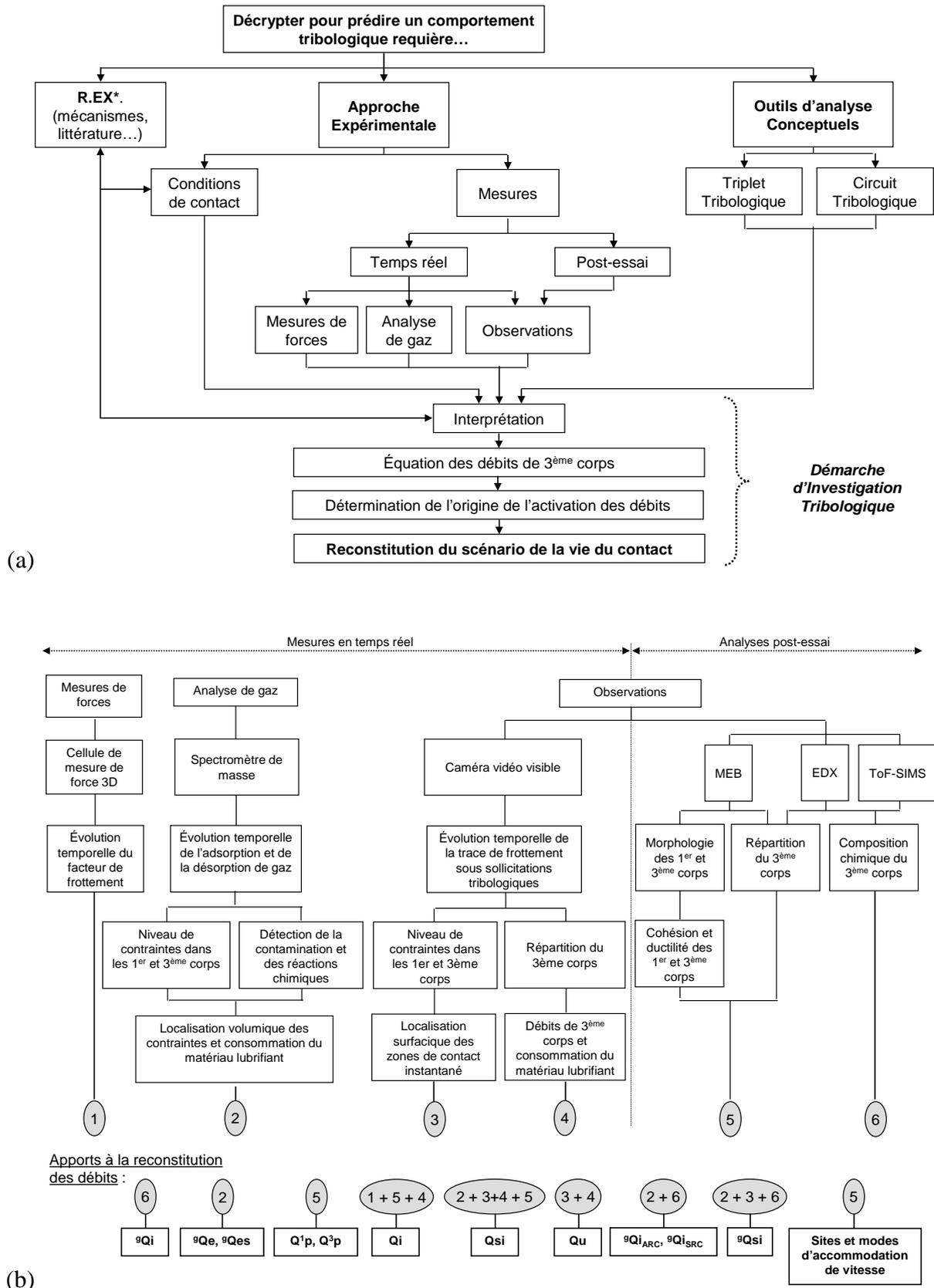


Figure II. 1 - Diagramme de la démarche d'investigation tribologique mise en place : (a) diagramme général et (b) étape « interprétation » détaillée. (* R.EX. = Retour sur Expérience)

2.1 Mesures en temps réel

Lors de l'étude bibliographique (Chap. I), il a été montré qu'une inter-connexion forte existe entre les débits de 3^{ème} corps solides et gazeux. La simultanéité des différentes mesures au cours des essais permet de suivre le lien existant entre les débits de 3^{ème} corps solides et gazeux. Le choix de l'instrumentation s'est donc porté sur la mesure de forces de contact (normale et tangentielle), la détection de gaz et la visualisation optique.

2.1.1 Mesures de forces

La mesure des efforts de contact est primordiale dans l'étude du frottement. Cette mesure réalisée en temps réel est d'ailleurs bien souvent la seule utilisée. Outre le choix de la technologie de mesure, il est important de bien paramétrer cette mesure (fréquence d'échantillonnage, sensibilité, gamme de mesure, etc.), mais aussi de veiller à son tracé en vue de son exploitation car il n'y a aucune raison qu'il soit constant tout le long d'une piste de frottement.

Dès lors que les efforts et les positions sont mesurés, il est possible de représenter les variations du facteur de frottement de différentes façons :

- Des bâches 3D de forces et de facteur de frottement (Figure II. 2). Les mesures des efforts et le facteur de frottement sont tracés en fonction des cycles d'essai et de la position du 1^{er} corps mobile. Ce tracé permet de visualiser l'évolution du facteur de frottement de façon globale sur un essai. Dans certains cas, un évènement tel que le passage d'une particule dans le contact peut être détecté. Cela se traduirait par un pic de force localisé à un endroit de la piste. De même, dans le cas de vibrations, un tracé 3D permettra d'identifier la zone dans laquelle le contact est entré en vibration (Figure II. 2).

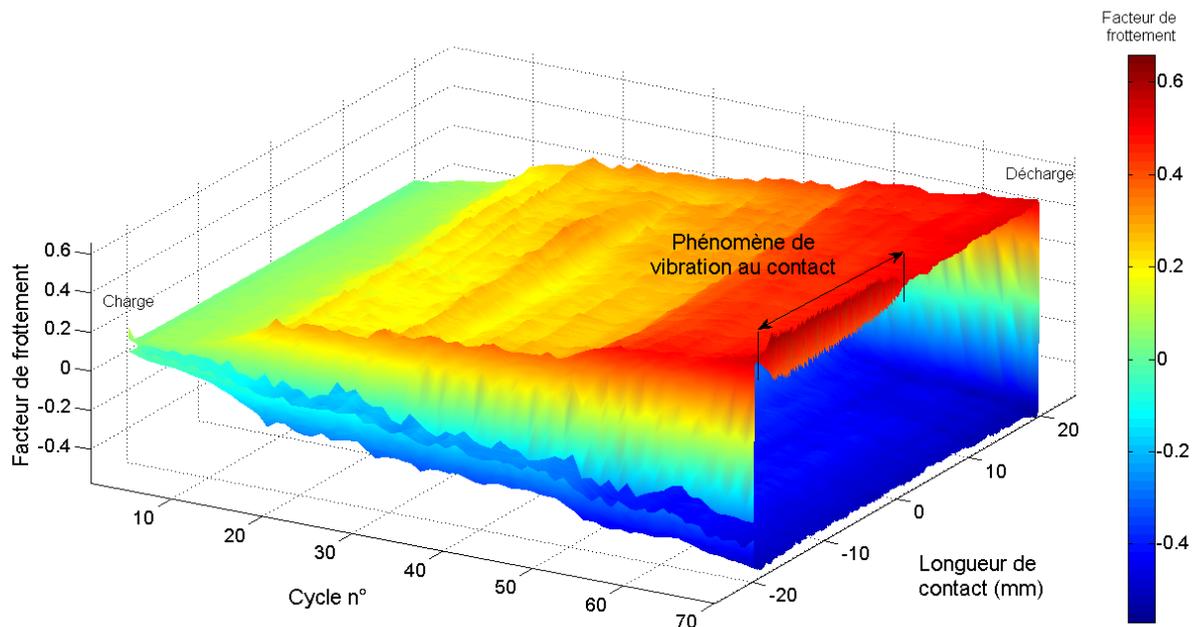


Figure II. 2 – Exemple de facteur de frottement présenté sous forme d'une bâche 3D. Essai en glissement pur alternatif.

- Des courbes 2D de forces et de facteur de frottement moyen par cycle en fonction des cycles de frottement (Figure II. 3). Ainsi, les variations globales du facteur de frottement durant l'essai sont aisément visualisables. Cette représentation du facteur de frottement en cours d'essai est la plus communément rencontrée. Son utilisation facilitera donc sa comparaison avec les travaux issus de la littérature. Cependant, cette représentation ne permet pas la détection d'évènements ponctuels visualisables avec un tracé en 3D non moyenné.

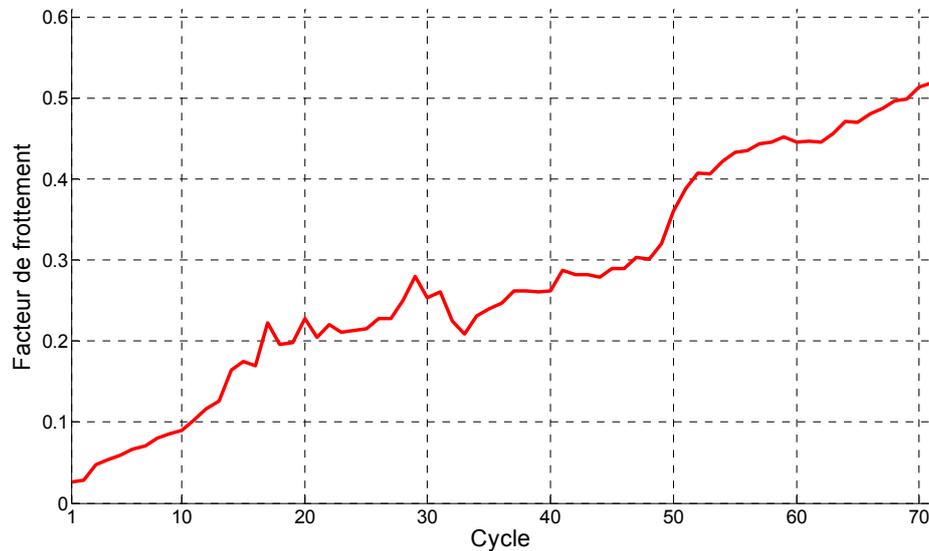


Figure II. 3 - Facteur de frottement moyen par cycle en fonction des cycles d'essai

- Des courbes des efforts normaux et tangentiels au contact, et du facteur de frottement calculé en chaque point de mesure sur un cycle (Figure II. 4). Cette représentation permet de visualiser leurs évolutions sur un cycle précis et de visualiser les évènements ayant eu lieu durant ce cycle.

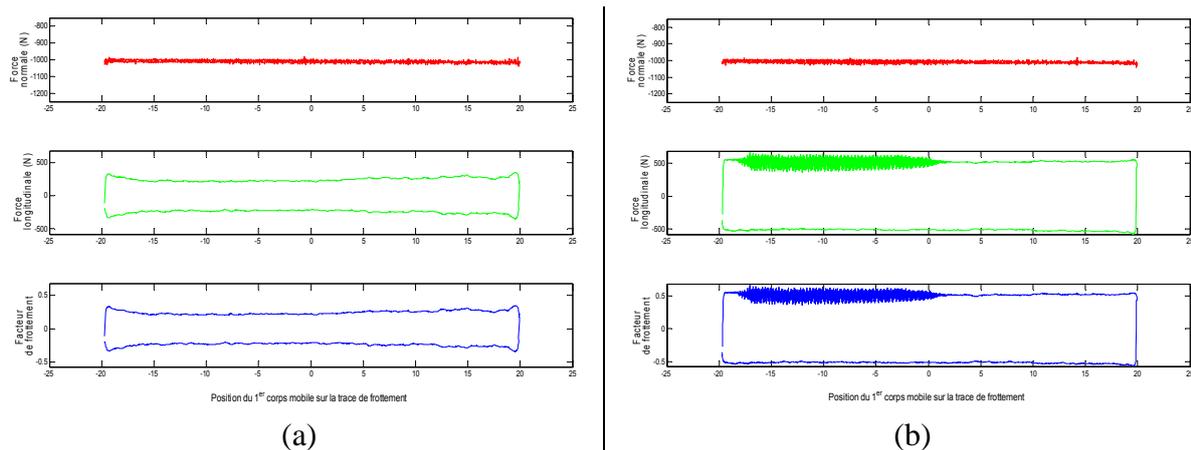


Figure II. 4 - Courbes d'efforts normaux et tangentiels d'un essai de frottement en glissement pur alternatif. Courbes sur un cycle en milieu d'essai (a) et en fin d'essai (b)

Cependant, le frottement étant la résultante de l'ensemble des phénomènes internes au contact (débits de 3^{ème} corps, SiMj, etc.), l'étude du facteur de frottement seul n'apporte pas suffisamment d'éléments pour reconstituer le scénario de la vie du contact (Figure II. 1b). Il

est donc nécessaire de coupler cette mesure de forces de frottement avec la mesure d'autres phénomènes physiques.

2.1.2 Détection de gaz

La détection de gaz en cours d'essai, notamment grâce à la spectrométrie de masse, a déjà démontré son intérêt dans l'étude de la désorption sous vide [15][16], de la désorption induite mécaniquement sous condition d'impact ou de frottement [98][99][100][101][102][103][104][105], mais également dans l'étude de réactions chimiques dans un contact entre un composite carbone/carbone et l'air ambiant [111][112]. Certaines études ont ainsi démontré que sous sollicitations tribologiques, un matériau se décompose, réagit avec l'environnement et éjecte des molécules gazeuses contenues dans son volume.

Cependant, la spectrométrie de masse n'est pas la seule technique possible pour l'analyse de gaz. D'autres techniques existent : la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie d'absorption, l'adsorption sur surface froide suivie d'une analyse moléculaire, etc. L'inconvénient commun à toutes ces techniques réside dans leur difficulté de mise en œuvre. De mise en œuvre aisée, la spectrométrie de masse est aussi largement utilisée, e.g. pour vérifier la propreté des chambres à vide avant leur utilisation [27][122]. C'est donc une technologie connue et facilement accessible ce qui répond parfaitement à l'objectif fixé (cf. Chap. I, section 4.2).

Un spectromètre de masse mesure une intensité de détection de fragments ioniques de molécules gazeuses (cf. Annexe 2). A chaque molécule correspond une espèce gazeuse. Plus l'intensité détectée est élevée et plus le fragment est présent. Malheureusement, un même fragment peut correspondre à plusieurs espèces chimiques. Il est donc nécessaire de suivre plusieurs fragments lors de la mesure. Le ratio d'intensité mesurée entre chaque fragment permet de déterminer quelle(s) espèce(s) compose(nt) l'atmosphère analysée. Multiplier les mesures en cours d'essai permet de suivre les variations de détections, et donc de présence des espèces gazeuses tout au long de l'essai.

Dans la démarche proposée (Figure II. 1), la spectrométrie de masse est dans un premier temps utilisée afin d'étudier la désorption et l'adsorption d'espèces gazeuses induites par les sollicitations tribologiques. Ces données sont directement lisibles sur les spectres et donnent respectivement accès au débit d'éjection gazeux ${}^{\text{e}}\text{Qe}$ et au débit source externe gazeux ${}^{\text{e}}\text{Qse}$.

Cependant, un spectre de masse renferme d'autres données dont l'extraction nécessite une seconde lecture du spectre. Ces données sont liées aux débits solides et aux niveaux de contraintes dans les corps en contact (1^{ers} corps et 3^{ème} corps) (Figure II. 1). En effet, dès les premières sollicitations tribologiques (mise en charge normale et début du glissement), les corps subissent des contraintes de compression et de cisaillement. Une éjection de gaz contenu dans les matériaux se produit alors et peut avoir différentes origines :

- la porosité du matériau : les gaz peuvent être éjectés par l'ouverture des porosités suite aux sollicitations tribologiques,
- la création d'une particule de 3^{ème} corps (activation du débit source interne Qsi) : le détachement d'une particule des matériaux en contact libère les gaz piégés au sein du matériau endommagé,

- la décomposition du matériau sous ces sollicitations tribologiques :
 - o une rupture des molécules constituant le matériau,
 - o des réactions chimiques avec l'environnement (air ambiant, gaz préalablement éjecté, matériau adjacent) car les liaisons pendantes générées par la rupture du matériau sont amenées à réagir.

Ainsi, désorption et adsorption donnent des informations qualitatives importantes concernant le débit source interne (Q_{si}) et le niveau (important, moyen, faible) des sollicitations tribologiques subies par les 1^{ers} corps et 3^{ème} corps. L'étude simultanée du facteur de frottement et du dégazage lors d'essais tribologiques sur composites carbone/carbone [111][112] avait notamment mis en avant l'existence d'une corrélation entre débit source interne et dégazage. Cette première constatation sera ainsi renforcée et étudiée ici.

Si les espèces gazeuses dégazées sous sollicitations tribologiques par le 3^{ème} corps, le réservoir de lubrifiant et le substrat sont différentes, l'étude des spectres permettra de déterminer lequel des trois est le plus sollicité tribologiquement et de déterminer qualitativement la consommation du réservoir de lubrifiant sec. Par exemple, si l'espèce gazeuse caractéristique du dégazage du substrat augmente indépendamment des autres espèces gazeuses détectées, alors le substrat est atteint, sollicité et dégradé. Par conséquent, dans le cas d'un réservoir de lubrifiant sous forme de dépôt, il sera possible de définir si ce dernier est entièrement consommé.

En plus d'accéder aux débits gazeux sQ_e et ${}^sQ_{se}$, la spectrométrie de masse permet donc de localiser globalement l'accommodation de vitesse : dans le substrat, dans le réservoir de lubrifiant ou dans le 3^{ème} corps. La visualisation permettra de discriminer précisément lequel des 3 participe majoritairement au spectre.

2.1.3 Visualisation optique du contact

Comme pour la spectrométrie de masse, la visualisation du contact au cours d'un essai de frottement a déjà démontré son intérêt en lubrification solide [52][53][55][56][57]. En effet, cette technique fut utilisée dès les années 70 pour visualiser le contact pion/disque à travers un disque en verre [56][57]. Au fur et à mesure des études, cela a permis de démontrer le piégeage et la circulation du 3^{ème} corps (existences des débits) dans le contact et l'accommodation dynamique des vitesses par le 3^{ème} corps [55]. D'autres analyses plus récentes ont également permis de mesurer l'évolution d'épaisseur d'un film de 3^{ème} corps [52][53] durant un essai grâce à l'emploi d'un pion en verre et en saphir respectivement. Il est donc aisé de remonter au débit interne Q_i grâce à la visualisation, voire même au débit source Q_{si} , du moins en début d'essai.

Cependant, l'inconvénient d'utiliser du verre ou du saphir pour étudier une liaison mécanique usuelle (rotule, roulement, palier lisse, etc...) réside dans leurs différences avec les matériaux usuels. Bien que permettant une visualisation directe du contact, ils peuvent modifier son comportement (cf. Chap. I, section 2.2). Si les matériaux usuels sont conservés, la visualisation de la piste de frottement reste néanmoins un outil de compréhension qualitatif très utile. Avant et après le passage du 1^{er} corps mobile, elle donne en effet accès (Figure II. 1b) :

- aux débits d'éjection (Q_e) et de recirculation (Q_r) par :

- évaluation qualitative de la quantité de particules éjectées (Q_e) à chaque cycle,
 - détermination de la recirculation des particules suite à la « récupération », par l'élément mobile, d'une partie des particules éjectées auparavant,
 - détermination du débit d'usure Q_u par l'équation de débit : $Q_e = Q_u + Q_r$,
- aux modifications morphologiques de la trace en fonction du temps. Ceci peut permettre à l'opérateur d'identifier en partie et qualitativement :
- le débit source interne (Q_{si}), s'il peut identifier les détachements de particule de 3^{ème} corps,
 - le débit interne (Q_i) en fonction de la consommation du réservoir de lubrifiant et de l'éjection (Q_e) observée en vidéo,
 - le niveau de sollicitation dans le contact et la localisation des zones actives entre deux cycles et leur répartition par soustraction d'images notamment.

En couplant les données recueillies avec la spectrométrie de masse (Figure II. 1b), il devient donc possible d'évaluer qualitativement si les variations observées lors de la détection des gaz sont dues à :

- un débit source (Q_{si}), s'il y a des particules détachées dans le contact,
- une sollicitation du 3^{ème} corps piégé dans le contact. Les variations observées seraient alors liées au débit interne (Q_i) dans le cas où il n'y a pas de particules générées dans la trace et que la détection de gaz est toujours élevée. Ceci permet de déterminer plus précisément la localisation de l'accommodation des vitesses.

2.2 Analyses post-essai

2.2.1 Analyses morphologiques

Une fois l'essai réalisé, les deux corps frottants sont démontés du tribomètre pour être observés en microscopie optique et/ou électronique à balayage (MEB). La microscopie optique peut fournir des informations qualitatives sur le type d'oxyde créé (en fonction des couleurs notamment), la répartition du 3^{ème} corps, sa morphologie, etc... Cependant, dans la majorité des cas, compte tenu des équipements, le pouvoir de grossissement reste assez faible rendant l'analyse très, voire trop, macroscopique.

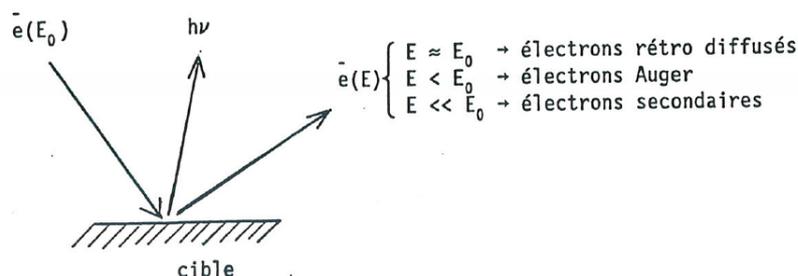


Figure II. 5 - Bombardement d'une cible par un faisceau d'électron primaire d'énergie E_0 induisant une libération d'électron secondaire d'énergie E et de photon X d'énergie $h\nu$ [123]

Les avantages du MEB sont son grand pouvoir de grossissement, la diversité et la complémentarité des informations recueillies simultanément (physico-chimique,

topographique, etc...) grâce aux différents détecteurs d'électrons secondaires et rétro-diffusés (Figure II. 5 et Annexe 2). Sont ainsi accessibles les informations :

- de relief grâce au mode Topography (Topo),
- de répartition chimique des espèces dans la zone observée grâce au mode Z Contrast (ZC),
- de morphologie grâce au mode Secondary Electron (SE). L'image obtenue est visuellement la plus proche d'une photographie conventionnelle et est la plus communément rencontrée.

Dans l'analyse (Figure II. 1b), le MEB est employé pour étudier la morphologie des deux 1^{ers} corps et du 3^{ème} corps sur l'ensemble de la trace de frottement. Il est très important que les deux 1^{ers} corps soient analysés afin de recueillir toutes les informations nécessaires à l'étude morphologique.

Attention, la morphologie observée en fin d'essai est le résultat des mécanismes d'accommodation des vitesses au temps t où l'essai est stoppé. Il faut également tenir compte des perturbations induites par l'ouverture du contact qui est nécessaire pour pouvoir effectuer l'étude morphologique. Les morphologies des 1^{ers} et 3^{ème} corps et la répartition du 3^{ème} corps dans le contact fourniront les informations nécessaires à la détermination des modes et à la localisation des sites d'accommodation des vitesses à ce temps t .

En termes de débits, l'analyse MEB donne accès aux débits plastiques des 1^{ers} et 3^{ème} corps via l'étude morphologique. Les notations Q_p^1 et Q_p^3 seront respectivement utilisées pour ces débits. Couplée à la vidéo, l'analyse MEB permet également :

- d'évaluer qualitativement le débit interne Q_i ,
- de valider l'évaluation du débit source interne Q_{si} réalisée grâce à la spectrométrie de masse notamment.

Bien qu'une information de répartition d'espèces chimiques soient accessible grâce au mode ZC, aucune donnée sur la nature de ces espèces n'est accessible avec le MEB. La spectrométrie de masse qui ne donne que la nature des espèces gazeuses désorbées et adsorbées par le contact ne permet pas non plus de déterminer la nature des espèces chimiques dans le contact. Il est donc nécessaire de mener des analyses chimiques des surfaces sollicitées tribologiquement.

2.2.2 Analyses chimiques

2.2.2.1 Analyses de surface

L'analyse dispersive en énergie, plus connue sous l'acronyme EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), est souvent utilisée lors d'analyses chimiques de surface du fait de son couplage courant avec un MEB. En effet, l'analyse EDX consiste en l'analyse et la mesure des énergies des photons X libérés par le matériau suite à l'impact d'un faisceau d'électrons primaires [123][124] (Figure II. 5 et Annexe 2). Elle permet d'identifier les éléments chimiques constituant la surface tant globalement (cartographie) que localement (spectre ponctuel). Elle permet donc d'étudier chimiquement les 1^{ers} et 3^{ème} corps préalablement étudiés au MEB. Il est alors possible de (Figure II. 1b) :

- remonter à la composition chimique élémentaire des 1^{ers} et 3^{ème} corps. Si l'étude démontre un changement chimique, elle peut permettre une évaluation sommaire de leur capacité à s'adapter à l'environnement ambiant et aux contaminations internes aux matériaux,
- étudier la répartition du 3^{ème} corps dans le contact d'un point de vue chimique. Cela peut potentiellement mettre en évidence le rôle du 3^{ème} corps en fonction de sa nature chimique,
- déterminer si un débit interne gazeux (${}^{\text{g}}\text{Qi}$) existe. Identifier si ce dernier est réactif (${}^{\text{g}}\text{Qi}_{\text{ARC}}$) ou non (${}^{\text{g}}\text{Qi}_{\text{SRC}}$) pourra dans certains cas être difficile.

Attention, pour que l'analyse soit quantitative, l'échantillon doit être d'une très grande planéité. Ce critère est difficile à satisfaire avec des surfaces sollicitées tribologiquement.

Confronter les analyses MEB aux analyses EDX (Figure II. 1) permettra d'évaluer la réponse des corps à l'environnement (au travers des débits ${}^{\text{g}}\text{Qi}_{\text{SRC}}$ et ${}^{\text{g}}\text{Qi}_{\text{ARC}}$) et son impact, à la fois sur l'évolution du 3^{ème} corps, mais aussi sur l'accommodation des vitesses. En effet, il sera possible de relier une composition chimique à une morphologie et une répartition de 3^{ème} corps. Par exemple, il deviendra possible de relier la cohésion du 3^{ème} corps en fonction de l'environnement. Cette cohésion prenant part à la rhéologie du 3^{ème} corps, elle prend par conséquent part à l'accommodation des vitesses. Ainsi, il est possible de relier l'environnement d'essai à l'accommodation des vitesses.

Confronter l'analyse vidéo et la détection de gaz aux analyses EDX permettra d'évaluer le débit source interne gazeux ${}^{\text{g}}\text{Qsi}$ (Figure II. 1b). En effet, l'analyse vidéo et la détection de gaz localisant la source des espèces gazeuses (1^{ers} ou 3^{ème} corps), les analyses EDX permettront de déterminer qualitativement si après frottement, la composition de la source des espèces gazeuses a fortement été modifiée. Suivant l'importance de cette modification et l'évaluation du débit d'usure gazeux ${}^{\text{g}}\text{Qu}$ et du débit interne gazeux ${}^{\text{g}}\text{Qi}$, le débit ${}^{\text{g}}\text{Qsi}$ sera évaluable.

2.2.2.2 Analyses d'extrême surface

Lorsque les analyses EDX sont estimées trop peu précises quant aux espèces détectées (détection d'espèces dont $Z < 6$, nature des molécules, nature des liaisons atomiques, etc.) ou à la profondeur d'analyse (cas de films très minces $< 100\text{nm}$), des analyses d'extrême surface peuvent être requises. Trois techniques sont communément utilisées en tribologie. Chacune de ces techniques apporte un type d'information qui lui est propre :

Auger Electron Spectroscopy (AES) [123][124][125] et Annexe 2

La spectroscopie d'électron Auger est une technique permettant de déterminer et de quantifier les éléments chimiques constituant la surface d'un échantillon sur une profondeur comprise entre 0 et 10 nm. Comme l'EDX, la surface est soumise à un flux d'électrons primaires. Suite à l'impact avec la surface, des électrons secondaires et des électrons d'Auger sont éjectés (Figure II. 5). Ce sont ces derniers qui sont analysés. L'énergie cinétique de ces électrons Auger ainsi que l'intensité des pics permettent de déterminer l'élément chimique duquel proviennent ces électrons et d'en quantifier la présence dans l'échantillon.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) [123][124][125] et Annexe 2

Aussi appelée Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), la spectroscopie de photoélectron induit par rayons X est une technique permettant de déterminer l'état chimique des éléments présents et de les quantifier. L'analyse est réalisée sur une profondeur comprise

entre 5 et 10 nm. La surface à analyser est soumise à un faisceau de rayons X monochromatiques. Les rayons X excitent les électrons de cœur du matériau qui émettent en réponse un photoélectron. Ce photoélectron émis contient via son énergie cinétique les informations relatives à la liaison chimique à laquelle il appartenait. Ainsi il est possible de déterminer la liaison chimique entre éléments chimiques et l'état chimique de chaque élément. L'intensité mesurée est proportionnelle au nombre d'atomes émettant ces photoélectrons. D'où la possibilité de quantifier les éléments.

Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) [123][125] et Annexe 2

L'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires en temps de vol permet de réaliser une analyse chimique moléculaire des surfaces sur une profondeur inférieure à 5 nm. Le principe de fonctionnement est relativement simple : une surface est bombardée avec un faisceau d'ions. Suite à l'impact de ces ions sur la surface, les molécules constituant l'extrême surface sont fragmentées libérant ainsi des ions dans l'atmosphère (Figure II. 6). Ce sont ces ions, les ions secondaires, qui sont par la suite analysés par un analyseur en temps de vol.

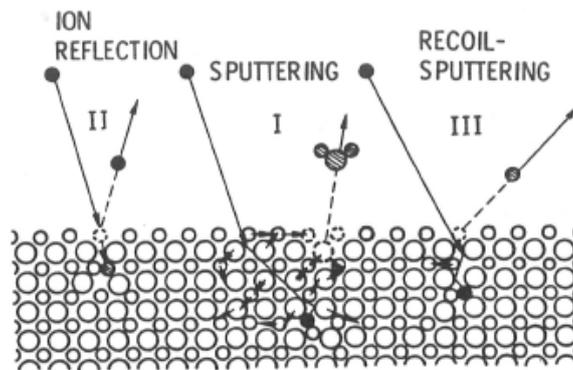


Figure II. 6 – Libération d'ions secondaires (particules pulvérisées I) suite à l'impact d'ions primaires [125]

Contrairement aux analyses AES et XPS, l'analyse ToF-SIMS donne 2 spectres de masses complémentaires : un spectre des ions électronégatifs et un spectre des ions électropositifs. L'étude des spectres dans ces deux modes permet de remonter, via le même principe d'analyse que pour la spectrométrie de masse conventionnelle (ratio d'intensité), non seulement aux espèces chimiques, mais également aux molécules constituant la surface. Le pattern isotopique d'une espèce est également un moyen de s'assurer de la nature de l'espèce détectée ainsi que de ses recombinaisons avec d'autres éléments. Cependant, contrairement aux techniques AES et XPS, la technique ToF-SIMS ne permet pas de quantifier les éléments chimiques présents en surface.

Ces trois techniques permettent à la fois de cartographier la répartition des espèces chimiques en surface, et d'analyser des zones très locales.

Dans la démarche d'investigation tribologique (Figure II. 1), c'est l'analyse ToF-SIMS qui est choisie. Sa grande précision en masse permettra notamment de déterminer non seulement les éléments chimiques présents mais également les molécules constituant l'extrême surface. Ces informations complètent donc celles obtenues avec l'XPS et l'AES qui ont déjà été employés sur les matériaux testés dans le cadre de l'étude. Les réactions chimiques ayant pu intervenir dans le contact, avec des contaminants par exemple, seront ainsi en partie identifiables. L'analyse ToF-SIMS étant une méthode d'analyse d'extrême surface, elle est

très sensible au relief de la surface à analyser. Dans le cas d'une surface accidentée, c'est-à-dire résultant de sollicitations tribologiques macroscopiques, plusieurs analyses sur une même zone seront nécessaires. En prenant la précaution de réaliser plusieurs analyses dans une même région de l'éprouvette, l'évaluation à la fois de la capacité du 3^{ème} corps à s'adapter chimiquement à son environnement et des débits ${}^gQ_{iSRC}$ et ${}^gQ_{iARC}$ sera plus précise.

2.3 Reconstitution de la vie du contact

Les analyses individuelles et croisées des différentes mesures ont permis d'apporter les informations nécessaires à l'évaluation des débits et à la reconstitution de la vie du contact. Pour mener à bien cette reconstitution, il est désormais nécessaire de « croiser » toutes ces informations, comme indiqué sur la Figure II. 1. Cependant, chaque information est disséminée au cœur de chacune des analyses. Afin de prendre en compte les différents éléments et de visualiser au mieux les différents débits, mécanismes d'accommodation et leurs interactions, des schémas et tableaux récapitulatifs sont alors nécessaires et seront établis. Ce travail de synthèse constitue l'axe majeur de la démarche d'investigation tribologique. En effet, si un élément est omis lors de cette synthèse, alors l'analyse peut être totalement faussée.

Le Tableau II. 1 en est un exemple type. Les débits sont évalués qualitativement sur une échelle exprimée en « + » dont le nombre est proportionnel à leur importance. « + » signifie très faible et « +++++ » signifie très élevé. Lorsqu'un site d'accommodation (Sj) a plusieurs modes (Mi) d'accommodation associés, le mode principal est écrit en gras. Le critère de détermination du mode principal est le « taux surfacique d'activité » qui regroupe sa distribution surfacique et sa contribution rhéologique à l'accommodation des vitesses. L'évaluation des débits est qualitative car basée de manière prépondérante sur de l'observation. Même un traitement d'image sur la vidéo ne permettrait pas d'évaluer quantitativement les débits d'éjection, d'usure et de recirculation dans la mesure où une particule peut recirculer dans le contact et en ressortir avec une géométrie différente (suite à une déformation plastique par exemple).

3 rd body flows						Contact schemes	Accommodation	
Q_{is}	Q_i	Q_w	Q_p^1	Q_p^3	gQ_e		sites	modes
							S3	M3
	+						S3	M4
+	+	+	+	+	+		S5	M2
+	+	+	+	+	+		S5	M3
+	+	+	+	+	+		S5	M3

Tableau II. 1 Exemple de tableau synthétisant, à un instant t : l'évaluation de débits, la schématisation du contact, et les sites et modes d'accommodation des vitesses

Afin de visualiser les débits et leurs évolutions tout au long d'un essai, des courbes de débits seront également tracées (Figure II. 7). Couplé à la schématisation du contact à différents instants de l'essai, une vue dynamique du contact devient accessible.

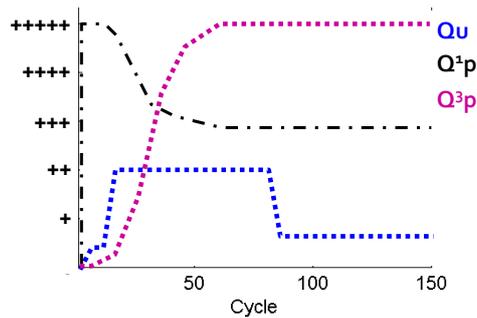


Figure II. 7 - Exemple d'un tracé de débits solides évalués sur 150 cycles

La prise en compte des débits, de leurs évolutions durant l'essai, des modes d'accommodation et de leur schématisation, offre la possibilité :

- d'expliquer l'évolution du facteur de frottement et de sa valeur par la suite,
- de comprendre l'origine de la modification du comportement tribologique des réservoirs de lubrifiant solide et du 3^{ème} corps qui en résulte au cours des essais en fonction des conditions environnementales.

Cette reconstitution permettra de montrer que si la formation du 3^{ème} corps et son évolution à l'intérieur du contact sont comprises, alors il est en partie possible de déterminer quels paramètres et/ou propriétés du triplet tribologique doivent être modifiés pour satisfaire l'exigence "de maîtriser le facteur de frottement et l'usure".

La démarche d'investigation tribologique ainsi développée a pour intérêt d'être applicable à des cas à la fois appliqués et purement scientifique. Ce type d'étude ayant pour point de départ une application ou une demande industrielle, les retombées sont immédiates. Afin de rendre parfaitement explicite la reconstitution de la vie du contact, un exemple industriel concret sera étudié (section 3, et Chap. III et IV). A partir des informations recueillies, nous construirons le schéma global d'une lubrification par dépôt mince pour applications spatiales.

3 Mise en œuvre

Les applications concernées sont les applications spatiales qui, dans la majorité des cas, requièrent une très grande précision, un facteur de frottement stable et une longue durée de vie. Le manque de connaissance en lubrification des contacts lubrifiés par 3^{ème} corps solide en glissement pur impose souvent l'emploi de liaisons mécaniques dans lesquelles une cinématique de roulement intervient. Ceci implique de concevoir un mécanisme plus lourd, plus complexe, défavorable au coût de lancement et à la charge utile. De plus, un tel choix de conception ne permettra jamais d'éviter les contacts glissants. Le glissement est en effet omniprésent : contact bille/cage dans un roulement, rotules, systèmes vis-écrou, contacts électriques glissants, harmonic drive, etc. S'ajoutent à ce problème de cinématique ceux liés aux différents environnements rencontrés par les mécanismes (cf. Chap. I, section 1), le manque de prédiction du comportement des matériaux et les contraintes toujours plus fortes imposées aux systèmes.

3.1 Conditions d'essais

Le Tableau II. 2 résume les différentes conditions d'essais requises pour l'étude.

Environnement	Atmosphère	Ultravide	Haut Vide (HV)	N ₂ sec	Air
	Pression	10 ⁻⁶ Pa	10 ⁻³ Pa	10 ⁵ Pa	10 ⁵ Pa
	Composition	90% H ₂ O	<i>idem</i>	0%HR (3ppm H ₂ O)	50%HR
	Température	Imposée par le tribomètre : 29°C ± 3°C			
Contact	Cinématique	Glissement pur alternatif : ± 20mm, ± 15mm (ép. SIMS)			
	Vitesse de glissement	10 mm/s			
	Pression de Contact	1 GPa (P _{Hertz max})			

Tableau II. 2 - Conditions d'essais

3.1.1 Environnements

Les environnements de tests sont au nombre de quatre. Les trois premiers sont les environnements principaux vus par un mécanisme spatial :

- ultravide (UHV) : la pression ambiante pour cet environnement est comprise entre [2.10⁻⁶ Pa ; 1.10⁻⁵ Pa]. Cette pression est représentative de celle rencontrée en orbite basse, e.g. celle de la Station Spatiale Internationale (ISS) à 400 km d'altitude [17]. Cette gamme de pression est également inférieure à celle à laquelle intervient généralement le cold welding¹, c'est-à-dire 5.10⁻⁵ Pa [23]. De plus, à 10⁻⁶ Pa le temps nécessaire à la création d'une couche d'oxyde de fer de 0,1nm d'épaisseur est de l'ordre de la minute [5]. Compte tenu des conditions de vitesse et d'amplitude (Tableau II. 2) les phénomènes d'adhésion forte rencontrés dans l'espace peuvent être rencontrés durant l'essai.

Cependant, sur ces orbites, l'atmosphère diffère de celle simulé en chambre à vide (cf. Chap. I, section 1.3.1). Dans une enceinte à vide au niveau de pression définie ci-dessus, l'atmosphère résiduelle après pompage reste essentiellement constituée d'eau (l'élément le plus difficile à désorber des surfaces). Néanmoins, cela ne va pas à l'encontre de notre étude car nous cherchons à identifier l'importance des interactions mécano-physico-chimiques sur le comportement tribologique global d'un contact lubrifié par 3^{ème} corps solide. D'autre part, la quasi totalité des essais effectués au sol sous vide sont effectués dans ces conditions (cf. Chap. I, section 1.3.1) ce qui facilite la comparaison des résultats à ceux de la littérature.

- azote sec (Dry N₂ 0%HR) : la pression ambiante pour cet environnement est la pression atmosphérique, c'est-à-dire égale à 1.10⁵ Pa. Cet environnement semble être l'environnement de prédilection pour les caractérisations amont de matériaux et de mécanismes car il réduit les coûts du fait de sa simplicité de mise en place comparée au vide. Le choix de l'azote sec comme environnement d'essai tribologique semble essentiellement provenir de résultats obtenus avec des matériaux tels que le MoS₂ [13][27][31], le graphite [35][39] et plus récemment les DLC [127]. En effet, leur facteur de frottement sous azote est du même ordre de grandeur que celui obtenu sous

¹ Phénomène de soudure froide entre métaux principalement. C'est un cas extrême d'adhésion sous vide (cf. Chap. I). Son occurrence dépend fortement des conditions de contaminations des surfaces, donc du niveau de vide.

vide. L'azote est aussi considéré comme neutre sur le plan des interactions physico-chimiques.

Cependant, à iso-conditions de contact, le comportement tribologique du MoS₂ est modifié (durée de vie plus longue [31][32], plus grande répétabilité des essais [32], projection de particules d'usure différente [31], facteur de frottement plus faible [97], etc...). Mis à part Gardos [27] qui explique que l'azote s'adsorbe préférentiellement sur le MoS₂ comparé à l'eau bloquant ainsi les sites/liaisons oxydants(es), et des mises en garde sur la validité d'un essai sous azote [27][33], peu d'études donnent des éléments de réponse. De plus, une atmosphère d'azote sec contient toujours quelques ppm d'eau. Or quelques ppm d'eau dans un environnement « sec » peuvent suffire pour modifier un comportement tribologique [27][128]. De même, Dumoulin et al ont démontré qu'une ségrégation d'éléments chimiques en surface d'un métal pouvait avoir lieu sans sollicitations tribologiques et seulement en présence d'une couche d'oxygène adsorbée en surface [129].

Dans le cas de notre étude, l'azote contient : H₂O<3ppm, O₂<2ppm et C_nH_n<0.5ppm. Les essais sont conduits dans une atmosphère azote quasi statique et non dans un flux d'azote. Il arrive en effet que des mécanismes soit testés en salle blanche sous un flux d'azote afin de limiter l'action de l'humidité. Contrairement à un flux, une atmosphère statique tendra à empêcher les espèces désorbées de s'échapper de l'environnement proche de la surface (cf. Chap I).

- air à 50% d'humidité (Air 50%HR) : la pression ambiante pour cet environnement est la pression atmosphérique, c'est-à-dire 1.10⁵ Pa. L'air a sa composition nominale, à savoir (en volume) 78% N₂, 21% O₂, ≈ 0,3% CO₂, ≈ 0,97% Ar. Le taux d'humidité utilisé est le taux recommandé par les normes ECSS (European Cooperation for Space Standardization) pour les environnements salle blanche [2]. Il est important d'inclure cet environnement dans le protocole d'essai car les essais de recette² effectués sous air peuvent modifier le comportement tribologique des lubrifiants destinés à un fonctionnement sous vide. En effet, actuellement aucun lubrifiant n'a le comportement tribologique idéal à la fois sous air et sous vide. Le développement d'un matériau idéal requière une grande maîtrise de son comportement tribologique.

Le quatrième environnement a été choisi dans le but d'étudier la possibilité de réduire les coûts de mise œuvre des essais de caractérisations de matériaux et de mécanismes. Il est défini comme suit :

- le haut vide (HV) : dans la mesure où le niveau de vide influence le temps de contamination des surfaces (cf. Chap I, section 1.3.1.2) et qu'il a été identifié que quelques ppm d'eau peuvent modifier le comportement d'un lubrifiant, nous allons chercher à évaluer, et surtout comprendre, l'impact de ce changement sur le comportement tribologique des dépôts. La pression ambiante dans cet environnement sera donc dans la gamme 10⁻³ Pa.

² Les essais de recette sont les essais effectués une fois que le mécanisme spatial est complètement assemblé et prêt à être lancé. Ces essais permettent de vérifier toutes les fonctionnalités du mécanisme et de s'assurer qu'il pourra effectuer sa mission. Le mécanisme est dans un premier temps tester au sol puis dans un second temps en orbite. Il n'est mis en orbite que s'il passe les essais de recettes au sol avec succès.

Quelques études réalisées dans cet environnement montrent quelques avis divergents : dans certains cas il semblerait que cela réduise la durée de vie du lubrifiant [27]. La faute est imputée à l'eau qui est présente en grande quantité. L'auteur fait explicitement part du caractère hypothétique de cette interprétation qui nécessite une étude plus approfondie. En effet, l'essai en question n'a pas été reproduit sous ultravide. Dans d'autres cas [130], il ne semble pas y avoir de réactions chimiques entre l'eau résiduelle et le dépôt. Cependant la légère augmentation du facteur de frottement observée semble être attribuée à de la physisorption d'eau.

Dans ces environnements, la température d'essai est la température imposée par le tribomètre, c'est-à-dire $29^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

3.1.2 Conditions de contact

La cinématique étudiée est le glissement pur alternatif à vitesse de glissement faible. Celle-ci intervient souvent dans des mécanismes de pointage (antennes de télécommunication [131], support de propulseurs [132]), sur des articulations de panneaux solaires orientables [133], sur des bras robotisés [134], etc. :

- Amplitudes de déplacement : $\pm 20\text{mm}$, ramenée à $\pm 15\text{mm}$ pour les études ToF-SIMS qui n'emploient que de petites éprouvettes. Le changement d'amplitude de déplacement ne modifie pas les mécanismes régissant le comportement du lubrifiant, dans les conditions d'essai choisies (cf. Annexe 3).
- Pression de contact : la pression de contact choisie est représentative des pressions habituellement rencontrées lors d'études de caractérisations et de qualifications de matériaux lubrifiants [7][30][32][86][97][135]. La représentativité par rapport au mécanisme est quant à elle difficile à établir car un mécanisme est souvent conçu indépendamment de la tribologie. En effet, la pratique courante est dans un premier temps de concevoir mécaniquement le mécanisme et dans un second temps de trouver le lubrifiant qui fournira le facteur de frottement prédéfini lors de la conception du mécanisme. Mis à part les contacts billes/pistes des roulements dans lesquels la précharge permet de calculer une pression de contact, dans la majorité des cas les conditions de pression au contact semblent peu connues, voire inconnues.
- Vitesse de glissement : la vitesse de glissement choisie, 10 mm/s , entre dans la gamme des vitesses habituellement rencontrées lors d'études de caractérisations et de qualifications de matériaux lubrifiants [7][86][87][97]. De plus, contrairement à la pression de contact, il est plus aisé d'établir un lien avec les mécanismes réels car les vitesses imposées en entrée du mécanisme et/ou recherchées en sorties sont connues. Par exemple, le système vis-écrou employé sur l'autofocus du rover martien *Curiosity* a une vitesse de glissement comprise entre $0,6$ et $9,5\text{mm/s}$, mais une pression de contact inconnue car le contact n'est pas préchargé [1].

3.2 Corps d'épreuves

3.2.1 Dépôt de lubrifiant

3.2.1.1 MoS₂ en général

Le lubrifiant choisi pour cette étude est le MoS₂. Recommandé pour les applications sous vide dès 1941 [136], ce matériau est encore aujourd'hui la référence des lubrifiants solides pour la lubrification sous vide. Dans cet environnement et contrairement à l'air, il procure un très faible facteur de frottement et une longue durée de vie [9][13][137][138][139][140]. Ce matériau peut être employé sous forme d'un dépôt obtenu par brunissage [56][137][139], et par technique de déposition sous vide par exemple. Cette dernière technique permet d'obtenir différentes structures de dépôts : colonnaire [55][97][140], non colonnaire [95][54][79][130], et avec différents degrés de cristallinité [83][141][142][143][145] ou de densité [82]. Étudié sous toutes ces formes et à toutes les échelles, des contradictions apparaissent quant aux mécanismes intervenant dans son comportement tribologique et notamment dans l'accommodation des vitesses, pour laquelle plusieurs grandes théories se distinguent (cf. Chap. I, section 2.3.1) :

- le clivage inter-plan [75][77][78][79],
- le glissement inter-cristallite [80][81][82][83],
- fragilisation de la structure MoS₂ par les adsorbats [144],
- l'établissement d'une couche de 3^{ème} corps (également appelée film de transfert) [55][56][95][97][139][54].

Cependant, deux études [79][130] réalisées sur un film mince (200nm) de MoS₂ dénué de toute contamination (d'après les auteurs) démontrent que ce dernier peut fournir un facteur de frottement « super faible » (0,001). Ce cas extrêmement propre, qui ne peut être rencontré qu'en laboratoire infirme l'hypothèse proposée par Finch [144]. L'explication donnée pour ce frottement « super faible » est le glissement interplan « non commensurable ». Une rotation d'environ 30° interviendrait entre les plans et éloignerait les plans facilitant leur glissement. Cette explication rejoindrait alors l'hypothèse de Dickinson et Pauling [77] qui reste la plus rencontrée dans la littérature.

Néanmoins, la quatrième théorie a été prouvée grâce à la visualisation in situ qui a permis de démontrer que la formation de la couche de 3^{ème} corps était due à la création et à la circulation de particules de 3^{ème} corps dans le contact [139][54][55][56][97][146]. Dans ce cas, l'accommodation des vitesses s'effectue dynamiquement [139][55][56]. Cependant, même si une certaine unanimité existe sur l'aspect dynamique, des désaccords subsistent quant aux mécanismes d'accommodation. Alors que certains proposent seulement le glissement à l'interface entre 2 couches de 3^{ème} corps (cas des dépôts Pb-Mo-S) dans un environnement sec [147][148][149], d'autres suggèrent à la fois l'écoulement plastique de la couche de 3^{ème} corps et le glissement interfacial pour le MoS₂ bruni [56][139] et le dépôt MoS_x colonnaire dense [55][97]. Dans le cas des dépôts Pb-Mo-S, l'écoulement plastique se semblerait intervenir que sous air humide [147][148]. L'origine de la contradiction peut résider soit dans les appareils d'analyses utilisés, soit dans les matériaux eux-mêmes. Certains effectuent en effet des analyses globales (microscope optique et visualisation in situ) et très locales (HRTEM, TEM) tandis que d'autres effectuent des analyses globales (visualisation in situ) et locales (MEB). Ensuite, la variété des dépôts montre que leur comportement tribologique et leur sensibilité à l'environnement sont dépendants de la microstructure initiale du dépôt [154][82][83][140], du degré de cristallinité du MoS₂ [141][142][143] (inversement si le

dépôt est initialement colonnaire ou pas), et par l'orientation initiale et la taille des cristallites [82][145][150].

Un dernier point de désaccord concerne la stœchiométrie du dépôt MoS_2 . En 1990, Roberts [151] indique que les dépôts MoS_x ($x < 2$) sont « tribologiquement inférieurs aux dépôts stœchiométriques ». Or Descartes [97] et Sicre [152], en 1995, ont montré qu'un dépôt colonnaire dense $\text{MoS}_{1,6}$ était tribologiquement intéressant pour des applications spatiales. Comparé au MoS_2 , le dépôt $\text{MoS}_{1,6}$ présenterait le même comportement tribologique à la fois sous air sec et sous air humide avec une fluctuation moindre du facteur de frottement. Ce désaccord met lui aussi en avant que l'influence de la structure cristallographique sur le comportement tribologique reste assez méconnue.

3.2.1.2 Dépôt choisi

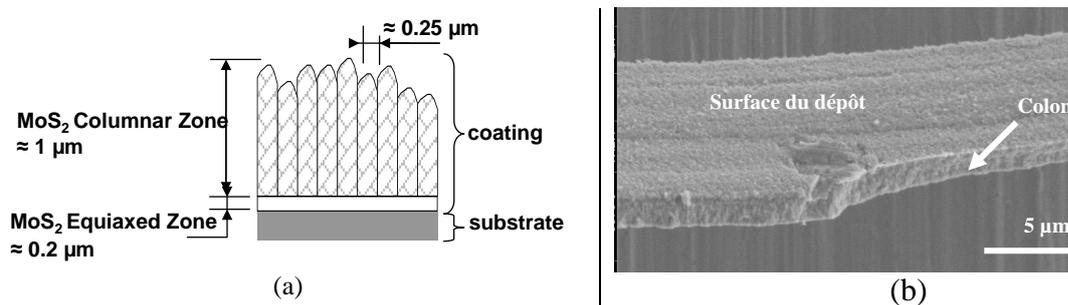


Figure II. 8 - Structure colonnaire du dépôt MoS_2 : (a) schéma et (b) morceau de dépôt (MEB, mode SE)

Le dépôt MoS_2 utilisé (Figure II. 8) est déposé par technique RF PVD (Radio Frequency Physical Vapor Deposition). Il a une structure colonnaire dense similaire à celle du dépôt étudié par Descartes [55][97] et une épaisseur d' $1 \mu\text{m}$. Les colonnes sont constituées de cristallites [82][83][84] dont la taille ne dépasse pas quelques nanomètres [83][84]. La surface du dépôt a un aspect de « choux fleur » à la manière de celle du dépôt présenté et testé par Fleischauer [145]. Selon Spalvins [140], la structure colonnaire est fragile, ce qui constitue son premier désavantage. Elle se casserait très facilement produisant de nombreux débris au détriment de la lubrification et de la durée de vie. Cependant, dès lors que les colonnes sont cassées, une couche de MoS_2 d'environ $0,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur resterait dans le contact et assurerait le rôle de lubrifiant. Cette couche définie comme cohérente pourrait être la couche « equiaxe » se formant en début de déposition avant dissociation en colonne [153]. Un second désavantage de la structure colonnaire est sa forte concentration en porosités qui accentue la sensibilité du MoS_2 à la contamination [140][154] et par conséquent aux réactions oxydantes. Un dépôt MoS_2 colonnaire contiendrait 5 à 10 fois plus d'oxygène que le MoS_2 en poudre [154] dont la granulométrie est généralement de l'ordre du micromètre. Cependant une étude démontre qu'en environnement air sec, passer d'un taux d'humidité de 0% à 10% est bénéfique car augmentent la durée de vie du dépôt [32]. Au-delà de 10%, les performances se dégradent très rapidement. De même, quelques ppm d'eau dans un environnement d'azote sec peut abaisser le facteur de frottement [97]. Pour finir, Fleischauer [145] n'exclut pas un potentiel effet bénéfique d'une faible contamination du MoS_2 par l'oxygène qui permettrait la création de phases $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ bénéfiques à la lubrification.

Attention, l'oxygène et l'eau ne sont pas les seuls contaminants possibles. Le carbone C [130] et le dioxyde de carbone (CO_2) [101] sont aussi des contaminants bien connus du MoS_2 . De plus, lorsque le MoS_2 réagit (hors sollicitations tribologiques) avec l'eau ou le CO_2 , les réactions chimiques ne produisent pas les mêmes oxydes. Une réaction avec l'eau produirait

principalement du MoO₃ [137][138][154] alors qu'avec le CO₂, le produit serait principalement du MoO₂ [137]. Le premier est inoffensif et possède quelques propriétés lubrifiantes tandis que le second est très abrasif [137][138]. De même, en frottement sous vide, le MoS₂ peut désorber du di-hydrogène H₂, et du monoxyde de carbone CO [101]. Toutes ces espèces sont complétées par les espèces gazeuses pouvant être désorbées suite à des réactions chimiques : le sulfure d'hydrogène H₂S, et le dioxyde de soufre SO₂ [9][138][154].

Dans la mesure où une grande dispersion existe dans les processus de déposition, et par conséquent dans les dépôts eux-mêmes, le dépôt étudié correspond au dépôt utilisé industriellement et qualifié pour les applications spatiales. En effet, en fonction de la température du substrat lors du dépôt [82][83], de la pression partielle d'H₂O [155][156] et de gaz précurseur utilisé pour le plasma dans l'enceinte de dépôt [84][155], la structure d'un dépôt peut changer ainsi que sa stœchiométrie.

3.2.2 Substrat

Les éprouvettes sont réalisées en accord avec les mécanismes réels. Le galet et le plan sont tous deux constitués d'AISI 440C d'une dureté de 58HRC. La rugosité demandée est Ra<0,1µm. Seule l'éprouvette plane est revêtue du revêtement MoS₂. Les plans des éprouvettes sont disponibles en Annexe 4. Le Tableau II. 3 regroupe la composition de l'AISI 440C.

Éléments	Fe	Cr	C	Si	Mn	Mo	P	S
%	Balance	16 – 18	0,91 – 1,2	1 max	1 max	0,75 max	0,04 max	0,03 max

Tableau II. 3 - Composition de l'AISI 440C

Afin de déterminer au mieux la contribution des substrats aux spectres de masse obtenus lors des essais, nous nous sommes intéressés au comportement en glissement d'un contact AISI 440C/AISI 440C. Conformément à ce qui a été observé par Nevshupa [98][99][100] mais également rapporté par Kragelsky [101], l'acier inoxydable désorbe du dihydrogène H₂ sous sollicitations tribologiques sous vide. Ainsi, lors des essais avec un réservoir de lubrifiant solide (le dépôt MoS₂ ici), une augmentation importante de la détection du H₂ par spectrométrie de masse, indépendamment des autres espèces, indiquera que le substrat a été sollicité. Couplée à la vidéo (Figure II. 1), cette observation permettra de définir si le dépôt est entièrement consommé.

Avant essai, les éprouvettes subissent un nettoyage dont la procédure fut développée par le CNES pour les applications spatiales [157]. Les galets sont ensuite stockés dans des sachets en surpression d'azote sec et hermétiquement fermés. Cette opération se passe en salle blanche. Les éprouvettes planes, quant à elles, sont montées sur des racks de transport. Elles sont protégées par une plaque en PMMA qui n'entre jamais en contact avec les surfaces à revêtir. L'ensemble est ensuite placé dans des sacs dans lesquels le vide est réalisé. Ainsi les éprouvettes et les dépôts ne sont jamais en contact avec les sacs plastiques et avec l'air ambiant. Ce montage est réutilisé par l'entreprise réalisant le dépôt pour renvoyer les éprouvettes après avoir revêtu les surfaces avec le dépôt.

Lorsque toutes les éprouvettes sont reçues, elles ne sont sorties des emballages qu'au moment de réaliser les essais. Les emballages ouverts et fermés, ainsi que les éprouvettes, sont stockés sous hotte en salle blanche.

3.3 Dispositif expérimental utilisé

3.3.1 Tribomètre

Le dispositif expérimental utilisé est le tribomètre PEDEBA (PEtits DEBAtements) du LaMCoS (Figure II. 9 & Figure II. 10a et Annexe 3). Une description générale du dispositif se trouve en annexe. Ce dispositif est d'une grande rigidité afin de maîtriser au mieux les conditions de contact imposées (cf. problème lié au mécanisme Chap. I, section 2.1). Un asservissement permet de contrôler en continu les efforts et vitesses imposés.

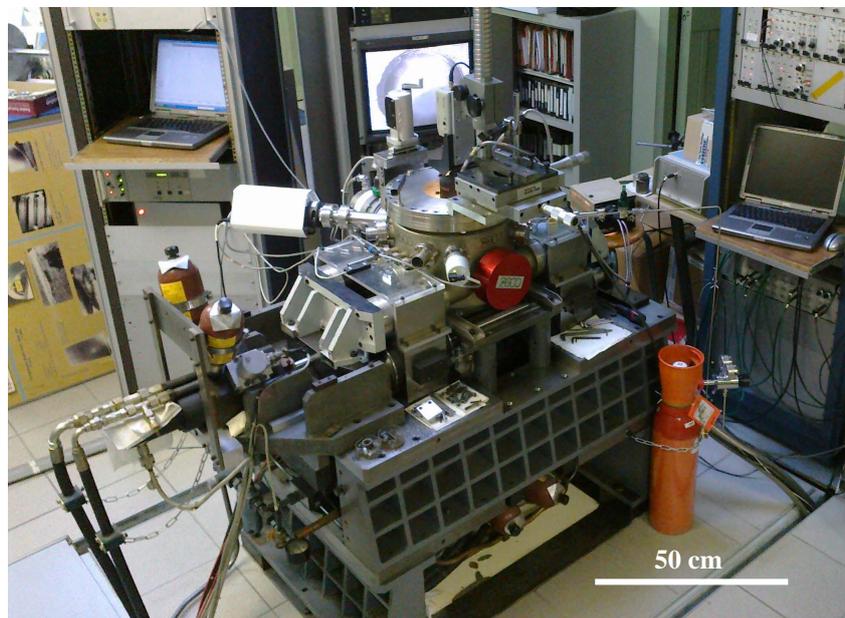
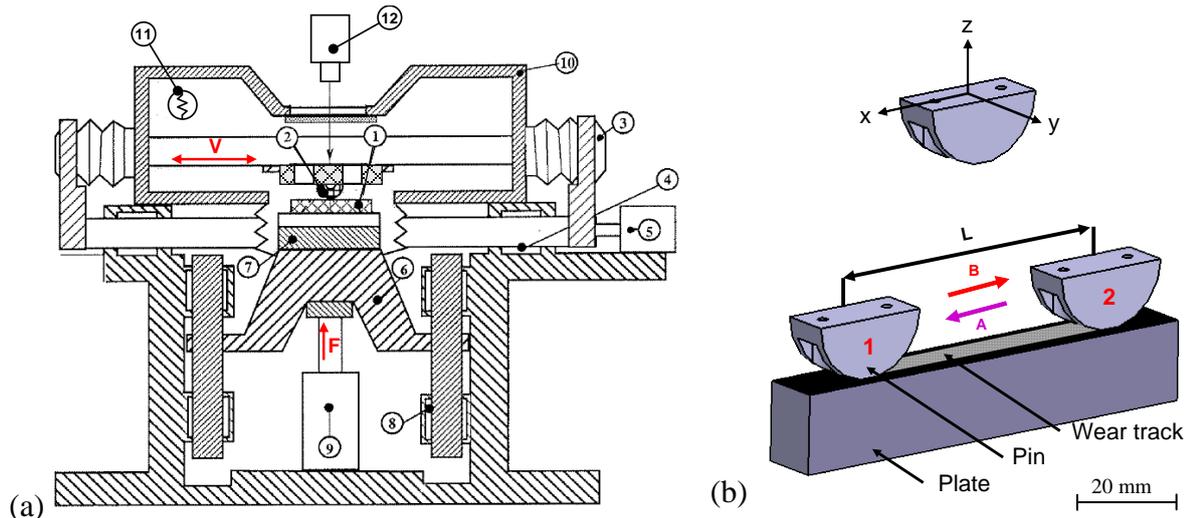


Figure II. 9 - Dispositif Pedeba équipé de l'enceinte à vide

La configuration de contact utilisée est le contact galet sur plan en glissement pur grande amplitude (Figure II. 10b). Une charge de 1000N est appliquée afin d'obtenir la pression de contact requise : 1 GPa (maximum de pression de Hertz). Ce niveau de charge a été choisi car se situe dans la gamme de fonctionnement et d'asservissement optimale. La géométrie du galet a donc été définie comme suit : $R_x = 12,5\text{mm}$ et $R_y = 500\text{mm}$ (Figure II. 10b).

Le montage des éprouvettes dans la chambre est réalisé de sorte que les particules de 3^{ème} corps reste sur la piste ou à proximité ce qui favorise la recirculation dans le contact (Figure II. 10b). En effet, les liaisons mécaniques visées par cette étude sont des liaisons dans lesquelles le contact est confiné, ce qui facilite la recirculation du 3^{ème} corps. De même, en microgravité les particules resteront a priori plus facilement dans le contact ou aux abords du contact.



(a) Schéma du tribomètre: 3+4+5=assemblage supérieur & 6+7+8+9=assemblage inférieur

- 1 - Eprouvette inférieure plane,
- 2 - Eprouvette supérieure bombée,
- 3&4 - Colonnes horizontales,
- 5- Vérin hydraulique,
- 6- Colonnes verticales et table inférieure,
- 7- Cellule de mesure de forces piézoélectrique tri-axiale,
- 8- Palier hydrostatique,
- 9- Vérin hydraulique,
- 10- Enceinte à vide,
- 11 - Spectromètre de masse,
- 12 - Caméra vidéo.

(b) Principe des essais réalisés:

- 1 - La force verticale est appliquée en position 1,
- 2 - Un mouvement alternatif $B + A$ est appliqué avec une amplitude L ,
- 3 - Après n cycles, le mouvement est arrêté et le contact est déchargé en position 2.

Figure II. 10 - Schéma du dispositif Pedeba et cycles des essais réalisés.

L'inconvénient des soufflets est le piégeage des espèces gazeuses dans tous les interstices et angles dus à leur géométrie. Par conséquent, pour homogénéiser l'atmosphère d'essai, 50 translations sans mise en contact sont effectuées dans les conditions de vitesse et d'amplitude avant chaque essai et quelle que soit la configuration environnementale. Pour les essais sous vide notamment, cela permet de minimiser au maximum l'effet du tribomètre sur la mesure et l'analyse du spectre de masse.

Chaque atmosphère est obtenue de la manière suivante :

- l'ultravide : le niveau de vide dans la gamme 10^{-6} Pa est atteint grâce à un ensemble de pompage à 2 étages composé d'une pompe à palettes couplée avec une pompe turbomoléculaire. La pression ambiante est mesurée avec une jauge de pression à cathode froide VSM72 ($5 \cdot 10^{-7}$ Pa - 10^5 Pa).
- le haut vide : le niveau de vide de $5 \cdot 10^{-3}$ Pa est atteint en réglant la pompe turbomoléculaire à 25% de ses capacités et en stabilisant manuellement la conductance de la vanne d'isolement.

- l'ambiance azote sec : un pompage jusqu'à un niveau de vide de 1.10^{-4} Pa est effectué. Immédiatement après la fermeture de la vanne d'isolement, l'azote est introduit via une vanne d'admission de gaz. Dès lors que la pression dans l'enceinte atteint $0,98.10^5$ Pa, la vanne d'admission est fermée.
- l'ambiance air humide : le niveau d'humidité est obtenu grâce à l'emploi de sel $Mg(NO_3)_2.6H_2O$. Une solution d'eau saturée en sel est contenue dans un erlenmeyer. Ce dernier est relié à l'enceinte à vide par deux tuyaux dont l'un est relié à une pompe péristaltique. La pompe en question fait circuler l'air contenu dans l'enceinte d'essai par l'erlenmeyer afin d'homogénéiser le taux d'humidité. Un hygromètre, monté à côté du galet et à 10 mm au-dessus de la piste, permet de suivre en continu le taux d'humidité au plus proche du contact (Figure II. 11).

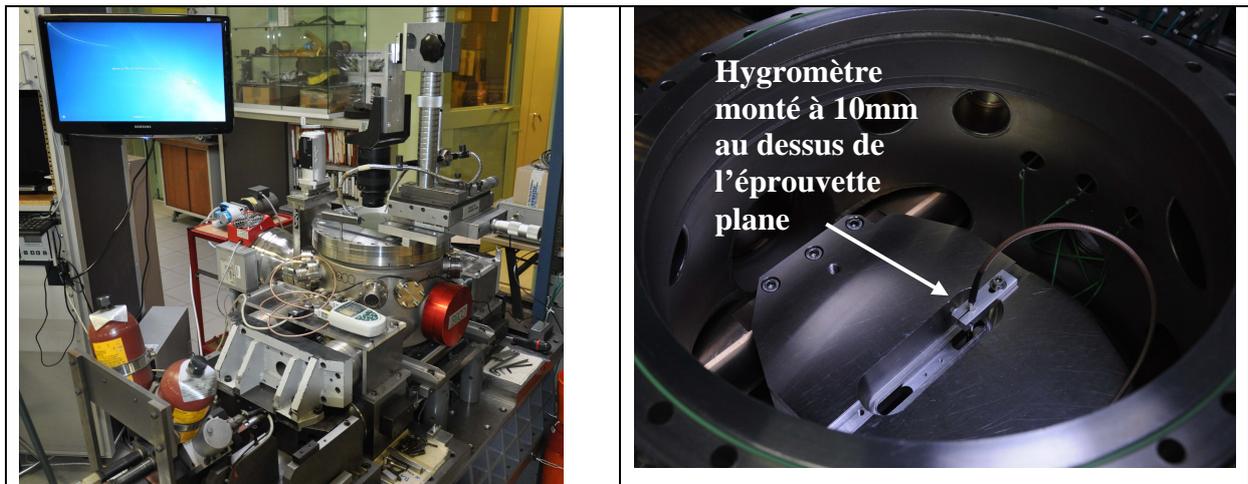


Figure II. 11- Montage pour essais sous air à hygrométrie contrôlée

Mis à part les essais sous air, les opérations de montage et de démontage des éprouvettes sont réalisées sous flux d'argon sec ($H_2O < 3$ ppm, $O_2 < 2$ ppm et $C_nH_n < 0,5$ ppm). Lors du démontage l'éprouvette plane est placée dans une boîte antistatique fermée. Toute l'opération se passe dans l'enceinte, ainsi la boîte est remplie d'argon ce qui minimise le risque de contact avec l'air.

La reproductibilité des essais est montrée dans l'Annexe 3.

3.3.2 Instrumentation

L'instrumentation temps réel à disposition sur le tribomètre répond à tout ou partie des besoins de la démarche d'investigation tribologique mise en place (Figure II. 1). La mesure d'efforts, la détection de gaz et la visualisation optique sont utilisées.

3.3.2.1 Mesures d'efforts

Les efforts normaux (F_z) et tangentiels (F_x) sont mesurés en continu par une cellule de mesure de forces piézoélectrique tri-directionnelle Kistler. Les mesures sont effectuées avec un échantillonnage réglé à 300Hz. Le frottement est défini comme le ratio F_x/F_z .

3.3.2.2 Détection de gaz

Un spectromètre de masse quadripolaire, PFEIFFER Vacuum, est utilisé pour analyser les gaz dans l'enceinte, y compris ceux désorbés/adsorbés par sollicitations tribologiques. Le spectromètre de masse est monté directement sur l'enceinte. Autrement dit, le filament est directement en contact avec l'environnement à analyser. L'inconvénient de ce montage est qu'au-dessus de 10^{-2} Pa de pression dans l'enceinte, le filament risque de se rompre. Par conséquent, les analyses en spectrométrie de masse ne sont possibles que lors des essais sous UHV et sous HV.

Le mode d'acquisition utilisé est le mode MID (Multiple Ion Detection). Pour un même temps de mesure, la mesure en mode MID sera plus précise que si elle était réalisée en mode analogique (cf. Annexe 2). Un calibrage précis est impossible à réaliser sur l'enceinte car le volume de la chambre environnementale n'est pas connu exactement, mais aussi car elle contient des câbles à gaine polymère dégazant légèrement et continuellement. Les spectres obtenus en mode MID reflètent néanmoins très bien la présence relative de chaque espèce. La mesure ne sera cependant que qualitative.

Compte tenu des espèces dégazées par le MoS₂ (cf. section 3.2.1.2) et l'AISI 440C (cf. section 3.2.2) sous sollicitations tribologiques, toutes les masses (m/z) correspondant à ces espèces et à leurs ions relatifs seront donc suivies durant l'acquisition (Tableau II. 4). Néanmoins, quelques essais furent conduits avec un suivi de toutes les masses entre 1 et 70. La probabilité d'avoir des masses supérieures à 70 étant faible dans notre cas. Ces essais démontrèrent que le MoS₂ désorbe également des hydrocarbures C_xH_y. Cependant, les masses suivies ne permettent pas de définir avec précision les valeurs de x et de y.

Espèces	H ₂ O	O ₂	CO	CO ₂	N ₂	H ₂ S	SO ₂	Ar	H ₂	C _x H _y
Principales masses respectives	18	32	28	44	28	34	64	40	1	44
	17	16	16	28	14	33	48	20	2	28
	16		12	22		32	32			16
							16			12
	1			16						1
				12						

Tableau II. 4 – Espèces gazeuses susceptibles d'être rencontrées et leurs masses m/z respectives

3.3.2.3 Visualisation optique du contact

Une caméra vidéo enregistrant dans le domaine du visible et permettant d'acquérir 25 images par seconde est utilisée. Un pixel de l'image acquise équivaut à une surface de 18μm x 18μm. Compte tenu du dispositif expérimental et du montage des éprouvettes (Figure II. 10) la visualisation de la trace de frottement se fait au travers du hublot. Le galet étant constitué d'AISI 440C, seule l'extrémité 1 de l'éprouvette plane est étudiée sur la vidéo.

3.4 Analyses post-essai

3.4.1 Analyses morphologiques

Les analyses morphologiques sont menées avec un MEB FEI QUANTA 600, chambre large à filament tungstène. Les trois modes d'imagerie SE, Topo et ZC (cf. section 2.2.1) sont utilisés afin d'obtenir un maximum d'informations sur les 1^{ers} et 3^{ème} corps analysés. Les images sont

majoritairement réalisées à 5 keV. Cette tension d'accélération permet d'obtenir d'importants détails dans l'étude morphologique des surfaces (cf. Annexe 2), et donc des interfaces entre les corps. Etudier précisément les interfaces et les 1^{ers} et 3^{èmes} corps permettra de décrypter les interactions entre eux.

3.4.2 Analyses chimiques

3.4.2.1 Analyses de surface

Le MEB est équipé d'une sonde EDX Oxford Instrument. Les analyses ne sont pas quantitatives car l'échantillon possède un relief important dans la trace de frottement. Il est donc impossible de certifier le caractère quantitatif des mesures. Cependant, en comparant les présences relatives de chaque espèce d'une zone à une autre, il sera possible de déterminer si une zone a plus réagi qu'une autre vis-à-vis d'un ou plusieurs éléments.

Des cartographies et analyses locales (moyennées sur la surface équivalente au diamètre du faisceau incident) sont réalisées. La tension utilisée pour les analyses est majoritairement égale à 10 keV. Quelques-unes sont effectuées à 5 keV afin de limiter l'influence du dépôt et du substrat sous-jacent. La tension de 10 keV permet une analyse plus fiable des couches de 3^{ème} corps sans révéler de manière prépondérante le substrat sous-jacent (cf. Annexe 2).

3.4.2.2 Analyses d'extrême surface

Les analyses d'extrême surface sont réalisées à l'aide d'un ToF-SIMS TRIFT III produit par Physical Electronics. Les analyses sont conduites par balayage de la surface (300µm x 300µm) à l'aide d'un canon d'ions Au⁺ pulsé sous une tension d'accélération de 22 keV et un courant ionique de 22 nA. Aucune compensation de charge n'est nécessaire pour notre étude. La dose ionique est conservée inférieure aux conditions statiques limites. Les données sont analysées avec le logiciel WinCadence. La calibration de masses est effectuée sur les ions secondaires des hydrocarbures. Les données sont ensuite normalisées par rapport l'intensité totale à laquelle sont retirées les intensités :

- des ions hydrogène H⁻ (très grande sensibilité aux variations de paramètres expérimentaux), fluor F⁻ et chlore Cl⁻ (car sont des contaminants) en mode négatif,
- des ions hydrogène H⁺ (même raisons qu'en mode négatif), sodium Na⁺, silicium Si⁺ et potassium K⁺ en mode positif. Les trois derniers sont également des contaminants.

Les écarts types sont calculés à partir de 3 mesures différentes effectuées dans chaque zone (centre trace, hors trace, extrémité 1, etc.) mais sur des surfaces différentes.

Pour des soucis de contamination du moyen d'analyse, seules les éprouvettes résultant d'essais arrêtés sous ultravide sont analysées. Les galets étant trop épais, il ne peuvent être analysés. La contrainte d'étudier les deux corps en contact ne peut donc pas être satisfaite pour cette analyse. Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, bien que le 3^{ème} corps piégé dans le contact reste principalement lié au galet après ouverture du contact, quelques morceaux restent collés à la piste de frottement sur l'éprouvette plane. Des informations relatives à sa composition peuvent donc en être retirées en prenant garde de ne pas les moyenner avec celle du 1^{er} corps environnant.

4 Conclusion

Le confinement du contact et le manque de moyens de mesure à même de fournir des données mécaniques et physicochimiques en temps réel sans perturber le contact, rendent extrêmement difficile l'étude du contact. Les conditions de mesure étant rarement optimales la quasi-totalité des données recueillies sont qualitatives. Ceci couplé à la forte pluridisciplinarité de l'étude du contact, implique de se « projeter » dans le contact afin d'en avoir une représentation et ainsi pouvoir en reconstituer sa vie. Afin de faciliter cette reconstitution, formaliser l'étude autour d'une ligne directrice principale sans en fermer les bifurcations potentielles paraît être un bon compromis.

La démarche d'investigation tribologique développée dans ce chapitre et synthétisée dans la Figure II. 1 donne accès à de nombreux débits solides et gazeux tout en conservant leur couplage et simultanéité. A cette fin, plusieurs mesures sont nécessaires. Cependant, mettre en place une telle analyse expérimentalement requiert de répondre à des contraintes parfois incompatibles avec la conservation des conditions et propriétés de contact. De même, certains appareils, à cause de leurs limites d'utilisation, ne peuvent être utilisés dans toutes les configurations d'essai. Un compromis doit donc être fait.

La réussite de l'étude repose donc également fortement sur la méthodologie de reconstitution de la vie du contact. Les diagrammes de la Figure II. 1 montrent notamment les différents niveaux de lecture des données qu'il est nécessaire d'appréhender afin de mener à bien la reconstitution. Cette dernière faisant appel à de nombreuses données à la fois mécaniques et physicochimiques, statiques et dynamiques, elle doit être rigoureuse et menée avec précaution.

Le dispositif expérimental et les moyens d'analyses étant désormais fixés, la démarche d'investigation tribologique peut être mise en œuvre sur un cas d'étude concret, le dépôt MoS₂ colonnaire. Ce dernier sera testé sous 4 environnements différents : UHV, HV, N₂ 0%HR et Air 50%HR. L'analyse sera très détaillée dans le 1^{er} environnement et une synthèse sera effectuée pour les autres.

Chapitre III – RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT D'UN DEPOT MoS₂ COLONNAIRE

1 INTRODUCTION.....	74
2 ESSAI SOUS UHV (10⁻⁶ PA).....	75
2.1 RESULTATS.....	75
2.1.1 <i>Temps réel</i>	75
2.1.1.1 Evaluation du facteur de frottement	75
2.1.1.2 Visualisation optique.....	76
2.1.1.3 Spectre de masses.....	78
2.1.2 <i>Post-essai</i>	80
2.1.2.1 MEB.....	80
2.1.2.2 EDX.....	87
2.1.2.3 ToF-SIMS.....	90
2.1.3 <i>Synthèse</i>	96
2.2 CONFRONTATIONS DES DONNÉES.....	97
2.2.1 <i>Phase 1 _ Cycles 1 à 3</i>	99
2.2.2 <i>Phase 2 _ Cycles 4 à 13</i>	100
2.2.3 <i>Phase 4 _ Cycles 27 à 150</i>	100
2.2.4 <i>Phase 3 _ Cycles 14 à 26</i>	102
2.3 RECONSTITUTION ET SCHEMATISATION DE LA VIE DU CONTACT.....	104
2.4 DISCUSSION SUR LE COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DU MoS ₂ SOUS UHV.....	105
2.5 ESSAIS MoS ₂ AMORPHE NON COLONNAIRE.....	107
2.6 SYNTHESE.....	109
3 A LA RECHERCHE DES DEBITS MANQUANTS : ^GQ_{SE} ET ^GQ_{ISRC}.....	110
3.1 IDENTIFICATION DU ^G Q _{SE} : ESSAI SOUS HV (10 ⁻³ PA).....	112
3.1.1 <i>Essai AISI 440C/AISI 440C</i>	114
3.1.2 <i>Synthèse</i>	116
3.2 IDENTIFICATION DU ^G Q _{ISRC} : ESSAI SOUS N ₂ SEC (10 ⁵ PA, 3PPM H ₂ O).....	116
3.2.1 <i>Essai « N₂ sec » puis UHV</i>	117
3.2.2 <i>Synthèse</i>	118
3.3 ESSAI SOUS AIR 50%HR – BASCULEMENT DES MODES D'ACCOMMODATION DE VITESSES ?.....	119
3.3.1 <i>Essai MoS₂ amorphe non colonnaire</i>	120
3.3.2 <i>Synthèse</i>	122
4 CONCLUSION.....	122

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est double. Premièrement il s'agit d'expliciter la méthode de reconstitution des débits et de la vie d'un contact en employant la démarche d'investigation tribologique développée dans le chapitre II. Afin d'illustrer cette reconstitution, le cas concret d'une lubrification par dépôt MoS₂ colonnaire sous différents environnements (cf. Chap. II, section 3) est utilisé. Le second objectif sera d'identifier les débits et leurs impacts sur l'accommodation des vitesses et le maintien de la lubrification au cours de l'essai de frottement. Autrement dit, il s'agira de déterminer leurs impacts sur le facteur de frottement.

Les débits à caractériser sont à la fois solides et gazeux. Il s'agit donc de comprendre les interactions existantes entre eux. Le Tableau III. 1 rappelle les circuits tribologiques solide et gazeux identifiés dans le chapitre I.

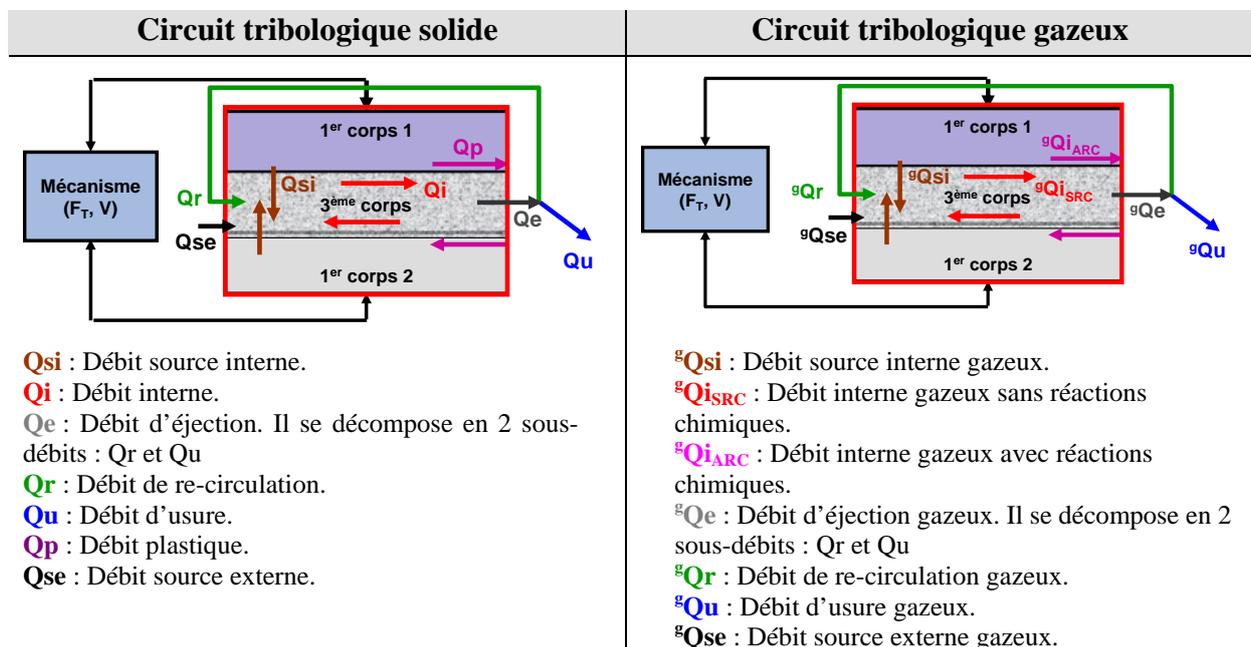


Tableau III. 1 - Circuits tribologiques solide et gazeux (cf. Chap I)

La démarche se déroulera en 2 grandes étapes :

1- La reconstitution des débits et de la vie d'un contact lubrifié avec du MoS₂ sous UHV (10⁻⁶ Pa). Nous évoluerons étape par étape dans la reconstitution des débits. Tout d'abord chaque mesure effectuée en temps réel ou post-essai sera analysée indépendamment. Ensuite, toutes les données seront confrontées entre elles. L'évaluation de chaque débit sera qualitative suivant une échelle allant de très faible (+) à très important (+++++). Elle sera représentée temporellement. La vie du contact sera alors partiellement reconstruite.

2- Les éléments manquants seront alors identifiés grâce aux essais sous les autres atmosphères (HV (10⁻³ Pa), N₂ sec (0%HR) et Air (50%HR)).

2 Essai sous UHV (10⁻⁶ Pa)

2.1 Résultats

2.1.1 Temps réel

2.1.1.1 Evaluation du facteur de frottement

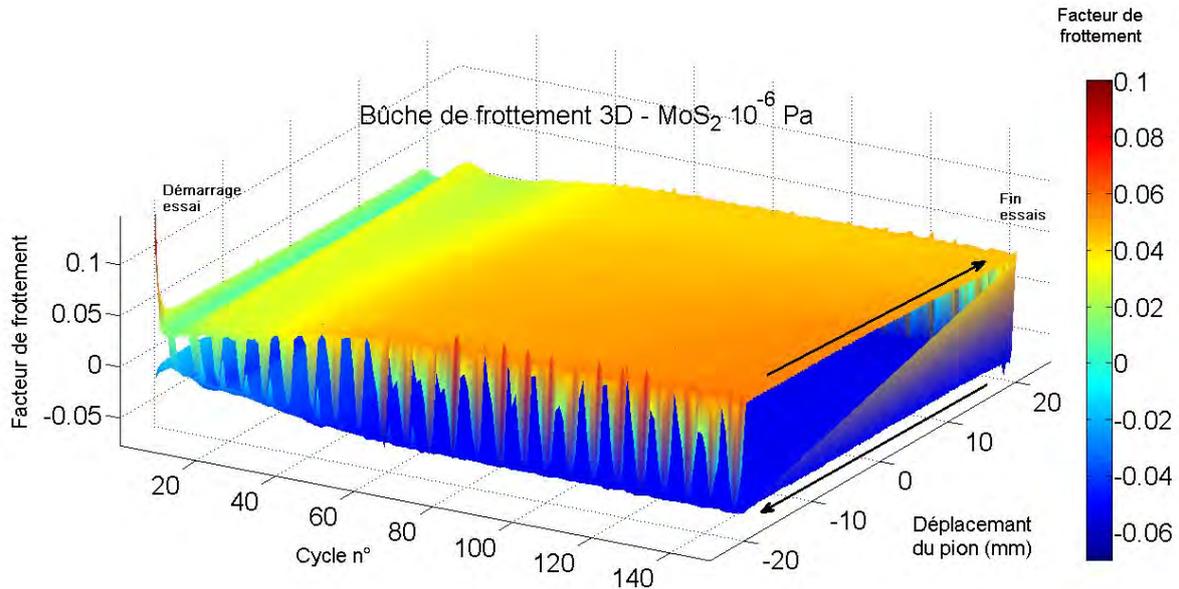


Figure III. 1 - Bûche de frottement 3D _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

La bûche de frottement (Figure III. 1) présente une évolution assez homogène du facteur de frottement sur la longueur de la trace. L'évolution du facteur de frottement en fonction des cycles présente certaines variations. Aucun évènement ponctuel ou localisé dans le temps et dans l'espace n'est détecté.

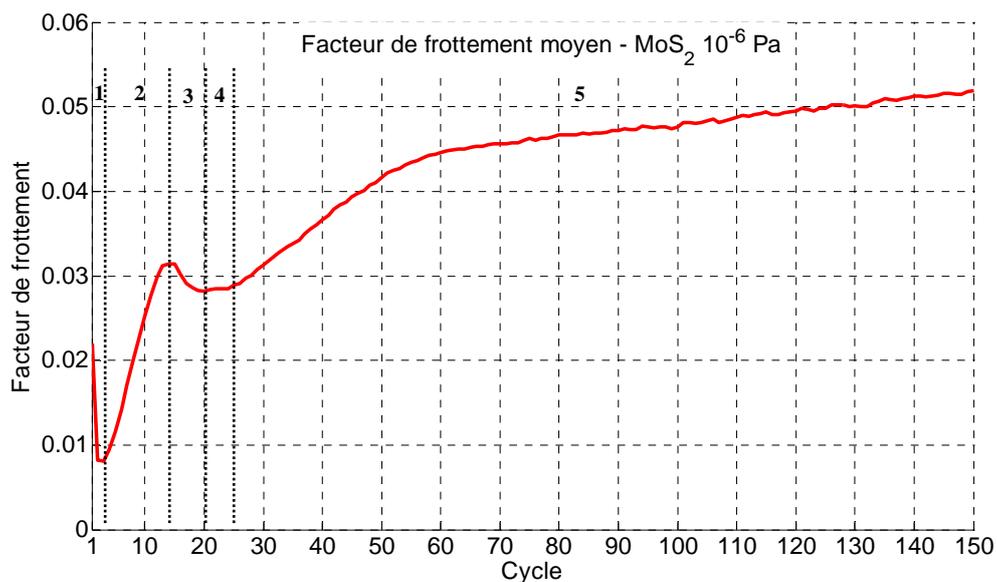


Figure III. 2 - facteur de frottement moyen par cycle _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

A contrario, le facteur de frottement moyen tout au long de l'essai (Figure III. 2) est assez fluctuant. En effet, différentes phases sont distinguables :

- 1- Entre le cycle 1 et le cycle 3 : une forte décroissance est observée. Le facteur de frottement passe de 0,02 à moins de 0,01, la valeur minimale,
- 2- Entre le cycle 3 et le cycle 13 : une forte croissance est observée. Le facteur de frottement croît de 0,01 jusqu'à un premier maximum d'environ 0,03,
- 3- Entre le cycle 14 et le cycle 20 : le facteur de frottement décroît légèrement pour atteindre un minimum légèrement inférieur à 0,03,
- 4- Entre le cycle 20 et le cycle 25 : le facteur de frottement reste stable
- 5- Entre le cycle 25 et le cycle 150 : le facteur de frottement croît une première fois assez fortement entre les cycles 25 et 55 puis faiblement entre les cycles 55 et 150. A l'issue de la forte croissance, le facteur de frottement est d'environ 0,045 et fini par atteindre une valeur légèrement supérieure à 0,05 en fin d'essai.

Le facteur de frottement ne fournit donc aucune donnée sur les débits de 3^{ème} corps solides et gazeux. Il ne démontre seulement que les mécanismes d'accommodation des vitesses et que les débits de 3^{ème} corps satisfont les critères d'obtention d'un facteur de frottement faible. Les critères sont à définir à l'aide des autres mesures et analyses.

2.1.1.2 Visualisation optique

Contrairement au facteur de frottement pour lequel 5 grandes phases se distinguent, seulement 4 sont dissociables sur la vidéo. Les particules restant en extrémités de trace après un cycle sont assimilées aux particules d'usures Qu. Les 4 phases sont les suivantes :

- 1- Entre le cycle 1 et le cycle 4 : une modification des propriétés de réflexion de la surface est observée. La surface semble fortement lissée. A cette échelle d'observation, il ne semble pas y avoir de particules de 3^{ème} corps créées ni éjectées du contact. Au cycle 4, cependant, quelques particules de 3^{ème} corps sont observables dans la trace de frottement. Elles viennent donc d'être créées (activation du débit source Qsi). D'autres sont observables en extrémité de trace (activation du débit d'éjection Qe et du débit d'usure Qu).
- 2- Entre le cycle 4 et le cycle 13 : Les propriétés de réflexion de la surface de la trace de frottement se modifient de nouveau. Des particules de 3^{ème} corps sont visibles dans la trace de frottement et semblent donc continuellement créées dans le contact. Qsi devient alors important. Seulement quelques-unes d'entre elles sont éjectées en extrémité de trace. Qu semble donc être très faible.
- 3- Entre le cycle 13 et le cycle 26 : un changement important intervient dans la trace de frottement. Le centre de la trace arbore un aspect granuleux. Cet aspect peut résulter de la présence d'une quantité importante de particules de 3^{ème} corps nouvellement générées (Qsi très important) et d'un relief plus important de la surface suite au détachement de ces particules de 3^{ème} corps. Malgré la présence de cette importante quantité de particules de 3^{ème} corps dans le contact, la quantité de particules de 3^{ème} corps éjectées du contact reste très faible. Qu reste donc très faible.

- 4- Entre le cycle 27 et le cycle 150 : la surface de contact subit d'importants changements. En effet, l'aspect granuleux est plus fortement marqué dans certaines zones tandis que dans d'autres zones, l'aspect granuleux acquis lors de la phase 3 est conservé. Ces changements d'aspect sont dans un premier temps localisés dans une zone couvrant environ $\frac{2}{3}$ de la surface de la trace de frottement et centrée autour de l'axe longitudinal (Figure III. 3, cycle 45). Ces changements d'aspect interviennent continuellement jusqu'aux alentours des cycles 60-65. Ensuite, jusqu'au cycle 80, des changements d'aspects similaires aux précédents sont toujours observables cycle après cycle mais sont de moins en moins marqués. Entre les cycles 27 et 80, de nombreuses particules sont générées dans le contact (Qsi très important) et un volume moyennement important d'entre elles est éjecté (Qu faible). A partir du cycle 81 et jusqu'à la fin de l'essai, le volume de particules éjectées est quasi-constant (Qu quasi nul). Certaines d'entre elles semblent être réutilisées par le contact tandis que d'autres sont éjectées. Un équilibre semble donc être atteint entre les particules de 3^{ème} corps générées (Qsi), éjectées (Qe) et réutilisées (Qr). Durant ces derniers cycles, les changements d'aspects sont peu importants (Qsi quasi nul) et ne sont plus localisés mais répartis sur toute la trace de frottement (Figure III. 3, cycle 110).

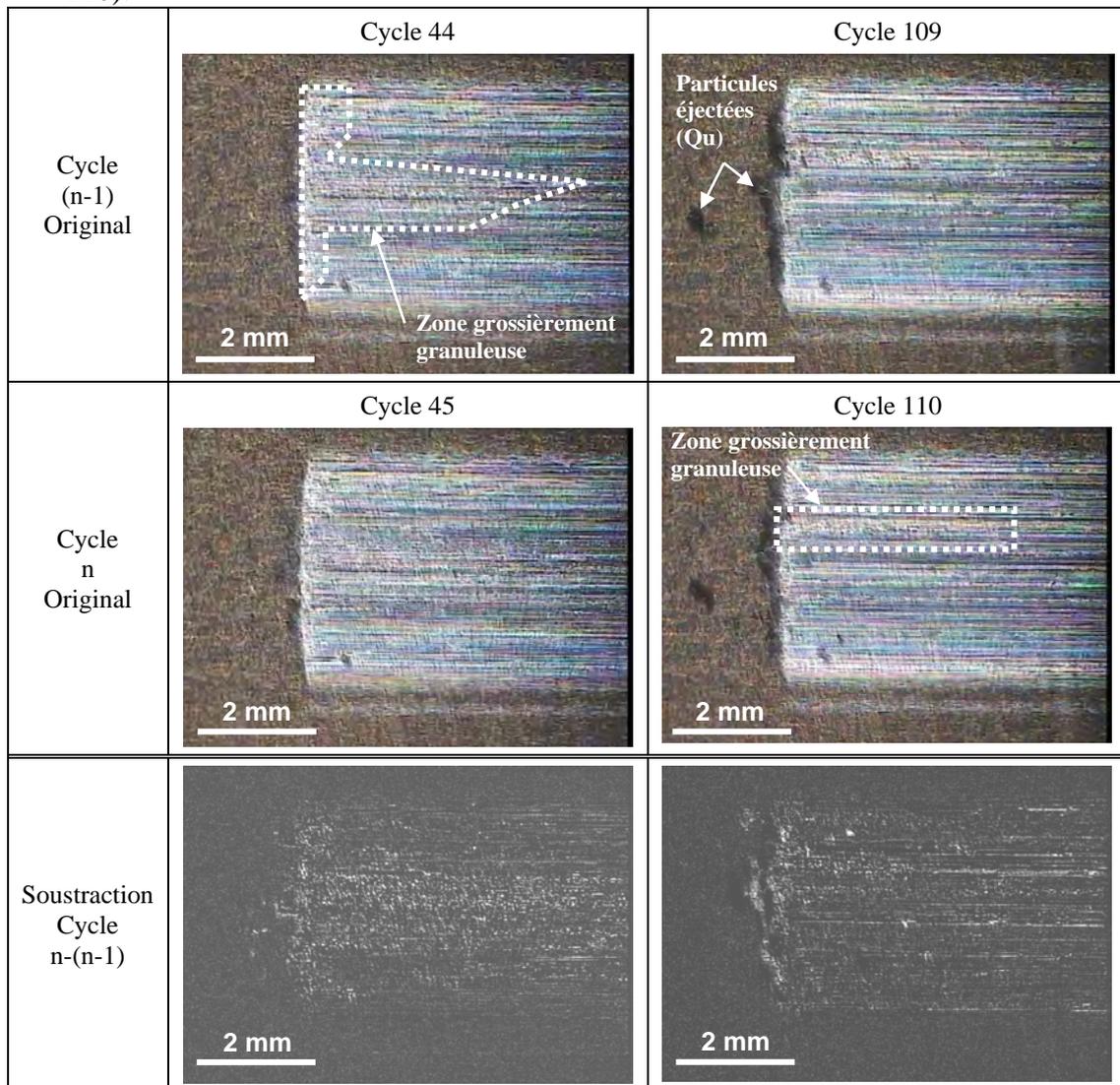


Figure III. 3 - Images extraites de la vidéo à 2 cycles différents n ainsi que la soustraction entre ces images et celles correspondent aux cycles (n-1) respectifs. Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

L'information de localisation des changements d'aspect est donnée par la soustraction entre les cycles n et cycles $(n-1)$. Cette opération de soustraction démontre également que la zone instantanée de contact (en blanc) est différente à chaque cycle.

Détectées grâce aux changements d'aspect dans la trace, les particules de 3^{ème} corps évoluant dans la trace de contact ont été assimilées au débit source interne (Q_{si}). Cependant, elles reflètent en partie le débit interne (Q_i) et peuvent également être reliées au débit de recirculation (Q_r) car elles ne sont pas piégées entre le pion et le plan. En effet, une fois générées, ces particules de 3^{ème} corps circulent vraisemblablement, pour la majorité, dans le contact lors du passage du galet. Ceci s'explique par le débit d'usure (Q_u) faible lorsque Q_{si} est très important.

De ce fait et compte tenu de l'échelle d'observation, seul le débit d'usure Q_u, dont l'image est le volume de particules de 3^{ème} corps éjecté en extrémité de trace, peut être qualitativement estimé. La Figure III. 4 présente le tracé qualitatif du débit d'usure Q_u.

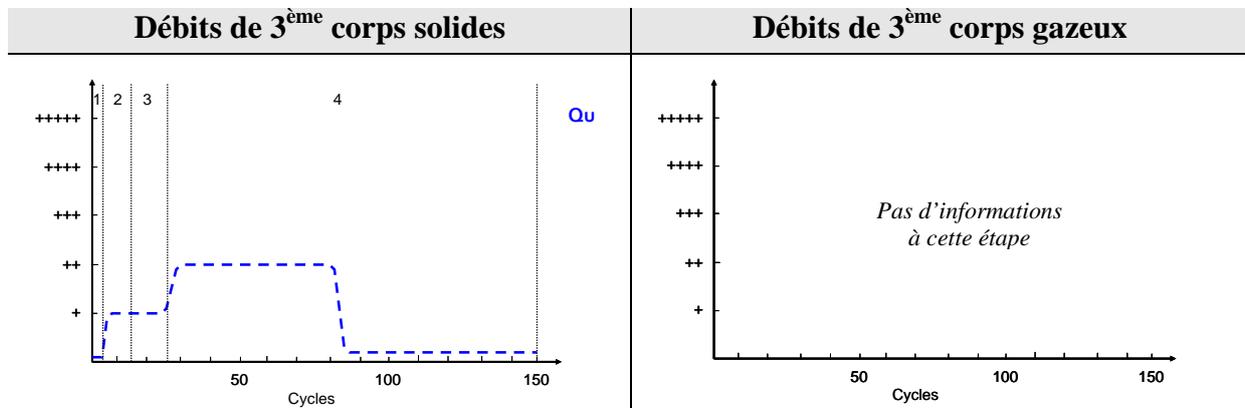


Figure III. 4 - Evaluation qualitative des débits de 3^{ème} corps _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

2.1.1.3 Spectre de masse

Le spectre de masse de la Figure III. 5 est le spectre obtenu lors de l'essai de frottement après soustraction du zéro machine (cf. Annexe 2). Le spectre de la Figure III. 6 présente quant à lui le spectre de la Figure III. 5 filtré par une moyenne glissante sur 10 cycles. Le but de ce filtrage est de mettre en exergue l'évolution des espèces gazeuses présentes dans l'enceinte lors de l'essai de frottement.

D'une manière générale, les spectres montrent que seule une désorption de gaz adsorbés en surface du dépôt et contenu dans son volume a eu lieu au cours de l'essai. Seul le débit d'éjection (^gQ_e) intervient donc. Les espèces désorbées sont principalement du dioxyde de carbone (CO₂), de l'eau (H₂O), des composés hydrocarbonés (C_xH_y) et du dihydrogène (H₂). La désorption de ces contaminants indique que le matériau subit « un nettoyage » sous sollicitations tribologiques. Les spectres peuvent se décomposer en 4 phases :

- 1- Entre le cycle 1 et le cycle 4, une augmentation soudaine de la quantité de gaz dans l'enceinte avec un pic très important lors du tout premier cycle (Figure III. 5).
- 2- Entre le cycle 4 et les cycles 13-14, une légère augmentation de la quantité de gaz dans l'enceinte est observée, voire un régime stable pour H₂O, C_xH_y et H₂.

- 3- Entre les cycles 13-14 jusqu'aux alentours du cycle 30, une augmentation importante de la quantité de gaz est observée. Un maximum est alors atteint.
- 4- Entre le cycle 30 et le cycle 150, une décroissance en deux temps est observée. Tout d'abord une décroissance douce jusqu'aux alentours du cycle 60 puis une décroissance assez faible jusqu'au cycle 150. Dès lors que l'essai est stoppé, le niveau de détection redevient immédiatement quasi nul.

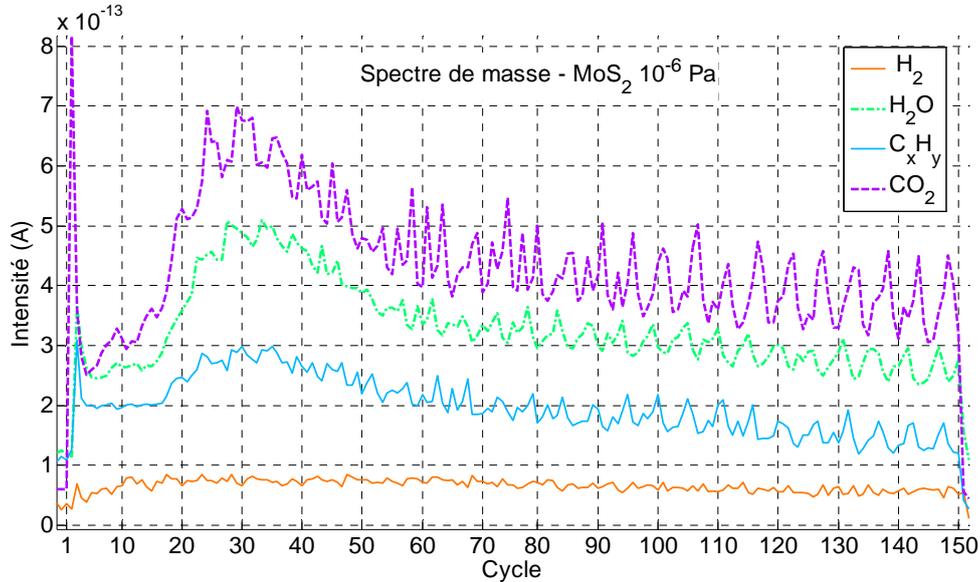


Figure III. 5 - Spectre de masse non filtré où le dégazage d'espèces adsorbées est présent (pic en début d'essai) et où une variation périodique en fin d'essai apparaît

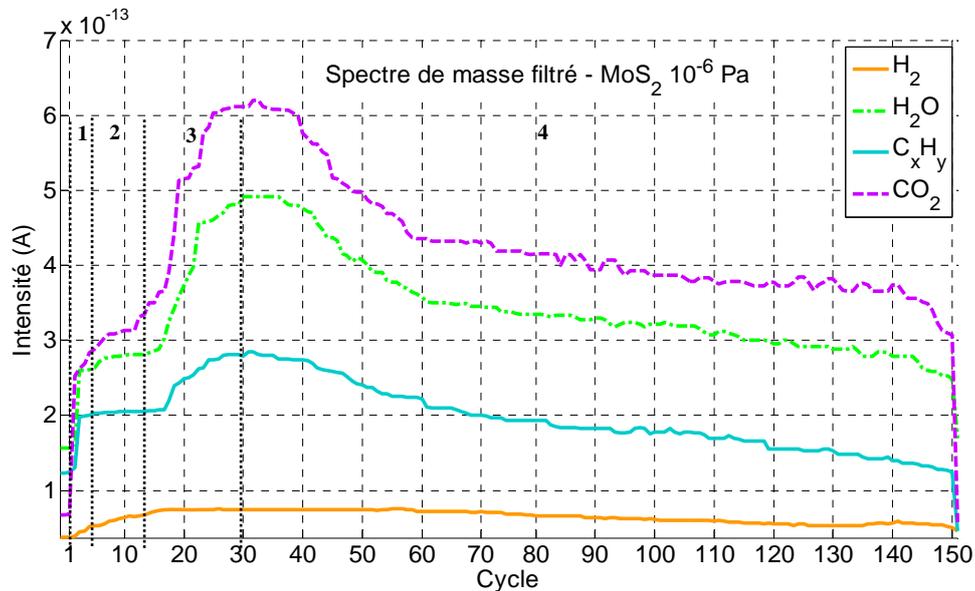


Figure III. 6 - Spectre de masse filtré où le dégazage d'espèces adsorbées n'est présent (pic en début d'essai) et où une variation périodique en fin d'essai disparaît

Le pic du cycle n°1 est attribué à la désorption des espèces adsorbées en surface de l'échantillon et n'ayant pas été désorbées par la mise sous vide initiale de l'enceinte d'essai. En effet, ce pic intervient pour toutes les espèces gazeuses contenues dans l'enceinte, dont

certaines ont été sélectionnées (Figure III. 5 et 6). A part celles présentées sur les spectres des Figure III. 5 et 6, le niveau de détection de toutes les autres redevient nul aux alentours du 3^{ème} cycle de frottement.

Des oscillations sont détectées autour de la valeur moyenne lors de la très faible décroissance de la détection de la phase 4. Elles présentent une période d'environ 7 cycles soit 280s. Cette période ne correspond à aucun problème potentiel lié à l'acquisition ou au réseau électrique. De plus les oscillations des H₂O et C_xH_y sont approximativement en phases mais sont en oppositions de phase avec celles de CO₂. Les variations de H₂ sont de trop faible amplitude pour être exploitables. Il semble donc qu'il puisse y avoir consommation des premiers et désorption du dernier, ou vice et versa. L'opposition de phase indique souvent l'intervention d'une ou plusieurs réactions chimiques entre les corps solides en présence et les gaz consommés. Ceci induirait donc l'existence d'un débit gazeux interne avec réaction chimique (^gQ_{iARC}) au sein du contact.

^gQ_{iARC} étant assez hypothétique compte tenu des amplitudes d'oscillation, seul ^gQ_e est qualitativement évaluable. Ses variations sont identiques à celle du spectre moyenné dans la mesure où la tendance générale du spectre indique une désorption. De plus ^gQ_{iARC} étant extrêmement faible et la désorption intervenant uniquement au cours du frottement, ^gQ_e s'avère être en partie l'image du débit source interne gazeux (^gQ_{si}). Néanmoins, il est impossible d'évaluer par le spectre la proportion de gaz générée sous sollicitations tribologiques restant dans le contact. Il est donc difficile d'évaluer le delta existant entre ^gQ_e et ^gQ_{si}. Pour finir, la consommation d'espèce(s) gazeuse(s) étant très faible, l'évolution générale ^gQ_e est la même que celle du débit d'usure gazeux (^gQ_u). La Figure III. 7 ne présente donc que le tracer du ^gQ_u.

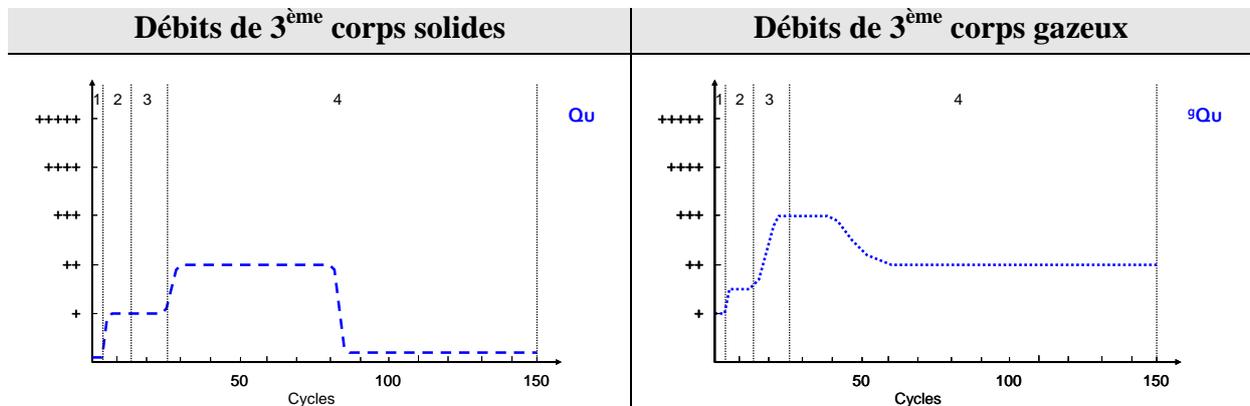


Figure III. 7 - Evaluation qualitative des débits de 3^{ème} corps _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

2.1.2 Post-essai

2.1.2.1 MEB

Les analyses post-essais réalisées au MEB montrent l'existence de 2 entités de nature totalement différentes. Nous appellerons la première « film de 1^{er} corps » et la seconde « couche de 3^{ème} corps ».

Le film de 1^{er} corps

Le film de 1^{er} corps est localisé à la surface du dépôt après sollicitations tribologiques. Il fait également partie intégrante du dépôt. Il couvre presque l'intégralité de la trace de frottement et est de très faible épaisseur (<100nm). La trace de frottement de l'essai interrompu au 3^{ème} cycle ne présente que le film de 1^{er} corps dans la trace. Ce film est issu d'une déformation plastique des têtes de colonnes. La Figure III. 8 présente le changement d'aspect du dépôt après 3 cycles de frottement. On remarque notamment le lissage du dépôt, l'étêtement des hétérogénéités du dépôt originel. Ces hétérogénéités sont des colonnes de taille anormalement élevée donnant l'impression d'être en présence de « billes » de MoS₂ en surface du dépôt.

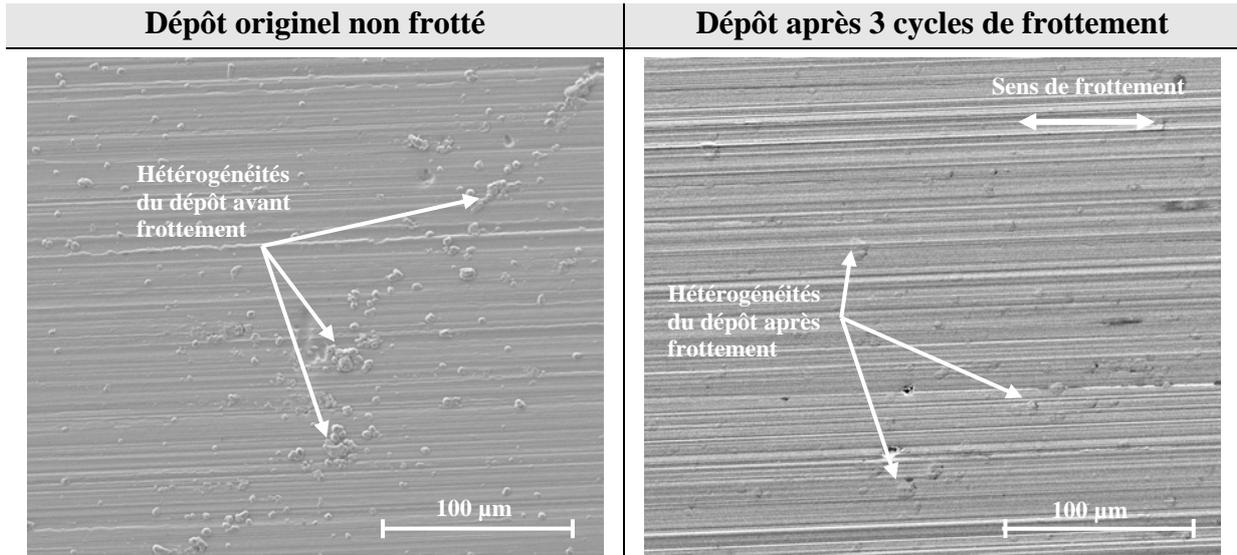


Figure III. 8 - Modification de la surface du dépôt après 3 cycles de frottement

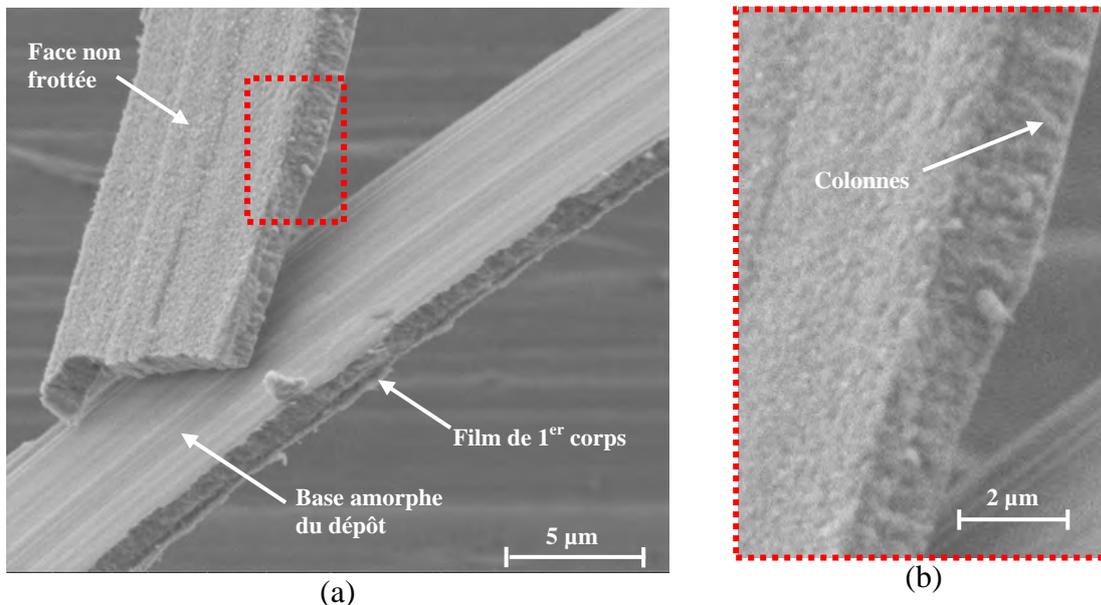


Figure III. 9 - (a) Morceaux de dépôt désolidarisés du substrat sous sollicitations tribologiques : l'un a subi du frottement et l'autre non. (b) Zoom sur la structure colonnaire du dépôt.

La Figure III. 9 présente quant à elle deux morceaux de dépôts qui se sont désolidarisés du substrat suites aux sollicitations tribologiques. On remarque notamment sur la tranche du morceau retourné que du film de 1^{er} corps dépasse légèrement. Cette coupe met en évidence la fine épaisseur de ce film : $<100\text{nm}$ contre un peu plus de $1\mu\text{m}$ pour le dépôt originel.

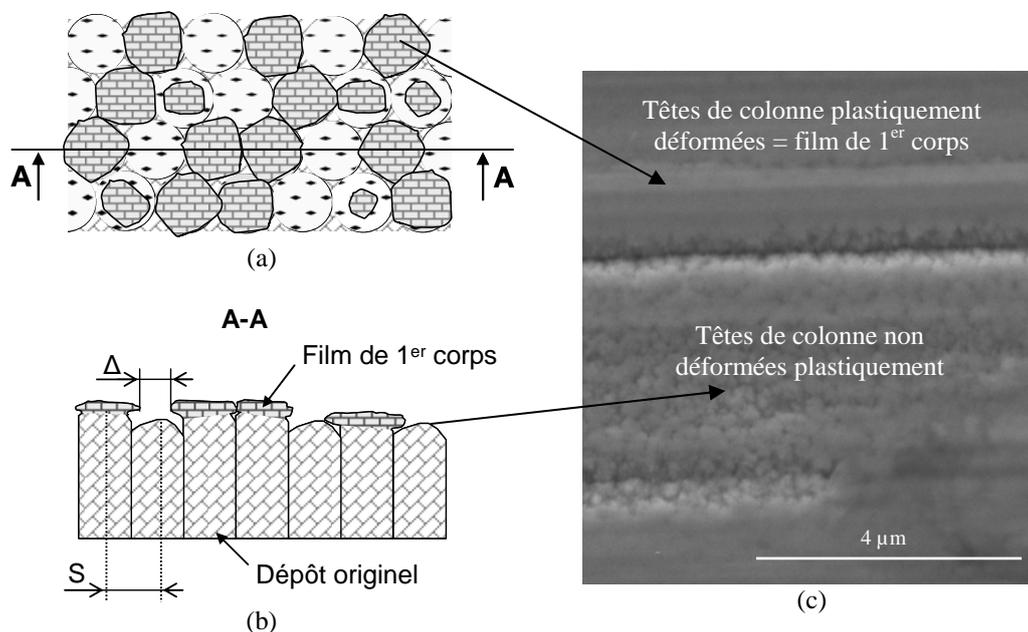


Figure III. 10 – Schéma du film de 1^{er} corps. Vue de dessus (a) et en coupe (b)

La Figure III. 10 présente un schéma de principe de l'écrasement des têtes de colonnes et de formation du film de 1^{er} corps. Les têtes sont écrasées puis extrudées dans le plan de la surface du dépôt. Elles se rejoignent petit à petit donnant ainsi l'impression d'un film cohérent lorsque $\Delta \rightarrow 0$. Le paramètre S correspond à la distance moyenne entre les axes principaux des colonnes.

Le film de 1^{er} corps est observé sur toutes les éprouvettes et aux différents stades d'essais étudiés, à savoir :

- à 3 cycles (Figure III. 8 & Figure III. 9), c'est-à-dire lorsque le facteur de frottement (Figure III. 2) et la détection de gaz (Figure III. 5 et 6) sont les plus faibles, et avant activation du débit source interne Q_{si} (information vidéo),
- à 10 cycles, c'est-à-dire lorsque le facteur de frottement augmente vers son premier extremum (Figure III. 2), que la détection de gaz reste très faible (Figure III. 5 et 6), et que le débit source interne est activé (présence de particules de 3^{ème} corps dans la trace observée par la vidéo),
- à 150 cycles (Figure III. 12), c'est-à-dire lorsque le régime stable est établi à la fois au niveau du facteur de frottement (Figure III. 2), de la détection de gaz (Figure III. 5 et 6), ainsi que visuellement.

Au-delà de 3 cycles, des cratères sont observés dans la trace de frottement (Figure III. 11b). Ils se localisent préférentiellement aux endroits où se trouvent les hétérogénéités du dépôt. En effet, il semble que ces cratères se forment suite à la décohésion de ces hétérogénéités à la fois des colonnes voisines et du substrat (Figure III. 11). Il arrive également que le dépôt se désolidarise localement du substrat créant ainsi des particules parallélépipédiques telles que

celles présentées sur la Figure III. 9. De ce fait, il semble que le paramètre S du dépôt colonnaire (Figure III. 10) ait une influence déterminante sur la tenue mécanique du dépôt sur le substrat, et sur la taille des particules de 3^{ème} corps créées dans le contact à partir du dépôt. Néanmoins, ces morceaux de dépôts et hétérogénéités détachées sont cassés en toutes petites particules re-circulant dans le contact et ne sont donc que très rarement complètement éjectées. De même, dès lors qu'un cratère est formé, un phénomène « d'auto cicatrisation » du dépôt intervient. Le cratère est en effet comblé par des particules de 3^{ème} corps.

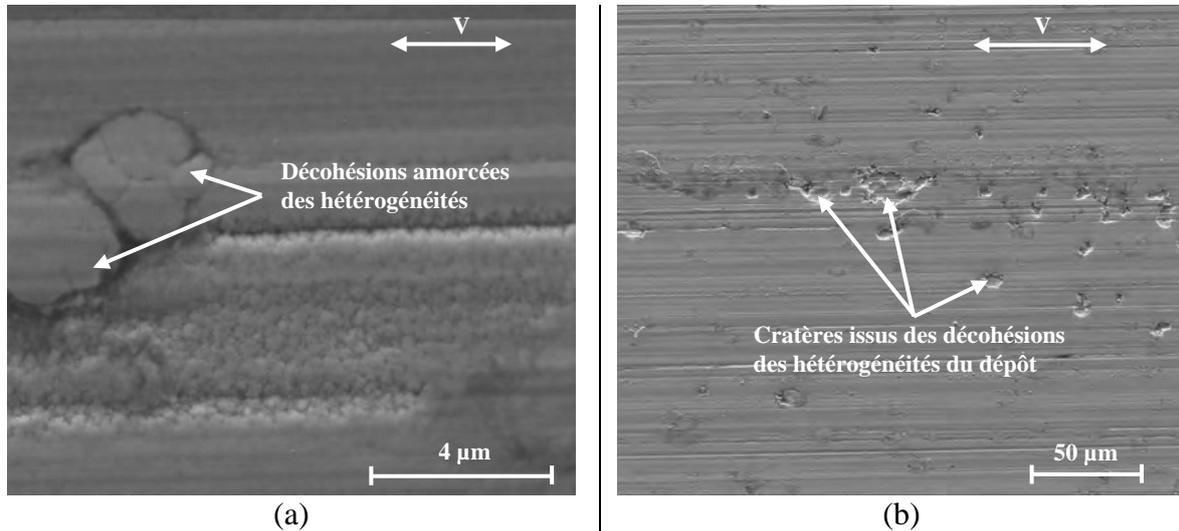


Figure III. 11- (a) Zoom sur une amorce de décohésion d'une hétérogénéité du dépôt dans la trace de frottement ; (b) vue globale d'une zone de la trace fortement cratérisée suite à de multiples décohésions. Après 10 cycles de frottement.

De plus, la base amorphe du dépôt (Chap. II, section 3.2.1.2, Figure II.8) est très solidaire du substrat et ne se détache que très rarement lors de ces décohésions. Cette base amorphe jouerait ainsi le rôle de lubrifiant comme l'indique Spalvins en 1991 [140].

Il est intéressant de noter que l'essai stoppé à 10 cycles (Figure III. 11) montre que les hétérogénéités du dépôt sont la première source de 3^{ème} corps du débit source interne Qsi devant la décohésion du film de 1^{er} corps des colonnes. En effet, cette dernière semble intervenir dès lors que les têtes n'ont plus de degrés de liberté dans leur extrusion, autrement dit lorsque chaque tête de colonne déformée plastiquement rejoint ses voisines, $\Delta = 0$ dans toutes les directions (Figure III. 10). Dans ce cas, il n'y a plus d'accommodation plastique possible pour le film de 1^{er} corps qui se détache alors des colonnes sous-jacentes. Ce détachement permet, en sacrifiant une partie de la surface du dépôt, d'en protéger son volume. Le film 1^{er} corps, formé des têtes de colonnes déformées plastiquement liées entre elles, devient donc du 3^{ème} corps qui alimente le contact.

La couche de 3^{ème} corps

La couche de 3^{ème} corps est pigée entre le galet et l'éprouvette plane (schématisée en orange sur la Figure III. 12). Cette couche se forme dès la deuxième phase de frottement (cycles 4-13) et son épaisseur croît jusqu'à atteindre une épaisseur limite homogène d'approximativement 900nm (Figure III. 12a, d). Cette couche de 3^{ème} corps se concentre principalement dans une zone représentant environ $\frac{2}{3}$ de l'ellipse de contact et est centrée sur le petit d'axe de cette dernière. Après ouverture du contact, la majorité de la couche reste liée au galet.

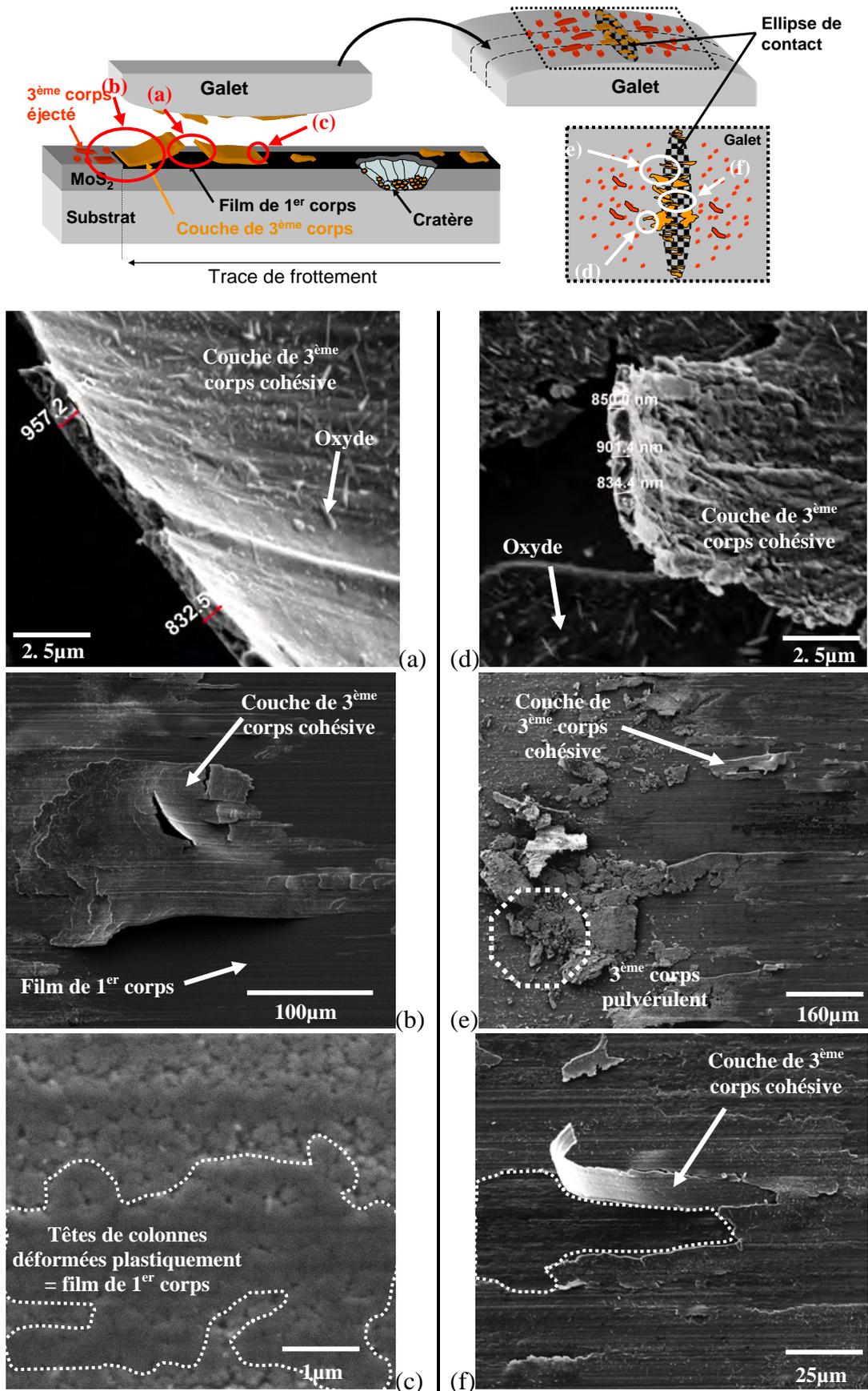


Figure III. 12 – Analyses post-essai d'un essai à 150 cycles. Schéma de la trace de frottement à la fin de l'essai, après décollement du galet. Images MEB de l'éprouvette plane (a, b, c) et du galet (d, e, f). La direction de glissement est horizontale.

La couche de 3^{ème} corps est un agglomérat de particules de petites tailles (largeur et longueur < 300nm, épaisseur de quelques dizaines de nanomètres) qui sont organisées et orientées dans le plan de glissement. Ce plan est parallèle à la surface du dépôt. Les particules ont la même morphologie que les têtes de colonne plastifiées formant le film de 1^{er} corps (Figure III. 13). La couche de 3^{ème} corps semble adhérer au film de 1^{er} corps car quelques morceaux de la couche restent liés au film de 1^{er} corps après le passage du galet. De plus, cette couche démontre aussi une grande aptitude à s'écouler plastiquement à l'intérieur du contact : elle s'extrude assez facilement. Dans certaines zones, la couche de 3^{ème} corps s'élève (Figure III. 12f). Cette élévation peut résulter soit de contraintes résiduelles dans la couche, soit d'un phénomène d'adhésion à la contre surface, c'est-à-dire au film de 1^{er} corps dans le cas de la couche présentée sur la Figure III. 12f.

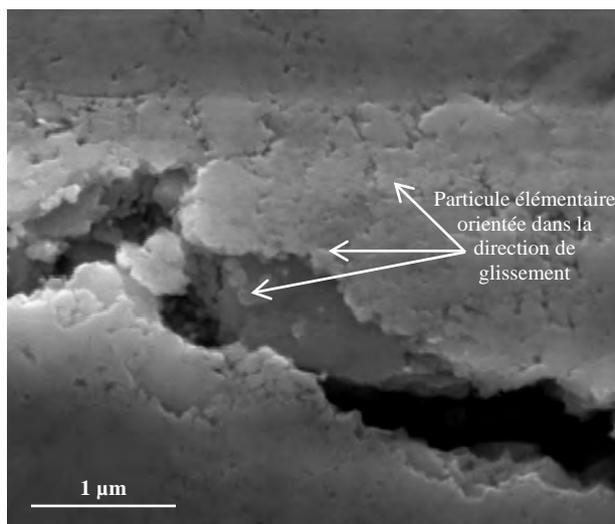


Figure III. 13 – Couche de 3^{ème} corps avant compactage

Ensuite, deux types de morphologie sont observables au sein même de la couche de 3^{ème} corps piégée dans le contact : pulvérulent (faible cohésion) et cohésif (forte cohésion) (Figure III. 12b, e). A ces morphologies sont associés deux modes de rupture respectivement : effritement (Figure III. 12e, zone octogonale) et rupture fragile (Figure III. 12a, b et d). La couche de 3^{ème} corps cohésive est principalement située dans la trace.

Les particules d'usure (Figure III. 12, en rouge sur le schéma et 3^{ème} corps pulvérulent sur la photo e), c'est-à-dire les particules définitivement éjectées de la trace de frottement, sont plus grosses (> 1µm) que celles circulant dans le contact et composant la couche de 3^{ème} de corps. Leur taille est en effet inférieure à 300nm. Les particules d'usure sont soit des grosses particules de 3^{ème} corps isolées, soit des amas de plus petites particules. Ces amas sont fragiles et semblent difficilement déformables plastiquement. Néanmoins, leur faciès démontre une extrusion subie dans le contact avant éjection.

En termes de débits, les analyses MEB ont démontré qu'au cours des 3 premiers cycles de frottement, le 1^{er} corps subissait des déformations plastiques fortes localisées à sa surface et que la surface nouvellement créée formait le film de 1^{er} corps. Ce film de 1^{er} corps, via les déformations plastiques qu'il subit, accommode les vitesses durant ces 3 cycles de frottement. De plus, aucun 3^{ème} corps est créé d'après l'analyse à 3 cycle, l'accommodation ne se réalise donc que par déformations plastiques (M3) localisées dans le film de 1^{er} corps (S5) et par

cisaillement (M3) à l'interface (S4) entre le galet et le 1^{er} corps (Tableau III. 2, 3 cycles). Le débit plastique dans le 1^{er} corps (Q¹_p) est alors identifiable et est très élevé (Figure III. 14, phase 1). Aucun 3^{ème} corps n'étant créé, le débit plastique dans le 3^{ème} corps est (Q³_p) donc nul.

Ensuite (Tableau III. 2, 10 cycles) une production de particules de 3^{ème} corps s'opère et alimente le contact. Il y a donc activation du débit source interne Q_{si} par rupture (M2) au sein du 1^{er} corps (film et dépôt) (S5). Il est difficile d'établir clairement ce qui se passe au sein le contact. Des particules de 3^{ème} corps (S3) circulent dans le contact (M4), se modifient plastiquement (M3) et se réarrangent pour former peu à peu la couche de 3^{ème} corps (S3). Durant cette phase transitoire, Q³_p augmente (Figure III. 14, phases 2 et 3) une fois créé, le 3^{ème} corps subit des déformations plastiques. Q³_p prenant part à l'accommodation des vitesses, Q¹_p diminue.

	Schéma	SiMj
3 cycles	<p>S1 = Galet S5 = Film de 1^{er} corps + dépôt + substrat S4 = interface S1/S5</p>	S4M3 S5M3
10 cycles	<p>S1 = Galet S3 = 3^{ème} corps S5 = Film de 1^{er} corps + dépôt + substrat S2 = interface S1/S3 S4 = interface S3/S5</p>	S3M3, S3M4 S4M3 S5M2, S5M3
150 cycles	<p>S1 = Galet S3 = 3^{ème} corps S5 = Film de 1^{er} corps + dépôt + substrat S2 = interface S1/S3 S4 = interface S3/S5</p>	S3M3 S4M2, S4M3 S5M3

Tableau III. 2 - Schématisation du contact issue des analyses MEB aux différents instants

La couche de 3^{ème} corps ainsi formée est principalement liée au galet, piégée dans le contact et accommode les vitesses par déformation plastique principalement (M3). Du cisaillement (M3) à l'interface (S4) entre la couche de 3^{ème} corps et le film de 1^{er} corps intervient également et contribue à l'accommodation des vitesses. Des morceaux de la couche de 3^{ème} corps restant liés au film de 1^{er} corps après le passage du pion indiquent l'existence d'une adhésion forte entre le film de 1^{er} corps et la couche de 3^{ème} corps. Par conséquent, en régime de frottement stabilisé (Tableau III. 2, 150 cycles), il y a rupture de cette adhésion (M2) pour permettre le cisaillement (M3) à l'interface (S4). Pour finir, le film de 1^{er} corps (S5) continue de se déformer plastiquement (M3) afin d'accommoder les vitesses. Néanmoins, c'est la couche de

3^{ème} corps qui semble être l'élément principal de l'accommodation des vitesses comparée au film de 1^{er} corps. Q^{3p} est donc très élevé et Q^{1p} plus faible qu'en début d'essai mais reste moyennement élevé (Figure III. 14, phase 4).

L'analyse au MEB a également permis d'identifier un débit interne Qi très élevé dès l'activation du débit source interne (Qsi) qui alimente le contact en particules. Il semblerait maintenir ce niveau élevé jusqu'au cycle 150. Au contraire, Qsi semble élevé aux alentours du cycle 10 mais assez faible aux alentours du cycle 150. Contrairement aux débits Q^{1p} et Q^{3p} dont les particules, éjectées ou non, en retranscrivent l'histoire, celle de Qsi et Qi ne peut pas être évaluée par une analyse au MEB uniquement. D'autres mesures sont donc nécessaires. La Figure III. 14 ne présente alors que l'évaluation des débits plastiques Q^{1p} et Q^{3p}.

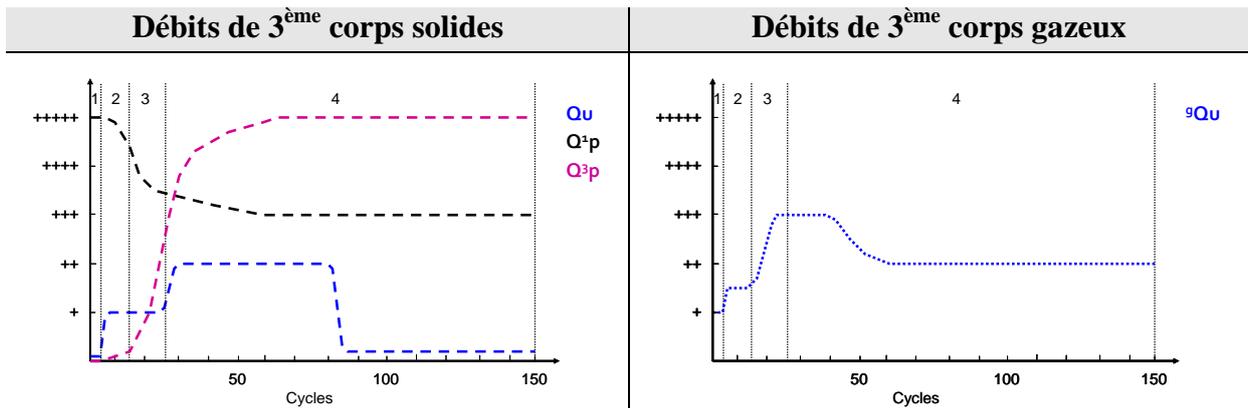


Figure III. 14 - Evaluation qualitative des débits de 3^{ème} corps _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

2.1.2.2 EDX

Les analyses EDX mettent en avant des aspects de compositions chimiques élémentaires et de morphologiques du film de 1^{er} corps et de la couche de 3^{ème} corps.

- Morphologiquement, les analyses montrent que de petits îlots de MoS₂ sont répartis sur la surface du galet et sont situés sous la couche de 3^{ème} corps (Figure III. 15b, zone délimitée par les pointillés). Ils joueraient le rôle de piliers sur lesquels reposerait la couche de 3^{ème} corps.

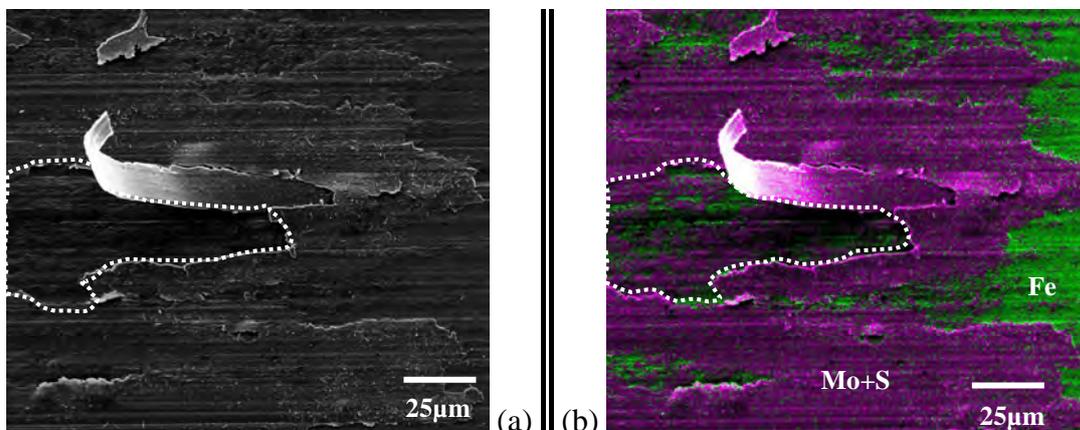


Figure III. 15 – Analyses EDX effectuées sur le galet après essai sous 10⁻⁶ Pa : (a) image MEB et (b) l'analyse EDX correspondante. Sur l'image EDX (b). La direction de glissement est horizontale. Tension d'accélération : 10 keV

- Chimiquement, les analyses du galet révèlent que le 3^{ème} corps est principalement constitué de Mo, S, C et O. En effet, C est présent dans tout le 3^{ème} corps avec une répartition partiellement homogène (cycles 3 et 10). En effet, la concentration de C dans le 3^{ème} corps varie spatialement dans la trace. De plus cette répartition s'homogénéise au fur et à mesure des cycles (10 cycles vs 150 cycles). La différence qui au départ était détectable, ne l'est plus au bout de 150 cycles.

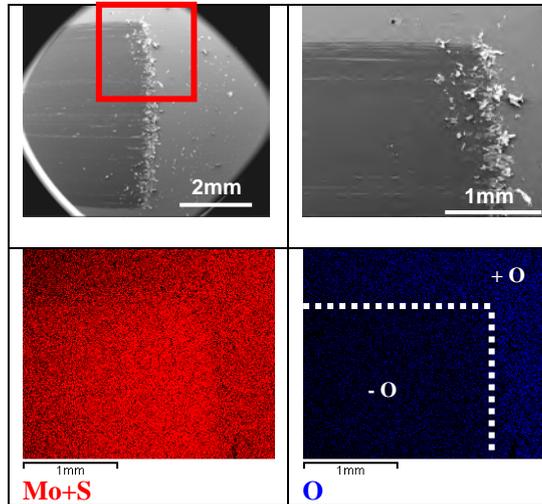


Figure III. 16 – Analyse EDX du plan – MoS₂ sous 10⁻⁶ Pa. Tension d'accélération : 10 keV

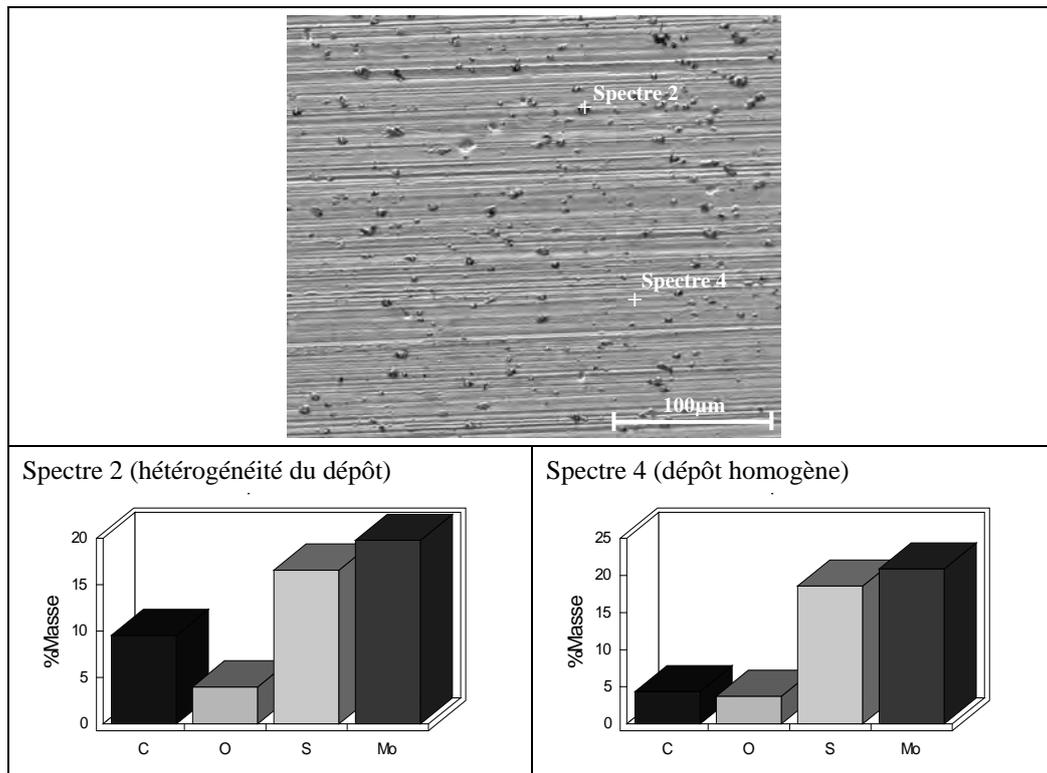


Figure III. 17 – Analyse EDX du dépôt original. Analyses de l'éprouvette dont le test est stoppé à 10 cycles. Tension d'accélération : 10 keV.

Les analyses effectuées sur l'éprouvette plane montrent que la présence d'oxygène est moins importante dans la trace de frottement qu'à l'extérieur (Figure III. 16). Cette observation est

en accord avec les mesures effectuées par spectrométrie de masse qui indiquent une désorption d'H₂O et de CO₂ notamment. Ces analyses indiquent également la présence de C à la fois dans la trace et à l'extérieur (Figure III. 17 et Figure III. 18). Cependant, à l'extérieur de la trace, dans le dépôt non frotté, l'analyse détecte plus de C dans les hétérogénéités du dépôt (Figure III. 17). Cela ne semble pas surprenant dans la mesure où il a été démontré que les contaminants (H₂O et hydrocarbonés notamment) contenus dans les enceintes de dépôt sous vide et dans les plasmas de dépôt modifient les structures de dépôts en engendrant notamment des structures colonnaires [155][156]. Les hétérogénéités sont donc de gros réservoir de contaminants.

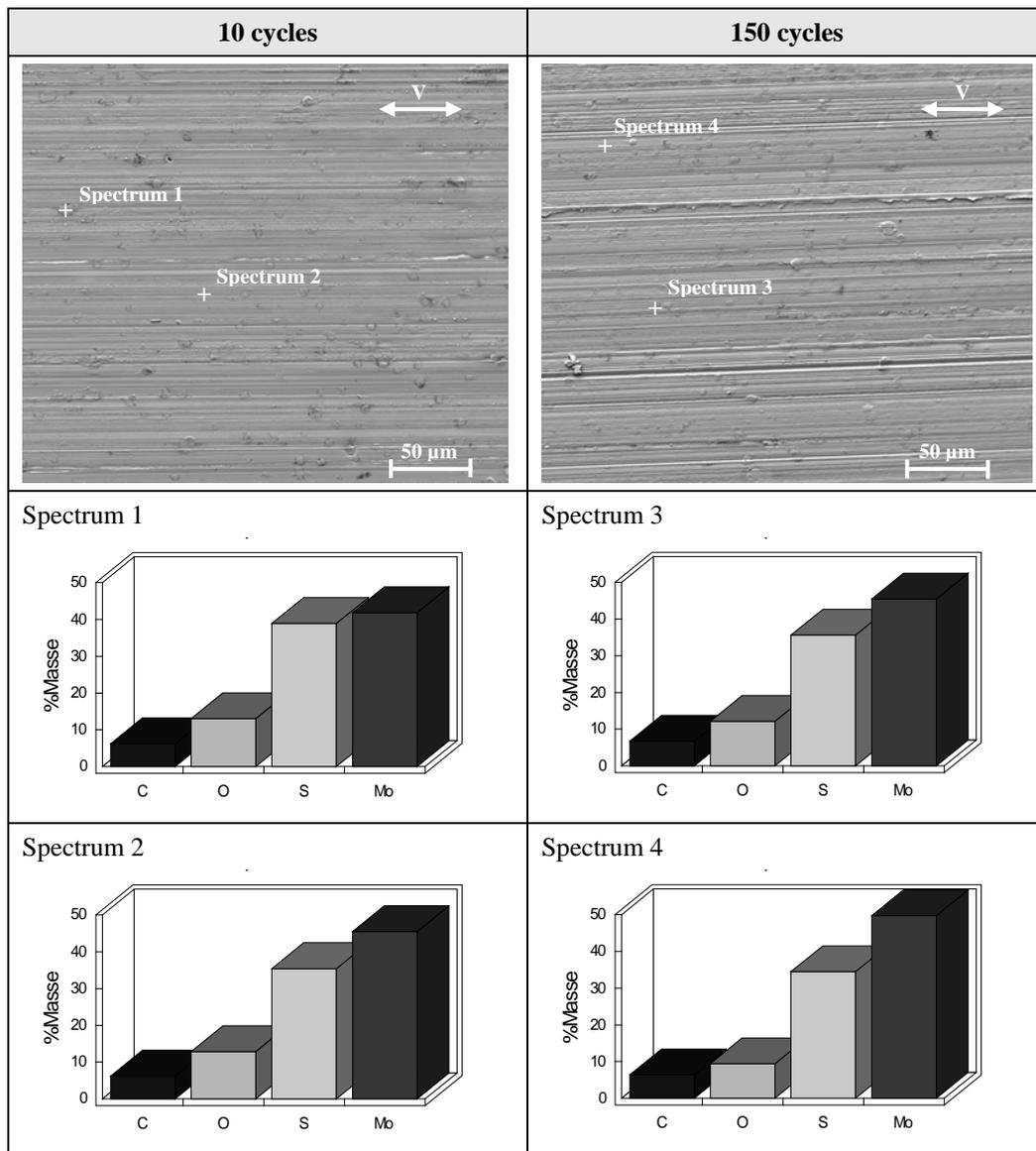


Figure III. 18 – Analyses EDX dans la trace de frottement. Tension d'accélération tension: 5 keV

Dans la trace, les analyses effectuées à 5 keV démontrent que la présence d'O et de C est à peine moins élevée que celle détectée à 10 keV. L'analyse à 5 keV étant moins profonde ($\approx 200\text{nm}$) que celle menée à 10 keV ($\approx 700\text{nm}$), la contribution du dépôt sous-jacent au spectre est moindre. Par conséquent, l'analyse à 5 keV révèle la nature du film de 1^{er} corps de manière prépondérante. Le film de 1^{er} corps est donc, comme la couche de 3^{ème} corps, constitué de Mo, S, C et O (Figure III. 18). Cependant, aucune différence n'est détectée dans

la répartition de ces espèces, notamment entre les hétérogénéités du dépôt initial et le dépôt normal comme cela en est le cas avant frottement (Figure III. 17). Les analyses menées à 10 cycles et 150 cycles démontrent une composition chimique similaire aux deux instants (Figure III. 18).

Les particules et morceaux de couche de 3^{ème} corps répartis sur le plan ont la même nature chimique que celle du 3^{ème} corps étudié sur le galet.

L'analyse EDX montre qu'une homogénéisation de la composition chimique s'est opérée sous sollicitation tribologique entre le MoS₂ et les contaminants initialement contenus dans le dépôt. Cette homogénéisation est très rapide car dès le cycle 10, les compositions chimiques du film de 1^{er} corps et de la couche de 3^{ème} corps sont quasi identiques à celles mesurées au cycle 150. Cette homogénéisation peut s'expliquer de 3 manières :

- un débit interne gazeux sans réaction chimique ${}^g\text{Qi}_{\text{SRC}}$ à lieu. La physisorption qui implique des liaisons faibles (type de Van der Waals, cf. Chap. I, section 1.3.2) n'entre pas ici dans les réactions chimiques. Les contaminants gazeux sont libérés des 1^{er} corps et 3^{ème} corps par sollicitations tribologiques. Ils se répartissent dans le contact sans réagir chimiquement avec les matériaux présents, afin d'homogénéiser « la composition chimique perçue » du film de 1^{er} corps et de la couche de 3^{ème} corps. Il y aurait ainsi « deux 3^{ème} corps », un gazeux et un solide,
- un débit d'éjection gazeux ${}^g\text{Qu}$ a lieu et libère le surplus de contaminants contenus dans les 1^{er} et 3^{ème} corps nivelant ainsi les disparités de répartition des espèces chimiques gazeuses,
- un réarrangement chimique s'opère au sein du matériau. Cela peut être par décomposition du matériau en d'autres espèces non nécessairement gazeuses, par migration d'éléments chimiques au sein même du matériau, ou le résultat de réactions chimiques entre le matériau et les contaminants internes. Ce dernier cas serait donc l'image d'un débit interne gazeux avec réaction chimique ${}^g\text{Qi}_{\text{ARC}}$.

Malheureusement, les informations recueillies ne permettent ni de déterminer laquelle de ces 3 hypothèses survient, ni de conclure quant à d'éventuelles réactions chimiques. Pour palier ce manque, des analyses ToF-SIMS sont réalisées.

2.1.2.3 ToF-SIMS

Afin de rendre lisible l'analyse des données ToF-SIMS, une comparaison avec les données obtenues par MEB, EDX et spectrométrie de masse est nécessaire.

Les Figure III. 19 et Figure III. 20 montrent les zones d'intérêts des spectres ToF-SIMS, dans les modes négatifs et positifs respectivement, sur une éprouvette de MoS₂ après 150 cycles de frottement. Sur chaque figure se trouvent deux spectres liés à l'essai de frottement : un spectre mesuré à l'extérieur de la trace (spectres a1) et un à l'intérieur (spectres a2). A ces 2 spectres est ajouté un spectre de référence mesuré sur une poudre de MoS₂ naturel (spectres b). Seuls ces spectres sont présentés car expriment explicitement les modifications rencontrées pour toutes les éprouvettes et à tous les stades du frottement.

Le Tableau III. 3 regroupe les intensités normalisées¹ mesurées pour différents ions moléculaires électronégatifs. Sont également présentés les ratios d'intensités entre les intensités normalisées mesurées pour ces différents ions moléculaires et celle mesurée pour l'ion moléculaire MoS₂⁻. L'intensité normalisée du pic m/z = 291 qui est caractéristique d'un contaminant phthalate, est soustraite à l'intensité normalisée totale du cluster² de m/z correspondant à l'ion moléculaire Mo₂S₃⁻. Il en est de même pour le pic m/z = 163 et le cluster de m/z correspondant à l'ion moléculaire MoS₂⁻. En effet, conserver leur intensité dans l'intensité normalisée totale du cluster fausserait l'analyse.

La description détaillée de chaque spectre se trouve en Annexe II. L'analyse des spectres présentée ici apporte les éléments nécessaires à la reconstitution de la vie du contact.

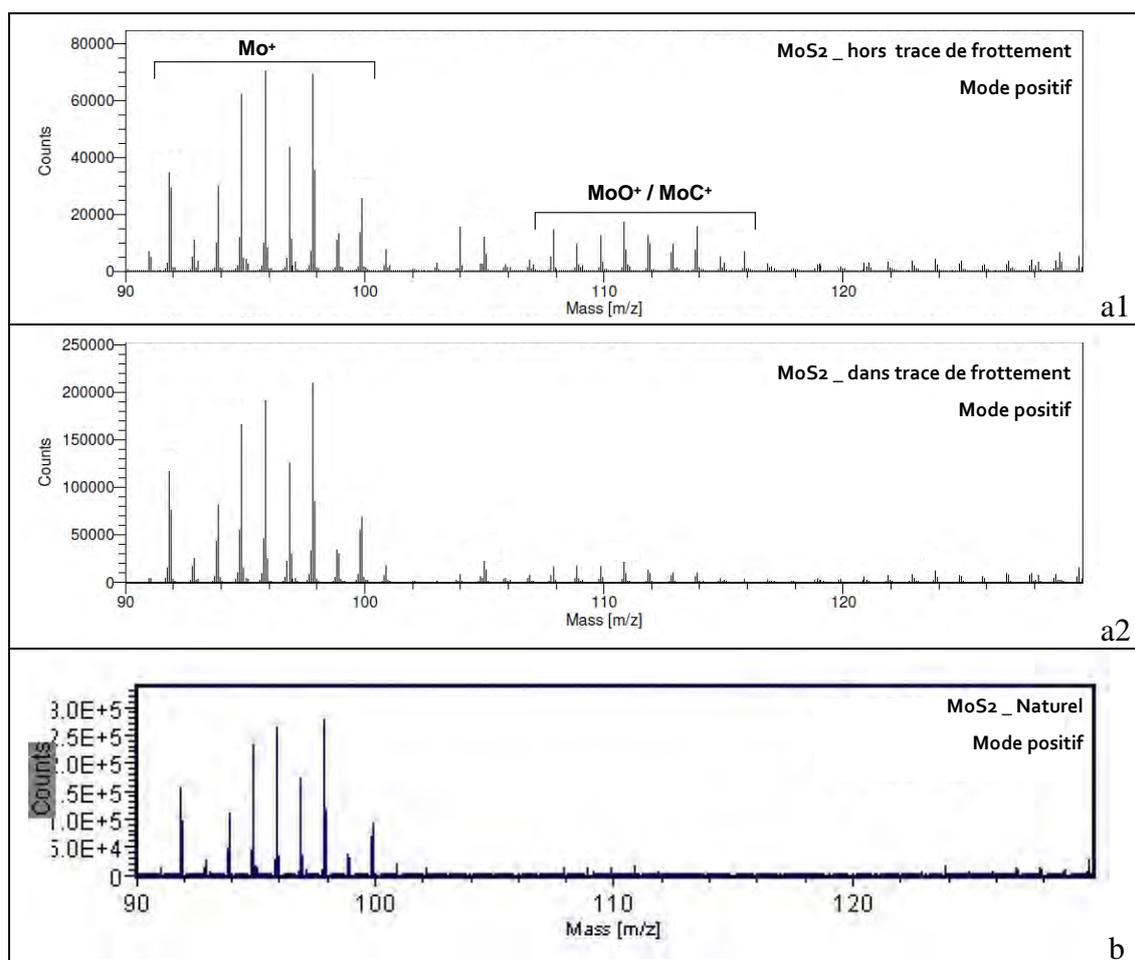


Figure III. 19 – Spectre ToF-SIMS du MoS₂ en mode positif : dépôt MoS₂ en dehors (a1) et dans la trace (a2) de frottement après 150 cycles, (b) Spectre de la poudre de MoS₂ naturel.

¹ L'intensité normalisée d'un ion est l'intensité mesurée pour cet ion divisée par (l'intensité totale du spectre – l'intensité de quelques contaminants dont la détection est très dépendante des réglages machines) (cf. Chap. II) l'intensité normalisée permet de comparée le niveau de détection d'un ion, et donc sa présence, d'un spectre à un autre.

² Un cluster de m/z est l'ensemble des m/z correspondant à un ion. Par exemple, pour le MoO⁺, le cluster comprend 7 m/z compris entre m/z = 107 et m/z = 116.

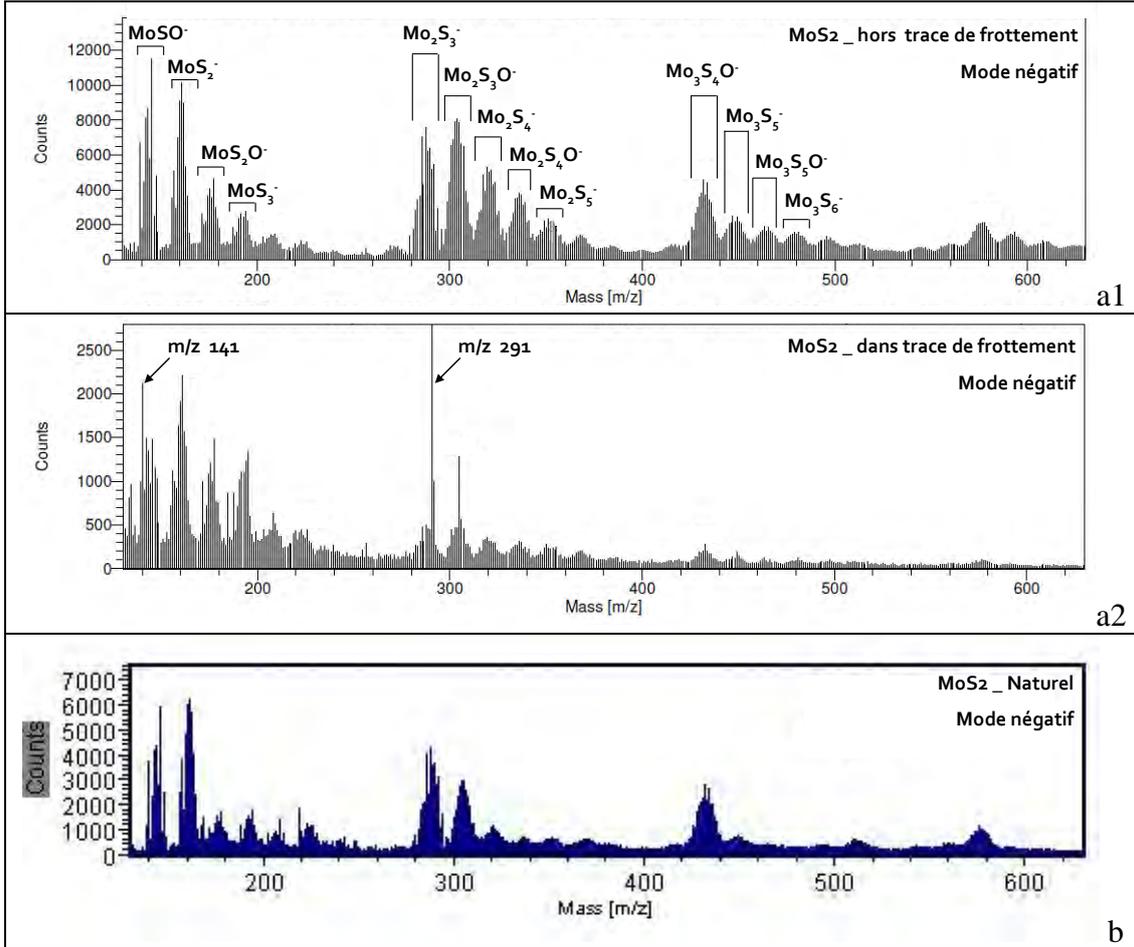


Figure III. 20 - Spectre ToF-SIMS du MoS₂ en mode négatif : dépôt MoS₂ en dehors (a1) et dans la trace (a2) de frottement après 150 cycles, (b) Spectre de la poudre de MoS₂ naturel.

	ToF-SIMS Ions	3 cycles		10 cycles		150 cycles	
		En dehors	Dedans	En dehors	Dedans	En dehors	Dedans
Intensités normalisées	MoSO ⁻	24.18 ± 0.62	5.87 ± 0.68	24.91 ± 0.17	7.20 ± 0.32	26.47 ± 2.07	9.63 ± 0.62
	MoS ₂ ⁻	23.55 ± 0.61	6.62 ± 0.77	23.36 ± 1.16	20.16 ± 1.38	27.14 ± 3.00	9.91 ± 0.80
	MoS ₂ O ⁻	12.82 ± 0.39	4.58 ± 0.58	12.88 ± 0.80	7.55 ± 0.45	15.34 ± 1.69	7.31 ± 0.61
	MoS ₃ ⁻	8.30 ± 0.21	4.13 ± 0.50	8.30 ± 0.48	9.29 ± 0.70	10.03 ± 0.95	7.09 ± 0.62
	Mo ₂ S ₃ ⁻	25.09 ± 0.54	2.63 ± 0.65	24.97 ± 1.33	8.96 ± 0.12	27.81 ± 3.01	4.17 ± 0.43
Ratio des intensités normalisées des ions comparé au MoS ₂ ⁻	MoSO ⁻	102.7%	88.7%	106.6%	35.7%	97.5%	97.2%
	MoS ₂ O ⁻	54.4%	69.1%	55.1%	37.5%	56.5%	73.8%
	MoS ₃ ⁻	35.2%	62.4%	35.5%	46.0%	37.0%	71.5%
	Mo ₂ S ₃ ⁻	110.0%	39.7%	106.9%	44.4%	102.5%	42.1%

Tableau III. 3 – Intensités normalisées (*10⁻³) de différents ions moléculaires calculées depuis les spectres MoS₂ obtenus à 3 cycles, 10 cycles et 150 cycles (en dehors et dans la trace de frottement). Mode négatif.

2.1.2.3.1 Analyses des spectres

La lecture des spectres du MoS₂ naturel (Figure III. 19b et Figure III. 20b) et du dépôt MoS₂ non frotté (Figure III. 19a1 et Figure III. 20a1) démontrent une complexité importante de la structure moléculaire de l'extrême surface de ces 2 matériaux. En effet, le MoS₂ naturel n'est pas du MoS₂ en tant que tel mais bien un MoS₂ oxydé sous forme d'une phase Mo_xS_yO_z. Le dépôt MoS₂ utilisé industriellement n'est, lui aussi, pas un dépôt MoS₂ en tant que tel mais un dépôt « MoS_xO_yC_z ». En effet, il contient aussi bien des ions MoC⁺ (Figure III. 19a1) que des ions Mo_xS_yO_z⁻ (Figure III. 20a1). De plus, l'analyse EDX (section 2.1.2.2) montre également la présence d'oxygène O et de carbone C, sur une épaisseur de 800nm à 250 nm, dans la composition chimique du dépôt après frottement. Il y a donc concordance des données recueillies par les deux analyses.

En mode positif (Figure III. 19), la disparition progressive des ions MoO⁺ et MoC⁺ de la trace suite aux sollicitations tribologiques semble être en accord avec l'hypothèse de « nettoyage » du dépôt émise suite aux analyses en spectrométrie de masse et en EDX. De plus, cette disparition donne au spectre obtenu après 150 cycles une forme très similaire à celui obtenu sur le MoS₂ naturel. Ces deux observations semblent valider d'un point de vue moléculaire les conclusions que sous sollicitations tribologiques, le MoS₂ tend à revenir à un MoS₂ naturel, d'un point de vue cristallographique [82][95].

Cependant, les analyses ToF-SIMS effectuées en mode négatif montrent que les sollicitations tribologiques modifient le spectre sans le rendre parfaitement similaire au spectre obtenu pour le MoS₂ naturel. En effet, même si les ions contenant plus d'un atome de Mo disparaissent peu à peu suite au frottement, de nettes différences subsistent dans les ratios d'intensités normalisées entre ceux n'en contenant qu'un. En effet, comparés avec le MoS₂⁻, les ions MoS₂O⁻ et MoS₃⁻ sont beaucoup plus détectés après frottement (Tableau III. 3) alors qu'ils auraient dû presque disparaître pour que le spectre soit similaire à celui du MoS₂ naturel. De même, l'ion MoSO⁻ est moins présent après frottement (Tableau III. 3) alors qu'il aurait dû rester inchangé. Par conséquent, le « MoS₂ » qui accommode « naturellement » les vitesses est en réalité constitué de MoSO, MoS₂, MoS₂O et MoS₃ avec une importance nette donnée aux espèces les plus soufrées, à savoir MoS₂, MoS₂O et MoS₃. De même, la plus grande détection de SO₂ suite au frottement comparé au SO₃ est en accord avec un réarrangement chimique du matériau en faveur d'espèces plus soufrées³.

Les résultats corroborent, via une analyse moléculaire, ceux de Fleishauer *et al* [145][159] et de Fayeulle *et al* [95] obtenus par AES et XPS et spécifiant qu'une phase MoS_(2-x)O_x pouvaient être bénéfique au frottement. L'analyse moléculaire par ToF-SIMS apporte ici plus de détails sur les valeurs de x, fournissant ainsi les différents ions moléculaires constituant l'extrême surface du film de 1^{er} corps et de la couche de 3^{ème} corps.

Les mesures et ratios calculés (Tableau III. 3) démontrent que la nature chimique de la trace après 150 cycles de frottement est similaire à celle obtenue après 3 cycles de frottement, c'est-à-dire avant que le débit source interne Qsi soit activé (cf. analyse MEB, section 2.1.2.1). Cependant, les différences entre les détections des différents ions sont beaucoup plus marquées à 150 cycles. La similitude n'est pas surprenante. En effet, à 3 cycles (Tableau III. 4), le film de 1^{er} corps est fraîchement créé et a été peu sollicité. A 150 cycles (Tableau III. 4),

³ Attention, les analyses ToF-SIMS sont sensibles au détachement des ions de la surface suite à l'impact des ions Au⁺ sur la surface. En effet, si la structure de la surface est désordonnée et distordue (réseau cristallin étiré) suite au glissement, alors l'impact des ions Au⁺ peut favoriser le détachement d'ions de faible masse.

le film de 1^{er} corps a été renouvelé et s'est stabilisé plusieurs dizaines de cycles auparavant. Il est néanmoins toujours sollicité à chaque cycle. Cela implique une sollicitation globale importante du film de 1^{er} corps qui engendre donc un changement chimique plus marqué.

Les variations des ratios (Tableau III. 3) entre les ions MoSO⁻, MoS₂O⁻, MoS₃⁻ et Mo₂S₃⁻ avec l'ion MoS₂⁻ entre les cycles 3 et 10 sont inverses à celles obtenues entre les cycles 10 et 150. Cette observation n'est pas surprenante dans la mesure où le 10^{ème} cycle correspond à une phase transitoire durant laquelle le débit source Q_{si} est fortement activé et qu'aucun état stabilisé n'est atteint (cf. analyse MEB & Tableau III. 4). En effet, l'analyse montre une présence très importante des ions MoS₂⁻ et Mo₂S₃⁻ dans la trace (intensités surlignées en bleu dans le Tableau III. 3). Cet état de transition révèle que le 3^{ème} corps généré dans le contact conserve, jusqu'à ce stade la structure chimique du dépôt initial. Cependant, si les analyses EDX sont prises en compte, il s'avère que les compositions chimiques élémentaires de la trace (film de 1^{er} corps et couche de 3^{ème} corps) à 10 cycles et à 150 cycles sont similaires et notamment sur la détection de C et O qui est quasi identique. Les seules différences notables, mais faibles, concernent la détection de S qui est plus importante à 10 cycles qu'à 150 cycles et celle du Mo qui est par conséquent plus faible. Ainsi l'analyse EDX semble être en accord avec la détection importante en ToF-SIMS des ions soufrés MoS₂⁻ et Mo₂S₃⁻ (Tableau III. 3).

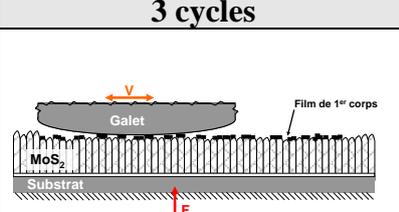
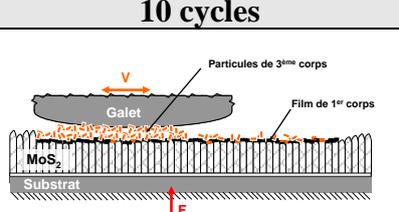
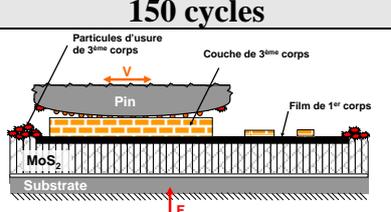
3 cycles	10 cycles	150 cycles
		
Espèces désorbées : H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ , O ₂ , H ₂ , C _x H _y ... Toutes les espèces continuent dans l'air et adsorbées en surface du MoS ₂	Espèces désorbées : CO ₂ , H ₂ O, C _x H _y , H ₂ (espèces piégées dans le volume du dépôt)	Espèces désorbées : CO ₂ , H ₂ O, C _x H _y , H ₂ (espèces piégées dans le volume du dépôt)

Tableau III. 4 - Schéma du contact aux 3 instants correspondant aux analyses ToF-SIMS et les espèces désorbées détectées par spectrométrie de masse

Ensuite, si l'analyse menée par spectrométrie de masse conventionnelle en cours d'essai est considérée (cf. section 2.1.1.3 & Tableau III. 4), de l'hydrogène H₂ est détecté. Or, il est connu que l'inox désorbe du H₂ sous sollicitations tribologiques [98][99][100][101][102]. Cependant, l'analyse MEB ne montre aucune trace de déformations plastiques, d'abrasions, ou de tout autre type d'endommagement de l'AISI 440C. H₂ ne peut donc provenir que du dépôt soit en étant initialement adsorbé soit en résultant de réactions chimiques lors du réarrangement chimique mis en évidence par les analyses ToF-SIMS et EDX. Afin de déterminer laquelle de ces deux solutions intervient, une contamination contrôlée par deutérium D₂ des dépôts frottés et non frottés a été tentée expérimentalement. Il a été démontré que ce dernier ne s'adsorbait pas sur le MoS₂. Compte tenu que le D₂ et le H₂ sont supposés avoir les mêmes propriétés physicochimiques, H₂ ne peut donc résulter que de réactions chimiques intervenant avec les contaminants hydrogénés.

D'après ces observations et les réactions chimiques potentielles, et pour certaines postulées entre le MoS₂, H₂O et O₂ répertoriées par Price [154], les réactions regroupées dans le

Tableau III. 5 ont une forte probabilité d'apparition dans le contact. Certaines réactions ne possèdent pas d'enthalpie libre ΔG connue.

N°	Réaction chimique	ΔG de la réaction à 298K
(1)	$MoS_2 + H_2O = MoOS_2 + H_2$ « no data located »
(2)	$MoS_2 + 3H_2O = MoO_3 + 3H_2 + 2S$	+63
(3)	$2MoS_2 + O_2 = 2MoOS_2$ « no data located »
(4)	$2Mo_2OS_4 = 4MoS_2 + O_2$ « no data located »
(5)	$Mo_2S_3 = 2Mo + 3S$	+94 « data uncertain »
(6)	$MoS_2 + S = MoS_3$	-13
(7)	$Mo + 3S = MoS_3$	-57

Tableau III. 5 - Réactions chimiques pouvant apparaître dans le contact sous sollicitations tribologiques, extraite de [154]

Les réactions (1) et (2) expliquent le dégazage possible du H₂ qui est détecté par spectrométrie de masse conventionnelle. L'eau prenant part à ces réactions est une contamination originelle du dépôt préalablement stockée dans les porosités et adsorbée sur les bords des cristallites. Le surplus d'eau est quant à lui libéré et détecté par la spectrométrie de masse conventionnelle durant l'essai.

Même si O₂ n'est pas le contaminant principal du MoS₂, les réactions (3) et (4) peuvent avoir lieu. En effet, il a été montré que l'élément Mo₂S₄O disparaît sous sollicitations tribologiques. De ce fait la réaction (4) peut se faire par décomposition du Mo₂S₄O formant ainsi du O₂ qui servira à la réaction (3). O₂ est donc un élément de transition entre deux réactions.

La réaction (5) peut également intervenir indépendamment des autres. En effet, une décomposition de matériau sous sollicitations tribologiques est possible et a notamment été mise en avant dans des études avec des polymères [102]. De plus, le Mo₂S₃ ne semble pas être un élément propice à l'obtention d'un faible facteur de frottement dans la mesure où il est progressivement éliminé des spectres lors du frottement au profit des molécules contenant un atome de Mo.

Les réactions (6) et (7) peuvent se dérouler juste après les équations (2), (4) et (5). Les réactions chimiques interviendraient donc séquentiellement dans le contact et seraient « forcées » par les sollicitations tribologiques.

Pour finir, l'analyse ToF-SIMS montre par l'étude des contaminants de surface (phthalates et NaCl) que la réactivité et/ou tension de surface semblent avoir été modifiées par frottement. En effet, les phthalates sont, en mode négatif ($m/z = 291$ et 121), plus détectés à l'intérieur de la trace qu'à l'extérieur ce qui contredit l'observation faite en mode positif ($m/z = 149$). Cette contradiction peut être issue de la réactivité de surface qui, par modification suite aux sollicitations tribologiques, facilite la création d'ions secondaires négatifs après impact des ions Au⁺ au détriment des ions positifs. La contradiction peut aussi provenir d'un effet de matrice⁴. Néanmoins, les contaminations par du NaCl détectées sur le dépôt avant frottement

⁴ L'expression « effet de matrice » désigne l'influence de l'environnement chimique d'un atome, d'une molécule sur leur analyse. C'est-à-dire que les atomes, molécules, environnant l'atome ou la molécule à analyser influent sur la réponse de cet atome, ou de cette molécule, au bombardement ionique, électronique, X, etc. Ils modifient leur réponse, absorbent une partie de la réponse ou absorbent une partie de l'énergie du faisceau incident, etc.

ne sont plus détectées après frottement. La surface n'est donc plus sensible au NaCl ce qui indiquerait un changement de réactivité et/ou de tension de surface.

2.1.2.3.2 Conclusion ToF-SIMS

L'analyse des spectres démontre que des réactions chimiques non triviales ont eu lieu dans le contact entre le MoS₂ et des contaminants internes prouvant ainsi l'existence d'un débit gazeux interne réactif ${}^gQ_{iARC}$. Aux vues des mesures et analyses associées, il est possible d'évaluer partiellement le débit ${}^gQ_{iARC}$.

En effet, aux premiers instants de sollicitations tribologiques du dépôt (phase 1, analyse au cycle 3), ${}^gQ_{iARC}$ est très faible car peu de changements chimiques sont détectés dans la trace. Ensuite, lors de l'activation du débit source solide Qsi (phase 2, analyse au cycle 10), il est légèrement plus important. En effet, l'analyse effectuée au cycle 10 montre que la création de particules de 3^{ème} corps révèle principalement la structure chimique initiale du dépôt mais également une accentuation des réarrangements chimiques envers certains ions. Pour finir, l'analyse effectuée en régime stabilisé (phase 4, analyse au cycle 150), le réarrangement chimique est maximum. Cependant, le régime stabilisé est visiblement atteint depuis longtemps. Il serait donc logiquement assez faible au cycle 150. Cependant, il est impossible, aux seules mesures chimiques, ici post-essai, de dire précisément à quel moment précisément une couche de 3^{ème} corps stable est obtenue et donc d'évaluer précisément ${}^gQ_{iARC}$. Pour compléter l'évaluation, il est donc nécessaire de faire appels aux autres mesures et notamment à la visualisation optique du contact durant l'essai.

2.1.3 Synthèse

Analyser séparément les données issues de chaque mesure a permis de:

- évaluer les 4 débits Q_u , Q^{1p} , Q^{3p} , gQ_u (Figure III. 21),

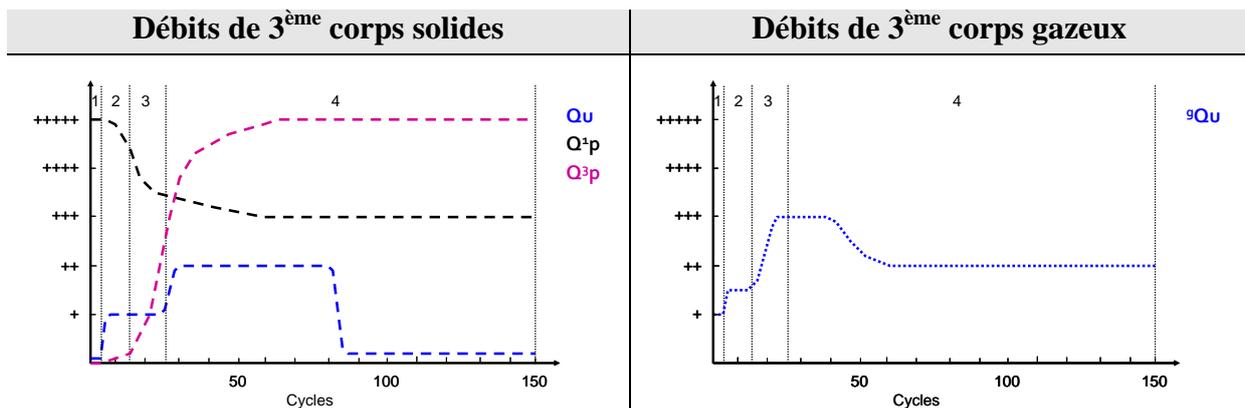


Figure III. 21 - Evaluation qualitative des débits de 3^{ème} corps _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

- déterminer partiellement l'instant d'activation du débit source solide Qsi (entre le cycle 3 et le cycle 10) et d'évaluer partiellement le débit ${}^gQ_{iARC}$,
- déterminer quelles réactions chimiques sont intervenues dans le contact sous sollicitations tribologiques,
- déterminer les modes et sites d'accommodation (SiMj) (Tableau III. 6).

	Schéma	SiMj
3 cycles	<p>S1 = Galet S5 = Film de 1^{er} corps + dépôt + substrat S4 = interface S1/S5</p>	S4M3 S5M3
10 cycles	<p>S1 = Galet S3 = 3^{ème} corps S5 = Film de 1^{er} corps + dépôt + substrat S2 = interface S1/S3 S4 = interface S3/S5</p>	S3M3, S3M4 S4M3 S5M2, S5M3
150 cycles	<p>S1 = Galet S3 = 3^{ème} corps S5 = Film de 1^{er} corps + dépôt + substrat S2 = interface S1/S3 S4 = interface S3/S5</p>	S3M3 S4M2, S4M3 S5M3

Tableau III. 6 - Schématisation du contact issue des analyses MEB aux différents instants. M3 = cisaillement/déformations plastiques, M2 = rupture normale, M4 = rotation/roulement

Il reste donc, dans un premier temps, à finaliser l'évaluation des débits Q_{si} , ${}^gQ_{iARC}$. Dans un deuxième temps il s'agira d'évaluer le débit interne Q_i et le débit interne gazeux sans réaction chimique ${}^gQ_{iSRC}$. Pour finir, la schématisation du contact qui est limitée aux instants t de l'analyse MEB (3, 10 et 150 cycles), devra être complétée et généralisée à toute la durée de l'essai. Ces différents éléments nécessitent une confrontation des données.

2.2 Confrontations des données

Le Tableau III. 7 synthétise les résultats principaux obtenus lors des analyses de chacune des mesures indépendamment les uns des autres et nécessaires à la reconstitution des débits. Le découpage en phases du facteur de frottement et du spectre de masse est basé sur les phases définies suite à l'analyse de la vidéo. En effet, c'est elle qui permet de s'immiscer dans la vie du contact le plus naturellement et d'en visualiser la réponse aux sollicitations tribologiques (changement de morphologie, création, éjection et circulation de particules de 3^{ème} corps, etc.) au cours du temps.

Il est à noter qu'aucune analyse post-essai n'a été réalisée dans la phase 3 car le recoupement des données entre les phases 1, 2 et 4 permet d'évaluer les phénomènes mécano- physico-chimiques intervenant dans la phase 3. Elle sera donc naturellement traitée après les phases 1, 2 et 4.

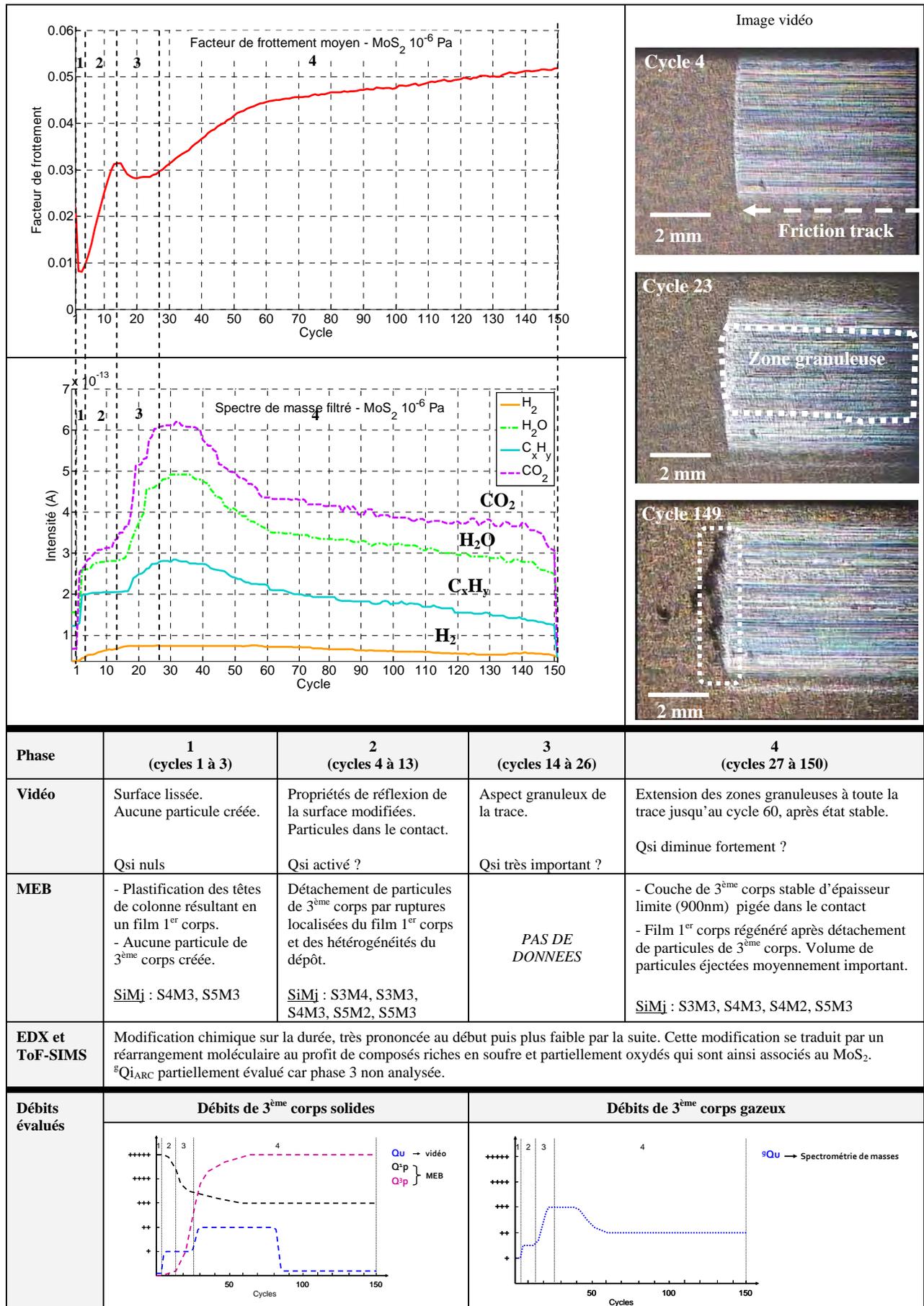


Tableau III. 7 - Synthèse des résultats de chaque mesure indépendamment des autres

2.2.1 Phase 1 _ Cycles 1 à 3

Premièrement, les observations vidéo et MEB montrent respectivement :

- un changement d'aspect de la surface lui conférant un plus grand pouvoir de réflexion,
- une plastification des têtes de colonne de MoS₂ en surface du dépôt, créant ainsi un film de 1^{er} corps. Aucune création de particules n'est observée.

Par conséquent, le débit source interne solide Q_{si} et le débit interne solide Q_i sont nuls lors de cette phase.

Deuxièmement, l'analyse détaillée des spectres de masse fait apparaître une légère désorption. Il y a donc activation du dégazage lors de la plastification des têtes de colonne. Par conséquent, le débit source interne gazeux ^gQ_{si} est activé. Son niveau ne peut être déterminé qu'en évaluant préalablement les débits internes gazeux avec et sans réactions chimiques (^gQ_{iARC} et ^gQ_{iSRC}) et en les comparant au débit d'usure gazeux ^gQ_u.

Troisièmement, les analyses EDX montrent à ce stade aucun « nettoyage » flagrant de l'intérieur de la trace de frottement. En effet, les sollicitations tribologiques n'ont retiré que très peu d'oxygène O et de carbone C comparé au dépôt non frotté. Néanmoins, les analyses ToF-SIMS montrent les prémices d'un réarrangement chimique au sein du film de 1^{er} corps. Il y a donc une activation du débit interne gazeux engendrant des réactions chimiques ^gQ_{iARC} dès les premiers instants du glissement. Les changements sont minimes.

Par conséquent, le débit source interne gazeux (^gQ_{si}) est faible car :

- ^gQ_u est faible,
- aucun « débit interne gazeux n'engendrant pas de réaction chimique » (^gQ_{iSRC}) est détecté,
- ^gQ_{iARC} est faible seulement les prémices d'un réarrangement chimique sont détectés.

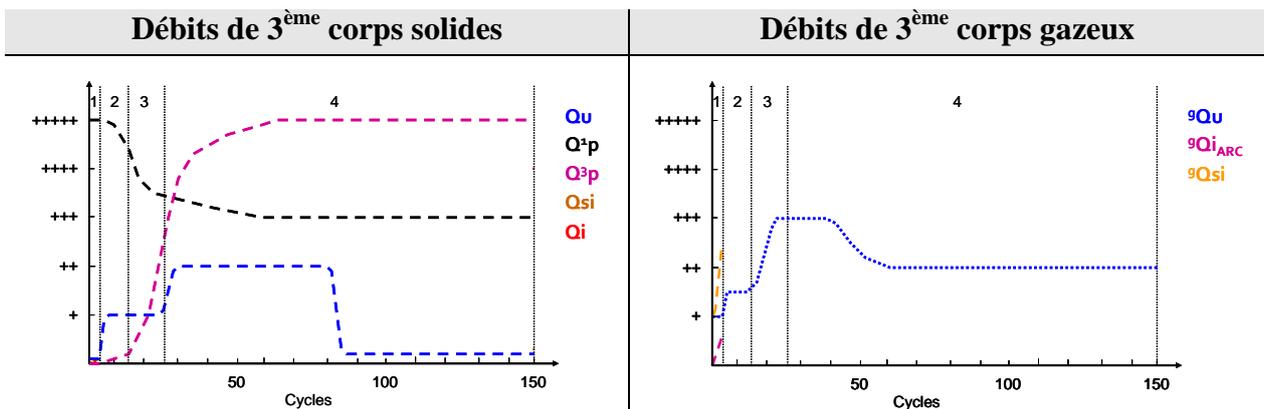


Figure III. 22 - Evaluation qualitative des débits de 3^{ème} corps _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

2.2.2 Phase 2 _ Cycles 4 à 13

Lors de cette deuxième phase, la vidéo montre que des particules de 3^{ème} corps sont générées. Cela est confirmé par l'analyse MEB qui montre bien l'activation du débit source interne solide Qsi. L'analyse MEB permet également d'affirmer que le débit est assez élevé aux vues du détachement de nombreuses hétérogénéités et de nombreux morceaux de film de 1^{er} corps. Au temps t de l'analyse MEB, c'est-à-dire au cycle 10, une infime quantité de particules de 3^{ème} corps est définitivement éjectée du contact. La vidéo montre que cette observation est valable tout au long de cette phase. Par conséquent, le débit interne solide Qi dans le contact est très élevé.

L'analyse par spectrométrie de masse présente une légère augmentation de la concentration de gaz dans l'enceinte. La création de particules libérant des gaz initialement piégés dans le volume du matériau est à l'origine de cette augmentation. De plus, la surface du dépôt et les particules de 3^{ème} corps sont sollicitées mécaniquement (très faiblement pour les particules) libérant ainsi toujours des gaz. Le débit ⁹Qsi est donc plus important qu'en phase 1.

Les analyses de surface (EDX) et d'extrême surface (ToF-SIMS) présentent plus de différences qu'en phase 1 entre dépôt non frotté (extérieur de la trace) et dépôt frotté (intérieur de la trace). Le débit ⁹Qi_{ARC} est donc légèrement plus élevé qu'en phase 1 dans la mesure où :

- ⁹Qu augmente légèrement comme le montre la spectrométrie de masse,
- les particules générées sont peu sollicitées. Ainsi, le volume de gaz libéré ne contient que le gaz lié au détachement de particules. Cela induit peu de changement chimique dans le 3^{ème} corps (cf. analyse ToF-SIMS, section 2.1.2.3).

Par conséquent le débit ⁹Qsi est en effet plus important qu'en phase 1 et est élevé comparé à la phase 1. En ce qui concerne le débit ⁹Qi_{SRC}, il reste non estimable explicitement comme dans la phase 1.

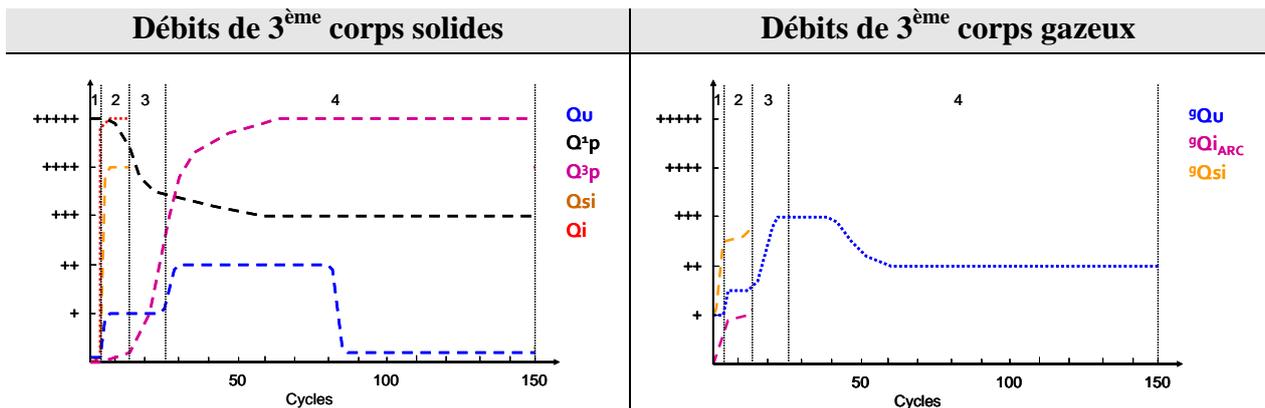


Figure III. 23 - Evaluation qualitative des débits de 3^{ème} corps _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

2.2.3 Phase 4 _ Cycles 27 à 150

Lors de la phase 4, la vidéo montre que le débit d'usure Qu est faible et tend à diminuer pour être quasi nul au cycle 80 et à rester stable à ce dernier niveau jusqu'au cycle 150. De même,

elle montre que les zones granuleuses et instantanées de contact s'étendent pour couvrir presque toute la trace au cycle 60. L'aspect granuleux s'estompe complètement vers le cycle 80. La trace ne change donc quasiment plus d'aspect jusqu'à la fin de l'essai. L'aspect granuleux, d'après la phase 2, est dû à de la production de particules de 3^{ème} corps (Qsi), à leur circulation dans le contact (Qi) et à leur réarrangement (S3M4 et S3M3).

De plus l'analyse au MEB montre que les particules éjectées ont été fortement sollicitées plastiquement dans le contact (S3M3) avant l'éjection. Dans le contact, une couche de 3^{ème} corps d'épaisseur limite constante est créée. Le film de 1^{er} corps est reformé après le détachement de particules de 3^{ème} corps puisqu'il apparaît toujours sur toute la trace. Pour créer cette couche de 3^{ème} corps, qui est en réalité un agglomérat de particules, les particules ont été fortement sollicitées. En effet, la couche de 3^{ème} corps est cohésive, presque continue, mais elle est formée à partir de particules isolées qui ont donc été compactées et déformées. Cette couche, une fois formée et stable, accommode les vitesses par déformation plastique notamment (S3M3). Au vu du facteur de frottement et de la vidéo, la construction de cette couche stable semble être terminée vers les cycles 60-80. Au-delà, jusqu'au cycle 150, il y a « auto-entretien » de cette couche. Durant toute la phase, le film de 1^{er} corps (S5) continue d'accommoder les vitesses par déformation plastique (M3). Quelques particules semblent toujours se détacher en quelques endroits de la piste de frottement (S5M2), mais ce phénomène n'est pas prépondérant à ce stade.

Les analyses chimiques de surface montrent que les particules éjectées ont la même composition que la couche de 3^{ème} corps et que le film de 1^{er} corps. Elles ont donc subi un niveau de sollicitations équivalent à celui subi par le 3^{ème} corps et le 1^{er} corps car elles présentent le même niveau de réarrangement chimique.

Les analyses de gaz par spectrométrie de masse montrent l'existence d'un palier de désorption jusqu'au cycle 40, puis une décroissance forte jusqu'au cycle 60, et enfin une quasi-stabilité (très légère décroissance) jusqu'en fin d'essai. Durant cet état stable, des variations périodiques de détections de certaines espèces apparaissent et sont parfois en opposition de phase (cf. section 2.1.1.3). Cela traduit généralement des réactions chimiques entre les solides et les gaz.

Par conséquent, les contraintes et les réarrangements chimiques sont maximaux entre les cycles 27 et 40, puis diminuent jusqu'à un état stable à partir du cycle 60. Les particules circulant dans le contact sont en grande majorité créées avant la phase 4 car elles sont éjectées après avoir été sollicitées. De plus, l'homogénéisation de la trace, d'après la vidéo, entre les cycles 27 et 60 puis 80 impliquent un détachement de particules moindre du fait de la stabilisation du film de 1^{er} corps. Les variations périodiques du spectre de masse traduisent a priori l'équilibre ayant lieu entre la création de particules (Qsi) et l'usure (Qu) qui sont très faibles. Les particules fraîchement générées subissent un réarrangement chimique pour se conformer au 3^{ème} corps déjà existant, d'où l'état stable du spectre en moyenne entre les cycles 60 et 150.

Au final :

- Qsi est assez faible au cycle 27 puis décroît pour être quasi nul au cycle 60. Il reste quasi nul jusqu'au cycle 150,
- Qi est très élevé au cycle 27 et diminue très légèrement jusqu'au cycle 60, puis légèrement jusqu'à atteindre un état stable vers le cycle 80. En effet, Qsi

décroît à partir du cycle 27 et devient quasi nul au cycle 60 alors que Qu reste stable à un niveau assez faible jusqu'au cycle 80 où il diminue abrupement pour devenir quasi nul. Donc entre les cycles 60 et 80, Qsi ne compense pas totalement Qu d'où la légère décroissance du Qi,

- ⁹Qsi suit les variations du spectre de masse. Au début de la phase, cycle 27, il est très important et diminue jusqu'à être quasi nul au cycle 60. Niveau qu'il conserve jusqu'au cycle 150,
- ⁹Qi_{ARC} suit globalement les variations du spectre de masse moyenné. L'évaluation du débit ⁹Qi_{ARC} étant qualitative et les variations périodiques en régime stable étant de faible amplitude, il semble dangereux d'affirmer que le débit ⁹Qi_{ARC} suit ces oscillations. D'autant plus que l'apport d'un peu d'eau peut entraîner des réactions importantes dans les corps solides [129]. Néanmoins, d'après les analyses TOF-SIMS, nous pouvons assurer que les tendances du spectre de masse sont suivies par le débit ⁹Qi_{ARC}. Au début de la phase, cycle 27, ⁹Qi_{ARC} est important et diminue jusqu'à être quasi nul au cycle 60. Niveau qu'il conserve jusqu'au cycle 150,
- ⁹Qi_{SRC} ne peut être explicité.

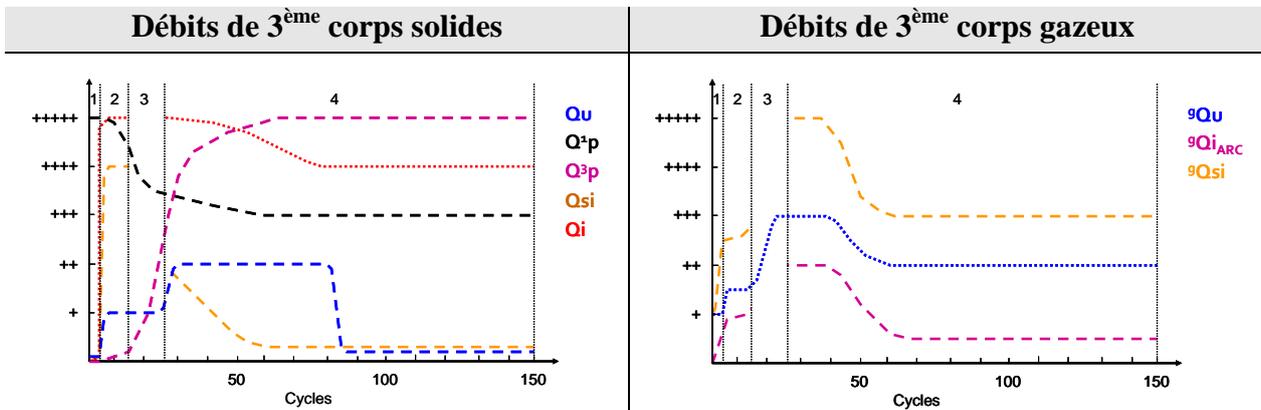


Figure III. 24 - Evaluation qualitative des débits de 3^{ème} corps _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

2.2.4 Phase 3 _ Cycles 14 à 26

Durant cette phase, la vidéo montre un débit d'usure Qu faible. Or l'analyse MEB effectuée au cycle 150 montre que toutes les particules éjectées, y compris celles éjectées dès l'activation du débit d'usure Qu au cycle 4, ont été sollicitées jusqu'à déformation plastique par le contact (S3M3). Compte tenu de cette observation et des informations obtenues lors des phases 2 et 4, les particules de 3^{ème} corps ont été fortement sollicitées mécaniquement (compression et cisaillement) tout au long de la phase 3. De plus, beaucoup de particules sont détectées à la vidéo, donc un Qsi important a eu lieu en début de phase. Les particules circulant dans le contact sont nombreuses. De plus, durant cette phase, le débit d'usure Qu est faible. Par conséquent, le débit interne Qi est important au cours de cette phase.

Ensuite, la spectrométrie de masses montre une croissance très importante de la désorption qui atteint son maximum à la fin de cette phase. Or, le niveau de désorption est plus élevé lorsque le 3^{ème} corps subit des sollicitations plastiques fortes comparées au détachement simple de particules de 3^{ème} corps. En effet, en régime stable (phase 4, cycles 80 à 150), les sollicitations entraînent un niveau de désorption moyen équivalent au 2/3 du maximum de

désorption atteint en cours d'essai, alors que la création de particules (activation de Qsi en phase 2) n'entraîne un niveau de désorption équivalent qu'à la moitié du maximum (Figure III. 6). Les particules de 3^{ème} corps (S3) circulant dans le contact sont donc ici plus fortement sollicitées (M3) qu'en phase 2. Les sollicitations engendrent un réarrangement des particules de 3^{ème} corps menant à l'état stable recherché par le contact. Cependant, la vidéo montre que des particules isolées évoluent toujours dans le contact comme en phase 2. Ceci implique qu'une partie d'entre elles continue à se déplacer et à rouler (M4), tout en étant de plus en plus sollicitées. Par conséquent, l'accommodation S3M4 est toujours active, bien que moins intensément qu'en phase 2, car l'accommodation S3M3 prend peu à peu le relais.

En phase 2 et 4, le film de 1^{er} corps est toujours présent même s'il se rompt pour alimenter le contact en particules de 3^{ème} corps (S5M2 induisant Qsi). Compte tenu de ces deux phases, il s'avère que Qsi est important au début de la phase 3 et diminue pour devenir assez faible au début de la phase 4. Par conséquent l'accommodation S5M2 est toujours active mais diminue au profit de celle S5M3 qui est toujours très active dans le film de 1^{er} corps.

A l'interface S4 entre le film de 1^{er} corps et la couche de 3^{ème} corps, il est seulement possible d'affirmer qu'il y a du glissement (mode M3).

Par conséquent, au cours de cette phase :

- Qsi est important en début de phase puis diminue vers un niveau assez faible,
- Qi est très élevé et relativement constant,
- ⁹Qsi suit les variations du spectre de masse. Il augmente depuis un niveau assez faible vers un niveau important en fin de phase,
- ⁹Qi_{ARC} augmente quasi instantanément d'un niveau faible vers un niveau important,
- ⁹Qi_{SRC} n'a encore une fois pu être évalué.

Les confrontations des données ayant été effectuées à toutes les phases, les débits suivants ont pu être évalués : Qsi, Qi, ⁹Qsi, ⁹Qi_{ARC} et ⁹Qi_{SRC}. Leurs tracés s'ajoutent à ceux déjà effectués et sont synthétisés dans le Tableau III. 8. Les sites et modes d'accommodation ont également été complétés et apparaissent également sous forme d'une synthèse dans le Tableau III. 8.

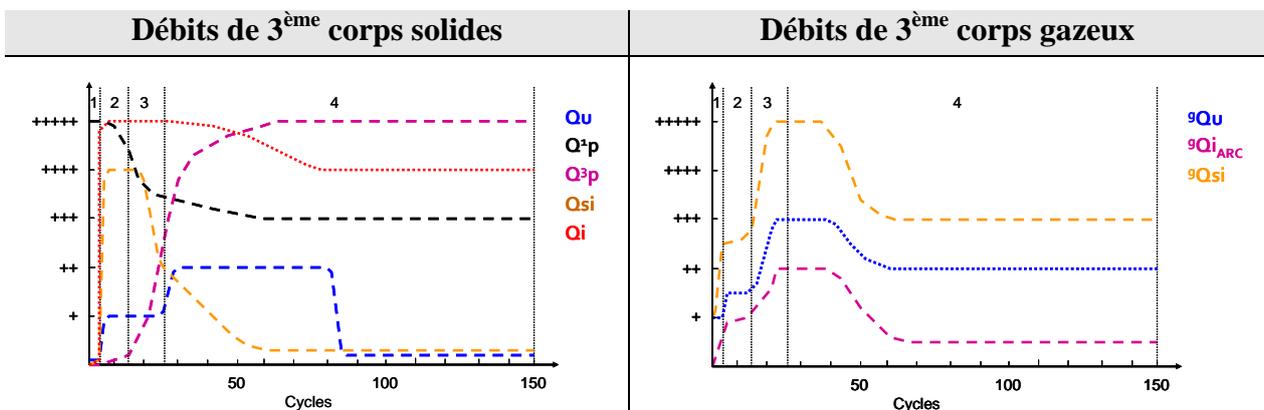


Figure III. 25 - Evaluation qualitative des débits de 3^{ème} corps _ Essai MoS₂, 10⁻⁶ Pa

2.3 Reconstitution et schématisation de la vie du contact

#	Facteur de frottement	Schéma	SIMj
1			S4M3 S5M3
2	<p style="text-align: center;">Débits de 3^{ème} corps solides</p>		S3M3, S3M4 S4M3 S5M2, S5M3
3	<p style="text-align: center;">Débits de 3^{ème} corps gazeux</p>		S3M3, S3M4 S4M3 S5M2, S5M3
4			S3M3 S4M2, S4M3 S5M3

Tableau III. 8 - Données nécessaires à la reconstitution de la vie du contact. M2 = rupture normale, M3 = cisaillement/déformation plastique, M4 = rotation/roulement

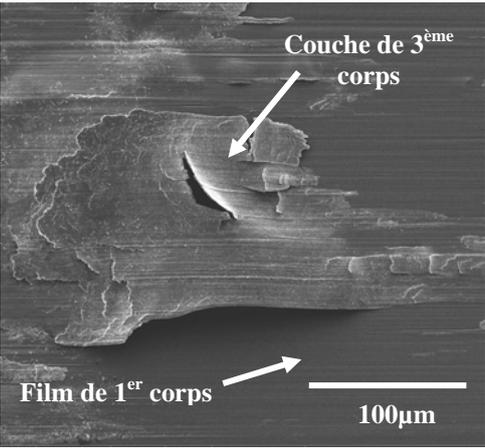
Composition et morphologie du film de 1 ^{er} corps et de la couche de 3 ^{ème} corps	
<p>Le film de 1^{er} corps et la couche de 3^{ème} corps ont une épaisseur finie, inférieure à 100 nm et près de 900 nm respectivement :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Le film de 1^{er} corps est issu des déformations plastiques des têtes de colonne du dépôt MoS₂, - La couche de 3^{ème} corps est quant à elle un agglomérat de particules de 3^{ème} corps issues de la rupture localisée du film de 1^{er} corps (détachement de tête de colonnes plastifiées) et des décohésions localisées du dépôt et de ses hétérogénéités. <p>Les sollicitations tribologiques entraînent un même réarrangement chimique au sein du film de 1^{er} corps et de la couche de 3^{ème} corps. Il y a alors :</p> <ul style="list-style-type: none"> - création de phase oxydées MoS_xO_y, - enrichissement en soufre, - sélection de constituants proches du « MoS₂ » naturel. 	 <p>Image MEB de la trace du frottement sur le plan, en bout de trace</p>

Tableau III. 9 - Données de composition et de morphologie nécessaires à la reconstitution de la vie du contact

Les Tableau III. 8 et Tableau III. 9 synthétisent toutes les données collectées tout au long de l'analyse tribologique présentée précédemment. Une schématisation du contact y est notamment présentée à chaque phase. Cette schématisation est basée sur les descriptions effectuées durant l'analyse. Elle est associée aux sites et modes d'accommodation, à la morphologie et la composition chimique du film de 1^{er} corps et de la couche de 3^{ème} corps. Ainsi elle présente explicitement et simplement les mécanismes à l'origine des variations du facteur de frottement et de sa faible valeur moyenne. La schématisation ne pouvant être représentative que d'un instant t, les tracés des débits permettent de visualiser dynamiquement l'occurrence des différents mécanismes schématisés, leur durée et leur importance les uns par rapport aux autres. Les Tableau III. 8 et Tableau III. 9 sont donc, à eux seuls, la reconstitution de la vie du contact du dépôt MoS₂ colonnaire sous UHV (10⁻⁶ Pa).

2.4 Discussion sur le comportement tribologique du MoS₂ sous UHV

L'obtention à la fois d'un facteur de frottement faible et d'une longue durée de vie sous UHV est due à plusieurs raisons :

Premièrement, elle est due à la capacité du MoS₂ à produire, durant une courte période (Tableau III. 8, phase 2), assez de particules de 3^{ème} corps pouvant être piégées dans le contact et pouvant former une couche de 3^{ème} corps stable. Cette dernière doit être d'une épaisseur limite, d'une cohésion et d'une ductilité (Tableau III. 9) permettant d'accommoder les vitesses par écoulement plastique (cisaillement M3 dans le volume S3 de la couche) et par glissement (M3) à l'interface (S4) avec le 1^{er} corps immobile. Une fois la couche formée, le dépôt approvisionne (Qsi) le contact avec la plus petite quantité de 3^{ème} corps nécessaire à équilibrer l'usure (Qu) qui est très faible. Qu est très faible car le débit interne reste très important (Tableau III. 8, phase 4). Au cours de cette dernière phase, un équilibre est donc atteint et maintenu entre Qu, Qsi et Qi. Ce comportement en différentes phases bien distinctes a également été observé lors d'essais en glissement pur alternatif sous air sec avec du IBAD MoS₂ (MoS₂ non colonnaire mais cristallin) [54][146]. Ces deux études définissaient également des flux de 3^{ème} corps mais ne les évaluaient pas, ce qui a pu se faire grâce à la démarche d'investigation tribologique développée au cours de la thèse. L'évaluation des débits a notamment permis de reconstituer le scénario de la vie du contact.

Deuxièmement, la reconstitution de ce scénario a montré que la structure colonnaire dense du dépôt testé ici semble être la cause du détachement de petites particules de 3^{ème} corps (<300nm), par sacrifice de la surface du dépôt, qui peuvent ainsi restées piégées dans le contact et former la couche de 3^{ème} corps. Cela se passe en 2 étapes :

- 1- Les têtes des colonnes du dépôt sont compactées et réarrangées afin de former des patches de film de 1^{er} corps pouvant se déformer plastiquement sous sollicitations tribologiques afin d'accommoder les vitesses. Ces patches de film de 1^{er} corps s'étendent en réponse aux sollicitations et rejoignent peu à peu les patches voisins pour ainsi former un film de 1^{er} corps visuellement continu. Seulement ce qui est nécessaire à l'accommodation est compacté et déformé ce qui induit la formation d'un film de 1^{er} corps d'une épaisseur inférieure à 100nm ! Ce changement de la morphologie superficielle du dépôt est visible optiquement par le changement de réflectivité de la surface. Une hypothèse communément rencontrée est de dire que ce changement de propriété optique est dû à un changement d'orientation des cristallites formant le dépôt [150], cette réorientation a été effectivement démontrée quelques années plus tard [82]. Par conséquent, la réorientation des cristallites, les déformations plastiques et le changement de propriétés optiques sont tous les trois fortement liés. La réorientation des cristallites induit le changement morphologique superficiel propice aux déformations plastiques qui induisent le changement de propriétés optiques. La formation d'un film de fine épaisseur en surface du dépôt a également été mis en évidence dans d'autres études [83][149][158]. En effet, dans la première [83], un film de 40nm d'épaisseur se forme à la surface d'un dépôt MoS₂ nanocristallin non colonnaire et semble glisser sur ce dernier afin d'accommoder les vitesses. Le film n'est donc pas solidaire du dépôt comme dans notre étude, mais est constitué de cristallites orientées dans la direction de glissement. Dans les deux autres études [149][158], un film très fin de MoS₂ de quelques nanomètres d'épaisseur, et dont les cristallites sont orientées dans la direction de glissement, ont été observés sur des dépôts cristallins non colonnaire de Pb-Mo-S et Au/MoS₂. Dans ces deux études, le film n'est pas explicitement considéré comme lié au dépôt bien que dans la première les auteurs l'apparente à du 3^{ème} corps, et que dans les deux cas l'accommodation des vitesses est décrite par le glissement du 1^{er} corps mobile sur ce film.
- 2- Ensuite il y a production (activation du Qsi) de 3^{ème} corps pour alimenter le contact. La production commence dès lors que le film de 1^{er} corps ne peut plus s'écouler pour accommoder les vitesses. Localement dans la trace, il y a alors rupture de la liaison entre le film de 1^{er} corps et les colonnes sous-jacentes. Par conséquent un petit volume du dépôt devient du 3^{ème} corps. Il semble y avoir localisation du débit source Qsi sur les têtes de colonnes. Une fois les colonnes sous-jacentes mises à l'air, elles sacrifient leur surface nouvellement créée afin de protéger le volume de dépôt restant. Ainsi le film de 1^{er} corps est reformé. Cette modification morphologique superficielle du dépôt s'apparente donc à une TTS (Transformation Tribologique Superficielle, cf. Chap I). Le 3^{ème} corps fraîchement créé est formé des petits patches formant l'ancien film de 1^{er} corps. Ce sont donc des particules de petites tailles aptes à rester piégées dans le contact et à former la couche de 3^{ème} corps, induisant un Qi important et un faible Qu. Les particules et amas de particules trop gros ou non aptes à accommoder les vitesses sont éjectés du contact. Le processus se répète jusqu'à ce que la couche de 3^{ème} corps soit complètement créée et stable. Ce phénomène de consommation progressive des dépôts a aussi été mis implicitement en évidence par Fleischauer [82] et explicitement par Wahl [149] avec un dépôt MoS₂ similaire à celui étudié ici et un dépôt Pb-Mo-S

respectivement. Dans le premier cas [82], le phénomène de réorientation des cristallites en surface du dépôt atteignait un maximum puis diminuait. Cette diminution était attribuée à du détachement de particules de la surface du dépôt révélant ainsi la structure non réorientée du dépôt sous-jacent. Dans le deuxième cas [149], la création de 3^{ème} corps à partir du film fin situé à la surface du dépôt se réalise après réorientation des cristallites dans la direction de glissement, et par détachement monocouche de cristallites par monocouche de cristallites.

Troisièmement, un comportement physicochimique du contact, dans lequel la contamination initiale du dépôt joue un rôle prépondérant, participe grandement au bon comportement tribologique (facteur de frottement faible et longue durée de vie) du dépôt MoS₂. En effet, au cours de toutes les phases de création et de régénération du film de 1^{er} corps, ainsi que de création, circulation et réarrangement en couche des particules de 3^{ème} corps, le « MoS₂ » subit des changements chimiques importants. Ces derniers impliquent la création de phases oxydées et riches en soufre. Ce réarrangement chimique est présumé prendre fortement part à la rhéologie de la couche de 3^{ème} corps et notamment dans sa cohésion et sa ductilité. Les observations et théories de Fleischauer [145][159] et Fayeulle [95], création de phase MoS_{(2-x)O_x}; de Finch [144], fragilisation de la structure MoS₂ par les adsorbats induisant un facteur de frottement faible ; et celle exposée par Winer [137], création de film amorphe de soufre en surface, étaient toutes très bien pressenties. Celles-ci se vérifient toutes ici bien que la dernière avait été réfutée par Braithwaite [160]. En effet, il indiquait que la création d'un film amorphe de soufre était impossible dans la mesure où aucun atome de soufre isolé n'était détecté lors du dégazage du MoS₂, et ce même jusqu'à 1000°C. Or les analyses ToF-SIMS réalisées ici démontrent que la création de couche riche en soufre est possible sans désorption de S comme le démontre la spectrométrie de masse.

Alors que la première et la troisième raison ont une validation expérimentale forte, la seconde conserve un caractère hypothétique assez important. En effet, elle concerne le rôle bénéfique de la structure colonnaire dense du dépôt MoS₂ sans points de comparaison avec un dépôt non colonnaire dans les mêmes conditions d'essais. Pour palier ce manque, des essais ont été réalisés dans les mêmes conditions avec un dépôt MoS₂ amorphe non colonnaire.

2.5 Essais MoS₂ amorphe non colonnaire

La Figure III. 26 en présente la structure du dépôt MoS₂ amorphe non colonnaire testé.

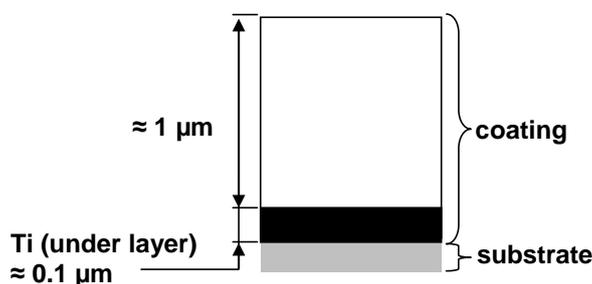


Figure III. 26 - Structure du dépôt MoS₂ amorphe non colonnaire

Facteur de frottement		Schéma simplifié du contact	
		MoS ₂ amorphe	MoS ₂ colonnaire
Etude morphologique au MEB			
Matériau	MoS ₂ amorphe	MoS ₂ colonnaire	
Galet			
Plan			
Visualisation			
Matériau	MoS ₂ amorphe	MoS ₂ colonnaire	

Tableau III. 10 - Données MoS₂ amorphe comparé au MoS₂ colonnaire sous UHV

Le Tableau III. 10 donne un aperçu des différences de comportement entre les 2 dépôts. Le dépôt MoS₂ amorphe non colonnaire produit beaucoup de particules de grandes tailles (longueur >1mm) qui sont donc rapidement éjectées du contact comme cela est visible sur l'image vidéo. Une fois créées, elles circulent dans le contact et sont éjectées de suite. Le peu de 3^{ème} corps restant dans la trace et sur le galet ne semble pas accommoder les vitesses par écoulement plastique (S3M3) mais seulement par glissement (S4M3) et par roulement de particules dans le contact (S3M4). Le dépôt est alors rapidement consommé, d'où le facteur de frottement faible obtenu seulement sur une courte période. Sous sollicitations tribologiques, le dépôt libère de l'Ar principalement, puis du H₂O et un peu de H₂ (schéma point 2 MoS₂ amorphe). En fin d'essai c'est H₂ qui le principal gaz désorbé, ce qui indique que le dépôt est consommé et que le substrat est sollicité et dégradé. Le dépôt amorphe non colonnaire ne permet pas de créer de petites particules, il n'a pas la capacité de localiser le débit source Q_{si} à la surface du dépôt. De même, le 3^{ème} corps créé à partir de ce dépôt n'a pas la capacité d'accommoder les vitesses par écoulement plastique (M3) qui est le mode manquant dans le 3^{ème} corps (S3) comparé au MoS₂ colonnaire. La différence de contamination initiale bénéfique ne permet pas non plus de créer la phase MoS_xO_y formée avec le MoS₂ colonnaire.

2.6 Synthèse

La méthodologie mise en place a permis de reconstruire la vie du contact en limitant les biais dus à la littérature. En effet, bien que le MoS₂ ait été très étudié, de nombreuses théories existent sur les mécanismes d'accommodation intervenant dans un contact lubrifié. Chaque théorie possède sa part de vérité scientifique mais est parfois l'exacte opposée d'une seconde théorie. L'étude expérimentale réalisée ici, ainsi que l'état de l'art (Chap. I), démontrent que le comportement tribologique du MoS₂ fait en réalité intervenir différentes théories telles que la réorientation de cristallites et la création d'une phase MoS_xO_y. La théorie qui sera prépondérante semble notamment dépendre des échelles de contact (nanométrique, micrométrique, etc.).

En s'intéressant à la vie du contact plutôt qu'au facteur de frottement seulement, certaines hypothèses réfutées par le passé ont pu être validées (créations de phases MoS_xO_y, retour partiel vers un MoS₂ naturel par sollicitations tribologiques), voire réhabilitées (création d'une phase soufrée en surface du 3^{ème} corps). Ainsi, la contamination et la structure colonnaire du dépôt semblent être les éléments pilotant le bon comportement tribologique du MoS₂, à savoir l'obtention d'un facteur de frottement faible et d'une longue durée de vie.

Par l'identification des débits et des modes d'accommodation des vitesses, il a été possible de schématiser le contact et d'en reconstituer sa vie. Au cours de l'étude, la majorité des débits ont pu être identifiés. Ainsi, les débits solides Q_{si}, Q_i, Q_u, Q¹_p et Q³_p et les débits gazeux ^gQ_{si}, ^gQ_u, et ^gQ_{iARC} ont été évalués qualitativement. Le débit ^gQ_{se} aurait pu être employé lors de la détection de la périodicité détectée sur le spectre de masse non filtré et avait été associée à de l'adsorption/désorption induisant des réactions chimiques. Les faibles niveaux en question ne permettent pas d'être affirmatif à ce sujet. De même, l'analyse des essais sous UHV n'a pas permis d'identifier explicitement l'existence du débit ^gQ_{iSRC}.

L'identification des débits ^gQ_{se} et ^gQ_{iSRC} peut se faire en utilisant le même dépôt et dans des environnements différents, en haut vide (HV) et sous azote sec (N₂ 0%HR) notamment.

3 A la recherche des débits manquants : ${}^gQ_{se}$ et ${}^gQ_{iSRC}$

La recherche des débits manquants est également effectuée avec le dépôt MoS₂ colonnaire utilisé précédemment.

La démarche d'investigation tribologique ayant été très détaillée, une synthèse est effectuée pour chaque environnement. Par conséquent :

- la Figure III. 27 présente les facteurs de frottement calculés pour chaque essai en fonction des environnements de test,
- la Figure III. 28 regroupe les différentes analyses EDX effectuées sur le galet après essai sous chaque environnement. Seules les analyses du galet sont présentées ici car c'est sur le galet qu'ont lieu les changements chimiques majeurs,
- la Figure III. 29 présente les 3^{ème} corps caractéristiques obtenus sous les différentes atmosphères,
- la Figure III. 40 synthétise schématiquement et simplement ce qui se passe dans le contact, sous chaque environnement. Plus les SiMj sont soulignés, plus ils sont importants

De même, il faut rappeler qu'il n'y a pas de spectre de masse pour les environnements N₂ et Air car le spectromètre ne peut fonctionner dans ces environnements (cf. Chap. II, section 3.3.2.2). Pour finir, pour chaque environnement, des figures et éléments ponctuellement nécessaires seront apportés pour améliorer la compréhension et/ou justifier certaines conclusions.

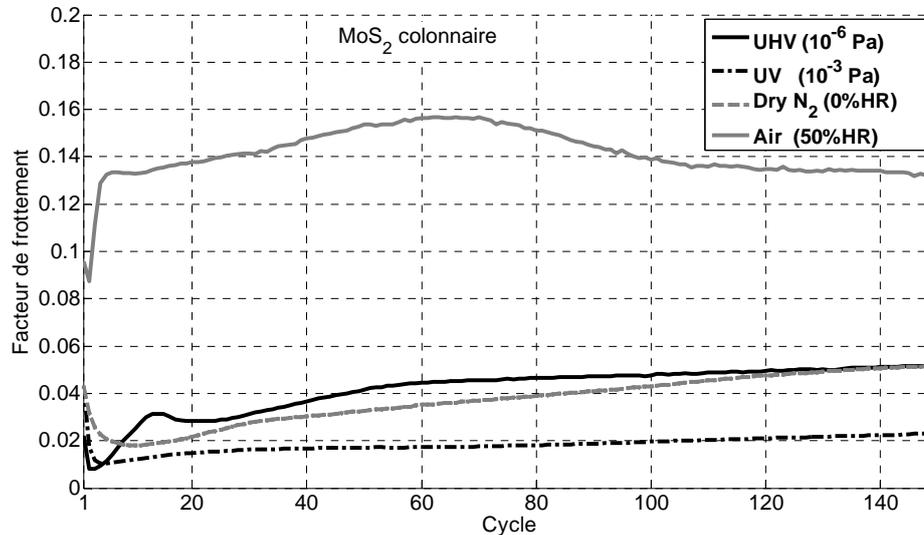


Figure III. 27 - Facteurs de frottement moyennés obtenu avec le MoS₂ sous les 4 différentes atmosphères

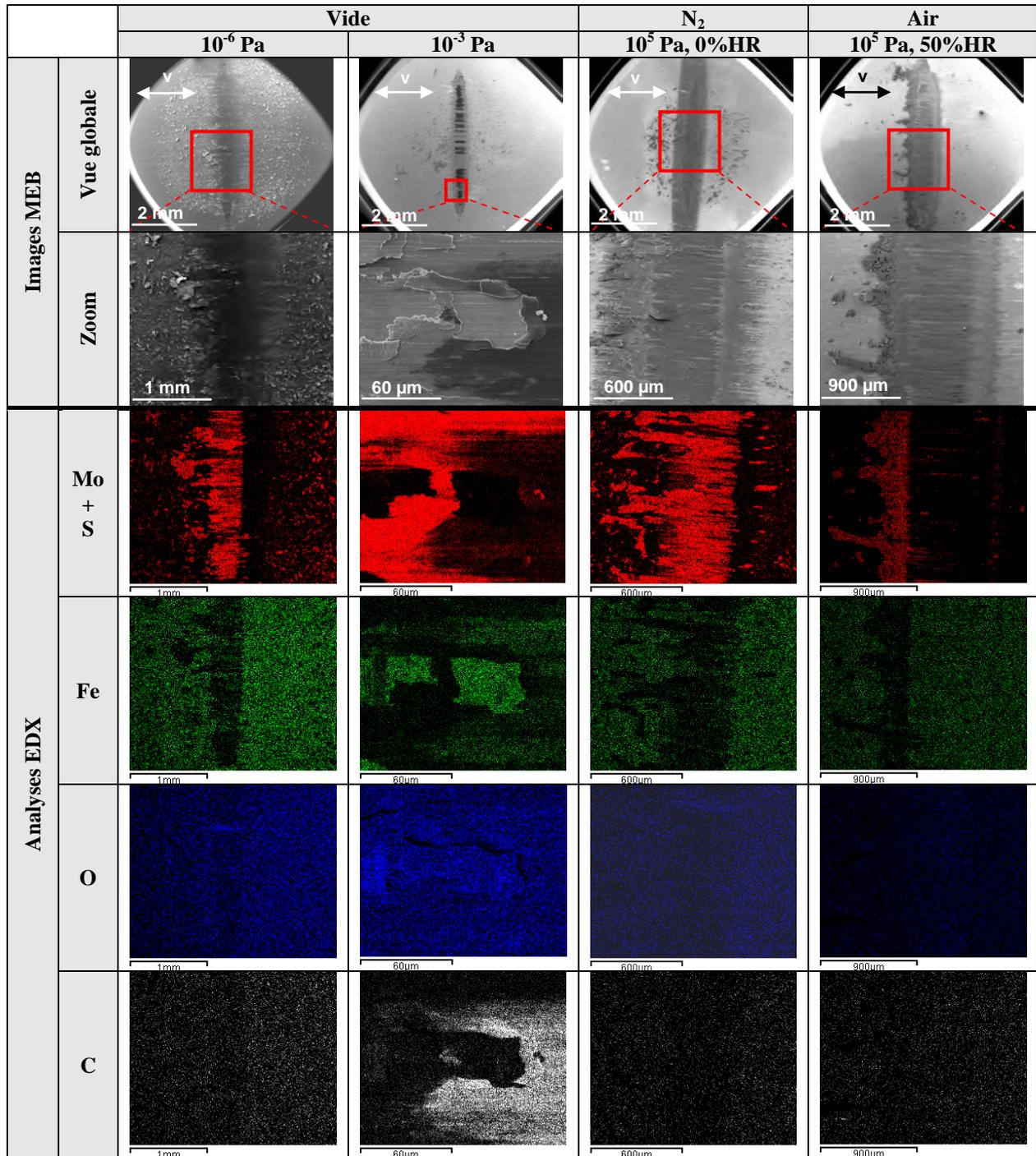
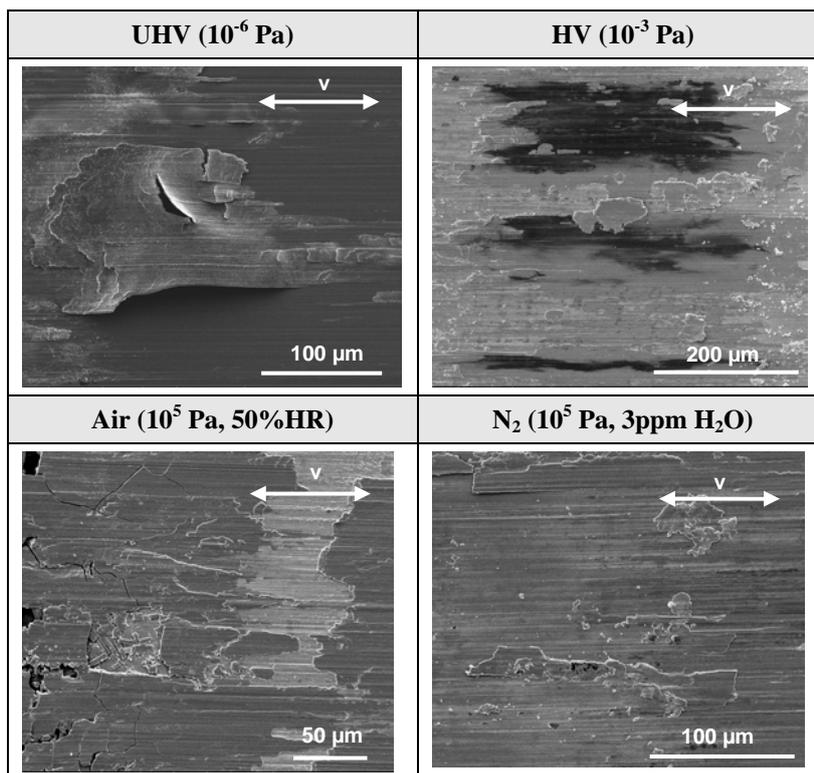


Figure III. 28 – Analyses EDX du galet après essais dans les différentes atmosphères

Figure III. 29 - 3^{ème} corps caractéristique pour chaque environnement

3.1 Identification du ^gQ_{se} : Essai sous HV (10⁻³ Pa)

Lors de cet essai, le facteur de frottement obtenu est 3 fois plus faible que celui obtenu sous UHV (10⁻⁶ Pa) (Figure III. 27) : 0,02 contre 0,06. Or, ses variations sont similaires à celles du facteur de frottement obtenu sous UHV. Cela inciterait donc à conclure que des mécanismes tribologiques similaires interviennent dans le contact. Cependant, comme pour l'essai sous UHV, le facteur de frottement seul n'apporte pas d'éléments concrets permettant de comprendre l'origine d'une telle différence.

Ensuite, si l'on s'intéresse au spectre de masse obtenu durant l'essai (Figure III. 30), on remarque que ce dernier est très différent du spectre de masse obtenu sous UHV. En effet, contrairement aux observations effectuées sous UHV, de l'eau (H₂O) est consommée tandis que du dioxyde de carbone (CO₂), des hydrocarbures (C_xH_y) et de l'oxygène (O) sont désorbés. Au démarrage de l'essai (cycle 1), il y a une décroissance abrupte de la détection de H₂O dans l'enceinte signifiant qu'il y a consommation d'eau car l'intensité de détection est inférieure à l'intensité initiale, avant essai. Puis à l'arrêt de l'essai (cycle 150), une croissance abrupte de la détection survient ce qui signifie un arrêt de la consommation. Par conséquent l'existence d'un débit source externe gazeux (^gQ_{se}) se vérifie ici et est observable. Il correspond à la consommation d'H₂O et en suit les variations. Quatre phases sont d'ailleurs visualisables sur le spectre (Figure III. 30). Deux phases de détection stable d'H₂O (phases 1 et 3) et deux phases de consommation (phases 2 et 4). Lors de ces 2 dernières phases, les décroissances de détections d'H₂O ont les mêmes pentes indiquant que le débit ^gQ_{se} doit être le même lors des 2 phases. En parallèle, la désorption (représentative du ^gQ_u) des autres espèces montre une désorption stable durant la phase 1, puis une décroissance jusqu'à la fin de la phase 3, environ. Durant la phase 4, il y a augmentation quasi linéaire de la désorption de ces espèces. Les évolutions de la consommation d'H₂O, donc de ^gQ_{se}, et de la désorption

des autres espèces, donc de ²³⁸Qu (car elles ne sont pas consommées), sont donc presque totalement complémentaires ce qui implique que des réactions chimiques ont eu lieu dans le contact, sous sollicitations tribologiques.

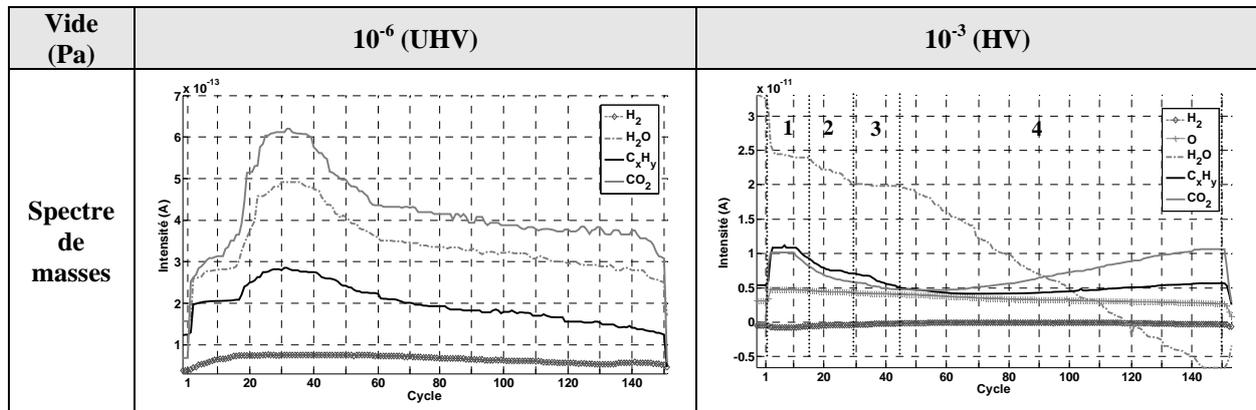


Figure III. 30 – Spectre de masse du MoS₂ obtenus lors des essais sous UHV et HV

Ces différences importantes avec le comportement sous UHV ont une conséquence importante sur le débit d'usure Qu. Elle s'observe à l'œil nu sur la vidéo de l'essai :

- Premièrement, le débit d'usure Qu s'active plus tardivement, c'est-à-dire au cycle 8 contrairement à l'UHV où il s'activait au cycle 4.
- Deuxièmement, il est relativement faible tout au long de l'essai. Et ce, bien qu'il atteigne un maximum entre les cycles 30 et 50, puis entre les cycles 60 et 85. Ce maximum correspond en effet à un niveau faible. Par conséquent, en fin d'essai, le volume de particules de 3^{ème} corps éjectées du contact est nettement plus faible que sous UHV (Figure III. 28, vue MEB globale de la trace).

Dans le contact, ces différences de comportement physicochimique détectées par spectrométrie de masse se traduisent par une ségrégation importante du carbone C au centre de l'ellipse. Cette ségrégation est notamment démontrée par l'analyse EDX (Figure III. 28). La zone où se trouve le C est la zone qui reste complètement confinée dans le contact tout au long de l'essai. La ségrégation concerne uniquement la couche de 3^{ème} corps adhérente au galet. Autour de la zone carbonée, il y a une « ceinture » composée de Mo, S et O (Figure III. 28). Mise à part cette ségrégation, aucune autre ségrégation n'est visible à la fois sur le galet et sur l'éprouvette plane, même en oxygène O. Ceci est contraire au nettoyage de la trace en O induit tribologiquement et détectée sous UHV. Cela peut s'expliquer par l'apport continu en H₂O (initialement contenue dans l'atmosphère) détecté par spectrométrie de masse tout au long de l'essai.

D'un point de vue morphologique, la couche de 3^{ème} corps obtenue sous HV est plus fine et semble plus fragile que celle obtenue sous UHV car elle présente des cassures nettes. La couche carbonée semble donc s'extruder plus difficilement car ne présente pas de profil d'écoulement. Cela est donc en contradiction avec l'usure et le facteur de frottement qui sont très faibles. Cependant, la « ceinture » composé de Mo, S et O est légèrement plus à même de s'écouler plastiquement que la couche carbonée (Figure III. 29). Un film de 1^{er} corps est également détectable (Figure III. 31). Il est plus fin car les colonnes sous-jacentes sont plus facilement discernables, mais il présente des propriétés rhéologiques similaires à celui obtenu sous UHV.

En ce qui concerne les particules d'usure, elles ont deux morphologies : compactes (très cohésives) et pulvérulentes (peu cohésives). De même, elles sont principalement des agglomérats de particules de 3^{ème} corps plus petites, fragiles et sont composées de Mo, S et O. Leur morphologie est très similaire à celles obtenues sous UHV. La sélection par le contact des particules selon un critère de taille et de rhéologie intervient donc aussi ici.

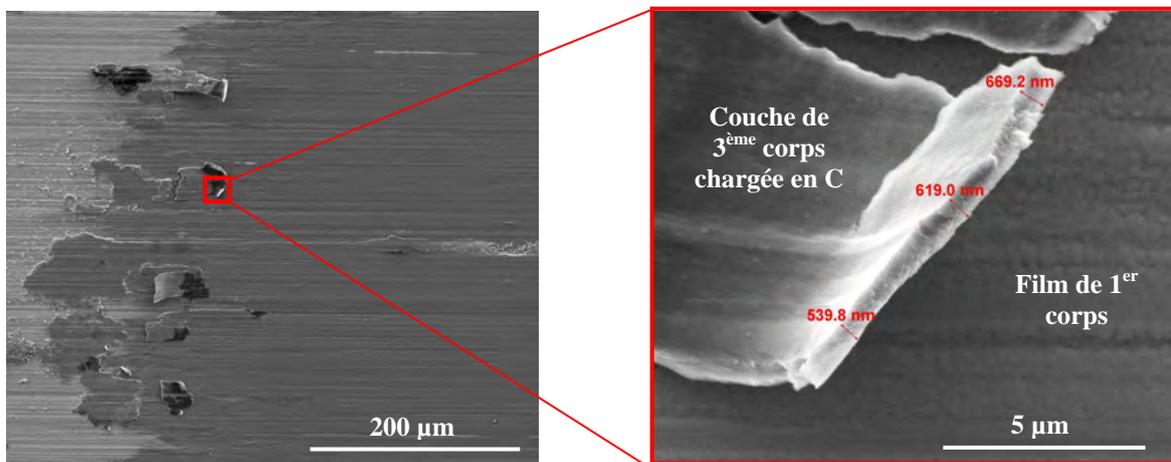


Figure III. 31 - Image MEB de l'extrémité de la trace - Essai MoS₂ sous HV

L'accommodation des vitesses s'effectue ici par (Figure III. 40) :

- glissement (M3) à l'interface (S4) entre la couche de 3^{ème} corps carbonée et le film de 1^{er} corps,
- déformation plastique (M3) de la couche de 3^{ème} corps (S3) composée de Mo+S+O et qui « ceinture » la couche de 3^{ème} corps carbonée,
- déformation plastique (M3) du film de 1^{er} corps (S5).

Contrairement au fonctionnement sous UHV, ici, le premier mode semble dominer le deuxième. Quant au 3^{ème}, il reste inchangé. Les deux premiers modes font intervenir le 3^{ème} corps et notamment la ségrégation chimique qui a eu lieu dans son volume. Ce phénomène de ségrégation n'est pas propre au MoS₂.

3.1.1 Essai AISI 440C/AISI 440C

Le phénomène de ségrégation chimique a en effet été observé lors de l'essai AISI 440C/AISI 440C, et là aussi sur le galet (Figure III. 32). La ségrégation concerne cette fois le Si qui ne représente que 1%, au maximum de la composition chimique de l'AISI 440C (cf. Chap. II, section 3.2.2). De plus, tout au long de cet essai, le débit source interne Q_{si} et le débit d'usure Q_u sont tous les deux quasi-nuls car presque indétectables à la fois à la vidéo et au MEB. Le seul débit solide actif est le débit plastique du 1^{er} corps Q^{1p} qui intervient en surface des deux 1^{er} corps. L'accommodation des vitesses se réalise par déformation plastique des 1^{er} corps et par glissement à l'interface entre ces deux derniers.

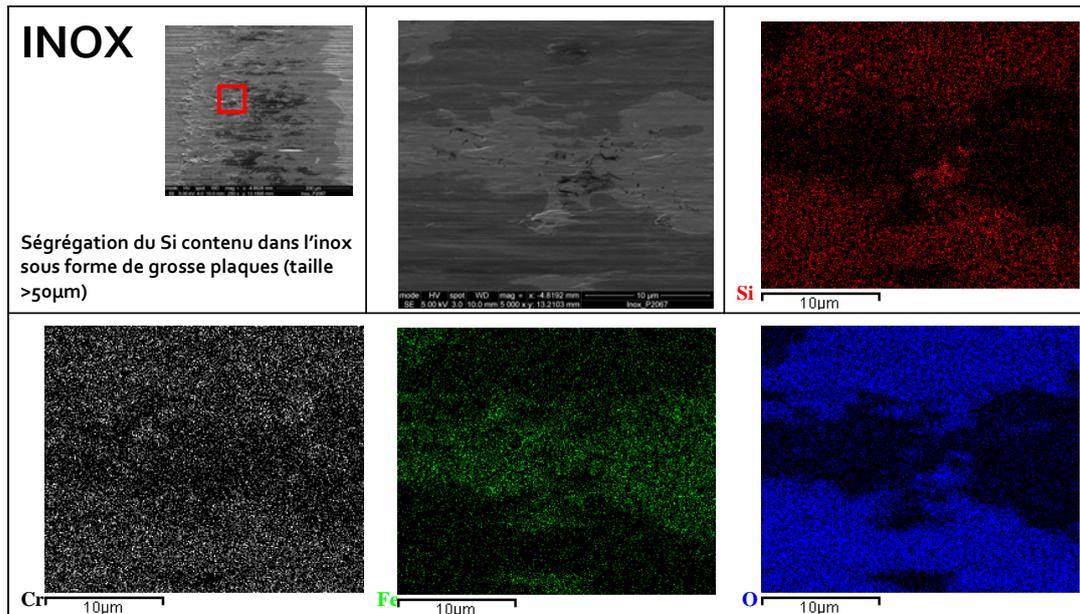


Figure III. 32 - Analyse EDX de la surface de la trace de frottement sur le galet après un essai AISI 440C/AISI 440C sous HV

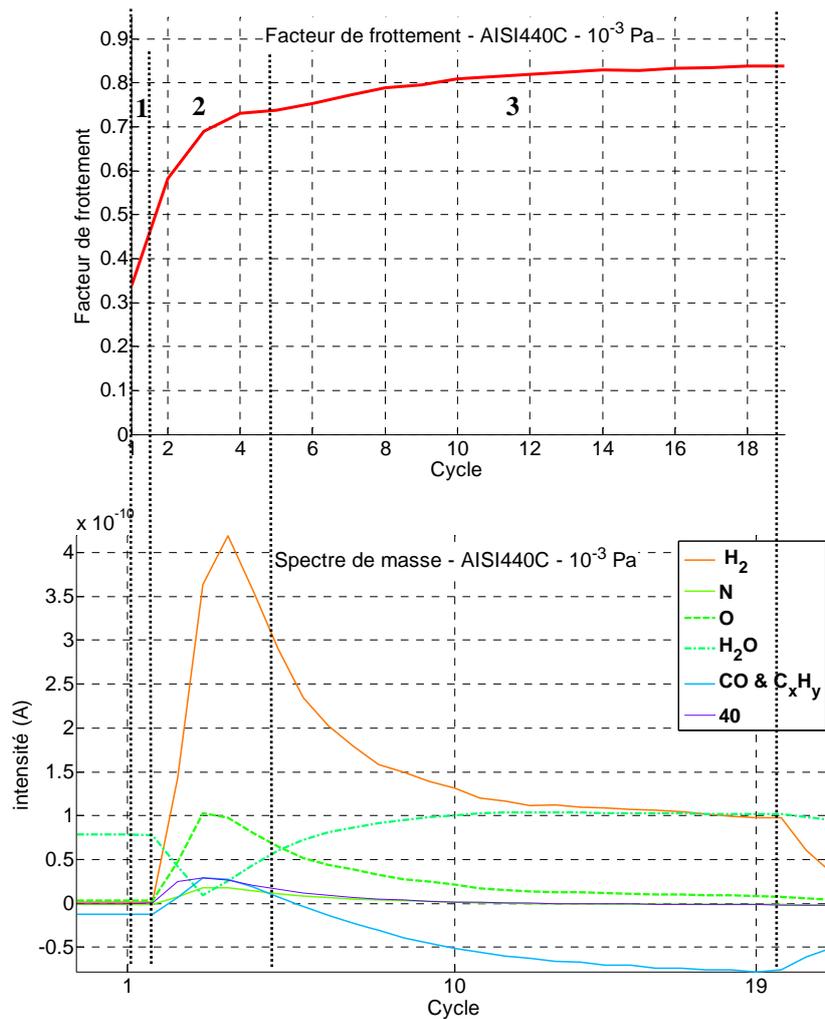


Figure III. 33 - Facteur de frottement vs. Spectre de masse - essai AISI 440C/AISI 440C sous HV

Pareillement à ce qui a été observé avec le MoS₂ sous HV, lors de l'essai AISI 440C/AISI 440C, les débits gazeux $^gQ_{se}$, $^gQ_{si}$ et $^gQ_{iARC}$ sont actifs. Durant cet essai, une consommation d'H₂O est en effet détectée grâce à la spectrométrie de masse (Figure III. 33). Cette eau réagit dans le contact car il y a libération en parallèle d'oxygène O et de CO avec un peu de C_xH_y. Il y aurait dissociation de la molécule d'H₂O favorisant ainsi la ségrégation du Si et la formation des plaques composées de Si+O. Cette réaction permet d'atteindre l'état stable (phase 3) où le facteur de frottement est très élevé et où Q_{si} et Q_u sont nuls. Dans cette dernière phase il semblerait que du CO soit en partie consommé. Le taux élevé de H₂ s'explique également par le dégazage naturel de l'AISI 440C sous sollicitations tribologiques. Lors de la phase 1, aucune espèce n'est désorbée ni consommée et aucun changement d'aspect de la trace n'est observé. Le glissement s'effectue donc sur les couches d'adsorbats situées en surface des éprouvettes, c'est-à-dire sur des complexes de surface.

3.1.2 Synthèse

Par conséquent, compte tenu des essais MoS₂ et AISI440C, le phénomène de ségrégation chimique intervient dans deux essais très différents en termes de 1^{er} corps et conduit dans les deux cas à une consommation faible, voire nulle, des 1^{er} corps (Q_{si}) et à une usure (gQ_u) faible, voire nulle. Dans les 2 cas, l'apport d'une faible quantité d'eau par l'atmosphère ambiante est bénéfique au comportement tribologique du contact. Pour le MoS₂, l'apport d'oxygène, par l'atmosphère ambiante et les contaminants internes au dépôt, dans le 3^{ème} corps et la ségrégation du C modifie la rhéologie du 3^{ème} corps le rendant plus cohésif et moins ductile que sous UHV. Par conséquent les modes d'accommodation sont eux aussi modifiés. En effet, le mode S3M3 devient prépondérant sur le mode S4M3 ce qui l'exact opposé de ce qui a été obtenu sous UHV.

Le bénéfice d'un léger apport d'H₂O identifié ici est en accord avec les études de Matsumoto [32], Descartes [97] et Wheeler [161]. Les deux premiers [32][97] ont respectivement montré qu'un faible pourcentage d'humidité dans un environnement d'air sec et de N₂ sec amélioreraient sensiblement le comportement tribologique (diminution du facteur de frottement et augmentation de la durée de vie). Le troisième [161] a montré qu'une légère contamination d'oxygène abaissait le facteur de frottement en passant seulement de 10⁻⁷ Pa à 10⁻⁴ Pa, ce qui correspond aux niveaux de vide utilisés ici. A contrario, Fleischauer [31] a montré que passer de l'UHV à un vide primaire de 10⁻¹ Pa, principalement composé d'H₂O, détériorait fortement le comportement tribologique. Cependant, la même pression partielle d'H₂O dans un environnement de N₂ sec ne semble pas nuisible. En plus de prouver l'existence du débit gazeux $^gQ_{iSRC}$, les essais sous N₂ permettront en partie de répondre à la question portant sur l'origine de cette influence différente de la pression partielle d'H₂O sur le comportement tribologique du MoS₂.

3.2 Identification du $^gQ_{iSRC}$: Essai sous N₂ sec (10⁵ Pa, 3ppm H₂O)

Avant toute chose, il est important de rappeler que 3ppm d'H₂O dans un environnement de « N₂ sec » à pression atmosphérique (10⁵ Pa) équivaut à une pression partielle d'H₂O de 3.10⁻¹ Pa. Ainsi, les essais effectués ici dans cet environnement sont en partie comparables à ceux effectués par Fleischauer [31].

Les essais réalisés dans cet environnement avec le MoS₂ colonnaire montrent que le facteur de frottement est très similaire à celui obtenu sous UHV. De plus, l'étude morphologique du contact montre que le film de 1^{er} corps et que le 3^{ème} corps (couche et particules) ont une

morphologie et une rhéologie qui sont toutes deux similaires à celles du film de 1^{er} corps et du 3^{ème} corps obtenus sous UHV (Figure III. 29). L'épaisseur du film de 1^{er} corps semble néanmoins légèrement plus faible sous N₂. Il apparaîtrait donc que la similitude forte entre le comportement sous UHV et celui sous N₂ soit réel du point de vue du facteur de frottement et de la morphologie du 3^{ème} corps. De plus, mis à part le mode (S4M2) qui semble plus faible sous « N₂ sec », les modes d'accommodation sont les mêmes dans les deux environnements (Figure III. 40).

Cependant, l'usure est plus faible sous « N₂ sec » que sous UHV (Figure III. 28, vue MEB globale). Si c'est ce critère seul qui est pris en compte, le comportement du MoS₂ sous environnement « N₂ sec » est alors similaire à celui obtenu sous HV. De plus, l'analyse EDX menée sur le film de 1^{er} corps et sur le 3^{ème} corps ne montre aucune différence de répartition en O entre l'extérieur et l'intérieur de la trace. Soit H₂O entre dans le contact comme sous HV, soit O n'a pas le temps de s'éloigner de la surface du fait de son parcours moyen plus court une fois libéré dans l'enceinte (pression trop importante de N₂). Dans ce dernier cas, il se ré-adsorberait à la surface du dépôt. Bien qu'une répartition similaire d'O existe, aucune ségrégation du C n'est observée, ce qui est contraire au comportement sous HV. Sachant que le C est très présent dans les deux dépôts initiaux utilisés pour ces deux essais, l'absence de ségrégation du C peut s'expliquer de deux façons :

- l'azote inhibe la ségrégation dans la couche de 3^{ème} corps par blocage des sites/chemins de migration,
- la pression partielle d'H₂O est trop importante et H₂O se fixe sur tous les sites disponibles inhibant ainsi la ségrégation.

Pour des essais sous environnement N₂ contenant 1.10⁻¹ Pa d'H₂O, Gardos [27] observe une durée de vie plus longue que sous UHV. Il explique que l'azote N₂ s'adsorbe plus facilement que H₂O sur le MoS₂ et y occupe les sites d'oxydation. Cependant, il s'adsorberait via des liaisons chimiques faibles sans réagir chimiquement avec le MoS₂, diminuant ainsi très fortement tout phénomène d'oxydation et d'adhésion entre particules de 3^{ème} corps. Celles-ci seraient ainsi libres de circuler dans le contact et plus spécifiquement au sein de la couche de 3^{ème} corps. Ceci induit une accommodation des vitesses plus aisée, et donc un facteur de frottement moins bruité et une plus longue durée de vie. Cependant, cela n'explique pas présence importante d'oxygène dans la couche. Mis à part l'hypothèse du libre parcours moyen d'un atome d'O fraîchement libéré, Fleischauer [31] explique que l'amélioration du comportement tribologique (usure plus faible et particules d'usure moins dispersées, facteur de frottement plus faible) du MoS₂ sous « N₂ sec » comparé à l'UHV est due à la présence plus importante d'O. D'après lui, O faciliterait l'accroche de la couche de 3^{ème} corps à la contre surface (ici le galet) et lui permettrait d'être plus uniforme et continue. Il démontra notamment la présence d'une phase MoS_(2-x)O_x dans le 3^{ème} corps [145][159]. Or une phase similaire est détectée sous UHV (cf. 2.1.2.3). Si cette phase se crée effectivement dans le contact sous « N₂ sec », alors cela explique la similitude forte de la morphologie et de la rhéologie du 3^{ème} corps obtenu sous « N₂ sec » comparé à celui obtenu sous UHV.

3.2.1 Essai « N₂ sec » puis UHV

Afin de vérifier si l'hypothèse de Gardos [27] se vérifie en effet dans le contact étudié ici, un essai de frottement débutant sous environnement « N₂ sec » et se finissant sous UHV a été réalisé. Durant le laps de temps nécessaire au passage de l'environnement « N₂ sec » à l'UHV, la chambre à vide n'est pas ouverte et le contact est maintenu entre les éprouvettes.

Comme le montre la Figure III. 34, les spectres sont très différents. En effet, contrairement au spectre obtenu durant l'essai exécuté entièrement sous UHV où il y a désorption de CO₂, H₂O, C_xH_y et H₂ (par ordre d'importance), tandis que « N₂ sec », il y a désorption de H₂O, CO₂, H₂, N₂ et O₂ (par ordre d'importance). Cela prouve donc que de l'H₂O et du N₂ se sont bien adsorbés dans le 3^{ème} corps. Le dégazage de N₂ se vérifie également avec le dépôt MoS₂ amorphe non colonnaire. La molécule d'azote N₂ n'ayant pas été dissociée dans le contact et l'atome N n'étant pas détecté par spectrométrie de masse durant l'essai, N₂ s'adsorberait donc dans le 3^{ème} corps sans réagir chimiquement avec : il se physisorbe. Ceci prouve donc l'existence d'un débit interne gazeux n'induisant pas de réaction chimique (^gQ_{iSRC}) !

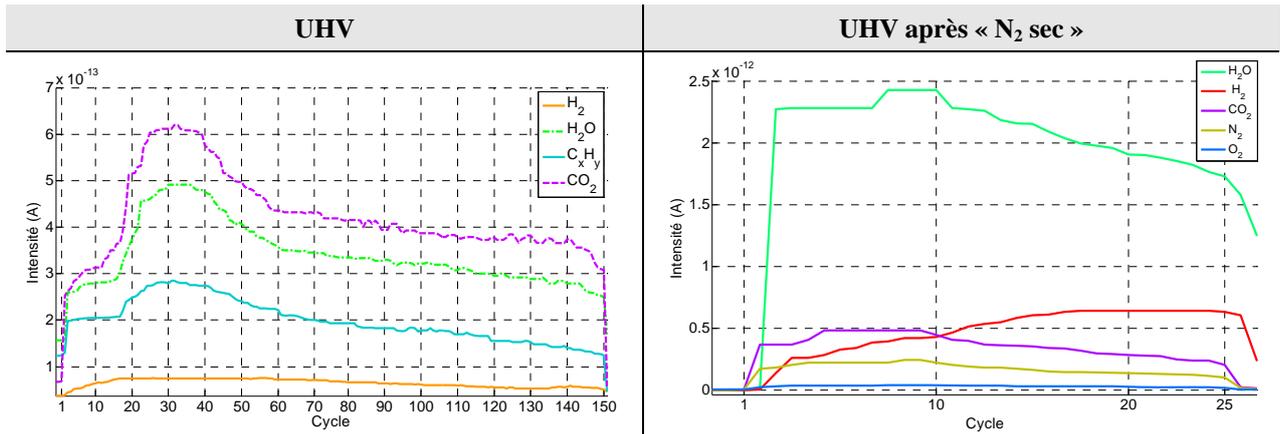


Figure III. 34 - Spectres de masses obtenus après essais de frottement sous UHV et, sous UHV après frottement préalable sous N₂

3.2.2 Synthèse

Les théories de Gardos [27] et de Fleischauer [31][145][159] se vérifient toutes les deux ici. Dans le contact, il y a réarrangement chimique du film de 1^{er} corps et du 3^{ème} corps avec les contaminants internes au dépôt et externes (environnement H₂O et N₂). La quantité importante de ces contaminants inhibe la ségrégation du C intervenant sous HV car : soit tous les sites d'adsorptions/migrations du C sont bloqués par N₂, O ou H₂O, soit N₂ joue le rôle que le C joue sous HV en formant une couche à la surface de laquelle le cisaillement (S4M3) est aisée. N₂ ne formant pas de liaisons fortes avec le MoS₂, seule la phase MoS_xO_y assure la cohésion et la ductilité de la couche de 3^{ème} corps.

Cependant, s'il n'y avait que ce réarrangement chimique dans le contact, le comportement devrait être identique au comportement sous UHV. Or l'usure (Q_u) est plus faible et la consommation (Q_{si}) du dépôt également. De plus, l'adsorption du N₂ est plus aisée que celle de H₂O sur le MoS₂ et le mode S4M2 (rupture des forces d'adhésion à l'interface entre la couche de 3^{ème} corps et le film de 1^{er} corps) est moins présent sous environnement « N₂ sec ». Par conséquent, il est raisonnable de faire l'hypothèse que du N₂ s'adsorbe en surface de ces films et la sature, formant ainsi des complexes de surface dans lesquels le cisaillement serait plus aisé. Ce fonctionnement s'apparenterait à la formation du film d'hydrogène H à la surface des dépôts DLC [162][163][164][165]. Le cisaillement (M3) dans les complexes de surfaces (S4) s'opérant plus aisément que sous UHV, la couche de 3^{ème} corps (S3) a moins besoin d'accommoder les vitesses dans son volume par déformation plastique sous cisaillement (M3) que sous UHV. Cela expliquerait donc la consommation (Q_{si}) moins

importante du dépôt et par conséquent l'usure (Qu) moins importante car le débit interne (Qi) est très élevé, comme sous UHV.

Compte tenu des résultats obtenus sous HV et sous « N₂ sec », il semble que plus la pression partielle d'H₂O est élevée, plus la cohésion de la couche de 3^{ème} corps est élevée, et plus la couche de 3^{ème} corps est fragile, sauf s'il y a adsorption non réactive d'un élément chimique, tel que le N₂, qui inhibe l'augmentation de la cohésion et la baisse de ductilité (augmentation de la fragilité). Le mauvais comportement du MoS₂ sous air humide étant souvent attribué à la formation d'oxyde, il serait intéressant d'étudier si les modifications rhéologiques du 3^{ème} corps n'y jouent pas un rôle prépondérant.

3.3 Essai sous Air 50%HR – Basculement des modes d'accommodation de vitesses ?

Durant cet essai, le facteur de frottement est élevé (Figure III. 27) et l'usure est très importante comme le montre la Figure III. 35. L'observation vidéo montre que le débit d'usure Qu est activé et est très élevé entre le cycle 2 et le cycle 70. A partir de ce dernier cycle, le substrat est visible. Entre le cycle 70 et le cycle 150, le volume de particules d'usure est quasi constant et la morphologie de la trace n'évolue pas : Qu est donc quasi nul durant cette période.

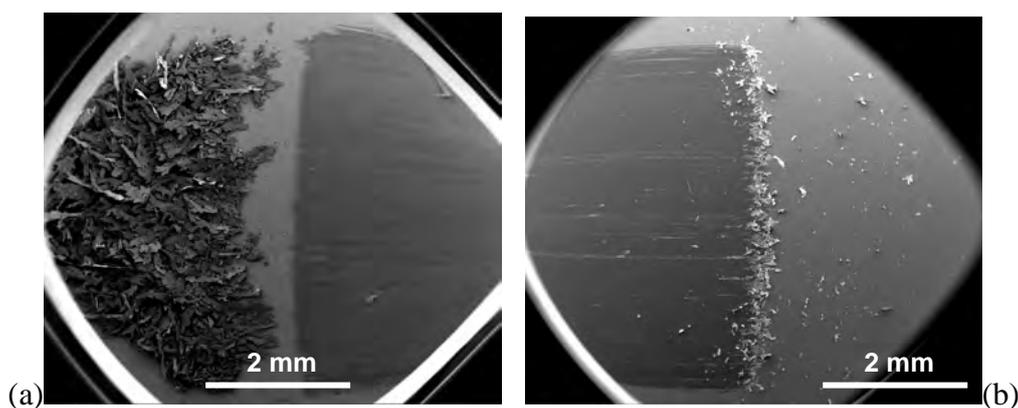


Figure III. 35 - Particules éjectées sous air (a) et sous UHV (10⁻⁶ Pa) (b) – MoS₂

Morphologiquement, les analyses effectuées au MEB montrent que le dépôt a entièrement été consommé. Un film fin de 1^{er} corps ou de 3^{ème} corps se trouve néanmoins sur le substrat en différents endroits de la trace de frottement. Ce film s'apparente au film de 1^{er} corps détecté à la surface du dépôt lors des essais sous UHV, HV et « N₂ sec ». Une très fine couche de 3^{ème} corps se situe également, de manière éparse, dans l'ellipse de contact sur le galet (Figure III. 28). Le 3^{ème} corps est de manière générale complètement éjecté du contact bien qu'une faible quantité reste aux abords de l'ellipse de contact sur le galet. Le 3^{ème} corps est très fragile (Figure III. 29) et s'avère incapable de se déformer plastiquement. Les particules éjectées sont des amas de particules. Ils sont très longs, épais (Figure III. 36a) et sont également majoritairement fragiles. Par conséquent, lorsque le 3^{ème} corps est de taille trop importante et fragile (ductilité presque nulle), il est éjecté du contact comme sous UHV, HV et N₂. Or le 3^{ème} corps ayant principalement cette morphologie et cette rhéologie, il est tout de suite éjecté du contact après avoir été créé. Cependant, la morphologie des particules montre que le 3^{ème} corps est sollicité dans le contact (Figure III. 36a). Par conséquent, entre les cycles 2 et 70, Qsi est élevé induisant un Qi élevé mais constitué de particules épaisses et difficilement extrudables, voire complètement fragiles. Cela induit alors un Qu élevé. L'accommodation

des vitesses semble s'effectuer principalement par cisaillement à l'interface entre le film situé sur le substrat et la couche de 3^{ème} corps située sur le galet (Figure III. 40).

L'analyse EDX montre que le 3^{ème} corps ainsi que le film fin de 1^{er} corps situé localement dans la trace sont constitués de Mo, S, et O. Les interactions chimiques fortes entre le MoS₂ et l'air impliquent une forte présence d'oxygène dans le 3^{ème} corps qui le rend très cohésif et fragile. Les analyses menées ne permettent pas de statuer sur la formation d'oxydes ou de phases MoS_xO_y comme cela a pu être le cas pour les 3 autres environnements.

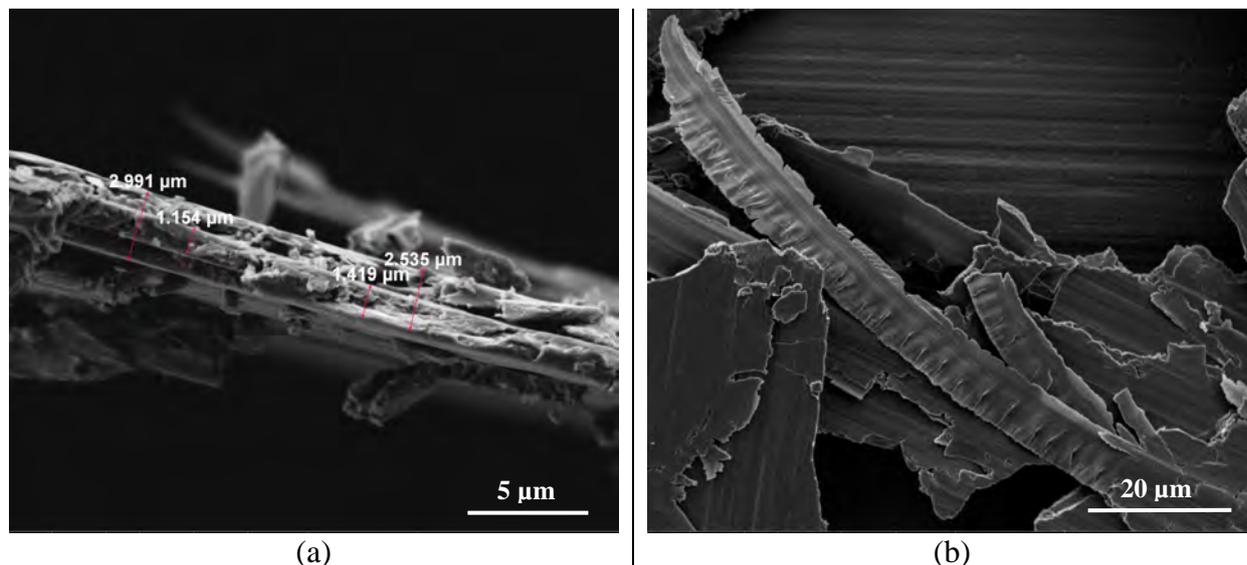


Figure III. 36 – (a) Zoom sur une particule d'usure et (b) particule d'usure ayant été sollicitée dans le contact. Essai sous air humide _ MoS₂ colonnaire

3.3.1 Essai MoS₂ amorphe non colonnaire

Un comportement similaire à celui obtenu avec le MoS₂ colonnaire mais sur une durée de vie beaucoup plus courte était attendu avec le MoS₂ amorphe non colonnaire. Sous les 3 autres environnements, la durée de vie était extrêmement faible, 15 cycles au mieux sous « N₂ sec ». Or, le facteur de frottement est faible (entre 0,1 et 0,15) et reste quasi stable tout au long de l'essai (Figure III. 37), soit sur 150 cycles. Le débit d'usure Qu est très élevé en début d'essai, comme sous UHV et devient nul aux alentours du cycle 10, comme sous UHV. De plus, visuellement le dépôt MoS₂ semble entièrement consommé au moment où Qu devient nul (vers le cycle 10), comme sous UHV. Cependant, sous air, le facteur de frottement se stabilise et varie peu jusqu'à la fin de l'essai. Il reste donc quasi stable avec de faibles variations entre le cycle 10 et le cycle 150 !

La raison de ce comportement est la sous couche de titane Ti déposée en tant que sous couche d'accroche du MoS₂ amorphe. En effet, l'analyse EDX montre que des îlots composés de Ti et O se forment dans la trace de frottement (Figure III. 39) et que le centre de l'ellipse de contact est majoritairement composé de Ti et O également (Figure III. 38). Sur les deux éprouvettes, ces zones sont entourées de 3^{ème} corps composé de Mo, S et O.

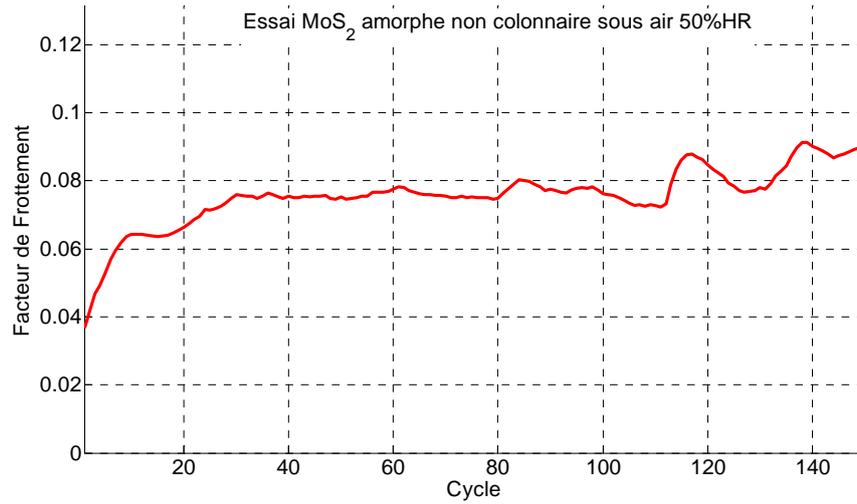


Figure III. 37 - Facteur de frottement moyen obtenu avec du MoS₂ amorphe non colonnaire sous air 50%HR

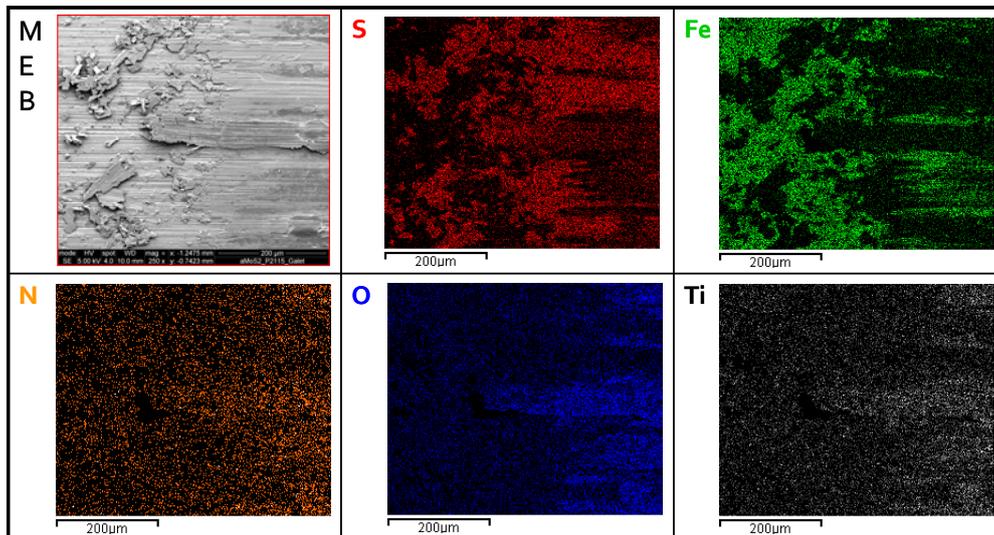


Figure III. 38 - Analyse EDX du galet _ essai MoS₂ amorphe sous air

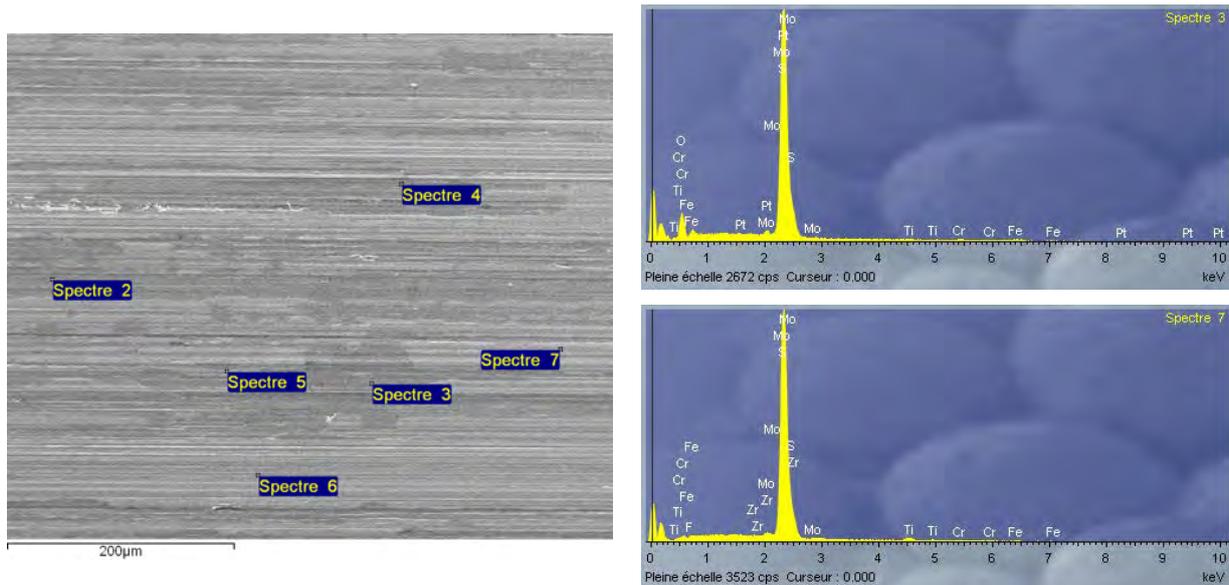


Figure III. 39 - Analyse EDX de la trace de frottement _ essai MoS₂ amorphe sous air

Par conséquent, il y a ségrégation d'éléments chimiques comme cela est le cas sous HV. Les modes d'accommodations sont d'ailleurs les mêmes : il y a glissement sur les composés Ti+O et sur les composée Mo+S+O. Ce dernier composé s'extrudant aussi localement. Par conséquent, le dépôt MoS₂ amorphe qui n'a pas de contamination interne réactive (cf. spectre UHV où il de l'Ar principalement) a besoin d'avoir une contamination importante provenant de l'environnement extérieur.

3.3.2 Synthèse

Le MoS₂ colonnaire sous sollicitations tribologiques dans un environnement d'air humide (50%HR) possède un mauvais comportement tribologique. Ce mauvais comportement est dû à l'importante augmentation de la cohésion du 3^{ème} corps ce qui le rend fragile et incapable d'accommoder les vitesses par déformation plastique (S3M3). Il y a donc, en effet, un basculement des modes d'accommodation du contact MoS₂ entre les fonctionnements sous UHV, HV et « N₂ sec » et le comportement sous air humide.

Ce basculement est également valable pour le MoS₂ amorphe non colonnaire, mis à part que dans ce cas, il y a apparition de la ségrégation chimique (grâce à la sous-couche de Ti) et du mode d'accommodation S3M3.

4 Conclusion

La Démarche d'Investigation Tribologique permet, en appréhendant le contact de différentes façons, d'en reconstituer sa vie. En ne s'intéressant qu'à la vie du contact, cette démarche permet de s'affranchir des biais issus des raccourcis induits par la seule lecture du facteur de frottement et du « taux d'usure » sans étude précise des interfaces pendant et après essai. De plus, cette méthode prend également en compte le Triplet Tribologique complet entrant en jeu. Evaluer les débits de 3^{ème} corps solide et gazeux et étudier leurs interactions dans le triplet tribologique de l'essai permet de comprendre la valeur du facteur de frottement et la durée de vie du réservoir de lubrifiant solide, c'est-à-dire le dépôt. L'étude montre également que le « taux d'usure » tel que défini dans la littérature (cf. Chap. I, section 2.3.2) n'a en effet pas de réelle signification car dans les contacts étudiés dans ce chapitre, il y a certes consommation du réservoir, mais surtout alimentation du contact en 3^{ème} corps qui participe fortement à

l'accommodation des vitesses en restant piégé dans le contact. Bien que quelques débits n'aient pu être évalués, un schéma de compréhension global du comportement tribologique du MoS₂ a pu être construit dans chaque environnement (Figure III. 40 et Figure III. 41).

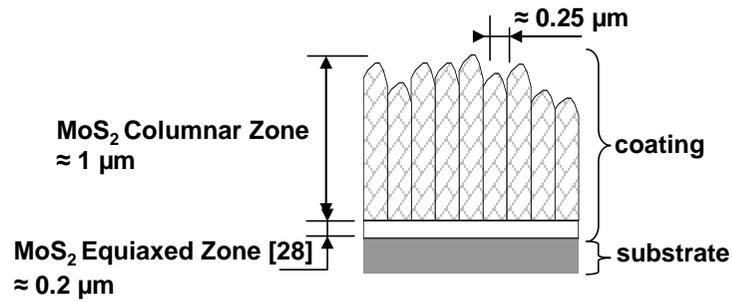
L'application de la démarche d'investigation tribologique au MoS₂ a montré que :

- la microstructure du dépôt influence fortement sur :
 - o la capacité du dépôt à sacrifier sa surface au profit de son volume par formation de TTS notamment,
 - o la localisation et les variations du débit source interne Q_{si} (activation sur une courte période, Figure III. 41),
 - o la morphologie des particules de 3^{ème} corps alimentant le contact suite à l'activation du Q_{si} (Figure III. 40), et par conséquent sur le débit interne Q_i qui doit être toujours élevé (Figure III. 41) et le débit d'usure Q_u qui doit être assez faible (Figure III. 41). Il y a **sélection des particules** suivant un critère de taille et de rhéologie,
- le 3^{ème} corps possède sa propre composition chimique et sa propre morphologie comparé au réservoir de lubrifiant initial,
- la contamination interne du dépôt influence fortement sur la création du 3^{ème} corps et sur son aptitude à accommoder les vitesses, c'est-à-dire sur sa rhéologie, dans des environnements à faible pression ambiante (UHV et HV typiquement),
- la composition de l'environnement ambiant joue aussi un rôle sur la création du 3^{ème} corps et sur son aptitude à accommoder les vitesses dans les environnements à faible et forte pression ambiante (de 10⁻³ Pa à 10⁵ Pa). Si la pression partielle d'élément réactif est faible alors, le 3^{ème} corps conserve des propriétés rhéologiques de ductilité notamment permettant l'accommodation des vitesses. En effet, il apparaît que l'accommodation par déformation plastique du 3^{ème} corps (S3M3) soit nécessaire à l'obtention d'un facteur de frottement faible (environnements UHV, HV et N₂ sec),
- la relation entre le facteur de frottement et la vie du 3^{ème} corps (débits et rhéologie) n'est pas bijective. En effet, les essais sous UHV et sous N₂ sec présentent des facteurs de frottement similaires mais des débits différents et une répartition différente de l'accommodation des vitesses entre les sites et les modes d'accommodation.

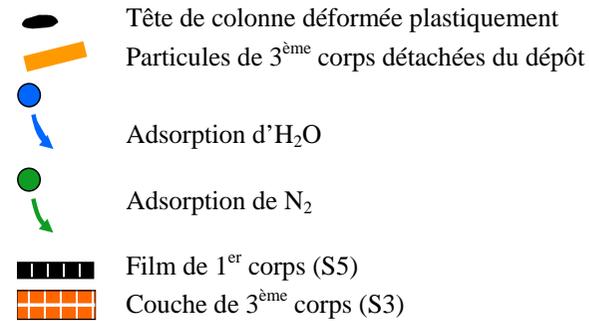
De manière générale, les contaminants internes et externes permettent **la sélection, voire la ségrégation, des composants chimiques** nécessaires à la création rapide du 3^{ème} corps (^eQ_{iARC} actif sur une courte période, Figure III. 41). Suivant leur quantité et leur niveau de réactivité avec le 3^{ème} corps, il y a variation des modes d'accommodation des vitesses. En effet, plus la contamination réactive est importante, plus il y a diminution de l'importance du mode d'accommodation volumique dans le 3^{ème} corps (S3M3 notamment) au profit du mode d'accommodation interfacial (S4M3) entre le 3^{ème} corps et le film de 1^{er} corps. Sous air, il y a même disparition du mode S3M3 (Figure III. 40 et Figure III. 41) provoquant la durée de vie très faible du dépôt et le facteur de frottement élevé comparé aux 3 autres environnements. Pour le MoS₂ amorphe, cependant, l'essai sous air a permis d'activer la ségrégation chimique notamment lorsque la sous-couche Ti fut atteinte. Le facteur de frottement et la durée de vie sont alors devenus acceptables.

Nous allons donc maintenant nous intéresser au dépôt MoS₂+Ti qui est un dépôt qui fournit un facteur de frottement très faible et une longue durée de vie sous « N₂ sec » et sous air humide. Cependant, peu d'explications sont données à ce comportement. Appliquer la démarche à ce dépôt permettra de mieux le comprendre et de valider les conclusions obtenues précédemment, avec le MoS₂ colonnaire, le MoS₂ amorphe et l'AISI 400C.

Schéma du dépôt



Légende



UHV (10 ⁻⁶ Pa)	HV (10 ⁻³ Pa)	N ₂	Air
a	d	g	j
b	e	h	k
c	f	i	l
3 ^{ème} corps = phase MoS _x O _y créée à partir des contaminants internes au dépôt <u>S3M3</u> ; S4M2 & <u>S4M3</u> ; <u>S5M3</u>	Ségrégation du C dans la couche de 3 ^{ème} corps <u>S3M3</u> ; <u>S4M3</u> ; <u>S5M3</u>	Répartition homogène de N ₂ et de O dans la couche de 3 ^{ème} corps <u>S3M3</u> ; S4M2 & <u>S4M3</u> , <u>S5M3</u>	Répartition homogène de O dans la couche de 3 ^{ème} corps S4M3

Figure III. 40- Schéma du contact lubrifié par le MoS₂ colonnaire sous les différents environnements à 3 instants différents

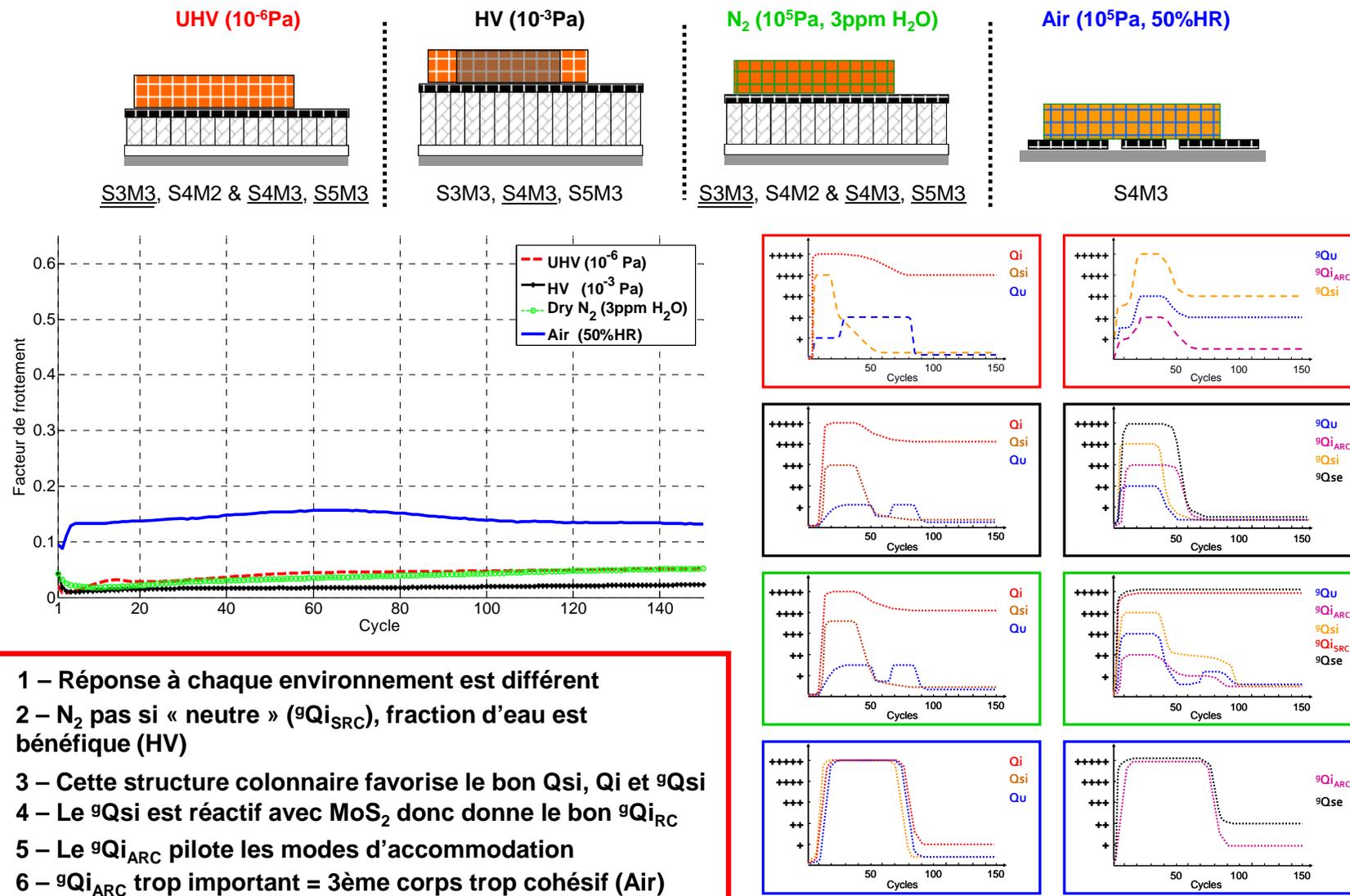


Figure III. 41 - Synthèse des principaux résultats du MoS₂ en fonction des environnements

Chapitre IV – RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT D'UN DEPOT MoS₂+Ti AMORPHE NON COLONNAIRE

1 INTRODUCTION.....	128
2 DEPOT MOS₂+TI.....	128
3 RECONSTITUTION DE LA VIE DU CONTACT	130
3.1 ESSAI SOUS UHV (10 ⁻⁶ PA).....	135
3.1.1 Phase 1 (cycles 1 à 3).....	135
3.1.2 Phase 2 (cycles 3 à 13).....	135
3.1.3 Phase 3 (cycles 13 à 40).....	137
3.1.4 Phase 4 (cycles 40 à 72).....	138
3.2 ESSAI SOUS HV (10 ⁻³ PA).....	139
3.3 ESSAI SOUS N ₂ SEC (10 ⁵ PA, 3PPM H ₂ O).....	139
3.3.1 Essai « N ₂ sec » puis UHV.....	141
3.3.2 Synthèse.....	142
3.4 ESSAI SOUS AIR (10 ⁵ PA, 50% HR).....	143
3.5 SYNTHESE.....	144
4 COMPARAISON AVEC LE MOS₂.....	145
5 CONCLUSION.....	147

1 Introduction

Afin de valider les résultats présentés dans le chapitre III pour le dépôt MoS₂ colonnaire, nous avons appliqué la démarche d'investigation tribologique au dépôt MoS₂+Ti. Ce dépôt est l'antagoniste tribologique du dépôt MoS₂ colonnaire car il procure un facteur de frottement faible et une longue durée de vie sous atmosphère de N₂ sec et sous air humide tandis que cela se produit sous vide et sous N₂ sec pour le MoS₂ colonnaire. Etudier cet antagonisme mettra en avant les origines du comportement tribologique de tels matériaux.

Le chapitre s'articulera en trois parties :

- premièrement, le dépôt MoS₂+Ti sera présenté, incluant un état de l'art à son sujet,
- deuxièmement, la reconstitution de la vie du contact du dépôt MoS₂+Ti sera effectuée dans chacun des 4 environnements utilisés dans l'industrie spatiale. L'application de la méthode d'investigation ne sera pas re-détaillée,
- troisièmement, une comparaison sera effectuée entre les scénarios des vies des contacts avec des dépôts MoS₂ et MoS₂+Ti. L'objectif est de mettre en exergue les paramètres (de dépôt, d'environnement, etc.) importants qui régissent le comportement tribologique d'un contact avec 3^{ème} corps solide issu de dépôt mince.

2 Dépôt MoS₂+Ti

Le dépôt MoS₂+Ti fait partie de la grande famille des dépôts à base MoS₂ avec un dopant métallique qui a vu le jour dès les années 1970. Presque tous les dopants métalliques déposables par technique de dépôt sous vide (Cr, Au, Ag, Ti, Ni, Ta, Zr, etc.) ont été testés. [30][35][86][151][153][158][166][167][168][169][170][171][172][173][174]. Le but était de palier le principal désavantage du MoS₂, à savoir une sensibilité forte à l'environnement (à l'humidité principalement) tout en augmentant sa capacité de chargement (résistance à la charge normale) et en maintenant son comportement tribologique sous vide. Cependant, la grande majorité des essais ont été conduits sous air sec ou humide et sous N₂ sec, ce dernier étant classiquement considéré comme représentatif du vide [30] (cf. Chap. II, section 3.1.1). Néanmoins ces essais ont permis de mettre en évidence que :

- une répartition homogène du dopant dans le dépôt était préférable à une structure multi couches car cette dernière détériore très fortement le comportement tribologique du MoS₂ [153][167][171],
- une concentration optimale en dopant existe [153][158][166][167][168][170][171][172][173][174],
- une amorphisation du dépôt s'opère avec le dopage en atome métallique [169][172][173][174]. Plus la concentration est importante et plus le dépôt est amorphe,
- une augmentation de la dureté du dépôt s'opère également avec sa densification [153][169][170][171][172],
- une augmentation de la résistance à la charge normale [153][171][172].

Les seuls essais conduits sous vide connus concernent les dépôts Au/MoS₂ [167] et MoS₂+Ti [86]. Comparé au dépôt MoS₂, le comportement tribologique du premier était bon sous un vide de 10⁻⁴ Pa alors que le comportement du second était très médiocre. L'inclusion de Ti dans le dépôt MoS₂ semble donc inverser le comportement du MoS₂ vis-à-vis des environnements vide, N₂ sec et air. Comprendre cet antagonisme mettra donc en avant les origines du comportement tribologique de tels matériaux.

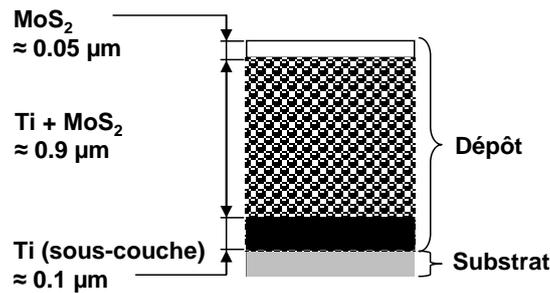


Figure IV. 1 - Schéma du dépôt MoS_2+Ti [153][171]

Les caractéristiques du dépôt de MoS_2+Ti choisi pour cette étude sont présentées Figure IV. 1. Celui-ci contient entre 15 et 20% (en masse) de Ti et est déposé par DC CFUBMSIP (Direct Current Closed Field UnBalanced Magnetron Sputter Ion Plating). Le Ti est inclus entre les plans basaux de MoS_2 [153][171][172]. Le dépôt n'est pas un dépôt multi couches mais est « quasi amorphe » [153][171][172].

Les nombreuses études réalisées sur un tel dépôt ont montré que le comportement tribologique de ce dernier sous air et sous N_2 sec était extrêmement bon : facteur de frottement très faible et longue durée de vie [30][58][86][168][171]. Ce dépôt a donc été recommandé pour un usage sous vide [35]. Néanmoins, une autre étude avait conclu le contraire [86]. En effet, bien que le facteur de frottement obtenu avec le MoS_2+Ti soit aussi faible que celui obtenu avec le MoS_2 durant quelques cycles de frottement [86][153][172], sa durée de vie est extrêmement courte [86]. Ce mauvais comportement était imputé à la présence de Ti qui est un matériau très réactif et dont l'adhésion sous vide avec les métaux est très forte. Ces bons et mauvais comportements tribologiques ont induit la conclusion que le MoS_2+Ti aurait besoin d'adsorbats pour fournir un facteur de frottement faible et une longue durée de vie, même dans un environnement N_2 sec [86]. Mais cela n'a pas encore été démontré. De plus, il semblerait que personne n'ait précisément expliqué les mécanismes impliqués dans ces comportements tribologiques [35][54]. Néanmoins, deux études récentes menées sous air à différents taux d'humidité (4% et 35%) [58][170] ont montré que, pour des dépôts similaires à celui testé ici, le facteur de frottement était plus élevé et que le nombre de particules de 3^{ème} corps créées était plus élevé lorsque le taux d'humidité était élevé. Simmonds [168] indique également qu'au cours d'un essai de frottement mené sous air à 50%HR, une usure importante se produisait lors des premiers instants du glissement.

L'accommodation des vitesses ne serait possible que lorsqu'une couche de 3^{ème} corps composée de Mo, S et Ti est créée sur la surface non revêtue [58][170]. La couche de 3^{ème} corps serait plus stable à un faible taux d'humidité et l'accommodation serait principalement réalisée par glissement à l'interface entre la couche de 3^{ème} corps et le dépôt et par cisaillement dans la couche de 3^{ème} corps [58]. Ce dernier mode intervenant principalement lorsque le taux d'humidité est élevé comme cela est le cas avec les dépôts Pb-Mo-S [147][148]. Les instabilités observées sont attribuées à de possibles réactions chimiques de surface avec l'environnement ambiant conduisant à la création de particules de 3^{ème} corps instables et peu adhérentes [58]. Cependant, aucune preuve de ces réactions chimiques n'est apportée.

Comme pour le MoS_2 colonnaire, différentes hypothèses sur les mécanismes régissant le comportement tribologique du dépôt MoS_2+Ti ressortent de ces études. Cependant, des

manques subsistent quant à la nature chimique et rhéologique du 3^{ème} corps créé dans le contact et nécessaire à l'obtention d'un facteur de frottement faible et stable, et sur les réactions chimiques intervenant potentiellement dans le contact. Au-delà de mettre en évidence les origines du comportement tribologique des dépôts à bases de MoS₂, l'étude du dépôt MoS₂+Ti permettra d'apporter des éléments aidant à la compréhension des mécanismes régissant le comportement de ce dernier.

3 Reconstitution de la vie du contact

La démarche d'investigation tribologique ayant été très détaillée précédemment (cf. Chap. III), une synthèse sera effectuée pour chaque environnement. Par conséquent :

- la Figure IV. 2 présente les facteurs de frottement calculés pour chaque essai en fonction de chaque environnement,
- la Figure IV. 3 présente les spectres de masse obtenus pour les essais effectués sous UHV (10^{-6} Pa) et HV (10^{-3} Pa). Rappelons qu'il n'y a pas de spectre de masse pour les environnements N₂ et Air car le spectromètre ne peut pas fonctionner dans ces environnements (cf. Chap. II, section 3.3.2.2),
- la Figure IV. 4 présente les 3^{ème} corps caractéristiques obtenus sous les différents environnements,
- la Figure IV. 5 regroupe les différentes analyses EDX effectuées sur le galet après essai sous chaque environnement. Seules les analyses du galet sont présentées ici car c'est sur le galet que les événements chimiques majeurs ont lieu,
- la Figure IV. 6 synthétise schématiquement les principales composantes de la vie du contact, sous chaque environnement. Plus les SiMj sont soulignés, plus ils sont importants.

Pour finir, pour chaque environnement, des figures et éléments nécessaires seront ponctuellement apportés pour améliorer la compréhension et/ou justifier certaines conclusions.

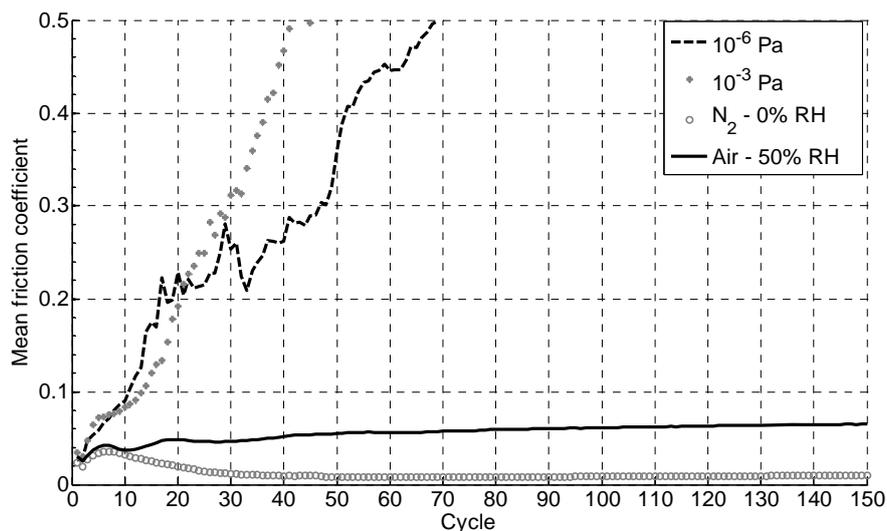


Figure IV. 2 - Facteur de frottement sous les différents environnements

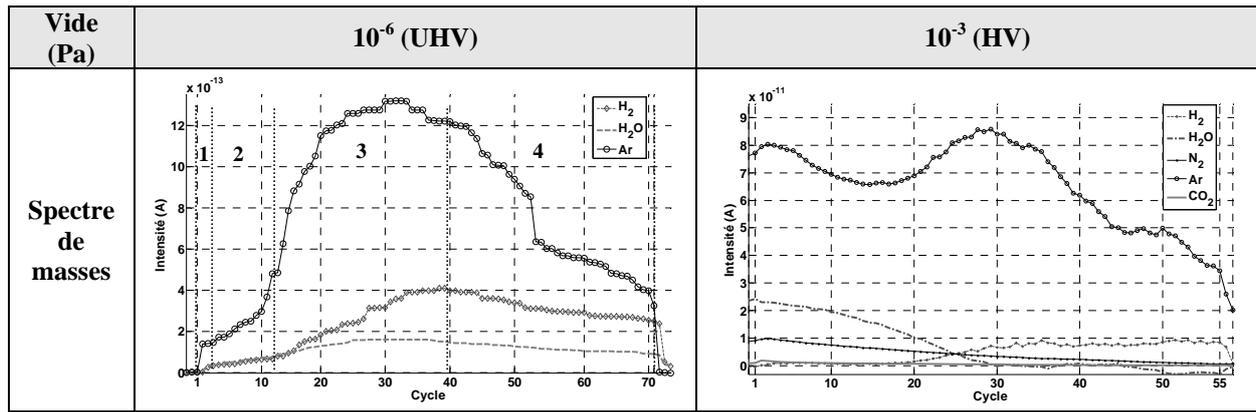


Figure IV. 3 – Spectre de masses du MoS₂+Ti obtenus lors des essais sous UHV et HV

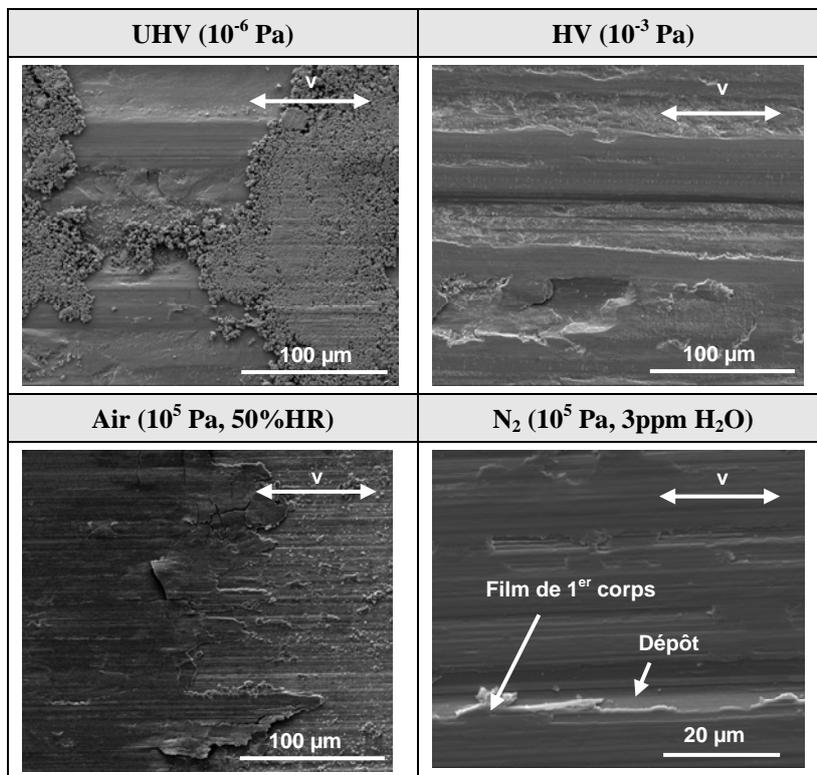


Figure IV. 4 - 3^{ème} corps caractéristique pour chaque environnement

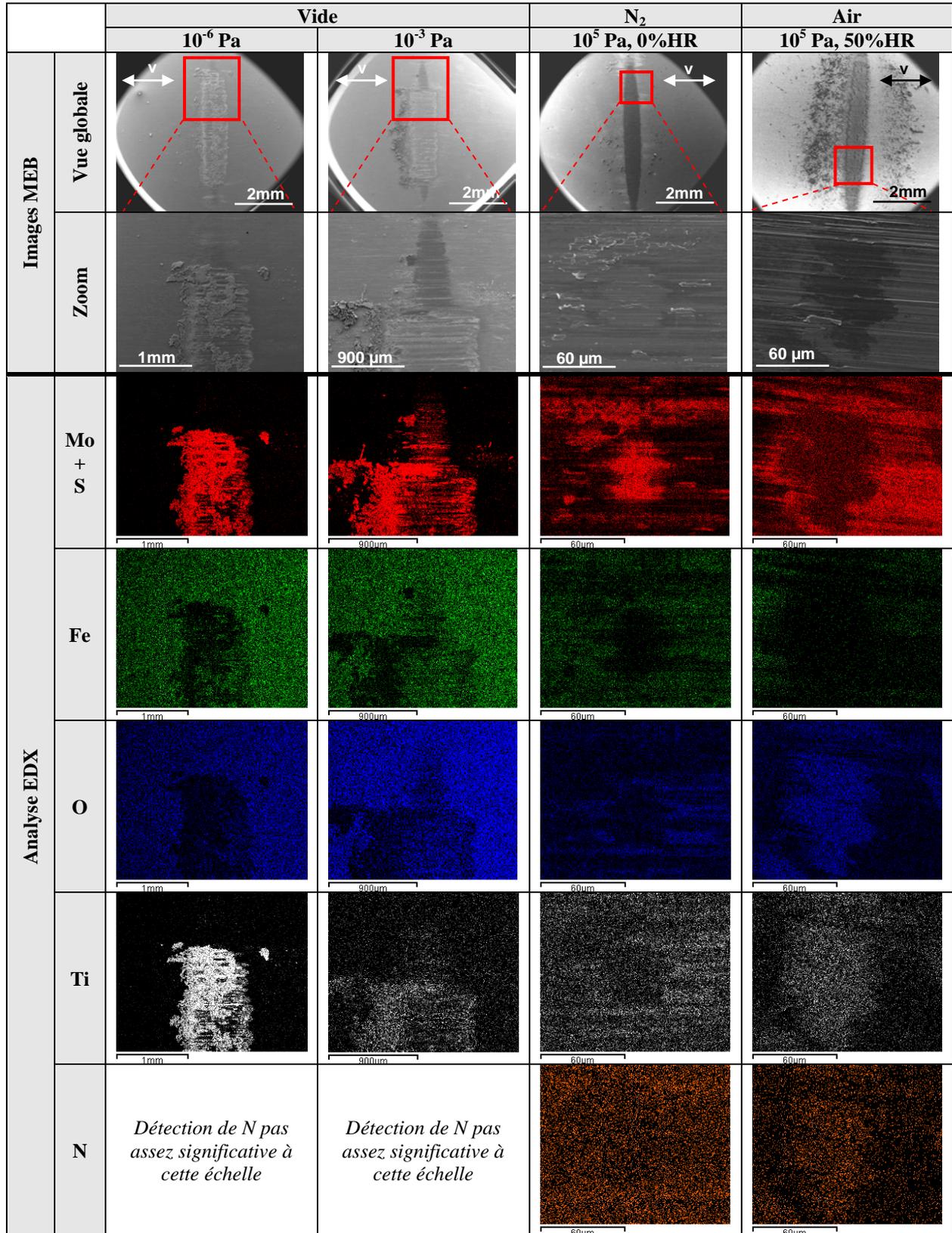
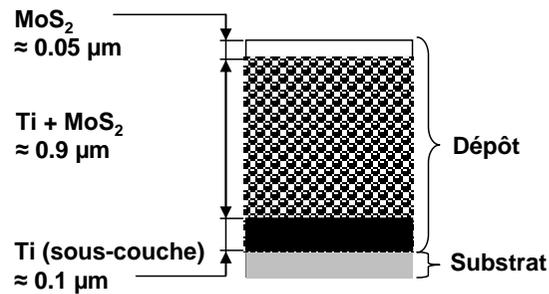
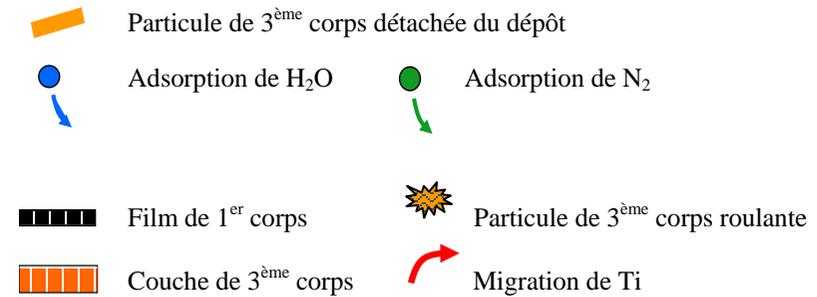


Figure IV. 5 – Analyses EDX du galet _ MoS_2+Ti

Schéma du dépôt



Légende



UHV (10 ⁻⁶ Pa)	HV (10 ⁻³ Pa)	N ₂ (10 ⁵ Pa, 3ppm H ₂ O)	Air (10 ⁵ Pa, 50%HR)
a	d	g	j
b	e	h	k
c	f	i	l
Ilots de 3 ^{ème} corps et particules isolées S2M2 & S2M3; S3M4; S4M2 & S4M3	Ilots de 3 ^{ème} corps et particules isolées S2M2 & S2M3; S3M4; S4M2 & S4M3	3 ^{ème} corps constitué Mo+O+S et de plaques de Ti+O+Mo(+N) S3M3 & S4M3, S5M3	3 ^{ème} corps constitué Mo+O+S et de plaques de Ti+O+N S3M3, S4M3

Figure IV. 6 – Schéma du contact lubrifié avec un dépôt MoS₂+Ti sous les différents environnants à 3 stades de frottement différents.

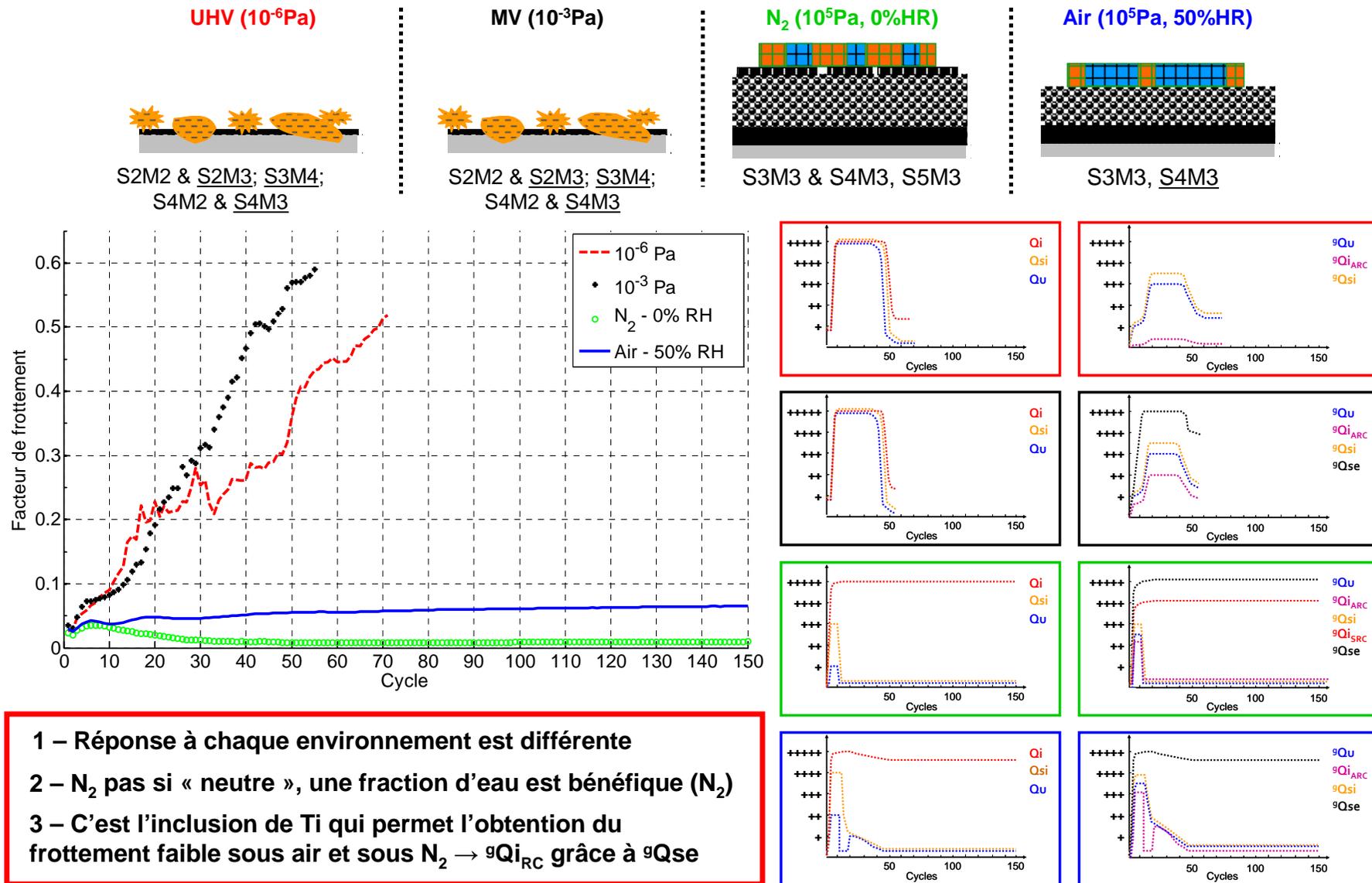


Figure IV. 7 - Synthèse des principaux résultats du MoS_2+Ti en fonction des environnements

3.1 Essai sous UHV (10⁻⁶ Pa)

L'essai sous UHV présente 4 phases distinctes. La première entre les cycles 1 et 3, la seconde entre les cycles 3 et 13, la troisième entre les cycles 13 et 40 et la quatrième entre les cycles 40 et 72.

3.1.1 Phase 1 (cycles 1 à 3)

Au cours de cet essai, un facteur de frottement faible (Figure IV. 2) n'est obtenu que lorsque le glissement s'effectue sur la couche de 50nm d'épaisseur de MoS₂ amorphe située en surface du dépôt, c'est-à-dire seulement lors des 3 premiers cycles de frottement (phase 1). Durant ces 3 cycles, la surface du dépôt (uniquement constituée de MoS₂ amorphe) est sollicitée plastiquement jusqu'à rupture, c'est-à-dire jusqu'à activation du débit source interne Qsi (Figure IV. 6 et Figure IV. 7). Durant ces 3 cycles, les analyses ToF-SIMS (Figure IV. 8) montrent quelques changements chimiques :

- comparée à la détection des ions MoSO⁻, Mo₂S₃⁻, Mo₂S₃O⁻ et Mo₃S₄O⁻, la détection de tous les autres ions diminue. Un phénomène de sélection chimique intervient donc dans le contact comme dans le cas du MoS₂ colonnaire,
- le pic de contamination détecté à la masse m/z = 163 disparaît après frottement. Il y aurait un nettoyage de la trace vis-à-vis du contaminant représenté par la masse m/z = 163.

La rupture de la couche de MoS₂ amorphe en surface expose à l'environnement ambiant le MoS₂+Ti.

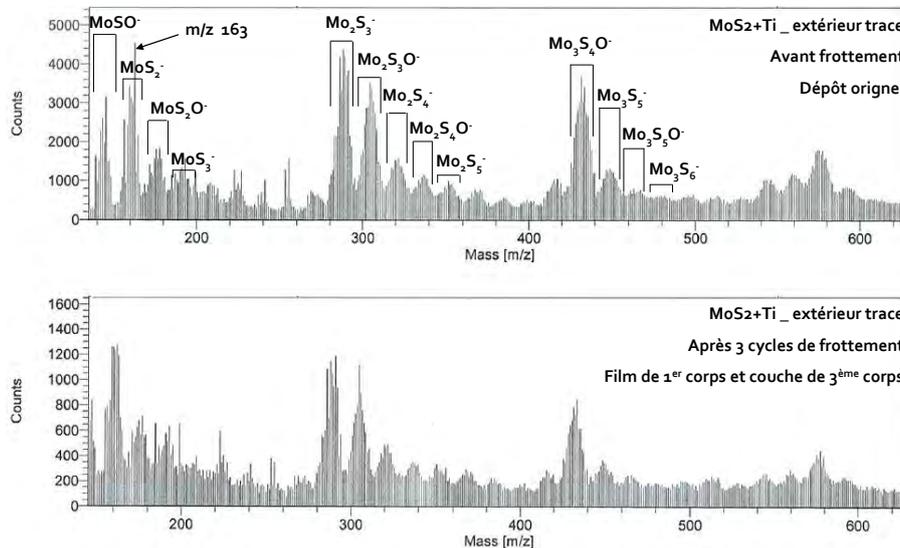


Figure IV. 8 – Spectre ToF-SIMS en mode négatif du MoS₂+Ti avant frottement et après 3 cycles de frottement

3.1.2 Phase 2 (cycles 3 à 13)

A l'instant où la partie du volume du dépôt composée de MoS₂+Ti est sollicitée, Qsi devient immédiatement très important (Figure IV. 6). Les particules de 3^{ème} corps ainsi générées sont de taille importante (jusqu'à 10μm de long) et circulent dans le contact juste le temps d'être éjectées définitivement en extrémité de la piste de frottement. Les particules sont en effet trop

grosses pour rester pigées dans le contact. Q_{si} , Q_i et Q_u sont donc équivalents (Figure IV. 7). L'inclusion du Ti dans le dépôt MoS_2 semble être la cause de ce détachement de grosses particules. En effet, le dépôt MoS_2 amorphe sans inclusion de Ti présente un facteur de frottement faible sur 10 cycles et une consommation de dépôt similaire à celle du dépôt MoS_2+Ti (cf. Chap. III, section 2.5). De plus, le galet est fortement sollicité car du Fe et du Cr sont détectés par analyse EDX dans le 3^{ème} corps dès sa création. Il est également à noter que la zone de contact n'est plus elliptique mais rectangulaire (Figure IV. 5, vue globale). Cela conforte l'idée d'une adhésion forte entre les corps en contact. La sollicitation forte du galet explique également la détection par spectrométrie de masse du H_2 (Figure IV. 3), qui est une espèce typiquement désorbée par les aciers sollicités tribologiquement (cf. Chap. II, section 3.2.2). Cette situation de forte consommation du dépôt MoS_2+Ti (entre les cycles 4 et 13) correspond à la première augmentation du coefficient de frottement (Figure IV. 2, phase 2) mais également à la détection d'Ar par spectrométrie de masse (Figure IV. 3). En accord avec le process de fabrication, l'Ar provient des opérations de dépôt. En effet, dû à sa très grande surface spécifique, le Ti adsorbe des molécules d'Ar constituant le plasma et les piège au sein du dépôt durant la croissance de ce dernier. Celles-ci sont ensuite libérées par les sollicitations tribologiques et le détachement de particules.

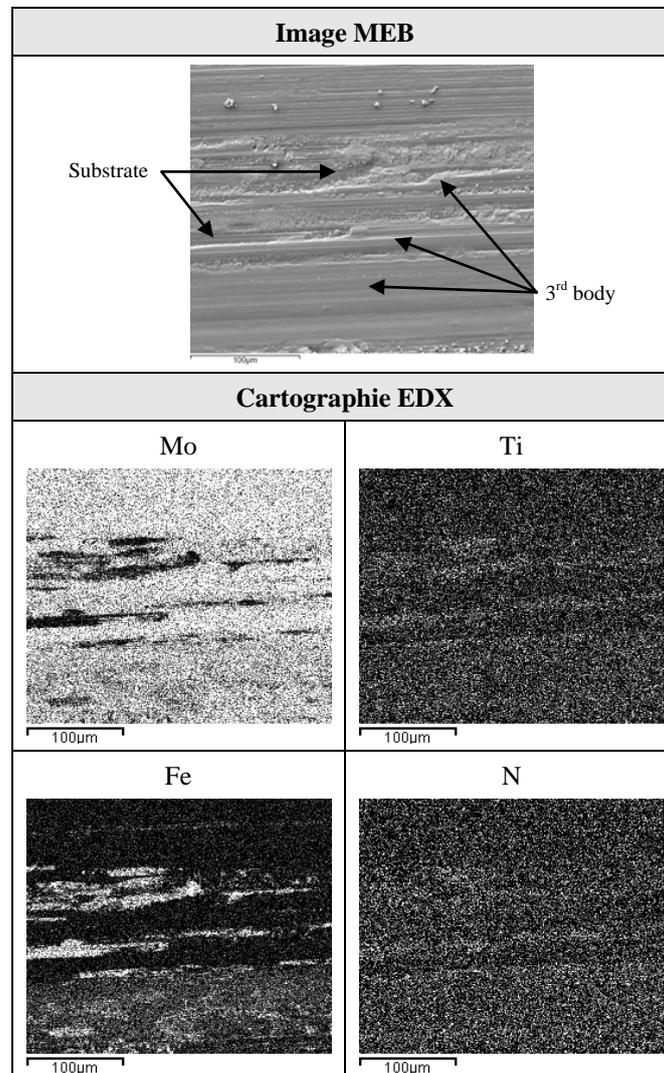


Figure IV. 9 – Image MEB et cartographie EDX du MoS_2+Ti , centre de la trace (sur l'éprouvette plane) après 10 cycles de frottement

Lors de cette phase de consommation de dépôt, les analyses EDX (Figure IV. 9) et ToF-SIMS (Figure IV. 10) réalisées après 10 cycles de frottement montrent toutes les deux une adsorption sélective des contaminants extérieurs en fonction de l'élément chimique initialement localisé au point d'adsorption dans la trace. Par exemple, les contaminants contenant de l'azote N semblent s'adsorber préférentiellement là où le Ti est le plus présent. La détection de cette ségrégation chimique dans la trace par EDX, c'est-à-dire sur une épaisseur d'environ 250 nm, pose la question d'une réaction chimique possible entre les contaminants azotés résiduels contenus dans l'enceinte et le dépôt sollicité. Les niveaux d'azote détectés par spectrométrie de masse dans l'enceinte étant très faibles, il est difficile de répondre à cette question.

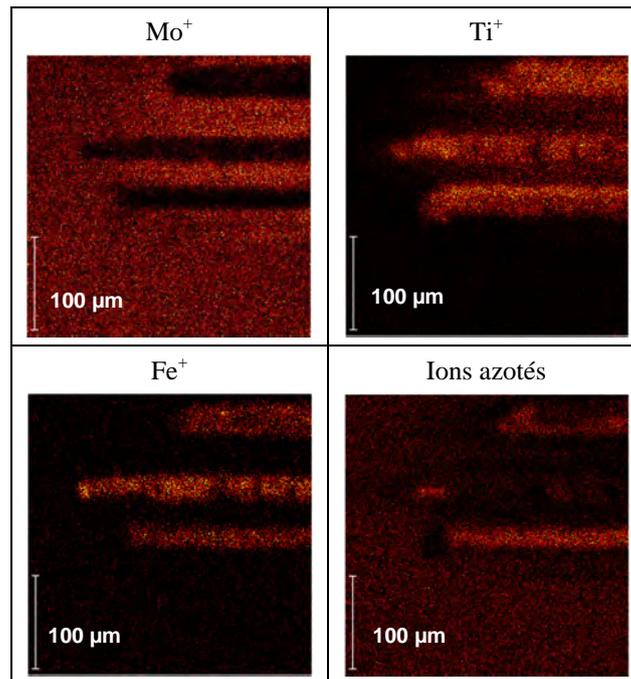


Figure IV. 10 – Cartographie ToF-SIMS de l'extrémité de la trace de frottement (éprouvette plane) après 10 cycles de frottement.

3.1.3 Phase 3 (cycles 13 à 40)

Au cours de cette phase, la vidéo présente un débit d'usure Q_u très important. En effet, des particules sont constamment générées et éjectées rapidement et définitivement du contact. Par conséquent, les débits Q_{si} , Q_i et Q_u sont encore équivalents durant cette phase (Figure IV. 6). Le comportement est donc similaire à celui obtenu en phase 2, entre les cycles 3 et 13. Cependant, des lignes grises apparaissent dans la piste de frottement. Ces lignes démontrent que le substrat situé sous le dépôt est atteint. L'augmentation de la désorption de H_2 (Figure IV. 3) indique clairement que le substrat (AISI 440C) est non seulement atteint mais est aussi sollicité. Cela explique l'augmentation du facteur de frottement observée durant cette phase (Figure IV. 2). Le délai existant entre le maximum de désorption d'Ar et le maximum de désorption d' H_2 s'explique par le fait que c'est d'abord le MoS_2+Ti qui est sollicité puis le substrat suite à la consommation progressive du dépôt. A la fin de cette phase, le dépôt est alors totalement consommé.

Au cycle 40, c'est-à-dire au moment où la quasi-totalité de la surface du substrat est déformée plastiquement, les niveaux de désorption de Ar et H_2 deviennent stables et faibles. Cette stabilité est atteinte au cycle 52 et se maintient jusqu'à la fin de l'essai, c'est-à-dire jusqu'au cycle 72. Durant la quatrième phase, seules quelques particules isolées (Figure IV. 4, Figure IV. 5 et Figure IV. 11) et de gros amas de 3^{ème} corps très cohésifs dispersés dans la trace accommodent les vitesses. Le facteur de frottement continue à augmenter (Figure IV. 2) car le phénomène de cold welding prend une part de plus en plus importante dans le contact.

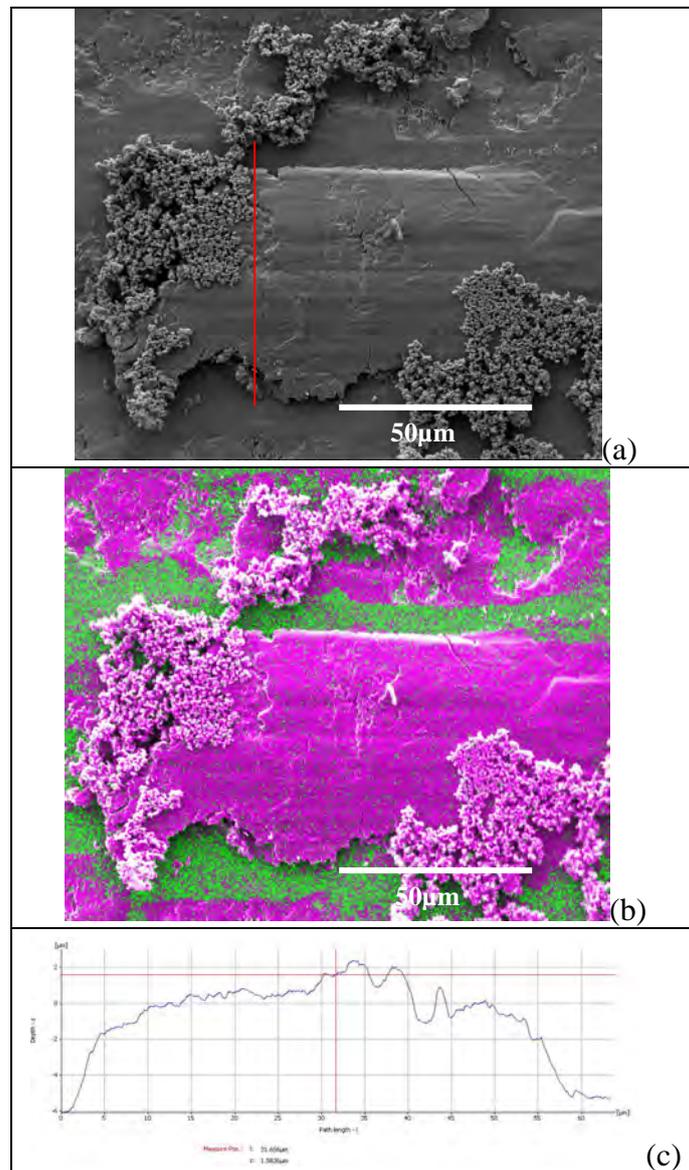


Figure IV. 11 – (a) Image MEB d'un amas cohésif de 3^{ème} corps et de particules de 3^{ème} corps isolées; (b) analyse EDX correspondante; (c) profil de l'amas suivant la ligne rouge signalée sur l'image MEB

3.1.4 Phase 4 (cycles 40 à 72)

Le 3^{ème} corps restant dans le contact en fin de phase 3 (cycle 40) et tout au long de la phase 4 est soit sous la forme d'îlots cohésifs peu déformables (Figure IV. 11) et de bandes cohésives peu déformables (Figure IV. 4 et Figure IV. 9), soit sous forme de particules isolées et

mobiles dans le contact (Figure IV. 9 et Figure IV. 11). L'accommodation des vitesses (Figure IV. 6) s'opère de deux façons :

- par cisaillement (M3) et rupture normale (M2) à la surface des îlots et bandes de 3^{ème} corps cohésifs, c'est-à-dire aux interfaces (S2 et S4) entre le 3^{ème} corps et les premiers corps,
- par roulement (M4) des particules de 3^{ème} corps (S3) isolées dans le contact.

3.2 Essai sous HV (10⁻³ Pa)

Contrairement au MoS₂ colonnaire, il n'y a pas de différence nette des comportements tribologiques sous UHV et sous HV pour le MoS₂+Ti. En effet, le facteur de frottement (Figure IV. 2) et les modes d'accommodation n'ont pas fondamentalement changés (Figure IV. 6).

Cependant, comme pour les essais MoS₂ amorphe et colonnaire, ainsi que pour l'acier AISI 440C, le spectre de masses (Figure IV. 3) présente la forme caractéristique d'une consommation d'H₂O et d'une libération d'H₂ en parallèle. La complémentarité des évolutions de la détection de ces deux espèces implique des réactions chimiques dans le contact. De même, les analyses EDX (Figure IV. 5) montrent sur le galet l'existence d'une ségrégation chimique pour le Ti. Ce dernier est principalement détecté dans la zone rectangulaire du contact, et non en dehors.

De plus, la géométrie de la zone de contact a évolué et n'est plus totalement rectangulaire. En effet, la zone centrale est toujours rectangulaire mais plus petite et est entourée par deux « pointes » correspondant aux extrémités de l'ellipse de contact (Figure IV. 5). Compte tenu du niveau plus élevé de la pression ambiante et des réactions chimiques intervenant dans le contact, le phénomène de cold welding est de moindre importance : les contaminants sont plus rapidement adsorbés (Chap I, Figure I.1). Cela expliquerait la diminution de la zone rectangulaire, zone qui ne satisfait pas les conditions de contact de Hertz.

Dans les deux « pointes » de la zone de contact, l'accommodation des vitesses se réalise par déformation plastique (M3) du 3^{ème} corps (S3) qui y est piégé et par glissement (M3) à l'interface (S4) entre le 3^{ème} corps et le 1^{er} corps en vis-à-vis. La contribution de ces modes à l'accommodation globale des vitesses est très faible. Ce sont les modes d'accommodation de la zone rectangulaire qui accommodent principalement les vitesses, c'est pourquoi le comportement du MoS₂+Ti sous HV est très similaire à celui obtenu sous UHV et possède les mêmes modes d'accommodation des vitesses (Figure IV. 6).

3.3 Essai sous N₂ sec (10⁵ Pa, 3ppm H₂O)

Dans cet environnement, un facteur de frottement très faible (Figure IV. 2) et une usure très faible sont obtenus (Figure IV. 5, vue globale). Durant les 3 premiers cycles de frottement, c'est la couche de 50nm de MoS₂ amorphe qui accommode les vitesses, comme cela est le cas sous UHV et HV (Figure IV. 6).

Cependant, lorsque le MoS₂+Ti est atteint et sollicité, le facteur de frottement (Figure IV. 2) n'augmente que très légèrement pour atteindre un maximum de 0,05 au cycle 7. Ensuite il diminue jusqu'à atteindre un régime stable à une valeur proche de 0,01 au cycle 30. Entre les cycles 5 et 9, c'est-à-dire lors du passage au maximum de la valeur du facteur de frottement,

ce dernier oscille tout au long de la trace alors qu'il reste très stable aux autres cycles (Figure IV. 12).

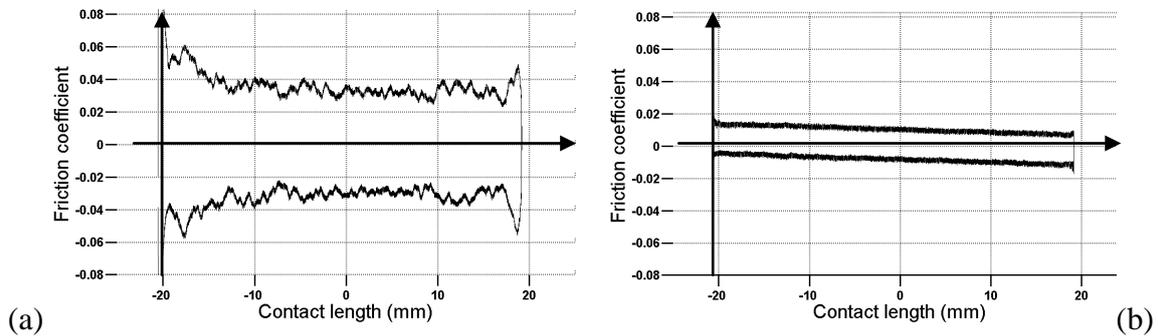


Figure IV. 12 – Facteur de frottement le long de la trace de frottement au cycle 8 (a) et au cycle 100 (b) – MoS_2+Ti sous N_2 sec

En parallèle, la vidéo montre que le débit d'usure Q_u n'est actif qu'entre les cycles 3 et 10 et est très faible. Mise à part l'apparition de quelques rayures d'un gris très léger comparé à la couleur du dépôt initial qui traduisent un changement de morphologie de la trace, aucun autre changement de morphologie de la trace n'est détecté à la vidéo.

L'analyse morphologique de la trace montre une répartition hétérogène de la couche de 3^{ème} corps dans la trace de frottement. Ceci est le cas à la fois sur l'éprouvette plane et sur le galet (Figure IV. 4, Figure IV. 5 et Figure IV. 13). Il y a très peu de 3^{ème} corps dans le contact. En effet, sur le galet l'acier est largement détecté (Figure IV. 5) et il en est de même sur l'éprouvette plane avec le dépôt (Figure IV. 4). Sur le galet, la couche de 3^{ème} corps présente une composition et une morphologie hétérogènes. En effet, comme présenté sur la Figure IV. 5 et Figure IV. 13, la couche de 3^{ème} corps, sur le galet, se compose à la fois de :

- plaques de très faible épaisseur (d'après l'analyse EDX) apparaissant noire en mode SE et composées de Ti, O, Mo et un peu N. Ces plaques ne présentent aucun profil d'extrusion et ni de déformations plastiques. Elles sont considérées comme du 3^{ème} corps mais peuvent être devenues du 1^{er} corps en se liant fortement au galet, le temps imparti pour l'étude n'a pas permis de réaliser une coupe pour le vérifier,
- d'une couche très fine composée de Mo, S, Ti et O qui semble plus épaisse que les plaques. Cette couche présente quant à elle des signes de déformation plastique et d'écoulement.

Dans la trace de frottement sur l'éprouvette plane, seul le 3^{ème} corps composé de Mo, S, Ti et O est détectée. Sur l'éprouvette plane, les morceaux de couche constitués de ce 3^{ème} corps présentent eux aussi des signes de déformation plastique et d'écoulement. Ces morceaux se trouvant répartis sur toute la trace de frottement, et paraissant y être assez fortement liés, sont apparentés à du 1^{er} corps et donc à du film de 1^{er} corps (Figure IV. 6). En effet, ce sont eux qui transmettent la charge et accommodent les vitesses, et non le dépôt visible non sollicité. L'analyse EDX montre que O et N sont plus présents dans la trace qu'à l'extérieur (Figure IV. 14). Par conséquent, il y a sur les deux éprouvettes une ségrégation chimique. La présence d'oxygène démontre que le dépôt réagit avec la faible quantité d' H_2O contenue dans l'environnement N_2 sec.

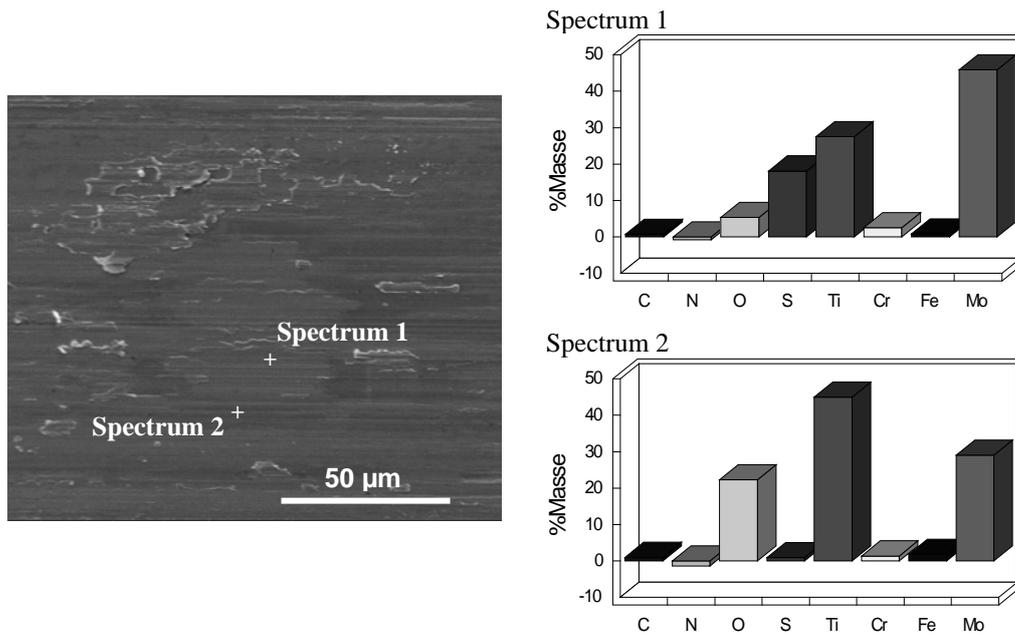


Figure IV. 13 - Analyse EDX locale de la piste de frottement sur le galet

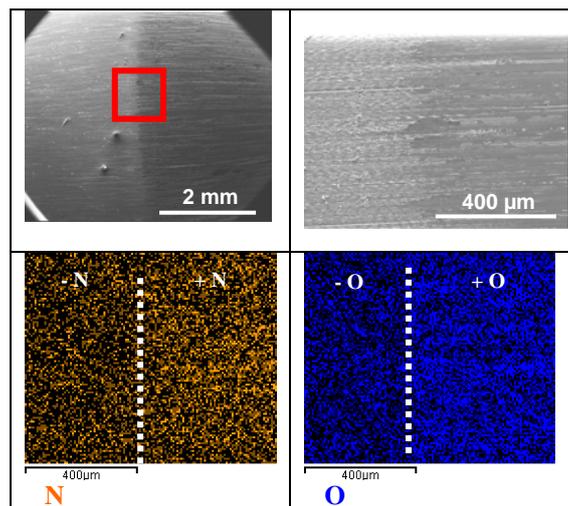


Figure IV. 14 – Analyse EDX de l'éprouvette plane _ MoS_2+Ti sous N_2

3.3.1 Essai « N_2 sec » puis UHV

Comme pour le MoS_2 colonnaire, des essais de frottement sont réalisés successivement sous N_2 sec puis sous UHV afin de vérifier si de l'azote sous forme N_2 ou N est contenu dans le 3^{ème} corps. Avant de passer sous UHV, 50 cycles sont effectués sous N_2 sec afin que le 3^{ème} stable soit généré. Sous UHV, la spectrométrie de masse (Figure IV. 15) montre que de l'azote sous les deux formes est désorbé, ainsi que O, H_2O et H_2 . L'azote étant détecté durant les 10 premiers cycles de frottement sous UHV, cela signifie qu'il est contenu dans le 3^{ème} corps. En effet, ce n'est qu'à partir des cycles 7 et 8 que le comportement du MoS_2+Ti redevient, visuellement, progressivement similaire au comportement obtenu avec un essai sous UHV seul. L'azote a donc réagi avec le 3^{ème} corps généré dans le contact lors de l'essai sous N_2 sec. Par conséquent, l'azote n'est pas un environnement « neutre » vis-à-vis du dépôt.

Bien qu'une différence de comportement soit détectée à la vidéo durant les premiers cycles de frottement sous UHV après frottement sous N_2 , le facteur de frottement n'en est pas affecté (Figure IV. 16). Le 3^{ème} corps créé sous N_2 sec protège donc le dépôt contre une consommation et une usure trop rapides sous UHV. Le temps imparti pour l'étude n'a pas permis de lever complètement le voile sur l'origine de ce changement de comportement.

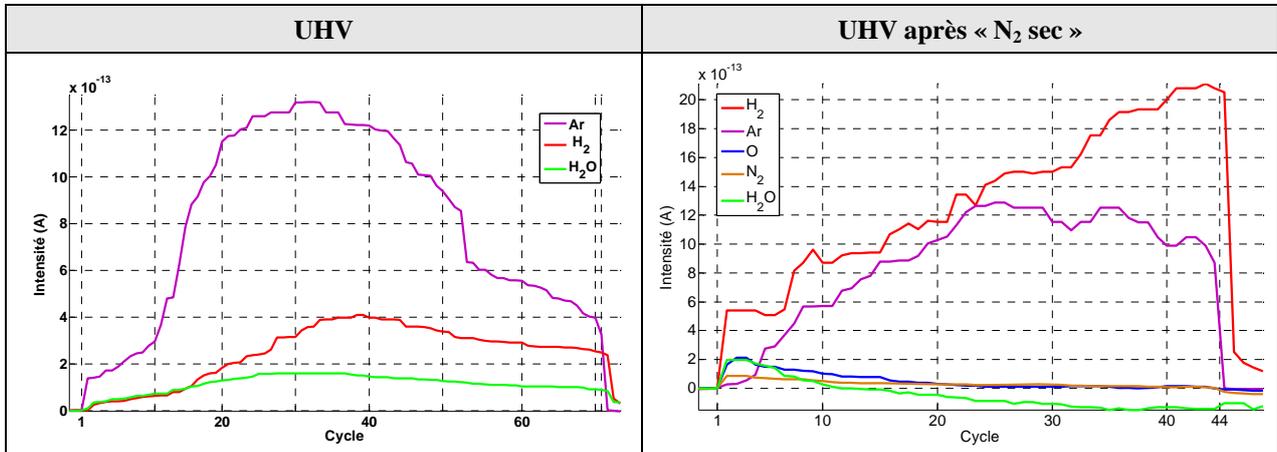


Figure IV. 15 - Spectres de masses obtenus après essais de frottement sous UHV et, sous UHV après frottement préalable sous N_2

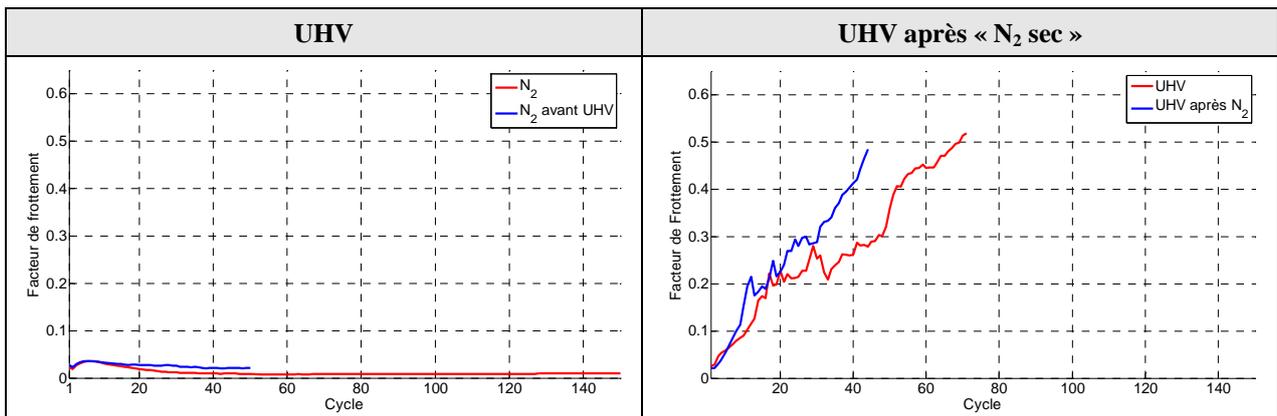


Figure IV. 16 – Facteurs de frottement obtenus sous N_2 et sous UHV au cours de l'essai N_2 sec puis UHV en comparaison avec les facteurs de frottement obtenus au cours des essais sous chaque environnement.

3.3.2 Synthèse

Le dépôt est très peu consommé (Q_{si} faible). Dans la mesure où Q_u est très faible, cela implique que Q_i est élevé car le peu de 3^{ème} corps généré est piégé dans le contact. Le régime stabilisé, tant en 3^{ème} corps qu'en facteur de frottement, étant définitivement atteint au cycle 30, l'obtention d'un 3^{ème} corps stable (composition chimique, épaisseur, rhéologie) est très rapide. De plus, les variations détectées sur le facteur de frottement n'apparaissent qu'entre les cycles 5 et 9, c'est-à-dire au cours de la courte période d'activation des Q_u et Q_{si} . Par conséquent, il semble que la ségrégation chimique détectée dans le 3^{ème} corps piégé dans le contact s'opère durant cette courte période. Cela est d'autant plus plausible qu'à partir du cycle 30, aucun changement morphologique de la trace n'est détecté visuellement. La ségrégation commence en effet au moment où le MoS_2+Ti entre en contact avec

l'environnement et se termine lorsqu'un 3^{ème} corps stable est formé au sein du contact. Ce dernier doit alors être totalement apte à accommoder les vitesses. Les modes d'accommodation (Figure IV. 6) sont :

- déformations plastiques (M3) de la couche de 3^{ème} corps (S3) composée de Mo, S, Ti et O,
- cisaillement (M3) à l'interface (S4) entre la couche de 3^{ème} corps et le film de 1^{er} corps. Le cisaillement a principalement lieu en surface des plaques composées de Ti, Mo, O et N,
- déformations plastiques (M3) du film de 1^{er} corps (S5) situé en surface du dépôt.

Comme pour le MoS₂ sous N₂ (cf. Chap. III, section 3.2), il ne semble pas y avoir de rupture d'adhésion (M2) importante à l'interface S4. L'azote jouerait donc en partie le même rôle avec le MoS₂+Ti qu'avec le MoS₂.

3.4 Essai sous Air (10⁵ Pa, 50%HR)

Dans cet environnement, le facteur de frottement (Figure IV. 2) obtenu est légèrement plus élevé que celui obtenu sous N₂ sec. Il en est de même pour l'usure qui est légèrement plus élevée que sous N₂ sec (Figure IV. 7). Durant les 10 premiers cycles de frottement, l'évolution du facteur de frottement est la même que celui obtenu sous N₂ sec. Entre les cycles 4 et 9, il varie légèrement, comme sous N₂ sec. Pour finir, l'évolution du débit d'usure Qu est, durant cette courte période, similaire à celle du débit d'usure obtenu sous N₂ sec.

Passer le cycle 10, le facteur de frottement ne diminue pas mais augmente de nouveau jusqu'au cycle 18, puis rediminue jusqu'au cycle 37 pour enfin augmenter une dernière fois jusqu'au cycle 44 où il atteint la valeur d'environ 0,06 qu'il maintient jusqu'à la fin de l'essai. En parallèle le débit d'usure Qu passe de faible à quasi nul entre les cycles 10 et 18, puis redevient faible entre les cycles 18 et 20, pour enfin diminuer de nouveau progressivement jusqu'à être quasi nul aux alentours du cycle 44. Lorsque Qu est quasi nul entre les cycles 10 et 18, puis entre les cycles 20 et 44, il y a diminution du volume de particules éjectées en extrémité de trace. Au cycle 44, le volume de particules usées (définitivement éjectées) est assez faible. Contrairement aux essais sous UHV et HV, les particules se concentrent principalement autour de l'ellipse de contact sur le galet et non en bout de trace.

Par conséquent, entre les cycles 10 et 44, il y a sélection de 3^{ème} corps suivant un critère de taille et de rhéologie. En effet, les grosses particules et amas de particules ainsi que les le 3^{ème} corps fragile sont éjectés. Les particules et agglomérats de particules restant dans le contact forment, sur le galet, un 3^{ème} corps hétérogène en composition et en répartition, à la manière de celui obtenu sous N₂ sec. En effet, l'analyse EDX (Figure IV. 5) montre qu'une ségrégation chimique s'opère :

- des plaques apparaissant noire au MEB (en mode SE) et constituées de Ti, O et N sont créées et réparties dans l'ellipse de contact et en délimitent le contour. Ces plaques ne sont pas ductiles et ne présentent donc aucune déformation plastique,
- un 3^{ème} corps ductile (Figure IV. 4), réparti autour des plaques dans l'ellipse de contact. Ce 3^{ème} corps est constitué de Mo, S et O, et à la même morphologie que celui obtenu sous N₂ sec.

Les particules de 3^{ème} corps éjectées sont quant à elles constituées de Mo, S et O. Le Ti reste essentiellement dans la trace.

Dans la trace de frottement, sur l'éprouvette plane, il y a plus d'O à l'intérieur de la trace qu'à l'extérieur. Un film de 1^{er} corps très fin semble être créé. Au vu des images, il est difficile de conclure clairement sur son existence sur toute la trace et sur sa capacité à se déformer plastiquement.

Compte tenu de toutes les informations, la ségrégation apparaîtrait principalement entre les cycles 4 et 9, c'est-à-dire durant la phase où le facteur de frottement est bruité. Le régime stable est plus difficilement atteint que sous N_2 sec car la forte quantité d' H_2O présente dans l'atmosphère implique la création plus importante de 3^{ème} corps composé de Mo, S, et O. Or les essais MoS_2 colonnaire sous air ont démontré que le 3^{ème} corps obtenu dans de telles conditions est fragile. Du fait des interactions fortes entre le MoS_2 contenu dans le dépôt MoS_2+Ti avec l'air, une partie du 3^{ème} corps formé à partir du dépôt MoS_2+Ti l'est aussi et est donc éjecté. Cela implique un volume d'usure plus important, donc une consommation plus importante du dépôt pour apporter les éléments nécessaires à la création du « bon 3^{ème} corps MoS_xO_y ». Bien que le 3^{ème} corps MoS_xO_y stable ait la même morphologie que celui obtenu sous N_2 sec, les plaques de Ti, O et N sont de taille plus importante que celles obtenues sous N_2 sec. Cela peut s'expliquer par :

- la réduction de la quantité de N et/ou N_2 dans la trace, l'élément N n'étant pas clairement détecté dans la trace par EDX,
- la perte d'une partie du film de 1^{er} corps dans la trace. Ce dernier participait en effet à l'accommodation des vitesses sous N_2 sec.

Par conséquent l'accommodation des vitesses est réalisée par (Figure IV. 6) :

- déformation plastique (M3) du 3^{ème} corps MoS_xO_y piégé dans la trace,
- cisaillement (M3) à l'interface (S4) entre le 3^{ème} corps et le dépôt. Le cisaillement a principalement lieu en surface des plaques composées de Ti, O et N.

L'augmentation de la taille des plaques sert donc à compenser la perte du mode d'accommodation S5M3 qui entraine en jeu sous N_2 sec. Le Ti réduirait donc la sensibilité du MoS_2 envers l'humidité en créant des phases Ti+O+N qui finissent par former des plaques de grandes dimensions offrant une faible résistance au cisaillement à leur surface.

Pour conclure, contrairement aux études précédentes [58][170], le 3^{ème} corps formé sous air n'est pas seulement composé de Mo, S et Ti, mais est hétérogène et formé de deux phases bien distinctes chimiquement et rhéologiquement. L'une est composée de Mo, S et O et est ductile tandis que l'autre est composée de Ti, O et N et est fragile. Les modes d'accommodation sont principalement du glissement à l'interface 3^{ème} corps/1^{er} corps (S4M3), suivi par la déformation plastique du 3^{ème} corps ductile (S3M3), c'est-à-dire celui composé de Mo, S et O. Ce qui est en accord avec Stoyanov [58].

3.5 Synthèse

Les essais sous vide ont démontré que le dépôt MoS_2+Ti ne possède aucune contamination interne réactive. La seule contamination interne est en effet de l'Ar, un gaz neutre physico-chimiquement. De ce fait, le dépôt nécessite un apport externe en contaminants, et notamment en N_2 et en H_2O , comme cela a été démontré par les essais sous N_2 sec et sous air humide. Dans ces environnements, c'est donc la ségrégation chimique qui semble être la cause principale de l'obtention d'un facteur de frottement très faible, stable et de l'obtention d'une

longue durée de vie du dépôt. En réagissant avec l'environnement, deux 3^{ème} corps complémentaires sont créés, le MoS_xO_y et les plaques de $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z(\text{N}_w)$ sous N_2 sec et de $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{N}_z$ sous air humide. Le premier 3^{ème} corps accommode les vitesses principalement par déformation plastique tandis que le deuxième (les plaques) le fait principalement par glissement à leur surface. Sous UHV et sous HV, les prémices d'une telle ségrégation sont observables grâce au ToF-SIMS et à l'EDX. Malheureusement, le manque de contaminants internes et externes ne permettent pas d'enclencher suffisamment cette ségrégation.

Concernant les débits présentés Figure IV. 7, le facteur de frottement faible et la longue durée de vie ne sont obtenus que lorsque :

- Q_{si} est faible et Q_u est très faible en tout début d'essai et sont tous deux quasi nuls par la suite. Cela implique un débit interne Q_i élevé et donc un piègeage important de 3^{ème} corps,
- un débit source externe gazeux $^gQ_{se}$ apporte assez d'éléments réactifs, durant la courte phase d'activation de Q_{si} et Q_u , pour réagir chimiquement (activation du $^gQ_{iARC}$) avec le 3^{ème} corps. Ceci permet d'enclencher le processus de ségrégation chimique et la formation du « bon 3^{ème} corps ».

Ensuite, il semble nécessaire que le 3^{ème} corps piégé dans le contact accommode en partie les vitesses par cisaillement dans son volume (S3M3), c'est-à-dire par déformation plastique. En effet, le cisaillement à l'interface 3^{ème} corps/1^{er} corps (S4M3) existe dans tous les environnements.

Pour finir, les essais démontrent encore une fois que l'environnement N_2 sec n'est pas neutre et ne représente en aucun cas le vide (UHV et HV).

4 Comparaison avec le MoS_2

L'étude du MoS_2 avait permis de mettre en exergue que :

- Premièrement, la microstructure du dépôt influe fortement sur :
 - o la capacité du dépôt à sacrifier sa surface au profit de son volume par formation de TTS notamment,
 - o la localisation et les variations du débit source interne Q_{si} (activation sur une courte période),
 - o la morphologie des particules de 3^{ème} corps avec **sélection des particules** par le contact suivant un critère de taille et de rhéologie,
- Deuxièmement, le 3^{ème} corps est une entité à part entière en composition chimique et morphologie comparé au réservoir de lubrifiant initial,
- Troisièmement, la contamination interne du dépôt influe fortement sur la création du 3^{ème} corps et sur son aptitude à accommode les vitesses dans des environnements à faible pression ambiante (UHV et HV typiquement),
- Quatrièmement, la composition de l'environnement ambiant, comme la contamination interne du dépôt, joue un rôle sur la création du 3^{ème} corps et sur son aptitude à accommode les vitesses dans les environnements à faible et forte pression ambiante (de 10^{-3} Pa à la pression ambiante 10^5 Pa).

De manière générale l'étude du MoS₂ colonnaire a montré que les contaminants internes et externes permettent **la sélection, voire ségrégation, des composants chimiques** nécessaires à la création rapide du 3^{ème} corps (^gQ_{IARC} actif sur une courte période). Suivant leur quantité et leur niveau de réactivité avec le 3^{ème} corps, plus il y a variation des modes d'accommodation des vitesses. En effet, plus la contamination réactive est importante, plus il y a diminution de l'importance du mode d'accommodation volumique dans le 3^{ème} corps (S3M3 notamment) au profit du mode d'accommodation interfacial (S4M3) entre le 3^{ème} corps et le film 1^{er} corps. Sous air, il y a même disparition du mode S3M3 provoquant une diminution de la durée de vie du dépôt et un accroissement du facteur de frottement comparé aux 3 autres environnements.

Les 1^{er} et 3^{ème} points sont validés par l'étude du MoS₂+Ti. En effet, sous vide, il a été montré que son mauvais comportement est notamment dû à la création de particules de grande taille (jusqu'à 10µm de long et 1µm d'épaisseur). Ces particules sont directement éjectées du contact. Le manque de contamination réactive au sein du dépôt ne permet pas d'enclencher les phénomènes de réarrangements chimiques et de ségrégation rencontrés sous UHV et sous HV respectivement pour le MoS₂. L'apport de contaminants externes sous HV ne suffit pas à palier ce manque de contamination interne réactive. Les prémices de ségrégations chimiques rencontrées dans ces deux environnements pour le MoS₂+Ti ne suffit pas à faire évoluer la rhéologie du 3^{ème} corps afin d'obtenir un bon comportement tribologique. Contrairement à l'hypothèse qui imputait le mauvais comportement tribologique du MoS₂+Ti sous vide au Ti [86], ce dernier n'en est pas la principale source. En effet, c'est la structure amorphe non colonnaire du dépôt et le manque de contamination interne réactive qui sont en premier lieu responsables du mauvais comportement tribologique du MoS₂+Ti sous vide (Figure IV. 17).

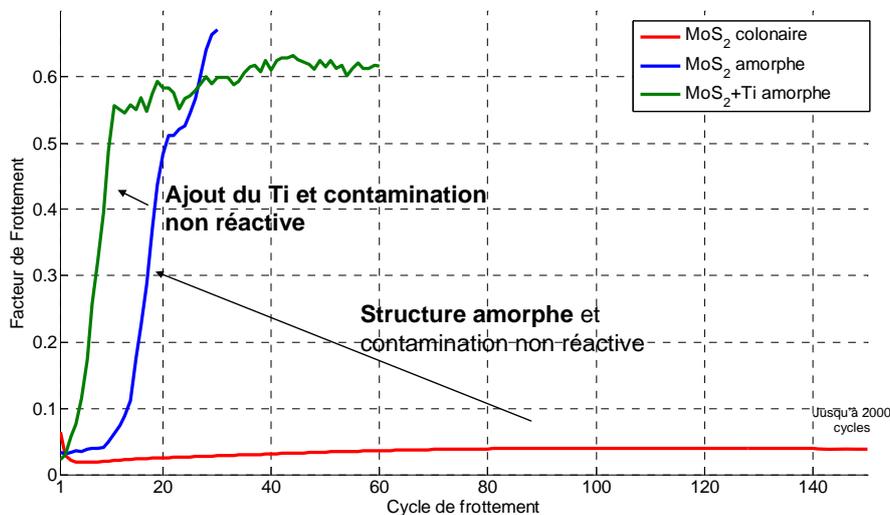


Figure IV. 17 - Facteur de frottement sous UHV des dépôts MoS₂ colonnaire et amorphe, et MoS₂+Ti

Pour le MoS₂+Ti, l'apport de contaminant externe réactif pour obtenir un bon comportement tribologique est donc nécessaire pour palier l'absence de contamination interne. Les environnements N₂ sec et air humide permettent cet apport important. La réaction du 3^{ème} corps avec les N₂ et H₂O contenu dans ces environnements permet l'activation de phénomènes de ségrégations chimiques et donc l'obtention d'un 3^{ème} corps hétérogène composé de deux entités complètement différentes. La première accommode les vitesses par déformation plastique essentiellement (S3M3) et la seconde le fait par glissement à l'interface 3^{ème} corps/1^{er} corps (S4M3). Ceci est parfaitement similaire au comportement obtenu sous HV avec le MoS₂ colonnaire. Le 2^{ème} et le 4^{ème} point sont ainsi validés.

La conclusion générale est également validée par l'étude du MoS₂+Ti car le bon comportement tribologique est obtenu lorsque :

- Q_{si} est faible et Q_u est très faible en tout début d'essai, puis ils sont quasi nuls le reste du temps. Cela implique un débit interne Q_i élevé et donc un piégeage important de 3^{ème} corps,
- Un débit source externe gazeux ^gQ_{se} apporte assez d'éléments, durant la courte phase d'activation de Q_{si} et Q_u, pour réagir chimiquement (activation du ^gQ_{iARC}) avec le 3^{ème} corps afin d'enclencher le processus de ségrégation chimique et la formation du « bon 3^{ème} corps ».
- Une accommodation volumique S3M3 des vitesses de cisaillement a lieu dans le 3^{ème} corps. Celle-ci n'est en effet présente que dans les essais sous N₂ sec et sous air humide, c'est-à-dire dans les environnements où le comportement tribologique du MoS₂+Ti est très bon. Il est également à noter que lorsque l'humidité est importante, il y a aussi diminution du mode S3M3 au profit du mode S4M4.

De plus, si les trois critères suivants se vérifient en même temps :

- la pression partielle de contaminants externes réactifs dans l'environnement d'essai est trop importante,
- le reste des constituants chimiques de cet environnement est réactif seulement physiquement (non chimiquement),
- ces constituants chimiques réagissant physiquement réagissent préférentiellement aux contaminants réactifs avec les 1^{er} et 3^{ème} corps,

alors ces constituants chimiques de l'environnement peuvent limiter l'effet des contaminants externes réactifs. C'est ce qui se passe avec le MoS₂ sous environnement N₂ sec à pression ambiante (10⁵ Pa). N₂ est le constituant principal de l'environnement tandis que H₂O est un contaminant. H₂O, dont la pression partielle est de 10⁻¹ Pa, est le contaminant réactif chimiquement tandis que N₂, est le contaminant réactif physiquement. Ainsi, un débit source interne ^gQ_{iSRC} peut être utile.

5 Conclusion

L'étude de ces deux dépôts antagonistes a permis de déterminer le comportement tribologique souhaitable d'un triplet tribologique dans lequel serait implanté un dépôt à base de MoS₂. Ce comportement tribologique, explicité dans le paragraphe précédent, est résumé schématiquement dans le Tableau IV. 1.

La rhéologie du 3^{ème} corps est fortement modulée par la contamination interne. La rhéologie du 3^{ème} corps est un paramètre important dans le comportement tribologique d'un contact car module l'accommodation des vitesses. Elle a pu être évaluée qualitativement, notamment par la détermination des modes d'accommodation qu'elle doit satisfaire. Les deux modes principaux sont énoncés dans le Tableau IV. 1, il s'agit de la déformation plastique du 3^{ème} corps S3M3 (cisaillement dans le volume du 3^{ème} corps) et le glissement à l'interface entre le 3^{ème} corps et au moins un des 1^{er} corps S4M3. La quantification de cette rhéologie devra être la prochaine étape de caractérisation et de compréhension du comportement tribologique d'un contact avec 3^{ème} corps solide.

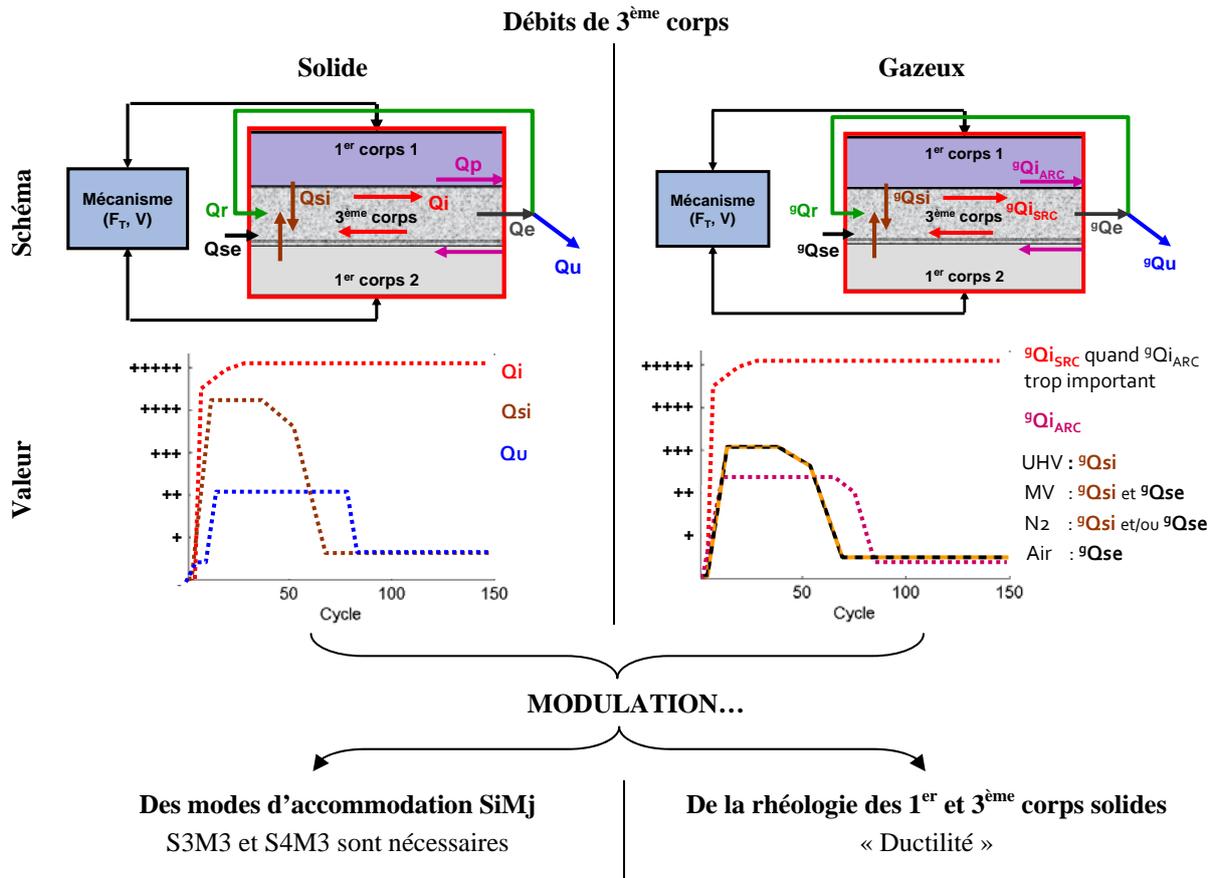


Tableau IV. 1 - Comportement tribologique souhaitable d'un triplet lubrifié par un dépôt à base de MoS_2

Ensuite, l'étude de ces deux dépôts antagonistes, disponibles commercialement, a montré l'utilité de la démarche d'investigation tribologique. En effet, à partir de quatre environnements et par l'emploi d'une instrumentation classique, hormis le ToF-SIMS, il a été possible de :

- reconstituer et comprendre le fonctionnement tribologique de ces dépôts en évitant les biais d'interprétations dus à la seule lecture de l'évolution de la valeur du facteur de frottement et de la durée de vie,
- mettre en avant les propriétés structurales et chimiques que doit satisfaire un dépôt à base de MoS_2 pour fonctionner dans les quatre atmosphères d'essai.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'étude réalisée avait pour but de mettre en place une démarche d'investigation tribologique permettant de décrypter le comportement tribologique d'un contact lubrifié avec un 3^{ème} corps solide. Décrypter le comportement tribologique permet de le comprendre. S'il est compris, alors il est par exemple possible d'anticiper son comportement dans un triplet tribologique donné ou de déterminer quel(s) paramètre(s) (matériau, géométrique, dynamique, etc...) doi(ven)t être modifié(s).

Cette démarche devait s'inscrire dans un contexte industriel contraignant tribologiquement, le contexte tribologique des mécanismes spatiaux. En effet, la lubrification de ces derniers nécessite une maîtrise tribologique permettant de prédire leur comportement tribologique lors de leurs 3 vies : opérations de montage et essais de recette au sol, lancement, puis fonctionnement dans l'espace. Durant ces 3 vies, les mécanismes fonctionnent dans des environnements complètement différents allant de l'air ambiant à l'ultravide (UHV), mais aussi en environnement d'azote sec, avec et sans gravité, etc...

1 Etat de l'art

La littérature, scientifique et industrielle, montre que :

- l'approche systématique utilisée dans la caractérisation des matériaux lubrifiants solides ne permet pas de prédire le comportement tribologique des contacts. Par cette approche, les facteurs de frottement et les durées de vie obtenus sur tribomètre pour différents matériaux sont comparés entre eux. Le matériau procurant le comportement tribologique le proche du comportement souhaité est alors conservé,
- le manque de prédiction des comportements tribologiques des mécanismes lubrifiés par 3^{ème} corps solide ne permet pas d'intégrer efficacement la tribologie dans la conception des mécanismes. Par conséquent, les solutions tribologiques ne répondent pas au niveau de contraintes fonctionnelles (précision, durée de fonctionnement en orbite, etc.) des nouvelles générations de mécanismes,
- des interactions physicochimiques modulées par la mécanique entre l'environnement ambiant et l'intérieur d'un contact sont possibles. De même que le dégazage ou la décomposition chimique des matériaux induits par sollicitations tribologiques ont été démontrés. Certaines études ont notamment démontré l'existence d'une corrélation entre le dégazage et la création de particules de 3^{ème} corps dans le contact, le changement des sites et modes d'accommodation des vitesses. Ainsi dans le contact circulent à la fois des espèces gazeuses, et des particules solides. Ensemble, elles contribuent au frottement.

La quête de la tribologie maîtrisée ne peut donc se réaliser qu'en comprenant foncièrement les mécanismes régissant ce couplage mécano/physicochimique dans la vie du 3^{ème} corps dans un contact (génération, circulation, rhéologie). Cette dernière semble être l'atout majeur des contacts lubrifiés par 3^{ème} corps solide dans les mécanismes d'accommodation des vitesses. Et par conséquent dans l'obtention du facteur frottement et de la durée de vie désirés.

Le couplage mécano/physicochimique implique une simultanéité forte quant à l'occurrence dans un contact frottant des phénomènes qui y sont liés. En effet, l'activation d'un phénomène mécanique activera immédiatement le phénomène physicochimique qui lui correspond, et vice-versa. L'étude de ce couplage ne peut donc s'effectuer que par mesures simultanées des paramètres mécaniques et physicochimiques. Cependant, le confinement du contact et le manque de moyens de mesure à même de fournir des données mécaniques et physicochimiques en temps réel sans perturber le contact, rendent extrêmement difficile

l'étude du contact. Les temps caractéristiques différents entre les temps d'apparition des phénomènes mécaniques et physicochimiques, et les conditions de mesure étant rarement optimales, la quasi-totalité des données recueillies sont qualitatives.

Ceci couplé à la forte pluridisciplinarité de l'étude du contact, implique de se « projeter » dans le contact afin d'en avoir une représentation et ainsi pouvoir en reconstituer sa vie. Pour faciliter cette reconstitution, formaliser l'étude autour d'une ligne directrice principale sans en fermer les bifurcations potentiellement nécessaires paraît être un bon compromis. Utiliser un formalisme réunissant la physicochimie et la mécanique est donc nécessaire pour faciliter l'interprétation de toutes ces données, et de leur interdépendance, et donc pour compléter le schéma global de compréhension du couplage mécano/physicochimique dans un contact.

2 Mise en œuvre de la démarche

Dans la démarche d'investigation tribologique développée, le formalisme utilisé est le concept de 3^{ème} corps et du Circuit Tribologique qui en découle. L'environnement gazeux est fortement lié au domaine solide via les interactions physicochimiques survenant dans un contact et accentuées par la mécanique. Cette interdépendance forte entre les Circuits Tribologiques simplifie la tâche de compréhension globale du contact tout en conservant sa complexité. Les phénomènes liés au domaine solide et ceux liés au domaine gazeux sont notamment difficilement dissociables expérimentalement. Modifier un paramètre (efforts ou environnement gazeux par exemple) pour mettre en exergue l'influence d'une physique particulière sur le comportement tribologique d'un contact frottant est le principe qui paraît rester le plus simple.

La démarche devant être utilisable pour l'étude de problèmes à la fois scientifiques et applicatifs, l'objectif était de :

- mettre en place cette analyse à partir de données (mécaniques et physicochimiques) collectées durant des essais expérimentaux menés avec des appareils de mesures communément utilisés,
- rendre la méthodologie de reconstitution de la vie du contact explicite.

La démarche d'investigation tribologique développée renforce les différentes approches du contact développées par le passé au LaMCoS. Elle donne accès qualitativement aux débits solides et gazeux, ainsi qu'aux différents modes d'accommodation des vitesses nécessaires à la reconstitution de la vie du contact. En ne s'intéressant qu'à cette dernière, la démarche permet de s'affranchir des biais issus des raccourcis induits par la seule lecture du facteur de frottement et du « taux d'usure » sans étude précise des interfaces (pendant et après essai) ni prise en compte du Triplet Tribologique complet entrant en jeu.

La méthode ainsi développée a été appliquée à l'étude du comportement tribologique de deux matériaux disponibles commercialement : le dépôt MoS₂ cristallin colonnaire et le dépôt MoS₂+Ti amorphe non colonnaire. Le premier procure un facteur de frottement faible et longue durée de vie sous vide et sous N₂ sec, et l'inverse sous air humide. Le second, quant à lui, procure un facteur de frottement faible et longue durée de vie sous N₂ sec et sous air humide, et l'exact opposé sous vide. Ils sont donc antagonistes. Les essais ont été menés, pour chaque matériau, dans quatre environnements qui sont communément rencontrés dans les différentes vies d'un mécanisme spatial : UHV (10⁻⁶ Pa), HV (10⁻³ Pa), N₂ sec (10⁵ Pa dont 10⁻¹ Pa d'H₂O) et air humide (10⁵ Pa, 50%HR). Des essais annexes ont également été réalisés avec un dépôt MoS₂ amorphe non colonnaire et de l'acier AISI 440C.

Lors de ces essais, évaluer les débits de 3^{ème} corps solide et gazeux, la rhéologie du 3^{ème} corps et étudier leurs interactions dans un triplet tribologique de l'essai a permis de :

- comprendre l'origine de la valeur du facteur de frottement et la durée de vie d'un dépôt. La durée de vie correspond à la vitesse de consommation du dépôt pour alimenter le contact en 3^{ème} corps. Un dépôt fait donc office de réservoir de lubrifiant,
- montrer que le « taux d'usure » tel que défini dans la littérature n'a en effet pas de réelle signification car dans les contacts étudiés il y a certes consommation du 3^{ème} corps contenu dans un réservoir, mais surtout alimentation du contact en 3^{ème} corps qui participe fortement à l'accommodation des vitesses en restant piégé dans le contact. Dans le contact il sépare les corps et se déforme dans son volume, roule, ou glisse pour accommoder les vitesses relatives,
- montrer qu'une même valeur de facteur de frottement avec un même matériau mais sous deux atmosphères différentes, n'implique pas forcément les mêmes natures de 3^{ème} corps ni les mêmes mécanismes d'accommodation des vitesses. La relation mécanismes d'accommodation / facteur de frottement n'est donc pas bijective,
- montrer que la contamination gazeuse réactive, c'est-à-dire la contamination réagissant chimiquement avec les 1^{er} et 3^{ème} corps, est non seulement utile mais nécessaire, même sous UHV. Elle permet d'obtenir le comportement tribologique attendu, à savoir ici un facteur de frottement faible et une longue durée de vie,
- mettre en évidence l'existence d'un processus de sélection du 3^{ème} corps par le triplet tribologique suivant les critères de taille des particules le constituant, de sa rhéologie et de sa composition chimique,
- montrer que la rhéologie du 3^{ème} corps est fortement modulée par la contamination interne des dépôts. La rhéologie du 3^{ème} corps est un paramètre important dans le comportement tribologique d'un contact car module l'accommodation des vitesses. La rhéologie a pu être évaluée qualitativement, notamment par la détermination des modes d'accommodation qu'elle doit satisfaire,
- déterminer les deux modes d'accommodation nécessaires au bon comportement tribologique, il s'agit de la déformation plastique du 3^{ème} corps (cisaillement dans le volume du 3^{ème} corps) et le glissement à l'interface entre le 3^{ème} corps et au moins un des 1^{er} corps, c'est-à-dire par cisaillement. Dans certains cas, comme sous N₂ sec pour le MoS₂ colonnaire, des complexes de surface entrent alors en jeu.

L'étude de ces deux dépôts aux comportements antagonistes a permis de déterminer le comportement tribologique souhaitable d'un triplet tribologique dans lequel serait implanté un dépôt à base de MoS₂. Ce comportement tribologique, introduit dans le paragraphe précédent est résumé schématiquement sur le Tableau C. 1.

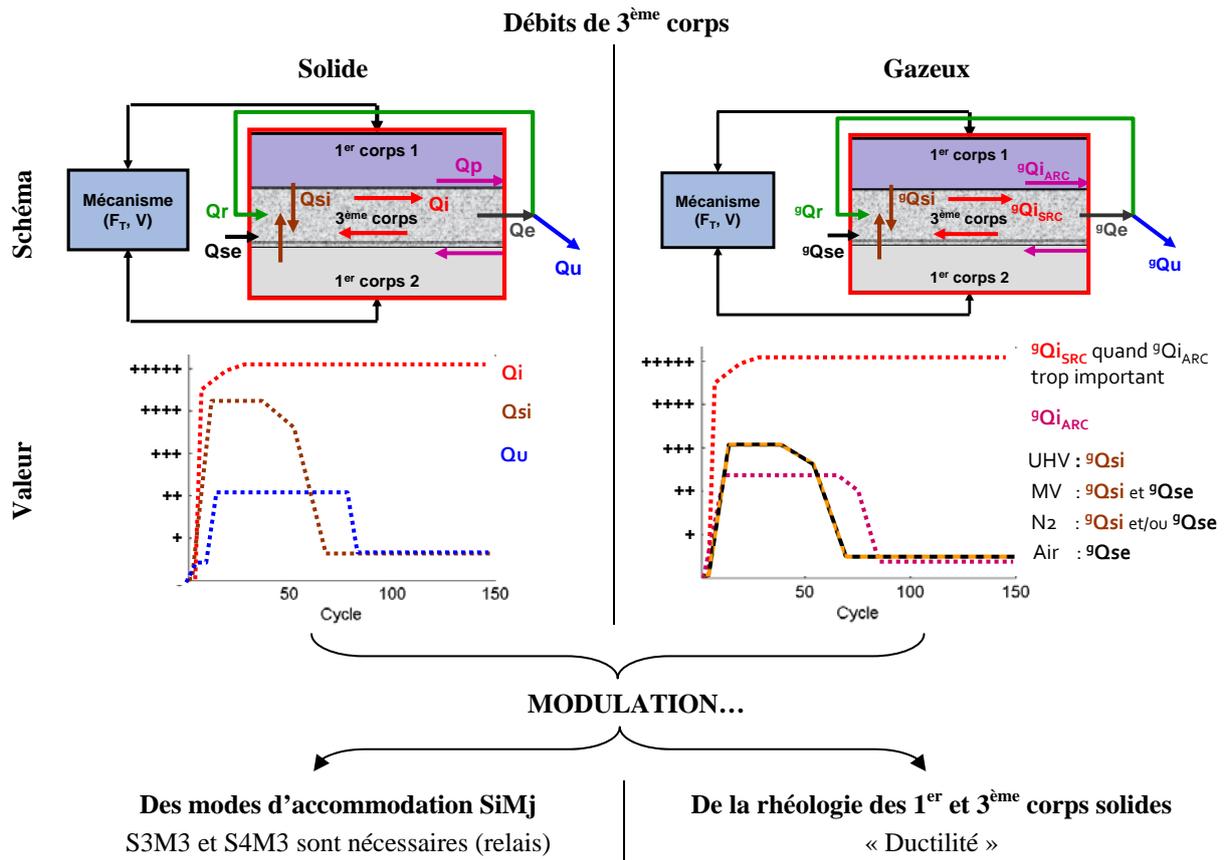


Tableau C. 1 - Comportement tribologique souhaitable d'un triplet lubrifié par un dépôt à base de MoS₂

Maintenant, sur un plan applicatif, l'étude a montré l'utilité de la démarche d'investigation tribologique et de son emploi dans un contexte industriel. En effet, à partir de quatre environnements différents et par l'emploi d'une instrumentation classique, hormis le ToF-SIMS, il a été possible, dans un premier temps de montrer que :

- contrairement aux idées reçues, l'environnement N₂ sec ne représente pas l'environnement ultravide (UHV, 10⁻⁶ Pa),
- le haut vide (HV, 10⁻³ Pa) ne permet pas de simuler l'UHV. En effet, le HV contient assez d'espèces gazeuses réactives pour initier des réactions chimiques dans le contact et dans le 3^{ème} corps. Ces réactions chimiques modifient fortement le comportement tribologique du contact, même si le facteur de frottement reste similaire dans les deux environnements.

Par conséquent, dans le contexte industriel spatial, réaliser des essais de caractérisation et de recette dans les environnements N₂ sec et HV, ce qui est tentant économiquement, peut être risqué si l'analyse tribologique qui en est faite n'est pas menée avec précaution. La démarche d'investigation tribologique développée ici prend en compte ces phénomènes et permet d'expliquer leurs impacts sur le comportement tribologique, d'où l'intérêt de son usage.

Dans un deuxième temps, l'application de la démarche a mis en avant les propriétés structurales et chimiques que doit satisfaire un dépôt à base de MoS₂ pour obtenir un bon comportement tribologique dans les quatre atmosphères d'essai, à savoir :

- une topographie de surface permettant la localisation du débit source interne (Qsi) et le piégeage d'une partie des particules de 3^{ème} corps,
- une microstructure permettant la création de petites particules de 3^{ème} corps lorsque Qsi est actif. Cela peut se faire sous la forme d'un pré-découpage de la structure ou par l'inclusion d'agents solides découpant contrôlant le Qsi,
- une microstructure lui permettant de sacrifier sa surface au profit du volume par la formation de TTS. Ainsi le volume est protégé et sa vitesse de consommation est fortement diminuée. Par conséquent, sa durée de vie est allongée. Les TTS sont donc à l'origine du Qsi et permettent sa maîtrise,
- contenir des composés gazeux réactifs dispersés dans le dépôt afin de moduler la rhéologie du 3^{ème} corps. Par réaction(s) chimique(s), ils lui donnent la ductilité et la cohésion nécessaire à l'obtention des modes d'accommodation S3M3 et S4M3 (Tableau C. 1), notamment pour des environnements peu réactifs (HV), voire non réactifs (UHV),
- contenir des « dopants solides » sous formes d'atomes dispersés dans le dépôt qui se sacrifierait sous environnement réactif (N₂ sec), voire très réactifs (air humide).

3 Perspectives

Premièrement et sur un plan scientifique, la démarche d'investigation tribologique permet actuellement d'évaluer qualitativement des débits et de la rhéologie des 1^{er} et 3^{ème} corps. Par conséquent, la compréhension du comportement tribologique d'un matériau dans un triplet donné permet donc seulement d'anticiper et non de prédire le comportement de ce matériau dans un autre triplet. Lorsque la quantification, notamment celle de la rhéologie des 3^{ème} corps solides, sera possible, alors prédire le comportement tribologique d'un matériau source de 3^{ème} corps solide le sera également pour un triplet donné. En effet, cette quantification pourra être intégrée dans les codes de tribologie numérique.

La quantification de la rhéologie des 3^{ème} corps solides est particulièrement difficile car rien n'est plus représentatif d'un contact que le contact lui-même ! Si la quantification de la rhéologie d'un 3^{ème} corps fluide est possible dans un contact, elle ne l'est pas encore pour un 3^{ème} corps solide. Il est donc nécessaire de développer des solutions techniques permettant de mesurer les propriétés mécaniques des 3^{ème} corps solides en dehors du contact. L'utilisation de micromanipulateurs semble être une solution viable bien qu'un développement important soit nécessaire.

Développer des solutions techniques de caractérisation rhéologique des 3^{ème} corps solides n'est pas la seule perspective technique. En effet, afin d'améliorer l'évaluation du couplage entre les 3^{ème} corps solide et gazeux, il est nécessaire d'étendre la mesure par spectrométrie de masse aux environnements N₂ sec et air. De même, il serait utile d'adapter un système de visualisation in situ sur Pebeda permettant de réaliser des essais avec un galet en verre ou en saphir. Cela permettrait de visualiser concrètement les débits de 3^{ème} corps solides dans le contact et notamment le débit source interne Qsi. Visualiser ce dernier permettra de valider les mécanismes de création des particules de 3^{ème} corps solides.

Deuxièmement, sur un plan applicatif, la polyvalence de démarche développée ici incite à l'appliquer aux études du comportement tribologique de mécanismes réels tels que des paliers lisses, des rotules, des roulements, etc., et aux études de triplets lubrifiés par des matériaux autres que des dépôts minces.

Pour finir, les conclusions obtenues grâce à la démarche d'investigation tribologique ouvrent la voie vers la conception, pour un triplet donnée, de nouveaux dépôts pour applications spatiales.

REFERENCES

-
- [1] Michel Y, *et al.* CHEMCAM screw/nut autofocus mechanism: qualification data and guidelines for space-use of ground equipments. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670, 2009
- [2] ECSS-Q-ST-70-01C Space product assurance _ Cleanliness and contamination control; November 2008
- [3] Krause O, *et al.* Wheel mechanism of the mid-infrared instrument aboard the James Webb Telescope – Performance of the flight models. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670; 2009
- [4] ECSS-E-10-03A Space Engineering _ Testing; February 2002
- [5] Jones JR. NASA/SP-8063, Lubrication, Friction and Wear; 1971
- [6] ECSS-E-ST-32C_Rev.1 Space Engineering _ Structural general requirements; November 2008
- [7] Fontaine J. Elaboration, caractérisation et tribologie de couches minces DLC (Diamond-Like Carbon) pour la lubrification des mécanismes spatiaux; PhD Thesis; LTDS CNRS UMR 5513, Ecole Centrale Lyon; 2000
- [8] Prat Ph. Contribution à l'étude de la lubrification fluide en ambiance spatiale. Approche expérimentale de la réalimentation; PhD Thesis N° 97 ISAL0018; LMC/IET, INSA Lyon; 1997
- [9] Conley PL, editor; Space Vehicle Mechanisms – Element of Successful Design; New York: Wiley; 1998
- [10] Söchting S, Sherrington I, Lewis SD, Roberts EW. An evaluation of the effect of simulated launch vibration on the friction performance and lubrication of ball bearings for space applications. *Wear* 260 (2006) 1190-1202
- [11] Merstallinger A, Sales M, Semerad E, Dunn BD. Reduction of Cold Welding by Geometric Parameters. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, *ESA SP-670*; 2009
- [12] ECSS-E-ST-33-01C Space Engineering _ Mechanisms; March 2009
- [13] Roberts EW. Space Tribology Handbook 4th Edition. ESTL, ESR Technology Ltd; 2007
- [14] Miyoshi K. NASA/TM-2007-214668, Solid Lubricants And Coatings For Extreme Environments: State Of The Art Survey; 2007
- [15] Robbins EJ. Tribology tests for satellite application: simulation of the space environment. 1st European Space Tribology Symposium, *ESA SP-111*; 1975
- [16] Green BD. Satellite Contamination and Materials Outgassing Knowledgebase – An Interactive Database Reference. NASA/CR–2001–210909; 2001

-
- [17] ESA/ESTEC/TOS-QM Materials and Processes Division; SME Initiative Course – Materials
- [18] Jaffe LD, Rittenhouse JB. NASA/TR – 32150, Behavior of Materials in Space Environments; 1961
- [19] Silverman EM. NASA/CR-4661, Space Environmental Effects on Spacecraft: LEO Materials Selection Guide; 1995
- [20] Ohmae N. Influence of atomic oxygen on space tribology in a low earth orbit. *Wear* 1993;168:99-103
- [21] ECSS-E-ST-10-04C Space Engineering _ Space Environment; November 2008
- [22] ECSS-Q-ST-70-02C Space product assurance _ Thermal vacuum outgassing test for the screening of space materials; November 2008
- [23] ESTL. Space Tribology Course. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670, 2009
- [24] Amadou AS, Denape J, Paris JY, Andrieu E. An environmental tribometer for the study of rubbing surface reactivity. *Wear* 261 (2006) 311-317
- [25] Miyoshi K. Considerations in vacuum tribology (adhesion, friction, wear, and solid lubrication in vacuum). *Tribo. Int.* 32 (1999) 605-616
- [26] Patton ST, Eapen KC, Zabinski JS. Effects of adsorbed water and sample aging in air on the μN level adhesion force between Si(100) and silicon nitride. *Tribo. Int.* 34 (2001) 481–491
- [27] Gardos MN. Anomalous wear behavior of MoS₂ films in moderate and dry nitrogen. *Tribo. Lett.* 1 (1995) 67-85
- [28] Leclerc J. Nature et qualité du vide – Contamination. *Techniques de l'Ingénieur.* BM 4 040
- [29] Tagawa M, et al. Space environmental effects on MoS₂ and diamond-like carbon lubricating films: Atomic oxygen-induced erosion and its effect on tribological properties. *Surf. & Coat. Tech.* 202 (2007) 1003–1010
- [30] Fusaro RL, Siebert M. Comparison of several different sputtered molybdenum disulfide coatings for use in space applications. Proceedings of the 36th Aerospace Mechanisms Symposium, Glenn Research Center, May 15-17, 2002. NASA/CP-2002-211506
- [31] Fleischauer PD, Didziulis DV, Lince J.R. Friction and Wear Properties of MoS₂ Thin-Film Lubricants. SMC-TR-02-20 Aerospace Report N° TR-2002(8565)-4; April 2002
- [32] Matsumoto K, Suzuki M. Tribological Performance of Sputtered MoS₂ Films in Various Environment – Influence of oxygen concentration, water vapour and gas species. 8th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 1999, Toulouse, ESA SP-438, 1999

- [33] Buttery M, Wardzinski B, Houton K. Modern self-lubricating composites for space applications: PGM-HT & Sintimid 15M. 14th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2011, Constance, Germany. ESA SP-698, 2011
- [34] Noll N. Conception et naissance d'un contact tribologique : rôle des écrans de surface. Thèse N° d'ordre 1997-ISAL-0042 ; 1997
- [35] Bhushan B. Modern Tribology Handbook. CRC Press; 2000
- [36] Didziulis SV, Fleischauer PD. Applications of Surface Science to Solid Lubricants. In: Miyoshi K, Chung YW, editors. Surface Diagnostics in Tribology – Fundamental Principles and Applications, Series in Modern Tribology vol. 1, World Scientific 1993; p135-182
- [37] Marchetti M. Aspect globaux et locaux de la mise en oeuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale; PhD Thesis N° d'ordre 00 ISAL 0082; LMC/IET, INSA-Lyon; 2000
- [38] Béranger G, Mazille H. Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés. Techniques de l'Ingénieur M 1 425
- [39] Bhushan B. Principles and Applications of Tribology. Wiley; 1999
- [40] Israelachvili JN. Intermolecular and surface forces, Second edition; Academic Press; 1992
- [41] Merstallinger A, Semerad E, Dunn BD. Assessment of cold welding between separable contact surfaces due to impact and fretting under vacuum; ESA STM-279; 2009
- [42] Merstallinger A, Semerad E, Dunn BD. Influence of coatings and alloying on cold welding due to impact and fretting. 10th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2003, San Sebastian, Spain. ESA SP-524, 2003
- [43] Martin Ch, Sailleau J, Pesenti P. Expérimentation des composites autolubrifiants pour roulements spatiaux. In: CNES, editor. La Recherche Spatiale 13 (1974) 20-24
- [44] Cunningham JM. ESTL-TM-139 A Tribometer Users Guide For Space Mechanism Applications; 1994
- [45] Kannel, JW, Dufrane, KF. Rolling Element Bearings in Space; The 20th Aerospace Mechanisms Symposium; NASA CP-2423; 1986; p121-132
- [46] Sicre J, Michel Y, Videira E, Nicollet L, Baud D. PGM-HT as RT/Duroïd 5813 replacement? Lifetime results on STD Earth scanning sensor and POLDER bearing shaft. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670; 2009
- [47] Anderson MJ. Ball bearing tests to evaluate Duroïd replacements. 9th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2001, Liège, ESA SP-480; 2001

- [48] Berthier Y. Tribologie - Science Carrefour. Journée Européenne du Freinage J.E.F. 92, Lille; 1992
- [49] Kohen I, Play D, Godet M. Effect of machine rigidity or degrees of freedom on the load-carrying capacity of wear debris. *Wear* 61 (1980) 381-384
- [50] Perry SS, Tysoe WT. Frontiers of fundamental tribological research; *Tribo. Lett.* 19 (3) (2005) 151-161
- [51] Godet M. The Third-Body Approach: A Mechanical View of Wear. *Wear* 100 (1984) 437-452
- [52] Kathryn J. Wahl, Richard R. Chromik, Gun Young Lee. Quantitative in situ measurement of transfer film thickness by Newton's rings method; *Wear* 264 (2008) 731-736
- [53] Scharf TW, Singer IL. Quantification of the thickness of carbon transfer films using Raman tribometry. *Tribo. Lett.* 14 n°2 (2002) 137-145
- [54] Wahl KJ, Singer IL. Quantification of a lubricant transfer process that enhances sliding life of a MoS₂ coating. *Tribo. Lett.* 1 (1995) 59-66
- [55] Descartes S, Berthier Y. Rheology and flows of solid third bodies: background and application to an MoS_{1.6} coating. *Wear* 252 (2002) 546-556
- [56] Sliney HE. Dynamics of Solid Lubrication as Observed by Optical Microscopy. *ASLE Trans.* 21 (1978) 109-117
- [57] Play D, Godet M. Visualization of chalk wear. 3rd Leeds-Lyon Symposium: The wear of non-metallic materials. 7-9 Sept. 1976, Leeds. Institution of Mechanical Engineers 1977, pp.221-229.
- [58] Stoyanov P, Strauss HW, Chromik RR. Scaling effects between micro- and macro-tribology for Ti-MoS₂ coating. *Wear* 274-275 (2012) 149-161
- [59] Salmeron MB. Adhesion and Friction at the Atomic Scale: Application of the Atomic Force Microscope. In: Miyoshi K, Chung YW, editors. *Surface Diagnostics in Tribology – Fundamental Principles and Applications*, Series in Modern Tribology vol. 1, World Scientific; p75-91; 1993
- [60] Polesel J. Modélisations et Expérimentations en Microscopie à Force Atomique Dynamique en Ultra Vide; PhD Thesis, Université Toulouse III – Paul Sabatier; 2005
- [61] Rivoal J-C, Frétiigny C. Microscopie à force atomique (AFM). *Techniques de l'ingénieur*, R 1 394; 2005
- [62] Achanta S, Liskiewicz T, Drees D, Celis JP. Friction mechanisms at the micro-scale. *Tribo. Int.* 42 (2009) 1792-1799
- [63] Liu Y, Gubisch M, Haensel T, Spiess L, Schaefer JA. Evaluation of the friction of WC/DLC solid lubricating films in vacuum. *Tribo. Int.* 39 (2006) 1584-1590

- [64] Patton ST, Eapen KC, Zabinski JS. Effects of adsorbed water and sample aging in air on the μN level adhesion force between Si(100) and silicon nitride. *Tribo. Int.* 34 (2001) 481–491
- [65] Horn RG, Israelachvili JN, Pribac F. Measurement of the Deformation and Adhesion of Solids in Contact; *J Colloid Interface Sci.* 115(issue 2) (1987) 480-491
- [66] Pietrement O. Imagerie et Caractérisation Nanomécanique des Surfaces par Microscopie à Force Atomique; PhD Thesis; Université de Reims Champagne-Ardenne; 2000
- [67] Stempflé P, Von Stebut J. Nano-mechanical behaviour of the 3rd body generated in dry friction – Feedback effect of the 3rd body and the influence of the surrounding environment on the tribology of graphite. *Wear* 260 (2006) 601-614
- [68] Polesel J. Modélisations et Expérimentations en Microscopie à Force Atomique Dynamique en Ultra Vide; PhD Thesis, Université Toulouse III – Paul Sabatier; 2005
- [69] Gavaille J, Takadoum J. Surface charges and adhesion measured by atomic force microscope influence on friction force. *Tribo. Int.* 36 (2003) 865-871
- [70] Stempflé P, Pantalé O, Djilali T, Kouitat Njiwa R, Bourrat X, Takadoum J. Evaluation of the real contact area in three-body dry friction by micro-thermal analysis. *Tribo. Int.* 43(10) (2010) 1794-1805
- [71] Santos LV, Trava-Airoldi VJ, Iha K, Corat EJ, Salvadori MC. Diamond-like-carbon and molybdenum disulfide nanotribology studies using atomic force measurements. *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 1049-1052
- [72] Samyn P, Schoukens G, De Baets P. Micro- to nanoscale surface morphology and friction response of tribological polyimide surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 256(11) (2010) 3394-3408
- [73] Tomala A, Werner WSM, Gebeshuber IC, Dörr N, Störi H. Tribochemistry of monomolecular lubricant films of ethanolamine oligomers. *Tribo. Int.* 42 (2009) 1513-1518
- [74] Liu Y, Gubisch M, Haensel T, Spiess L, Schaefer JA. Evaluation of the friction of WC/DLC solid lubricating films in vacuum. *Tribo. Int.* 39 (2006) 1584-1590
- [75] Dienwiebel M, Verhoevan GS, Pradeep N, Frenken WM, Heimberg JA, Zandbergen HW. Superlubricity of graphite. *Phy. Rev. Lett.* 92(number 12) (2004) 126101-1 – 126101-4
- [76] Descartes S, Renouf M, Fillot N, Gautier B, Descamps A, Berthier Y, Demanche Ph. A new mechanical-electrical approach to the wheel-rail contact. *Tribo. Int.* 265 (2008) 1408-1416
- [77] Dickinson RG, Pauling L. The crystal structure of molybdenite. *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 1466-1471

- [78] Bragg W. The investigation of the properties of thin films by means of X-rays. *Nature* 115 (1925) 266-269
- [79] Martin JM, Donnet C, Le Mogne Th, Epicier Th. Superlubricity of molybdenum disulphide. *Phy. Rev. B* 48(number 14) (1993) 10583-10588
- [80] Deacon RF, Goodman JF. Orientation and frictional behaviour of lamellar solids on metals. *Proc. Conf. Lubrication Wear, London. Paper No 17, 1957; p344-347*
- [81] Deacon RF, Goodman JF, Lubrication by lamellar solids, *Proc. Roy. Soc., London* 243(A) (1958) 464-482
- [82] Fleischauer PD, Bauer R, The effect of chemistry and crystal microstructure on the lubrication properties of sputtered MoS₂ films, AD-A197460; TR-0086A(2945-03)-3; SD-TR-88-36; F04701-85-C-0086, 1988
- [83] Grosseau-Poussard J.L, Correlations entre propriétés tribologiques et microstructures de déformation, PhD Thesis N° 1995POIT2267, 1995
- [84] Moser J, Lévy F, Bussy F. Composition and growth mode of MoS_x sputtered films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(2) (1994) 494-500
- [85] Buckley DH. NASA/SP-277, Friction, Wear and Lubrication in Vacuum; 1971
- [86] Hampson MR. Friction and wear properties of newly developed solid lubricant coatings. ESA-ESTL-TM-0048 01; 2007
- [87] Watanabe S, Noshiro J, Miyake S. Friction properties of WS₂/MoS₂ multilayered films under vacuum environment. *Surf. & Coat. Tech.* 188-189 (2004) 644-648
- [88] Buckley DH. Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication. Elsevier, Amsterdam; 1981
- [89] Mahé L. Usure du polytétrafluoroéthylène (PTFE) chargé : approche par les débits de troisièmes de corps solides. Application aux segments de piston de compresseur. Thèse N° d'ordre 2000-ISAL-0040 ; 2000
- [90] Zhang SW. State-of-the-art of Polymer Tribology. *Tribo. Int.* 31(1-3) (1998) 49-60
- [91] Fusaro RL. Self-lubricating polymer composites and polymer transfer film lubrication for space application. *Tribo. Int.* 23(issue 2) (1990) 105-122
- [92] Martin JM, Le Mogne Th, Boehm M, Grossiord C. Tribochemistry in the analytical tribometer. *Tribo. Int.* 32 (1999) 617-626
- [93] Minfray C, Martin JM, Esnouf C, Le Mogne Th, Kersting R, Hagenhoff B. A multi-technique approach of tribofilm characterisation. *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 272-277
- [94] Minfray C, Martin JM, De Barros MI, Le Mogne Th, Kersting R, Hagenhoff B. Chemistry of ZDDP tribofilm by ToF-SIMS. *Tribo. Lett.* 17(3) (2004) 351-357

- [95] Fayeulle S, Ehni PD, Singer IL. Role of transfer films in wear of MoS₂ coatings. Mechanics of Coatings, Leeds-Lyon 16, Tribology Series 17, Elsevier Science Publishers BV, 1990, pp. 129-138
- [96] Gardos MN. Self-lubricating composites for extreme environment applications. *Tribo. Int.* 15(issue 5) (1982) 272-283
- [97] Descartes S, Cassard M, Berthier Y, Ginet A, Aubert A. MoS_x, a solid lubricant: yes, but which scales of tribological interpretation should be used? The consequences on the friction of mechanisms. 6th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMASTS 1995, Zürich, ESA SP-374; 1995
- [98] Nevchoupa RA, de Segovia JL, Deulin EA, An UHV system to study gassing and outgassing of metals under friction, *Vacuum* 52 (1999) 73-81
- [99] Nevshupa RA, de Segovia JL, Deulin E. Outgassing of stainless steel during sliding friction in ultra-high vacuum, *Vacuum* 53 (1999) 295-298
- [100] Nevshupa RA, de Segovia JL, Outgassing from stainless steel under impact in UHV, *Vacuum* 64 (2002) 425-430
- [101] Kragelsky I.V, Alisin V.V, Tribology – Lubrication, friction, and wear, Tribological in Practice Series, Neale M.J, Polak T.A, Taylor C.M (Eds.), Professional Engineering Publishing Limited 2001
- [102] Wilkens W, Kranz O, The formation of gases due to the sliding friction of teflon on steel in ultrahigh vacuum, *Wear* 15 (1970) 215-227
- [103] Theilier G, Gradt T, MoS₂-Filled PEEK Composite as a self-lubricating material for aerospace applications, Proceedings of the 40th Aerospace Mechanisms Symposium, NASA Kennedy Space Center, May 12-14, 2010, NASA/CP-2010-216272
- [104] Kasem H et al, Interdependence between wear process, size of detached particles and CO₂ production during carbon/carbon composite friction, *Wear* 263 (2007) 1220-1229
- [105] Gouider M et al, Mass spectrometry during C/C composite friction: carbon oxidation associated with high friction coefficient and high wear rate, *Wear* 256 (2004) 1082-1087
- [106] Boldyrev VV. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Solid State Ionics* 63-65 (1993) 537-543
- [107] Suzuki S, Kennedy FE. The detection of flash temperatures in a sliding contact by the method of tribo-induced thermoluminescence. *J. of Tribo.* 113 (1991) 120-127
- [108] Chung YW, Wahl KJ. Fundamental limits of flash temperature measurements of asperities using infrared detectors. *Tribo. Trans.* 35(3) (1992) 447-450
- [109] Sutter G, Ranc N. Flash temperature measurement during dry friction process at high sliding speed. *Wear* 268 (2010) 1237-1242

- [110] Berthier Y, Third-Body Reality – Consequences and Use of the Third-Body Concept to Solve Friction and Wear Problems, in: Stachowiak G (Ed.), *Wear – Materials, Mechanisms and Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 291-316
- [111] Kasem H et al, Interdependence between wear process, size of detached particles and CO₂ production during carbon/carbon composite friction, *Wear* 263 (2007) 1220-1229
- [112] Gouider M et al, Mass spectrometry during C/C composite friction: carbon oxidation associated with high friction coefficient and high wear rate, *Wear* 256 (2004) 1082-1087
- [113] Monéger C. Etude du comportement tribologique de matériaux composite C/C, des variations gazeuses et des 3^{ème} corps engendrés par le frottement. Post-Doc Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Orléans, 2000.
- [114] Caubet JJ. Théorie et pratique industrielle du frottement. Technip Paris, Dunod Paris; 1964
- [115] Berthier Y, Experimental Evidence for Friction and Wear Modelling, *Wear* 139 (1990) 77-92
- [116] Saulot A. Analyse tribologique du contact roue-rail, Modélisation et expérimentations – Cas de l'usure ondulatoire -. Thèse N° d'ordre 2005-ISAL-00115 ; 2005
- [117] Jacquemard P. Tribologie des joints à faces radiales, Cas du fonctionnement en lubrification mixte et de premiers corps en carbone et carbure de silicium. Thèse N° d'ordre 97-ISAL-0014 ; 1997
- [118] Trunfio Sfarighiu AM. Modèle bio-tribologique des articulations. Rôle mécanique et physicochimique des assemblages moléculaires du fluide synovial. Thèse N° d'ordre 2006-ISAL-00108 ; 2006
- [119] Dushman S. Scientific foundations of vacuum technique. Fourth printing. New York John Wiley & Sons, Inc. London Chapman & Hall, Limited. 1958
- [120] Richard D. Thermique des contacts avec troisième corps solide : Modélisation et compréhension des phénomènes de frottement et de diffusion de la chaleur par la méthode des éléments discrets. Thèse N° d'ordre 2008-ISAL-0049
- [121] Renouf M, Massi F, Fillot N, Saulot A. Numerical tribology of dry contact. *Tribo. Int.* 44(7-8) (2011) 834-844
- [122] Anderson MJ, Cropper M, Ireland RW, Ehrhart C, Luhmann HJ, Falkner M. Ball Bearing Testing in Support of MTG IRS Instrument. 14th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2011, Constance, ESA SP-698, 2011
- [123] Takadoum J. Cours de 2^{ème} année, Propriétés des surfaces, 1- analyse de surface. ENSMM, 2000-2001
- [124] Miyoshi K. Surface Characterization techniques : an overview. NASA/TM – 2002-211497, 2002

- [125] Ferrante J. Surface analysis in applied tribology. In: Miyoshi K, Chung YW, editors. Surface Diagnostics in Tribology – Fundamental Principles and Applications, Series in Modern Tribology vol. 1, World Scientific 1993; p19-32
- [126] Cizaire L. Lubrification limite par les nanoparticules (in French). PhD Thesis N°Ordre : 2003-26. 2003
- [127] Kim HI, Lince JR, Eryilmaz OL, Erdemir A. Environmental effects on the friction of hydrogenated DLC films. *Tribo. Lett.* 21 (2006) 53-58
- [128] Izumi N, Mimuro N, Morita T, Sugimura J. Fretting wear tests of steels in hydrogen gas environment. In Proceedings of World Tribology Congress Kyoto, Japan, 2009. p12.
- [129] Dumoulin Ph, Caillerie JL, Guttman M. An AES study of the segregation of tin and bismuth at the surface of lead; influence of adsorbed oxygen. *Surf. Sci.* 104 (1981) 559-568
- [130] Donnet C, Martin JM, Le Mogne Th, Belin M. Super-low friction of MoS₂ coatings in various environments. *Tribo. Int.* 29(2) (1996) 123-128
- [131] Feusier G, Mäusli PA, Gass V. Development and preparation for industrialisation of an azimuth pointing mechanism for optical data crosslink terminal. 8th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 1999, Toulouse, ESA SP-438, 1999
- [132] Nitschko T, traxler G, Mitterbauer G, Zemann J, Falkner M, Lautier JM, Rigollet R. Thruster pointing mechanism qualification test results. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670, 2009
- [133] Rabin J, Michaud S, Sicre J. SEPTA[®]41 EV – A fully integrated solar array drive mechanism. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670, 2009
- [134] Billing R, Fleishner R. Mars Science Laboratory robotic arm. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670, 2009
- [135] Onate JJ, Brizuela M, Bausa M, Garcia-Luis A, Braceras I. Vacuum tribology testing of alloyed MoS₂ films at VTM model of Tribolab. 10th European Space Mechanisms and Tribology Symposium – ESMATS 2003, San Sebastian, *ESA SP-524*; 2003
- [136] Bell ME, Findlay JH. Molybdenite as a New Lubricant; *Phys Rev* 59 N°11 1941; p922
- [137] Winer WO. Molybdenum disulfide as a lubricant: a review of the fundamental knowledge. *Wear* 10 (1967) 422-52
- [138] Lansdown AR. Molybdenum Disulfide Lubrication; Swansea Tribology Center, U.K.; 1974
- [139] Fusaro RL. Lubrication and failure mechanisms of molybdenum disulfide films I _ Effect of atmosphere. NASA TP 1343; 1978

- [140] Spalvins T. Lubrication With Sputtered MoS₂ Films: Principles, Operation, Limitations; NASA TM 105292; 1991
- [141] Wahl KJ, Dunn DN, Singer IL. Effects of ion implantation on microstructure, endurance and wear behavior of IBAD MoS₂. *Wear* 237 (2000) 1-11
- [142] Kobs K, Dimigen H, Hübsch H, Tolle HJ, Leutenecker R, Ryssel H. Improved tribological properties of sputtered MoS_x films by ion beam mixing. *Appl. Phys. Lett.* 49(9) (1986) 496-498
- [143] Mikkelsen NJ, Chevalier J, Sorenson G, Straede CA. Friction and wear measurements of sputtered MoS_x films amorphized by ion bombardment. *Appl. Phys. Lett.* 152(14) (1988) 1130-1132
- [144] Finch GI. The sliding surface. *Proc. Phys. Soc. London* 1950;63(A):785-803
- [145] Fleischauer PD, Hilton MR, Bauer R, Effects of microstructure and adhesion on performance of sputter-deposited MoS₂ solid lubricant coatings, AD-A220900; TOR-0090(5064)-2 F04701-88-C-0089, 1990
- [146] Wahl KJ, Singer IL. Role of 3rd body in life enhancement of MoS₂. In D. Dowson et al (Editor) *The Third Body Concept: Interpretation of Tribological Phenomena*, Proceedings of the 22nd Leeds-Lyon Symposium on Tribology. Elsevier, pp 407-413, 1996
- [147] Singer IL, Dvorak SD, Wahl KJ, Scharf TW. Third body processes and friction of solid lubricants studied by *in situ* optical and Raman tribometry. In D. Dowson et al (Editors) *Boundary and Mixed Lubrication: Science and Application*, Proceedings of the 28th Leeds-Lyon Symposium on Tribology. Elsevier, pp 327-336, 2002
- [148] Dvorak SD, Wahl KJ, Singer IL. In situ analysis of third body contributions of sliding friction of a Pb-Mo-S coating in dry and humid air. *Tribo. Lett.* 28 (2007) 263-274
- [149] Wahl KJ, Dunn DN, Singer IL. Wear behaviour of Pb-Mo-S solid lubricating coatings. *Wear* 230 (1999) 175-183
- [150] Fleischauer PD. Effects of crystallite orientation on environmental stability and lubrication properties of sputtered MoS₂ thin films. *ASLE Trans.* 27(1) (1984) 82-88
- [151] Roberts EW. Thin Solid Lubricant Films in Space. *Tribo. Int.* 23(2) (1990) 95-104
- [152] Sicre J, Aubert A, Ginet A, Berthier Y. Qualification of a new molybdenum sulfide coating. 6th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMASTS 1995, Zürich, *ESA SP-374*; 1995
- [153] Teer DG, et al., Molybdenum Sulphur coatings, United States Patent 6,423,419 B1, 2001
- [154] Price WB, A Surface Chemical Examination of Sputter-Deposited MoS₂ Films *ESA-ESTL-TR-0083*, 1989
- [155] Buck V. Morphological properties of sputtered MoS₂ films. *Wear* 91 (1983) 281-288

- [156] Buck V. Preparation and properties of different types of sputtered MoS₂ films. *Wear* 114 (1987) 263-274
- [157] Cordier C. Procédure de nettoyage de pièces mécaniques, métalliques, plastiques, composites ou céramiques appliqué au laboratoire de DCT/TV/MS. DCT-TV-MS-2009-6283-1.0, CNES, 2009
- [158] Lince JR. Tribology of co-sputtered nanocomposites Au/MoS₂ solid lubricant films over a wide contact stress range. *Tribo. Lett.* 17(issue 3) (2004) 419-428
- [159] Hilton MR, Bauer R, Fleischauer PD. Tribological performance and deformation of sputtered-deposited MoS₂ solid lubricant films during sliding wear and indentation contact. AD-A231 0003; TR-0089(4945-03)-4, 1990
- [160] Braithwaite ER. Solid lubricants and surfaces. Macmillan & Co, New York, 1964
- [161] Wheeler DR. Effect of oxygen pressure from 10⁻⁹ to 10⁻⁶ Torr on the friction of sputtered MoS_x films. *Thin Solid Films* 223 (1993) 78
- [162] Eryilmaz OL, Erdemir A. Investigation of initial and steady state sliding behaviour of a nearly frictionless carbon film by imaging 3-3D ToF-SIMS. *Tribo. Lett.* 28 (2007) 241-249
- [163] Eryilmaz OL, Erdemir A. Surface analytical investigation of nearly frictionless carbon films after tests in dry and humid nitrogen. *Surf. & Coat. Tech.* 201 (2007) 7401-7407
- [164] Eryilmaz OL, Erdemir A. On the hydrogen lubrication mechanism(s) of DLC films: an imaging ToF-SIMS study. *Surf. & Coat. Tech.* 203 (2008) 750-755
- [165] Eryilmaz OL, Erdemir A. ToF-SIMS and XPS characterization of diamond-like carbon films after tests in inert and oxidizing environment. *Wear* 265 (2008) 244-254
- [166] Stupp BC. Synergistic effects of metals co-sputtered with MoS₂. *Thin Solid Films* 84 (1981) 257-266
- [167] Roberts EW, Price WB. Advances in molybdenum disulphide film technology for space applications. In: 6th European Space Mechanisms and Tribology Symposium – ESMATS 1995, Zürich, ESA SP-374; 1995
- [168] Simmonds MC, Savan A, Pflüger E, Van Swygenhoven H. Mechanical and tribological performances of MoS₂ co-sputtered composites. *Surf. & Coat. Tech.* 126 (2000) 15-24
- [169] Stoyanov P, Gupta S, Chromik RR, Lince JR. Microtribological performance of Au-MoS₂ nanocomposite and Au/MoS₂ bilayer coatings. *Tribo. Int.* 52 (2012) 144-152
- [170] Ding Xz, Zeng XT, He XY, Chen Z. Tribological properties of Cr- and Ti- doped MoS₂ composite coatings under different humidity atmosphere. *Surf. & Coat. Tech.* 205 (2010) 224-231
- [171] Renevier NM, Fox VC, Teer DG, Hampshire J. Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS₂/metal composite coatings deposited

- by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. *Surf. & Coat. Tech.* 127 (2000) 24-37
- [172] Teer DG. New solid lubricant coatings. *Wear* 251 (2001) 1068-1074
- [173] Efeoglu I, Bulbul F. Effect of crystallographic orientation on the friction and wear properties of Mo_xS_y -Ti coatings by pulsed-dc in nitrogen and humid air. *Wear* 258 (2005) 852-860
- [174] Arslan E, Bülbül F, Alsaran A, Celik A, Efeoglu I. The effect of deposition parameters and Ti content on structural and wear properties of MoS_2 -Ti coatings. *Wear* 259 (2005) 814-819

ANNEXES

Annexe 1 _ Bibliographie

(Cette annexe possède ses propres références entre les pages 199 et 206)

1. INTRODUCTION

From the very beginning of space exploration, researchers and engineers rapidly understood that tribology in space is a real challenge. Indeed, they noticed that in a vacuum atmosphere, the contaminant layers on the surfaces of contacting bodies are rubbed away by wear at the early stages of friction. The result was a surprising increase of surface reactivity. This phenomenon led to high mechanical adhesion between surfaces in contact or to cold welding [1] when two metals are brought into direct contact. A solution to this problem issue was to find a way to lubricate and separate surfaces in contact by using either liquid or solid lubricants. It is on the latter that this review will focus in particular.

Ever since, space and tribology communities have been developing solid lubricants – like [2] soft metals (lead, silver, gold), hard coatings (DLC, ceramics, etc.), self lubricating polymers (PTFE) and composites (Duroïd 5813), Transition Metal Dichalcogenides (MoS_2) - and deposition techniques (CVD, PVD, Sand Blasted, Burnishing). To compare their tribological properties, all of them have been tested on different tribometers [3] (Pin-on-Disk, four ball tribometer, Spiral Orbit Tribometer, etc.) under several conditions in terms of atmosphere [4][5] (Air, N_2 , atomic oxygen, vacuum, etc.), temperature (cryogenic, ambient, etc.), sliding speed, contact pressure among others. The data obtained were used to classify lubricants by comparing them with each other and they also helped to define wear, lubrication and transfer film generation mechanisms. After making an initial selection of potentially good lubricants, the latter are often tested on real mechanisms, for example, on bearings or on the entire mechanism.

In parallel with these systematic testing operations on tribometers, the literature survey shows that much work has been carried out to understand interface interactions and their role in lubrication. Furthermore, it appeared necessary to go deeper and work at different scales, ranging from macro and micro to nano. Most of these studies are performed either with specific apparatus that work very locally [6][7], and/or with “nearly perfect” surfaces [8] due to the scales of the study and limitations of the apparatus. These studies have produced much information, especially on physicochemistry, which can be used to enrich fundamental understanding of behaviour at higher scales. At such scales, roughness becomes non smooth, with wear debris spreading throughout the contact area and outside it. The evolution of all these parameters depends on the evolution of the mechanical and physicochemical coupling in the contact. Besides influencing the contact, mechanics and physicochemistry appear to influence each other [9].

Regarding the last 60 years of research in space tribology, there has been both a constant increase of complexity in space mechanisms and a requirement for increasingly longer lifetime. However, it appears that the tribological solutions to these complex needs evolve more slowly than the increase in complexity. In 1986, Kannel & Dufrane [10] provided a prediction of the evolution of the tribological challenge in space tribology (Figure 1).

The aim of this review is first to develop and illustrate what has already been done in lubrication under space conditions in the last 60 years. Secondly, it proposes a method to link nanoscale studies, in which optimal conditions for studying surfaces and interactions can be achieved, with studies at larger scales whose conditions are those most commonly

encountered. Before proposing the method, it is first necessary to look at what has been done in fields other than space tribology.

To do this, the context of the study will be explained in order to provide full understanding of the extent of the tribological challenge involved. Then, the choice of lubricant and the main different types of solid lubricants will be described. Finally, the attempts made to understand how dry lubrication works at the different scales will be dealt with.

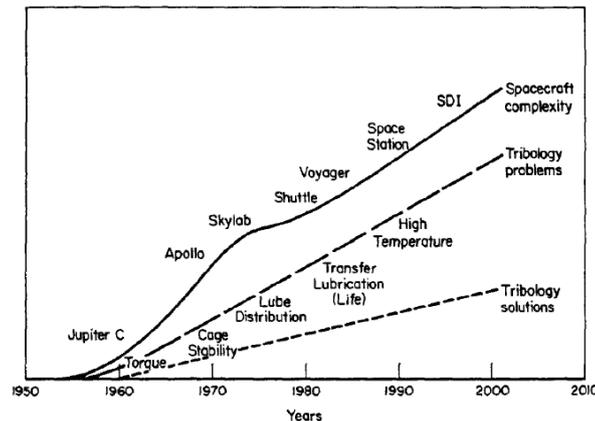


Figure 1- Prediction made in 1986 of the tribological challenge through time [10]

2. CONTEXT

At the beginning of space exploration, missions lasted from several minutes to several hours. The length of these missions then increased from several days to several years. Nowadays, satellite lifetime must be long, from 15 [11][12] to 30 years [13]. High reliability and great precision, to within a few μm [12] or μrad [14] are also required. Moreover, there is no possible maintenance after launching [154] and thus complete autonomy is essential. Consequently, mechanisms have become increasingly complex (Figure 1).

In this section, a definition of space mechanisms will be given, as is the meaning of the plural “lives of space mechanisms”. It will finally focus on what mechanisms undergo mechanically and physicochemically.

2.1.Space mechanisms

A satellite is a good example of what space mechanisms (satellites, vehicles and robots) are because it groups numerous characteristics found in most of them. Indeed, they comprise basic elements [15][16] like solar arrays, batteries, electronics, antennae and orientation mechanisms, Orbit Attitude Control Systems, etc. and more specific optical and scientific instruments. All these elements and instruments are composed of mechanical elements such as hinges, drive systems, bearings, gear boxes and harmonic drives, screws, and other mechanisms [1][3][17][18]. Most of them are or contain what can be named tribological components [19], i.e. composed of elements in contact and in relative motion. Lubrication is needed to master these relative motions, i.e. having the required torque and coefficient of friction, and to ensure that the vibrations, noises and contamination produced by these lubricated elements do not disturb the operations of high precision instruments.

Most of the time, we are concerned with elements having the lowest coefficient of friction, such as in bearings or electrical contacts. However, in applications like Hold Down and Release Mechanisms (HDRM) or brakes, high coefficient of sliding friction and low adhesion

are required [20]. The same remark can be made for wear: in many applications, engineers want to reduce wear and thus prevent loss of lubricants, degradation of surfaces, pollutions of mechanisms and so forth. However, in bearings, they sometimes use the “double transfer” principle by making cages out of self lubricating composite materials whose wear supplies ball/race contacts with lubricants (this will be explained later) [13][21][22]. Thus wear and high friction can be useful and should not be forgotten.

Now that the composition of space mechanisms has been defined, with particular emphasis placed on the fact that the mechanism is designed to be completely autonomous and maintain very high precision without any maintenance being possible throughout its lifetime, we now move on to what the mechanism undergoes and what is meant by the plural “its lives”.

2.2.Lives of the mechanism

Manufactured on Earth and intended to work in space, it can be said that a space mechanism has several lives: an Earth life, a launch life and a Space life.

2.2.1 On Earth

Mechanisms are assembled on Earth, i.e. operators manipulate every piece that constitutes the device which is thus in contact with the surrounding environment. This operation is done in clean rooms whose humidity rate must be around or lower than $(55\pm 10)\%$ at a temperature of $22^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ [148]. Moreover, some mechanisms are stored for up to several years [13] in clean rooms. Another aspect to be taken into account is the transfer to the launch site [148]. Consequently, mechanisms are surrounded by contaminants contained in the atmosphere. Contaminants can be organic or inorganic, ionic and non-ionic, carried by air, dust, humans, etc. and can be classified into different categories. This classification is not unique and evolves. For example, Roberts first used 2 [2] and then 3 categories [1]. Marchetti [23] used 4 categories.

Before being launched the mechanism has to be tested [15]. This means that all deployments, devices, motorisations and equipment have to be validated as working mechanisms to be sure they will function once in space. Even one shot mechanisms such as deployments have to be tested [149]. Specific equipment, for example, the Filter Wheel Assembly mechanism of the James Web Telescope which operates under cryogenic conditions, need to be tested both under realistic working conditions and under standard laboratory conditions (clean rooms) [24]. Because of its size, the satellite itself cannot be fully tested in a vacuum chamber [25], i.e. during testing operations, its mechanisms and even onboard devices are exposed to clean room environments. Also, as stated by Michel et al. [26], ground lifetime can be very long: the CHEMCAM screw/nut autofocus mechanism must perform about 8,000 cycles on Earth and in the air, and about 20,266 cycles on Mars.

2.2.2 During launch

During launch, the mechanism undergoes violent accelerations (up to several tens of g) and is subjected to noise (up to 150dB) and vibrations (lower than 10kHz) [15][27][149]. Indeed, besides natural vibration, the satellite is subjected to shocks [15][21][149][150] when the boosters ignite and when pyrotechnic detonations occur at every stage of rocket element separation. The frequency spectra of the vibrations is random in response to punctual events and noises [2][27]. Thus, for vibration testing operations on Earth, “envelope” functions are calculated to simulate the maximum/worst expected spectra depending on the mechanism and the launcher used [149].

2.2.3 In Space

Once launched, the satellite has to perform 3 tasks:

- Its transit to the mission location (mission orbit, outer space, planets). This can last several years [25][26][28].
- Its deployment and/or unlocking (if any). To deploy the solar arrays and antennae, pyrotechnic mechanisms are sometimes used to unlock the deployment mechanisms [150].
- Its mission. During the mission, components in relative motion (mainly rolling or sliding) can execute up to hundreds of million cycles throughout their lifetime for either continuous [29], or oscillatory movements, as in the case of solar array joints [2], and at different speeds (up to several m/s) and at different contact pressures (from a few MPa to several GPa) [1][2]. Microvibrations induced by moving elements must also be taken into account [150].

2.2.3.1 Space environment

As with the case on Earth, all the mechanisms will interact with their surrounding environment. Interactions will depend on where a mechanism is located. Indeed, the space environment is not homogeneous and its composition varies:

- Ambient pressure

This decreases from 10^5 Pa at sea level to around 10^{-12} Pa in outer space [1][30][31]. At the altitude of the International Space Station (ISS), 400km [154], the ambient pressure is around 10^{-5} Pa [1] while in Geostationary Orbit (36000km), it falls to around 10^{-11} Pa [31].

- Temperature

In space, the temperature varies from 3K to several hundred Kelvin [30][32]. The temperature in space is different from that of a space mechanism. The latter depends on the radiation received from the Sun, Earth and Moon, and on the radiation emitted by the mechanism itself and the heat produced by its equipment [32]. The temperature of external areas such as the solar panels of a typical satellite usually ranges from 73K (non illuminated by the sun) to 373K (directly illuminated, exposed to the sun) [2][15][32]. The mechanism constantly undergoes temperature cycling as it passes from darkness to light [33][154].

- Microgravity

Space conditions entail weightlessness, or what is called microgravity [15][21]. “Zero gravity” [1] is also spoken of but gravity is not null and depends on the altitude at which the mechanism is located. Prat [27] gives the example of SPOT, a satellite located at 800km. The acceleration due to gravity at such an altitude is still equal to $7.7\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$. As the mechanism is in constant freefall, the speed of the satellite in orbit leads to normal acceleration that offsets the gravitational force, thus there is an equilibrium state of microgravity.

- Atomic composition of space atmosphere

The higher one is in space, the more the latter is composed of atoms and ions [21][32][33][151][154]. In Table 1, the reader can obtain an idea of the evolution in composition of space atmosphere as a function of altitude. Atomic oxygen appears to be

the element whose effects are taken into account most of the time and is often the subject of specific studies and literature [1][33][34][151][154].

- Plasmas

“A plasma is a quasi-neutral gas of charged and neutral particles that exhibits collective behaviour” [33]. The energy of the charged particles does not exceed 50 keV. Higher energy particles belong to the particle radiation category [151]. Plasmas appear at very low altitude: 60 km during the day and 80 km at night, and their characteristics depend on altitude. Further explanations can be found in references [33] & [151].

- Magnetic and particle radiations

These radiations come from the sun, solar wind, the inner and outer belt, solar cosmic events such as flares or from Galactic Cosmic rays. They are composed of more or less high energetic protons, ions and electrons. There also X-Rays, UV radiation, etc. The energies of all these radiations can be relatively high [1][32][33][151][154].

- Meteoroids and debris

The satellite in orbit is not only in the company of meteoroids but also man made debris (spacecraft and satellite debris) [32][33][151][154]. The greater the size, the lower the probability of impact with spacecraft and satellites. The ECSS [154] gives curves of total impacts at different orbits. More information can be found in the ECSS [151].

	Earth	Launch		Space					
Altitude (km)	Sea level	30	200	400	800	6500	22000	36000	400000
Pressure (Pa)	1013×10^2	10^2	10^{-4}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-11}	$<10^{-11}$	$<10^{-11}$	10^{-13}
Kinetic Temperature (K)	Clean rooms: 295±3	~173	~1200	From 3 to more than 1000					
Composition	78%N ₂ , 21%O ₂ , 1%Ar	N ₂ , O ₂ , Ar	N ₂ , O, O ₂ , O ⁺	O, He, O ⁺ , H	H ⁺ , H, He ⁺ , e ⁻	85%H ⁺ , 15%He ²⁺ , e ⁻	Mainly H ⁺ , e ⁻	Mainly H ⁺ , e ⁻	
Particles & Radiations	Clean rooms: (55±10)%HR			X rays, α rays, γ rays, UV, solar wind, cosmic rays, meteoroids...					
Gravity	Yes	Acceleration (up to 20g rms)		Microgravity					
Operation undergone	Assembly, Tests operation, Storage	Violent acceleration, noise, vibrations		Orbit transfer	Deployment		Work (communication, observation, etc.)		
Time spent	From few months to several years	Several minutes		Up to several years	Few minutes		Up to 30 years		

Table 1 - Summary of space mechanism lifetimes: environment encountered, operations undergone, time spent, etc. [1][2][13][15][21][23]-[34][148]-[151][154]

2.2.3.2 The near surrounding environment of a satellite

In operation, the near environment of a satellite differs from the characteristics of the working orbit environment. The difference comes from motor emissions (hydrazine, nitrogen, ammoniac, etc.) and outgassing phenomena (water vapour, carbon monoxide and dioxide, condensate coming from polymers, electronic boards, etc.) linked to the materials constituting the mechanism [21][31] and differences in pressure inside and outside the satellite. According to Robbins [31], for a satellite on a geostationary orbit, the pressure differential can reach 10^5 Pa! After operating for one year, the pressure of the surrounding environment outside the satellite is considered to be 10^{-10} Pa, i.e. 10^1 Pa higher than the ambient pressure.

Stresses	Potential risks		Ref.
	Mechanical & physical	Physicochemical	
Vibrations, acceleration & shocks	Lubricant and contact surface damage: brinelling and yielding, gapping, fretting, lubrication depletion, surface layer destruction, wear debris distribution.	-----	[15] [36] [109] [150]
Vacuum	Heat transfer modification: this only occurs between components in contact.	Outgassing of materials (mainly fluid and grease lubricants) leading to loss of contaminants, increased adhesion due to lack of contaminants, cold welding.	[1] [19] [32] [39] [152] [154]
Microgravity	Absence of structural loads. Only preloads remain. Modification of lubricant distribution and supply, migration of fluid lubricant and wear particles of solid lubricants.	-----	[15] [21] [27] [31]
Temperature cycling	Fatigue causing microcracking of materials, detachment of coatings, loads induced by differential expansion problems.	Modification of electrical and mechanical properties of materials and lubricants: viscosity modification, dissociation of components, increase of outgassing phenomena, etc.	[1] [2] [31] [33] [76] [154]
Particles, electro-magnetic radiations, & plasmas	-----	Modification of mechanical and chemical properties of materials, dissociation of oil components, structural modification of polymers, ionization of materials, charging of external surfaces, sputtering from material surfaces, etc.	[1] [2] [21] [32] [33] [76] [151] [152] [154]
Atomic Oxygen	-----	Oxidation, gasification and erosion of materials, lubricant particles turned into abrasives, wear of thin deposited films, etc.	[1] [4] [19] [25] [33] [34] [151] [154]
Meteoroids & debris	Erosion of surfaces, perforation, flaking, change of mechanical characteristic of materials.	-----	[21][32][33] [151][152][154]
Contamination	Erosion, abrasion of surfaces and solid lubricants.	Adsorption, corrosion, oxidation, decrease of mechanism precision, modification of lubricant efficiency...	[13] [21] [32] [35] [148] [151] [154]
Mission operations	Lifetime: risk of lubrication failure, flaking, cracks on contact surfaces, fretting.	-----	[21] [39] [46]

Table 2 - Mechanical and physicochemical effect of loads, interactions and operations undergone by a space mechanism throughout its lifetime

2.3. The consequences of interactions with the environment, of loads, etc. on the tribological functionality of mechanisms

Here, we describe the environments in which the mechanisms function and the lifetimes of the latter. It is useful to examine the positive and negative consequences these two factors have on the mechanism. They can be classified into two general categories: mechanical effects and physicochemical effects. Table 2 groups the main effects of loads, interactions and operations undergone by a space mechanism throughout its lifetime.

The term “contamination” in the table means both mechanical contaminants due to space dust or wear debris entering inside the contact zone [21][35], and the physicochemical contaminants from outgassing phenomena, motor emissions, and interaction with the Earth environment, atomic oxygen, and radiations.

2.4. Conclusion

To sum up, it is first clear that the materials chosen have to resist both the environment and mechanical loads. However, when dealing with space lubricants, several aspects should be taken into account for all the applications: resistance to launch loads, high reliability and precision for months or years with no maintenance [13][37][38], low adhesion and no cold welding, controlled coefficients of friction [21], controlled wear [13][21][22], and resistance to the action of both Earth and Space environments.

Secondly, following the previous descriptions, it can be asserted that the frontier between mechanical aspects and physicochemical aspects is not so sharp. Indeed, some of the problems mentioned can be linked: for example, fretting and increased adhesion or, in the worst case, cold welding [1][32][39][154]. The latter occurs when clean surfaces of mutually soluble metals are in contact. Clean surfaces are obtained when surface protections (contaminants, coatings, etc.) are degraded or partly torn away by fretting. This simple example explains the ease with which a link can form between both mechanical and physicochemical aspects.

3. CHOICE OF LUBRICANT

To solve the tribological problems encountered in space, two solutions are available for lubrication: fluid lubrication, also called wet lubrication, and solid lubrication, also called dry lubrication. Table 3 presents the advantages and disadvantages of both of them.

Fluid lubrication gathers oils and greases. Greases differ from oils in that they do not migrate as easily as oils and thus partially eliminate the need for seals [2]. They are also heavier than oils [15] and they lead to higher resistive torques and higher torque noises [37]. Oils and greases can be classified into different categories such as [1][16][17]:

- Minerals: Vackote, Apiezon C, Andok C, etc.
- Perfluoropolyethers (PFPE): Fomblin Z25, Krytox 143 AC, Fomblin ZNP, Braycote 601, Braycote 608, etc.
- Synthetic esters: Nye 248, etc.
- Polyalphaolefins (PAO): Nye 179, Nye 176A
- Multiply-alkylated cyclopentanes (MAC): Pennzane SHF X2000, Rheolub 2000, Nye 2001A, etc.

As fluid lubrication is not the main topic of this review, the reader is invited to read the related parts of [1][2][16][17][23][27] to obtain more information.

Lubricant	Solid	Fluid
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> -Wide range of operating temperatures -Negligible vapour pressure -Accelerated testing possible -Friction mostly independent of speed -No seals required -Low weight -High resistant to radiation -Low surface migration -Electrical conductivity 	<ul style="list-style-type: none"> -Self healing properties -Low torque noise -Insensitive to gaseous environment (anti oxidant easily added to oil/grease formulation) -High thermal conductivity -Extended life (mainly in EHD lubrication) -Load carrying capacity -Better efficiency in oscillating friction contact
Disadvantages	<ul style="list-style-type: none"> -Limited life due to wear -Torque noise -Poor thermal properties -Poor self healing properties -Load carrying capacity -Pollution due to wear debris -Dependence on the deposition technique (cf. § 4.2 & 5.3.3) 	<ul style="list-style-type: none"> -Weight -Seals required even when barrier films are used -High vapour pressure -Migration out of the contact and condensation on closed components -Narrow range of operating temperatures -Sensitivity to radiation -Accelerated testing almost impossible -Change in fluid distribution during storage -Efficiency of lubrication dependence of speed

Table 3- Advantages and disadvantages of solid and fluid lubrication and examples of their use [1] [16] [17] [30] [57] [73] [74]

4. SOLID LUBRICANTS

4.1. Definition

Different definitions of solid lubricant exist. Didziulis & Fleischauer [40] report two definitions of a solid lubricant: that of Braithwaite [41] who defines it as “any material that will separate two moving surfaces under boundary conditions and decrease the amount of wear”, and that of Lancaster [42] who defines it as “any material used to provide protection from damage during relative movement and to reduce friction and wear”. They also refer to Bowden and Tabor [43], saying that the conclusion of their study was that “a good solid lubricant is one that reduces the forces required to generate shear between two contacting bodies”. Bushan [44] defines solid lubricants as “solid materials that exhibit very low friction, and moderately low wear in sliding in the absence of an external supply of lubricant”. Moreover, Miyoshi [45] defines a solid lubricant as “any material used as a thin film or a

powder on a surface to provide protection from damage during relative movement and to reduce friction and wear”.

To sum up, the purpose of a solid lubricant is apparently only to reduce friction and wear and to protect surfaces from damages. However, regarding what was said in §2.1 about HDRMs and double transfer, mastering friction coefficients (high or low) and wear to supply lubricant are other aspects that must be taken into account when dealing with solid lubricants. Therefore one may ask whether such definitions include all the aspects and goals of solid lubricants.

4.2. The different conditioning forms

Depending on what is expected of it, a solid lubricant can be found and used in different forms [1]-[3][44][46][47]:

- **as powder** directly introduced into the contact or applied on the contact surface by burnishing, or by spraying it with or without a volatile solvent;
- **as a bonded film** applied on the surface. Lubricants in powder form are mixed with a binder which provides better adhesion on the substrate and allows better control of wear rates;
- **as thin films** deposited by vacuum deposition techniques, i.e. Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD), Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD), and Magnetron sputtering, Pulsed Laser Deposition (PLD) and so forth. These techniques produce thin coatings ranging from a nanometer to a micrometer in thickness;
- **in bulk such as in** composites materials used as cage materials in bearings.

Solid lubricants, like fluid lubricants, can be divided into several categories. Usually, these are lamellar solids, soft metals, hard coatings, and ceramic, polymer and composite materials. In fact, classification seems to depend on the parameter used or chosen for optimization in an application. If classification is based on hardness then the heading "soft materials" groups lamellar solids, soft metals and polymers, whereas the heading "hard materials" groups hard coatings, ceramics, etc. Materials can also be classified by considering the structure of the coatings (layered, columnar, amorphous). Moreover, different coating structures exist for one material: for example, a MoS₂ coating can have a loose columnar structure (cf. Figure 2) if deposited by RF (Radio Frequency) sputtering or a dense coherent structure if deposited by DC (Direct Current) sputtering techniques [48].

In this review, classification will comprise two levels: the first level considers materials used in bulk and the others (used as coatings, powders and burnished films); the second level will consider hardness, with a special subsection dedicated to newly developed materials (multilayered, co-deposited and nanocomposites).

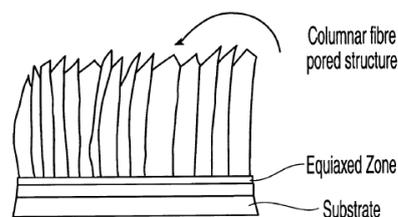


Figure 2 - MoS₂ columnar structure [95]

4.3. Lubricants deposited on surfaces

4.3.1 Soft materials and coatings

4.3.1.1 Lamellar solids

This category concerns solids whose crystal structures can be assimilated with a “layered lattice-like crystal structure”. Table 4 gathers some of the lubricants most usually encountered and the reader can also find other references in the very abundant literature on the subject.

For use in a vacuum, the main lamellar solid lubricant and that most widely used is MoS₂. Buckley [46] states that MoS₂ was first recommended for vacuum application by Bell and Findlay in 1941 [50]. Since, MoS₂ has been being widely used and studied. WS₂ seems to be the second most widely used solid lubricant. When deposited by a vacuum deposition technique, the MoS₂ coating can be non stoichiometric, i.e. an MoS_x coating $x < 2$. In 1990, Roberts [19] stated that MoS_x coatings are “tribologically inferior to those that are stoichiometric”. However, Descartes [51] and Sicre [52], in 1995, showed that MoS_{1.6} coatings are tribologically interesting for space application. Indeed, compared to MoS₂, MoS_{1.6} exhibits the same behaviour in both dry and wet air with a lower fluctuation of friction coefficient. **This seems to emphasise that the influence of crystallographic structure on tribological properties is not understood as well as was thought.**

Although having the same kind of structure as MoS₂, hexagonal boron nitride (h-BN) and graphite, which are both very well-known lubricants used in many Earth applications, are avoided in vacuum applications. Nevertheless, graphite is sometimes employed as an additive in composite materials used to make brushes [1]. Figure 3 shows the friction coefficient of graphite and MoS₂ as a function of environmental pressure. Contrary to MoS₂, graphite requires adsorbed species to provide efficient lubrication [53].

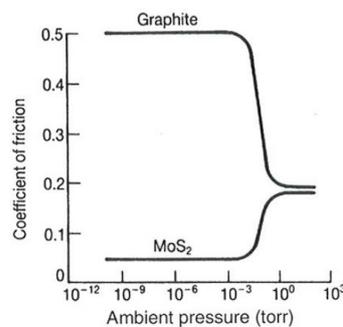


Figure 3- Coefficient of friction of Graphite and MoS₂ as a function of ambient pressure [44]

Other lubricants have also been avoided: BiI₃ and the Phthalocyanines. Therefore NbSe₂, NbS₂, TaSe₂, TaS₂, MoTe₂, WTe₂ are not used. It appears that the electronic structure of Nb and Ta does not ensure low friction in comparison to Mo and W based materials, but can nonetheless be used in specific cases [2]. NbSe₂ was tested for electrical sliding contact applications [62]. Bergmann & al. [63] tested different material coatings with a highly turbostratically disordered structure and concluded that MoTe₂ and TaSe₂ cannot be considered as lubricants. Nonetheless, they attributed good lubrication properties to NbSe₂. W, Nb and Mo selenides are not widely used because of their cost [17].

CFx seems to be a promising lubricant for use in vacuum. It was formulated in 1934 [64][65] and patented as a dry lubricant in 1961 [65]. It is produced by graphite fluorination [17] and the x rate depends on its fabrication temperature [66]. Some attribute its good friction properties to the fact that the addition of fluorine in graphite increases the graphite interlayer distance [17]. However, it has mainly been tested in dry and moist air [64][67]-[69] and because of its promising lubrication characteristics, more investigation in vacuum would be interesting [2]. CFx has not often, or perhaps ever, been used due to its high cost [17].

Designation	Advantages	Disadvantages	References
MoS ₂	Very low friction in dry air and vacuum; slow oxidation; highly resistant to radiations; temperature range from 4K to >1250K in vac.	Sensitivity to humidity; low load carrying capacity; high friction coefficient and wear in moist air	[1] [2] [19] [46] [53]-[61]
WS ₂	Good in dry air and vacuum; temperature range 10K to 1150K; resistance to oxidation	Sensitivity to humidity; low load carrying capacity	[1] [2] [46] [49] [54]-[61]
MoSe ₂ , MoTe ₂ , WSe ₂ , WTe ₂	MoSe ₂ good electrical conductivity; MoSe ₂ & MoTe ₂ more thermally stable than MoS ₂ ; MoSe ₂ , WSe ₂ and MoTe ₂ have good tribological properties	MoSe ₂ /WSe ₂ Sensitivity to humidity; low load carrying capacity; WTe ₂ is prone to adhesion and its friction coefficient in vacuum > 0.2	[46] [55] [57]-[59] [63]
NbSe ₂ , NbS ₂ , TaSe ₂ , TaS ₂	NbSe ₂ good electrical conductivity	NbSe ₂ Sensitivity to humidity; low load carrying capacity	[2] [46] [62] [63]
CFx (0.3 < x < 1.12)	Similar to graphite in humid air & to MoS ₂ in dry air; higher thermal stability and better surface protection than MoS ₂ , lubricates well up to 400°C		[2] [21] [49] [58] [59] [64]-[72]
Graphite, hBN	Low friction and wear in humid air	High friction and wear in dry air and in vacuum	[46] [56]-[59]
CdI ₂ , CdCl ₂ , CdBr ₂ , PbI ₂ , BiI ₃ , Phthalocyanines	CdI ₂ has good tribological properties in vacuum	BiI ₃ & Phthalocyanines have a higher friction coefficient (around 0.2 and 0.3) in vacuum than in air ; CdI ₂ exhibits an increase of friction coefficient with increasing sliding speed	[46] [57]

Table 4 - Lamellar solids

Most of those compounds have a similar hexagonal crystallographic structure. Although many of them have good frictional properties in vacuum, some need adsorbed species which excludes crystallographic structure as a choice criterion. *The chemical compounds constituting the materials certainly play an important role.*

4.3.1.2 Soft metals

Lead (Pb), silver (Ag), gold (Au) and indium (In) are the main examples of metals used as solid lubricants. Bhushan [44] and Miyoshi [30] agree on the fact that soft metal coatings appear to be useful for high temperature applications. The hardness of these coatings ranges from 0.3GPa to 0.5GPa, and their use should be restricted to low sliding speed applications [17]. This is in agreement with [1][30][73][74] in which soft metals are linked with roller bearings and high precision bearings where rolling is the main motion. Soft metals have low shear stress but it is still higher than that of inorganic compounds like MoS₂, leading to a higher friction coefficient [46]. Lead, silver, and gold are the soft metals which have been studied most. Silver is employed in low duty high precision bearings [1]. Lead lubricates well when employed on the rolling elements of bearings fitted with lead-bronze cages [1][75]. Gold was widely used in air environment applications [46] although gold and silver were not so widely used in space applications [1].

Table 5 lists the advantages and disadvantages of the main soft metals with lead being the main reference.

Designation	Advantages	Disadvantages	References
Pb	PbO is a good lubricant; low shear stress; high temperature applications	Sensitive to humidity; poor endurance compared to sputtered MoS ₂	[1] [19] [30] [44] [75]
Au	Low shear stress; insensitive to atomic oxygen; high temperature applications.	Short lifetime compared to Pb; Higher coefficient of friction than Pb.	[1] [30] [44] [46]
Ag	Low shear stress; high temperature applications.	Too hard; sensitive to atomic oxygen; Higher coefficient of friction than Pb.	[1] [30] [44] [76]
In, Sn	The properties of these metals are closest to those of lead.	Higher coefficient of friction than Pb.	[30] [44] [75]

Table 5 - Soft metals

4.3.1.3 Polymers

These are often used in lubrication but most of the time mixed with other components, as will be described in 4.4.1. These polymers include polytetrafluorethylene (PTFE), polyimide, epoxy resin, nylon (impregnated with oil) [46][77], Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) [1][76], polyetheretherketone (PEEK) [1]. PTFE, polyimide, and PEEK seem to be the three polymers studied most.

- PTFE

PTFE is the most widely employed polymer. It lubricates well in moist air, dry air and vacuum [19][30][46][76][78] and has a longer wear life and a lower shear stress in vacuum

[78]. Negative points are its temperature limitations (173K & 523K [30]) and its load carrying capacity [1][19]. Above 260°C (280°C [1]) PTFE decomposition is noticeable and irreversible damage occurs above 400°C [78]. When exposed to radiations, PTFE can undergo structural modifications and sometimes chain ruptures. PTFE is limited to low speed applications because of its low thermal conductivity [30]. It also has a tendency to cold flow [46][76] under high loads and high temperatures [21], causing it to mix with fillers.

- Polyimide

Contrary to PTFE, polyimide [1][71][76][79][80] materials are highly thermally stable (400°C in air and 500°C in dry atmosphere), highly resistant to neutrons, electrons, UV, gamma rays and radiations [71][79] and have high load carrying capacities even at low friction [76]. However, they are very sensitive to water, considerably reducing their lubricating properties [76][80] and they are subject to sudden friction and wear behaviour transition between 25°C and 100°C in dry atmosphere and above 100°C in moist air [71][79]. CNES [80] and NASA [46][70][71][79] have performed numerous studies on it as a thin film lubricant alone or as a matrix and/or binder in composite materials.

- UHMWPE & PEEK

According to Roberts [1], UHMWPE resists impact and abrasion very well and so is employed for low precision gears. Also the tough, high temperature thermoplastic PEEK, which exhibits higher wear resistance than the epoxy resin, has been widely investigated and is still used, mainly in composite materials [81]-[86].

4.3.2 Hard coatings and Ceramics

These are grouped because they are both very hard, up to several thousand Vikers. Fontaine [87] gives a classification of coatings saying that hard coatings are coatings whose hardness is at least 10 GPa with a friction coefficient higher than 0.3. Due to their hardness these lubricants are generally brittle, which, in the case of ceramics [17], does not lead to low wear rates. These hard materials include:

- Keronite

Keronite [39], a ceramic coating that does not flake during fretting,

- Titanium carbide (TiC)

TiC is used on the balls of ball bearings or fretting joints [19][88]-[90]. It provides good lubricating properties, allows severe clearances, and is combined with MoS₂ coatings on races. TiC on balls provides long lifetime, low torque and low levels of vibration and noise [88][89]. It has also been employed as an underlayer for MoS₂ coatings [19] to increase the low torque lifetime of bearings. Its mechanical properties allow it to resist fretting and thus its use on HDRMs [90]. Titanium nitride (TiN) is another coating using titanium that has been employed on gears [91].

- Diamond like carbon (DLC)

DLC coatings can be considered as a transition between hard and soft coatings [87]. They are hard coatings but provide both high wear resistance and a relatively low friction coefficient. The coating is amorphous with a low elastic modulus and a hardness equivalent to diamond; deposition parameters also play an important role in its lubrication

efficiency [4][5][15][17][87][92]. There are different forms of DLC coatings, amorphous non hydrogenated (a-C) or hydrogenated (a-CH), tetrahedral amorphous hydrogenated (ta-CH) and non hydrogenated (ta-C), etc. To lubricate efficiently in vacuum, the coating must be hydrogenated to a rate from 34% to 40% [15][87]. The effect of hydrogen is to reduce or eliminate covalent interaction bonds with carbon atoms on the worn surfaces of non hydrogenated DLC and replace them by C-H bonds [5]. It was also shown that when fluorinated for less than 20% and hydrogenated at less than 5%, DLC films exhibit the same tribological characteristics as a DLC hydrogenated to more than 40% [15]. **This shows how important it is to take into account surface and bulk physicochemistry when dealing with solid lubricants.** DLC films are not recommended for use in LEO because of their sensitivity to atomic oxygen, unless combined with a protective film [4]. Numerous interesting references can be found in references [17] & [87].

4.3.3 New coating possibilities

New deposition possibilities have been explored thanks to recent advances in the development of deposition techniques (PVD, magnetron sputtering, etc.). Indeed, multilayered, codeposited and nanocomposite coatings have emerged over the past 20 years.

4.3.3.1 Codeposited and Multilayered coatings

The codeposition, either gradually or in a multilayered structure, of a dechalcogenide with either metals or ceramic or other dechalcogenides dramatically modifies the properties of the first single coating. It can increase hardness and lifetime, improve the tribological properties in different environments, and modify wear behaviour [17][48][49][60][61][93]-[95]. Some of these coatings are based on the Hall-Petch effect [17][87].

For example, Watanabe & al. [60][61] worked on the multilayered coating WS_2/MoS_2 (cf. Figure 4) and compared its performances to the individual coatings of MoS_2 and WS_2 . Hardness was 3.1 GPa for multilayered coatings versus around 0.5 GPa for single coatings while the wear rate was threefold lower. All the results are summarised in Table 6.

	Ambient temperature				523 K			
	Air (30-45%HR)		Vacuum (10^{-5} Pa)		Air (30-45%HR)		Vacuum (10^{-5} Pa)	
	Distance (m)	μ	Distance (m)	μ	Distance (m)	μ	Distance (m)	μ
WS_2	100	0.1 1	350	0.0 5	50	0.0 5	100	0.05
MoS_2	350	0.1 5	400	0.0 9	80	0.0 8	150	0.05 and 0.28 from 80m
WS_2/MoS_2	750	0.1 1	2000, noise appears at 1500	0.0 5	200	0.0 5	310	0.01 And 0.05 from 100m

Table 6 - Results of the study of Watanabe & al. [60][61] (μ : friction coefficient)

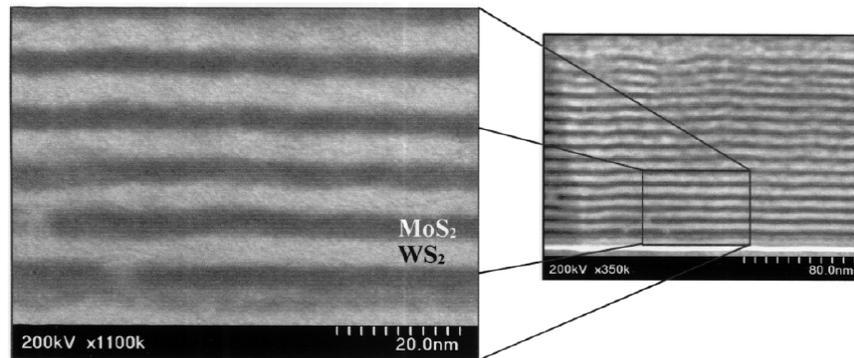


Figure 4 - Cross sectional TEM image of the WS₂/MoS₂ multilayer film [60]

MoST [48][56][95] is a patented coating [95] composed of MoS₂ with atoms of titanium Ti between the MoS₂ basal plane. Surprisingly, this coating is not multilayered but “amorphous or consists of very small crystallites” [48]. Above a content of 18% of Ti in MoS₂, the structure becomes multilayered and the tribological properties of the coating collapse. Like DLC, MoST is very hard, up to 2000 Hv (19.6 GPa) and provides low friction. It has a very high load carrying capacity, up to 3.5 GPa (as its contact pressure), and its friction behaviour under air and dry nitrogen make it very interesting. This kind of coating has been recommended for use in vacuum [17], though certain people have recommended against it [56]. Indeed, although the friction coefficient of MoST is as low as that obtained with MoS₂ [48][56][95], its wear life is really short [56]. However, its tribological behaviour is good in dry nitrogen. Hampson [56] said that this short life is attributable to Ti. This is because, when used alone, Ti exhibits very high adhesion to metals and that MoST needs adsorbed species to lubricate well, even in dry nitrogen. **However, dry nitrogen usually dries surfaces so interactions may occur between MoST and dry nitrogen, raising the question as to whether the reason stems from Ti alone or from the structure.**

Nonetheless, Hampson [56] considers that such coatings are interesting and need more investigation. This is in agreement with Roberts [19] who says that adding metals to MoS₂ is interesting and that the best results are obtained with Nickel and Ti.

4.3.3.2 Nanocomposites

As with the coatings mentioned in §4.3.3.1, nanocomposite coatings are produced by using the Hall-Petch effect [87]. Nanocomposite coatings are composed of a matrix filled with nanoparticles (ceramics, metals, dichalcogenides, etc.). Their mechanical and tribological properties depend on the nature of the fillers and their contents in the matrix. They also depend on the size of particles and on how the latter are bonded together and/or to the matrix [17][96]-[100].

Those new coating possibilities have given rise to new concepts such as super-tough and adaptive nanocomposites [97]-[100]. The aim of Adaptive nanocomposites, also called “Chameleon nanocomposites”, is that they can adapt themselves to the stresses (atmosphere, contact stresses, thermal cycling and so forth) undergone by the contact (cf. Figure 5). This is done by modifying the structure and composition of the extreme surface of the coating, for example, by the migration of material like silver (Ag) or gold (Au) at high temperature through micro-cracks from the bulk to the surface of the component in order to resist stress, or by the formation of a thin film of WS₂ and MoS₂ in vacuum or dry nitrogen (N₂), or DLC in humid environment. Nanocomposites and multilayered structures can be mixed to optimize

the mechanical and tribological properties of coatings [98]. However, this young concept does not satisfy the requirement to sustain long lifetime. For example, only 2 thermal cycles between 25°C and 500°C were performed with a friction coefficient mainly in the range from 0.2 to 0.4. [98]. When a thin film forms in one environment but is unsuited for the following one, it is removed and another film better suited for the second environment is formed. Thus the question of wear remains.

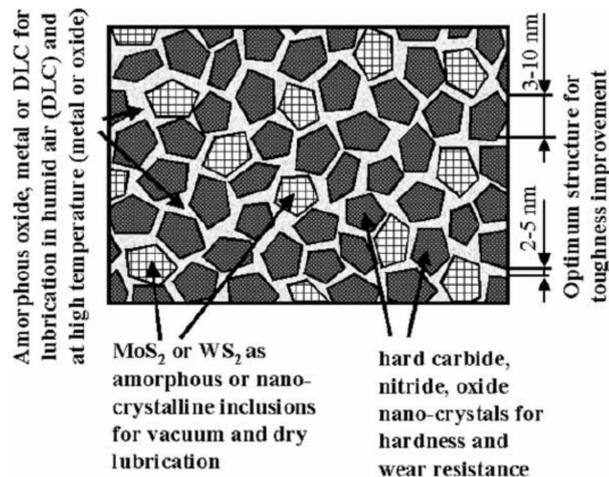


Figure 5 - Diagram of a conceptual design of the YSZ/Au/MoS₂/DLC tribological coating with chameleon-like surface adaptive behaviour [100]

4.4. Lubricants used in bulk

4.4.1 Self lubricating composite materials

A solution widely used in lubrication is to create composite materials. Adding lubricious or non lubricious charges to a polymeric (PTFE, PEEK, etc. cf. §4.3.1.3) or metallic matrix makes it possible to obtain better efficiency regarding temperature limitations and heat transfer, in order to improve mechanical properties and load carrying capacity and resist variations of the environment. These fillers can be particles or fibres:

- Fibres can be made of glass or carbon and are usually intended to improve load carrying capacity and thermal conduction [22][76][78]. They can be randomly dispersed in the matrix, as when “chopped into short pieces”, or arranged to form 2D or 3D structures [38][76]. Fibres can also play the role of lubricant [22].
- Particles can be lubricious or not. Most of the time, they are lubricant particles such as MoS₂, CF_x, graphite, NbSe₂, etc. They can improve friction and wear properties and/or thermal properties. Particles can also be used to reinforce wear behaviour without being lubricious. This is the case with bronze [78][101].

Martin [22] says that optimal behaviour of self-lubricating material is obtained when the matrix includes 15% by weight of lubricant filler and 30% by weight of fibres in a non oriented distribution. Tables on composite materials have been proposed by Jones [21] and Jahier [78]. The latter highlights the influence of fillers in PTFE.

Fusaro [76] proposed a table grouping examples of the matrixes and fillers used and their purposes. Merstallinger [102] studied a “Metal-Matrix Composite” (MMC) material made of copper and fillers. They succeeded in finding an appropriate production process for making space-proof MMC. Indeed, up to now, there has been no MMC for space use. Their first results are low friction under both ambient and high temperature vacuum conditions and MMC exhibit good thermal properties due to its metallic composition.

It is important to note that the rules employed to define the behaviour of structural composites are not necessarily applicable to self-lubricating composite materials [38] and that mixing components does not mean adding their advantages [29][22]. Enhancing friction and wear behaviour can lead to reduced load carrying capacity [76].

4.4.2 Ceramics

Ceramics are hard materials (hardness between 15 and 20 GPa) [17][25] having high abrasive and adhesive wear resistance [1]. Their hardness, which is maintained up to high temperatures [17], and toughness do not help to reduce wear. The latter is influenced by loads and can also be increased by heating due to sliding speed. According to Wyn-Roberts [25], their hardness leads to small Hertzian contact areas and thus to low friction in ball bearings. The disadvantages of ceramics are their brittleness, thermal compatibility problems [25] and, for some, their sensitiveness to humidity [17]. Ceramics are, for example, employed in ball bearings to reduce friction and increase their wear life [1][103] or can be used as binders for high temperature applications such as bonded films [2].

It is clear that many solutions are available to lubricate mechanism efficiently. The choice depends on what kind of loads and interactions the lubricant will have to sustain. Nonetheless, when conducting comparative studies to choose a lubricant which best fits an application, tests must be performed to compare several lubricants. To reduce the number of these costly test campaigns, it is necessary to understand how dry lubrication works in order to: (1) obtain predictive information and models, and (2) stop relying solely on empirical databases.

5. ON THE WAY TO FINDING OUT HOW SOLID LUBRICATION WORKS

Up to now, there is no theory on dry lubrication apart from those of Amonton and Coulomb and their derivatives. Theories relating to contact mechanics include those of Hertz (1881), JKR (Johnson, Kendall & Roberts – 1971), DMT (Derjaguin, Muller & Toporov – 1975), Maugis-Dugdale (1992), Mindlin (1949) & Savkoor, Kalher [6][104][105] and many others. Some theories such as those of JKR and DMT take the adhesion phenomenon into account. Pietrement [105] gives much detailed information on the theories of Hertz, JKR, DMT and Maugis Dugdale, and Mindlin & Savkoor.

Numerous studies on wear have been conducted. However, they lead only to empirical wear equations that are not really representative of general behaviour and over a hundred laws exist [104]. These laws include those of Archard [106] and Rhee [107].

Nonetheless, many conclusions and phenomenological explanations are available to help understanding what happens in a contact. In the following, before dealing with the experiments performed, and their conclusions and phenomenological explanations, we first deal with the issue of the representativeness of experiments.

5.1. The question of representativeness

In the case of space tribology, the question of the environment of the experiment is unavoidable, as is that of the test conditions to be implemented to ensure efficient testing. Robbins [31] and Murray [74] deal, respectively, with how to properly simulate the space environment and how to ensure good accelerated testing. Murray reports that the main factors in accelerated testing are speed, load, surface finish, temperature, lubricant starvation, and lubricant degradation. The environment simulation groups:

- Temperature

Robbins [31] underlines that it is important to simulate the thermal environment. Please see §5.3.3 for more explanations on the importance of temperature simulations.

- Radiations

Simulations of radiation exposure are not always necessary [31]. If simulation is required, samples should be irradiated before the tribometer experiment [108].

- Ambient pressure

Classical vacuum chambers do not provide good simulation conditions for mechanisms directly exposed to very low pressure in deep space [31][108]. However, Cunningham [108] asserts that a pressure lower than 10^{-8} torr (10^{-6} Pa) provides good and reproducible experiments for mechanisms either outside or inside a satellite. It should be noted that cold welding occurs as soon as the ambient pressure reaches 5×10^{-5} Pa and lower [39][109], and that contamination is avoided below 10^{-8} Pa [110]. The development of Ultra High Vacuum (UHV) technologies in the 1960s and 1970s allowed precise physicochemical studies of surfaces [110].

- Microgravity

It is important to simulate microgravity when the influence of wear debris must be taken into account [31]. Microgravity experiments can be performed in drop towers or during parabolic flights [27].

The Tribolab and the Vacuum Tribology Model (VTM) of Tribolab were developed to verify whether experimental operations performed on Earth are representative of the working conditions encountered by mechanisms in LEO [111]-[114]. The Tribolab (cf. Figure 6) is a space device composed of several stacked experimental cells mounted on the International Space Station (ISS). Each cell contains one Pin on Disk tribometer and one ball bearing tester for carrying out lubricant tests on materials and components. The VTM is a Tribolab designed to work on Earth in a vacuum chamber. During their experiments on the VTM, the authors compared the results with those obtained by using a commercial PoD tribometer. They noticed that the results were different, not on the friction coefficient, but on wear life. They found that the difference stemmed from the tribometers themselves. A similar observation was made by Kohen et al. [115] who showed that a modification of degrees of freedom influenced the stress distribution in contacts. This notion of tribometer signature on contact behaviour was also underlined by Berthier [104] and Cunningham [108]: the stiffness of the tribometer, the sensors, the natural frequencies of the tribometer, etc. have to be taken into account in the interpretation.

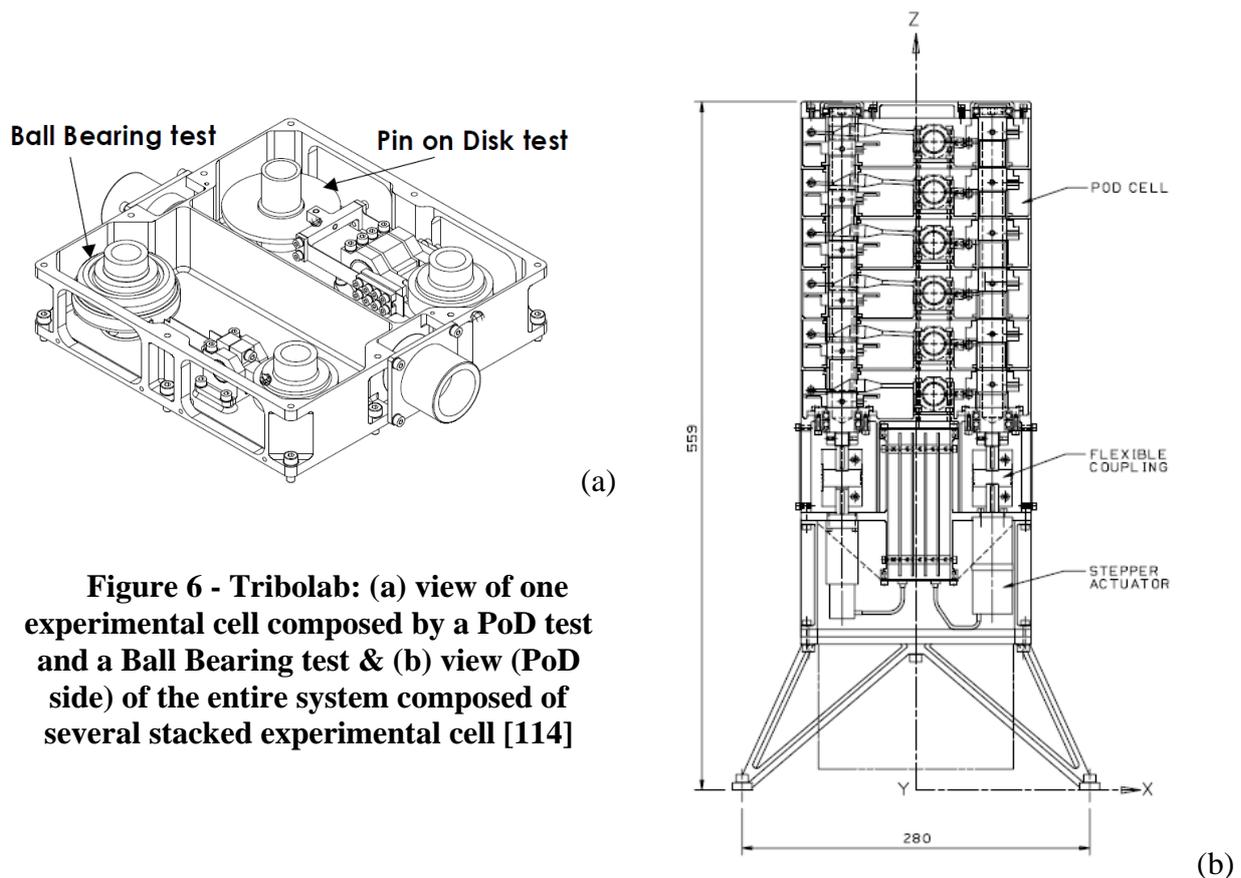


Figure 6 - Tribolab: (a) view of one experimental cell composed by a PoD test and a Ball Bearing test & (b) view (PoD side) of the entire system composed of several stacked experimental cell [114]

5.2. Testing and experimental operations on lubricants

When specifically considering space tribology, it appears that experiments rapidly became more *comparative* than *predictive*. In 1974, Martin & al. [22] stated that “*The introduction of new materials and forever more varied compositions appears to discourage scientific analysis to the benefit of empiricism*” (translated from French). Indeed, all newly developed lubricants are tested on tribometers and at component level. The results/performances are compared to those obtained with the reference lubricant of the moment. **These studies were often based on phenomenological interpretations resulting in deductions made (i) from lubrication, friction & wear mechanisms and (ii) from the parameters influencing them. Although these tests are comparative, information was obtained on lubrication, friction & wear mechanisms, as will be described in 5.3.** All these studies were performed on macro tribometers that do not allow local studies inside the contact in order to understand fundamental friction mechanisms [116]. A contact is a small and closed area that is almost impossible to observe without opening the contact, i.e. by separating the counter surfaces. Thus tribological studies in general were progressively performed from the macroscale to the micro and nano scales. Table 7 defines the classification of the different scales in tribological studies.

Tribology at the:	Range of		
	Range of measured forces	sliding speed applied	contact area
Macro-scale	Above mN	mm/s to several m/s	Hundreds of μm^2 to mm^2
Micro-scale	$\mu\text{N} - \text{mN}$	$\mu\text{m/s}$ to few mm/s	nm^2 to hundreds of μm^2
Nano-scale	Below nN	Below nm/s	Below nm^2

Table 7 - Definition of macro-, micro- and nano-scale tribology in terms of measured forces, sliding speed and contact area.

5.2.1 Macroscale

Experiments must be performed to choose which lubricant is the most appropriate for a given application. As said previously and as can be seen in the studies of dichronite carried out by Anderson & al. [54], two main steps are usually required:

- The first step is to simply study the lubricants themselves (friction, wear, and load carrying capacity) and compare them to each other. Different kinds of tribometers can be used to perform these tests. Some are very common, such as Pin on Disk (PoD), Four Balls, Roller Contact and Bloc on Ring tribometers. Exhaustive lists presenting these tribometers can be found in [1][3][44]. More specific experimental devices like the Spiral Orbit Tribometer (SOT) [3][117], or the “Usuromètre Marcelin” developed by the CNES [22][72][80] were developed to simulate specific behaviour. All these tests are used solely to compare lubricants (friction coefficient, load carrying capacity, thermal stability, etc.) with each other to determine their friction, wear and lubricious properties as a function of speed, load, temperature, environment exposure (air, dry nitrogen, vacuum).
- The second step begins when certain lubricants are chosen and evaluated as potentially good. They are usually tested at component level in the bearing in which they will be used, for example [1] or at the mechanism level, i.e. in the whole mechanism [1][29]. When the lubricant is applied only in the bearing, special experimental devices can be designed, such as a bearing tester [1][3][75].

This is done without necessarily understanding how lubrication really works locally. It seems that empiricism overcame the fundamental aspect in understanding dry lubrication, by leaving a gap to be filled between the need for tribological solutions and that brought about by the increasing complexity of spacecraft (Figure 1).

The disadvantage of working on contacts is the lack of measurable local data inside them. Thus there is a need to study local aspects of the contact. Furthermore, local phenomena are extremely important in the macro behaviour of a lubricant and in contact life in general, as will be highlighted in the following parts.

5.2.2 Microscale

Studies at micro scale are a way of linking macro- and nano-scales. Micro-tribometers have been developed to study the contact at micro-scale. The advantage is that such micro-tribometers avoid the single asperity aspect of an Atomic Force Microscope (AFM) by using a

micrometric diameter tip (see §5.2.3) that allows obtaining a resolution for data measurement close to that of the AFM. Features of some micro-tribometer technology is based on AFM technology, i.e. some use springs (cf. Figure 7) [118][119] while others do not [8]. However, working at micro-scale has the disadvantage of a sliding speed substantially different from that observed at macro-scale. Micro-tribology is related to MEMS technology. Consequently, the surfaces and coatings studied are mainly deposited on wafers, leading to molecularly smooth surfaces or roughness in the nanometric range, although not in the micrometric range, as is the case with surfaces in real macro contacts. Roughness has an influence on the tribological behaviour of both contacting surfaces and their substrates (see 5.3.3).

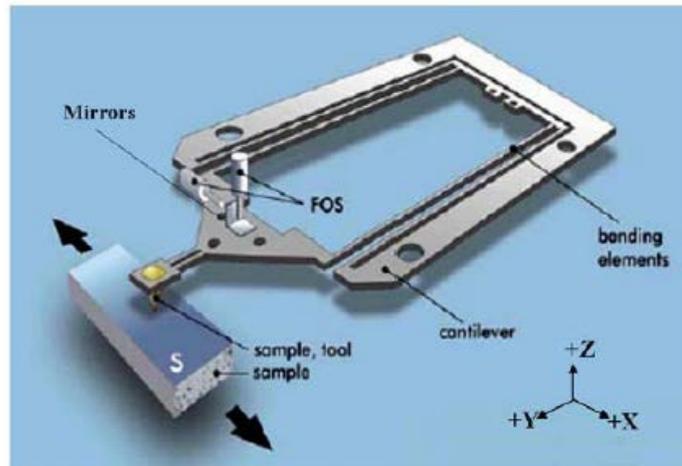


Figure 7 - Cantilever of a micro-tribometer using technology similar to that of AFM. Force measurements (normal and tangential) are performed by using 2 Fiber Optic Sensors (FOS). [118]

Other, older, apparatus, such as the Surface Force Apparatus (SFA) (since 1969) have been used to study contacts locally and in different environments: humid and dry air, in liquid, etc. [120] and more specifically the adhesion and intermolecular interactions between surfaces. It was, for example, used to study the JKR theory [6] experimentally. This apparatus is classified as a micro-tribological tool by Achanta [118] but can be included in the nano-scale section because it was first developed for atomic-level and intermolecular interaction studies [17][120].

5.2.3 Nanoscale

The development of Scanning Probe Microscopes (SPMs) (Scanning Tunnelling Microscope (STM) in 1982 [121][122], and then the first AFM in 1986 [121]-[123] and all its different modes until now) allowed studying contacts both physicochemically and mechanically at Angstrom resolution [105][122][123]. Contrary to AFM, STM requires an electrically conductive sample [122]. It is noteworthy that few SPMs are designed to work in a vacuum such as that used by Polesel [122][124], allowing even more surface characterisation possibilities.

It was thus possible to study interactions between surfaces (liquid/liquid, solid/solid or solid/liquid), between the surface and tip of the cantilever (AFM), and between molecules. All these study possibilities increased the amount of knowledge on intermolecular and chemical forces (long and short range forces) and surface energy [121][122], adhesion between surfaces [8], local mechanical and tribological characteristics of materials (local Young modulus,

friction coefficients and their mapping, etc.) [105][116][125], and local electrical and conductive properties. It also allowed studying coatings without having the influence of the substrate thanks to the low applicable loads [116].

Although it “reduces the complexity of a real contact” [103] by working on a single asperity, using SPM has limits since in a real macro contact the surface is composed of a multitude of asperities. Its scanning velocities are very low and not representative of what is encountered in a real macro or micro contact [126]. Maybe the most important point is that the dissipative effect and disturbance caused by the tribological process at the contact influences the measurements [103]. Consequently, obtaining quantitative data is quite difficult and the calibration procedures of the device must be improved and well mastered [103][105].

It also seems necessary to evaluate which laws are needed to extrapolate interpretations in order to perform studies using SPMs: JKR and DMT [7], Maugis-Dugdale models [105]. Moreover, measurements are dependent on the environment in which they are performed. Indeed, there is the problem of surface contamination that modifies surface reactivity [8] and the capillarity effect between the tip and the surface, making the tip stick to the surface and modifying the contact stiffness measurement [105].

Despite the disadvantages, studies have given interesting results such as experimental evidence of the JKR and DMT theories [103], the measurement of contact stiffness and shear modulus G [105] and the possibilities of characterising and mapping surface forces, such as van der Waals forces [124], participating in adhesion. The reader can find information on the inter-atomic and chemical forces involved in the following references: [105][120][122][127].

5.3. Conclusions and phenomenological explanations

As has been shown, according to their precision, all the devices described have allowed studying mechanical and physicochemical phenomena qualitatively and/or quantitatively, independently. All the experiments have provided much information on how the efficiency of a lubricant can be influenced (intrinsically or extrinsically to the materials used), on the main types of wear, and on the mechanisms governing dry lubrication.

5.3.1 Wear mechanisms

As wear usually leads to surface degradation and lubricant depletion, it has given rise to many studies. It has been shown that there are several wear mechanisms and that they can be linked to one another [1][21][39][44][46][109][128][129][154]. Among these wear mechanisms are: adhesive wear, abrasive wear, mechanical and thermal fatigue wear, corrosion, erosion, fretting. As mentioned in the introduction of §5, attempts have been made to define and quantify wear, but as pointed out by Berthier [104], it is always possible to find a law after conducting an experiment. In brief, laws are empiric and relevant for the case on which they are based.

According to Fusaro [3], “friction and wear are not necessarily related”. Particles can lubricate, as will be seen in 5.3.2 with the double transfer mechanism. In line with this, certain researchers such as Godet or Berthier have defined wear as particles definitively ejected from the contact. The detachment of particles from surfaces is considered as surface damage and the particles formed can stay inside the contact, be reused or definitively ejected outside the contact. This conception forms the basis of the Third Body concept (cf. 5.3.2). Didziulis & Fleishauer [40] say that it would be more appropriate to simulate the geometry of the contact and the wear-lubricant-debris life inside it (ejection, retention, reuse) than its motion (rolling or sliding), which appears to agree with the importance given by Godet and Berthier to the life of detached particles.

5.3.2 Lubrication mechanisms

Several lubrication mechanisms are often cited in space tribology: the double transfer lubrication mechanism, the inter-crystalline slip of lamellar solids and the low shear resistance of soft metals. All these mechanisms can be classified into two groups: the mechanism intrinsic to the lubricant and that one extrinsic to it.

5.3.2.1 Mechanism intrinsic to the lubricant

This section gathers the mechanisms that depend solely on lubricant properties: crystallographic structures, chemical compounds, mechanical properties. Three good examples are the lubrication mechanisms of lamellar solids, PTFE and soft metals:

Lamellar solid lubrication mechanism

Concerning the lubrication mechanisms of lamellar solid like MoS₂, few theories were available and are summed up by Winer [53]: the first was intrinsic cleavage proposed by Dickinson & Pauling in 1923 (MoS₂) [130] and by Bragg in 1925 (graphite) [131]; the second was the adsorption mechanism theory proposed by Finch in 1950 [132]; and the third, intercrystallite slip, was suggested by Deacon & Goodman in 1958 (MoS₂) [133][134]. Although not actually demonstrated, the first is that most often encountered in papers. The good tribological properties of MoS₂ can be studied visibly at atomic scale and are closely related to its electronic structure and geometry [40].

PTFE lubrication mechanism

PTFE appears to be assimilated with lamellar solids such as MoS₂ due to its structure: molecular chains made of strong covalent bonds linked to other molecular chains by weak and easily sheared/broken bonds [2][85]. These chains align themselves in the sliding direction at low sliding speeds and low loads [2] and can be drawn to the surface, thus forming an extended crystalline chain structure resulting in low friction [76]. In brief they form a “shear layer” [76] between the sliding surfaces. According to Zhang [85], this friction is of viscoelastic origin and the initial stages of sliding depend on the molecular kinetic process in the contact zone.

Soft metal lubrication mechanism

Soft metals have low shear strength providing good lubrication properties [44][46]. This lubrication appears to be due to shearing inside the film rather than by transfer to the counter surface [2].

5.3.2.2 Mechanism extrinsic to the lubricant

Lubrication mechanisms extrinsic to the lubricant include the bodies in contact, the component the lubricant is applied to and the machine applying the contact conditions. Lubrication will not only depend on the materials, but also on the mechanism: how the load is applied, the conformity of the contact and so forth. One well-known example of a lubrication mechanism used in space tribology is the double transfer mechanism:

Double transfer mechanism [1][2][21][22][38][76][80]

The double transfer mechanism (cf. Figure 8) is an example of “useful wear”. Indeed, this lubrication process relies on the production of wear particles at the ball/retainer interface by sliding motion. The words “entry” and “exit” represent the entry and the exit of the contact. If

we consider the example given in Figure 8, the different stages of this mechanism can be summarised by the following:

- 1- Particles are formed in the ball/retainer contact. The motion is pure sliding and the particles, once formed, fall on the inner race, form a cluster at the exit and remain stuck to the ball surface and are then carried to the ball/race contacts. Minimal pressure is needed to ensure retainer wear;
- 2- The particles stuck on the ball surface are transported to the ball/outer race contact by the ball. They enter and circulate inside the contact. At the exit, some particles will be transferred to the outer race surface and some will stick to it. At the exit, particles are stuck to the surfaces of both ball and outer race.
- 3- The same phenomenon as that occurring in the previous step occurs. It should be noted that the particles fallen on the inner race after being formed at the ball/retainer interface of the ball preceding that used as an example here, can enter the contact and circulate inside it and they can be transported to the contact by the inner race. At the exit, particles will be stuck to both ball and inner race surfaces.

Thus, there is an initial transfer of lubricating particles from the retainer to the ball and a second transfer from the ball to the races. This explains the term “double transfer mechanism”. Once the transfer films are formed, the wear rate of the retainer is almost null and any new particles formed ensure the renewal of the films. The wear of the retainer must be controlled so as not to be too high to maintain functional clearances throughout bearing lifetime, but be high enough to supply lubricant to the ball/inner and outer race contacts. **In brief, successfully formulating composites requires controlling wear particle flows from the retainer, their circulation and reuse, and the mechanisms by which they can form a transfer film (also called tribofilm, third body layers §5.3.2.3) and remain stuck to surfaces.**

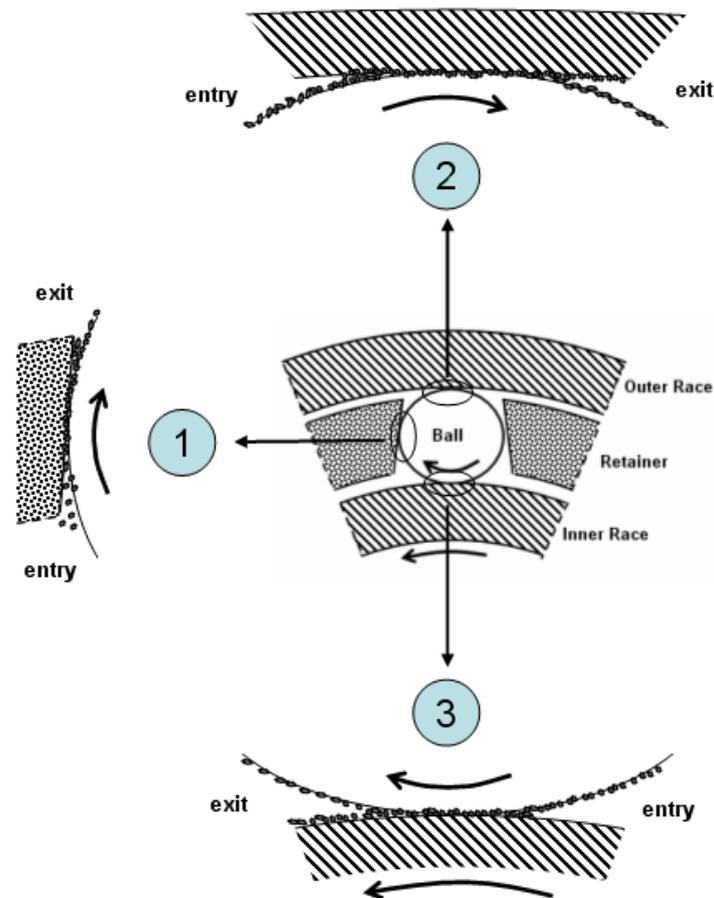


Figure 8 - Double transfer mechanism occurring in a ball bearing

5.3.2.3 Can intrinsic and extrinsic characteristics be combined in a global approach?

An approach gathering both intrinsic and extrinsic characteristics developed for tribology in general was used in space tribology. This approach, the third body approach [104][135][136], was used to describe the lubrication behaviour of self lubricating materials [137] as well as to describe coating behaviour, for example with MoS_x [51]. Introduced in 1974 by Godet, the Third Body Concept is a means of linking friction, wear and lubrication by taking into account:

- The mechanical and the physicochemical aspects of the different bodies in contact such as balls and retainer or ball and races. These bodies correspond to the first bodies defined in the Third Body Concept;
- The interlayer, continuous or not, natural (like oxides or like transfer films formed during sliding and/or rolling friction) or artificial (applied like a coating, powder, etc. or supplied by an external source such as the ball/inner race contact supplied by wear particles from the ball/retainer contact). This is the third body defined in the Third Body Concept;
- The machine applying the contact conditions is not ignored.

This approach was then completed by the concept of tribological circuit [136] that describes the flows of the third body inside a contact: the formation of particles, their circulation, reuse, ejection, etc. inside and outside the contact. This description is based on the flow of particles: internal source flow for the third body created by particle detachment from the first bodies, the recirculation flow for particles leaving the contact and re-entering it, and the wear flow for particles definitively ejected from the contact. All this is again easily illustrated by the double transfer.

The above takes into account: (i) the intrinsic properties of materials such as the retainer and how it will wear and the interlayer formed and how it will lubricate the ball/retainer the ball/inner and outer race contacts; and (ii) the element extrinsic to the materials such as the mechanism applying the load.

Once again, the interdisciplinary and multi-scale aspects of tribology are highlighted here. It is also apparent that as soon as a parameter or discipline is taken into account, another one emerges.

5.3.3 Factors influencing both wear and lubrication efficiency

Many factors influence the efficiency of dry lubrication including:

- *Cleanliness*

Contaminants and dirt, even a fingerprint, affect lubricant properties [3][8][76]. Before deposition, the cleanliness of the substrate will also define how efficiently the coating binds to the substrate [2][3]. Ion cleaning of the substrate prior to lead film deposition (Ion plating) can improve its adhesion on the substrate [19]. After deposition, cleanliness is still important but cleaning coatings with solvent is not recommended because solvent can penetrate through the surface to the bulk and degrade lubrication performance [3].

- *Contact stresses*

This is caused by the load applied. Particles can be produced if the stress is higher than that above which the materials wear out [76]. In the ECSS [153], compliance is required concerning “separable contact surfaces” when designing a mechanism. Contact stress can even take part in adsorption. According to Ciftan & Saibel [138] there is a relation between mechanical stress and chemical potential corresponding to a change of adsorption heat, a relation they call “chemostress coefficient”.

- *The temperature in the friction contact area*

This is linked to sliding speed: the faster the speed, the higher the temperature generated [3][17][76][139]. Rheology, flow properties and lubricant wear can be modified. Sliding speed has an influence and it justifies the remark on SPM sliding speed in section 5.2.3. For example, Roussel [80] showed that during a sliding friction test between Kinel 1050 and AISI 440C in ambient temperature, the evolution of the temperature profile generated in the moving part (AISI 440C) was similar to that of the wear of Kinel 1050. They both stabilised at the same time. The same friction test with control of the temperature of the moving part showed that wear volumes at 90°C were threefold to eightfold greater than those at 55°C, as a function of the load applied. The lighter the load, the higher the multiplicative factor.

- *Film thickness*

In the case of bonded films, it appears that thick films (from 10.5 μm to 18 μm) are required for low load applications, whereas thin films (around 7.5 μm) are required for high load applications [2]. Mesgarnejad & Khonsari [140] showed that the friction coefficient is highly dependent on film thickness in the case of MoS_2 deposited on balls. According to the range of thickness studied, the thicker the film, the lower the lifetime.

For soft metals, the best lubrication properties are obtained at a thickness of around 1 μm ; lower and higher thicknesses lead to higher friction coefficients [19][75]. In the case of lead [75], if its thickness is below 0.1 μm , it fails to lubricate well due to the roughness and asperities passing through the film. Lead films thicker than 1 μm bear loads leading to a larger contact area and thus to higher friction.

- *Lubricant composition and microstructure*

Relevant examples can be taken from self-lubricating composites and especially the current controversy concerning the use of PGM-HT to replace Duroïd 5813 [29][141], the production of the latter having ceased. They are both composed of products that are chemically similar but with different physical characteristics [29]. Contrary to Anderson [141], the studies of Sicre & al. [29] showed that the capability of PGM-HT to maintain low resistive torque and generate a “transfer film” was not as good as expected compared to the results obtained with Duroïd 5813. However, it was known that fibres can be abrasive if too large as far back as 1974 [22]. Consequently, contrary to what Jones [21] wrote, it is debatable whether the mechanisms of dry lubrication and the formation of “transfer film” on counter surfaces are well controlled. Good examples can be provided by studies such as those on CF_x for which the fluorine rate x is important [64][67][69], and friction tests using lanthanum with two different crystallographic structures, show that transfer and wear behaviour are completely different [46].

- *The substrate*

The nature of the substrate, its mechanical characteristics, its surface roughness and surface pre-treatment influence the adhesion of a coating and its lubrication efficiency [2][3][7][19][68][139][142]. The roughness of the counter body’s surface also affects lubrication [3][22][76][80]. It has been shown that when sliding against a sample of self lubricating material, it governs the build up of the transfer film and how the wear rate reaches steady state. A roughness between 0.2 μm CLA and 0.4 μm CLA seems to be the best [22]. As stated by Fusaro [3], “the solid lubricant and the metal it lubricates are a system”.

- *Coating type*

The different forms of a lubricant modify its mechanical and tribological properties such as wear life, substrate adhesion properties, and load carrying capacity [2][21]. Jones [21] gives the example of the different types of MoS_2 as powder, or burnished or sputtered films. According to Fusaro [3] and Roberts [1], applying lubricants on both counter surfaces can worsen wear.

All this information has been collected from reports of experiments conducted at different scales and on the mechanical and physicochemical properties of lubricants during friction. However, all these items of information are like islands in the ocean of tribology and lack a quantifiable link between them. They help in understanding and interpreting what happens, they form databases which classify efficiency of lubricants as a function of loads,

temperatures, humidity and other parameters, but they hardly help to develop lubricants or adapt mechanism design (conformity, etc.) to lubricants.

6. CONCLUSION / DISCUSSION

Regarding the tribological studies performed over the last 60 years, many of them have attempted to find answers to dry lubrication problems. However, as mentioned in 5.2 with the quotation from Martin [22], studies in space tribology rapidly became more comparative than predictive. Lubricants were systematically tested one after another and all the data gathered, i.e. friction coefficient, wear rate, etc., were compared to the performances obtained with whichever material was used as a reference at the time. In 1986, Kannel & Dufrane [10] predicted a gap between the evolving needs of space tribology and their solutions (Figure 1). In 2005, Perry and Tysoe [103], dealing with tribology in general (MEMs, space, etc.), underlined the difficulties of fitting tribological materials to an application. In brief, Kannel & Dufrane were right and not only for space tribology. As underlined by Perry and Tysoe, fitting a lubricant material to an application not only requires understanding the material mechanically, physically and chemically but also understanding them all in interaction together, i.e. tribologically. Finally, to satisfy the requirement of “controlling both friction coefficient and wear”, much work remains to be done to predict solid lubricant behaviour. This work (i) must link physics, chemistry, mechanics, thermodynamics and also link all the scales involved; (ii) it requires the development of experimental and numerical devices and models [103]. As was evident from the beginning of this review, many studies have been performed in each field and scale, but often separately for various reasons with the study of specific phenomena, the limits of apparatus and other aspects. This has led to working on different types of surfaces (different roughnesses and substrates) with different contact conditions that therefore make it difficult to compare the information from all these different studies.

In the following a procedure is proposed to help find predictive elements and/or solutions to dry lubrication problems (cf. Figure 9).

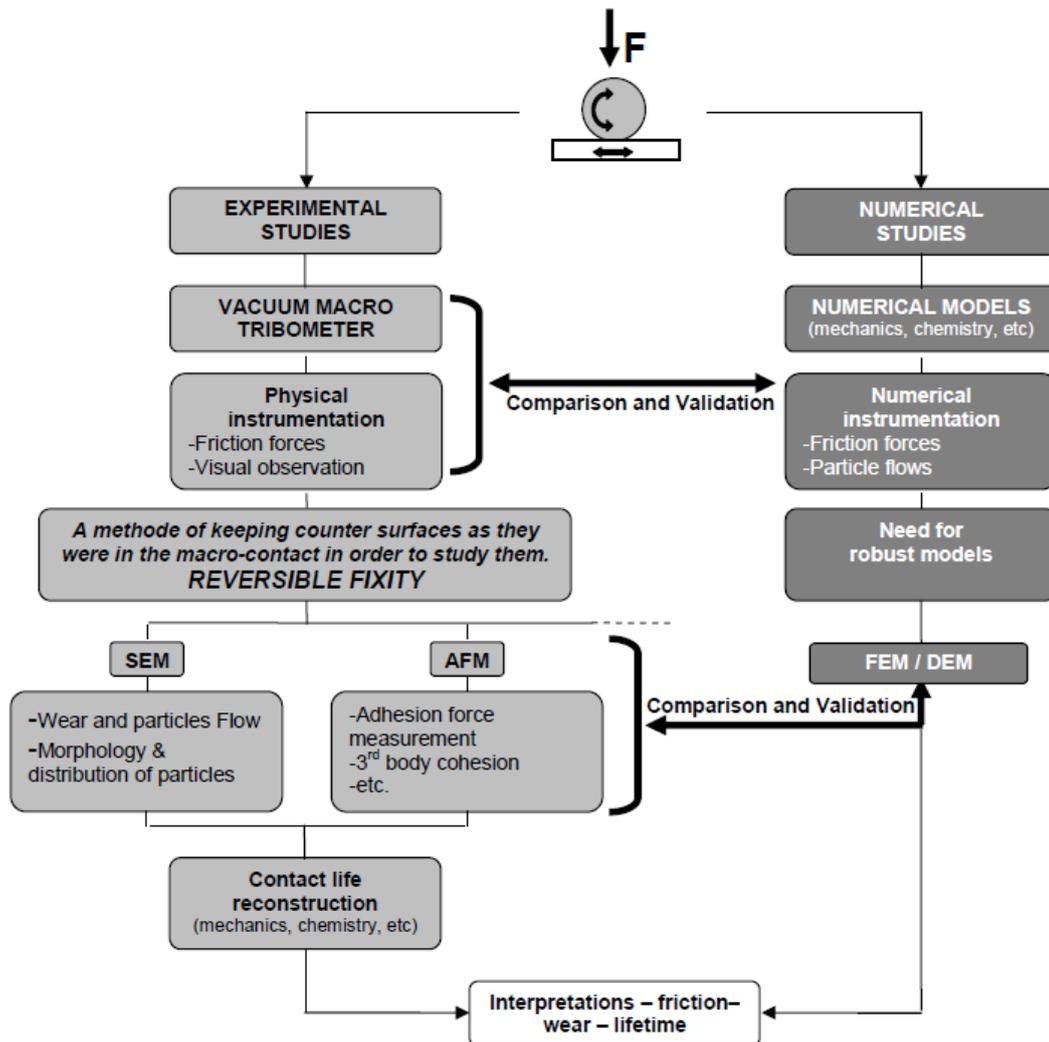


Figure 9 - Experimental procedure proposed to complete knowledge on dry lubrication

Initially, model experiments are proposed, i.e. using two contact bodies with simple geometries under simple contact conditions (pure sliding or pure rolling). These experiments should be performed:

- In a vacuum chamber to control the atmosphere in which the tests are conducted and thus ensure that all conditions are reproducible. Moreover, contrary to space applications where vacuum is a constraint, working in vacuum allows emphasizing physicochemical phenomena and facilitates their study. The vacuum constraint can be used to advantage and changes in atmosphere composition can be estimated or measured.
- On a macro tribometer to keep all the information of a real macro contact and thus reproduce real sliding/rolling speeds, contact surface areas, etc. Friction forces can be measured throughout the experiments by using the standard instrumentation used on tribometers. Macro mechanical adhesion force can be measured punctually during the experiment. Visualisation of particle flows may be possible.

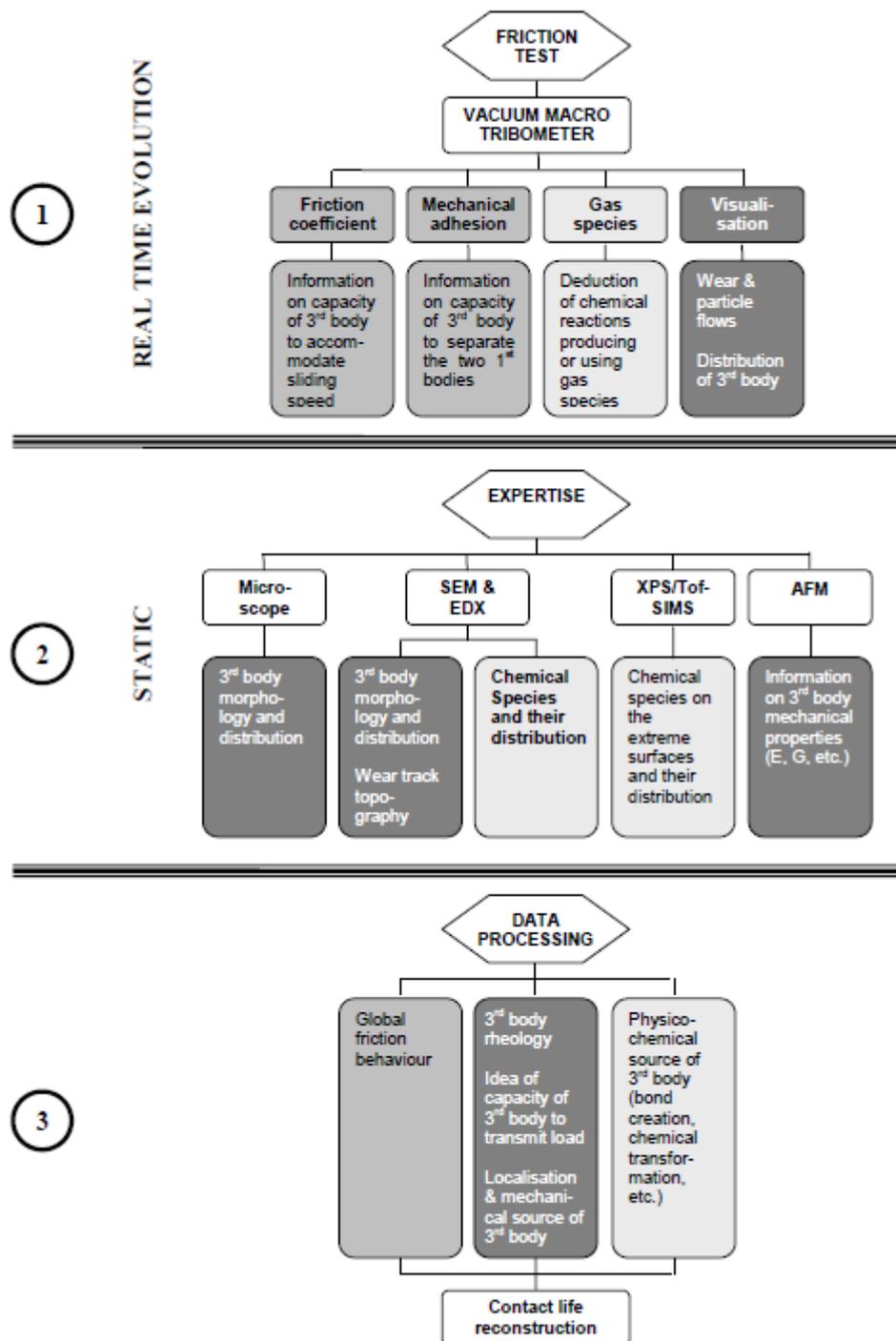


Figure 10 - Flowchart of the 3 main steps of the study (experiments, expertise and data processing). It shows what information and measures are obtained in the first two steps and the conclusions of their processing in the 3rd step.

Then, once the experiments have been performed, samples can be transferred to analytical devices such as a Scanning Electron Microscope, Atomic Force Microscope, Transmission Electron Microscope or another device considered pertinent. This makes local studies at micro- and nano-scales possible. Local studies can provide information on local physicochemical and mechanical properties (Young modulus, hardness, surface reactivity,

etc.). Figure 10 gives the type of information that could be obtained from the experiments, analyses and the conclusions of their treatments.

The advantage of applying such a method is that it permits working on the same surface at the same time, at macro- micro- and nano-scales and on the different properties, while retaining all the information on friction behaviour at larger scales.

The main challenge of such a procedure is to find a way to fix all the characteristics and properties (surface reactivity and chemical activity) of surfaces, particles, etc. in the contact, in order to conserve them as they were before opening the contact for study. The aim is to retrieve those characteristics and properties by using SEM, AFM or other tools. This is what is meant by “reversible fixity”: (i) performing the friction experiment, (ii) stopping it; (iii) finding a way to fix all the parameters as they were when both counter surfaces were in contact by purposely neutralizing any chemical activity, for example, or by using a facility in which analytical devices and tribometer are linked to one another by vacuum SAS; (iv) performing the analysis of all the samples and surfaces and returning to their original properties by reactivating chemical activity through desorption, controlled outgassing or by making sure that the surfaces have not encountered any polluting species, etc. There are many ways of achieving this, but devices may have to be developed and procedures should be as strict as possible. The aspect for which no answer exists as yet, is how to conserve the distribution of strain and stresses in the contact.

If this challenge is met, it could be possible to re-assemble contact life by taking into account information on physicochemical, mechanical and contact conditions and their coupling at all scales.

Numerically, the aim is to work in parallel and to feed the numerical model with the information obtained from experiments. Numerical simulation makes it possible to penetrate deep into the contact at micro and nano scales and simulate tribological contacts. Furthermore, it can be done without disturbance, unlike when performing physical experiments [136]. Another advantage is the possibility to stop the simulation at any time to obtain the distribution of stresses, friction force and other data. This is not possible in reality. In 1982, Gardos [38] wrote about computer simulation in the conclusion of his paper and about performing experiments and computer simulations in parallel. Several models are available:

- The Finite Element Method (FEM) is relevant provided continuum mechanics are respected. Working at different scales is possible: at wheel-rail contact scale [143] or inside a nano-composite and its microstructure [144];
- The Discrete Element Method (DEM) allows working at microscale when continuum mechanics no longer complied with and when the materials to be simulated are heterogeneous. Studies such as those on the effect of adhesion between wear particles on third body flows [145], the thermal study of dry contacts [146] or the study of wheel-rail contact electrical conductivity as a function of the formation and localisation of wear particles [147] are thus possible;
- Molecular Dynamics (MD) and *ab initio* calculations. According to Darque-Ceretti and Felder [127], contrary to *ab initio* calculations with which interatomic forces are calculated directly from the structure, MD is based on empirical interaction potentials,
- Other calculation codes such as the Monte Carlo code [127][120], which is a probabilistic approach, and the Density Functional Theory [127] also exist.

Experiments and numerical simulations are complementary. The former are used to study real models and supply numerical models with relevant real information on all parameters (physicochemistry, mechanic, etc.) at all scales. This is the challenge of the general method: to feed numerical models with relevant information in order to build robust numerical models. If this condition can be satisfied then predictive robust simulations of dry lubricant behaviour will become available.

7. REFERENCES

- [1] Roberts EW. Space Tribology Handbook 4th Edition. ESTL, ESR Technology Ltd; 2007
- [2] Conley PL, editor; Space Vehicle Mechanisms – Element of Successful Design; New York: Wiley; 1998
- [3] Fusaro RL. NASA/TM-2001-210806, Preventing Spacecraft Failures Due to Tribological Problems; 2001
- [4] Tagawa M, et al. Space environmental effects on MoS₂ and diamond-like carbon lubricating films: Atomic oxygen-induced erosion and its effect on tribological properties. Surf Coat Technol 2007;202:1003–10
- [5] Andersson J, Erck RA, Erdemir A. Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres. Wear 2003;254:1070–75
- [6] Horn RG, Israelachvili JN, Pribac F. Measurement of the Deformation and Adhesion of Solids in Contact; J Colloid Interface Sci 1987;115(issue 2):480-91
- [7] Schirmeisen A, Weiner D, Fuchs H. Measurements of metal–polymer adhesion properties with dynamic force spectroscopy. Surf Sci 2003;545:155–62
- [8] Patton ST, Eapen KC, Zabinski JS. Effects of adsorbed water and sample aging in air on the μN level adhesion force between Si(100) and silicon nitride. Tribol Int 2001;34:481–91
- [9] Miyoshi K. NASA TM 102545 - Studies of Mechano-Chemical interactions in the tribological behaviour of materials; 1990
- [10] Kannel, JW, Dufrane, KF. Rolling Element Bearings in Space; The 20th Aerospace Mechanisms Symposium; NASA CP-2423; 1986; p121-132
- [11] Pfeiffer M, Harder J, Walter U. Development of a compact KA-BAND antenna pointing mechanism for intersatellite links on small satellites. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670; 2009
- [12] Santos I, Migliorero G. High precision linear actuator development. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670; 2009
- [13] Fusaro RL. NASA/TM-104525, Tribology needs for future space and aeronautical systems; 1991
- [14] Salaun T, Di Gesu F, Blais T. GOCI (Geostationary Ocean Colour Imager) Mechanisms. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670; 2009
- [15] Fontaine J. Elaboration, caractérisation et tribologie de couches minces DLC (Diamond-Like Carbon) pour la lubrification des mécanismes spatiaux; PhD Thesis; LTDS CNRS UMR 5513, Ecole Centrale Lyon; 2000
- [16] Reynaud Ph. Contribution à l'étude de la lubrification fluide en ambiance spatiale : Application aux mécanismes spatiaux; PhD Thesis N° 94 ISAL0022; LMC, INSA Lyon ; 1994

- [17] Bhushan B. Modern Tribology Handbook. CRC Press; 2000
- [18] Jones WR, Jansen MJ. NASA/CR – 2005 – 213424, Lubrication for space application, 2005
- [19] Roberts EW. Thin Solid Lubricant Films in Space. Tribol Int 1990;23(2):95-104
- [20] Anderson MJ, Buttery M, Ireland R. ESA-ESTL-TM-0030 01 – Hard, High Friction Interfaces for Space Applications; 2010
- [21] Jones JR. NASA/SP-8063, Lubrication, Friction and Wear; 1971
- [22] Martin Ch, Sailleau J, Pesenti P. Expérimentation des composites autolubrifiants pour roulements spatiaux. In: CNES, editor. La Recherche Spatiale 1974;13 :20-24
- [23] Marchetti M. Aspect globaux et locaux de la mise en oeuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale; PhD Thesis N° d'ordre 00 ISAL 0082; LMC/IET, INSA-Lyon; 2000
- [24] Krause O, et al. Wheel mechanism of the mid-infrared instrument aboard the James Webb Telescope – Performance of the flight models. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, *ESA SP-670*; 2009
- [25] Wyn-Roberts D. New frontiers for space tribology. Tribol Int 1990;23(2):149-55
- [26] Michel Y, et al. CHEMCAM screw/nut autofocus mechanism: qualification data and guidelines for space-use of ground equipments. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, *ESA SP-670*, 2009
- [27] Prat Ph. Contribution à l'étude de la lubrification fluide en ambiance spatiale. Approche expérimentale de la réalimentation; PhD Thesis N° 97 ISAL0018; LMC/IET, INSA Lyon; 1997
- [28] Schmid M, Kawamura T, Hehr C, Rapp U. Antenna despin mechanism for BEPI COLOMBO. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, *ESA SP-670*; 2009
- [29] Sicre J, Michel Y, Videira E, Nicollet L, Baud D. PGM-HT as RT/Duroïd 5813 replacement ? Lifetime results on STD Earth scanning sensor and POLDER bearing shaft. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, *ESA SP-670*; 2009
- [30] Miyoshi K. NASA/TM-2007-214668, Solid Lubricants And Coatings For Extreme Environments: State Of The Art Survey; 2007
- [31] Robbins EJ. Tribology tests for satellite application: simulation of the space environment. 1st European Space Tribology Symposium, *ESA SP-111*; 1975
- [32] Jaffe LD, Rittenhouse JB. NASA/TR – 32150, Behavior of Materials in Space Environments; 1961
- [33] Silverman EM. NASA/CR-4661, Space Environmental Effects on Spacecraft: LEO Materials Selection Guide; 1995
- [34] Ohmae N. Influence of atomic oxygen on space tribology in a low earth orbit. Wear 1993;168:99-103
- [35] Matsumoto K, Suzuki M, Nishida S, Wakabayashi S. Tribological Properties of Solid In Moon Dust Environment; World Tribology Congress 2009, Kyoto, Japan; 2009
- [36] Söchting S, Sherrington I, Lewis SD, Roberts EW. An evaluation of the effect of simulated launch vibration on the friction performance and lubrication of ball bearings for space applications. Wear 2006;260:1190-202
- [37] Briscoe HM. Why Space Tribology? Tribol Int 1990;23(issue 2):67-74
- [38] Gardos MN. Self-lubricating composites for extreme environment applications. Tribol Int 1982;15(issue 5):272-83

- [39] Merstallinger A, Semerad E, Dunn BD. Influence of Coatings and Alloying on Cold Welding Due to Impact and Fretting. 10th European Space & Tribology Symposium – ESMATS 2003, San Sebastian, *ESA SP-524*; 2003
- [40] Didziulis SV, Fleischauer PD. Applications of Surface Science to Solid Lubricants. In: Miyoshi K, Chung YW, editors. *Surface Diagnostics in Tribology – Fundamental Principles and Applications*, Series in Modern Tribology vol. 1, World Scientific 1993; p135-82
- [41] Braithwaite ER. *Solid Lubricants and Surfaces*. In: Pergamon Press, New York. 1964; p27
- [42] Lancaster JK. In: Booser ER, editor. *Handbook of lubrication Vol. II*. CRC Press, Boca Raton, FL.; 1984; p269-90
- [43] Bowden FP, Tabor D. *The friction and lubrication of solids*. Oxford University Press, London; 1954
- [44] Bhushan B. *Principles and Applications of Tribology*. Wiley; 1999
- [45] Miyoshi K. Considerations in vacuum tribology (adhesion, friction, wear, and solid lubrication in vacuum). *Tribol Int* 1999;32:605-16
- [46] Buckley DH. *NASA/SP-277, Friction, Wear and Lubrication in Vacuum*; 1971
- [47] Chrisey DB, Hubler GK. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons, Inc.; 1994
- [48] Teer DG. New solid lubricant coatings. *Wear* 2001;251:1068–74
- [49] Zabinski JS, Florkey JE, Walck SD, Bultman JE, McDevitt NT. Friction properties of WS₂/graphite fluoride thin films grown by pulsed laser deposition. *Surf Coat Technol* 1995;76-77:400-406
- [50] Bell ME, Findlay JH. Molybdenite as a New Lubricant; *Phys Rev* 59 N°11 1941; p922
- [51] Descartes S, Cassard M, Berthier Y, Ginet A, Aubert A. MoS_x, a solid lubricant: yes, but which scales of tribological interpretation should be used? The consequences on the friction of mechanisms. 6th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 1995, Zürich, *ESA SP-374*; 1995
- [52] Sicre J, Aubert A, Ginet A, Berthier Y. Qualification of a new molybdenum sulfide coating. 6th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 1995, Zürich, *ESA SP-374*; 1995
- [53] Winer WO. Molybdenum disulfide as a lubricant: a review of the fundamental knowledge. *Wear* 1967;10:422-52
- [54] Anderson MJ, Copper M, Roberts EW. The tribological characteristics of dicronite. 12th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, ESMATS 2007, Liverpool, *ESA SP-653*; 2007
- [55] Brainard WA. *NASA/TN-D 5141 The thermal stability and friction of disulfides, diselenides, and ditellurides of molybdenum and tungsten in vacuum (10⁻⁹ to 10⁻⁶ torr)*; 1969
- [56] Hampson MR. *ESA-ESTL-TM-0048 01- Friction and wear properties of newly developed solid lubricant coatings*; 2007
- [57] Robbins EJ. *Dry Lubrication*. *Tribol* 1970;3(issue 2):84-8
- [58] Sliney HE. Solid lubricants materials for high temperatures – a review. *Tribol Int* 1982;15(issue 5):303-15
- [59] Sliney HE. *NASA/TM-103803 Solid lubricants*; 1991
- [60] Watanabe S, Noshiro J, Miyake S. Tribological characteristics of WS₂/MoS₂ lubricating multilayer films. *Surf Coat Technol* 2004;183:347-51

- [61] Watanabe S, Noshiro J, Miyake S. Friction properties of WS₂/MoS₂ multilayered films under vacuum environment. *Surf Coat Technol* 2004;188-189:644-8
- [62] Roberts EW. ESA-ESTL-0052 A Review Of Sliding Electrical Contacts For Space Application; 1981
- [63] Bergmann E, Melet G, Müller C, Simon-Vermot A. Friction properties of sputtered dichalcogenide layers. *Tribol Int* 1981;14:329-332
- [64] Fusaro RL, Sliney HE. Graphite fluoride (CF_x)_n – A new solid lubricant. *ASLE Trans* 1970;13:56-65
- [65] Schachner H, et al. Dry lubrication. United States Patent 2,993,567; 1961
- [66] Giraudet J. Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone - Synthèse caractérisation et application aux matériaux d'électrode; PhD Thesis N° D.U. 1332; 2002
- [67] Fusaro RL, Sliney HE. NASA/TN D-5097 Preliminary investigation of graphite fluoride (CF_x)_n as a solid lubricant; 1969
- [68] Fusaro RL. Mechanisms of graphite fluoride (CF_x)_n lubrication. *Wear* 1979;53, issue 2:317-23
- [69] Play D, Godet M. Etude des propriétés lubrifiantes du monofluorure de graphite : (CF_x)_n. Colloques Internationaux du CNRS n° 233, Polymères et Lubrification, Brest; 1974
- [70] Fusaro RL, Sliney HE. NASA/TN D-6714 Graphite Fluoride as Solid Lubricant in a Polyimide Binder; 1972
- [71] Fusaro RL, Sliney HE. Lubricating Characteristics of Polyimide Bonded Graphite Fluoride and polyimide Thin Films. *ASLE Trans* 1973;16:189-96
- [72] Martin Ch, Sailleau J, Roussel M. Comportement sous ultravide de matériaux autolubrifiants chargés en fluorure de graphite (The ultra-high-vacuum behavior of graphite fluoride filled self-lubricating materials). *Wear* 1975;34(issue 2):215-21
- [73] Jones WR, Jansen MJ. NASA/TM-2000-209924, Space tribology, 2000
- [74] Murray FS, Heshmat H, Fusaro RL. MTI Report 95TR29, Accelerated testing of space mechanisms, NASA, 1995
- [75] Roberts EW. ESA-ESTL-TM-0057 01- Survey of possible replacements for lead lubrication. EST, ESR Technology Ltd; 2010
- [76] Fusaro RL. Self-lubricating polymer composites and polymer transfer film lubrication for space application. *Tribol Int* 1990;23(issue 2):105-22
- [77] Nishimura M. Application of Polymers to Space Instruments. *Japanese Journal of Tribol* 1992;37, n°6:791-6
- [78] Jahier D. Le PTFE (Polytétrafluoréthylène) Présentation et Applications; CETIM; 1992
- [79] Fusaro RL. NASA/TM 82968 Fundamental Aspects of Polyimide Dry Film and Composite Lubrication – A Review; 1982
- [80] Roussel M, Martin Ch, Sailleau J. Matériaux composites autolubrifiants pour utilisations spatiales. 1st European Space Tribology Symposium, ESA SP-111, Frascati; 1975
- [81] Friedrich K, Lu Z, Hager AM. Recent advances in polymer composites' tribology. *Wear* 1995;190:139-44
- [82] Gradt T, Theiler G. Influence of solid lubricant fillers on the tribological behaviour of PEEK composites in vacuum; 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, ESA SP-670; 2009
- [83] Theiler G, Gradt T. Tribological Behaviour of PEEK composites in vacuum environment. 12th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, ESMATS 2007, Liverpool; ESA SP-653; 2007

- [84] Theiler G, Gradt T. Friction and wear of PEEK composites in vacuum environment. *Wear* 2008
- [85] Zhang SW. State-of-the-art of Polymer Tribology. *Tribol Int* 1998;31(1-3):49-60
- [86] Zhang Z, Breidt C, Chang L, Friedrich K. Wear of PEEK composites related to their mechanical performances. *Tribol Int* 2004;37:271-7
- [87] Fontaine J. Towards the use of diamond-like carbon solid lubricant coatings in vacuum and space environments; Proc. IMechE Vol. 222 Part J: J. Eng Tribol 2008
- [88] Boving H, Hintermann HE, Hanni W. Ball Bearings with CVD-TiC Coated Components. 3rd European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 1987, Madrid, *ESA SP-279*; 1987
- [89] Boving H, Haenni W, Hintermann HE. NASA/N88-21486 Titanium Carbide coatings for aerospace ball bearings; 1988
- [90] Boving H, Hintermann HE. Wear-resistant hard titanium carbide coatings for space applications. *Tribol Int* 2009;23(issue 2):129-33
- [91] Rowntree RA, Vine MK. The Performance of Thin Solid Films for Satellite Gears. 3rd European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 1987, Madrid, *ESA SP-279*; 1987
- [92] Wu Richard LC, Miyoshi K. NASA/TM-112348 Application of Diamond and Diamond-Like Carbon Film as Lubricating Coatings; 1993
- [93] Noshiro J, Watanabe S, Sakurai T, Miyake S. Friction properties of co-sputtered sulphide/DLC solid lubricating films. *Surf Coat Technol* 2006;200:5849-54
- [94] Onate JI, Brizuela M, Garcia-Luis A, Braceras I, Viviente JI, Gomez-Elvira J. Improved tribological behaviour of MoS₂ thin solid films alloyed with WC. 9th European Space Mechanisms And Tribology Symposium – ESMATS 2001, Liege; *ESA SP-480*; 2001
- [95] Teer DG, et al. Molybdenum Sulphur coatings; United States Patent 6,423,419 B1; 2001
- [96] Fontaine J, et al. Tribological behaviour of metal-DLC nanocomposite coatings: the critical role of tribofilm build-up; World Tribology Congress 2009, Kyoto, Japan; 2009
- [97] Aouadi SM, Luster B, Kohli P, Muratore C, Voevodin AA. Progress in the development of adaptative nitride-based coatings for high temperature tribological applications. *Surf Coat Technol* 2009
- [98] Muratore C, Hu JJ, Voevodin AA. Tribological coatings for lubrication over multiple thermal cycles. *Surf Coat Technol* 2009;203:957-62
- [99] Voevodin AA. Supertough wear-resistant coatings with “chameleon” surface adaptation. *Thin Solid Films* 2000;370:223-31
- [100] Voevodin AA, Zabinski JS. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. *Comp Sci Technol* 2005;65:741-8
- [101] Lansdown AR. Molybdenum Disulfide Lubrication; Swansea Tribology Center, U.K.; 1974
- [102] Merstallinger A, et al. Tribo-component testing of self lubricating copper composites at medium temperatures in space. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, *ESA SP-670*; 2009
- [103] Perry SS, Tysoe WT. Frontiers of fundamental tribological research; *Tribol Lett* 2005;19(3):151-61
- [104] Berthier Y. Tribologie - Science Carrefour. Journée Européenne du Freinage J.E.F. 92, Lille; 1992
- [105] Pietrement O. Imagerie et Caractérisation Nanomécanique des Surfaces par Microscopie à Force Atomique; PhD Thesis; Université de Reims Champagne-Ardenne; 2000

- [106] Archard JF. Contact and rubbing of flat surfaces. *J. Appl. Phys* 1953;24(8):981-8
- [107] Rhee SK. Equation for Polymers Sliding Against Metal Surfaces. *Wear* 1970;16:431
- [108] Cunningham JM. ESTL-TM-139 A Tribometer Users Guide For Space Mechanism Applications; 1994
- [109] Merstallinger A, Sales M, Semerad E, Dunn BD. Reduction of Cold Welding by Geometric Parameters. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, *ESA SP-670*; 2009
- [110] Rouxel D, Weber B. Surface des solides, Physisorption – Chimisorption – Ségrégation. *Techniques de l'ingénieur*, AF 3 680; 2009
- [111] Brizuela M, Garcia-Luis A, Onate JI, Garmendia I. Tribolab: an experiment on space tribology. In-orbit data at the ISS. 13th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2009, Vienna, *ESA SP-670*; 2009
- [112] Garmendia I, et al. The Vacuum Tribology Model (VTM) of Tribolab; 10th European Space Mechanisms and Tribology Symposium – ESMATS 2003, San Sebastian, *ESA SP-524*; 2003
- [113] Onate JI, Brizuela M, Bausa M, Garcia-Luis A, Braceras I. Vacuum tribology testing of alloyed MoS₂ films at VTM model of Tribolab. 10th European Space Mechanisms and Tribology Symposium – ESMATS 2003, San Sebastian, *ESA SP-524*; 2003
- [114] Serrano J, Gomez-Elvira J, Santiago R, Pazos J, Onate JI, Garmendia I, Rodriguez A. TRIBOLAB. A space tribometer. 9th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2001, Liège, *ESA SP-480*; 2001
- [115] Kohen I, Play D, Godet M. Effect of machine rigidity or degrees of freedom on the load-carrying capacity of wear debris. *Wear* 1980;61:381-4
- [116] Santos LV, Trava-Airoldi VJ, Iha K, Corat EJ, Salvadori MC. Diamond-like-carbon and molybdenum disulfide nanotribology studies using atomic force measurements. *Diamond and Related Materials* 2001;10:1049-52
- [117] Buttery M. ESA-ESTL-TM-0066 01- Spiral Orbit Tribometer Assessment of Space Lubricants; 2010
- [118] Achanta S, Liskiewicz T, Drees D, Celis JP. Friction mechanisms at the micro-scale. *Tribol Int* 2009;42:1792-99
- [119] Liu Y, Gubisch M, Haensel T, Spiess L, Schaefer JA. Evaluation of the friction of WC/DLC solid lubricating films in vacuum. *Tribol Int* 2006;39:1584-90
- [120] Israelachvili JN. Intermolecular and surface forces, Second edition; Academic Press; 1992
- [121] Salmeron MB. Adhesion and Friction at the Atomic Scale: Application of the Atomic Force Microscope. In: Miyoshi K, Chung YW, editors. *Surface Diagnostics in Tribology – Fundamental Principles and Applications*, Series in Modern Tribology vol. 1, World Scientific; p75-91; 1993
- [122] Polesel J. Modélisations et Expérimentations en Microscopie à Force Atomique Dynamique en Ultra Vide; PhD Thesis, Université Toulouse III – Paul Sabatier; 2005
- [123] Rivoal J-C, Frétiigny C. Microscopie à force atomique (AFM). *Techniques de l'ingénieur*, R 1 394; 2005
- [124] Polesel-Maris J, Guo H, Zambelli T, Gauthier S. Mapping van der Waals forces with frequency modulation dynamic force microscopy; *Nanotechnology* 2006;17:4204 – 11
- [125] Samyn P, Schoukens G, De Baets P. Micro- to nanoscale surface morphology and friction response of tribological polyimide surfaces. *Appl Surf Sci* 2010
- [126] Qing T, Shao T, Wen S. Micro-Friction and Adhesion Measurements for Si Wafer and TiB₂ Thin Film; *Tsinghua Sci Technol* ISSN 1007-0214 05/18 2007;3(3):261-8

- [127] Darque-Ceretti E, Felder E. Adhésion et adhérence; Sciences et techniques de l'ingénieur, CNRS Editions; 2003
- [128] Maugis D. Adherence of Solids. In: Georges JM, editor. Tribology Series 7: Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrication, p221-252; 1981
- [129] Wright KHR. Designing against wear, 1- The basic mechanisms of wear. Tribology 1969;2(issue 3):152-61
- [130] Dickinson RG, Pauling L. The crystal structure of molybdenite. J. Am. Chem. Soc. 1923;45:1466-71
- [131] Bragg W. The investigation of the properties of thin films by means of X-rays. Nature 1925;115:266-9
- [132] Finch GI. The sliding surface. Proc. Phys. Soc. London 1950;63(A):785-803
- [133] Deacon RF, Goodman JF. Orientation and frictional behaviour of lamellar solids on metals. Proc. Conf. Lubrication Wear, London. Paper No 17, 1957; p344-347
- [134] Deacon RF, Goodman JF. Lubrication by lamellar solids. Proc. Roy. Soc., London 1958;243(A):464-82
- [135] Godet M. The Third-Body Approach: A Mechanical View of Wear. Wear 1984;100:437-52
- [136] Berthier Y. Third-Body Reality – Consequences and Use of the Third-Body Concept to Solve Friction and Wear Problems. In: Stachowiak G, editor. Wear – Materials, Mechanisms and Practice, John Wiley & Sons, Ltd; 2005; p291-316
- [137] Godet M, Play D. Third-Body Formation and Elimination on Carbon-Fibre/Epoxy Composite. 1st European Space Tribology Symposium, *ESA SP-111*; 1975
- [138] Ciftan M, Saibel E. The Stress Dependence of Adsorption. In: Georges JM, editor. Tribology Series 7: Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrication; 1981; p459-469
- [139] Fusaro RL. NASA/TM 87236 How to Evaluate Solid Lubricant Films Using a Pin-on-Disk Tribometer; 1986
- [140] Mesgarnejad A, Khonsari MM. On the Tribological Behaviour of MoS₂-Coated Thrust Ball Bearings Operating under Oscillating Motion. Wear 2008
- [141] Anderson MJ. Ball bearing tests to evaluate Duroïd replacements. 9th European Space Mechanisms & Tribology Symposium – ESMATS 2001, Liège, *ESA SP-480*; 2001
- [142] Spalvins T. NASA/TN D-7169 Influence of various surface pretreatments on adherence of sputtered Molybdenum disulfide to Silver, Gold, Copper, and Bronze; 1973
- [143] Linck V, Saulot A, Baillet L. Consequence of contact local kinematics of sliding bodies on the surface temperatures generated. Tribol Int 2006;39:1664-73
- [144] Pearson JD, Zikry MA, Wahl KJ. Microstructural modelling of adaptative nanocomposite coatings for durability and wear. Wear 2009;267:1003-12
- [145] Fillot N, Iordanoff I, Berthier Y. Modelling third body flows with a discrete element method – a tool for understanding wear with adhesive particles. Tribol Int 2007;40:973-81
- [146] Richard D. Thermique des contacts avec troisième corps solide – Modélisation et compréhension des phénomènes de frottement et de diffusion de la chaleur par la méthode des éléments discrets; PhD Thesis N°2008-ISAL-0049; LaMCoS, INSA Lyon; 2008
- [147] Descartes S, et al. A new mechanical-electrical approach to the wheel-rail contact; Wear 2008;265:1408-16

NORME

- [148] ECSS-Q-ST-70-01C Space product assurance _ Cleanliness and contamination control; November 2008
- [149] ECSS-E-10-03A Space Engineering _ Testing; February 2002
- [150] ECSS-E-ST-32C_Rev.1 Space Engineering _ Structural general requirements; November 2008
- [151] ECSS-E-ST-10-04C Space Engineering _ Space Environment; November 2008
- [152] ECSS-Q-70-71Arev1 Space product assurance _ Data for selection of space materials and processes; June 2004
- [153] ECSS-E-ST-33-01C Space Engineering _ Mechanisms; March 2009

OTHER

- [154] ESA/ESTEC/TOS-QM Materials and Processes Division; SME Initiative Course – Materials

Annexe 2 _ Techniques d'analyses

SPECTROMETRIE DE MASSE

Un spectromètre de masse mesure une intensité de détection d'espèces chimiques gazeuses dans un environnement. Plus l'intensité détectée est élevée et plus l'espèce est présente dans cet environnement.

Techniquement, un spectromètre de masses est composé d'un détecteur d'ions et d'une électronique d'analyse. Dans notre étude, le détecteur est un détecteur quadripolaire alimenté par une source radiofréquence (RF) induisant un champ électrique stable dans le détecteur (Schéma simple du quadropole). Au bout du quadropole et en contact direct avec l'environnement d'analyse est placé un filament de tungstène alimenté en tension et intensité continues. Ce filament produit en continu, sous cette alimentation, des électrons (e^-) qui ont une énergie de 70eV. Les molécules de gaz sont fragmentées et ionisées par les électrons au passage lorsqu'elles passent à proximité du filament afin d'entrer dans le détecteur. Une fois ionisées, les fragments entrent dans le détecteur et modifient le champ appliqué aux bornes du quadropole. La modification du champ dépend du rapport de la masse (m) de l'ion sur sa charge (elle généralement noté e ou z). L'électronique analyse donc ces fluctuations de champ et en déduit la nature des fragments ioniques issus de la fragmentation des molécules gazeuses composant l'atmosphère.

Par conséquent, un spectre de masse n'expose pas les évolutions de telle ou telle espèce chimique en tant que telle mais les évolutions de fragments de molécules. Chaque fragment a une masse caractéristique m/z . C'est l'intensité de détection de cette masse qui est mesurée. Malheureusement, un même fragment peut correspondre à plusieurs espèces chimiques. Il est donc nécessaire de suivre plusieurs fragments lors de la mesure. C'est le ratio d'intensité mesurée par le spectromètre entre chaque fragment qui permet de déterminer quelle(s) espèce(s) compose(nt) l'atmosphère analysée. A titre d'exemple, la Figure A2. 1 présente le spectre de masses simple, celui de l'eau, et un spectre de masse plus compliqué, celui de l'éthanol.

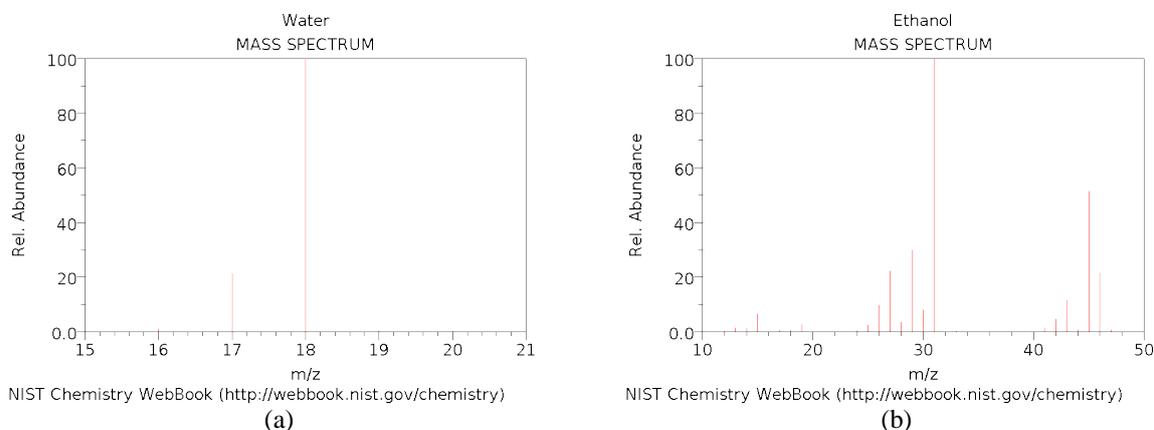


Figure A2. 1 – Spectre de masses de (a) l'eau et (b) de l'éthanol

La conduite de l'analyse peut se réaliser suivant trois modes d'acquisition différents :

- le mode analogique (ANALOG). La mesure d'intensité est réalisée dans une gamme (m/z) de masses dont l'étendue maximale est [0 ; 200]. Cette gamme est réglable et divisible en plusieurs gammes de moindre importance suivant les besoins. A noter que plus l'étendue est grande et plus l'acquisition est longue.
- Le mode Multiple Ion Detection (MID). Dans ce mode ne sont suivies que les masses préalablement individuellement choisies par l'opérateur. Le relevé spectral donne les intensités de mesure relatives à chaque masse en fonction des cycles de mesure. Un cycle de mesure commence lors de la mesure de la première masse choisie et se termine à la fin de la mesure de dernière masse choisie. Le nombre de cycle est programmé par l'opérateur. L'opérateur définit également le accordé à la mesure de chaque masse. Plus ce temps sera long et plus la mesure sera précise. Sur un cycle et pour une même précision de mesure, l'acquisition sera ainsi plus rapide que si elle était réalisée au mode ANALOG. De même, pour un même temps de mesure, la mesure MID sera plus précise.
- le mode Multiple Ion Concentration (MIC). Ce mode fonctionne sur le même principe que le mode MID. Une sélection de masse à suivre est prédéfinie et l'appareil en déduit les concentrations respectives dans l'environnement. Cependant, ce mode requiert un calibrage très précis du spectromètre de masse.

Le dernier mode est le mode qui est le plus « rapidement quantitatif ». Cependant c'est le mode MID qui est choisi car dans notre cas, il est impossible de faire un calibrage précis car le volume de la chambre n'est pas connu exactement, et la chambre contient des câbles à gaine polymère dégazant légèrement et continuellement. Les spectres obtenus en mode MID reflètent néanmoins très bien la présence relative de chaque espèce. La mesure ne sera que qualitative.

Un dernier point important à ne pas omettre est la contribution du tribomètre à la mesure du spectre. Afin de déterminer ce qui est réellement lié au contact, il est nécessaire de faire le « zéro machine ». C'est-à-dire qu'avant d'appliquer le contact et de démarrer l'essai, il est nécessaire de faire désorber tout ce que le tribomètre doit désorber dans les conditions d'essais. Par conséquent, ici, nous avons choisi de faire réaliser au tribomètre 50 translations, « dites à vide », c'est-à-dire sans contact appliqué entre les éprouvettes. Ainsi, tous les soufflets, les tables de mesures, etc... désorbent les espèces qu'ils auraient désorbées durant l'essai. Ainsi l'atmosphère avant essai est stable et sa variation sera quasi indépendante du tribomètre et donc quasi totalement dépendante des matériaux sous sollicitations tribologiques. Cela permet d'éliminer par simple soustraction la contribution du tribomètre au spectre (Figure A2. 2). Ensuite, lors de la mesure, le paramétrage de l'acquisition devra être réalisé en ayant conscience que plus l'acquisition sera rapide et moins la mesure sera précise.

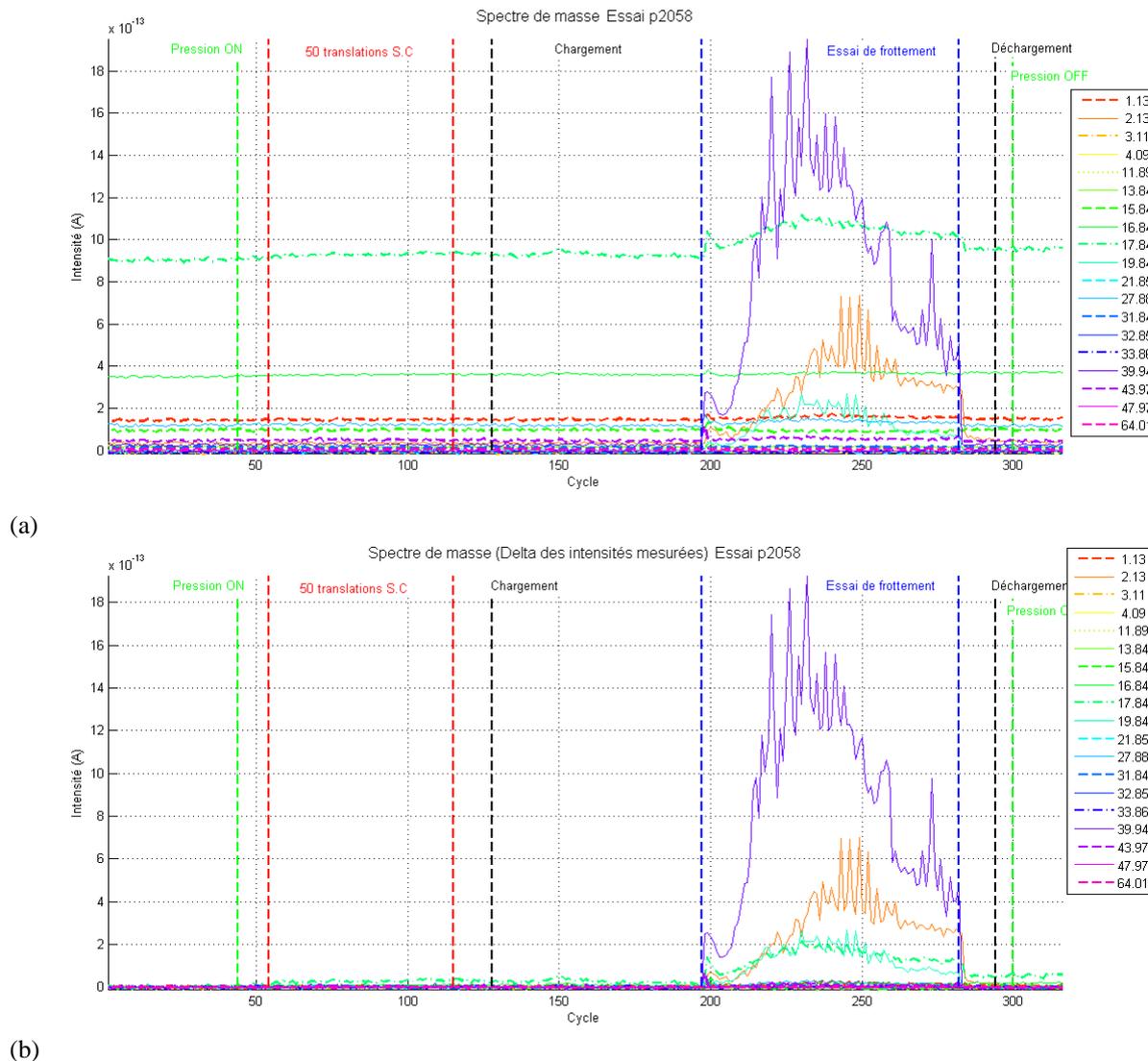


Figure A2. 2 - Spectre de masse complet acquis lors d'un essai sous ultravide avant (a) et après (a) soustraction du zéro machine

Les limitations de l'appareil, tel qu'il est utilisé ici, imposent de travailler à des pressions inférieures à 1.10^{-2} Pa.

MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le MEB est utilisé afin d'étudier des surfaces et permet dans retirer des informations de morphologie, de relief et de composition.

A la manière de la spectrométrie de masses qui par l'usage d'un filament libérant des électrons ayant une certaine énergie, le Microscope Electronique à Balayage utilisé dans notre étude fonctionne sur un principe similaire. En effet, à partir d'un filament tungstène alimenté en tension et intensité continu, un faisceau d'électrons possédant une certaine énergie est généré et est utilisé pour bombarder la surface à analyser.

Suite à l'impact des électrons issus du faisceau (les électrons incidents à la surface) (Figure A2. 3 et Figure A2. 4). Sont libérés du matériau :

- des électrons secondaires. Ces électrons éjectés du cœur du matériau et son issus d'un niveau d'énergie dont l'énergie est inférieure ou égal à l'énergie de l'électron incident,
- des électrons rétro-diffusés, ces électrons sont des électrons du faisceau incident qui ont été réémis élastiquement par la surface. Leur énergie est alors moins élevée qu'avant l'impact et leur angle de réémission subi une légère réorientation. En fonction du matériau constituant la surface, la perte d'énergie est plus ou moins importante ainsi que l'angle de déviation.
- des électrons de Auger sont libérés. La libération de ces électrons est une conséquence de la libération d'électrons secondaire. En effet, lorsqu'un électron secondaire est libéré suite à l'impact d'un électron primaire d'énergie supérieure ou égale, un emplacement électronique devient donc vacant dans le niveau d'énergie correspondant. Par conséquent, un électron du niveau supérieur moins profond (moins proche du noyau) descend au niveau inférieur libérant une certaine quantité d'énergie. Cette énergie est libérée soit par émission d'un photon X soit par émission d'un électron d'une couche plus externe, un électron dit de Auger.

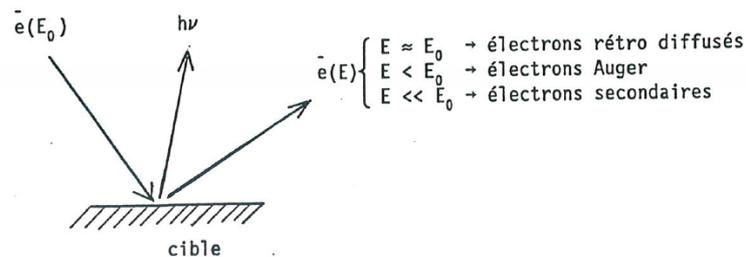


Figure A2. 3 - Bombardement d'une cible par un faisceau d'électron primaire d'énergie E_0 induisant une libération d'électron secondaire d'énergie E et de photon X d'énergie $h\nu$ [ref Takadoum]

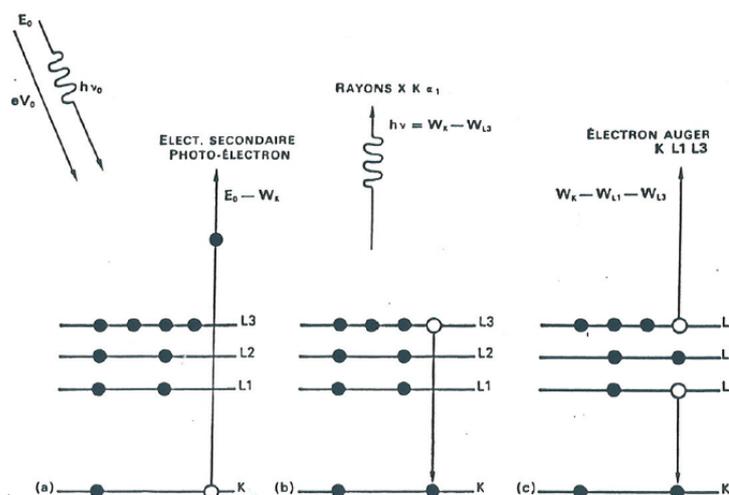


Figure A2. 4 - Excitation et désexcitation d'un atome suite à un bombardement électronique. (a) excitation au niveau K résultant en l'émission d'un électron secondaire, (b) désexcitation par émission de rayons X et (c) désexcitation par émission d'électron Auger par transition KL1L3

Le MEB utilisé possède deux capteurs, un capteur d'électrons secondaires (capteur SE) et un capteur d'électrons rétrodiffusés (capteur BSE). Les différents détecteurs d'électrons fournissent des informations complémentaires dans l'étude, à savoir :

- Capteur BSE :
 - o Des informations de relief. Le mode utilisé est le mode Topo (Topography). Dans le cas de relief important, l'image obtenue sature rapidement. Il est donc utile pour de faible relief, c'est-à-dire des reliefs de quelques microns,
 - o Des informations sur la répartition chimique des espèces dans la zone observée. Le mode utilisé est le mode ZC (Z Contrast). Les images obtenues dans ce mode ont leur contraste basé sur la différence de numéro atomique Z des espèces chimiques constituant la surface observée. Plus l'élément a un numéro atomique élevé (en réalité, plus son noyau contient de protons), plus il apparaît clair à l'image. Inversement, les éléments à numéro atomique faible (= dont le noyau contient moins de protons) tendront vers le noir. Le contraste est relatif aux espèces présentes. L'information n'est que qualitative et ne donne en aucun cas l'élément chimique en question,
- Capteur SE :
 - o Ce dernier apporte l'image généralement utilisée en publication. le utilisé est alors mode SE (Secondary Electron). L'image obtenue est visuellement la plus proche d'une photographie conventionnelle. L'opérateur visualise ainsi clairement la surface, ou la particule observée.

Attention, en fonction du matériau étudié et suivant la tension d'accélération utilisée pour l'analyse, les informations recueillies sont moyennées sur un volume plus ou moins important. Ce volume peut être de l'ordre du μm^3 ! Afin de déterminer rapidement la profondeur d'analyse, il est possible d'utiliser la relation approchée de Castaing (1) où :

- R est la profondeur d'émission d'électron secondaire (μm)
- E_0 est l'énergie du faisceau incident (keV)
- E_N est l'énergie d'excitation du niveau W_x de l'atome pour libérer un photon X de ce niveau (keV),
- A est la masse atomique du matériau constituant l'échantillon (ua),
- ρ est la masse volumique du matériau constituant l'échantillon (g/cm^3),
- Z est le numéro atomique du matériau constituant l'échantillon

$$(1) R = 0.033(E_0^{1.7} - E_N^{1.7}) \frac{A}{\rho Z}$$

La profondeur maximale d'interaction des électrons incidents avec le matériau est obtenue pour $E_N = 0$ keV. Le volume d'émission des électrons par le matériau et analysés par la suite avec les différents capteurs du MEB est peu plus faible que le volume d'interaction totale, comme le montre les poires d'interactions.

Cette analyse par est conséquent une analyse de surface et non d'extrême surface. Si la tension d'accélération utilisée lors de l'analyse est trop importante, des effets de transparences peuvent donc apparaître. Celle-ci peut se traduire par une homogénéisation de la surface. Cela

implique que des détails de surface assez fins risquent de ne pas être détectés (Figure A2. 5). Par conséquent, un risque de fausser l'analyse menée et donc les conclusions existe.

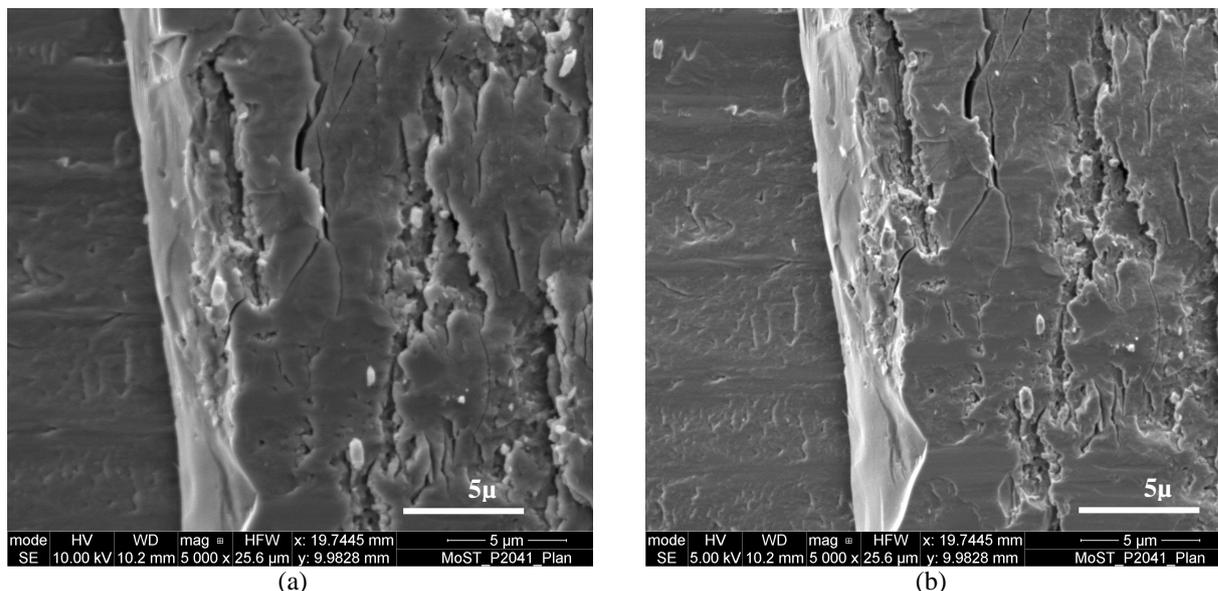


Figure A2. 5 - Images MEB réalisées à des tensions d'accélération de 10kV (a) et 5kV (b)

EDX

Cette technique utilise le faisceau d'électrons servant à faire les images MEB. Cependant elle n'analyse pas les caractéristiques électrons émis par le matériau impacté par les électrons incidents mais analyse les photons X libérés lors des changements de niveau d'énergie des électrons internes. Compte tenu de la formule de Castaing (1), pour une même énergie des électrons incidents, l'analyse EDX est donc moyennée sur un volume plus faible que le volume d'interaction total des électrons incidents avec le matériau. Cependant, compte tenu des poires d'interactions, le volume d'analyse de l'analyse EDX reste supérieur à celui sur lequel sont moyennées les images SE obtenues au MEB. Donc l'analyse EDX s'éloigne de la surface.

La détection des espèces chimiques par analyse EDX requiert que l'énergie des électrons primaires (incidents) soit au moins deux fois supérieure à l'énergie définissant la raie caractéristique du photon X du niveau d'énergie recherché pour la mesure. Usuellement, c'est la raie $K\alpha$ qui est recherchée. En effet, c'est celle qui correspond au premier niveau d'énergie observable d'un élément chimique. Donc, si la tension est trop faible, il est impossible de déterminer avec précision les espèces chimiques présentes. Il faut donc faire un compromis entre le niveau de détail recherché dans la répartition, la précision de détection des espèces et la profondeur d'analyse.

Le Tableau A2. 1 est un inventaire des raies principales sur lesquelles se base la détection des éléments détectable en fonction des matériaux testés dans notre étude. Le MEB ne permet pas de détecter la raie $K\alpha$ du Mo car la tension maximale atteignable avec le MEB est de 30KeV. De plus, à cette tension :

- l'analyse révèle le substrat situé sous le dépôt de manière trop importante
- la force d'impact du faisceau d'électrons sur la surface éjecte les particules fines qui, de ce fait, ne sont pas analysables.

La tension utilisée pour les analyses est majoritairement égale à 10 keV. Quelques-unes sont effectuées à 5 keV afin de limiter l'influence du dépôt et du substrat sous-jacent. Des cartographies et analyses locales (moyennées sur la surface équivalente au diamètre du faisceau incident) sont réalisées.

Eléments	Raies (KeV)	
	K α	L α
C	0,2774	
N	0,3924	
O	0,5249	
Si	1,7398	
P	2,0134	
S	2,3075	
Ti	4,5089	0,4522
Cr	5,4117	0,5729
Mn	5,8951	0,5729
Fe	6,3996	0,7048
Mo	17,4446	2,2932

Tableau A2. 1 - Raies principales de détection des éléments composants les matériaux étudiés. K α est la raie principale du premier niveau d'énergie, L α est la raie principale du second niveau d'énergie

La tension de 10 keV permet une analyse fiable des couches de 3^{ème} corps sans révéler de manière prépondérante le substrat sous-jacent. En effet, les couches de 3^{ème} corps à analyser dans la trace de frottement sont relativement fines (< 1 μ m). La tension utilisée permet donc :

- de détecter, par la mesure des raies K α :
 - o de façon certaine les éléments C, N, O, Si, P, S et Ti.
 - o De façon quasi certaine les éléments Cr, Mn et Fe
- de détecter, par la mesure des raies L α :
 - o de façon certaine les éléments Ti, Cr, Mn, Fe et Mo

Les analyses ne sont pas quantitatives. En effet, pour être quantitatif il est nécessaire d'avoir un matériau étalon et un échantillon à analyser d'une planéité quasi parfaite. Or, les échantillons analysés sont des échantillons issus d'essais tribologiques macroscopiques. Par conséquent, les surfaces sont très endommagées, avec un relief important. Il est donc impossible de certifier le caractère quantitatif des mesures. Cependant, il est possible de comparer les présences relatives de chaque espèce d'une zone à une autre. Les informations recueillies permettront ainsi de déterminer si une zone a plus réagi qu'une autre vis-à-vis d'un ou plusieurs éléments.

TOF-SIMS

L'analyse par spectrométrie de masse d'ion secondaire en temps de vol permet de réaliser une analyse chimique moléculaire des surfaces sur une profondeur de quelques couches atomiques (1 à 2 nm généralement). Le principe de fonctionnement est relativement simple :

une surface est bombardée avec un faisceau d'ions. Différentes sources ioniques peuvent être employées : gazeuses (oxygène, césium ou galium) et métalliques (or, indium, bismuth) via les LMIG (Liquid Metal Ion Gun). Les LMIG sont les sources les plus utilisées pour les analyses d'extrême surface telles que celles pratiquées en ToF-SIMS. Les sources gazeuses sont plus couramment utilisées pour des analyses en profondeur telles que celles pratiquées en D-SIMS (Dynamic Ion Mass Spectrometry).

Suite à l'impact de ces ions sur la surface, les molécules constituant l'extrême surface sont fragmentées libérant ainsi des ions dans l'atmosphère. Ce sont ces ions, les ions secondaires, qui sont par la suite analysés par un analyseur en temps de vol. Ce type d'analyseur permet de dissocier les masses (m/z) avec une précision telle qu'il est possible de déterminer si un atome de soufre était initialement lié à une molécule de SO_4^{2-} ou à une molécule de MoS_2 . De même, grâce à cette technique, l'atome d'hydrogène est détectable, ce qui n'est pas le cas avec l'analyseur EDX. Contrairement à la spectrométrie de masse conventionnelle qui est limitée à une analyse de masse dans une gamme m/z [0 ; 200], l'analyse ToF-SIMS permet d'analyser les gaz jusqu'aux très hautes masses, typiquement $m/z = 3000$. La précision d'analyse permet également de détecter les isotopes d'une espèce chimique.

Le ToF-SIMS donne 2 spectres de masses complémentaires : un spectre des ions électronégatifs et un spectre des ions électropositifs. Les spectres peuvent être obtenus de 2 façons principales :

- En fonction de la nature de l'ion incident, les ions secondaires libérés sous l'impact seront majoritairement électronégatifs (cas d'ions césium) ou électropositifs (cas d'ions oxygène).
- En fonction du détecteur. En effet ce dernier peut posséder 2 modes, un mode électronégatif et un mode électropositif. Ceci est le cas des appareils munis d'une seule source d'ions. C'est le cas du ToF-SIMS utilisé pour l'étude.

L'étude des spectres dans ces deux modes permet de remonter, via le même principe d'analyse que pour la spectrométrie de masse conventionnelle (ratio d'intensité), aux espèces chimiques constituant la surface. Le pattern isotopique d'une espèce est également un moyen de s'assurer de la nature de l'espèce détectée ainsi que de ses recombinaisons avec d'autres éléments. Contrairement aux techniques AES et XPS, la technique ToF-SIMS ne permet pas de quantifier les éléments chimiques présents en surface.

Attention, peuvent avoir lieu des réactions chimiques au sein du dépôt ou d'éventuelles recombinaisons moléculaires des ions moléculaires secondaires libérés suite à l'impact des ions Au^+ lors de l'analyse ToF-SIMS. De même, un effet de matrice peut intervenir. L'expression « effet de matrice » désigne l'influence de l'environnement chimique d'un atome, d'une molécule sur leur analyse. C'est-à-dire que les atomes, molécules, environnant l'atome ou la molécule à analyser influent sur la réponse de cet atome, ou de cette molécule, au bombardement ionique, électronique, X, etc. Ils modifient leur réponse, absorbent une partie de la réponse ou absorbent une partie de l'énergie du faisceau incident, etc.

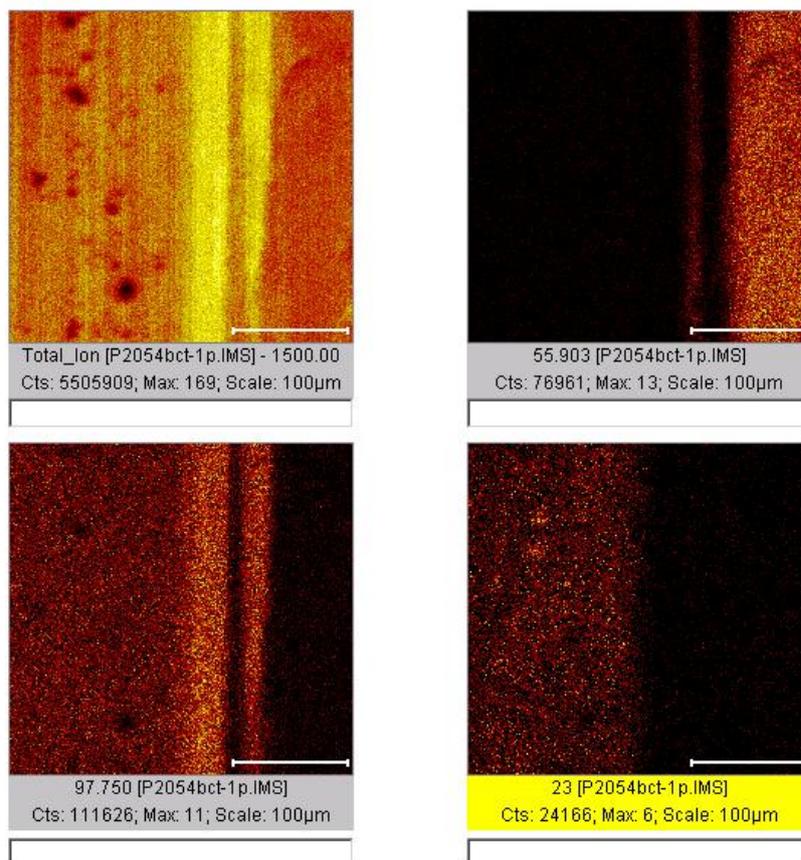


Figure A2. 6 - Exemple de cartographie chimique effectuée par ToF-SIMS. De chaque zone peut être retiré un spectre spécifique

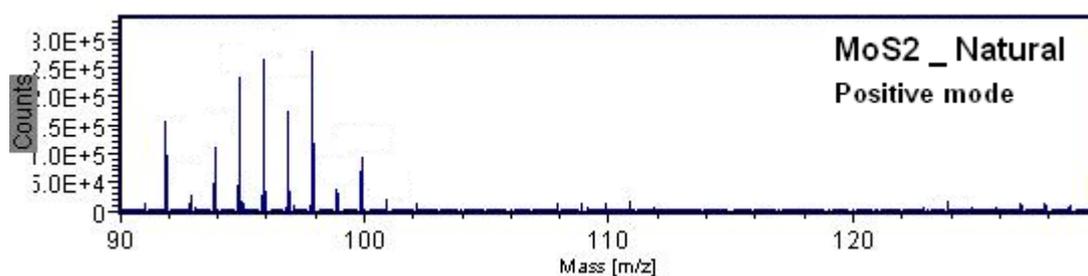


Figure A2. 7 - Portions de spectre obtenu lors d'une analyse ToF-SIMS en mode positif

Le ToF-SIMS permet à la fois de cartographier la répartition des espèces chimiques en extrême surface (Figure A2. 6), et d'analyser des zones très locales. Il est notamment possible de définir des zones d'analyse particulières, les R.O.I. (Region Of Interest). Un spectre spécifique à ces zones est extrait du spectre global obtenu sur la surface entière. Ceci peut être utile lors de l'étude de la zone de transition entre l'intérieur et l'extérieur de la trace de frottement (Figure A2. 6).

L'analyse ToF-SIMS étant une méthode d'analyse d'extrême surface, elle est très sensible au relief de la surface à analyser. Dans le cas d'une surface accidentée, typiquement une

surface ayant subi des sollicitations tribologiques à grande échelle, plusieurs analyses sur une même zone seront nécessaires.

Description détaillée des spectres MoS₂ présentés dans le chapitre III, section 2.1.2.3.

Lorsque la lecture des spectres fait appels aux informations obtenues avec les analyses MEB et EDX, ces dernières sont disponibles dans le chapitre III, sections 2.1.2.1 et 2.1.2.2.

Les Figure A2. 8 et Figure A2. 9 montrent les zones d'intérêts des spectres obtenus lors des analyses réalisées, dans les modes négatifs et positifs respectivement, sur le MoS₂ après 150 cycles de frottement. Sur chaque figure se trouvent deux spectres liés à l'essai de frottement : un spectre mesuré à l'extérieur de la trace (spectres a1) et un à l'intérieur (spectres a2). A ces 2 spectres est ajouté un spectre référence mesuré sur une poudre de MoS₂ naturel (spectres b). Seuls ces spectres sont présentés car expriment explicitement les modifications rencontrées pour toutes les éprouvettes et à tous les stades du frottement.

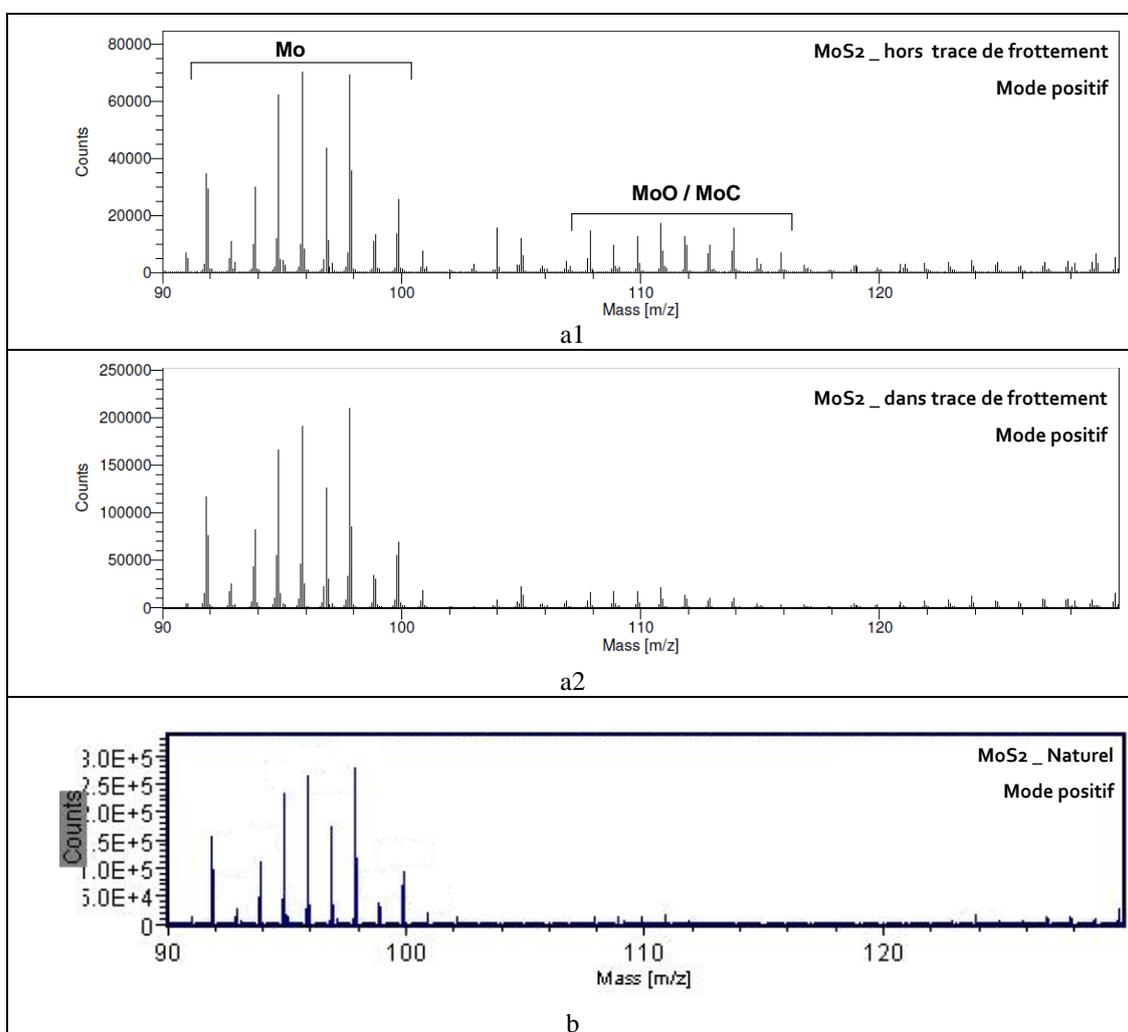


Figure A2. 8 – Spectre ToF-SIMS du MoS₂ en mode positif : dépôt MoS₂ en dehors (a1) et dans la trace (a2) de frottement après 150 cycles, (b) Spectre de la poudre de MoS₂ naturel.

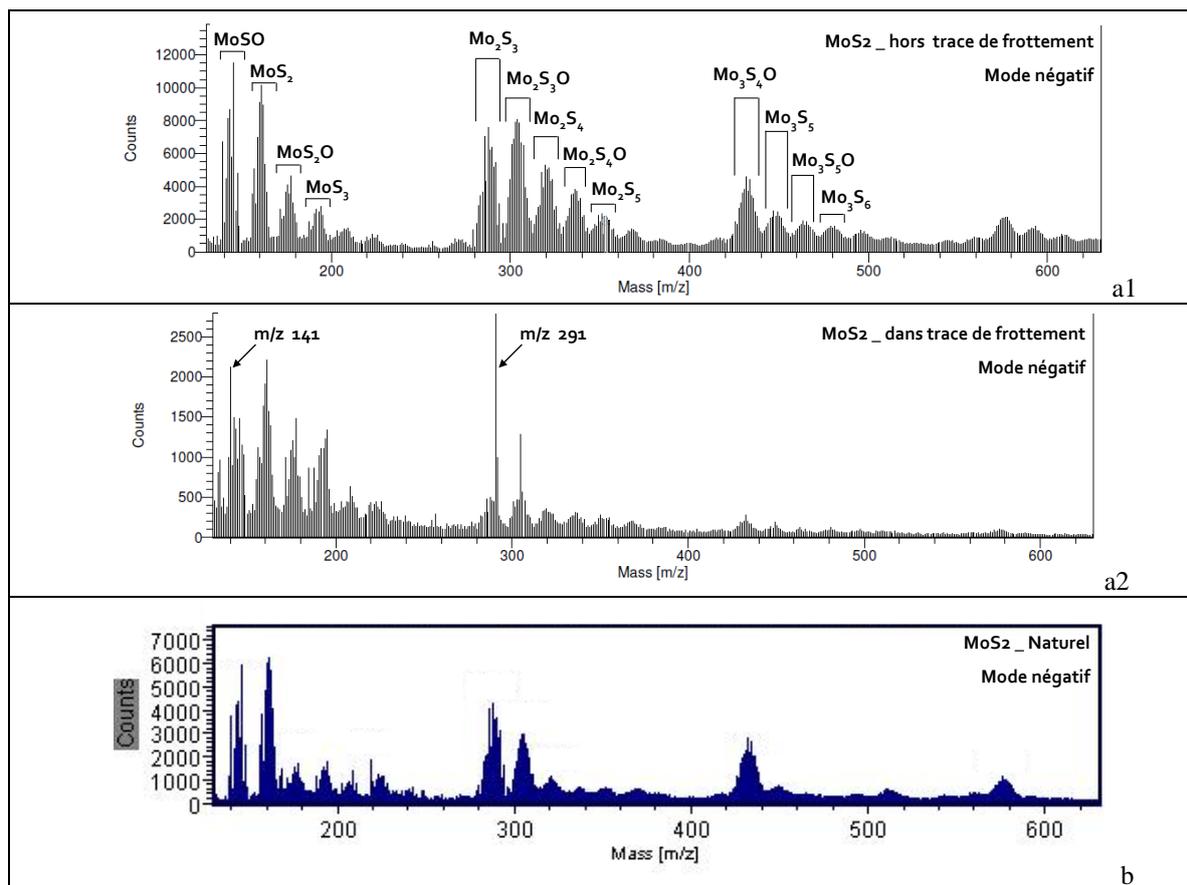


Figure A2. 9 - Spectre ToF-SIMS du MoS₂ en mode négatif : dépôt MoS₂ en dehors (a1) et dans la trace (a2) de frottement après 150 cycles, (b) Spectre de la poudre de MoS₂ naturel.

	ToF-SIMS Ions	Poudre MoS ₂ nat.	3 cycles		10 cycles		150 cycles	
			En dehors	Dedans	En dehors	Dedans	En dehors	Dedans
Intensités normalisées	MoSO	20.6 4 ± 0.62	24.1 8 ± 0.62	5.87 ± 0.68	24.91 ± 0.17	7.20 ± 0.32	26.47 ± 2.07	9.63 ± 0.62
	MoS ₂ ⁻	27.5 8 ± 2.38	23.5 5 ± 0.61	6.62 ± 0.77	23.36 ± 1.16	20.16 ± 1.38	27.14 ± 3.00	9.91 ± 0.80
	MoS ₂ O ⁻	9.30 ± 0.45	12.8 2 ± 0.39	4.58 ± 0.58	12.88 ± 0.80	7.55 ± 0.45	15.34 ± 1.69	7.31 ± 0.61
	MoS ₃ ⁻	8.64 ± 0.34	8.30 ± 0.21	4.13 ± 0.50	8.30 ± 0.48	9.29 ± 0.70	10.03 ± 0.95	7.09 ± 0.62
	Mo ₂ S ₃ ⁻	30.2 6 ± 5.33	25.0 9 ± 0.54	2.63 ± 0.65	24.97 ± 1.33	8.96 ± 0.12	27.81 ± 3.01	4.17 ± 0.43
Ratio des intensités normalisées des ions comparé au MoS ₂ ⁻	MoSO	74.8 %	102. 7%	88.7 %	106.6 %	35.7 %	97.5 %	97.2 %
	MoS ₂ O ⁻	33.7 %	54.4 %	69.1 %	55.1 %	37.5 %	56.5 %	73.8 %
	MoS ₃ ⁻	21.3 %	35.2 %	62.4 %	35.5 %	46.0 %	37.0 %	71.5 %
	Mo ₂ S ₃ ⁻	109. 7%	110. 0%	39.7 %	106.9 %	44.4 %	102.5 %	42.1 %

Tableau A2. 2 – Intensités normalisées ($\times 10^{-3}$) de différents ions moléculaires calculées depuis les spectres MoS₂ obtenus à 3 cycles, 10 cycles et 150 cycles (en dehors et dans la trace de frottement). Mode négatif.

Le Tableau A2. 2 regroupe les intensités normalisées¹ mesurées pour différents ions moléculaires. Ces ions moléculaires sont uniquement obtenus dans le mode négatif. Sont également présentés les ratios d'intensités entre les intensités normalisées mesurées pour ces différents ions moléculaires et celle mesurée pour l'ion moléculaire MoS_2^- . L'intensité normalisée du pic $m/z = 291$ qui est caractéristique d'un contaminant phthalate est soustraite à l'intensité normalisée totale du cluster² de m/z correspondant à l'ion moléculaire Mo_2S_3^- . Il en est de même pour le pic $m/z = 163$ et le cluster de m/z correspondant à l'ion moléculaire MoS_2^- . En effet, conserver leur intensité dans l'intensité normalisée totale du cluster fausserait l'analyse.

7.1.1.1.1 Lecture des spectres

7.1.1.1.1.1 Spectre poudre MoS_2 naturel

Mode positif (Figure A2. 8b) :

Le spectre mesuré ne présente que le pattern isotopique de l'ion Mo^+ . Il ne présente aucune trace de contamination.

Mode négatif (Figure A2. 9b) :

Le spectre démontre que le MoS_2 n'est pas pur mais contient également des ions moléculaires oxydés (MoSO^- , MoS_2O^- , $\text{Mo}_2\text{S}_3\text{O}^-$, $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{O}^-$) et des ions moléculaires non oxydés de hautes masses (MoS_3^- , Mo_2S_3^- , Mo_3S_5^-).

Lorsque le MoS_2 est en contact avec l'air, il s'oxyde naturellement et ce, même à faible température [Win1967][Lan1974]. Ce lent processus d'oxydation est limité aux couches externes des particules et semble les protéger d'une oxydation plus importante. L'apparition d'ions moléculaires oxydés sur le spectre semble donc être justifié.

En ce qui concerne les ions moléculaires non oxydés de hautes masses, la détection des ions MoS_3^- , Mo_2S_3^- , et Mo_2S_5^- a déjà été rapportée [Lan1974]. En ce qui concerne les ions moléculaires contenant plus de deux atomes de Mo, leur existence a été identifiée par ToF-SIMS sur de la poudre MoS_2 commerciale [Ciz2003]. Par conséquent le MoS_2 naturel peut tout à fait contenir l'ion Mo_3S_5^- . De plus, le pattern de ce cluster ressemble également fortement au pattern théorique de cet ion.

Par conséquent, le MoS_2 naturel n'est pas du MoS_2 en tant que tel mais bien un MoS_2 oxydé sous forme d'une phase $\text{Mo}_x\text{S}_y\text{O}_z$, du moins en extrême surface. Cette constitution ne semble pas empêcher l'obtention d'un faible facteur de frottement.

7.1.1.1.1.2 Spectre dépôt MoS_2 non frotté

¹ L'intensité normalisée d'un ion est l'intensité mesurée pour cet ion divisée par (l'intensité totale du spectre – l'intensité de quelques contaminants dont la détection est très dépendante des réglages machines) (cf. **Chap. II**) l'intensité normalisée permet de comparée le niveau de détection d'un ion, et donc sa présence, d'un spectre à un autre.

² Un cluster de m/z est l'ensemble des m/z correspondant à un ion. Par exemple, pour le MoO^+ , le cluster comprend 7 m/z compris entre $m/z = 107$ et $m/z = 116$.

Mode positif (Figure A2. 8a) :

Le spectre obtenu montre que contrairement à la poudre de MoS₂ naturel, le dépôt présente une légère contamination. En effet, en plus du pattern isotopique de l'ion Mo⁺, un pattern isotopique résultant de la combinaison des patterns isotopiques des ions MoO⁺ et MoC⁺ est également présent.

La présence des ions MoO⁺ et MoC⁺ peut être respectivement due aux interactions entre le MoS₂ et l'eau résiduelle [Buc1987] et le carbone C pouvant provenir à la fois des gaz résiduels contenus dans l'enceinte de dépôt mais aussi de la cible MoS₂ utilisée [Mar1993]. Il a également été supposé, mais non démontré, que des composés Mo-S-C pouvaient résulter d'interactions chimiques avec le plasmas durant les opérations de dépôt [Pri1989]. De plus, le MoS₂ démontre une grande sensibilité à la contamination par CO, CO₂ ([Kra2001] et spectrométrie de masse), et C_xH_y (cf. spectrométrie de masse) accentuant ainsi la possibilité de réactions chimiques avec le MoS₂. Les analyses EDX montrent aussi que O et C sont présents en quantité importante dans le dépôt non frotté, ce qui est en accord avec les analyses ToF-SIMS.

Mode négatif (Figure A2. 9a) :

Le spectre révèle une structure moléculaire bien plus complexe que celle de la poudre de MoS₂ naturel. En effet, les ions moléculaires de haute et faible masse, oxydés et non oxydés sont plus nombreux et beaucoup plus détectés. Une telle hétérogénéité peut, à la manière des ions MoO⁺, résulter des interactions chimiques entre le MoS₂ et l'eau résiduelle contenue dans l'enceinte de dépôt lors des opérations de dépôt [Buc1983][Buc1987]. Ces interactions sont notamment connues pour produire des oxydes dans le plasma et pour modifier la microstructure du dépôt durant la croissance du dépôt. De plus, Fleishauer *et al* [Hil1990] ont montré l'existence d'une phase MoS_(2-x)O_x dans des dépôts communs de MoS₂.

Les ions moléculaires liés à des composés chimiques tels que MoO₂, MoO₃, MoSO, MoS₂O, Mo₂S₄O [Pri19889][Buc1987] peuvent être détectés, non seulement à la surface du dépôt, mais aussi dans son volume.

Par conséquent, le dépôt utilisé industriellement n'est pas un dépôt MoS₂ en tant que tel mais un dépôt « MoS_xO_yC_z ». L'EDX montre une homogénéisation, sur une épaisseur de 800nm à 250 nm, de la composition chimique du dépôt après frottement. En est-il de même pour la composition moléculaire de l'extrême surface ?

7.1.1.1.3 Spectre dépôt MoS₂ frottéMode positif (Figure A2. 8a) :

Le spectre ne montre aucune différence sur le pattern isotopique de l'ion Mo⁺ après frottement contrairement aux patterns isotopiques des ions MoO⁺ et MoC⁺. En effet, la détection de ces derniers est très inférieure à celle obtenue avant frottement. Ces deux ions ont des patterns faisant intervenir approximativement les mêmes m/z (Annexe 4). Le pattern isotopique résultant de l'analyse après frottement a une forme relevant plus du MoO⁺ que du

MoC⁺. Cependant, une légère contribution de l'ion MoC⁺ au pattern est détectée. Néanmoins, la diminution de la détection de ces ions constitue une autre preuve du « nettoyage » subit par le dépôt lors du glissement et mis en avant par la spectrométrie de masse et les analyses EDX

Les mesures montrent également une présence plus importante de phtalates ($m/z = 149$) avant frottement qu'après. Cependant, avant de conclure sur d'éventuels changements de réactivité et/ou de tension de surface induisant une adsorption de ce contaminant, il est nécessaire d'étudier le spectre obtenu en mode négatif.

Mis à part la détection de phtalates, le spectre est très similaire à celui obtenu pour la poudre de MoS₂ naturel.

Mode négatif (Figure A2. 9a) :

Le spectre montre une décroissance très nette de la détection des ions moléculaires de haute masse dont m/z correspondant sont supérieurs à 240. Ces ions moléculaires sont ceux qui contiennent plus d'un atome de Mo.

En ce qui concerne les ions moléculaires contenant un atome de Mo, le Tableau A2. 2 montre que les intensités normalisées des ions moléculaires MoS₂O⁻ et MoS₃⁻ ont augmenté comparées à l'intensité normalisée de l'ion MoS₂⁻. Ce constat est particulièrement marqué pour l'ion MoS₃⁻. L'intensité normalisée de l'ion MoSO⁻ a, au contraire, diminué. Une contribution organique ($m/z = 141$) au cluster de m/z relatifs à cet ion est détectée. Malheureusement, cette masse ne nous permet pas de conclure quant à la nature de la molécule organique en question.

Les mesures et ratios calculés exposés dans le Tableau A2. 2 démontrent que la nature chimique de la trace après 150 cycles de frottement est similaire à celle obtenue après 3 cycles de frottement. Les variations des ratios entre les ions MoSO⁻, MoS₂O⁻, MoS₃⁻ et Mo₂S₃⁻ avec l'ion MoS₂⁻ entre les cycles 3 et 10 sont inverses à celles obtenues entre les cycles 10 et 150.

Contrairement au dépôt non frotté, c'est-à-dire hors trace, l'analyse ToF-SIMS démontre que dans la trace l'ion SO₂⁻ est plus détecté que l'ion SO₃⁻, et ce aux cycles 3, 10 et 150. Le frottement induit donc un renversement d'importance entre les deux ions au profit de l'ion SO₂⁻.

Pour finir, les phtalates ($m/z = 291$ et 121) sont plus détectés à l'intérieur de la trace qu'à l'extérieur ce qui contredit l'observation faite en mode positif. Cette contradiction peut être issue de la réactivité de surface qui, par modification suite au frottement, facilite la création d'ions secondaires négatifs après impact des ions Au⁺ au détriment des ions positifs. La contradiction peut aussi provenir d'un effet de matrice.

Références

- [Win1967] Winer WO. Molybdenum disulfide as a lubricant: a review of the fundamental knowledge. *Wear* 10 (1967) 422-52
- [Lan1974] Lansdown AR. Molybdenum Disulfide Lubrication; Swansea Tribology Center, U.K.; 1974

- [Ciz2003] Cizaire L. Lubrification limite par les nanoparticules (in French). PhD Thesis N°Ordre : 2003-26. 2003
- [Buc 1983] Buck V. Morphological properties of sputtered MoS₂ films. Wear 91 (1983) 281-288
- [Buc1987] Buck V. Preparation and properties of different types of sputtered MoS₂ films. Wear 114 (1987) 263-274
- [Mar1993] Martin JM, Donnet C, Le Mogne Th, Epicier Th. Superlubricity of molybdenum disulphide. Phy. Rev. B 48(number 14) (1993) 10583-10588
- [Pri1989] Price WB, A Surface Chemical Examination of Sputter-Deposited MoS₂ Films ESA-ESTL-TR-0083, 1989
- [Kra2001] Kragelsky I.V, Alisin V.V, Tribology – Lubrication, friction, and wear, Tribological in Practice Series, Neale M.J, Polak T.A, Taylor C.M (Eds.), Professional Engineering Publishing Limited 2001
- [Hil1990] Hilton MR, Bauer R, Fleischauer PD. Tribological performance and deformation of sputtered-deposited MoS₂ solid lubricant films during sliding wear and indentation contact. AD-A231 0003; TR-0089(4945-03)-4, 1990

Annexe 3 _ Tribomètre Pedeba

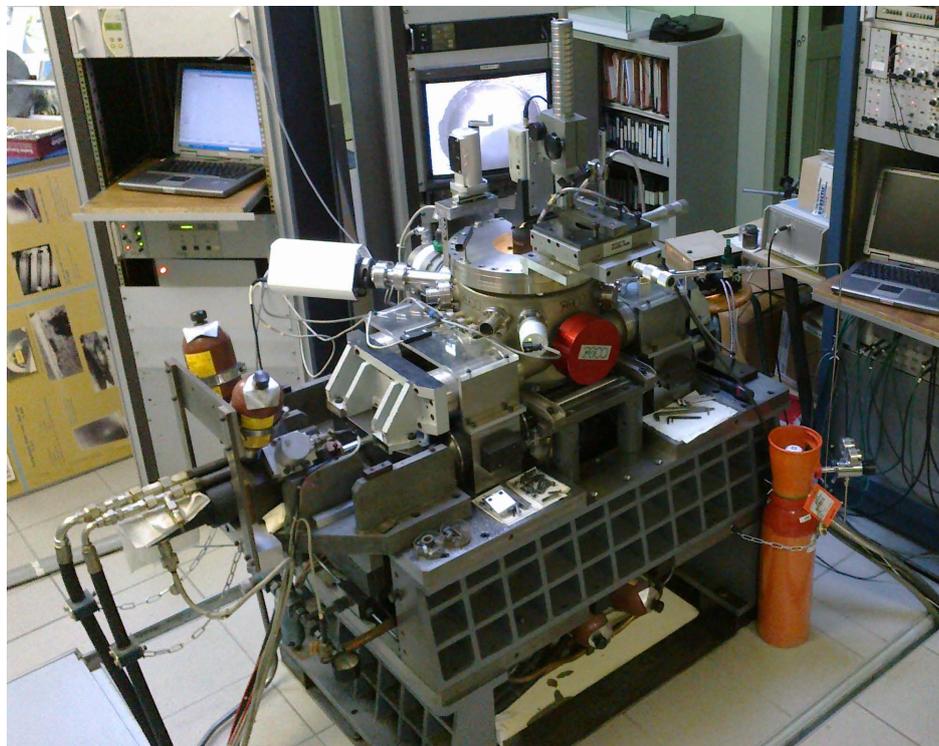
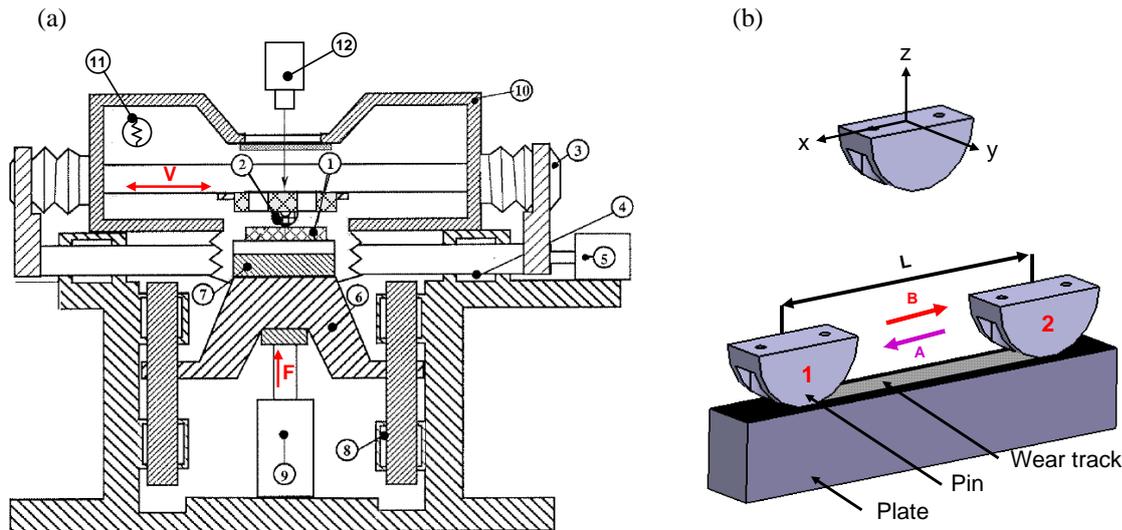


Figure A3. 1 - Dispositif Pedeba équipé de l'enceinte à vide

Le simulateur PEDEBA (Figure A3. 1) a un encombrement d'environ 1m^3 , une masse de 1 tonne montée sur une masse sismique de 5 tonnes. L'ensemble est monté sur ressorts d'amortisseur dans une fosse.

Une table en translation permet de mettre en mouvement relatif et en contact deux éprouvettes, appelées 1^{er} corps, afin de simuler les conditions de contacts. Les éprouvettes se composent généralement d'une éprouvette plane fixe et d'un galet fixe ou en rotation (monté sur un moteur). La charge est appliquée par vérins hydrauliques, la mesure des efforts de contact peut se faire via une platine de mesure 3D. Il existe différentes configurations de contact (plan/plan, galet (\approx tonneau)/plan, cylindre/plan, sphère/plan), différentes conditions de contacts (continu ou oscillant) et différentes cinématiques (roulement pur, glissement pur, roulement avec taux de glissement allant de 0% à 100%). L'amplitude minimale de translation de la table est de quelques μm et l'amplitude maximale est 80mm. Attention, sur un aller, 2 zones transitoires (en entrée et en sortie) et 1 zone de régime stable au centre peuvent être observées suivant le type de cinématique. La fréquence maximale est de 100 Hz et la fréquence minimale est de quelques mHz. La fréquence dépend de l'amplitude, et vice versa. En effet, plus la fréquence sera élevée, plus l'amplitude sera faible. L'asservissement est de type maître/esclave, la table étant le maître. Pour un fonctionnement optimal, une plage d'effort de charge maximale existe et est [100N ; 1500 N].



(a) Schéma du tribomètre: 3+4+5=assemblage supérieur & 6+7+8+9=assemblage inférieur

- 1 - Eprouvette inférieure plane,
- 2 - Eprouvette supérieure bombée,
- 3&4 - Colonnes horizontales,
- 5- Vérin hydraulique,
- 6- Colonnes verticales et table inférieure,
- 7- Cellule de mesure de forces piézoélectrique tri-axiale,
- 8- Palier hydrostatique,
- 9- Vérin hydraulique,
- 10- Enceinte à vide,
- 11 - Spectromètre de masse,
- 12 - Caméra vidéo.

(b) Principe des essais réalisés:

- 1 - La force verticale est appliquée en position 1,
- 2 - Un mouvement alternatif $B + A$ est appliqué avec une amplitude L ,
- 3 - Après n cycles, le mouvement est arrêté et le contact est déchargé en position 2.

Figure A3. 2 - Schéma du dispositif Pedeba et principe des essais réalisés.

Ce dispositif est équipé d'une chambre environnementale co-développée avec le CNES et spécifique au dispositif. Cette chambre reprend les mouvements imposés par les verins 5 et 9 grâce aux colonnes 3 et au soufflet vertical (Figure A3. 2a). Afin d'assurer l'étanchéité de la chambre, des soufflets métalliques sont employés (Figure A3. 2a). L'inconvénient des soufflets est qu'ils piègent des espèces dans tous les interstices et angles dus à leur géométrie. Ainsi, quelle que soit la configuration environnementale, nous avons choisi d'effectuer, juste avant l'essai, 50 translations sans contact appliquées, avec la vitesse et l'amplitude imposées durant l'essai en question. Le but est d'homogénéiser l'atmosphère d'essai (cas air et azote) ou de faire désorber les soufflets pour en retirer les contaminants. Pour les essais sous vide notamment, cela nous permet de minimiser au maximum l'effet machine sur la mesure et l'analyse du spectre de masses. Le nombre de 50 cycles a été déterminé suite à des essais à vide (sans échantillon dans la chambre). Ce nombre correspond au nombre de cycles au bout desquels l'atmosphère de la chambre est re-stabilisée. L'emploi de la chambre environnementale imposait initialement aux éprouvettes le montage suivant : plan au-dessus et galet en dessous. Dans cette configuration, les particules de 3^{ème} corps tombent par gravité pour certaines d'entre elles. Or les liaisons mécaniques visées par cette étude sont des liaisons

dans lesquelles le contact est confiné, ce qui facilite la recirculation du 3^{ème} corps. De même, en microgravité les particules resteront a priori plus facilement dans le contact ou aux abords du contact. Il a donc été décidé d'inverser le montage des éprouvettes. Cette inversion permet une visualisation partielle de la trace au travers d'un hublot. Attention, lorsque la chambre est en sous vide, un lest de 200kg doit être placé sur le bâti mobile pour contrer la force d'aspiration due au vide.

Lorsque tout l'appareillage est monté dans l'enceinte, le volume occupé est compris entre 15 et 20 L. Il est à noter que pour la mise sous vide, la dépression engendrée par le vide impose de lester le bâti et l'équipage mobile de 200kg. Auquel cas, les colonnes montées sur paliers hydrauliques ne viennent pas en buté. La température dans la chambre oscille entre 36 et 40°C, ces températures sont inhérentes au fonctionnement de PEDEBA lorsqu'il n'y a pas de régulation. Par l'emploi de fluides caloporteurs, il est possible, sous air, d'évoluer dans une gamme de température allant de -170°C et +140°C.

La configuration de contact utilisée dans notre étude est le contact galet sur plan en glissement pur grande amplitude (Figure A3. 2b). Compte tenu de la gamme de chargement applicable au contact par le dispositif, la géométrie du galet a été définie comme suit : $R_x = 12,5\text{mm}$ et $R_y = 500\text{mm}$ (cf. Figure A3. 2b). Ainsi, une charge de 1000N est appliquée afin d'obtenir la pression de contact requise : 1 GPa (maximum de pression de Hertz). Les capteurs de forces piézoélectriques montés dans l'enceinte ont une précision de mesure de $\pm 0,1\text{N}$. Un anneau de mesure d'efforts équipé de jauges de déformation, placé sur l'équipage mobile mais hors de la chambre, permet lui aussi la mesure d'effort vertical à $\pm 1\text{N}$. Par conséquent, lorsque le facteur de frottement calculé est faible ($< 0,1$), la précision est, au plus large, de $\pm 0,002$.

Chaque atmosphère d'essai utilisée au cours de la thèse est obtenue de la manière suivante :

- l'ultravide : le niveau à vide dans la gamme 10^{-6} Pa est atteint grâce à un système de pompage composé d'une pompe à palettes couplée avec une turbo-pompe. La pression ambiante est mesurée avec une jauge de pression à cathode froide VSM72 (5.10^{-9} mbar - 1000 mbar).
- le vide modéré : le niveau de vide de 5.10^{-3} Pa est atteint grâce au même système de pompage que pour l'ultravide. Cependant, la pompe turbo moléculaire n'est réglée qu'à 25% de ses capacités et la vanne d'isolement est utilisée afin de stabiliser manuellement le niveau de vide.
- l'ambiance azote sec : un pompage jusqu'à un niveau de vide de 1.10^{-4} Pa est effectué. La vanne d'isolement est ensuite fermée. Immédiatement après la fermeture de la vanne, l'azote est introduit via une vanne d'admission de gaz. Dès lors que la pression dans l'enceinte atteint 0,98 bar, la vanne est fermée.
- l'ambiance air humide : le niveau d'humidité est obtenu grâce à l'emploi de sel $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Une solution d'eau saturée en sel est contenue dans un erlenmeyer. Ce dernier est relié à une enceinte à vide par deux tuyaux dont l'un est relié à une pompe péristaltique. La pompe en question fait circuler l'air contenu dans l'enceinte

d'essai par l'erlenmeyer afin d'homogénéiser le taux d'humidité. Un hygromètre monté à côté du galet et à 10mm au dessus de la piste permet de suivre en continu le taux d'humidité proche du contact (Figure A3. 3).

Mis à part les essais sous air, les opérations de montage et de démontage des éprouvettes sont réalisées sous flux d'argon sec. Lors du démontage l'éprouvette plane est placée dans une boîte fermée. Toute l'opération se passe dans l'enceinte, ainsi la boîte est remplie d'argon ce qui minimise le risque de contact avec l'air. Car l'argon est plus lourd que l'air.

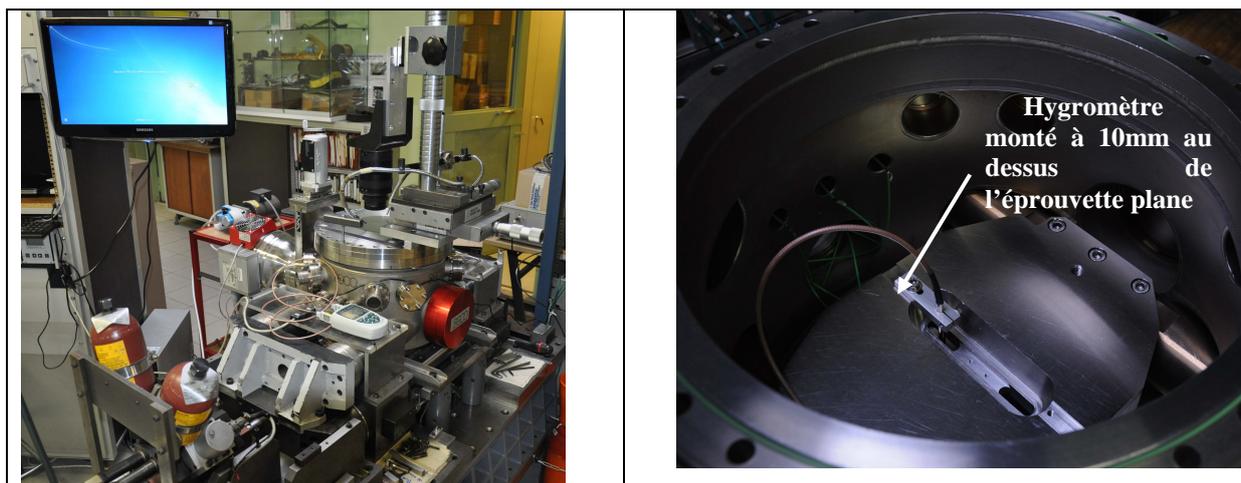


Figure A3. 3- Montage pour essais sous air à hygrométrie contrôlée

Afin de vérifier la reproductibilité des essais, des essais ont été réalisés avec le MoS_2 colonnaire. La Figure A3. 4 montre les courbes des différents essais arrêtés et des 150 premiers cycles de l'essai « longue durée de vie ». On remarque la bonne reproductibilité des essais. Les Figure A3. 5, Figure A3. 6 et Figure A3. 7 montrent que les tendances entre les essais MoS_2 avec des éprouvettes PEDEBA et des éprouvettes SIMS semblent conservées. En effet, sur les essais PEDEBA, il semble y avoir 3 phases comme définies sur la Figure A3. 5. Ces 3 phases se retrouvent sur l'essai « longue durée de vie » (Figure A3. 6 et Figure A3. 7). Il apparaît donc que le comportement du MoS_2 soit le même avec une étendue plus importante de chaque phase sur les éprouvettes SIMS.

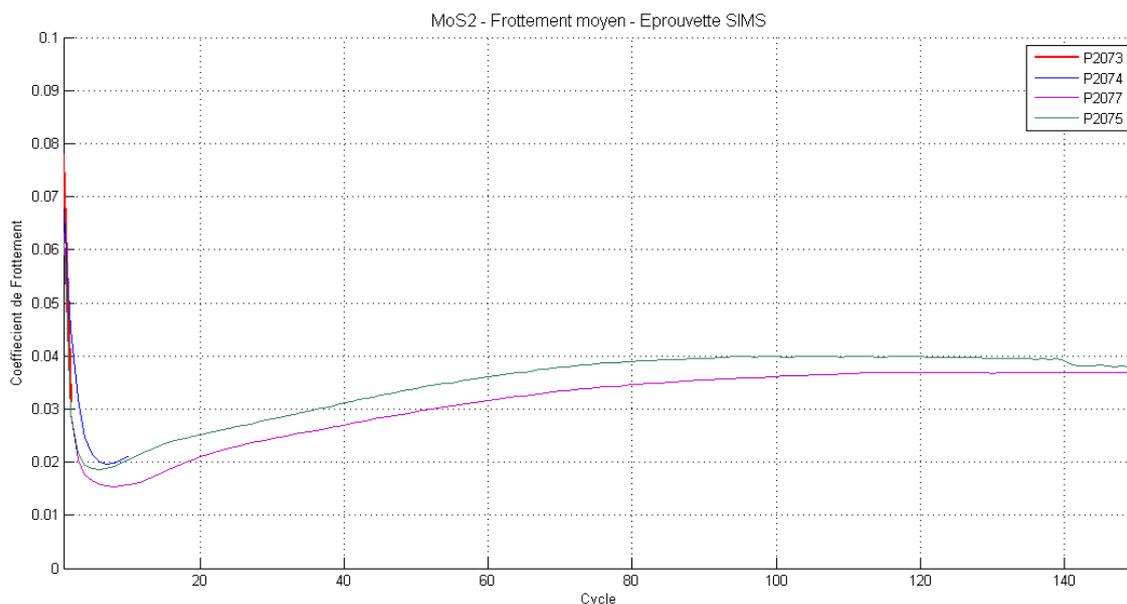


Figure A3. 4 - P2073, P2074 et P2075 : courbes des essais arrêtés MoS₂ avec éprouvettes SIMS. P2077 : courbes de l'essai « longue durée de vie » (150 1^{er} cycles)

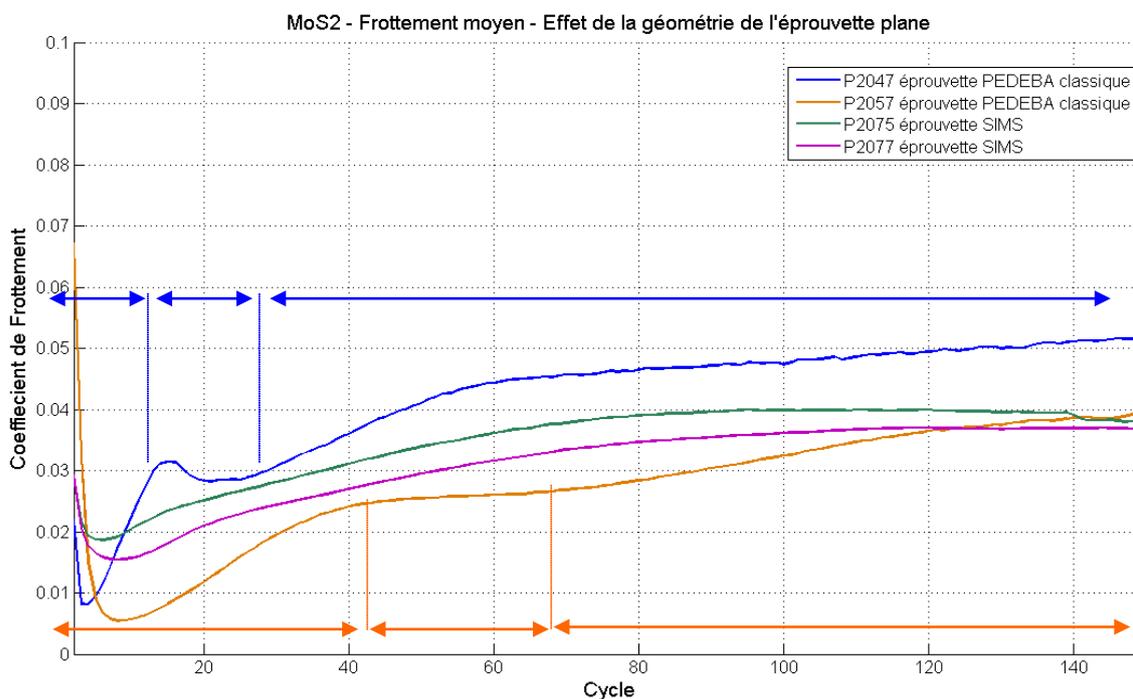


Figure A3. 5 - Comparaison des courbes de frottement MoS₂ avec éprouvettes PEDEBA et SIMS sur 150 cycles

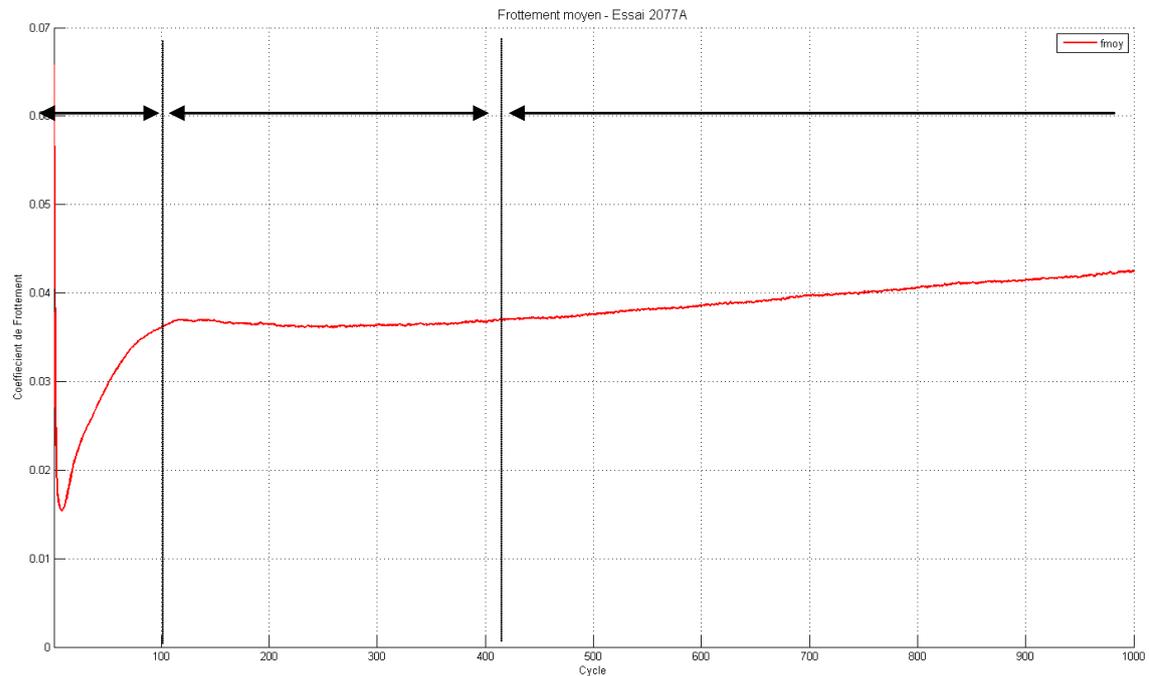


Figure A3. 6 - Frottement moyen sur les 1000 premiers cycles de l'essai longue durée de vie MoS₂

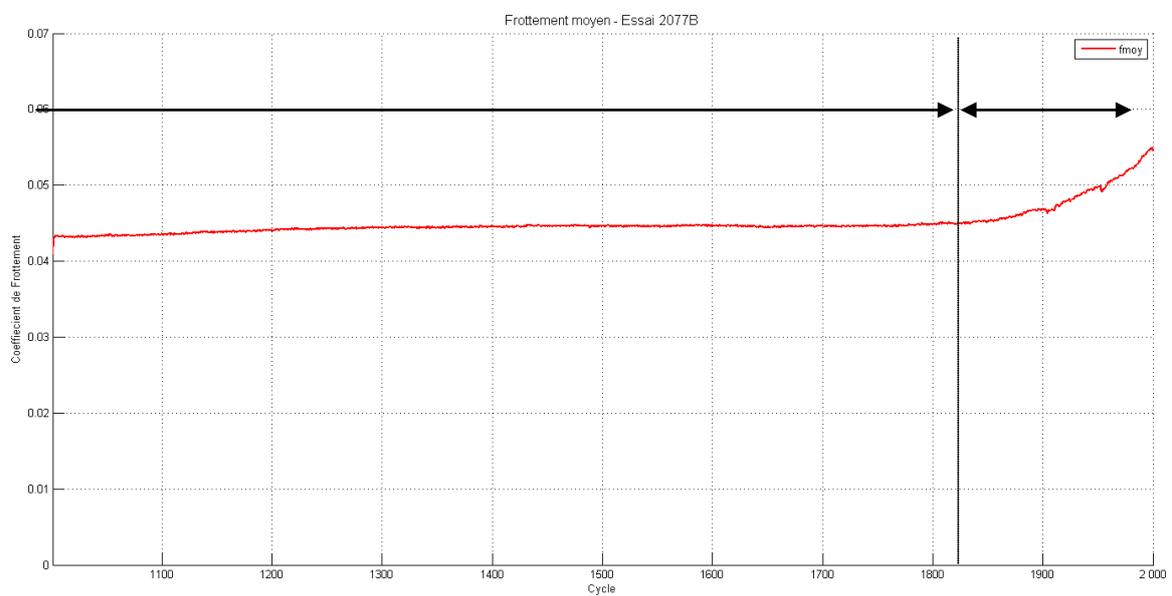
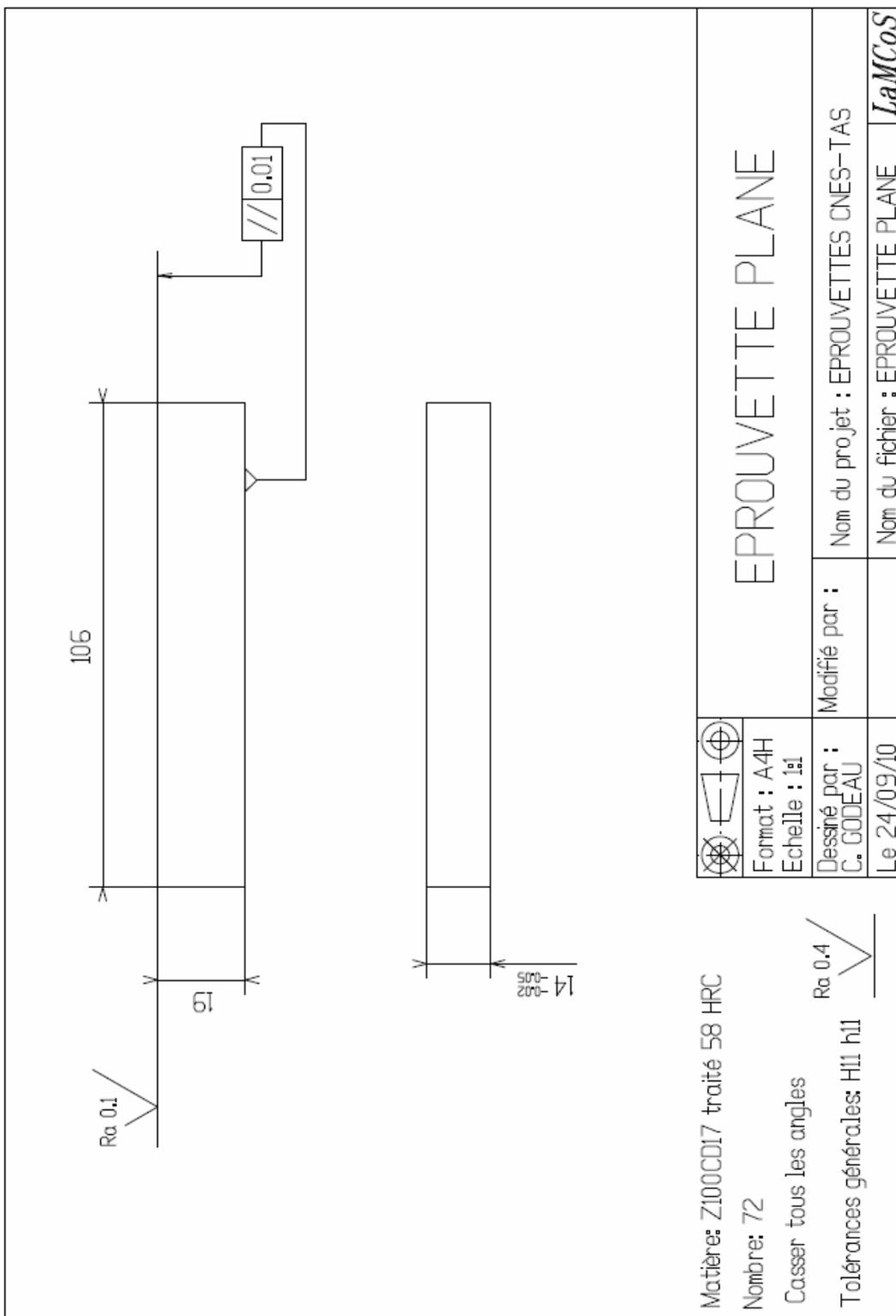


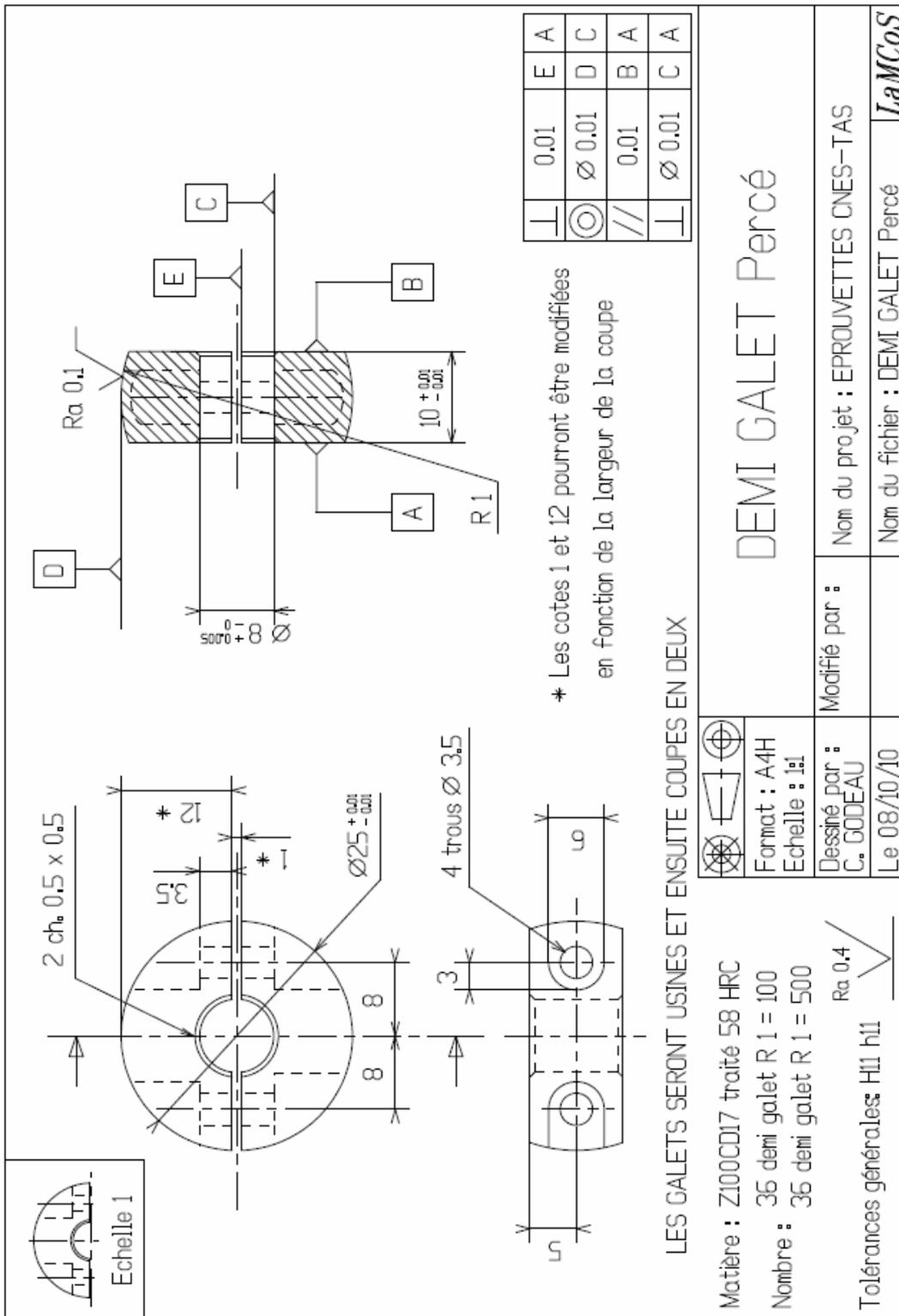
Figure A3. 7 - Frottement moyen sur les cycles [1000 ; 2000] de l'essai longue durée de vie MoS₂

Annexe 4 _ Plan des éprouvettes

EPROUVETTE PLANE CLASSIQUE



DEMI GALET



EPROUVETTE SIMS

