



HAL
open science

Contribution à l'étude du comportement tribologique et des propriétés mécaniques de polymères thermoplastiques chargés de lubrifiants solides en poudre

Basma Ben Difallah

► To cite this version:

Basma Ben Difallah. Contribution à l'étude du comportement tribologique et des propriétés mécaniques de polymères thermoplastiques chargés de lubrifiants solides en poudre. Autre. Université de Franche-Comté; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2014. Français. NNT: 2014BESA2007. tel-01589657

HAL Id: tel-01589657

<https://theses.hal.science/tel-01589657>

Submitted on 18 Sep 2017

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.



THESE

Présentée à

L'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

**Dans la discipline
GÉNIE MÉCANIQUE**

Par

Basma BEN DHIFALLAH épouse BEN SAÏD

(Mastère en Matériaux&Surfaces)

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT
TRIBOLOGIQUE ET DES PROPRIETES MECANQUES
DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES CHARGES
DE LUBRIFIANTS SOLIDES EN POUDRE**

Soutenu le 07 Mars 2014, devant le jury composé de :

M. Hachmi BEN DALY	(Professeur, ENI Sousse)	Président
M. Bernard NORMAND	(Professeur, INSA Lyon)	Rapporteur
M. Mondher ZIDI	(Professeur, ENI Monastir)	Rapporteur
M. Hanlin LIAO	(Professeur, UT Belfort-Montbéliard)	Membre
M. Luc CARPENTIER	(Maître de conférences, IUT Besançon)	Membre
M. Maher DAMMAK	(Professeur, IPEI Sfax)	Membre
M. Guy MONTEIL	(Professeur, ENSMM)	Co-directeur de thèse
M. Mohamed KHARRAT	(Professeur, IPEI Sfax)	Co-directeur de thèse

*A mes parents,
A mon mari et mon fils ADAM,
A ma famille.*

AVANT-PROPOS

Le travail consigné dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Systèmes ElectroMécaniques (*LASEM / Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax*) ainsi que dans le département Mécanique Appliquée (*MEC'APPLI / Institut Franche-Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique-Sciences et Technologies*). Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude aux directions de ces deux laboratoires pour la confiance qu'elles m'ont accordées.

Mes remerciements vont ensuite tout naturellement à Monsieur Mohamed KHARRAT «*Professeur à l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Sfax*» qui a dirigé ce travail avec beaucoup de rigueur et d'implication. Je remercie également Monsieur Guy MONTEIL «*Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques de Besançon*» pour sa gentillesse et son soutien lors de mes séjours passés à Besançon. Je tiens à leur témoigner ma profonde reconnaissance pour tout le temps passé à réfléchir, à discuter et à m'encadrer.

J'exprime ma reconnaissance envers Messieurs les professeurs Bernard NORMAND «*INSA Lyon*» et Mondher ZIDI «*Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir*» pour avoir accepté d'examiner de façon très détaillée mon mémoire et d'en proposer un rapport. Un grand merci également à Messieurs les professeurs Hachmi BEN DALY «*Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse*» qui m'a fait l'honneur d'être président du jury de thèse et Hanlin LIAO «*Université Technologique de Belfort-Montbéliard*» pour avoir accepté d'en être l'examineur.

Je voudrais vivement remercier Monsieur Maher DAMMAK «*Professeur à l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Sfax*» pour avoir accepté de participer au jury, aussi pour le soutien apporté au cours de tous mes travaux.

Je souhaite également remercier Monsieur Luc CARPENTIER «*Maître de conférences à l'Institut Universitaire de Technologie Besançon-Vesoul*» d'avoir fait tout ce chemin et

participer au jury, je lui remercie aussi pour son aide et ses conseils lors de l'utilisation du microtribomètre pion-plan alterné.

Je tiens à exprimer mes amitiés à Christelle TISSERAND, qui a toujours été présente au cours de ces années de thèse.

Je remercie également tous les membres du laboratoire LASEM et du département MEC'APPLI qui ont participé de près ou de loin à cette étude.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à mes parents, mon époux et toute ma famille pour leurs encouragements et leur constat soutien.

Basma BEN DHIFALLAH

Mars 2014

SOMMAIRE

Introduction générale	x
------------------------------	----------

1. Cadre des travaux	x
2. Contexte scientifique	xi
3. Problématique de l'étude	xi
4. Organisation du mémoire	xii

Premier chapitre : État de l'art	1
---	----------

1. Introduction	1
2. Polymères thermoplastiques	1
2.1 Généralités	1
2.2 Morphologies microstructurales des polymères	3
2.2.1 État amorphe	4
2.2.2 État semi-cristallin	5
2.3 Déformation et endommagement des polymères	8
2.3.1 Aspects microscopiques de la déformation de la phase amorphe	8
2.3.2 Aspects microscopiques de la déformation de la phase cristalline	15
2.3.3 Aspects macroscopiques de la déformation : la striction	16
2.4 Tribologie des polymères	18
2.4.1 Frottement des polymères	18
2.4.2 Usure des polymères	21
3. Polymères thermoplastiques chargés de lubrifiants solides	23
3.1 Les lubrifiants solides	23
3.1.1 Les additifs solides de lubrification à action tribologique	23
3.1.2 Le choix du graphite	24

3.1.3 <i>Le choix du bisulfure de molybdène</i>	26
3.2 Composites thermoplastiques/lubrifiants solides	29
3.2.1 <i>Procédés d'élaboration</i>	30
3.2.2 <i>Microstructures</i>	31
3.2.3 <i>Effets des charges sur la réponse tribologique du polymère</i>	34
3.2.4 <i>Effets des charges sur la réponse mécanique du polymère</i>	37
3.2.5 <i>Caractérisation micromécanique de l'adhésion : test de microrayure</i> ...	39
3.2.6 <i>Applications</i>	43
4. Conclusion partielle	44

Deuxième chapitre : Matériaux et méthodes **45**

1. Matériaux	45
1.1 Les matrices thermoplastiques	45
1.1.1 <i>Le polycarbonate</i>	46
1.1.2 <i>Le polyamide</i>	47
1.2 Les lubrifiants solides	48
1.2.1 <i>Le graphite</i>	48
1.2.2 <i>Le bisulfure de molybdène</i>	49
2. Mise en œuvre des composites	50
2.1 Méthodologies d'élaboration	50
2.2 Première méthodologie : L'injection directe	50
2.2.1 <i>La presse d'injection</i>	50
2.2.2 <i>Mode opératoire et paramètres de fonctionnement</i>	53
2.3 Deuxième méthodologie : Le mélangeage et la micro-injection	54
2.3.1 <i>Le prétraitement des poudres de lubrifiant solide</i>	54
2.3.2 <i>Le mélangeur à pâle</i>	55
2.3.3 <i>La micro-injection</i>	55
3. Analyse microstructurale et micromécanique des composites	57
3.1 Analyse de la microstructure : Microscopie Electronique à Balayage	57
3.1.1 <i>Microscopie Electronique à Balayage</i>	57
3.1.2 <i>Tomographie à rayons X</i>	58

3.2	<i>Caractérisation de l'interface charge/matrice</i>	59
3.2.1	<i>Fractographie</i>	59
3.2.2	<i>Test de rayage (scratch test)</i>	60
4.	Caractérisation en traction des polymères et composites	61
4.1	<i>Dispositif expérimental</i>	61
4.2	<i>Géométrie des éprouvettes et conditions d'essai</i>	62
5.	Caractérisation tribologique des polymères et composites	64
5.1	<i>Description du dispositif expérimental</i>	64
5.1.1	<i>L'ensemble mécanique</i>	65
5.1.2	<i>L'acquisition et le pilotage</i>	66
5.1.3	<i>Le traitement des données</i>	66
5.2	<i>Géométrie du contact et conditions d'essai</i>	67
5.3	<i>Analyse et quantification de l'usure</i>	67
5.3.1	<i>Le microscope Optique à balayage confocale</i>	67
5.3.2	<i>Métrie optique 3D : ALICONA</i>	68
6.	Conclusion partielle	68

Troisième chapitre : Analyse et identification du comportement tribologique **70**

1.	Introduction	70
2.	L'approche du troisième corps	71
2.1	<i>Le triplet tribologique</i>	71
2.2	<i>Le circuit tribologique</i>	72
3.	Réponse tribologique des composites en PC directement injecté	73
3.1	Frottement	73
3.1.1	<i>Frottement des composites PC/MoS₂</i>	74
3.1.2	<i>Frottement des composites PC/Gr</i>	75
3.2	Usure	77
3.2.1	<i>Usure des composites PC/MoS₂</i>	78
3.2.2	<i>Usure des composites PC/Gr</i>	84

3.3 Conclusion.....	89
4. Réponse tribologique des composites en PA directement injectés	90
4.1 Frottement	90
4.1.1 Frottement des composites PA/MoS ₂	90
4.1.2 Frottement des composites PA/Gr.....	92
4.2 Usure.....	94
4.2.1 Usure des composites PA/MoS ₂	94
4.2.2 Usure des composites PA/Gr.....	101
4.3 Conclusion.....	105
5. Impact du prétraitement des poudres de lubrifiants solides sur la réponse tribologique des composites.....	106
5.1 Cas des composites en PC.....	106
5.1.1 Frottement et usure des composites en PC/MoS ₂	106
5.1.2 Frottement et usure des composites en PC/Gr.....	107
5.1.3 Conclusion sur les essais de frottement des composites en PC.....	110
5.2 Cas des composites en PA.....	111
5.2.1 Frottement et usure des composites en PA/MoS ₂	111
5.2.2 Frottement et usure des composites en PA/Gr.....	113
5.2.3 Conclusion sur les essais de frottement des composites en PA.....	115
6. Synthèse des résultats	117

Quatrième chapitre : Caractérisation mécanique, micromécanique et microstructurale **118**

1. Introduction.....	118
2. Caractérisation mécanique des composites par l'essai de traction uniaxiale	119
2.1. Caractérisation mécanique des composites directement injectés	119
2.1.1 Influence des lubrifiants solides sur les propriétés mécaniques des composites en PC	119

2.1.2 Influence des lubrifiants solides sur les propriétés mécaniques des composites en PA	123
2.1.3 Conclusion	126
2.2 Impact du prétraitement des poudres de lubrifiants solides sur la réponse mécanique des composites.....	126
2.2.1 Cas des composites en PC.....	126
2.2.2 Cas des composites en PA.....	129
2.2.3 Conclusion	131
2.3 Conclusion.....	132
3. Analyse micromécanique de l'adhésion charge/matrice par le test de rayage.....	133
3.1 Cas des composites en PC : Comparaison entre les deux méthodologies d'élaboration.....	134
3.2 Cas des composites en PA : Comparaison entre les deux méthodologies d'élaboration	139
3.3 Conclusion.....	142
4. Caractérisation microstructurale des composites par la technique de fractographie et tomographie X	143
4.1 Caractérisation microstructurale par fractographie	144
4.2 Caractérisation microstructurale par tomographie aux rayons X.....	149
4.3 Conclusion	153
5. Synthèse des résultats.....	154

Conclusion générale et perspectives	155
--	------------

1. Discussion générale.....	155
2. Conclusions.....	159
3. Recommandations.....	161

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement de plus en plus rapide des produits mis sur le marché implique de disposer de solutions technologiques « sur étagères ».

Par exemple, dans le domaine des matériaux polymères, leurs utilisations devenant de plus en plus variées, on trouve de nombreuses applications où ceux-ci sont utilisés dans des contacts tribologiques.

De ce fait, il faut renforcer leurs capacités de résistance à l'usure, abaisser leurs niveaux de frottement dans ces contacts.

Pour ce faire, il est courant de renforcer les polymères sous forme de composites dans lesquels on incorpore des fibres de renfort ou des charges fonctionnelles.

Les travaux décrits ici aborderont exclusivement les composites à matrice organique (thermoplastiques) chargés de lubrifiants solides.

1. Cadre des travaux

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration créée entre l'Université de Sfax-Tunisie et l'Université de Franche-Comté de Besançon-France. Cette collaboration s'inscrit dans le cadre d'un projet de thèse en cotutelle entre l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax-Tunisie/Laboratoire des Systèmes Electromécaniques (LASEM) et l'Institut Franche-Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique - Sciences et Technologies (FEMTO-ST) de Besançon-France/Département de Mécanique Appliquée (Méc'Appli) - Thématique Tribologie, Fonctionnalisation et Caractérisation des Surfaces.

2. Contexte scientifique

Une augmentation de la fiabilité des mécanismes couplée à une réduction de la consommation de l'énergie constituent un intérêt majeur que l'on peut porter à l'optimisation des propriétés en frottement et en usure dans les systèmes mécaniques. L'amélioration de ces performances peut en effet présenter un avantage économique et écologique considérable. Afin d'y parvenir, il est nécessaire de s'intéresser à la tribologie, cette science nouvelle qui traite du frottement, de l'usure et de la lubrification des solides en contact animés de mouvements relatifs. Les évolutions de ce domaine reposent sur le développement de nouveaux concepts de construction des systèmes mécaniques, comme par exemple l'utilisation de lubrifiants plus performants ainsi que l'élaboration de matériaux ou de revêtements superficiels à propriétés améliorées.

Récemment, les études menées dans le domaine de la tribologie se sont focalisées sur la lubrification à l'aide de lubrifiants solides sous forme de poudre, incorporés dans des matériaux de structure. De ce fait, il est important de définir les lubrifiants « solides », comme le graphite, le bisulfure de molybdène (MoS_2), le polytétra-fluoroéthylène (PTFE),... qui se présentent sous forme solide avec des propriétés lubrifiantes intrinsèques. De tels lubrifiants sont très utiles pour limiter le frottement et l'usure dans les mécanismes où il est difficile voire impossible de se servir des lubrifiants fluides conventionnels. De ce fait, on utilise leurs propriétés lubrifiantes en les incorporant comme charges dans les polymères, dans les vernis de glissement, ou encore dans les matrices métalliques frittées. L'usage de ce type de lubrifiant peut revêtir un grand intérêt économique. Dans le cas d'un pays fortement industrialisé, il permet d'économiser des millions d'euros grâce à son aptitude à conserver l'énergie, à réduire l'usure et donc à diminuer le besoin d'entretien et augmenter ainsi les intervalles de révision (Paley, 1985). Cette étude sera donc centrée sur l'aptitude des lubrifiants solides à être intégrés sous forme de charges particulières dispersées dans une matrice en polymère.

3. Problématique de l'étude

Dans la conception de mécanismes devant présenter des caractéristiques minimum en termes de pertes par frottement et d'usure, les matériaux polymères chargés de lubrifiants solides peuvent constituer des solutions techniques à fort potentiel. Toutefois, l'insertion de ce type de charges dans la matrice polymère peut conduire à une réduction des caractéristiques

mécaniques. Il convient donc de vérifier ce problème potentiel. Par ailleurs, pour permettre la réduction du frottement et de l'usure via l'incorporation de charges autolubrifiantes, il est également nécessaire de comprendre les mécanismes qui vont être mis en jeu dans les contacts par ces particules.

En effet, le taux de charge et l'adhérence matrice/charges doivent assurément être optimisés par la compréhension de leur action au sein du contact et leur cheminement tribologique. Une fois cette compréhension acquise, il sera nécessaire de travailler sur le procédé d'élaboration lui-même afin que les caractéristiques du polymère chargé soient compatibles avec les mécanismes d'action des charges dans le contact. Ce travail se propose donc de contribuer à l'amélioration des connaissances dans ces trois domaines.

4. Organisation du mémoire

Ce document est rédigé en quatre chapitres, chaque chapitre commençant par une note introductive et se terminant par une conclusion partielle.

Le premier chapitre sera consacré à dresser un état de l'art, à l'aide des données bibliographiques, et sera focalisé sur le domaine restreint des matériaux composites à matrice thermoplastique chargée de lubrifiants solides.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les moyens expérimentaux et les matériaux de base de notre étude. Nous aborderons plus particulièrement la démarche reliée au contrôle des propriétés de l'adhésion à l'interface matrice/lubrifiant solide. On s'intéressera à la modification des propriétés de l'interface via un agent de couplage lors du mélange polymère/lubrifiant solide. Une attention particulière sera portée à l'élaboration des composites en matrice thermoplastique / agent de couplage /lubrifiant solide par mélangeage des composants dans un mélangeur à pâles.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude du comportement tribologique des matériaux en matrice thermoplastique/lubrifiant solide élaborés par moulage par injection directe ainsi que par une seconde voie incluant le traitement de la poudre de lubrifiant et le mélangeage. Cette étude a été menée grâce à des essais tribométriques de type «alternés» couplés à des observations microscopiques. Ce chapitre se proposera aussi d'identifier les mécanismes d'usure qui régissent l'usure des composites à partir des résultats du volume usé et des micrographies des faciès d'usure.

Dans le quatrième chapitre, les propriétés mécaniques des composites élaborés par moulage par injection directe seront déterminées au moyen d'essais de traction uniaxiale. Les propriétés d'adhésion des particules de lubrifiants solides/matrice seront explorées au moyen des tests de rayage, ainsi que par des observations des surfaces fracturées des composites. De plus, la dispersion et la répartition du lubrifiant dans le polymère seront analysées sur la base d'images de microscopie électronique à balayage couplées à des images de tomographie par rayons X.

Enfin, une conclusion générale fournira une synthèse globale du travail réalisé, soulignera les résultats importants et dressera les perspectives de développement de ce sujet, envisageables à court et plus long terme.

Chapitre I

État de l'art

PREMIER CHAPITRE

ÉTAT DE L'ART

Dans ce chapitre, les aspects morphologiques, la mécanique et la tribologie des polymères thermoplastiques seront exposés.

Les propriétés générales des lubrifiants solides ; le graphite et le bisulfure de molybdène, ainsi que la gamme d'applications de ces charges, seront indiquées.

On traitera par la suite les principales techniques de mise en œuvre utilisées pour l'élaboration des composites à base de matrices thermoplastiques chargées de lubrifiants solides, la microstructure ainsi que la réponse mécanique et tribologique de ces types de composites. Enfin une présentation de leurs applications complétera ce chapitre.

1. Introduction

Compte tenu de l'importance des polymères thermoplastiques dans plusieurs secteurs d'activités et dans une tentative de suivre l'évolution, en termes de lubrification notamment, par l'utilisation des lubrifiants solides, ce chapitre regroupe les principaux éléments bibliographiques traitant chaque composant séparément. Dans une seconde partie, on définit les propriétés et les applications des composites à base de matrices thermoplastiques chargées de lubrifiants solides.

2. Polymères thermoplastiques

2.1 Généralités

Les polymères sont constitués de longues chaînes macromoléculaires. En effet, une macromolécule est formée par répétition d'unités élémentaires appelées "monomères" liées entre elles par des liaisons primaires. Le polymère peut être formé par un seul type de

monomère, il s'agit "d'homopolymère", ou par deux ou trois espèces de monomères et on parle de "copolymère". Le passage du monomère au polymère se traduit par une réaction chimique appelée polymérisation. L'unité structurale est l'élément du monomère contenant une seule liaison capable de rotation.

Les polymères sont principalement formés des neuf éléments chimiques suivants : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, le fluor, le phosphore, l'azote, le silicium le soufre et le chlore (Kausch et *al.*, 2001). Généralement, le squelette de la macromolécule est composé d'atomes de carbone. Une liaison primaire pourra attacher d'autres groupements latéraux ou atomes au squelette. En fait, plusieurs facteurs spécifient la structure de la macromolécule, parmi eux on cite la composition chimique du monomère, la disposition des atomes et des liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques. La structure chimique conditionne les interactions intramoléculaires et intermoléculaires, et par conséquent les propriétés physiques et mécaniques du polymère. Le tableau 1.1 illustre la structure chimique de quelques thermoplastiques.

Tableau 1.1 Formules chimiques de quelques types de polymères (Combette et *al.* 2005)

Polymère	Mère ou unité constitutive
Polystyrène (PS)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$
Polychlorure de vinyle (P.V.C)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$
Nylon (Polyamide 6)	$\left(-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}- \right)_n$
Polycarbonate (PC)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4- \end{array} \right]_n$

La configuration concerne la manière dont les atomes et les groupements latéraux sont arrangés le long de la chaîne, en effet, elle présente la disposition spatiale des atomes. Cet arrangement est irréversible et il est défini une seule fois pendant la réaction chimique de polymérisation.

De plus, il est essentiel de définir la conformation qui présente, en fait, un arrangement spatial réversible d'une molécule. La figure 1.1 illustre la conformation définie par une rotation autour des liaisons simples ou des liaisons covalentes. Le passage d'une conformation à une autre s'effectue suite au franchissement d'un seuil énergétique. Lorsque l'énergie potentielle est minimale, on parle de conformation stable, telle que la conformation "gauche" (angle de rotation $\leq 120^\circ$) ou bien la conformation "trans" qui correspond à un angle de rotation de 0° (Etienne et *al.*, 2002). L'élévation de la température participe au franchissement de la barrière énergétique.

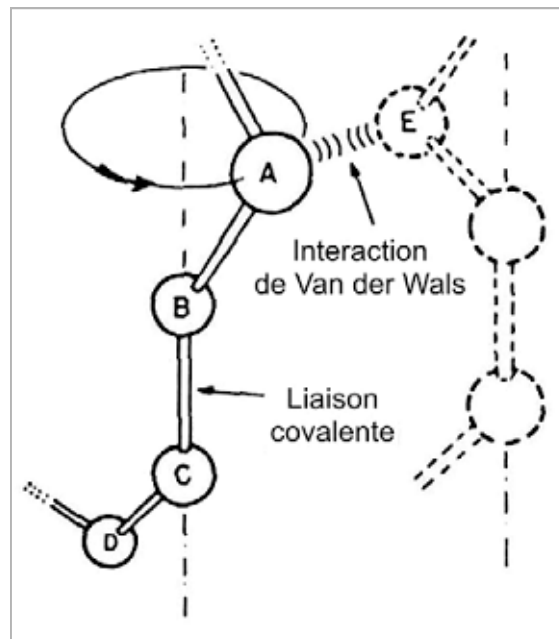


Figure 1.1 Représentation Schématique de la rotation d'une macromolécule (G'Sell, 1988)

2.2 Morphologies microstructurales des polymères

Les thermoplastiques forment des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées. Ils peuvent être semi-cristallins ou bien amorphes. Ils présentent une rigidité élevée à basse température, cependant, elle diminue à haute température. Les hautes températures (entre 80 et 225°C

selon le thermoplastique) confèrent un comportement liquide aux thermoplastiques, par contre, ils redeviennent rigides au refroidissement. Leur mise en forme se fait, le plus souvent, à chaud et ils peuvent être répétitivement réchauffés et remis en forme. Le PC et le PA6-6 font partie de cette famille.

2.2.1 État amorphe

En fonction de sa structure moléculaire, la capacité à cristalliser est une spécificité qui définit un polymère. D'une manière générale, les chaînes linéaires et de motifs simples ont tendance à s'ordonner facilement et peuvent cristalliser. Le taux de cristallisation est géré par le temps de refroidissement et la température qui sont les principales conditions de cristallisation. Les chaînes formées de groupements encombrants latéraux cristallisent difficilement.

À l'état amorphe, la microstructure des polymères est complètement désordonnée. En effet, tout arrangement organisé n'est pas respecté car les longues chaînes macromoléculaires s'entremêlent. La microstructure des polymères amorphes pourrait être représentée par l'image descriptive d'un plat de très longs spaghettis. Les macromolécules peuvent créer des nœuds, désignés par les enchevêtrements qui sont représentés par des pelotes statistiques. Toutefois, les polymères amorphes à l'état solide sont macroscopiquement homogènes et isotropes malgré l'absence d'ordre à l'échelle moléculaire, (Figure 1.2).

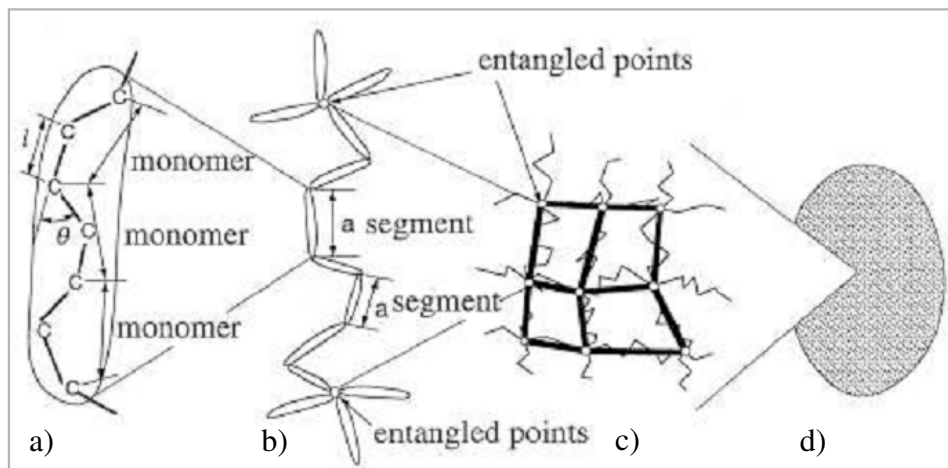


Figure 1.2 Structure des polymères amorphes à une échelle croissante, a) : segment d'une chaîne macromoléculaire, b) : macromolécules, c) : enchevêtrement des macromolécules, d) : structure macroscopique homogène et isotrope (Tomita, 2000)

Dans un polymère amorphe, les chaînes moléculaires sont orientées d'une manière aléatoire dans le matériau. Cet effet peut être détecté par diffraction des rayons X (Young et *al.*, 2000). Sur la figure 1.3-a, des anneaux de diffraction apparaissent. Ils sont caractéristiques d'une structure cristalline alors que le fond diffus provient de la phase amorphe du polymère semi-cristallin. La figure 1.3-b montre un polymère amorphe qui présente un seul anneau diffus. Cet effet indique l'absence d'ordre moléculaire du thermoplastique étudié.

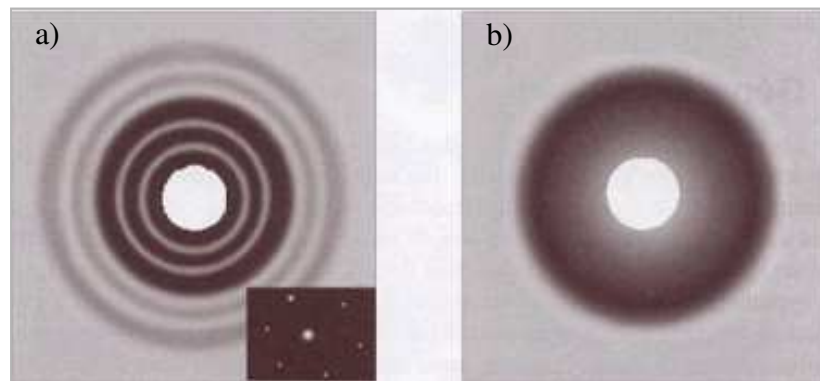


Figure 1.3 Structure obtenue par diffraction aux rayons X d'un thermoplastique :

a) semi-cristallin et b) amorphe (Young et *al.*, 2000)

2.2.2 État semi-cristallin

Les polymères semi-cristallins possèdent une phase amorphe et une autre cristalline. L'état du matériau est amorphe à la température de fusion, en effet, toutes les macromolécules sont dans un état isotrope et désordonné. Deux mécanismes apparaissent suite au refroidissement: la germination et la croissance cristalline. Généralement, la phase cristalline est formée par des arrangements répétitifs de chaînes macromoléculaires. L'ordre total du polymère est empêché par la présence des extrémités de chaîne. La phase amorphe se trouve dans un état confiné et entoure la phase cristalline, organisée sous forme de lamelles (Figure 1.4-a). Il faut noter que la phase amorphe est supposée non homogène, elle est composée d'une phase dite «liée » et d'une phase dite «libre» (Figure 1.4-b). Cette dernière est localisée dans les interstices inter-lamellaires ce qui permet aux chaînes de bénéficier d'une bonne mobilité. La phase amorphe « liée » joue le rôle d'une interphase qui sépare les cristaux et la phase amorphe libre, par conséquent, la mobilité des chaînes est fortement affaiblie (Fond et *al.*, 2002).

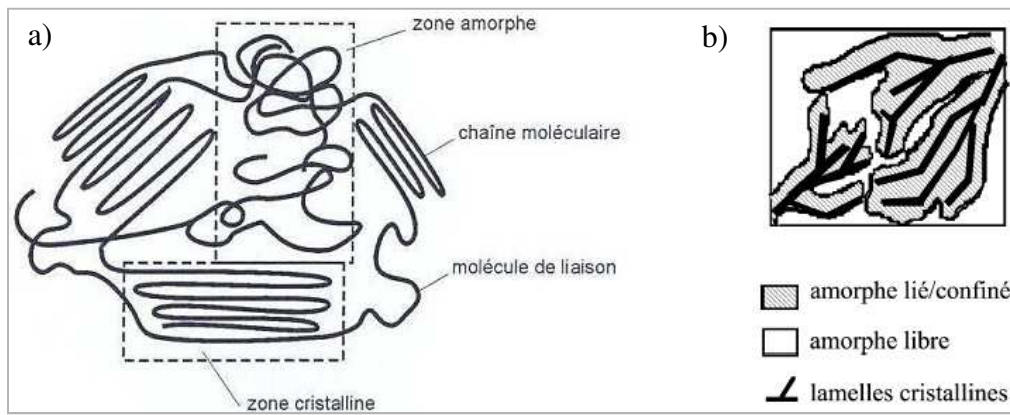


Figure 1.4 Représentation schématique : a) des phases cristallines et amorphes d'un thermoplastique semi-cristallin ; b) de la phase amorphe libre et celle liée (Blaise, 2011)

À l'état fondu, la cristallisation du polymère s'effectue sur des sites de germination. Puis, la croissance du cristal est constituée sur une partie isotrope qui conduit à la production de sphérolites. La croissance de ces derniers peut provoquer leur croisement et former une structure polygonale. Le type du polymère ainsi que du processus thermique gèrent la taille d'un sphérolite (Varga, 1992). Ces derniers peuvent prendre plusieurs formes (sphérolites sphériques, ellipsoïdaux, cylindriques, en forme de gerbes, etc.) (Figure 1.5).

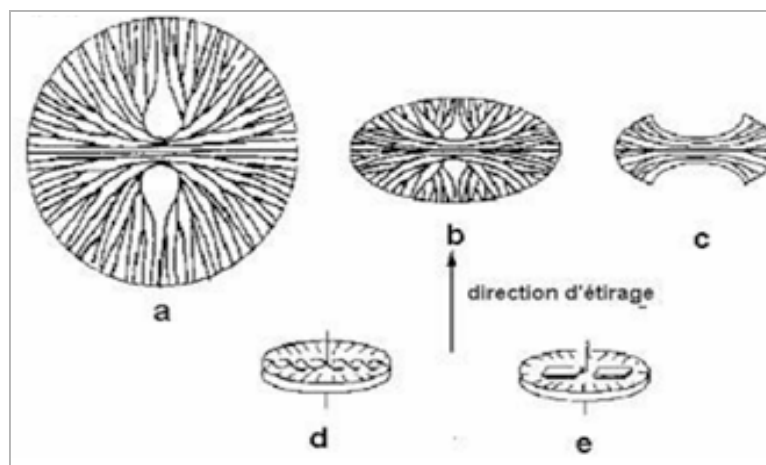


Figure 1.5 Représentation schématique des morphologies cristallines : a) sphérolite à symétrie circulaire (aspect idéalisé) ; b) sphérolites aplatis (sous forme d'ellipsoïde) ; c) disque en forme de gerbes ; d) et e) cylindrites (Haudin, 1995)

Les sphérolites à symétrie circulaire, ou sphériques, proviennent de l'accumulation des lamelles (cristallites) qui se vrillent selon la direction de croissance (Figure 1.6-a). Un polymère fondu, cristallisé par refroidissement, confère la forme tordue aux lamelles suite à l'apparition de contraintes d'origine thermique (Butler et *al.*, 1997). Pendant la cristallisation, chaque sphérolite croît radialement d'une manière indépendante (Figure 1.6-b) jusqu'à ce qu'il arrive aux limites des autres sphérolites. À l'état final, on obtient une « structure en grains » (Butler et *al.*, 1997; Bartczak et *al.*, 2004) (Figures 1.7). Les sphérolites ont une taille caractéristique de l'ordre du micromètre (Bartczak et *al.*, 2004; Argon, 1997) qui peut atteindre parfois l'échelle de la centaine de micromètres (Butler et *al.*, 1997; G'Sell et *al.* 2002).

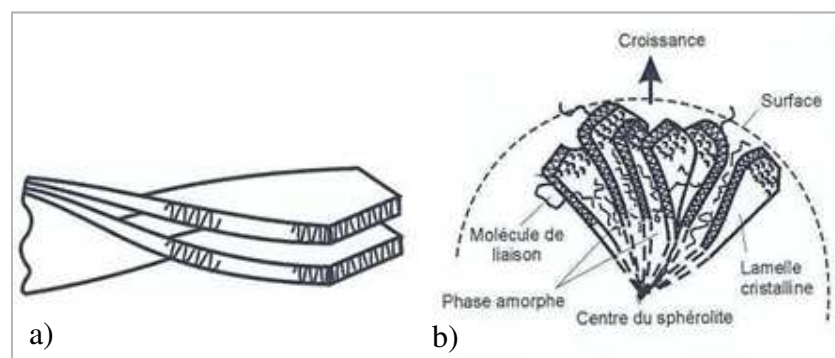


Figure 1.6 Aperçu de a) la croissance des cristallites sous une forme torsadée (Combette et *al.*, 2005) ; b) la croissance d'un sphérolite (Combette et *al.*, 2005)

Le taux de cristallinité en masse (resp. en volume) est la fraction en masse (resp. en volume) des cristallites. Il dépend essentiellement de la structure moléculaire (état de ramifications), de la masse moléculaire et en particulier, du moyen de la mise en forme du matériau qui aboutit à l'élaboration de structures sphérolitiques différentes (Blaise, 2011). Plus le refroidissement est rapide, plus le taux de cristallinité développé est inhibé et la ductilité du matériau est augmentée par la formation de petits sphérolites. Au contraire, un refroidissement lent favorise la formation de la phase cristalline et produit de gros sphérolites (Pawlak, 2007).

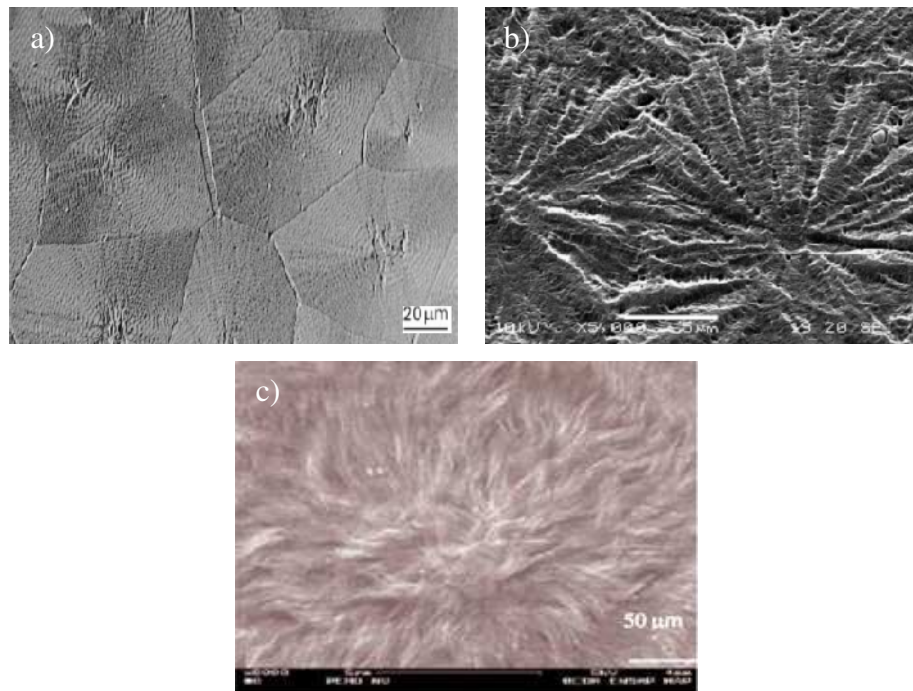


Figure 1.7 a) Sphérolites d'une éprouvette de polyéthylène linéaire à basse densité (PELBD) étirée à 20% en déformation nominale, (observés au MET) (Bartczak et al., 2004) ; b) Sphérolites de copolymères d'éthylène (BPS/EPS), (observés au MEB) (Bartczak et al., 2004) ; c) Sphérolite de PEHD et d'EBA (Coeuille, 2002)

2.3 Déformation et endommagement des polymères

Les mécanismes de déformation et d'endommagement rencontrés dans un polymère thermoplastique sont rigoureusement liés à sa nature (G'sell et al., 1995). On rencontre différents mécanismes de déformation à une échelle macroscopique, notons ici le cas de la striction sur des éprouvettes tendues. On distingue aussi les mécanismes microscopiques liés à une petite échelle. Ces derniers sont le résultat de déformations dans des zones microscopiques avec des déformations plastiques hétérogènes confinées (Schirrer, 1995).

2.3.1 Aspects microscopiques de la déformation de l'état amorphe

Dans les polymères amorphes, les bandes de cisaillement localisées sont classées dans la famille des mécanismes de déformation liées à l'échelle microscopique. Par contre, les craquelures présentent un mode de déformation commun entre les thermoplastiques amorphes

et semi-cristallins. Le comportement microscopique de la déformation de la phase amorphe inter-lamellaire dans le cas des polymères semi-cristallins sera aussi exposé.

- **Bandes de cisaillement**

Les bandes de cisaillement se situent dans des zones où les concentrations de contraintes sont fortes (Chau et *al.*, 1979). Leur apparition est, le plus souvent, manifestée par l'expansion de plasticité dans le polymère, cependant, des études ont montré qu'elles sont antérieures à celle-ci (Argon et *al.*, 1968). Leur existence a été identifiée par les essais de compression suite auxquels le développement des craquelures est très peu prévisible. En effet, leur caractéristique est une inclinaison qui fait un angle de 45° par rapport à la contrainte imposée. Ce mode de glissement rappelle les mécanismes de dislocations et les plans de glissement rencontrés dans les matériaux métalliques. Dans le cas des polymères transparents, on a pu identifier ces bandes par des mesures de biréfringence (Bucknall, 1977). Deux types de bandes de cisaillement sont à distinguer: des bandes larges qui se forment individuellement, et des bandes fines, elles sont aussi appelées diffuses et sont développées par une multitude de bandes qui couvrent un domaine relativement grand. La figure 1.8 montre les deux types de bandes obtenues par compression pour une éprouvette en PS (Li, 1982).



Figure 1.8 Bandes larges ('coarse band') et diffuses ('fine band') (Li, 1982) (la bande large est isolée alors que les bandes fines sont difficiles à visualiser individuellement).

Le type de bandes est fortement influencé par la température et le mode de chargement (par exemple, diffuses pour les températures élevées et les vitesses lentes). Dans le cas du PS, du PP et du PB, un ratio T/T_g de 0,75 effectue la transition entre les deux types de propagation (Friedrich, 1983). Le tableau 1-2 illustre leurs principales caractéristiques.

Tableau 1.2 Différentes caractéristiques des bandes de cisaillement larges et diffuses

Bandes de cisaillement larges	Bandes de cisaillement diffuses
propagation rapide	propagation lente
localisées	s'étendent par multiplication zone large
se croisent à 80°C	se croisent à 90°C
rupture fragile à déformation faible	rupture ductile à déformation faible

Les intersections entre les bandes peuvent former des sites de faiblesse qui provoquent l'initiation des fissures et des craquelures.

- **Phase amorphe inter-lamellaire des polymères semi-cristallins**

Comme on l'a évoqué précédemment, les polymères semi-cristallins présentent une phase amorphe inter-lamellaire dont une partie est dans un état caoutchoutique. Aux faibles déformations, la différence de rigidité entre les deux phases engendre la formation de contraintes dans la partie amorphe inter-lamellaire, celle-ci se retrouve rapidement déformée. Réellement, il existe deux modes de déformation au stade élastique. Le premier processus est normal, il assure la séparation inter-lamellaire suite au décollement des lamelles. Le second est un mode de frottement tangential qui présente un glissement inter-lamellaire (Butler et *al.*, 1998; Bartczak, 2005) (Figure 1.9).

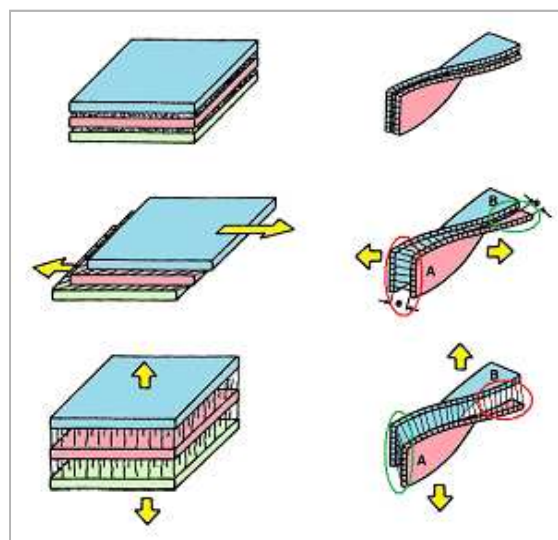


Figure 1.9 Schéma détaillé du glissement et de la séparation inter-lamellaire (Blaise, 2011)

L'étirement des chaînes amorphes dans le sens de la sollicitation provoquée engendre la transmission de la contrainte aux cristallites par l'intermédiaire des molécules liens. Selon le modèle de Nitta et Takayanagi (Nitta et *al.*, 2000), les cristallites subissent une sollicitation locale de flexion qui conduit à leur rupture (Figure 1.10). Cela provoque le dépliement de certains segments de chaînes qui appartiennent aux lamelles ainsi que la fragmentation de la structure (G'sell et *al.*, 1995; Nitta et *al.*, 2000). La figure 1.11 illustre le scénario représentatif de ces mécanismes proposé par Schultz (Nitta et *al.*, 2000).

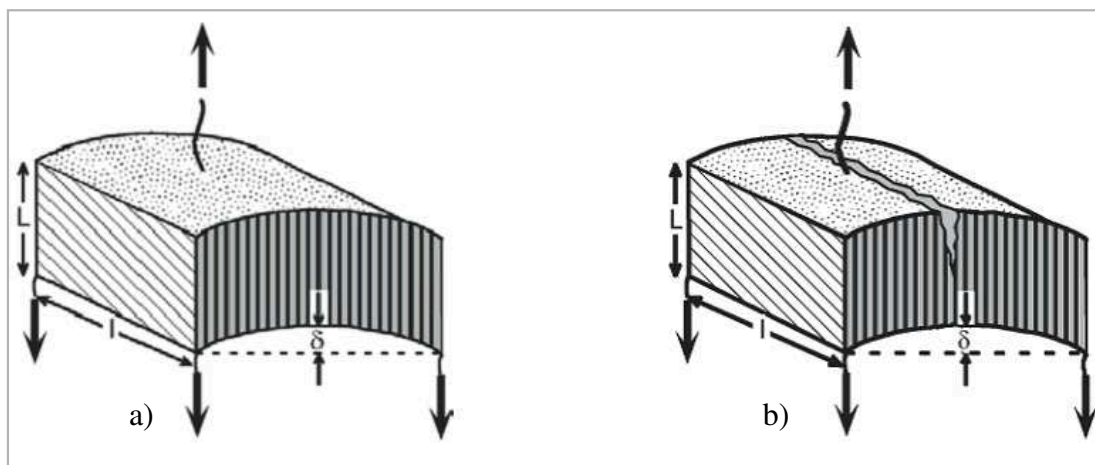


Figure 1.10 *Modèle proposé par Nitta et Takayanagi : a) des mécanismes de fragmentation des lamelles par flexion, puis b) leur rupture (Nitta et al., 2000)*

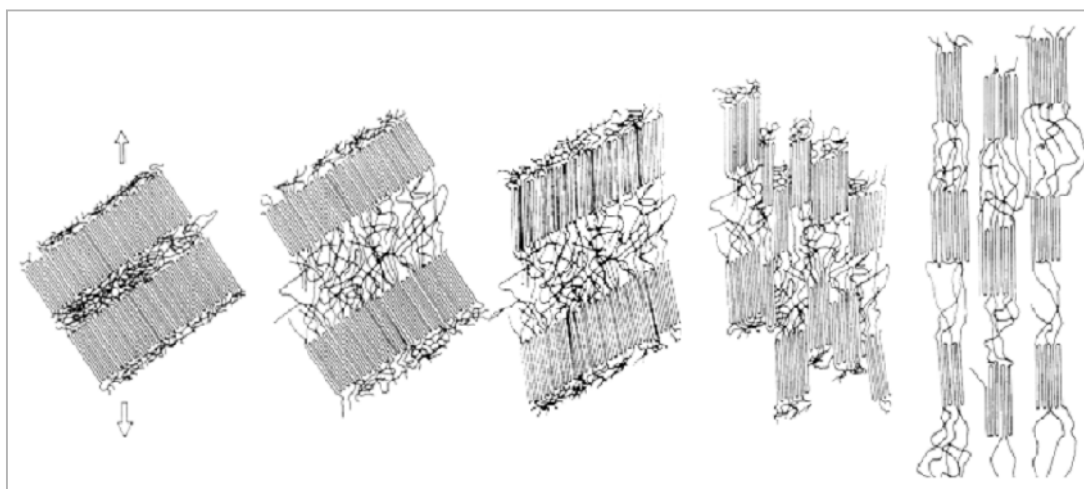


Figure 1.11 *Modèle de Schultz représentant les étapes successives de la déformation du PE (Blaise, 2011)*

De ce fait, ce sont les molécules liantes qui sont responsables de la transmission des contraintes extérieures dans la structure, et par conséquent ce sont celles-ci qui assurent réellement la déformation. Leur étirement provoque la fragmentation en blocs des lamelles cristallines ainsi que leur alignement dans le sens de l'axe de la sollicitation. La structure globale de la phase amorphe peut être représentée comme un groupement de micro-fibrilles solidement liées grâce aux molécules de liaison inter-fibrillaires (Figure 1.12-a) (Lechat et *al.*, 2006). Le détricotage des chaînes présentes dans la phase amorphe inter-micro-fibrillaire conduit à la structure fibrillaire (Bartczak, 2005; Hiss et *al.*, 1999; Hong et *al.*, 2004) dont la déformation s'effectue sans une majeure réorganisation structurale (Butler et *al.*, 1998). Le diamètre des fibrilles est d'une dizaine de nanomètres alors que leur longueur est de plusieurs centaines de nanomètres (G'sell et *al.*, 1995; Li, 2003; Tang et *al.*, 2007), par exemple, le diamètre total des fibres existant au PET, est d'environ 23 μm seulement (Lechat et *al.*, 2006) (Figure 1.12-b).

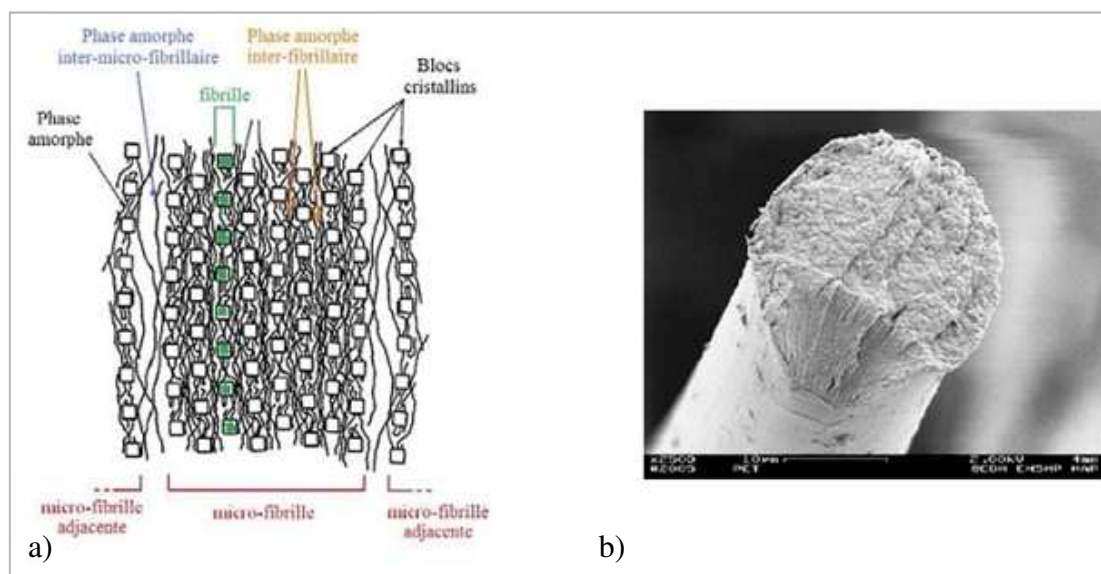


Figure 1.12 a) Description de la morphologie micro-fibrillaire des fibres étirées de PET;

b) Micrographie MEB d'une fibre de PET après sa rupture (Blaise, 2011)

À titre d'exemple, certaines études (Li et *al.*, 2003) ont caractérisé les structures micro-fibrillaires pour deux types de polyéthylènes différents (polyéthylène linéaire à basse densité et polyéthylène à haute densité). Les observations au microscope à force atomique (l'AFM)

ont montré un style de type shish-kebab, le diamètre des micro-fibrilles est compris entre 100 nm et 1 μm (Figure 1.13).

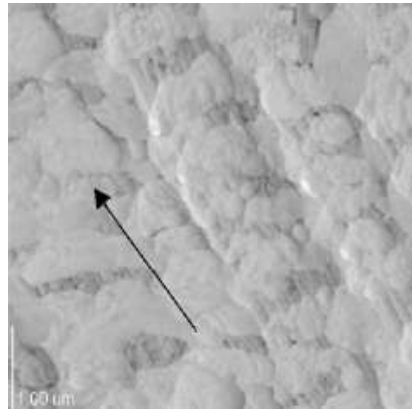


Figure 1.13 Micro-fibrille de style shish-kebab de PELBD observé à l'AFM (Blaise, 2011)

- **La craquelure**

La craquelure (ou crazing) est un processus de déformation caractéristique de la traction. Elle apparaît suite à l'application d'une contrainte prolongée à une vitesse de déformation imposée. Réellement, les craquelures sont perpendiculaires à la direction de la traction. D'une façon générale, elles sont situées près des zones où il y a une concentration de contraintes (entailles, défaut de surface...) et provoquent un blanchissement caractéristique. Leur ouverture est irréversible, en effet, après décharge, une éprouvette déformée par craquelure ne reprend pas sa forme initiale. Le crazing assure la production de déformations irréversibles, l'augmentation de la compliance mécanique du polymère, et si la taille des craquelures est importante, la rupture prématurée par coalescence.

La formation des craquelures s'accompagne de l'apparition des porosités macroscopiques, d'où, une augmentation considérable du volume différemment à d'autres modes de déformation plastique. La craquelure présente une structure interne avec des vides majoritaires qui sont de l'ordre de 50 à 80% du volume total. Des agrégats asymétriques de micro-fibrilles sont observés autour des vides, ils relient les bords opposés de la craquelure et sont orientés tout le long de la direction de sollicitation (Arzhakova *et al.*, 2007). Leur indice de réfraction étant fondamentalement différent de celui du matériau et leurs interfaces étant très bien définies, on peut assurer facilement leur détection (Gehant *et al.*, 1998).

Dans le cas des polymères semi-cristallins, les craquelures sont les conséquences directes de la transition du thermoplastique à un état fibrillaire orienté (Arzhakova *et al.*, 2007). En effet,

elles sont fortement anisotropes et présentent une forme plane avec une taille pouvant atteindre l'échelle du millimètre (Gehant et al., 1998). Réellement, les chaînes de la phase amorphe, qui relient les deux bords, sont partiellement dépliées et garantissent la connexion des divers blocs cristallins. La figure 1.14 montre un schéma représentatif de la topologie d'une craquelure (Schirrer et al., 1995). Des exemples typiques des craquelures sur différents types de polymères sont montrés sur la figure 1.15 (a, b, c, d) où on peut noter l'existence de structures fibrillaires de taille différentes (Prasons et al., 2001; Favier et al., 2002; Bukcknall, 2007; Thomas et al., 2007; Volynskii et al., 2007).

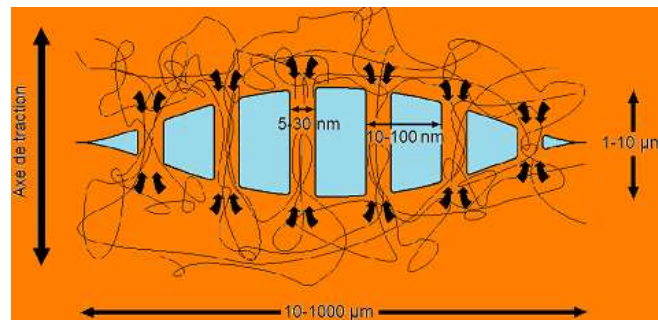


Figure 1.14 Schéma topologique d'une craquelure (Schirrer et al., 1995)

Comme on l'a évoqué précédemment, les craquelures ont un effet très important sur la tenue mécanique des thermoplastiques. Toutefois, leur présence peut rendre le matériau encore plus résistant. En fait, les craquelures sont parfois le siège d'un mode de transformation d'énergie (Bukcknall, 2007). L'étirement du matériau dans sa forme fibrillaire et la création des surfaces d'ouvertures localisées par la craquelure ainsi que de nouvelles surfaces par la formation des fibrilles peuvent assurer l'absorption d'une certaine partie de l'énergie mécanique stockée initialement sous forme d'une énergie élastique. De ce fait, la présence des craquelures peut être favorable à la ténacité du matériau thermoplastique par sa protection de la rupture qui a besoin réellement d'une grande quantité d'énergie.

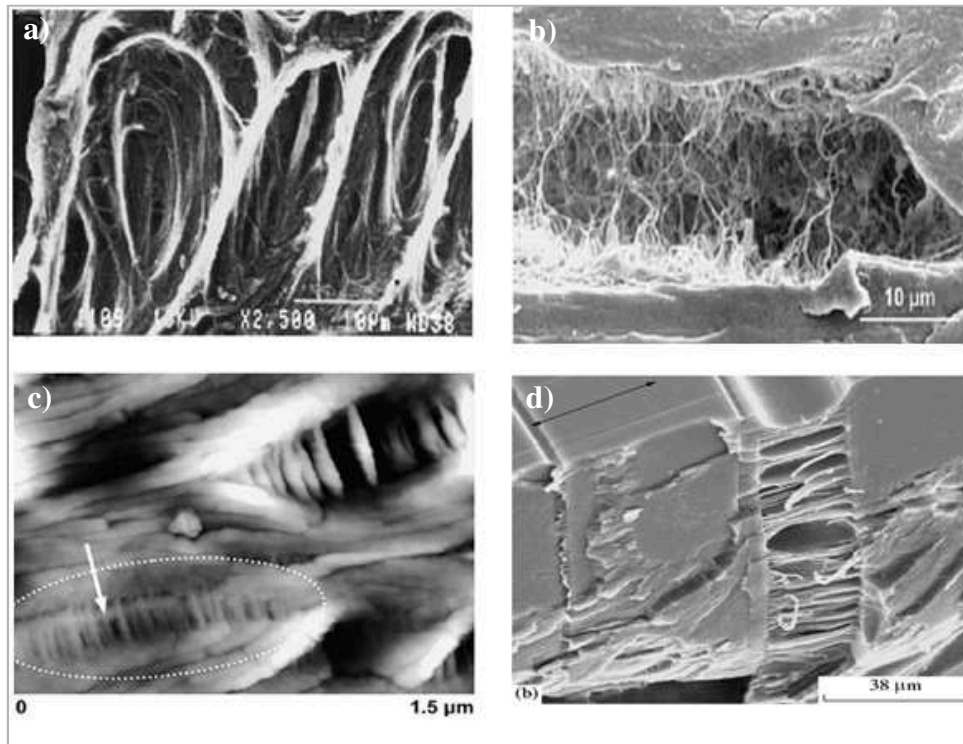


Figure 1.15 a) Micrographie MEB des fibrilles d'une craquelure dans un échantillon sollicité en fatigue en PEBD (Prasons et al., 2001); b) Micrographie MEB d'une craquelure obtenue à partir d'un échantillon de copolymère éthylène-butène (l'échantillon est sollicité en fatigue) (Favier et al., 2002); c) Craquelures détectées par AFM suite à une déformation nominale d'étirement de 15% d'un échantillon de polybutène (Thomas et al., 2007) ; d) Micrographie MEB d'une craquelure à une déformation nominale d'étirement de 50% sur un film de PET (Volynskii et al., 2007).

2.3.2 Aspects microscopiques de la déformation de la phase cristalline

La déformation de la phase cristalline est provoquée par plusieurs événements relatifs aux lamelles à savoir: le glissement des molécules dans les chaînes parallèlement à leur longueur; des transformations de phases (Coeuille, 2002; Butler et al., 1998; Bowden et al., 1974; Butler et al., 1995; Schneider et al., 2006), des déformations par maclage (G'Sell et al., 2002), des glissements transversaux (perpendiculaires à l'axe des chaînes) (Butler et al., 1998; Bartczak et al., 2005), des phénomènes de fusion/recristallisation (Schneider et al., 2006; Jiang et al., 2007; Jiang et al., 2009). Progressivement, la morphologie initiale du polymère se transforme en une morphologie fibrillaire (Gaucher-Miri et al., 1996; Castagnet et al., 2000).

En effet, le glissement cristallographique se manifeste suite à l'initialisation et la propagation des dislocations. Au-delà d'une contrainte limite (cission critique résolue), les glissements commencent et se propagent sur les mailles cristallines suivant des systèmes de glissement bien définis. Réellement, les liaisons covalentes intramoléculaires et les liaisons de Van der Waals intermoléculaires gouvernent les lamelles cristallines. Le glissement se produit dans les plans de l'axe principal des chaînes macromoléculaires suite à une forte énergie de cohésion provenant des liaisons covalentes, (Frank *et al.*, 1958; Young *et al.*, 1973; Keller *et al.*, 1971; Shadrake *et al.*, 1976; Shadrake *et al.*, 1979). À ce propos, Lin et Argon prouvent que la contrainte limite (cission critique résolue) dans les cristaux de polymères dépend de la force des liaisons de Van-der-Waals (Lin *et al.*, 1994). Les deux directions de glissement parallèles aux chaînes (chain slip) et perpendiculaires aux chaînes (transverse slip) sont représentées sur la figure 1.16.

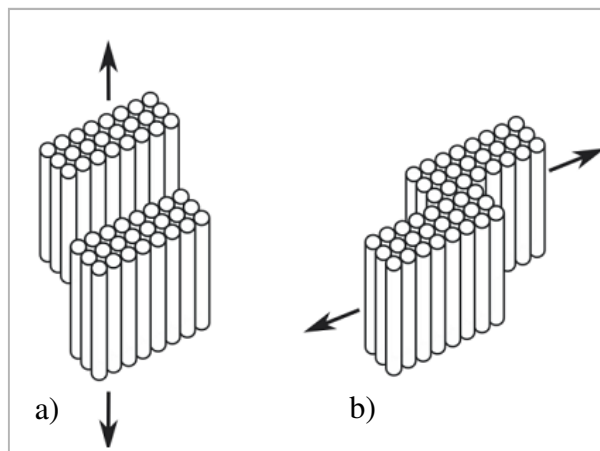


Figure 1.16 Schéma montrant les directions des glissements cristallographiques : a) parallèlement et b) perpendiculairement aux chaînes macromoléculaires

2.3.3 Aspects macroscopiques de la déformation : la striction

On définit l'effet des mécanismes microstructuraux sur le comportement mécanique macroscopique des polymères au moyen de la traction uniaxiale générant des courbes qui représentent la contrainte en fonction de la déformation. De point de vue macroscopique, la déformation plastique des thermoplastiques est provoquée par l'apparition et la propagation d'une striction formée suite à la localisation des déformations (Figures 1.17-a et 1.17-b). Ce phénomène, qui est une caractéristique principale des polymères, apparaît suite à une déformation homogène instable.

Dans le cas des polymères amorphes, l'origine de ce comportement est l'apparition de bandes de cisaillement fortement localisées provoquée par un défaut géométrique. Suite à l'amorçage, la diminution locale de la section engendre une triaxialité des contraintes et la propagation de la striction (Haudin et *al.*, 1995) (Un calcul du facteur de Bridgman permet la quantification de l'état de triaxialité (Hellal, 1982).

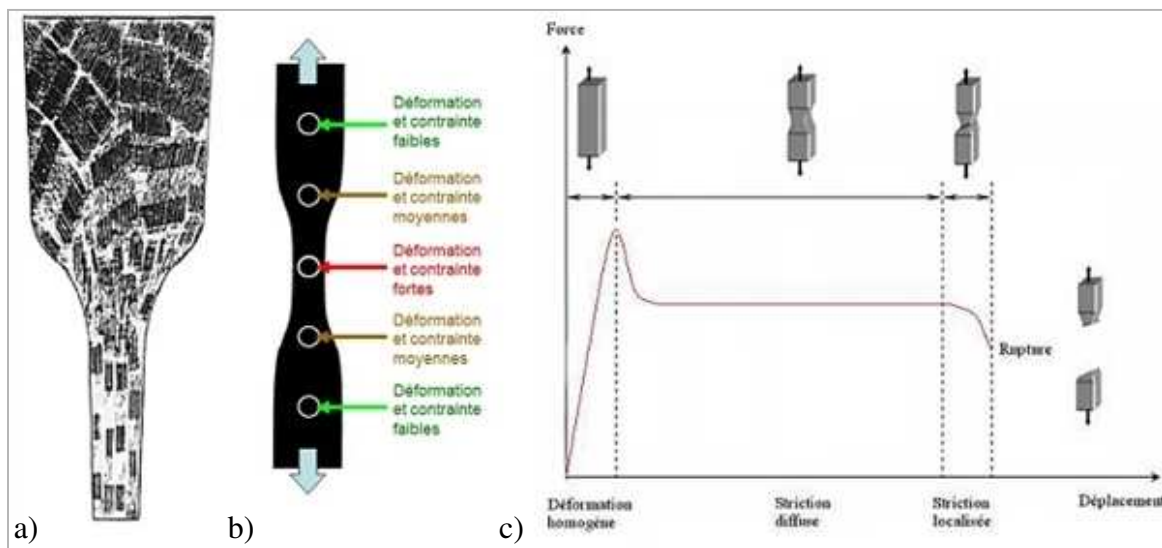
De point de vue théorique, Considère a analysé la formation de la striction provoquée sur une éprouvette de traction uniaxiale (Considère, 1885). Il a associé l'apparition d'une déformation plastique à l'obtention d'une force de traction F maximale (Figure 1.17-c). Ce point correspond réellement à un équilibre entre deux phénomènes antagonistes de durcissement et d'adoucissement (Castagnet et *al.*, 1999). D'une manière classique, cet état est associé à la limite élastique du matériau.

La condition d'instabilité peut s'écrire de la manière $dF = 0$:

$$\text{Or :} \quad dF = d(\sigma \cdot S) = \sigma \cdot dS + S \cdot d\sigma = 0 \quad (1)$$

Où σ est la contrainte vraie et S , la section transversale instantanée de l'éprouvette.

$$\text{Donc :} \quad \frac{d\sigma}{\sigma} = - \frac{dS}{S} \quad (2)$$



Comme le montre la figure I.17-c, la propagation de la striction est effectuée de manière diffuse au-delà de la limite élastique. La localisation ultime de la striction est remarquée aux prémises de la rupture (Haudin et *al.*, 1995). Des études montrent que suite au dépassement de la limite élastique, la phase d'adoucissement du polymère engendre l'apparition immédiate d'une instabilité plastique, tandis que sous l'effet des grandes déformations, l'augmentation du durcissement favorise la stabilisation et la propagation de la striction (G'Sell et *al.*, 2002).

2.4 Tribologie des polymères

La tribologie est la science qui s'intéresse à l'ensemble des phénomènes relatifs aux corps en contact qui se déplacent l'un par rapport à l'autre. Les trois principaux aspects qui représentent la tribologie sont : le frottement qui est un phénomène traduisant la résistance d'un matériau à un déplacement imposé, l'usure qui se manifeste par une dégradation des surfaces et une perte de matière et la lubrification qui consiste, usuellement, à mettre un fluide entre les corps en contact. De ce fait, la tribologie représente une science pluridisciplinaire faisant intervenir des notions de mécanique, de physicochimie et de science des matériaux en général.

La tribologie a débuté au début du vingtième siècle par l'étude des volumes, en utilisant des concepts de la mécanique et avec l'établissement des lois de comportement. Les recherches dans le domaine de la tribologie se sont tournées, au milieu du vingtième siècle, vers l'état des surfaces à travers la physique des surfaces. Récemment, ces études s'intéressent à la dynamique des interfaces et au rôle fondamental que présentent les éléments interfaciaux dans un contact.

D'une manière générale, la prédiction des phénomènes intervenants au frottement est délicate vue qu'ils ne décrivent pas des propriétés intrinsèques des matériaux. Le frottement et l'usure étant deux phénomènes distincts, on peut concevoir des systèmes à faible usure avec un frottement élevé (freins) ou bien à forte usure avec un frottement faible (usinage).

2.4.1 Frottement des polymères

Comme on l'a évoqué précédemment, le frottement traduit l'ensemble des phénomènes pouvant apparaître dans les zones superficielles des solides en contact en mouvement relatif. La définition du coefficient de frottement $\mu = F/N$ a été donnée par Amontons où F représente la force tangentielle et N la force normale. Ce coefficient n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais il décrit l'état de l'ensemble du système tribologique.

Le coefficient de frottement résulte, en fait, de la somme des deux coefficients de frottement dynamique μ_d et statique μ_s . Le coefficient de frottement dynamique représente la force nécessaire au déplacement. Alors que, le coefficient de frottement statique représente l'adhérence ainsi que la force nécessaire à la rupture des jonctions créées entre les deux corps en contact. En effet, chacune des surfaces de contact possède sa propre morphologie et des microcontacts sont mis en jeu par les aspérités des surfaces situés au niveau de l'aire de contact réelle. Selon la théorie de Tabor et Bowden, celle-ci n'est qu'une faible partie de l'aire de contact apparente (Bowden et *al.*, 1950). D'une manière générale, la force de frottement F_T produite à une vitesse de glissement V_g (Figure 1.18) est effectuée par deux contributions et s'écrit de la manière suivante (Deleau, 2009):

$$F_T = F_{\text{Déformation}} + F_{\text{Adhésion}} \quad (3)$$

- une force de déformation $F_{\text{Déformation}}$ relative à la mise en mouvement. Une déformation élastiques est générée dans les solides en mouvement et provoque une résistance supplémentaire au déplacement.
- une force d'adhésion $F_{\text{Adhésion}}$ relative aux interactions des molécules à courte portée dans les deux surfaces antagonistes.

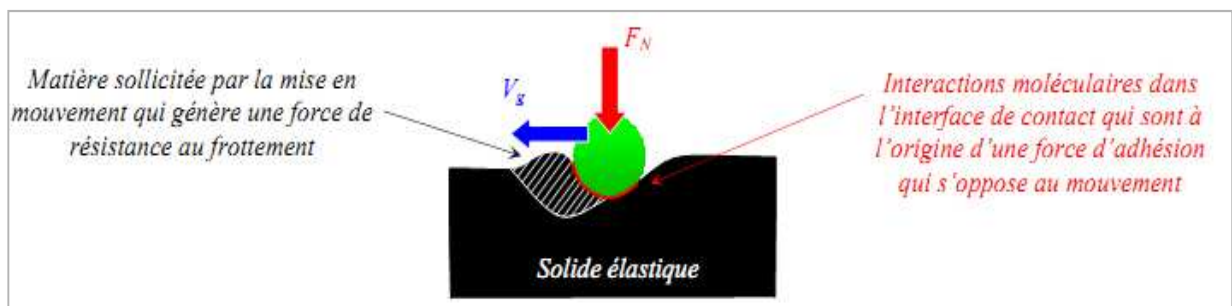


Figure 1.18 Représentation des phénomènes interfaciaux mettant en jeu les efforts de frottement dans le cas d'un contact avec une sphère rigide sur un substrat élastique à un effort normal F_N et à une vitesse de glissement V_g (Deleau, 2009)

- **La composante de déformation**

Cette composante prend naissance suite à une déformation locale du matériau qui entraîne une force opposée à la mise en mouvement. Dans le cas où l'une des surfaces est plus rugueuse et plus dure que l'autre ou bien plus élastique, les surfaces s'interpénètrent d'une manière plus importante d'où la résistance au glissement devient plus élevée.

Les propriétés mécaniques et la géométrie des aspérités impliquées au cours du glissement influent l'intensité de cette force. Le coefficient de frottement statique μ_s s'exprime sous la forme : $\mu_s = \tan \alpha$ où $\tan \alpha$ représente la pente de aspérités identifiées par la rugosité de la surface inférieure au cours du glissement. Une partie de l'énergie du système est emmagasinée par déformation élastique et l'autre partie est dissipée par déformation visqueuse et /ou plastique. Les propriétés topographiques et mécaniques de la surface influent étroitement cette répartition.

Les états des micros aspérités de surface, la nature des interfaces et des surfaces ainsi que le mode de contact donnent une évolution du coefficient de frottement en fonction des nombres de cycles. La modification du contact peut se produire rapidement et la dégradation des surfaces peut causer le détachement des particules solides. De ce fait, le contact à deux corps peut passer à un contact à trois corps suite à la production d'un lit de particules ou bien ce qu'on appelle « troisième corps ». Ce phénomène est fortement lié au type d'usure générée (abrasion, adhésion, fatigue, corrosion). Selon Godet, ce troisième corps peut provoquer la baisse de l'usure par la diminution des interactions entre les premiers corps en mouvement relatif (Descartes et *al.*, 2001).

- **La composante d'adhésion**

Le frottement adhésif est le résultat d'un cisaillement local induit par les liaisons intermoléculaires entre les aspérités antagonistes. L'origine de la composante adhésive peut être liée aux forces de Van der Waals, capillaires ou bien électrostatiques et donc dépend entièrement de la nature des surfaces. Le phénomène d'adhésion se produit suite à la création et la rupture des liaisons au niveau du contact, c'est ainsi qu'il est considéré comme un effet de surface.

Plus la rugosité de surface est élevée, plus l'aire réelle de contact est moindre donc plus cette composante est faible.

2.4.2 Usure des polymères

L'usure est définie comme étant la perte de matière produite à la surface d'un solide provoqué par un contact en mouvement avec la surface d'un autre solide. L'usure existe en différents types de mécanismes (Figure 1.19).

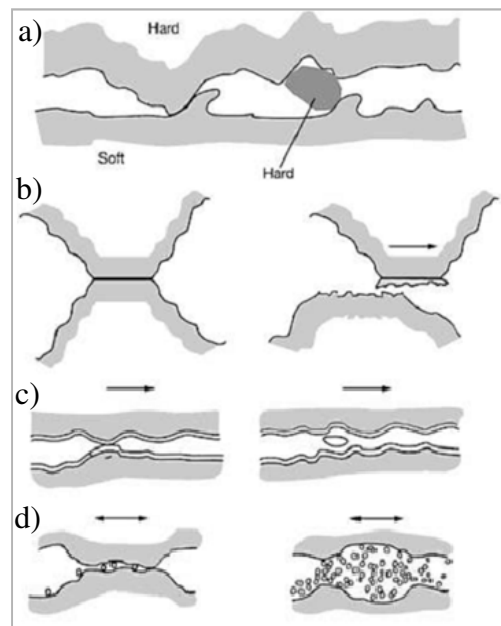


Figure 1.19 Principaux mécanismes d'usure: a) abrasive, b) adhésive, c) fatigue et d) tribo-chimique (Holmberg et al., 2009)

Les plus connus chez les polymères (Petitet, 2003) sont :

➤ ***l'usure abrasive ;***

Elle se manifeste suite à une différence de dureté entre les deux surfaces en contact, ou bien lorsqu'on insère des particules dures dans le contact. De ce fait, une déformation plastique du matériau le plus tendre est provoquée par les aspérités de la surface la plus dure. Le mouvement tangentiel produit un effet de labourage ainsi que l'arrachement du matériau le plus tendre dans le contact ce qui engendre la formation des rayures en surface et le dégagement de débris.

➤ ***l'usure adhésive ;***

Ce mode d'usure est provoqué par la rupture par cisaillement. En effet, des jonctions ou microsoudures sont instantanément formées au cours du frottement entre les aspérités de chacune des deux surfaces. Les fortes pressions de contact provoquent la dissipation de l'énergie sous forme thermique et le développement de ces microsoudures très localisées.

➤ *L'usure par fatigue et délamination ;*

L'amorçement et la propagation des fissures de fatigue engendrent l'enlèvement de fragments entiers de matériaux. Ce phénomène se produit en surface lorsque le coefficient de frottement est très élevé ou en sous-couche lorsqu'il est faible.

➤ *L'usure tribo-chimique (tribo-corrosion) ;*

La présence d'un agent corrosif provoque l'attaque chimique des surfaces et l'enlèvement par frottement des produits de réaction qui y sont formés. L'agent corrosif peut provenir soit de l'altération chimique (hydrolyse, oxydation, interaction d'additifs, décomposition thermique, etc.) du liquide de refroidissement ou du lubrifiant des moteurs par exemple, qui produit des composés organiques à fonction acide, soit de l'atmosphère environnante (humidité, acides, gaz de combustion, air salin, etc.).

Dans tout les cas, il suffit d'identifier le mode d'usure puis de modifier les propriétés de surface pour lutter contre les effets de l'usure, parmi les solutions est le bon choix d'un lubrifiant approprié ou bien l'application d'un revêtement protecteur, (Figure 1.20).

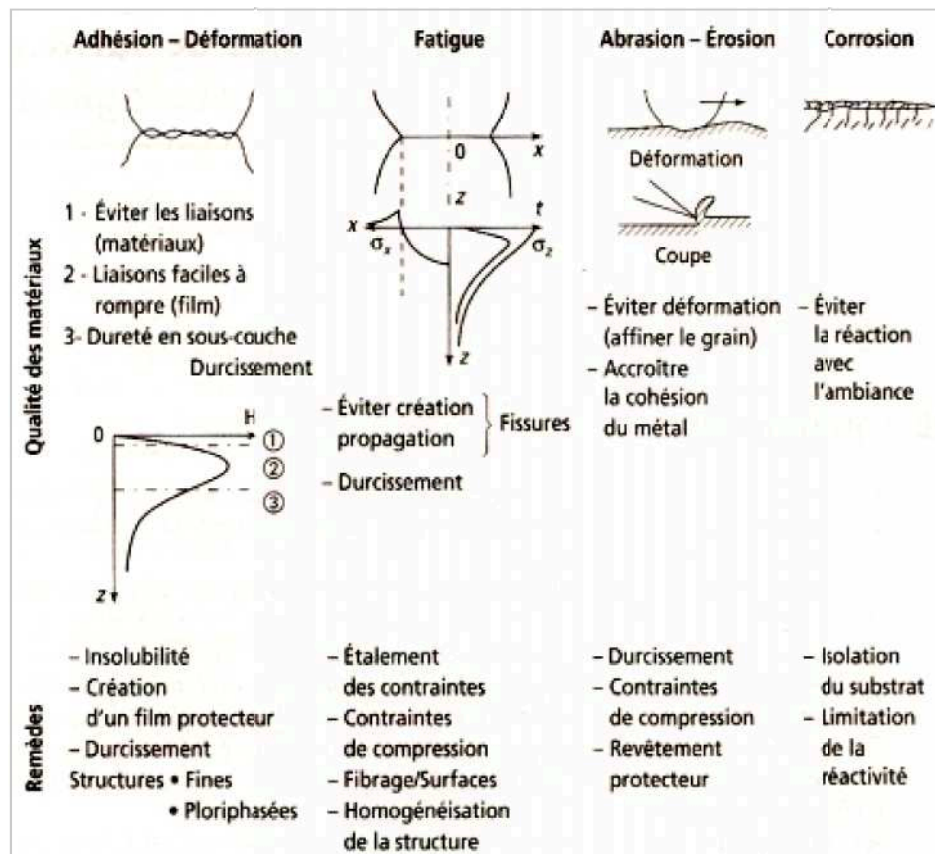


Figure 1.20 Exigences imposées aux surfaces pour résister aux différents mécanismes d'usure (Gras, 2008)

3. Polymères thermoplastiques chargés de lubrifiants solides

3.1 Les lubrifiants solides

3.1.1 Les additifs solides de lubrification à action tribologique

L'investigation du rôle des lubrifiants solides dans les propriétés de friction des matériaux présente un atout indéniable pour la résolution des problèmes rencontrés dans le développement de matériaux avec une meilleure performance tribologique (Cho et *al.*, 2006). En effet, les lubrifiants solides ont un grand nombre d'avantages qui incluent la réduction du prix, la simplicité, la propreté, la facilité de mise en œuvre, une diminution du frottement et de l'usure à des températures extrêmes, et en général, une performance dans les applications où l'utilisation d'un lubrifiant liquide est exclue (Burriss et *al.*, 2008; Arslan et *al.*, 2008)

Les lubrifiants solides jouent un rôle crucial dans la construction et la maintenance des films de frottement à l'interface entre les corps en contact. La formation de tels films sur le faciès de frottement est principalement liée à la polarité des lubrifiants solides au niveau moléculaire puisqu'ils sont des composés solides cisailables par frottement (Singer et *al.*, 1992). Plusieurs facteurs influent l'efficacité des lubrifiants solides tels que : la température, l'humidité, la pression, la vitesse, etc.

Les lubrifiants solides sont utilisés soit seuls, en substitution des graisses, soit associés aux lubrifiants conventionnels pour améliorer leurs performances en régime de lubrification limite ou assurer une lubrification de secours temporaire en cas d'une défaillance accidentelle du système de graissage. Ils ne sont utilisés seuls que dans le cas de fonctionnement à une faible vitesse de glissement, néanmoins, les charges et les températures peuvent être très élevées. Des études récentes ont montré l'importance de l'utilisation de deux ou plusieurs types de lubrifiants solides grâce à leur performance dans les diverses conditions de freinage (Kim et *al.*, 2007).

Les lubrifiants solides peuvent être classés (Ayel, 1997) selon qu'ils sont:

- d'une structure lamellaire telle que le graphite, le bisulfure de molybdène (MoS_2), le nitrure de bore (BN), le fluorure de graphique (CF_x), etc. ;
- d'une structure polymérique à longue chaîne droite orientée telle que le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les polyamides, les polyacétals, les polyimides, etc. ;
- d'une faible dureté telle que les métaux mous comme le plomb, l'étain, l'argent, l'indium ou leurs alliages.

Cependant, les produits les plus utilisés sont le graphite, le PTFE et le bisulfure de molybdène.

Il convient ici de préciser que nos travaux expérimentaux seront focalisés sur l'étude des lubrifiants solides à structure lamellaires précisément le graphite et de bisulfure de molybdène. Les lubrifiants solides à structure lamellaire présentent un faible coefficient de frottement grâce aux propriétés anisotropiques caractéristiques de leurs liaisons (Bowden et *al.*, 1964). En effet, ils présentent de fortes liaisons interatomiques dans le plan basal et de faibles liaisons de Van der Waals entre les couches lamellaires (Roe et *al.*, 2008).

3.1.2 Le choix du graphite

La structure lamellaire du graphite est hexagonale caractérisée par de fortes liaisons covalentes entre les atomes de carbone d'une même couche et de faibles liaisons de Van der Waals, entre les atomes de carbone des couches différentes. Il en résulte une faible résistance au cisaillement entre les différentes couches et de bonnes propriétés de frottement (Figure 1.21). Lorsqu'il existe à l'état naturel, le graphite présente des qualités tribologiques très variables en fonction de son taux de cristallinité carbone graphitisé/carbone amorphe et de sa pureté. Il peut être également produit par synthèse à partir de coke de pétrole et avoir ainsi un haut degré de pureté et de cristallinité. Les propriétés lubrifiantes des graphites peuvent donc varier considérablement d'un échantillon à l'autre ainsi que leurs prix qui peut s'étager dans un rapport de 1 à 10, (Ayel, 1997).

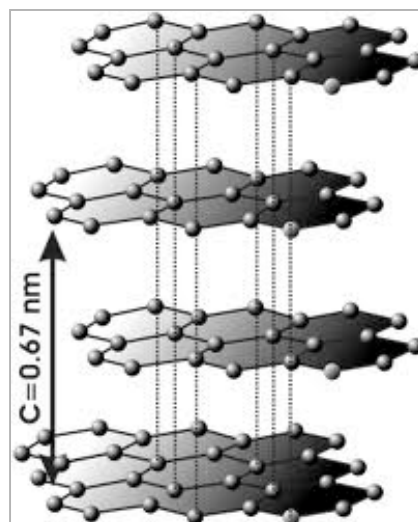


Figure 1.21 Schéma montrant la structure du graphite

Les films formés au cours du frottement, contiennent le graphite et peuvent supporter des pressions pouvant atteindre 70 MPa à une vitesse modérée. Le graphite présente l'avantage de pouvoir être utilisé à des vitesses élevées par rapport aux autres lubrifiants solides usuels. Sous forme de poudre, ses meilleures propriétés lubrifiantes sont obtenues avec des particules de granulométrie comprise entre 1 à 40 μm (Ayel, 1997). Dans l'air humide, son coefficient de frottement varie de 0,05 (sous forte pression) à 0,20 (sous faible pression) et reste modéré jusqu'à une plage de température de 500 à 550 $^{\circ}\text{C}$ où il commence à s'oxyder (Ayel, 1997).

Les utilisations du graphite sont nombreuses. Il est employé pour le démoulage de nombreux matériaux moulés ainsi que pour la lubrification à haute température. On le trouve souvent comme composant de nombreux vernis de glissement. Il est également mis en œuvre sous forme de matériaux massifs autolubrifiants frittés et usinés tels que les coussinets, les bagues, les butées et les glissières, etc. (Roe et *al.*, 2008; Nikzad et *al.*, 2009). Aussi, grâce à sa très bonne conductibilité électrique, il peut être mis en œuvre sous forme de balais et contacts glissants électriques (Toyoda, 2008). Slavič et Boltežar ont étudié la forte dépendance du coefficient de friction à la température d'un balai électrique en graphite (Slavič et *al.*, 2006). Le balai glisse contre un commutateur à différentes températures de contact et différentes densités de courant électrique. La température optimale du fonctionnement varie de l'ordre de 30 $^{\circ}\text{C}$ au dessus de la température de transition vitreuse du matériau de la brosse électrique, celle-ci étant aux alentours de 120-130 $^{\circ}\text{C}$.

Des travaux ont été menés sur les propriétés de friction des composites à base de cuivre (Chen et *al.*, 2008). Les échantillons contiennent du graphite à des taux de 0%, 2%, 5%, 8%, 10%. Pour les taux de graphite incorporés, on y ajoute respectivement des taux de nitrure de bore hexagonal, h-BN, comme suit 10%, 8%, 5%, 2%, 0%. Ils sont désignés par la lettre G suivie du taux de graphite inséré. Les résultats ont montré que la stabilité du taux d'usure et de friction a été affectée par la quantité du lubrifiant solide dans le composite. En effet, le taux d'usure des échantillons diminue significativement avec l'augmentation de la teneur du graphite. De plus, l'addition de graphite à faibles quantités de h-BN peut minimiser la variation du coefficient de frottement des composites (Figure 1.22). La figure 1.23 montre des microstructures typiques du composite à base de cuivre. Le graphite présente des bandes noires épaisses en (b) et (c), le h-BN se manifeste sous des bandes plus fines en (a) et (b). Le graphite et le h-BN sont uniformément répartis.

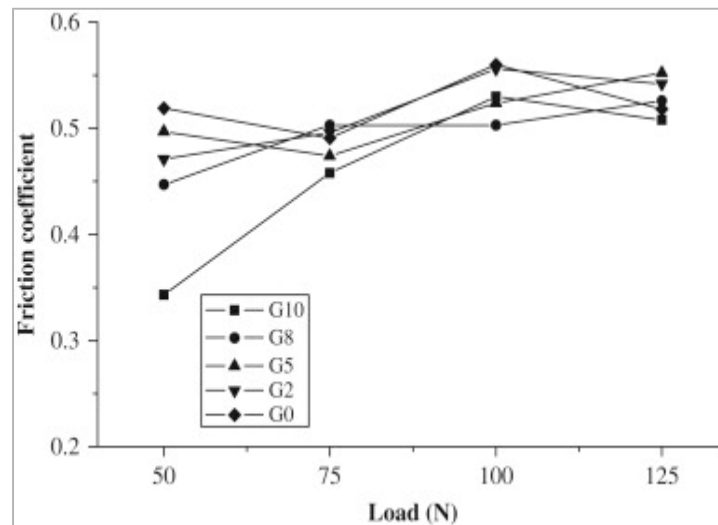


Figure 1.22 Variation des coefficients de friction de paires de composites à base de Cu / Acier AISI 52100 ($v=2.08 \text{ m s}^{-1}$) (Chen et al., 2008)

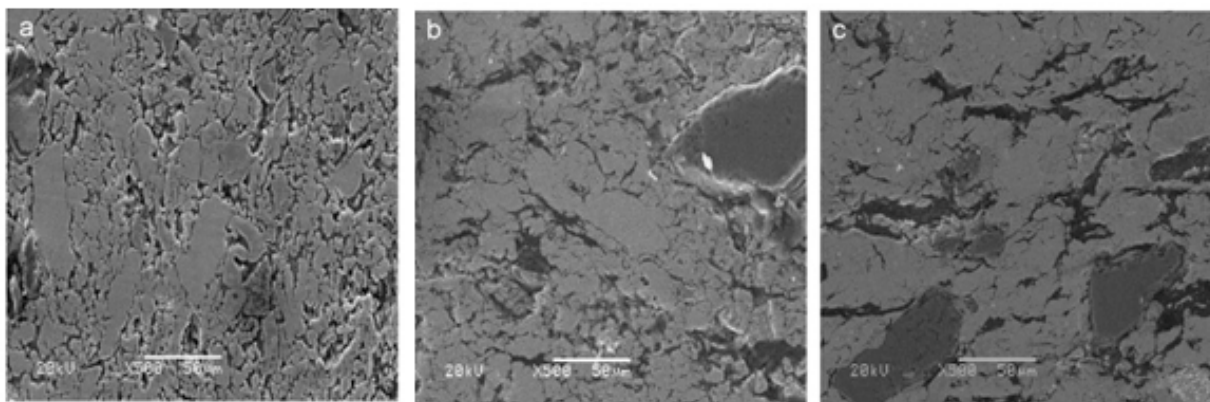


Figure 1.23 Microstructures typiques des composites à base de Cu: (a) G0; (b) G5; et (c) G10 (Chen et al., 2008)

3.1.3 Le choix du bisulfure de molybdène

À l'état naturel, le bisulfure de molybdène (MoS_2) existe sous forme de molybdénite. Celle-ci est affinée à l'acide fluorhydrique pour éliminer certaines impuretés abrasives comme la silice. Tout comme le graphite, les remarquables propriétés tribologiques du MoS_2 sont offertes par sa structure hexagonale lamellaire formée par des couches d'atomes de molybdène qui sont prises en sandwich entre les couches d'atomes de soufre (Figure 1.24). Les liaisons entre les couches de molybdène et de soufre sont covalentes, donc fortes, alors que celles

entre les couches de soufre voisines sont de type Van der Waals, donc faibles, cela explique la facilité de glissement du cristal au niveau des clivages des couches de MoS_2 (Ayel, 1997).

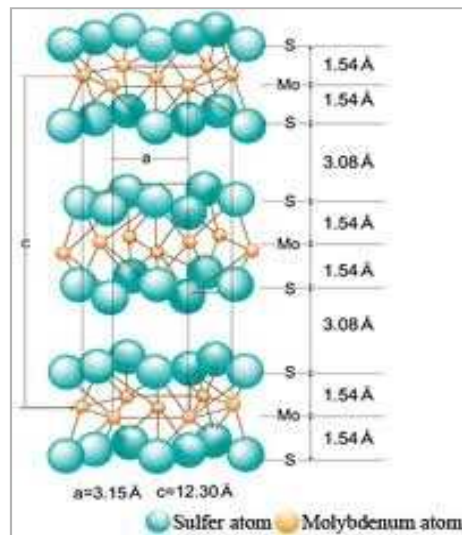


Figure 1.24 Schéma montrant la structure cristallographique du MoS_2

Le coefficient de frottement du MoS_2 varie entre 0,02 et 0,2 selon sa pureté, la charge, la vitesse, et la nature des matériaux des surfaces de contact. En ambiance humide, ce coefficient de frottement est nettement plus élevé qu'en ambiance sèche. Sa capacité de charge dépasse les 3 000 MPa, ce qui fait qu'il résiste à de très fortes pressions, (Ayel, 1997). De plus, son coefficient de frottement diminue lorsque la charge et la vitesse augmentent, ce qui est expliqué par un effet de séchage, (Kubart et al., 2005).

Le bisulfure de molybdène présente une masse volumique nettement plus élevée par rapport à celle du graphite (4800 à 5000 kg/m^3), et peut être utilisé à l'air à des températures comprises entre -180 à $+350$ °C en continu, voire même jusqu'à 450 °C durant de courtes périodes. En effet, il commence à s'oxyder d'une manière lente dès 350 °C, puis d'une manière plus rapide à partir de 550 °C et donne lieu à l'oxyde molybdique (MoO_3), qui a de mauvaises propriétés de frottement, et à du dioxyde de soufre (SO_2) corrosif. Contrairement au graphite, il garde ses bonnes propriétés tribologiques dans le vide poussé jusqu'à 1 300 °C. La figure 1.25 montre la variation du coefficient de friction du MoS_2 en fonction du nombre de cycles de chargement à deux températures différentes, (Matsui et al., 2006). On peut clairement noter que la température affecte les propriétés de friction de MoS_2 . En comparaison avec les résultats mesurés à la température ambiante, la valeur du coefficient de friction a été trois fois plus faible à 100 °C.

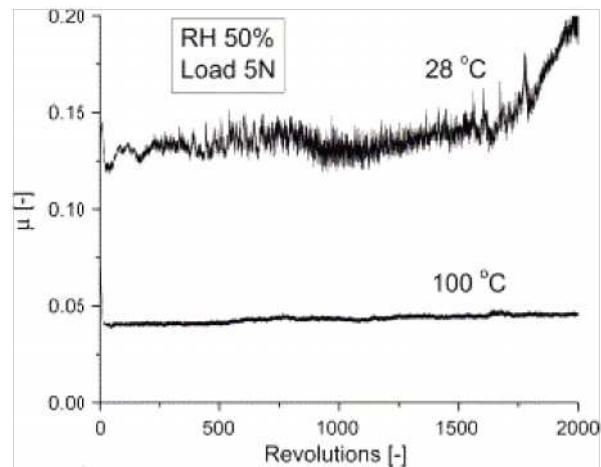


Figure 1.25 Évolutions typiques du coefficient de friction de MoS_2 mesurées à deux températures différentes (Matsui et al., 2006)

Les applications du bisulfure de molybdène sont nombreuses. En lubrification sèche, il peut être utilisé sous forme de poudres présentes à sec au frotté, sous forme de dispersions dans un fluide volatil par trempage, pulvérisation ou, enduction (Slavič et al., 2006), et surtout sous forme de vernis de glissement, seul ou en association avec d'autres lubrifiants solides (PTFE, graphite, oxyde borique B_2O_3 , etc.). En lubrification humide, le MoS_2 est appliqué sous forme d'ajout dans les graisses spéciales, de pâtes de montage et dans certaines huiles industrielles.

L'efficacité du MoS_2 en tant que lubrifiant solide a conduit plusieurs auteurs à étudier son comportement tribologique dans diverses conditions d'application. M. Matsui et H. Kakishima ont mis en évidence l'amélioration de la performance tribologique de l'acier par la lubrification solide en utilisant la technique de shot-peening dans un contact roulant/glissant à sec en mesurant l'usure, (Matsui et al., 2006). La technique de "Shot-peening" appelée aussi grenailage de précontrainte est un martelage à la grenaille sphérique permettant d'augmenter les qualités mécaniques des pièces métalliques. Le processus de revêtement de l'éprouvette en acier par des particules de MoS_2 est schématisé dans la figure 1.26. Les cristaux de MoS_2 grenailés sont introduits sur le plan de glissement de l'éprouvette A2. Par la suite et au contact de l'éprouvette B2, ils se déforment tout le long de la direction de roulement. Durant le test, les cristaux de MoS_2 déformés couvrent adéquatement l'espace entre la surface de l'éprouvette A2 et celle de B2. Quelques particules peuvent se détacher et s'introduire sur la surface de l'éprouvette B2.

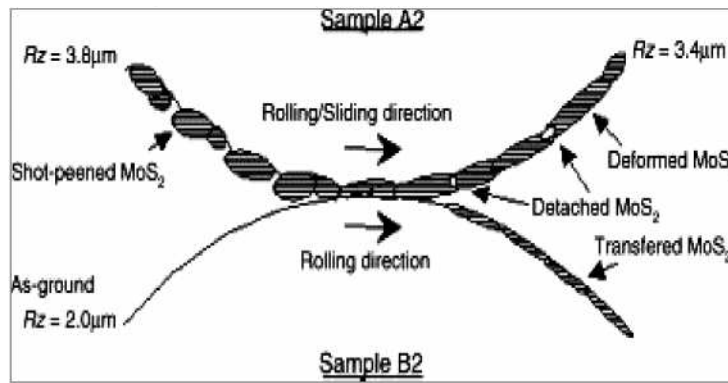


Figure 1.26 Illustration schématique présentant le processus de formation d'un film de MoS_2 durant le test d'usure du contact à sec roulant/glissant (Matsui et al., 2006)

J. Xu et al. ont testé le comportement en fretting de revêtements à base de résines époxy en incorporant le MoS_2 comme lubrifiant solide, (Xu et al., 2003). En variant les paramètres mécaniques, les effets environnementaux et le mode de séchage, ils ont déduit qu'il y a eu une amélioration du comportement en fretting avec l'augmentation de la dureté du substrat, de l'épaisseur et de la température de solidification du revêtement accompagnés d'une diminution de l'humidité relative. De plus, ils ont montré que la dégradation des revêtements de MoS_2 peut être divisée en trois étapes : glissement suite à l'écoulement plastique ; formation, nucléation, propagation et intersection des rayures à la surface du revêtement ; détachement des particules par délamination (Figure 1.27).

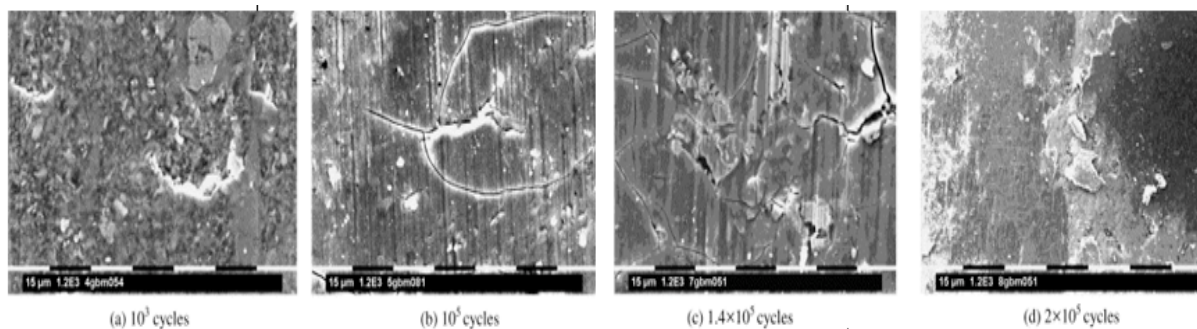


Figure 1.27 Observation de l'endommagement du revêtement (Xu et al., 2003)

3.2 Composites thermoplastiques/lubrifiants solides

De nombreux chercheurs travaillent aujourd'hui sur l'amélioration des performances tribologiques des polymères thermoplastiques par incorporation de particules de lubrifiants

solides. Dans ce paragraphe, on va décrire de manière détaillée les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que l'impact de la présence des lubrifiants à l'état solide sur les propriétés mécaniques et tribologiques des polymères thermoplastiques. À la fin, on exposera quelques applications des composites de l'étude.

3.2.1 Procédés d'élaboration

L'élaboration des composites à base de matrice thermoplastique constitue une étape souvent complexe mais aussi déterminante pour la production des matériaux avec des propriétés améliorées. Une contribution scientifique récente (Sengupta et *al.*, 2011) définit les principales méthodes de fabrication des nano-composites en polymère thermoplastique chargés par des particules de graphite :

➤ la polymérisation in-situ, le monomère (et/ou l'oligomère) est polymérisé en présence des charges, cette combinaison in-situ confère de fortes interactions entre les charges et la phase polymérique. Les composites fabriqués par cette technique présentent les meilleures propriétés mécaniques et le seuil de percolation le plus faible par rapport à ceux fabriqués par les autres méthodes. Cette technique demande de très grandes quantités d'énergies pour disperser les charges dans la matrice ce qui l'empêche d'être utilisée pour la production des composites en masse;

➤ la combinaison de solutions (solution compounding), le polymère est dissout dans un solvant et les charges sont dispersées dans la solution résultante. Après la phase de mélangeage, le solvant est évaporé et le polymère massif contenant les charges est moulé usuellement pour donner la forme voulue au composite. Cette technique offre des composites conducteurs électriquement avec un faible seuil de percolation. Cependant, l'utilisation des grandes quantités de solvants empêchent l'adoption de cette technique à une échelle massive pour la fabrication des composites;

➤ le mélange par fusion (melt blending), les équipements traditionnels de mélangeage tels que les extrudeuses, les mélangeurs internes et les laminoirs à deux cylindres peuvent être adaptés pour les opérations de mélangeage par fusion. D'un point de vue industriel, le mélangeage par fusion présente la méthode la plus utilisée pour la préparation des composites puisqu'elle est directe, rentable et respectant l'environnement (elle n'implique pas l'utilisation des solvants).

Au cours de nos travaux précédents, nous avons élaboré des composites en ABS/graphite en procédant à une première phase d'extrusion à travers une extrudeuse mono-vis suivie par une étape de moulage par thermo-compression (Ben Difallah et *al.*, 2012a). Pettarin et ses collègues (Pettarin et *al.*, 2010) ont produit des composites en HMW-HDPE, *high molecular weight high density polyethylene*, (sous forme de poudre) / MoS₂ en utilisant un broyeur à boulet tournant à la température ambiante durant 4 heures à une vitesse de rotation de 60 rpm pour la phase de mélangeage. Les mélanges récupérés sont ensuite moulés sous forme de plaques dans une presse hydraulique. Pour la fabrication des composites en PA1010/ZnO, *polyamide 10-10/Oxyde de zinc*, des auteurs ont malaxé ces deux matériaux en utilisant un mélangeur planétaire amélioré (Wang et *al.*, 2009). L'ensemble est mélangé par rotation des axes contenus dans la cuvette du mélangeur. Avant cette étape de mélangeage, les particules de ZnO ont été séparées par ultrasons dans une solution de silane utilisé autant qu'agent de couplage dissout dans de l'acétone. Ce dernier est ensuite évaporé pour récupérer les particules de ZnO couvertes de silane. Ces charges récupérées, avec une surface modifiée, sont mélangées avec une poudre de PA1010 dans l'acétone pendant quelques heures. Les poudres sont ensuite séchées et moulées par injection.

3.2.2 Microstructures

L'étude de la microstructure des composites en polymères thermoplastiques avec des lubrifiants solides est rarement évoquée dans la littérature. L'enjeu principal est d'avoir une dispersion homogène et uniforme des charges dans la matrice thermoplastique. Le procédé d'élaboration joue un rôle principal sur la distribution de ces particules. La microstructure des composites en HMW-HDPE/MoS₂ (Pettarin et *al.*, 2010) obtenue par microscopie optique en transmission (TOM) montre des domaines riches de polymère entourés par des zones riches de particules de MoS₂ (sur la figure 1.28, les zones claires présentent la fraction en PE alors que les zones sombres présentent les particules de MoS₂). Le domaine du polymère semble être plus petit que celui obtenu avec le diamètre original des granulés à cause de la diminution de la taille des particules au cours de la phase de broyage.

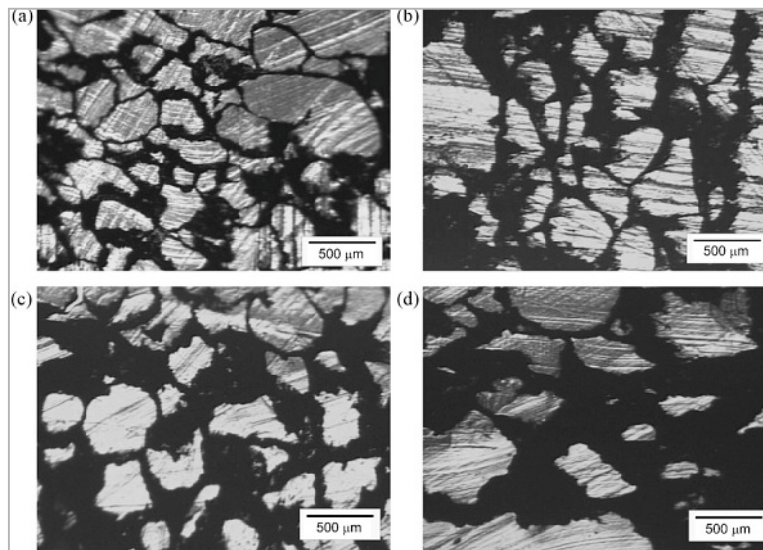


Figure 1.28 Les images TOM des composites en HMW-HDPE/MoS₂ (a) 93/07 (b) 90/10 (c) 80/20 et (d) 75/25 (pourcentage massique) (Pettarin et al., 2010)

Les observations obtenues par microscopie électronique en mode d'électrons secondaires et rétrodiffusés d'un composite en UHMWPE/Zr, *ultrahigh molecular weight polyethylene/zirconium*, (Plumlee et al., 2009) montrent l'accumulation des particules de zirconium sous forme de longues veines distribuées sur la totalité des échantillons observés (Figure 1.29).

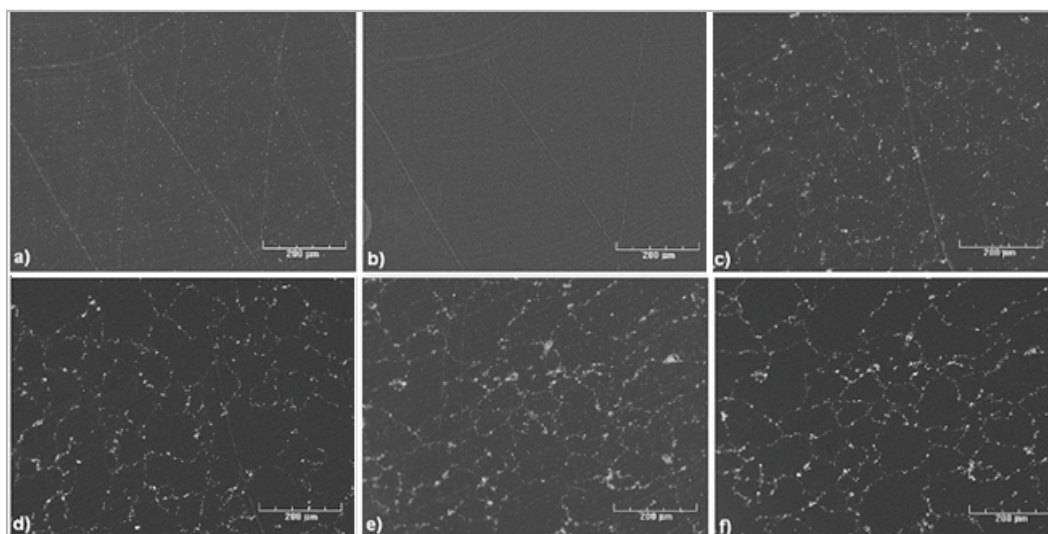


Figure 1.29 Les images MEB de la distribution des particules de zirconium dans l'UHMWPE (a et b) à l'état net, composite à 10% en masse de zirconium (c et d) et à 20% en masse (e et f). Les images secondaires (a, c et e) montrent l'aspect en surface alors les images rétrodiffusées (b, d et f) montrent les particules denses de zirconium (Plumlee et al., 2009)

Ce résultat est dû à la méthode de mélangeage des poudres à l'état sec. Les particules d'UHMWPE sont maintenues à l'état solide tout au long de la phase de mélangeage ce qui empêche les particules de zirconium de pénétrer et de se disperser à l'intérieur des particules en polymère. Les fines particules de zirconium (de l'ordre de 3 μm) sont obligées de se rassembler autour du périmètre des grandes particules d'UHMWPE (diamètre compris entre 100-300 μm) en créant des domaines étendus ou les particules de zirconium ne peuvent pas s'infiltrer. Durant l'étape suivante de moulage par thermo-compression, la viscosité élevée de l'UHMWPE interdit la redistribution des particules. Il est prévu que la distribution des charges pourra être améliorée en diminuant la taille initiale des particules du polymère, l'utilisation d'un rapport de diamètres égal à 1:1 donnera la meilleure distribution uniforme. La figure 1.30 représente des observations au MEB de la microstructure des composites en PP/magnétite (Fe_3O_4) préparés par extrusion suivie d'un moulage par injection (Weidenfeller *et al.*, 2004). Une distribution homogène des particules à différentes tailles est observée pour les divers chargements en magnétite.

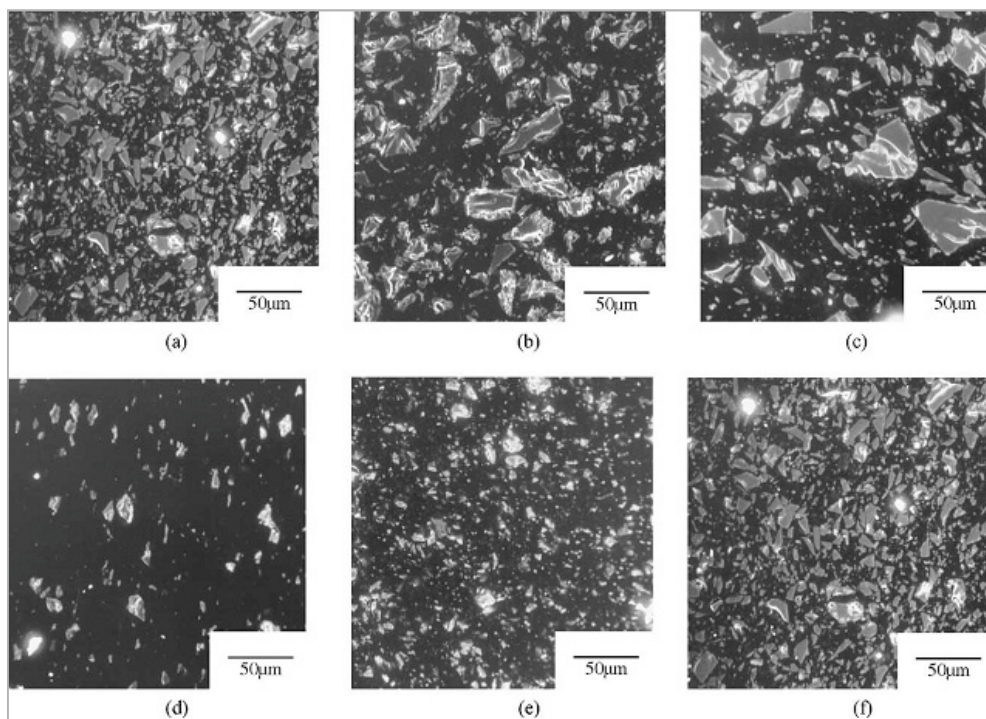


Figure 1.30 Micrographies MEB des échantillons en PP chargés de magnétite (a) 44 vol.% magnétite 10 μm ; (b) 44 vol.% magnétite 25 μm ; (c) 44 vol.% magnétite 60 μm ; (d) 12 vol.% magnétite 10 μm ; (e) 23 vol.% magnétite 10 μm ; (f) 44 vol.% magnétite 10 μm (Weidenfeller *et al.*, 2004)

3.2.3 Effets des charges sur la réponse tribologique du polymère

De nombreuses études sur le comportement tribologique ont montré l'intérêt d'incorporer des lubrifiants solides, seuls ou bien en présence d'autres types de charges et de renforts, dans une matrice thermoplastique afin d'améliorer ses propriétés en frottement et en usure (Hu et al., 2009; Chang et al., 2010; Zhang et al., 2009; Carrión et al., 2007; Jiang et al., 2008; Cho et al., 2005; Wang et al., 2009; Gao et al., 2011; Greco et al., 2011; Xian et al., 2005; Chang et al., 2006; Khedkar et al., 2002; Palabiyik et al., 2002). Xian et al. ont étudié l'effet de l'addition de 5 à 20 % en volume de graphite sur les propriétés tribologiques du PEI, *polyétherimide*, à différentes températures (Xian et al., 2005). Les résultats ont montré une amélioration remarquable du coefficient de frottement et du taux d'usure spécifique à des températures supérieures ou égales à 150°C (Figure 1.31).

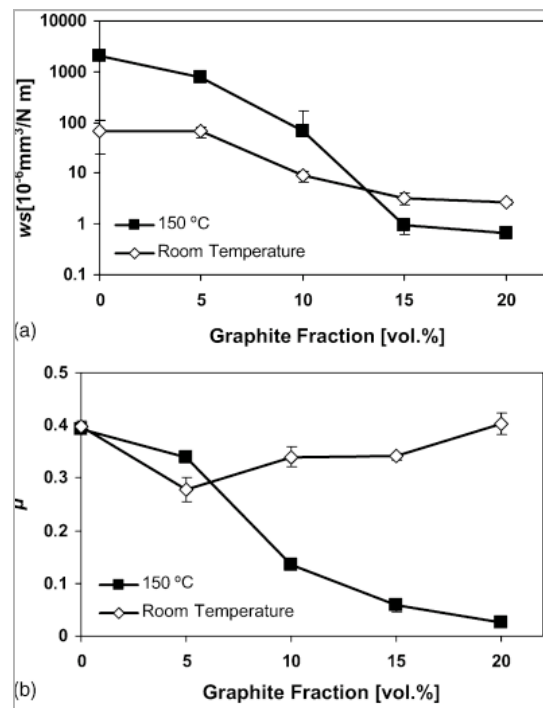


Figure 1.31 Taux d'usure spécifique, ws (a) et coefficient de frottement, μ (b) à la température ambiante et à 150°C en fonction de la fraction volumique de graphite.

Les conditions de glissement: 1m/s et 1MPa (Xian et al., 2005).

Les auteurs attribuent cette amélioration à la formation de films de frottement sur les faces des deux corps en contact à différentes températures. Ce phénomène est illustré sur la figure 1.32. Le contact direct est inhibé par la présence de ces films de frottement. Les surfaces des

échantillons sont protégées du contact avec les aspérités dures de l'antagoniste en acier. Les actions d'adhésion et de labourage dues à la pression de contact exercée sur les composites sont réduites. C'est ainsi que les composites en PEI/graphite possèdent une meilleure résistance à l'usure et un plus faible coefficient de frottement que ceux du PEI non chargé. À des températures élevées (supérieures à 150°C), une couche interfaciale est formée dans le faciès de contact entre les films de frottement. Le PEI peut être déformé facilement ou bien fondu à l'intérieur de cette couche, et les particules de graphite orientent essentiellement le glissement. Les forces de cisaillement dans cette couche interfaciale sont très faibles, similairement au cas de la lubrification par huiles, il en résulte de faibles coefficients de frottement et taux d'usure. La température de contact réelle peut atteindre, voire même excéder, la température de transition vitreuse du PEI à des températures de glissement élevées (Xian et *al.*, 2005).

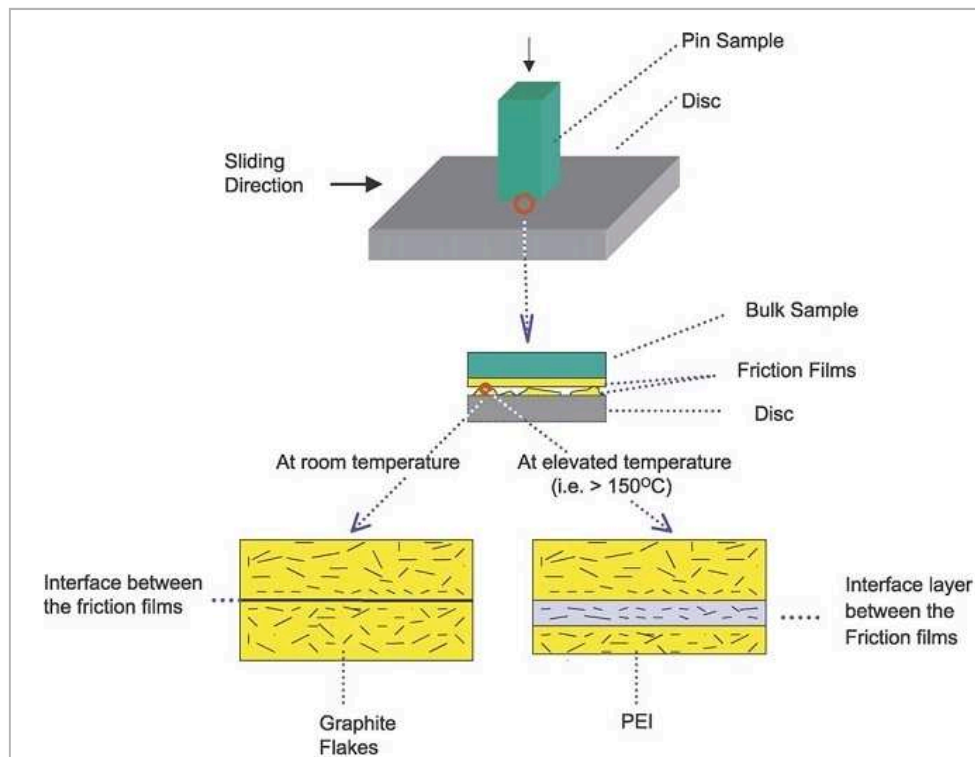


Figure 1.32 Représentations schématiques des films de frottement entre les composites en PEI/graphite et l'antagoniste en acier à la température ambiante et à des températures élevées (Xian et *al.*, 2005)

Cho et ses collègues (Cho et *al.*, 2005) ont étudié le comportement tribologique des composites en PPS, *polyphénylène sulfide*, avec un concentré de MoS₂ (MC) (constitué de

82% massique de MoS₂, 9 % massique de SiO₂, 1,6% massique de CuS, 1,2% massique d'Al₂O₃, une faible proportion de Fe₂O₃, et des traces d'éléments tels que Na, K, Pb, Sn, Re, etc.) ainsi que des taux différents de particules de PTFE. Les résultats montrent qu'une réduction optimale de l'usure est obtenue avec l'ajout de ces particules de PTFE. En effet, la meilleure réponse tribologique est obtenue pour un mélange contenant du PPS + 17 % MC + 10 % PTFE (en volume) (Figure 1.33).

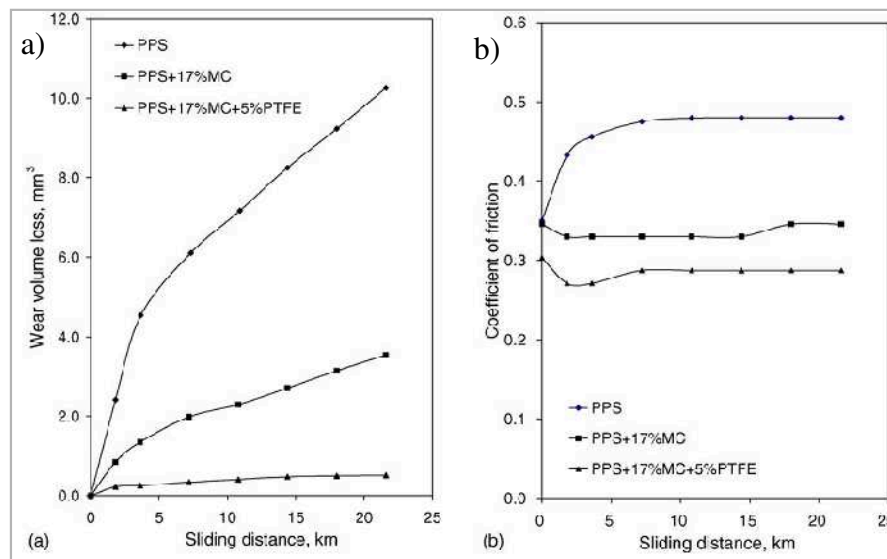


Figure 1.33 Variation du (a) volume usé et (b) du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour les composites en PPS. Conditions des tests: Vitesse de glissement 1m/s, pression nominale 0,65 MPa, rugosité de l'antagoniste 0,1 μ m (Cho et al., 2005)

Les auteurs mettent l'accent sur l'importance du rôle des films de transfert sur la réponse tribologique des polymères et composites. À travers les observations, ils montrent que l'ajout du PTFE contribue à la modification de la forme du film de transfert qui devient de plus en plus uniforme et adhérent à la surface de l'antagoniste (Figure 1.34). Ce film est mécaniquement soudé aux aspérités de l'antagoniste, la forte adhésion entre le film et l'antagoniste empêche sa détérioration au cours des cycles de glissement répétitifs, ainsi, la perte de matière diminue fortement. Cet effet a été aussi souligné dans nos travaux précédents (Ben Difallah et al., 2012a). Nous avons montré que l'amélioration de la réponse tribologique de l'ABS, acrylonitrile butadiène styrène, suite à l'incorporation des particules de graphite est

attribuée à la formation d'un film de transfert sur la surface de l'antagoniste dont le rôle est de diminuer le frottement et l'usure.

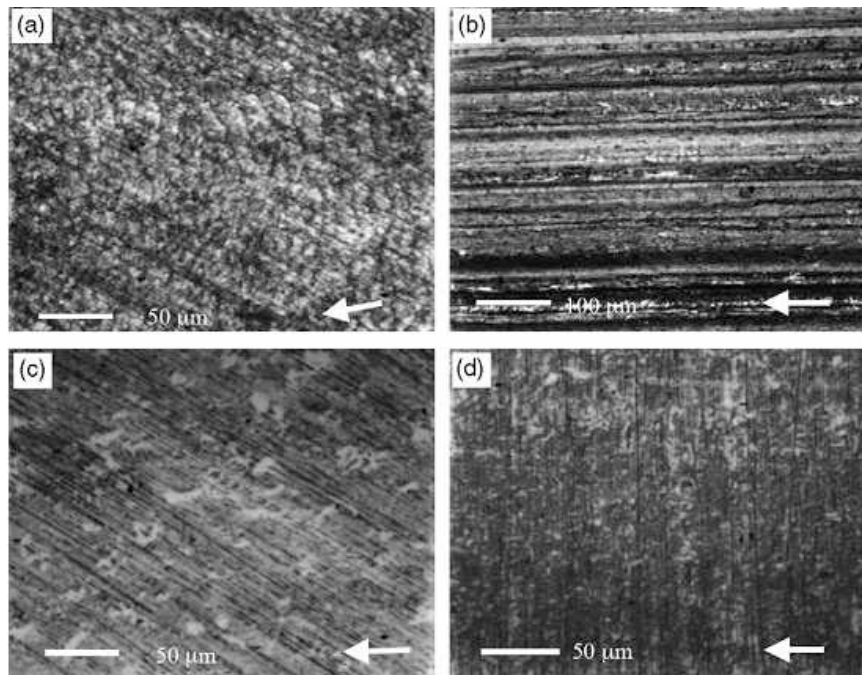


Figure 1. 34 *Micrographies optiques du film de transfert en fonction des conditions des tests; (a) PPS: $V=1$ m/s, $Ra=0,1$ μm , (b) PPS + 17%MC: $V=1$ m/s, $Ra=0,1$ μm , (c) PPS + 10%MC + 10% PTFE: $V=1,5$ m/s, $Ra=0,06$ μm , and (d) PPS + 17% MC + 15% PTFE: $V=1$ m/s, $Ra=0,06$ μm (Cho et al., 2005)*

3.2.4 Effets des charges sur la réponse mécanique du polymère

La recherche de matériaux composites en polymères thermoplastiques et lubrifiants solides toujours plus performants en termes de comportement mécanique est un défi toujours d'actualité car les mécanismes qui aboutissent à la rupture d'un composite renforcé par ce type de charges sont encore loin d'être maîtrisés. Ces composites améliorent souvent les propriétés tribologiques du matériau. Toutefois, ce gain s'accompagne en général d'une diminution de ses propriétés mécaniques. L'introduction des lubrifiants solides, et par conséquent d'une seconde phase, s'accompagne de défauts, soupçonnés d'être à l'origine de la rupture. Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la dispersion de ces charges demande un contrôle des interactions matrice-lubrifiant à toutes les échelles pour éviter la formation d'agrégats. Les essais de traction sur les échantillons en UHMW-HDPE avec du MoS_2 inséré montrent une rupture prématurée des éprouvettes avant même

d'atteindre la zone de déformation plastique suite à l'insertion de 10% en masse de MoS₂ (figure 1.35-a) (Pettarin et al., 2010). Ce même phénomène a été observé sur des composites en ABS à différents taux de graphite (figure 1.35-b) (Ben Difallah et al., 2012a). Les propriétés mécaniques en termes de contrainte à la rupture et de déformation à la rupture ont été dégradées en fonction du taux de graphite.

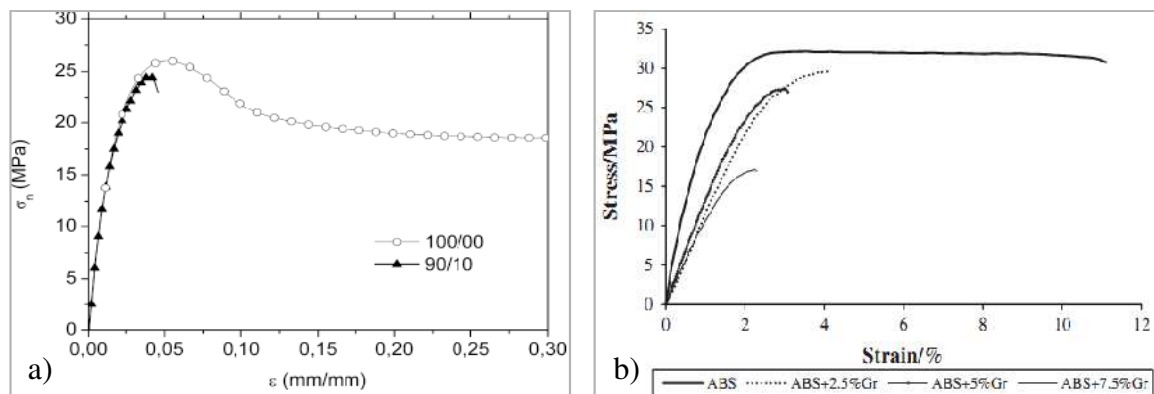


Figure 1.35 Courbe conventionnelle de traction: a) de l'UHMW-HDPE net et à 10% en masse de MoS₂ (Pettarin et al., 2010), b) de l'ABS à différents taux massiques de graphite (Ben Difallah et al., 2012)

Dans le but de caractériser leur résistance à la fracture, les courbes typiques charge-déplacement obtenues sous des conditions quasi-statiques, ainsi que les surfaces fracturées correspondantes aux échantillons en UHMW-HDPE net et à 10% massique de MoS₂ sont représentées sur la figure 1.36 (Pettarin et al., 2010). Les courbes de la figure 1.36-a montrent un comportement non linéaire stable dans le cas du PE net, cependant, l'insertion des particules de MoS₂ définit un comportement quasi-linéaire instable avec une chute rapide du chargement. Les micrographies du polymère à l'état net montrent l'existence de déformations plastiques massives sur la surface de fracture alors que ces déformations disparaissent suite à l'insertion de 10% en masse de MoS₂ (Figure 1.36-b).

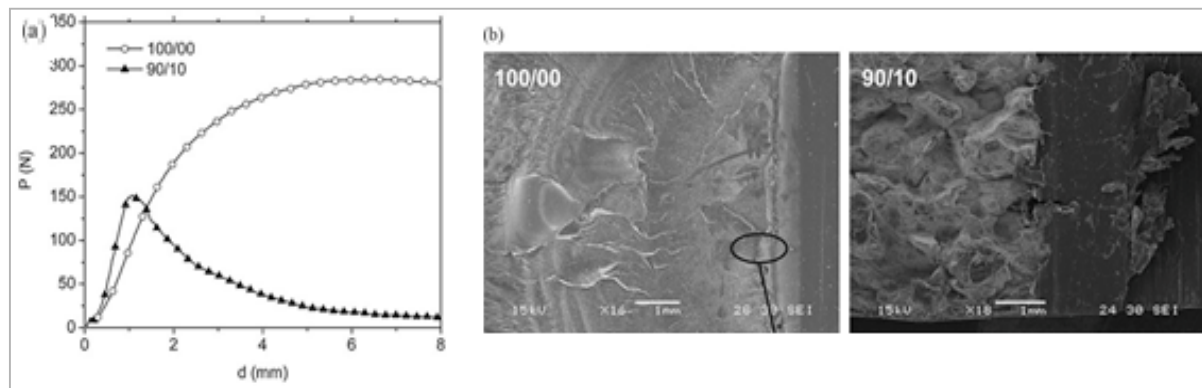


Figure 1.36 Résistance à la fracture sous des conditions quasi-statiques dans le cas de l'UHMW-HDPE net et à 10% de MoS_2 : (a) courbes charge-déplacement ; (b) Micrographies MEB des surfaces fracturées (Pettarin et al., 2010)

3.2.5 Caractérisation micromécanique de l'adhésion : test de microrayure

La caractérisation mécanique du comportement en rayure des polymères, à l'état massif ou bien sous forme de couches minces, est, actuellement, un thème de recherche ouvert (Ichimur et al., 2000a; Barnes et al., 2012; Ichimur et al., 2003; Buijnsters et al., 2005). En effet, malgré la facilité de sa mise en œuvre, l'interprétation de ses résultats est délicate car des phénomènes d'origine tribologique, mécanique et thermique sont interconnectés (Ichimur et al., 2003). De ce fait et dans l'objectif de pouvoir isoler un aspect et s'affranchir des autres, des travaux ont été focalisés sur l'utilisation d'une approche numérique permettant d'apporter un certain nombre de réponses à un thème bien précis (Solar et al., 2011).

La plupart des polymères ont une pauvre résistance à la rayure. Des études récentes s'intéressent au comportement à la rayure du PA6 modifié par l'insertion de différents taux du Surlyn® 9020 (résine thermoplastique constituant un copolymère : Ethylène/ Acide méthacrylique (E/MAA) de type Dupont, ici notée SU) (Jaklewicz et al., 2004). La figure suivante présente les valeurs moyennes de la profondeur de pénétration de la rayure pour les composites à différents taux massiques de SU (Figure 1.37). Elle est minimale dans le cas du PA6 et augmente à fur et à mesure que le taux de SU augmente. D'une manière générale, les auteurs ont déduit que la diminution de la cristallinité du polymère par incorporation du SU engendre sa plastification et une amélioration dans les propriétés de frottement du PA6. Par contre, une altération des propriétés de la rayure a été observée.

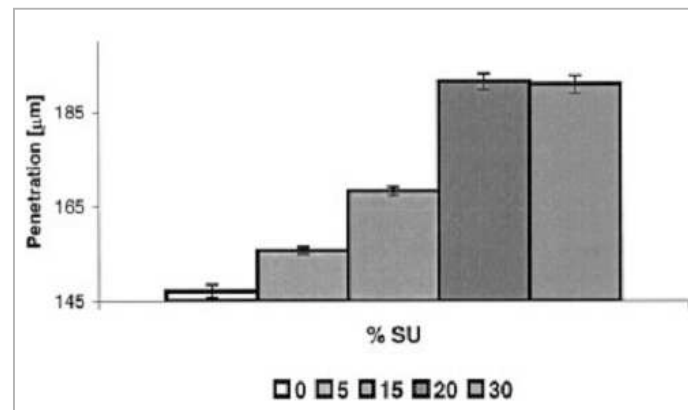


Figure 1.37 Variation de la profondeur de pénétration de la trace de la rayure du PA 6 en fonction du taux massique de SU en %, (Jaklewicz et al., 2004)

Sinha et al. ont étudié la réponse à la rayure mesurée pour les composites en PA6 avec des nanoparticules d'argiles (Sinha et al., 2009). Les auteurs ont essayé de définir la relation entre la dureté normale de ces composites et les autres propriétés mécaniques générales. Le résultat de l'étude suggère que le pourcentage massique des nanoparticules d'argile affecte significativement les propriétés à la rayure des composites en PA6/nanoparticules d'argile. La dureté des composites (calculée en utilisant la largeur de la rayure) diminue avec l'augmentation du pourcentage massique des nanoparticules d'argile, une augmentation de la force de la rayure et la dureté normale est aussi repérée. Les propriétés de la déformation à rayure pour les composites en nanoparticules d'argile diffèrent considérablement par rapport à celles du polymère net. En effet, la structure intercalée des composites en PA6/ nanoparticules d'argile provenant de la présence des nanoparticules d'argile est responsable de l'augmentation de la largeur de la rayure et de la diminution de sa profondeur. Cette étude insiste sur la complexité de l'interprétation des résultats de la rayure pour ce type de composites. De ce fait et malgré l'utilisation très répandue du test de la rayure, il est difficile d'exprimer l'adhésion d'une manière quantitative. La charge critique varie fortement en fonction de plusieurs facteurs tels que la dureté, l'adhésion interfaciale, l'épaisseur du film (en cas de revêtement polymérique) et les paramètres reliés aux conditions du test (Ichimur et al., 2003).

Hadal et al. ont conduit des recherches sur les composites en PP avec des particules minérales de talc ou bien de wollastonite incorporés à un taux massique de 20% (Hadal et al., 2004).

L'observation de la trace de la rayure du PP net est large, mais, ne présente pas de vides et de fibrilles déformées (Figure 1.38-a, b). Cependant, l'observation de la rayure des composites

montre le détachement et l'expulsion des particules minérales de wollastonite et de talc et la formation de vides à leurs places. Ce phénomène, étant plus accentué avec le talc, est principalement dû à la présence de fractures localisées et sévèrement déformées. La figure suivante montre le déchirement et l'excessive délamination de la matrice polymérique illustré par la présence de larges vides et de fibrilles sévèrement déformées suite à un écoulement plastique important (Figure 1.38-e, f). Ce résultat est attribué à une forte délamination inter laminaire suite à la formation de vides durant le clivage des couches de talc et la génération d'une forte contrainte de cisaillement durant la rayure. Les auteurs ont qualifié le mécanisme de la déformation caractéristique de la rayure des composites en PP renforcés avec le talc comme étant un labourage et déchirement plastique. Ce mécanisme étant moins important avec les composites en PP avec du wollastonite est de type labourage élastoplastique (Figure 1.38-c, d).

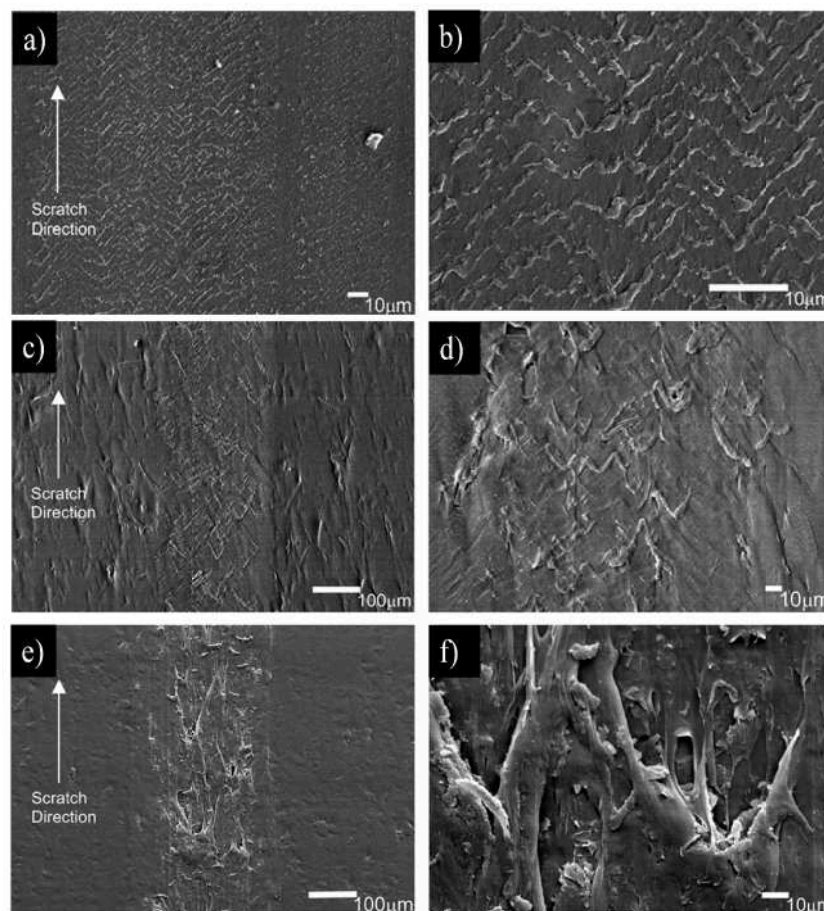


Figure 1.38 Micrographies MEB des régions endommagées par rayure du: (a) et (b) PP à haute cristallinité avec une trace en Zig-Zag, (c) et (d) composite en PP renforcé par 20% en masse de la wollastonite, (e) et (f) composite en PP renforcé par 20% en masse de talc, (Hadal et al., 2004)

Dans ce même contexte, Surampadi et *al.* ont testé le comportement à la rayure des composites en PE renforcés avec le carbonate de calcium (Surampadi et *al.*, 2007). En comparaison avec le PE net, la surface de la rayure des composites montre une diminution significative de l'intensité de la déformation (meilleure résistance à la rayure) et l'absence de trace paraboliques (Figure 1.39). L'addition du carbonate de calcium au PE inhibe l'accumulation quasi-statique et séquentielle du matériau (traces paraboliques) à cause de l'augmentation de la dureté.

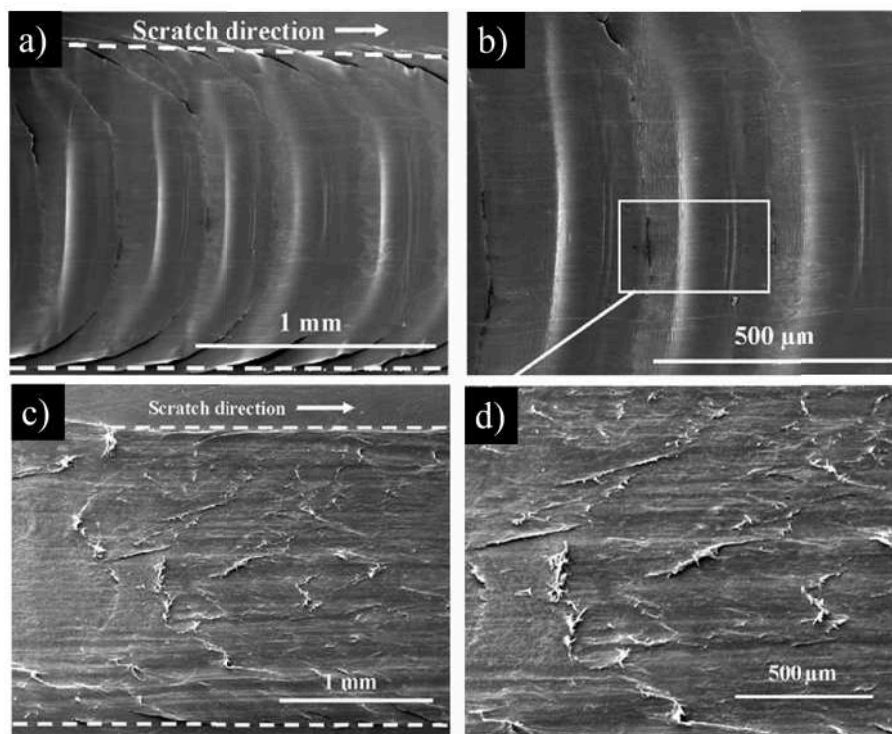


Figure 1.39 Micrographies MEB de la région déformée par rayure du : (a) et (b) PE net, (c) et (d) du composite en PE à 20% en masse de CaCO_3 , à une charge appliquée de 4 KgF avec un stylet de type Hoffman, (Surampadi et *al.*, 2007)

De plus, pour le même stylet, la rugosité moyenne, la largeur et la profondeur de la rayure diminuent pour les composites en PE- CaCO_3 , ce qui implique l'amélioration de la résistance à la rayure en la comparant au PE net. La faible profondeur de la rayure du PE renforcé est en accord avec le meilleur recouvrement élastique des composites.

Les auteurs ont constaté aussi qu'il y a une relation directe entre la profondeur de la rayure et la dureté, en effet, les matériaux avec les duretés de la rayure les plus élevées montrent une plus grande résistance à l'endommagement. En outre, les propriétés de déformation de la

rayure (rugosité, largeur et dureté de la rayure) varie en fonction du rayon du stylet (Figure 1.40). Cependant, la résistance à la rayure n'est pas directement proportionnelle au rayon du stylet, mais dépend de la nature et la géométrie du stylet.

Un examen de tous les paramètres suggère que l'augmentation de la résistance à la rayure suit cette séquence : loop > needle > Hoffman, de ce fait, l'endommagement par rayure est fortement relié à la nature du stylet.

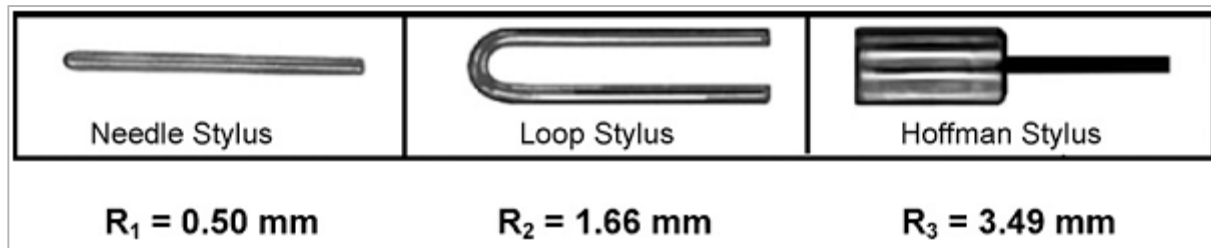


Figure 1.40 Représentation schématique des trois types de stylets

3.2.6 Applications

Les applications des thermoplastiques renforcés par les lubrifiants solides sont très diverses et touchent à plusieurs segments d'activités incluant les transports, les industries électriques, l'énergie, ainsi que l'industrie des machines et l'industrie générale. Pour les applications spatiales, l'embarquement d'un système de lubrification fluide (pompes,...) des butées ou des paliers n'est pas permis. On utilise alors les polymères avec des lubrifiants solides incorporés qui, en se dégradant, fournissent l'effet lubrifiant souhaité (Abdul Samad et *al.*, 2011). Récemment, l'application des revêtements en polymères thermoplastiques renforcés par divers types de lubrifiants solides constitue une solution de pointe pour les applications industrielles (Abdul Samad et *al.*, 2011 ; Lin et *al.*, 2011). Ces types de revêtements déposés sur plusieurs types de substrats métalliques notamment en aluminium démontrent d'excellentes propriétés tribologiques (Abdul Samad et *al.*, 2011). Les matrices thermoplastiques telles que le PC, le PMMA, le PS et le PI constituent des matériaux de structure utilisés dans les microsystèmes tels que les micro-pompes, les transistors flexibles et les appareils micro-fluidiques exposés à des pressions de contact élevés (Becker et *al.*, 2002 ; Nguyen et *al.*, 2004 ; Park et *al.*, 2007). D'où l'intérêt de l'insertion des particules solides à propriétés lubrifiantes (Lin et *al.*, 2011).

4. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons exposé de manière détaillée nos matériaux de l'étude. Il apparaît qu'ils ont une structure complexe de par la nature semi-cristalline ou bien amorphe de la matrice et de par la présence des lubrifiants solides. De plus, le déroulement du procédé de mise en œuvre de nos matériaux composites est complexe, il nécessite une connaissance approfondie des processus ainsi que l'utilisation préalable de solvants et d'agents de couplage appropriés. L'objet de notre travail est d'étudier l'impact de ces spécificités sur les propriétés mécaniques et tribologiques.

Quels sont les rôles des lubrifiants solides sur ces propriétés? Sont-ils reliés à une modification de structure de la matrice ?

Pour répondre à ces questions nous avons utilisé différents moyens de mesures et nous avons élaboré des protocoles expérimentaux spécifiques. Ces moyens et protocoles seront décrits au prochain chapitre.

Chapitre II

Matériaux & Méthodes

DEUXIEME CHAPITRE

MATERIAUX ET METHODES

Après une synthèse bibliographique, ce chapitre est consacré au descriptif des différents matériaux utilisés ainsi que des procédés qui ont permis d'obtenir les différents types de composites polymère/lubrifiant solide. Les techniques d'analyses microstructurales et micromécaniques exploitées pour la caractérisation des échantillons seront également définies. L'étude du comportement mécanique des divers échantillons sera développée à travers des essais de traction. Un essai de frottement alterné a été retenu afin d'étudier le comportement tribologique des composites polymère/lubrifiant solide. La sensibilité de cet essai permet de comparer les réponses tribologiques des différentes microstructures obtenues.

1. Matériaux

L'objet de ce volet est de présenter, dans une première partie, les matrices thermoplastiques utilisées autant que support contenant le lubrifiant solide. Nous mettrons l'accent sur deux types de matrices thermoplastiques de natures différentes: le polycarbonate et le polyamide 6-6. Une seconde partie est consacrée à définir les lubrifiants solides qui y ont été insérés, ces lubrifiants concernent principalement le graphite et le bisulfure de molybdène.

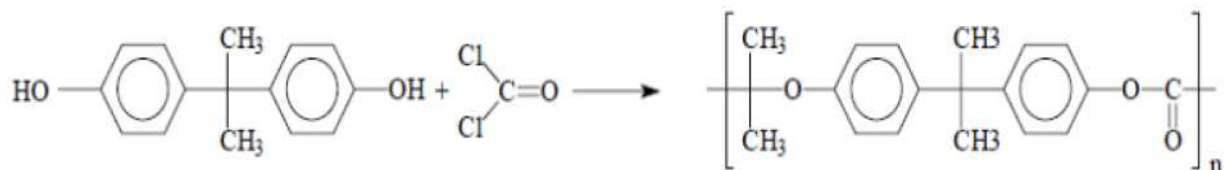
1.1 Les matrices thermoplastiques

Aujourd'hui, le développement des composites à base de matrices thermoplastiques présente des avantages incontestables. En plus de leur recyclabilité, les composites thermoplastiques conservent une durée de stockage illimitée à la température ambiante, de plus, ils ont une meilleure tenue aux chocs comparée aux composites thermodurcissables. De ce fait, on

considère que l'usage des composites à base de matrice thermoplastique est deux fois supérieur à celui des composites à matrice thermodurcissable.

1.1.1 Le polycarbonate

Le polycarbonate est un polymère amorphe obtenu par polycondensation du bisphénol A et du phosgène, selon la réaction suivante :



Il présente un poids moléculaire en nombre qui varie généralement entre 20 000 et 200 000. Celui sur lequel nous avons élaboré nos composites est de type Altech ($\bar{M}_n = 31027$, $\bar{M}_w = 79271$). Avant son utilisation, il est étuvé à 110°C pendant quatre heures. Au cours de nos travaux expérimentaux, nous l'analyserons spécifiquement dans son état vitreux. Il présente d'excellentes transparence et stabilité dimensionnelle, de larges intervalles d'utilisation en température et de bonnes propriétés d'isolation électrique. Il possède, en outre, des propriétés mécaniques remarquables qui le distinguent des autres polymères : un module élastique élevé (généralement supérieur à 2300 MPa) et une très bonne résistance aux chocs, même à basse température. Sa température de transition vitreuse est située aux alentours de 150°C. Il possède, néanmoins, une mauvaise résistance aux lessives basiques et aux hydrocarbures et il montre une mise en œuvre compliquée par l'application d'un séchage soigneux.

Le tableau 2.1 présente quelques caractéristiques physiques de ce matériau.

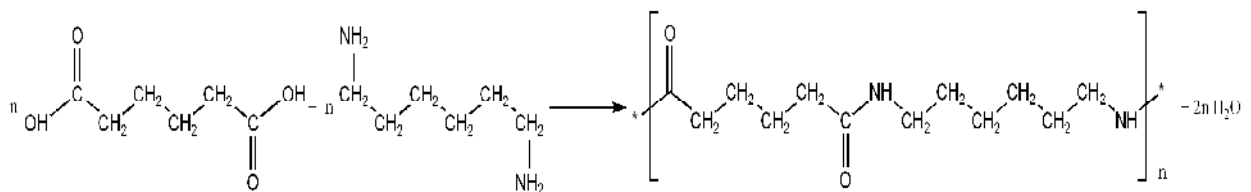
Tableau 2.1. Propriétés physiques du polycarbonate

Propriétés physiques	
Densité	1,20 g/cm ³
Indice de fluidité à chaud en volume (300°C/1,2kg)	20 cm ³ /10min
Propriétés thermiques	
Température de déformation à chaud	118°C
Point Vicat	135°C

L'ensemble de ces propriétés font ressortir l'intérêt de l'utilisation du polycarbonate dans des domaines variés et plus particulièrement dans les applications où la tenue à l'impact est exigée.

1.1.2 Le polyamide

Le PA6-6 est le second thermoplastique auquel nous nous sommes particulièrement intéressés. Il est de type MAPEX. Avant son moulage, il a été étuvé à une température de 85°C pour une durée de 3 heures. Le polyamide 6-6 ou polyhexaméthylèneadipamide est semi-cristallin obtenu par polycondensation entre l'hexaméthylènediamine et l'acide adipique. La réaction de polyamidification est le résultat de la réaction des groupements amines de l'hexaméthylènediamine avec les groupements carboxyliques de l'acide adipique :



Sa structure morphologique présente à la fois une partie désordonnée ou amorphe et une partie ordonnée ou cristalline (Chapitre I paragraphe 2.2). Celle-ci s'étend à un intervalle compris entre 20 et 50% du matériau (Russel et *al.*, 1980). Les zones cristallines et amorphes peuvent contenir une même chaîne. Les portions de chaînes, constituant la phase amorphe, sont susceptibles de s'étirer suite à l'application d'une contrainte à une température supérieure à celle de transition vitreuse T_g (comprise entre 30 et 65°C).

Le PA6-6 est donc un polymère solide, résistant, avec une haute tenue à la fatigue et à l'abrasion et de bonnes propriétés de protection. Parmi ces inconvénients est son aptitude à absorber une grande quantité d'eau pouvant élargir ses dimensions jusqu'à une valeur de 3 % en volume dans des conditions extrêmes. De plus, le PA6-6 est très résistant aux huiles, solvants, graisses, et alcalins, en contre partie, il ne l'est pas par rapport aux acides qui ont tendance à l'hydrolyser.

Le tableau 2.2 présente quelques caractéristiques physiques de ce matériau.

Tableau 2.2. *Propriétés physiques du polyamide 6-6*

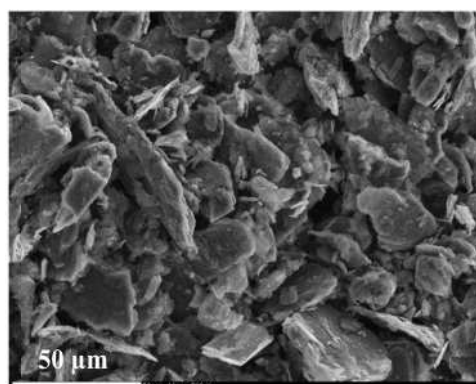
Propriétés physiques	
Densité	1,14 g/cm ³
Propriétés diélectriques	
Force diélectrique	110 kV/mm
Propriétés thermiques	
Point de fusion	250°C

1.2 Les lubrifiants solides

Les lubrifiants solides présentent des propriétés lubrifiantes intrinsèques (Ayel, 1997). Dans l'objectif d'améliorer le comportement tribologique de certains polymères et céramiques (Wang *et al.*, 2005; Ramasubramanian *et al.*, 1993), certains travaux de recherche, développés actuellement, ont tenté de les intégrer sous forme de charges particulières dispersées dans la matrice étudiée. Dans ce même but, nous avons utilisé deux types de lubrifiant solide, le graphite et le bisulfure de molybdène, pour mettre en œuvre nos composites dans cette étude. Nous nous sommes intéressés exclusivement aux produits fabriqués par la société Sigma-Aldrich.

1.2.1 Le graphite

Le graphite est le plus ancien lubrifiant solide connu. C'est aussi le moins cher et le plus utilisé. Il est livré sous forme de poudre fine de couleur gris-noir et de granulométrie moyenne inférieure à 25 μm (Figure 2.1). La figure 2.2 montre le domaine de variation de sa distribution granulométrique. Sa masse molaire est de 12,01 g/mol et sa densité est de 1,9 g/cm³.

**Figure 2.1** *Micrographie MEB de la poudre de graphite*

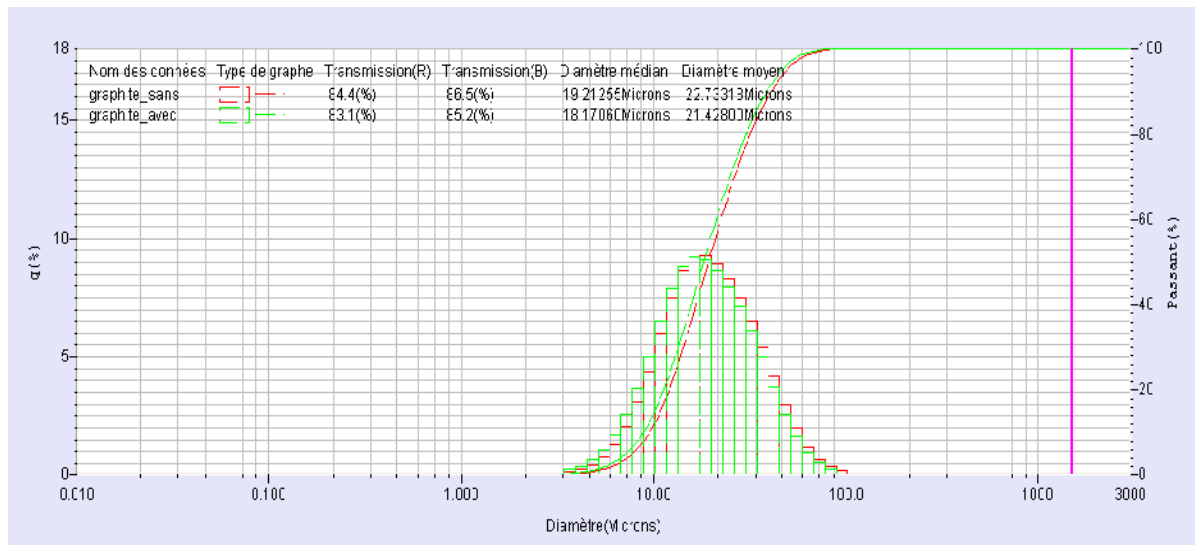


Figure 2.2 Distribution granulométrique du graphite obtenue par voie liquide en utilisant l'eau déminéralisée sans ou avec un agent de dispersion (hexamétaphosphate de sodium 1%), granulomètre par diffraction laser Horiba, type " Partica LA-950 V2

1.2.2 Le bisulfure de molybdène

Après le graphite, le MoS_2 est le lubrifiant solide le plus utilisé. Il est livré sous forme de poudre très fine de couleur gris-noir bleutée, la granulométrie moyenne des particules est de l'ordre de $6 \mu\text{m}$ (Figures 2.3 et 2.4). Sa masse molaire est de $160,07 \text{ g/mol}$ et sa densité est de $5,060 \text{ g/cm}^3$.

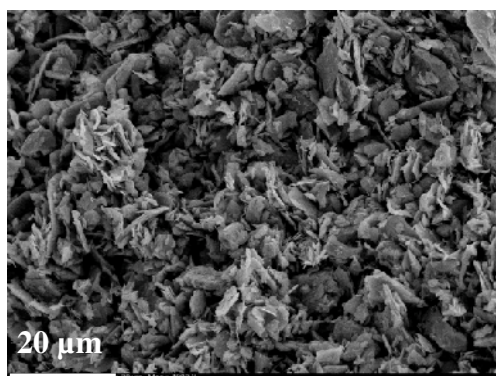


Figure 2.3 Micrographie MEB de la poudre de MoS_2

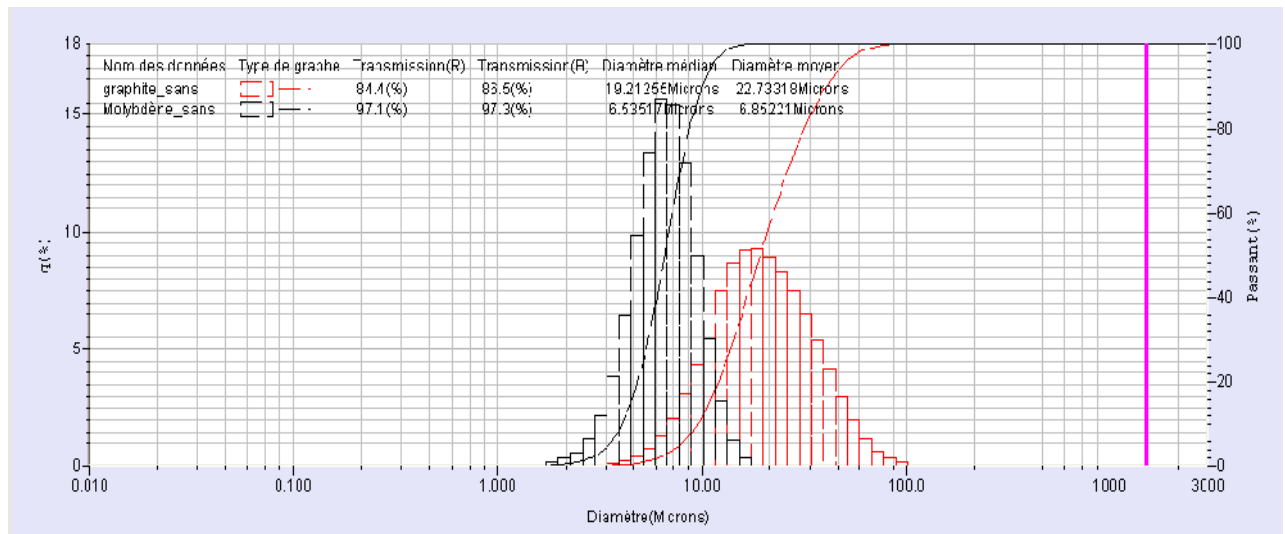


Figure 2.4 Superposition de l'ordre de variation de la distribution granulométrique du graphite et du bisulfure de molybdène obtenue par voie liquide en utilisant l'eau déminéralisée sans agent de dispersion, granulomètre par diffraction laser Horiba, type " Partica LA-950 V2

2. Mise en œuvre des composites

2.1 Méthodologies d'élaboration

Cette partie sera entièrement consacrée à définir les protocoles expérimentaux suivis pour l'élaboration de nos matériaux composites. De ce fait, il faut impérativement mentionner que nous avons opté pour deux méthodologies d'élaboration dans le but de comparer leur influence sur les réponses mécanique et tribologique au cours des tests. Le premier procédé de mise en œuvre est le moulage par injection conventionnel utilisé sur une presse d'injection plastique industrielle. Le second procédé de mise en œuvre et une méthodologie de laboratoire définie par une première étape de prétraitement des poudres suivie par une étape de mélangeage et de micro-injection.

2.2 Première méthodologie : L'injection directe

2.2.1 La presse d'injection

Actuellement, le moulage par injection constitue le procédé de développement en série de pièces plastiques le plus utilisé au monde. Son avantage principal réside dans la possibilité

d'obtenir des pièces de formes complexes, dans un temps de cycle très court ce qui permet une production à très haute cadence. En effet, il peut être adaptable à la fabrication de pièces imposantes de l'ordre de plusieurs kilogrammes, tels que les pare-chocs d'automobile, ainsi qu'à l'élaboration de plus petits objets (de l'ordre du gramme), tels que les composants électroniques. Généralement, une machine de moulage par injection est constituée d'une unité de plastification, une unité de fermeture, contenant le moule fixé, et une unité de commande. La vis, contenue dans un fourreau cylindrique au niveau de l'unité de plastification, peut être munie d'un mouvement de translation, ou bien entraînée en rotation. Au cours de la phase de rotation, les granulés de polymère sont fondus et mélangés puis convoyés vers l'entrée de l'unité de fermeture. La matière fondue est ensuite injectée dans un moule réglé à une température donnée permettant ainsi le figeage rapide du polymère. Le procédé de moulage par injection se déroule en cinq étapes réparties comme suit ;

- Une première phase de dosage (Figure 2.5-a) : les granulés de polymère glissent depuis une trémie dans un ensemble vis-fourreau. Progressivement, ils sont fondus par action simultanée des colliers chauffants et le cisaillement de la matière provoqué par la friction des granulés suite à la rotation de la vis. La matière devenue à l'état fondu est ensuite convoyée en avant de la vis via un clapet anti retour.
- Une deuxième phase d'injection (Figure 2.5-b) : un mouvement de translation de la vis, actionné par un vérin, permet au polymère fondu d'être transféré du réservoir au moule via des canaux, le clapet anti-retour empêche la matière de rebrousser chemin.
- Une troisième phase de compactage et de maintien (Figure 2.5-c) : le moule, constitué de deux parties, l'une est fixe et l'autre est mobile, est maintenu sous pression pour rester fermé. De son côté, la vis assure le compactage du matériau jusqu'à atteindre une certaine pression dans l'empreinte du moule, à partir de laquelle le polymère fondu continue à être injecté pour compenser le retrait volumique du matériau en cours de refroidissement.
- Une quatrième phase de refroidissement (Figure 2.5-d) : Lors de cette étape, la pression de maintien ne se transmet plus au polymère puisqu'il est complètement figé au niveau des seuils d'injection, entre temps, la pièce se refroidit jusqu'à sa solidification complète. La vis peut alors reprendre son cycle de rotation de la première étape.
- La cinquième et dernière étape est la phase d'éjection (Figure 2.5-d) : durant cette phase, le moule est ouvert, et la pièce est éjectée du moule.

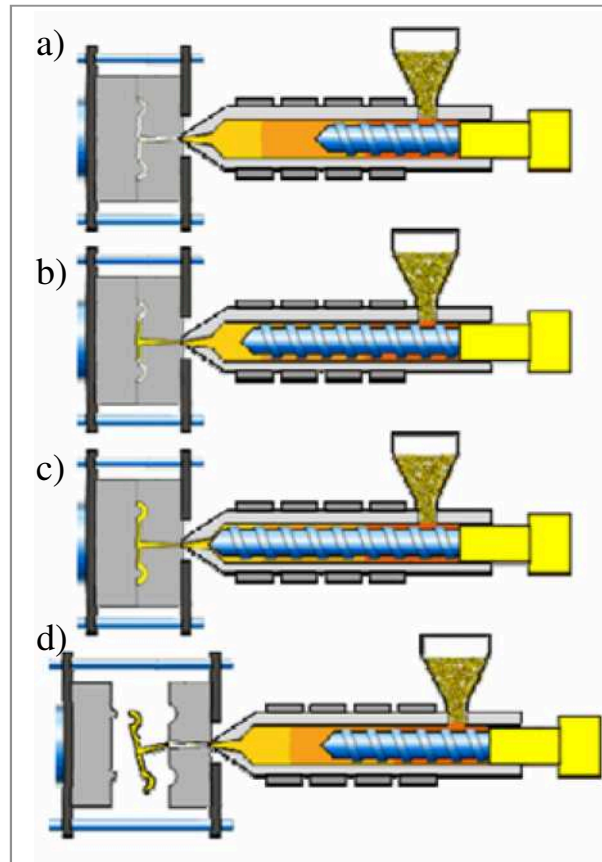


Figure 2.5 Cycle de moulage par injection

Les échantillons en polymères et en composites, injectés directement, ont été élaborés au centre sectoriel de formation en soudure et plasturgie de Soussse (Tunisie). Le dispositif utilisé est une presse d'injection monovis de marque DEMAG modèle ERGOTECH 125/475 dotée d'une capacité de pression pouvant atteindre les 1850 bars et d'une force de fermeture de 125T.

Les caractéristiques principales de la presse DEMAG ERGOTECH 125/475 sont les suivantes :

- Diamètre de la vis : 40 mm
- Pression d'injection maximale : 1850 bars
- Volume d'injection : 210 cm³
- Course d'éjection : 140 mm
- Force de fermeture : 125 T
- Course d'ouverture : 450 mm

Le réglage de la presse se fait d'une manière automatique. L'alimentation de la machine se fait principalement par une trémie contenant des granules de polymère d'un coté, et d'une

autre trémie auxiliaire munie d'un doseur pour le dosage des particules fines du lubrifiant solide de l'autre côté. Ainsi, nous obtenons des granulés de polymères mélangés avec un certain pourcentage massique de lubrifiant solide. Les pourcentages massiques du lubrifiant solide incorporés aux polymères thermoplastiques sont ; 0%, 2%, 4%, 7% et 10%.

D'une manière générale, la méthode de moulage par injection constitue une solution intéressante pour la fabrication de produits divers. Elle exige toutefois de sérieuses connaissances puisque chaque situation doit être examinée particulièrement et en fonction des observations retenues, il faut faire plusieurs choix importants au cours de la mise en œuvre.

2.2.2 Mode opératoire et paramètres de fonctionnement

Pour la mise en œuvre de nos échantillons composites, nous avons adopté les conditions de fonctionnement suivantes pour la presse d'injection DEMAG ERGOTECH 125/475:

Tableau 2.3 Paramètres de mise en œuvre des échantillons composites

Paramètre	Échantillons en PC	Échantillons en PA
Pression d'injection (bar)	724	709
Température d'injection (°C)	290	290
Temps du cycle (s)	31	39
Pression de maintien (bar)	310	300
Vitesse de rotation de la vis (mm/s)	220	310

À la sortie du moule, on récupère une grappe contenant des éprouvettes normalisées destinées pour différentes caractérisations (Figure 2.6) : traction, flexion, frottement...

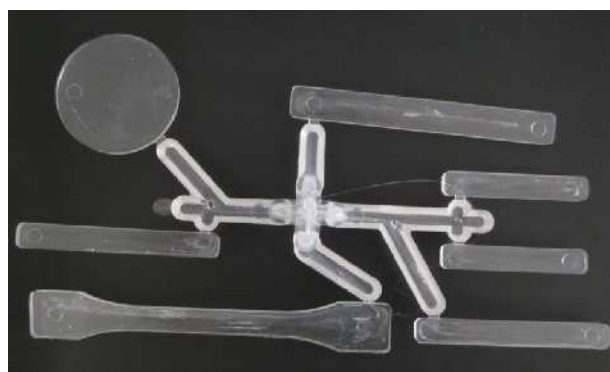


Figure 2.6 Grappe à la sortie de la presse d'injection en PC

Dans la suite de notre travail, nous allons exploiter deux types d'éprouvettes : les éprouvettes de traction pour les essais mécaniques et des éprouvettes parallélépipédiques découpées suivant des dimensions de $10 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$ pour les essais de frottement.

2.3 Deuxième méthodologie : Le mélangeage et la micro-injection

2.3.1 Le prétraitement des poudres de lubrifiant solide

Dans la tentative de remédier aux problèmes d'adhésion aux seins des composites, plusieurs travaux ont été focalisés sur l'utilisation des agents de couplage à différentes quantités (Phueakbuakhao *et al.*, 2008; Renner *et al.*, 2009). Notre choix du prétraitement des poudres a été effectué suite à plusieurs tests préliminaires basés sur les observations au MEB des surfaces fracturées des échantillons composites et l'étude de leurs propriétés mécaniques (Ben Difallah *et al.*, 2012b). Le prétraitement des particules de MoS_2 est effectué dans une solution contenant 5g de MoS_2 agitée mécaniquement (RZR1, Heidolph) avec 10 ml d'éthanol et 0,05 ml de 3-aminopropyltriéthoxysilane (AMPTES) pendant 45 minutes. L'ensemble est ensuite séché sous vide pendant 3 heures (Figure 2.7). Le silane utilisé provient de la société Sigma Aldrich, il est de formule chimique $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ et de densité 0,949 g/ml. Vu la basse densité du graphite en la comparant à celle du MoS_2 , ces mêmes produits chimiques ont été ajoutés aux particules de graphite à des quantités différentes : pour 5g de graphite, l'éthanol est ajouté à 25 ml et l'AMPTES à 0,015 ml. La durée de séchage sous vide est élevée à 6 heures.

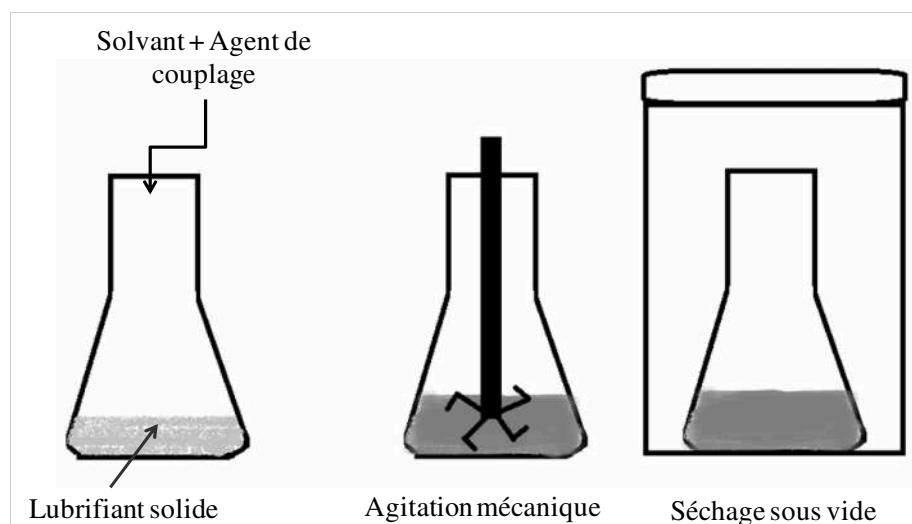


Figure 2.7 Étapes de déroulement du prétraitement des poudres de lubrifiant solide

2.3.2 Le mélangeur à pâle

Les mélanges élaborés avec les granulés de polymère et les poudres de lubrifiant solide traitées ont été réalisés avec un mélangeur à pâle (Figure 2.8). Ce matériel a été conçu et réalisé au sein du département (Méc'Appli) implanté à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques de Besançon (France). Le mélangeur utilisé est formé d'une cuve cylindrique et verticale, dans laquelle tourne un rotor à haute vitesse et de forme géométrique spéciale. Des cartouches chauffantes assurent le chauffage de la cuve du mélangeur. La température de la cuve est pilotée par une sonde platine et est régulée par des thermorégulateurs. L'hélice utilisé pour le mélangeage est formé de quatre pales revêtues de téflon et faisant un angle d'inclinaison de 45°. La mise en rotation de cette dernière est effectuée par l'intermédiaire d'un moteur électrique, à une vitesse fixée à 180 tr/min.

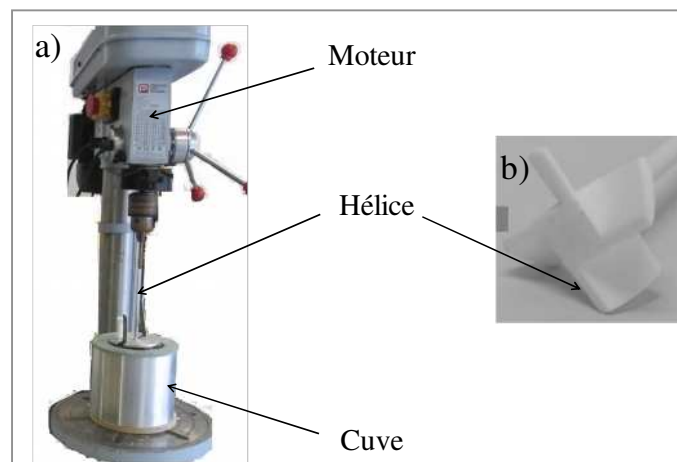


Figure 2.8 a) Mélangeur à pales vertical chauffant, b) hélice utilisée pour le mélangeage

Un pré-mélangeage des poudres de lubrifiant solide et du polymère est effectué manuellement à l'aide d'une spatule. Entre temps, la cuve du mélangeur est préchauffée à une température de 150°C. Le pré-mélange est ensuite introduit dans la cuve chauffante. La température de consigne du mélangeage est de 230°C, cette température est déterminée suite à plusieurs tests préliminaires pour assurer une bonne viscosité du polymère sans engendrer sa dégradation. La durée du mélangeage est de 30 minutes. Les mélanges formés sont récupérés à un état pâteux, refroidis et ensuite broyés en granulés dans un broyeur (Hellweg) muni d'une grille de 2 mm.

2.3.3 La micro-injection

Les granulés de mélanges broyés vont passer par une dernière étape d'injection afin d'obtenir les éprouvettes exploitées pour la caractérisation des composites. La presse d'injection utilisée

est spécialement destinée aux moulages par injection métallique. Elle est de type ARBURG Allrounder 220 S et existe au département Méc'Appli de l'Institut FEMTO-ST (Figure 2.9).



Figure 2.9 Presse de micro-injection ARBURG Allrounder 220 S

L'industrie est souvent équipée par ce type de matériel utilisé pour l'injection de polymères chargés en fibres ou en poudres afin d'obtenir des micros composants (German *et al.*, 1997; Liksonov *et al.*, 2004). La presse de micro-injection est munie d'une vis et d'un fourreau bien adaptés pour l'injection de poudres chargées. Parmi les avantages de l'utilisation de ce type de presse est la réalisation des injections avec de faibles volumes de mélanges. En effet, il est possible de lancer une étude d'injection à partir de 400 g de mélange. De plus, la vis et le fourreau sont revêtus de manière à éviter la détérioration des mélanges.

Les principales caractéristiques de la presse sont :

- Force maximale de fermeture : 150 KN,
- Dimensions de la vis : diamètre de 15 mm et longueur de 600 mm,
- Température de fonctionnement : entre 80°C et 400°C.
- Pression d'injection maximale : 250 MPa
- Débit maximal : 22 cm³/s
- Vitesse maximale d'injection : 366 mm/s,
- Volume maximal injectable : entre 3 et 12 cm³.

Nous avons adopté les conditions de fonctionnement suivantes pour la mise en œuvre de nos éprouvettes:

Tableau 2.4 Paramètres de mise en œuvre des échantillons composites (presse de micro-injection)

Paramètre	Échantillons en PC	Échantillons en PA
Pression d'injection (bar)	1200	1500
Température d'injection (°C)	250	250
Temps du cycle (s)	27	29
Pression de maintien (bar)	1050	1220
Volume injecté (cm ³)	4,5	6,11

3. Analyse microstructurale et micromécanique des composites

La caractérisation microstructurale et micromécanique des composites fournit des informations utiles sur la dispersion ainsi que l'adhérence des particules de lubrifiant solide dans la matrice thermoplastique.

3.1 Analyse de la microstructure

3.1.1 Microscopie Electronique à Balayage

L'utilisation du microscope électronique à balayage est indispensable pour la réalisation des observations extrêmement précises. En effet, il permet d'obtenir des agrandissements importants en comparaison du microscope optique. Elles peuvent atteindre un ordre de 200 000 fois avec une résolution de l'ordre de 3,5 nm. Cette technique repose sur la focalisation d'un faisceau d'électrons pour obtenir une taille de sonde très petite qui peut effectuer le balayage de la surface de l'échantillon. En effet, une irradiation de l'échantillon engendre l'émission de plusieurs types d'électrons permettant ainsi sa caractérisation. Ce sont les interactions entre les électrons et la matière qui sont responsables des différents contrastes observés (Hemel, 2010).

Le microscope électronique à balayage utilisé au cours de nos observations est de marque JEOL JSM 6400 F. Avant les observations, les éprouvettes polymères ou composites sont métallisées à l'or dans un évaporateur sous vide de manière à assurer la conduction électronique (Plummer, 1989) suite au bombardement du faisceau d'électrons. L'échantillon, introduit dans la chambre du microscope, est placé sur un porte échantillon permettant son

orientation et son déplacement, tout en assurant son insensibilité aux vibrations. Il est ensuite irradié par un faisceau d'électrons focalisé de tension 10 kV pendant 30s. Pour l'observation télévisuelle au cours des microscopies, la caméra de télévision reprend l'image fournie par le microscope dans un modèle analogue à celui de la photographie. En effet, un objectif de prise de vue, réglé sur l'infini, est placé derrière l'oculaire, il forme une image sur l'écran photosensible d'un tube analyseur. On obtient sur sa surface une image agrandie qui peut bénéficier d'un appréciable gain de luminance et qui permet une observation collective et de longue durée, (Roblin, 1999).

3.1.2 Tomographie à rayons X

Née dans les années soixante dix pour le domaine médical, cette technique de caractérisation prometteuse a offert, aujourd'hui, ses paramètres au domaine industriel. Plusieurs secteurs peuvent bénéficier de ses avantages, tels l'aéronautique, la fonderie, l'industrie minière ou pétrolière, le secteur automobile ainsi que le secteur agro-alimentaire. La tomographie à rayons X peut être utilisée aussi bien dans la phase de prototypage en production, ou bien lors de l'élaboration des procédés de fabrication. De nos jours, l'avancement apporté à cette technique concerne la très haute résolution et la reconstruction tridimensionnelle.

En effet, cette technique, non destructive, permet la reconstruction d'images « en coupe » d'un objet à trois dimensions. Son principe repose sur l'analyse multidirectionnelle des interactions produites entre un faisceau de rayons X avec la matière. Suite à la traversée de la matière à caractériser, les détecteurs du rayonnement transmis assurent l'enregistrement. Les données acquises sont collectées suivant des orientations multiples dont le pas et le nombre sont fonction du type d'appareillage et de la finesse de résolution. Ces données collectées permettent le calcul mathématique d'une image numérique en niveaux de gris ou bien en couleurs suite à l'analyse locale point par point du coefficient d'atténuation du faisceau incident. Après calibration et étalonnage, ce dernier peut être traduit en échelle de densité (Gerstenmayer et *al.*, 2013).

La tomographie à rayons X permet donc d'accéder au cœur de la matière pour déterminer les différences de composition et les variations d'absorptions radiologiques. Elle permet entre autre de localiser toute singularité, hétérogénéité, inclusion ou vide présents dans un objet, ainsi que de vérifier le positionnement et l'assemblage des ensembles mécaniques complexes (Vlassenbroeck et *al.*, 2007).

Le tomographe utilisé pour la caractérisation de nos échantillons composites existe au laboratoire MATériaux Ingénierie et Science 'MATEIS' de l'INSA de Lyon. Il est de type

vtomex-S fabriqué par GE Phoenix-Xray (Figure 2.10). Le faisceau de rayons X est polychromatique et divergent. Il est obtenu par un tube à rayons X de tension réglable de 10 à 180 kV avec focus et centrage automatiques. Ces propriétés permettent l'observation des objets de différentes natures (polymères, composites, céramiques, métaux) et dimensions (de 0,5 mm à une dizaine de cm). La taille du foyer varie de plusieurs μm à moins de 1 μm selon la résolution recherchée. Le réglage de la taille du voxel est effectué en approchant ou en éloignant l'échantillon de la source. Le détecteur est en silicium amorphe et de dimensions 1920×1536 pixels. Le temps de scan et la qualité des prises de vues dépendent des autres réglages de l'équipement, tel que le mode d'ouverture du faisceau, l'intensité du tube, le nombre de projections et le temps de pause.



Figure 2.10 Tomographe de type vtomex-S (GE Phoenix)

3.2 *Caractérisation de l'interface charge/matrice*

3.2.1 *Fractographie*

Cette analyse a été effectuée au thème 'Tribologie, Fonctionnalisation et Caractérisation des Surfaces' du département Méc'Appli (Institut FEMTO-ST de Besançon) sous la direction de Madame Christine Millot. L'objet de la fractographie est d'identifier les caractéristiques des surfaces de rupture afin de préciser les mécanismes qui ont conduit à leur formation. Les observations sont faites dans un microscope électronique à balayage (MEB) de référence (JEOL JSM 6400 F). Selon l'échelle de l'observation, les informations tirées n'auront pas le même effet dans l'analyse. Les observations optiques enregistrent l'aspect macrographique de la rupture. Cet aspect précise le ou les sites d'amorçage. De plus, la présence de zones à morphologies variées permet la localisation du front de fissure à différentes étapes de la

propagation, ainsi que de définir les modes de rupture distincts et la présence éventuelle de diverses lignes d'arrêt. À l'échelle microscopique, les structures de surface montrent les mécanismes de rupture. Plusieurs paramètres tels que la vitesse de chargement, la température, la poussière et le degré de cristallisation dans le cas des polymères thermoplastiques, peuvent avoir un effet significatif sur la morphologie de la fracture (Brown, 1991; Morris, 1979). De plus, cette morphologie dépend fortement de la résistance mécanique à l'interface des matrices renforcées dans le cas des matériaux composites. L'étude de la fractographie a engendré un très bon progrès dans le domaine de l'ingénierie des composites puisque cette technique récente est devenue indispensable pour le développement des structures de composites (Purslow, 1981).

3.2.2 Test de rayage (*scratch test*)

Ce test a été réalisé à l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine, plus particulièrement au département Nanomatériaux Electronique Et Vivant (N2EV), thématique micro et nano-mécanique pour le vivant sous la direction de Mr Richard KOUITAT.

Le dispositif utilisé (Figure 2.11-a) permet de rayer des surfaces planes avec une grande variété en modes de rayage (charge imposée : constante ou variable, pénétration imposée), géométries d'indenteurs, profondeurs des pénétrations et vitesses de rayages. L'appareillage comporte deux parties distinctes ; l'une est informatique et la seconde est mécanique. La partie informatique permet de définir les paramètres du test et de commander le fonctionnement des différents instruments. La partie mécanique est formée d'un ensemble de capteurs de forces, de tables de déplacement et des systèmes de montage et de positionnement des échantillons et des indenteurs. La commande des tables de positionnement et l'acquisition des données sont effectuées par l'ordinateur. Deux tables de déplacement micro-contrôle assurent le positionnement précis de la surface sous l'indenteur. Ces tables sont actionnées par des moteurs à courant continu.

Nos tests ont été réalisés selon un protocole de rayure linéaire à charge croissante avec les mêmes paramètres de rayure suivants :

Effort normal initial : 1N,

Effort normal final : 30 N,

Vitesse de charge : 14,5 N/min,

Longueur de piste : 5 mm,

Vitesse de glissement : 2,5 mm/min.

L'indenteur utilisé est de type diamant à pointe conique avec un rayon de 138 μm .

Le déroulement des tests de rayure est composé de deux étapes : une première étape d'indentation avec un effort normal initial et une seconde étape de rayure où l'indenteur est déplacé avec un effort normal croissant selon une direction parallèle à la surface de l'échantillon (Figure 2.11-b). Les tests de rayure ont permis de collecter plusieurs paramètres à savoir : la force tangentielle, la profondeur de pénétration, la profondeur résiduelle et l'émission acoustique.

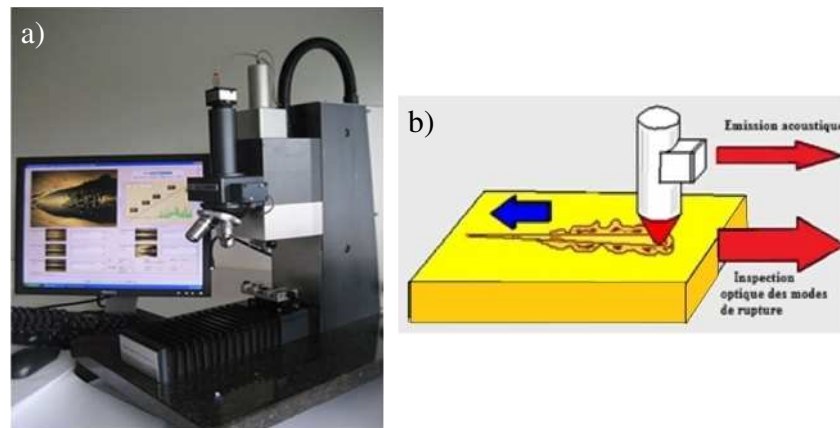


Figure 2.11 Principe et appareillage du test de rayage

4. Caractérisation en traction des polymères et composites

L'essai de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux chargements extérieurs, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Ce test consiste à soumettre un échantillon de section constante à un allongement unidirectionnel de vitesse constante et à mesurer la contrainte en fonction de la déformation. Un tel essai permet d'obtenir des grandeurs caractéristiques de la résistance mécanique du matériau (propriétés élastiques, plastiques et de ductilité) ; mais il permet aussi d'accéder à sa loi de comportement contrainte-déformation, utilisable dans un calcul de structure.

4.1 Dispositif expérimental

Les essais de traction sur les échantillons ont été réalisés sur une machine de traction bi-colonne de marque LLYOD/LR 5 K Plus existant au laboratoire de mécanique à l'institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Sfax (Tunisie). Le dispositif est équipé d'une cellule de force d'une capacité de 0,1 N à 5KN. Il dispose aussi d'une entrée 0-10 V pour

extensomètre et d'une sortie RS232 pour une utilisation en conjonction avec le logiciel NEXYGEN. Ce logiciel est compatible avec Windows 95/98/NT/2000 et XP et permet d'afficher les résultats des essais sur des courbes d'axes choisis par l'utilisateur. La machine de traction est constituée d'un bâti fixe, auquel est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette, et d'une traverse mobile à laquelle est fixée l'autre extrémité. Pour effectuer une mesure précise des allongements de la partie utile de l'éprouvette, différents types de capteurs sont utilisés : les allongements peuvent être mesurés par des jauges de déformation, des extensomètres à lames et jauges de déformation ou des extensomètres à capteur LVDT, (Degallaix et *al.*, 2007). Dans notre cas, nous avons utilisé un extensomètre à lames et jauges de déformation. Cet outil est monté directement sur la partie utile de l'éprouvette : les extrémités acérées des lames sont maintenues en contact avec l'éprouvette, sur sa partie utile, à l'aide des systèmes à ressort.

4.2 Géométrie des éprouvettes et conditions d'essai

Les éprouvettes en polymères et/ou en composites sont préparées soit par injection directe (Type A), soit par le procédé de prétraitement des poudre suivi d'un mélangeage et d'une micro-injection (Type B). Ces deux types d'éprouvettes ont été adaptés en fonction du procédé de mise en œuvre des composites. Les éprouvettes sont de forme H et conformes à la norme française AFNOR NFT 51-034. Elles sont destinées principalement à la détermination des caractéristiques en traction des polymères. La géométrie des éprouvettes est définie afin d'obtenir un comportement uniforme, avec une zone de déformation, ou bien une rupture finale située dans sa zone utile : les congés de raccordement entre la partie utile et les têtes sont nécessaires pour éviter les trop fortes concentrations de contraintes susceptibles de provoquer la rupture dans ces zones. La figure 2.12 définit la forme des éprouvettes utilisées, leurs dimensions sont illustrées au tableau 2.5.

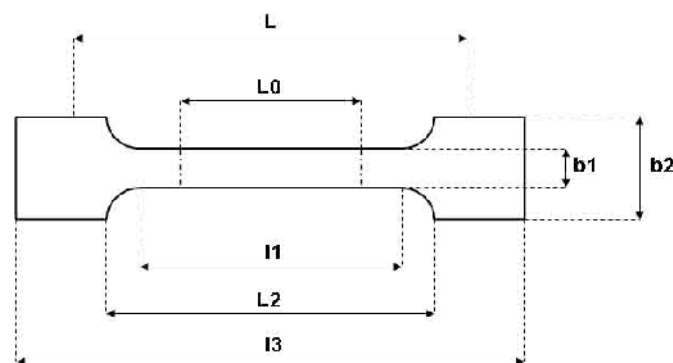


Figure 2.12 Schéma des éprouvettes de traction

Tableau 2.5 Dimensions des éprouvettes de traction (mm)

Rapport d'homothétie	Type	l_3	l_1	b_2	b_1	L_2	L_0	L	R
	A	150	$60 \pm 0,5$	$20 \pm 0,5$	$10 \pm 0,5$	$110 \pm 0,2$	$50 \pm 0,5$	$115 \pm 0,3$	60
1/5	B	30	$12 \pm 0,5$	$5 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$22 \pm 0,2$	$10 \pm 0,5$	$23 \pm 0,3$	12

La machine de traction est munie de mors auto-serrants, permettant une bonne tenue des éprouvettes même à charge élevée. Les essais sont réalisés dans les conditions normales de température et d'humidité. La machine est pilotée à vitesse de traverse constante fixée à 5 mm/min pour tous les types d'échantillons. Un minimum de cinq tests est réalisé pour chacun des matériaux composites de l'étude.

La section de l'éprouvette est supposée constante S_0 durant l'essai et la longueur initiale de la zone utile avant étirement est l_0 . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S_0 , ce qui permet de les fixer à la machine. Un allongement est imposée à l'éprouvette et la contrainte correspondante est enregistrée, toutes deux sont calculées à partir des équations suivantes :

La contrainte :

$$\sigma(MPa) = \frac{F(N)}{S_0(mm^2)} \quad (1)$$

La déformation :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2)$$

Le Module d'Young :

$$E(MPa) = \frac{\Delta \sigma(MPa)}{\Delta \varepsilon} \quad (\text{domaine linéaire}) \quad (3)$$

E : pente de la partie linéaire de la courbe contrainte/élongation en Méga Pascal,

F : charge appliquée en Newton,

S_0 : section de l'éprouvette en mm^2 ,

Δl : allongement de l'éprouvette en millimètre,

l_0 : longueur de l'éprouvette en millimètre.

On a estimé évident de saisir les définitions des différentes caractéristiques mécaniques principalement exploitées dans le quatrième chapitre.

➤ *Module d'élasticité appelé module d'Young, E* : Constante élastique qui, pour un matériau homogène isotrope, lie la contrainte à la déformation dans le premier domaine de déformation linéaire. Dans le Système International on l'exprime en MPa. En effet, ce module caractérise la raideur de la matière. À contrainte égale, un matériau ayant un module d'élasticité élevé subira une déformation plus faible qu'un matériau ayant un module d'élasticité plus petit.

➤ *La résistance à la traction, R_m* : Elle est définie par la contrainte maximale supportée par le matériau.

➤ *La déformation à la rupture, ε_r , et la contrainte à la rupture, σ_r* : Ces deux caractéristiques existent avant une baisse rapide de la valeur de la résistance. La déformation à la rupture correspond à la déformation maximale subie par le matériau avant sa rupture. La contrainte à la rupture peut être mesurée sur la courbe par la valeur en ordonnée du point d'intersection d'une droite parallèle à l'axe des abscisses et passant par le point de rupture.

5. Caractérisation tribologique des polymères et composites

Le thème Tribologie, Fonctionnalisation et Caractérisation des Surfaces a développé récemment un microtribomètre dans une configuration pion/plan alternatif. Les caractéristiques générales de ce tribomètre, utilisé pour nos tests de frottement, sont les suivantes :

- La force normale, appliquée à l'aide d'une charge morte, varie de quelques dizaines de millinewton à quelques newtons.
- Le mouvement alternatif se fait à vitesse constante et la fréquence de débattement peut être fixée entre 0,1 et 4 Hz.
- L'amplitude de débattement varie entre 10 μm et 1 mm.
- L'ensemble du système est placé dans une enceinte étanche pouvant permettre de réaliser des essais sous atmosphère contrôlée.

5.1 Description du dispositif expérimental

L'intégralité du système est constituée par :

- un ensemble mécanique assurant principalement l'application d'une charge normale, le mouvement relatif ainsi que la mesure de l'effort tangentiel et du déplacement,
- un système de pilotage permettant le contrôle des paramètres d'acquisition,
- et enfin un logiciel d'analyse des données.

5.1.1 L'ensemble mécanique

L'ensemble des éléments mécaniques est fixé sur une structure en marbre, afin d'éviter toute vibration ou déformation du système durant la mesure. Celui-ci est découplé du sol grâce à des plots anti-vibrations. La figure 2.13 représente le microtribomètre.

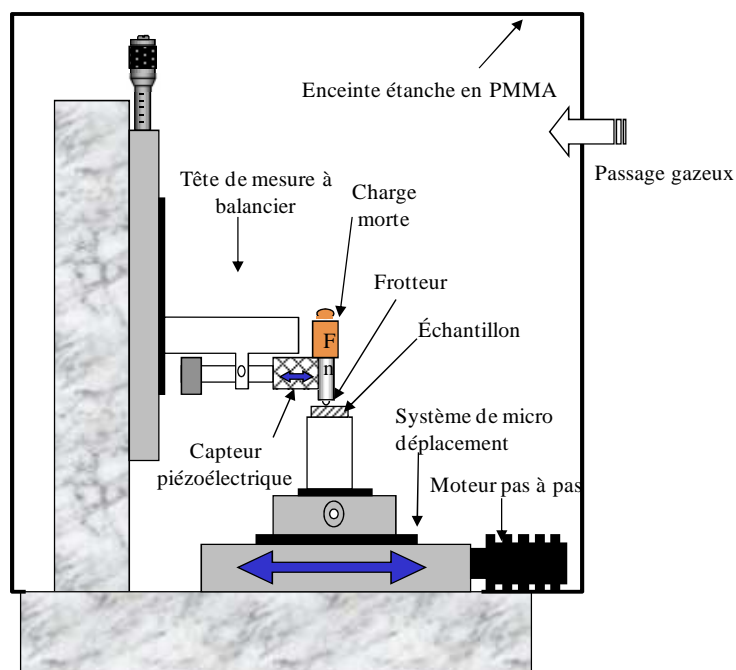


Figure 2.13 Schéma du microtribomètre

Le système de déplacement :

Un système de micro-déplacement motorisé, d'une résolution de $0,1 \mu\text{m}$, assure le mouvement de l'échantillon. Ce système est constitué d'une table de translation équipée d'un système vis-écrou à billes et pilotée par un moteur pas à pas. La précision totale de la rectitude de déplacement est d'un micromètre sur la course totale de la table. La précision de positionnement de ce système est de l'ordre du micron avec une hystérésis lors du déplacement alternatif d'environ 3 microns. Le déplacement de l'échantillon est mesuré par un capteur de déplacement inductif ayant une course maximale de 1 mm.

La tête de mesure :

La tête de mesure permet d'assurer le contact échantillon/indenteur grâce à une charge morte et de mesurer la force tangentielle F_t exercée par l'échantillon sur l'indenteur. L'ensemble est constitué d'un système à balancier équilibré permettant l'application de charges mortes très faibles.

La force tangentielle est mesurée grâce à un capteur piézo-électrique, associé à un amplificateur de charge programmable. L'intérêt d'utiliser un tel capteur réside dans le fait qu'il présente une grande sensibilité ainsi qu'une forte rigidité.

5.1.2 L'acquisition et le pilotage

L'instrumentation du système est réalisée par un micro-ordinateur équipé d'une carte de numérisation multivoies et d'une carte de pilotage moteur permettant un contrôle précis des paramètres du déplacement, tels que : la fréquence, l'amplitude et le nombre de cycles à effectuer.

Les fréquences et amplitudes minimales et maximales sont fixées par les caractéristiques du moteur pas à pas et la course du système de déplacement. Le nombre maximal de cycles pouvant être effectué est de plusieurs millions. L'acquisition de 2 000 cycles au maximum est effectuée durant un essai. Durant un cycle, on effectue l'acquisition de la force tangentielle F_t et du déplacement h de l'échantillon avec un maximum de 512 points.

5.1.3 Le traitement des données

Un logiciel de traitement des données permet la visualisation des résultats sous plusieurs aspects, en effet, la figure 2.14 représente :

- (a) L'évolution du déplacement relatif pion/échantillon en fonction du temps.
- (b) L'évolution de l'effort tangentiel F_t en fonction du temps.
- (c) Le cycle de frottement représentant l'évolution de l'effort tangentiel instantané en fonction du déplacement durant un cycle.
- (d) L'évolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles.
- (e) L'évolution de la forme du cycle de frottement dans le temps sous forme d'une « bûche de frottement ».

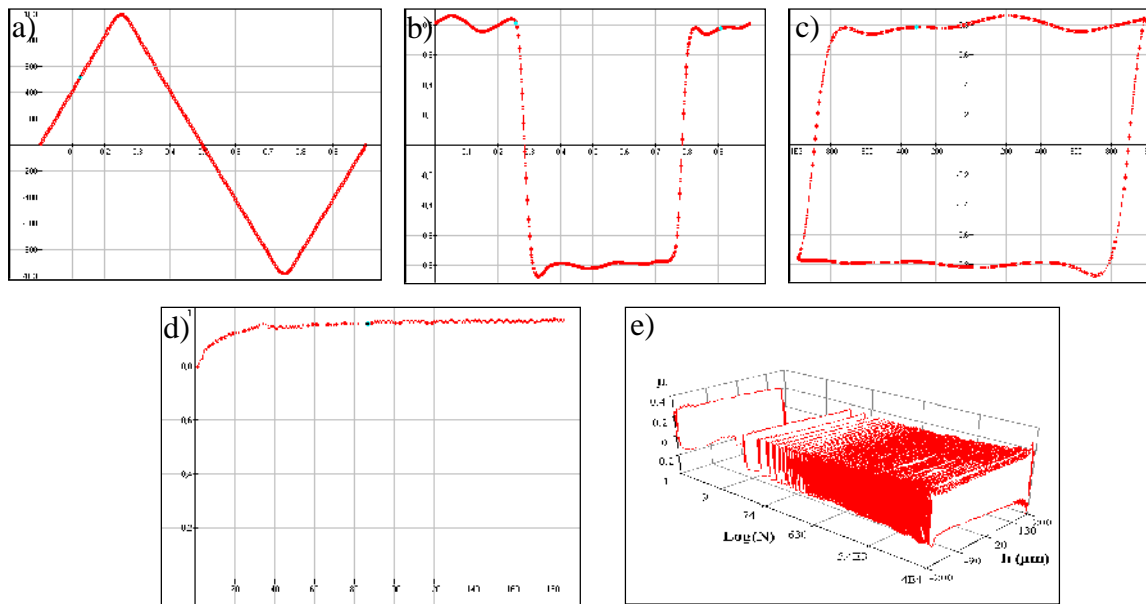


Figure 2.14 Divers résultats affichés par le logiciel d'analyse des données

5.2 Géométrie du contact et conditions d'essai

Nous avons réalisé des essais avec un frotteur constitué d'une bille en acier 100C6 d'un diamètre de 19 mm maintenue immobile dans un porte bille adapté. La rugosité de la bille est de $0,12 \mu\text{m}$. La charge morte appliquée est de 500g soit une force normale $F_n=5\text{N}$.

La fréquence de débattement est fixée à 1 Hz et l'amplitude de débattement à $\pm 1 \text{ mm}$, soit une durée de cycle équivalente à une seconde. Le nombre de cycle est de 10 000 cycles.

Toutes les billes sont initialement nettoyées à l'alcool dans un bain à ultrasons pendant cinq minutes. Un second nettoyage des surfaces des échantillons avant chaque essai est indispensable.

5.3 Analyse et quantification de l'usure

5.3.1 Le microscope optique à balayage à capteur confocal

Avec le microscope optique à balayage (MOB), le champ est balayé de manière continue par l'image d'un point lumineux provenant de l'objectif lui-même, de ce fait, le champ n'est pas uniformément éclairé dans sa totalité. La dimension du spot lumineux est de même ordre de grandeur que la limite de résolution. Le flux lumineux est réfléchi ou transmis en chaque point de l'objet, donc instantanément au cours du balayage. Il est recueilli par un photorécepteur assurant une analyse spatiale pour le niveau photométrique de l'objet. De ce

fait, l'image obtenue est construite séquentiellement point par point. Durant nos observations, le capteur confocal est de type *Sti*®. Les surfaces usées des échantillons sont balayées à une distance de 3 mm avec un pas de 2 microns soit un nombre de point d'acquisition de 1500 points.

5.3.2 Métrologie optique 3D : ALICONA®

Le microscope INFINITEFOCUS ALICONA® est un système de métrologie optique des surfaces autorisant des mesures de forme et de rugosité. Ce système assure la prise des mesures de formes complexes, de plus, il fournit une combinaison de l'aspect microscopique et de la topographie en couleur. De ce fait, nous l'avons utilisé pour la mesure des pertes de volume et l'obtention des relevés topographiques. Cet équipement fonctionne sur le principe de la variation focale. En effet, l'échantillon est placé sous un objectif de grossissement donné, sur une platine motorisée (Figure 2.15). Le système acquiert une série de points (de 20 à plusieurs milliers) à différentes hauteurs, il recherche pour chaque point l'altitude avec le maximum de focalisation. L'image topographique est fournie avec une résolution verticale pouvant atteindre les 10 nm. Cette image est combinée à une autre image en couleur de l'aspect microscopique de l'objet. Si la surface n'est pas parfaitement plane, seuls les points sur le plan focal seront nets.



Figure 2.15 *Microscope INFINITEFOCUS ALICONA®*

6. Conclusion partielle

Plusieurs moyens ont été utilisés pour assurer la caractérisation mécanique et tribologique de nos composites dans notre étude. Le recoupement des observations effectuées sur les divers

matériaux élaborés, sous différentes conditions expérimentales et avec des moyens d'observation variés, nous permettra d'identifier les effets de la microstructure sur les réponses mécanique et tribologique du composite. Dans un premier temps, nous abordons au prochain chapitre l'analyse et l'identification du comportement tribologique de composites thermoplastiques/lubrifiants solides.

Chapitre III

Analyse et identification du comportement tribologique

CHAPITRE III

ANALYSE ET IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE

Cette partie est volontairement descriptive et présente les résultats des essais de frottement alternatif pour chaque type de composite, nécessaires à l'identification des réponses en frottement et des mécanismes de dégradation de surfaces. Après une brève introduction et un rappel sur les mécanismes d'accommodation de vitesses dans les systèmes tribologiques, l'étude a conduit à l'analyse des performances tribologiques des composites formés avec deux procédés d'élaboration différents.

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réponse tribologique des composites à base de matrices thermoplastiques suite à des essais de frottement réalisés sur un micro-tribomètre de type alterné. Les matrices thermoplastiques de l'étude ont été décrites au chapitre précédent, elles concernent principalement le PC et le PA. Deux types de lubrifiant solide leurs ont été incorporés à des fractions massiques variant de 2% jusqu'à 10%, le graphite et le MoS₂. L'addition de ces lubrifiants est effectuée à travers deux procédés différents, l'impact de la méthodologie d'élaboration sera ainsi analysé. Les tests de frottement ont été réalisés à l'aide du micro-tribomètre décrit au chapitre 2. Les conditions opératoires sont fixées à un effort normal de 5 N, une fréquence d'alternance de 1 Hz pour une course de ± 1 mm. Les corps en contact sont, pour le corps mobile, une bille en acier 100Cr6 de diamètre 19mm et, pour le corps fixe, une éprouvette en matériau composite (polymère + charge). À l'issue de chaque test, des mesures du volume usé, ainsi que des observations topographiques et

profilométriques ont été effectués. Des observations microscopiques des faciès de frottement sont aussi réalisées, afin d'identifier les principaux mécanismes d'usure.

2. L'approche du troisième corps

Le concept de troisième corps s'intéresse au rôle des couches interfaciales de particules d'usure dans les mécanismes de dégradation (Godet, 1984). Les débris piégés dans le contact participent au transfert de charges, ils assurent, entre autre, la répartition des pressions de contact et permettent aussi de réduire la dégradation des premiers corps en contact par la constitution d'un film interfacial. Cette approche du troisième corps se base sur l'adaptation des concepts de la lubrification hydrodynamique au frottement à sec. Dans ce contexte et au niveau de ses études, Berthier a introduit un formalisme capable de préciser les mécanismes d'accommodation de vitesse ainsi que de décrire la notion de circuit tribologique permettant l'identification des différents flux de matière dans et en dehors du contact (Berthier, 1988). Le passage à l'expérimentation a confirmé le fondement des notions d'écoulement et de rhéologie du troisième corps dans ou hors du contact (Denape et *al.*, 2001; Descartes et *al.*, 2005). L'usure est gouvernée par trois phénomènes qui sont ; la création, la circulation et l'élimination des débris détachés. La notion du troisième corps est basée sur l'analyse du triplet tribologique des premiers corps et du circuit tribologique.

2.1. Le triplet tribologique

En effet, le triplet tribologique est constitué du mécanisme, des premiers corps et du troisième corps (Figure 3.1). Il permet la description des interactions entre les différents facteurs entourant le contact, c'est-à-dire le circuit représentant l'équilibre des forces extérieures dans le contact.

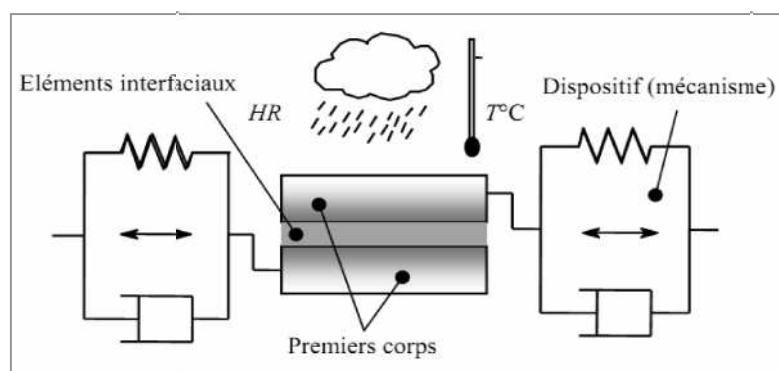


Figure 3.1 Triplet tribologique

- Le mécanisme est le système mécanique qui donne les conditions de fonctionnement du contact par la transmission des charges statiques ou dynamiques. Les éléments associés au mécanisme peuvent être divisés en deux catégories (Bill, 1982) : les conditions de contact (amplitude de déplacement, charge normale, fréquence, dureté et géométrie du contact) et les conditions environnementales (humidité, température et nature de l'atmosphère).
- Les premiers corps sont les corps délimitant le contact et par lesquels les efforts sont transmis. Ils supportent les sollicitations du mécanisme et répondent par des transformations superficielles ou volumiques. La résistance au déplacement est imposée par la variation des vitesses relatives des corps en contact. La réponse des premiers corps aux contraintes locales se traduit par deux types de comportement: soit des transformations microstructurales, soit un détachement de particules.
- Le troisième corps peut être représenté comme étant la zone qui marque une discontinuité de composition très proche de la surface (troisième corps au sens matériaux). Cette zone comprend des « écrans » de très faible épaisseur ainsi que des particules solides qui circulent dans le contact pour construire un film continu ou discontinu. Le troisième corps peut également être représenté comme étant l'épaisseur qui régit l'accommodation de la différence de vitesse entre les deux premiers corps. Ainsi, le troisième corps garantit la répartition des pressions et participe à la transmission du chargement entre les deux solides en contact. Il peut être piégé dans le contact ou bien expulsé du contact. Le troisième corps peut alimenter volontairement le contact (graisse, huile, lubrifiant solide,...) comme il peut être le produit de l'usure des deux matériaux en contact. Son épaisseur est de quelques micromètres.

2.2. *Le circuit tribologique*

Le circuit tribologique relie les différents débits d'écoulements du troisième corps dans un contact (Yantio Njankeu Sabeya, 2007): à savoir les débits sources (internes et externes), le débit interne et le débit externe (recirculation et usure) (Figure 3.2).

- Q_s^i représente le débit source interne et correspond au détachement des débris dû à des Transformations Tribologiques Superficielles (TTS), qui engendrent la formation d'un troisième corps naturel.
- Q_s^e représente le débit source externe qui est relatif à l'insertion d'un troisième corps artificiel (lubrifiant par exemple).

— Q_i est le débit interne de troisième corps qui est piégé dans la zone de contact et qui circule entre les premiers corps.

— Q_e correspond au débit externe représentant l'éjection du troisième corps hors du contact. Ce débit est réparti en un débit de recirculation Q_r et un débit d'usure Q_w .

- Q_r est le débit de recirculation résultant du recyclage des particules après circulation temporaire hors du contact.
- Q_w est le débit d'usure composé du troisième corps éjecté hors du contact. Le troisième corps éjecté ne participe plus à l'accommodation des vitesses : ce sont les débris d'usure.

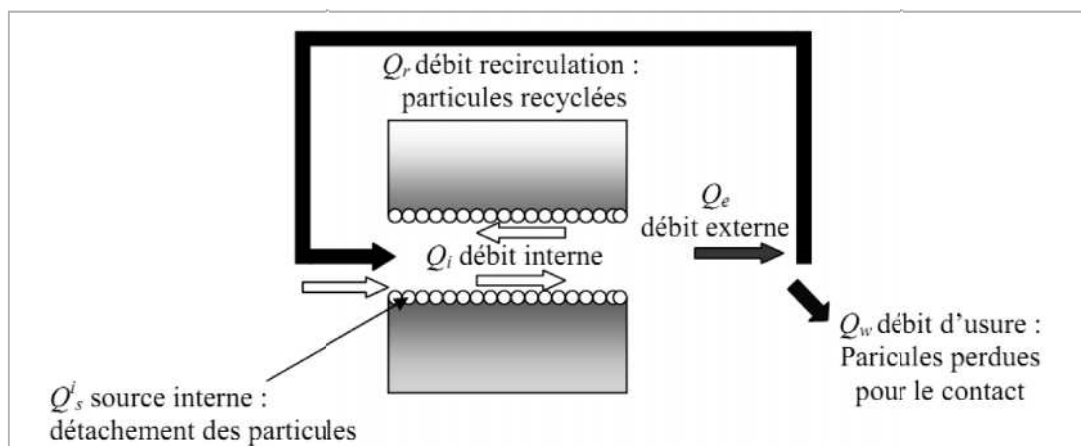


Figure 3.2 Circuit tribologique d'un contact (Yantio Njankeu Sabeya, 2007)

3. Réponse tribologique des composites en PC directement injectés

Cette partie décrit l'effet de l'insertion de différents taux de graphite (Gr) ou de MoS_2 sur le comportement en frottement et en usure d'une matrice en PC. Les échantillons sont obtenus par le procédé de moulage par injection directe au Centre Sectoriel de Formation en Soudure et Plasturgie de Sousse (Tunisie). Toutes les éprouvettes sont de dimensions $10\text{mm} \times 20\text{mm} \times 3\text{mm}$.

3.1. Frottement

Comme on l'a signalé au chapitre précédent, le comportement tribologique des composites en PC/lubrifiant solide est analysé à l'aide d'un micro-tribomètre à mouvement alternatif

développé au sein du thème Tribologie, Fonctionnalisation et Caractérisation des Surfaces (TFCS) du Département de Mécanique Appliquée de l'Institut Femto-ST. Un déplacement sinusoïdal est imposé à la fréquence de 1 Hz et avec une amplitude de ± 1 mm. L'effort normal appliqué est de 5 N ce qui engendre une pression de contact de 40 MPa. Ces conditions sont conservées durant tous les essais.

3.1.1. Frottement des composites PC/MoS₂

Sur la figure 3.3 sont reportées des courbes typiques qui donnent l'évolution du coefficient de frottement moyen avec le nombre de cycles à différents pourcentages massiques de MoS₂ ajoutés à la matrice en PC. Les différentes courbes de la figure 3.3 présentent des allures semblables. En effet, le coefficient de frottement progresse de façon continue en début d'essai jusqu'à atteindre une valeur maximale suite à laquelle il diminue progressivement. Il atteint un régime d'accommodation établi en se stabilisant après un nombre de cycles variable selon la quantité de MoS₂. Le coefficient de frottement reste alors stable jusqu'au bout de l'essai (Delbé, 2008; Kagnaya, 2009). On peut constater que la valeur du pic de frottement des composites en PC diminue en fonction du taux de MoS₂ ajouté. Similairement, la valeur stabilisée du coefficient de frottement diminue en fonction du taux de MoS₂.

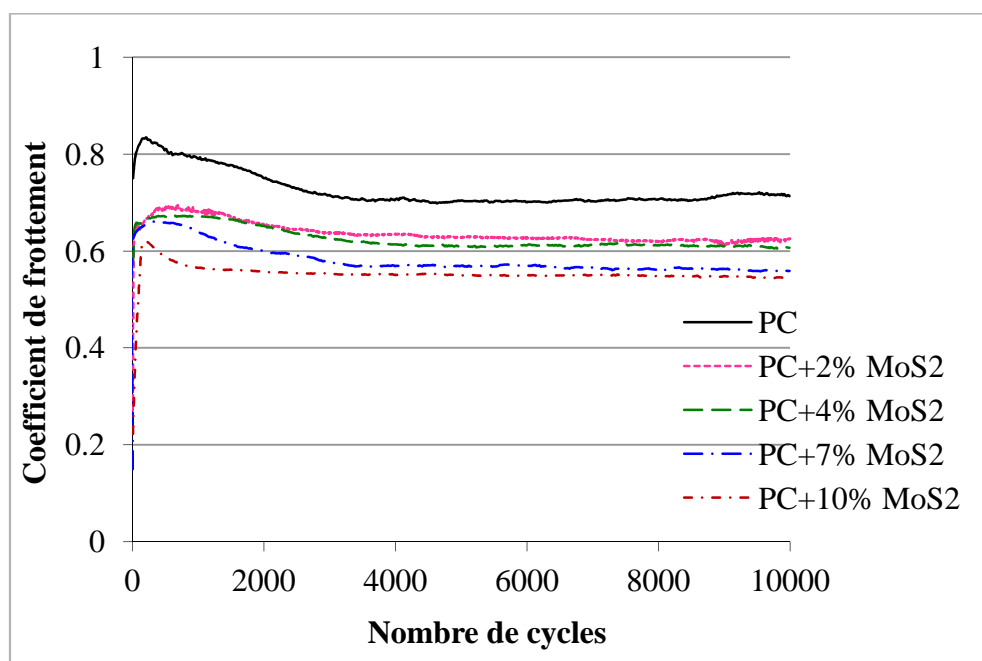


Figure 3.3 Courbes typiques correspondant à l'évolution du coefficient de frottement moyen des composites en PC directement injectés en fonction du nombre de cycles à différents taux de MoS₂

La figure 3.4 présente la variation du coefficient de frottement à 10 000 cycles des composites en PC en fonction du taux massique de MoS₂. La valeur du coefficient de frottement chute de 0,70 à 0,61 suite à l'addition de 2% en masse de MoS₂, puis elle diminue linéairement en fonction de la fraction massique du MoS₂. Elle atteint une valeur minimale égale à 0,54 à 10% en masse de MoS₂. Il apparaît qu'une amélioration appréciable en termes de frottement est obtenue suite à l'incorporation de ces particules de pouvoir lubrifiant à la matrice en PC (Ben Difallah et al., 2012b; Zhang et al., 2009; Chang et al., 2005).

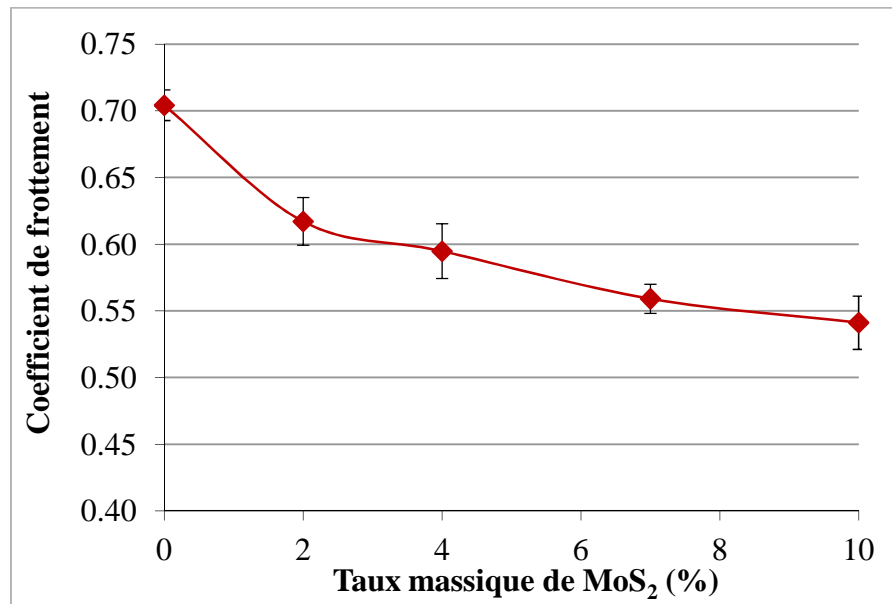


Figure 3.4 Variation du coefficient de frottement à 10 000 cycles des composites en PC avec le taux massique de MoS₂

3.1.2. Frottement des composites PC/Gr

Dans ce paragraphe, l'étude sera focalisée sur l'effet de l'insertion des particules de graphite sur le comportement en frottement du PC. L'évolution du coefficient de frottement des composites à 2% et 4% en masse de graphite ressemble à celle du PC, sauf que la valeur du pic du coefficient de frottement est moindre que celle obtenue avec le PC (Figure 3.5). Le coefficient de frottement se stabilise en fin d'essai à des valeurs très proches de celle du PC. Par ailleurs, à 7% en masse de graphite, le coefficient de frottement du composite présente des instabilités au bout des 6 000 premiers cycles, sa valeur se stabilisant en fin d'essai, pour un coefficient de frottement plus élevé que celui du PC. Similairement, dans le cas des composites à 10% de graphite, le coefficient de frottement fluctue de manière plus prononcée.

Les origines des fluctuations ne sont pas identifiées avec certitude. Elles pourraient être expliquées de deux manières ; soit par une instabilité des deux corps en contact (phénomènes de stick-slip), soit par la modification de la topographie du troisième corps à l'interface de contact (Berthier, 2005).

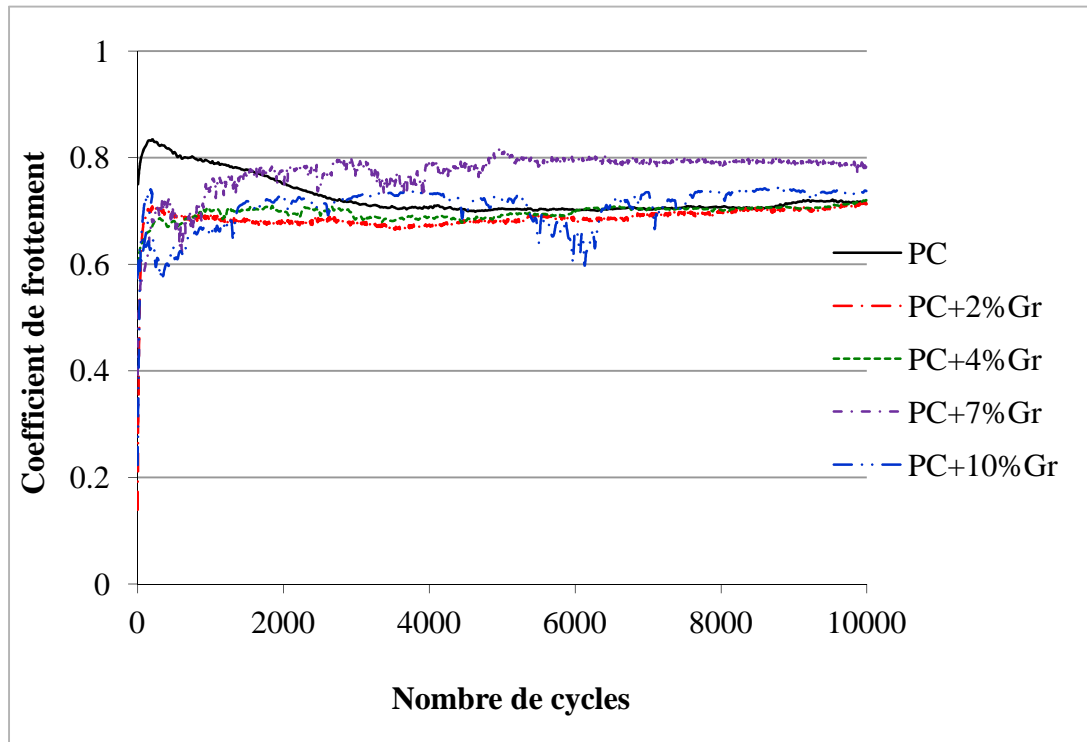


Figure 3.5 Courbes typiques correspondantes à l'évolution du coefficient de frottement moyen des composites en PC directement injectés en fonction du nombre de cycles à différents taux de graphite

La figure 3.6 présente la variation du coefficient de frottement à 10 000 cycles des composites en PC en fonction du taux massique de graphite. Le coefficient de frottement des composites en PC reste aux alentours de la valeur de 0,7 obtenue dans le cas du PC seul. Le graphite à des fractions massiques variables ne contribue pas à l'amélioration du comportement en frottement du PC.

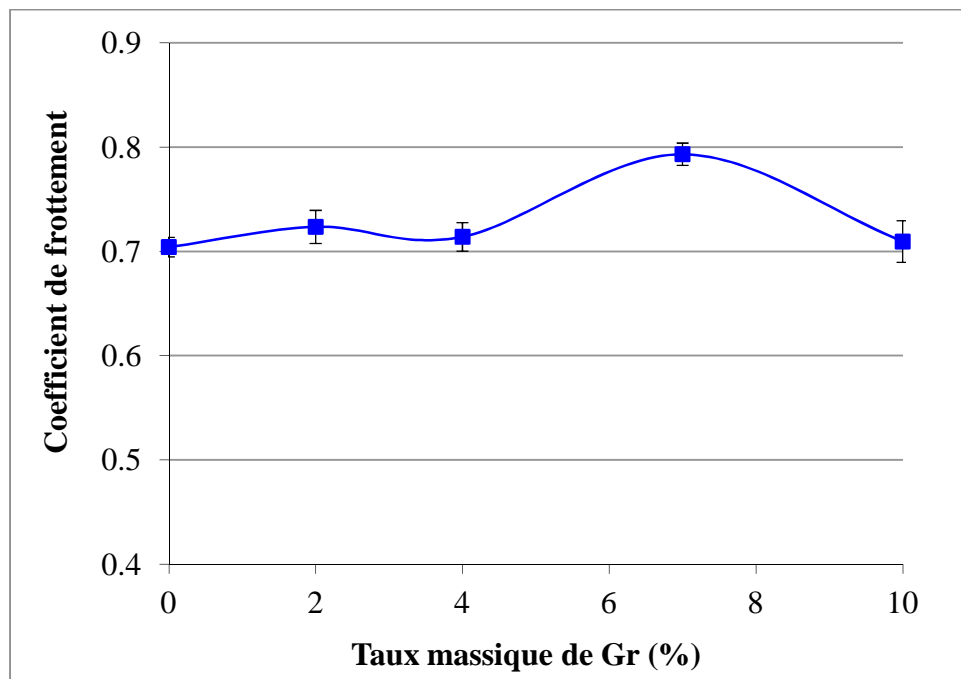


Figure 3.6 Variation du coefficient de frottement à 10 000 cycles des composites en PC avec le taux massique de graphite

Su et *al.* ont étudié l'influence de trois types de lubrifiants solides, à savoir le graphite, le MoS₂ et le PTFE, sur le comportement en frottement et en usure des composites sandwichs de type Nomex (Su et *al.*, 2006). Les études ont montré qu'un taux de 10% en volume de graphite ou de MoS₂ est non bénéfique au comportement tribologique des composites Nomex.

3.2. Usure

Dans ce paragraphe vont être décrits les phénomènes d'usure du PC ainsi que celui des composites PC/lubrifiant solide. Des relevés topographiques 3D et profilométriques 2D sont effectués à l'aide du microscope Infinitefocus Alicona. Cet appareillage permet des mesures de forme et de rugosité ainsi que la quantification du volume usé. A la fin de chaque essai, l'échantillon plan est nettoyé à l'éthanol dans un bain à ultrasons afin d'éliminer les particules d'usure non adhérentes. Le volume d'usure est calculé comme suit :

$$V_{\text{usé}} = (V^-) - (V^+) \quad (1)$$

Avec : V⁺ et V⁻ le volume des reliefs et le volume des creux respectivement (Figure 3.7).

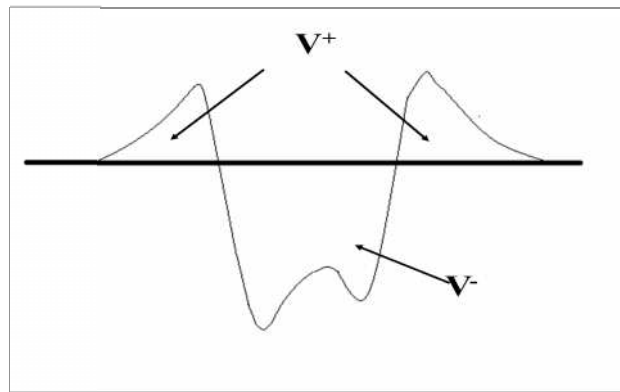




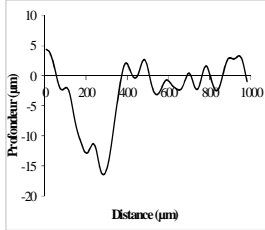
Figure 3.7 Volume des reliefs V^+ et volume des creux V^-

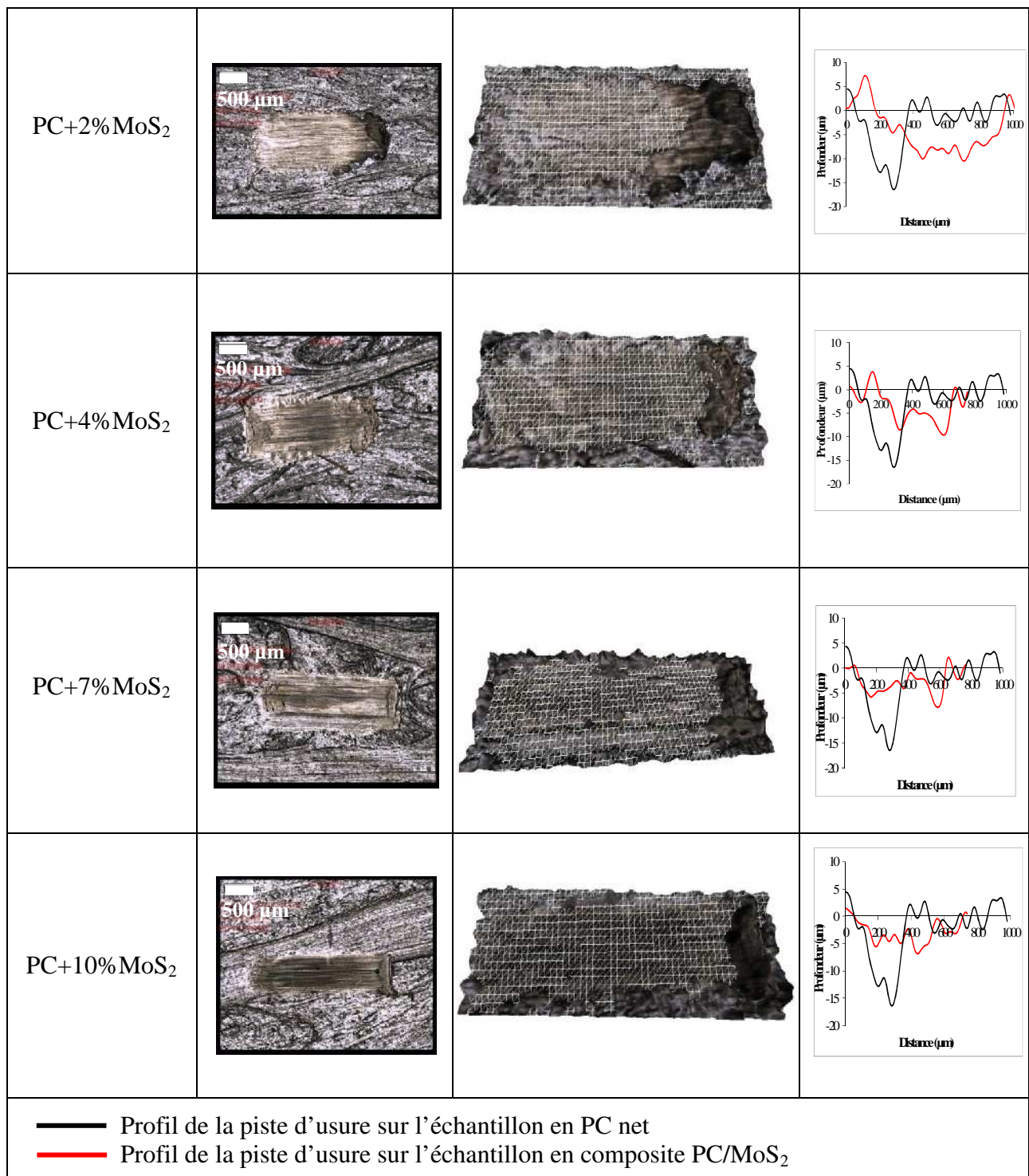
Les mécanismes d'usure seront analysés en se basant sur des observations au microscope électronique à balayage des deux corps en contact.

3.2.1. Usure des composites PC/MoS₂

Le tableau 3.1 met en évidence la différence entre les micrographies optiques et les relevés topographiques des pistes usées sur les échantillons composites en PC à différentes quantités de MoS₂. De plus, les profils transversaux de l'usure relevés approximativement au milieu de la piste usée sont aussi exposés.

Tableau 3.1. Micrographies optiques, topographies 3D et profils 2D des pistes d'usure sur les échantillons en composites PC/MoS₂

Échantillon composite	Micrographie optique de la piste d'usure	Topographie 3D de la piste d'usure	Profil 2D de la piste d'usure
PC net			



La micrographie optique du faciès de frottement du PC montre que la trace d'usure est non uniforme en largeur. Les débris d'usure semblent adhérents sur la piste d'usure. Des fissurations sont également observables. L'examen du profil topographique montre bien que la matière usée dépasse la surface de référence de l'échantillon en PC. Ceci est clair à partir des pics d'aspérités de matière adhérente à l'intérieur de la zone de contact entre la bille en

acier au chrome et le polymère. Le profil transversal de la piste usée confirme la persistance des particules d'usure pouvant ainsi créer un relief positif. La micrographie optique du PC à 2% massique de MoS₂ montre la présence de stries sur le faciès de frottement du composite ainsi que l'agglomération de particules d'usure adhérentes sur le contour de la piste d'usure. La matière frottée semble être poussée vers l'extrémité de la piste de frottement. La topographie 3D de la zone de contact de l'échantillon PC+2%MoS₂ montre bien que le nombre de pics d'aspérités de matière diminue considérablement par rapport au PC net favorisant l'apparition d'une zone légèrement creusée sous l'effet des cycles de frottement répétitifs. Les pics de matière usée forment bien un contour aux alentours de la piste d'usure, ils s'agglomèrent aussi à l'extrémité de la piste de frottement. Le profil transversal d'usure montre bien le relief négatif au milieu de la piste de frottement. Les mêmes constatations peuvent être dégagées dans le cas des composites à 4% et 7% en masse de MoS₂. Le profil d'usure semble être moins important en profondeur. À 10% de MoS₂, les rayures sont remarquables sur le faciès de frottement avec l'agglomération des particules d'usure au contour et sur les extrémités de la trace. Ceci est bien clair sur la topographie 3D de l'échantillon. Le profil transversal de l'usure est moins important en largeur et en profondeur que les autres échantillons.

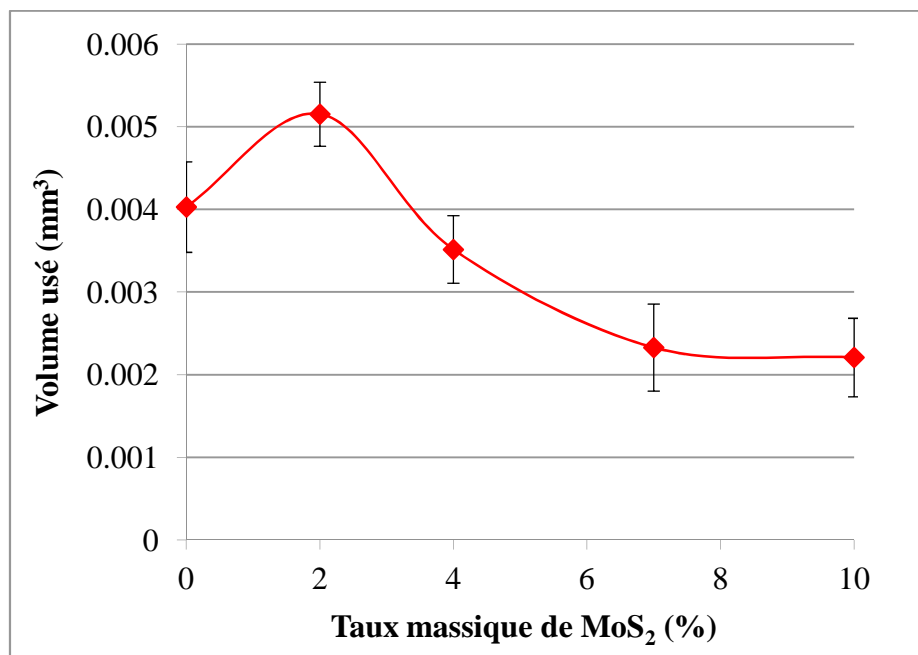


Figure 3.8 Evolution du volume usé (mm³) des composites PC/MoS₂ en fonction du taux massique de MoS₂ après 10 000 cycles de frottement par glissement

La figure 3.8 illustre la variation du volume usé en fonction du taux massique de MoS₂ après 10 000 cycles de frottement par glissement. Le volume d'usure du PC est bien inférieur à celui du PC à 2% de MoS₂. Il augmente d'une valeur de $4 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ à une valeur de $5,15 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ suite à l'addition de 2% en masse de MoS₂. Ce résultat est prévisible vu la présence d'un nombre important de particules adhérentes tout le long de la piste usée de l'échantillon en PC contrairement au cas du composite à 2% en masse de MoS₂ là où l'ensemble des particules adhérentes disparaît le long de la piste d'usure en formant un contour adhérent. A partir de 4% en masse, le taux d'usure décroît progressivement. D'après le graphe, c'est le composite à 10% en masse de MoS₂ qui résiste le mieux à l'usure. Il atteint une valeur minimale égale $2,21 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$.

Afin d'apporter des explications pour ces tendances, nous avons conduit des examens optiques et micrographiques de la trace d'usure suite à 10 000 cycles de frottement par glissement sur un échantillon en PC ainsi que sur un échantillon composite en PC à 10% de MoS₂. La figure 3.9 met en évidence la différence entre les profils usés des deux échantillons en se basant sur des observations au microscope optique à balayage de la partie centrale des pistes usées. Ces micrographies MOB valident les résultats déjà observés sur le tableau 3.1. Visuellement, on observe un changement d'aspect de la piste de frottement: passage d'un « aspect patiné » (figure 3.9-a) dans le cas du PC net à un aspect « piste d'usure » dans le cas du PC à 10% massique de MoS₂ (figure 3.9-b). Cet aspect patiné du PC est lié à la présence de débris d'usure à l'intérieur de la trace. Ces débris persistent sous la forme d'amas de fines particules (zones vertes), lesquels adhèrent fortement sur la piste. La piste d'usure du composite PC à 10% de MoS₂ présente de fines rayures.

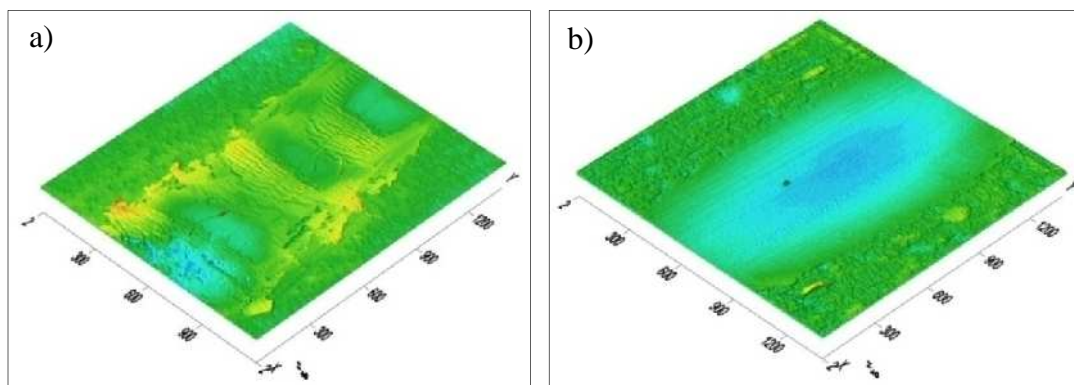


Figure 3.9 Profilmétries optiques 3D des traces d'usure du PC net (a) et du PC à 10% de MoS₂ (b) après 10 000 cycles de frottement

L'examen au microscope électronique à balayage montre une largeur non uniforme de la piste d'usure du PC net (Figure 3.10-a). Les débris d'usure couvrent le faciès de frottement sous la forme d'un agglomérat adhérent (Scott, 2002). Un plus fort grossissement révèle que les triboparticules ont été écrasés suite aux cycles de glissement répétitifs, puis réintégrés à la surface de frottement sous forme d'une couche bien adhérente (Figure 3.10-b). Des déformations plastiques sévères et de larges fissures apparaissent à la surface de la piste (Arribas et *al.*, 2009). Le faciès de frottement de la bille en acier 100Cr6 est quasiment non endommagé et marqué par la présence de quelques particules détachées (Figure 3.10-c, 3.10-d), mais la plupart des triboparticules adhèrent à la trace d'usure de l'échantillon en polycarbonate d'où l'apparition de couches compactes et consolidées (Jiang et *al.*, 1998). À ce propos, Carrión et ses collègues montrent que le polycarbonate présente une mauvaise performance tribologique caractérisée par des endommagements sévères de la piste de frottement avec la production d'un grand nombre de triboparticules dans un mécanisme d'usure adhésif abrasif (Carrión et *al.*, 2008).

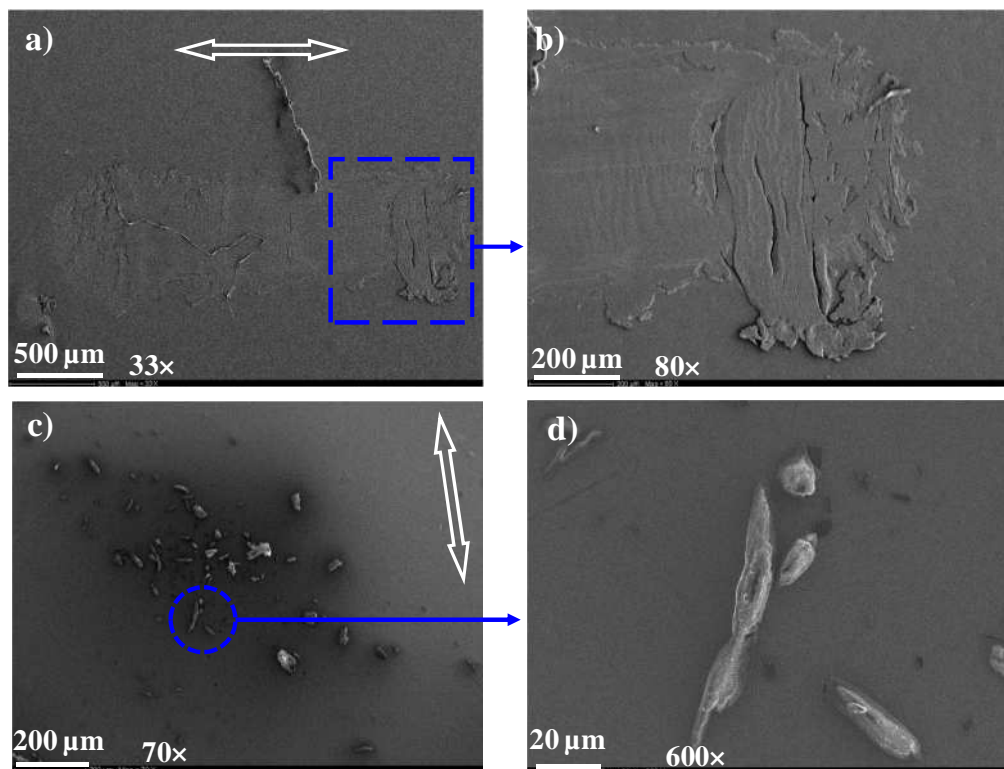


Figure 3.10 Piste d'usure et détail de la piste d'usure de l'échantillon en PC net (a) et (b), faciès d'usure et détail du faciès d'usure de la bille en 100Cr6 (c) et (d), 10 000 cycles.

L'examen au microscope électronique de la piste d'usure du composite en PC à 10% de MoS₂ révèle une largeur uniforme du faciès de frottement avec la présence de fines stries peu profondes (Figure 3.11-a). Un plus fort grossissement montre que les débris d'usure s'accumulent à l'extrémité de la piste de frottement sous forme d'une couche moins épaisse et moins adhérente que celle observée dans le cas du polycarbonate (Figure 3.11-b). Le faciès de frottement de la bille en acier au chrome montre l'existence d'une large proportion de débris d'usure transférés (Figure 3.11-c) sous forme d'un film de transfert épais et très peu cohérent traversé par des stries d'abrasion (Figure 3.11-d). L'incorporation des particules de MoS₂ semble favoriser la composante abrasive de l'usure (Arribas et *al.*, 2009; Carrión et *al.*, 2007; Pettarin et *al.*, 2010). Plusieurs études ont été focalisées sur le rôle important joué par les triboparticules engendrées par les processus d'usure (Zum Gahr, 1998; Bourithis et *al.*, 2002). Selon leur nature physico-chimique, leur taille et leur forme, les triboparticules du troisième corps peuvent provoquer une usure abrasive plus ou moins sévère qui se manifeste par l'apparition de rayures et de sillons sur le faciès de frottement. Le polycarbonate est caractérisé par une mauvaise performance tribologique. Un grand nombre de triboparticules détachées dans un mécanisme d'usure abrasif séjournant entre la bille et le polymère et adhèrent par la suite à la piste de frottement sur l'échantillon en PC (Carrión et *al.*, 2008). Une usure adhésive sévère et des déformations plastiques incontrôlées apparaissent à l'issue des cycles de frottement répétitif. Au contraire, l'incorporation de particules de MoS₂ semble changer le mécanisme d'usure du PC vers une usure à dominante abrasive suite à la diminution du nombre de triboparticules adhérentes à la surface frottée du composite ainsi que la présence de fines rayures. Pettarin et *al.* montrent que les particules de MoS₂ contribuent à augmenter la dissipation de chaleur de plusieurs polymères, notamment l'UHMWPE, ce qui conduit à diminuer la température à l'interface de contact d'où l'amélioration de la résistance à l'usure (Pettarin et *al.*, 2010).

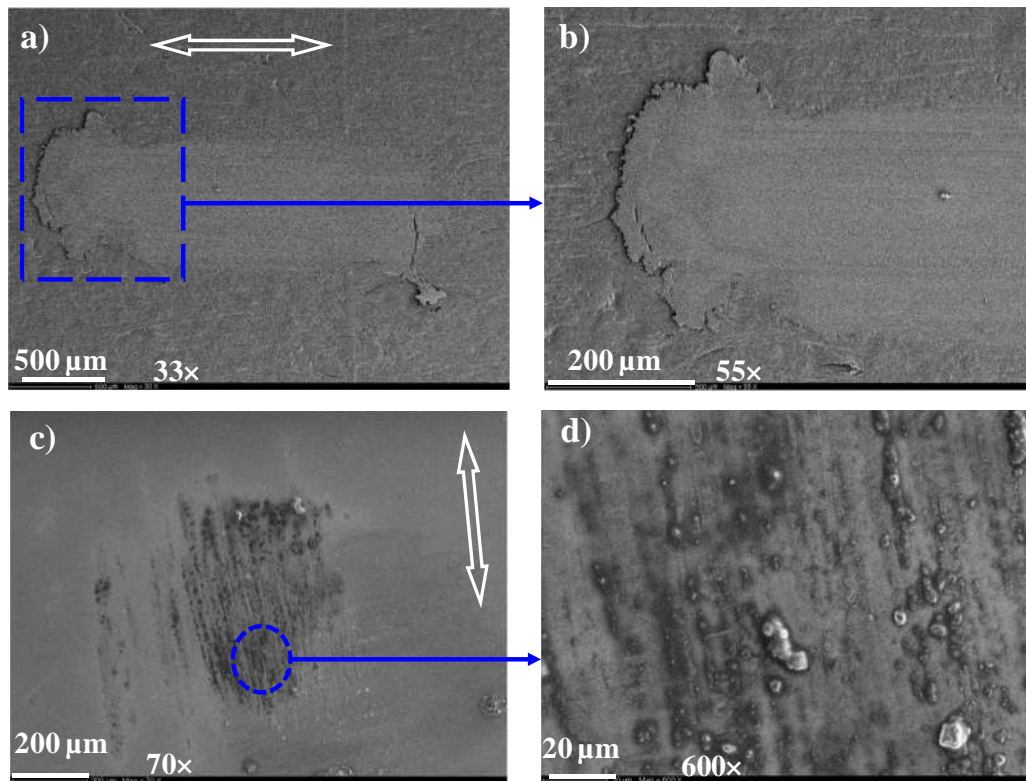


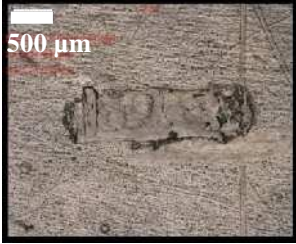
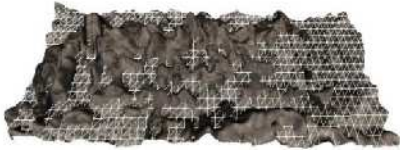
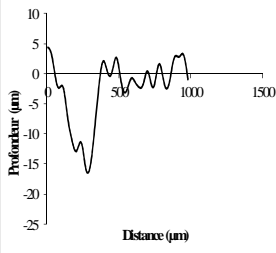


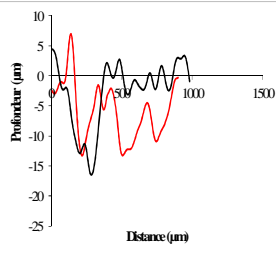
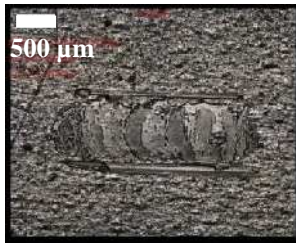

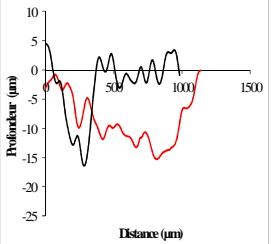
Figure 3.11 Piste d'usure et détail de la piste d'usure de l'échantillon composite en PC à 10% de MoS_2 (a) et (b), faciès d'usure et détail du faciès d'usure de la bille en 100Cr6 (c) et (d), 10 000 cycles.

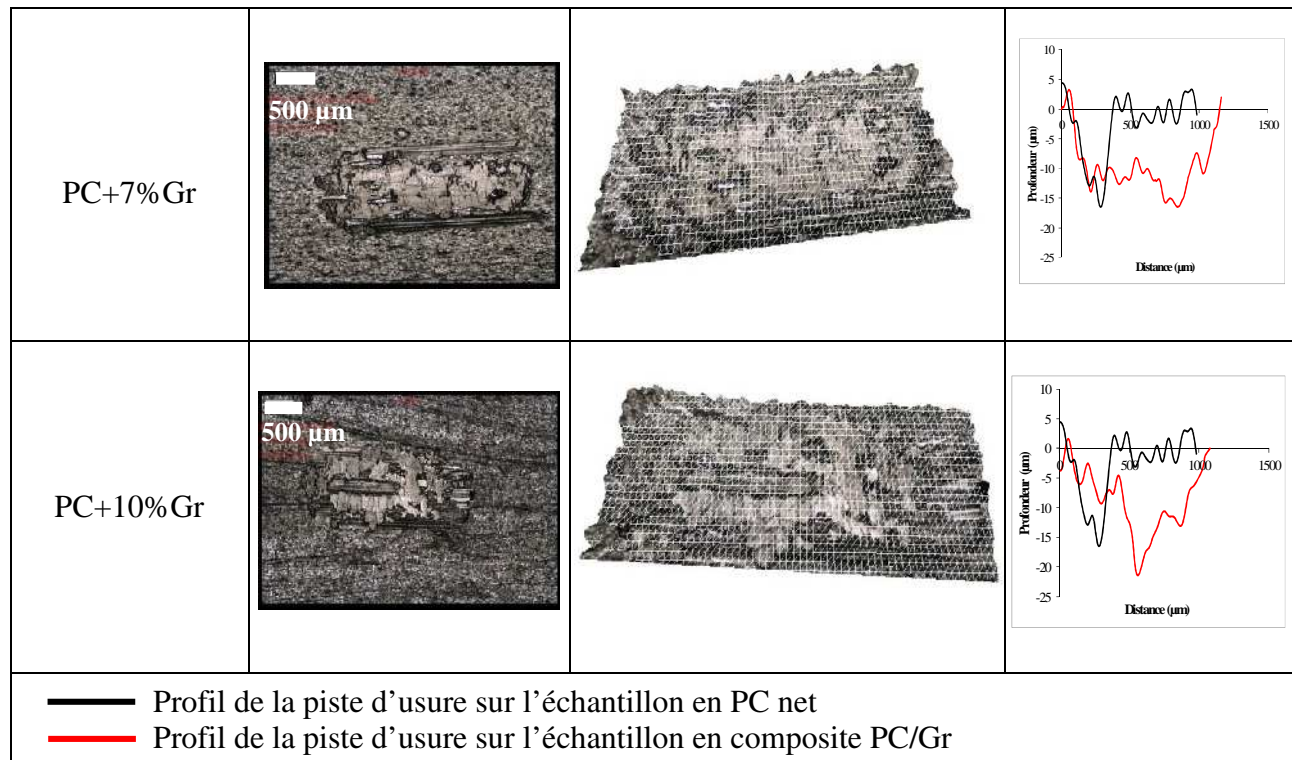
3.2.2. Usure des composites PC/Gr

La même démarche que celle suivie dans le cas des composites PC/ MoS_2 sera reprise dans le cas des composites PC/Gr afin d'aider à la compréhension des phénomènes d'usure mis en jeu. La micrographie du PC à 2% de graphite ressemble à celle du PC net avec les mêmes mécanismes d'usure illustrés par la présence de déformations plastiques accentuées et de triboparticules adhérentes (Tableau 3.2). En contre partie, on constate que le faciès de frottement du PC à 4% de graphite comporte des stries d'abrasion parallèles à la direction de glissement. À travers les observations optiques, il apparaît que plus le taux de graphite est élevé, plus les stries sont abondantes. Les relevés topographiques des pistes d'usure des composites PC/Gr montrent la disparition progressive des particules adhérentes à fur et à mesure que le taux de graphite incorporé est augmenté. Les profils transversaux de la surface frottée des composites confirment les résultats de la topographie 3D. On constate la perte des reliefs positifs présents dans le cas du PC au profit de l'apparition des reliefs négatifs dont la

profondeur est d'autant plus importante que la fraction massique de graphite est élevée. De plus, on remarque qu'à partir de 4% de graphite ajouté, le profil transversal de l'usure devient plus large et plus profond ce qui veut dire que la résistance à l'usure du matériau a diminué.

Tableau 3.2. *Micrographies optiques, topographies 3D et profils 2D des pistes d'usure sur les échantillons en composites PC/Gr*

Échantillon composite	Micrographie optique de la piste d'usure	Topographie 3D de la piste d'usure	Profil 2D de la piste d'usure
PC net			
PC+2%Gr			
PC+4%Gr			



Le graphe 3.12 illustre la variation du volume usé en fonction du taux massique de graphite. Les propriétés d'usure ont été dégradées d'une façon importante. Une augmentation accélérée du volume usé est observée en fonction du taux massique de graphite. Le volume d'usure augmente d'une valeur de $0,004 \text{ mm}^3$ dans le cas du PC net à une valeur de $0,03 \text{ mm}^3$ dans le cas du composite PC+10%Gr, c'est-à-dire huit fois à peu près le volume perdu initialement.

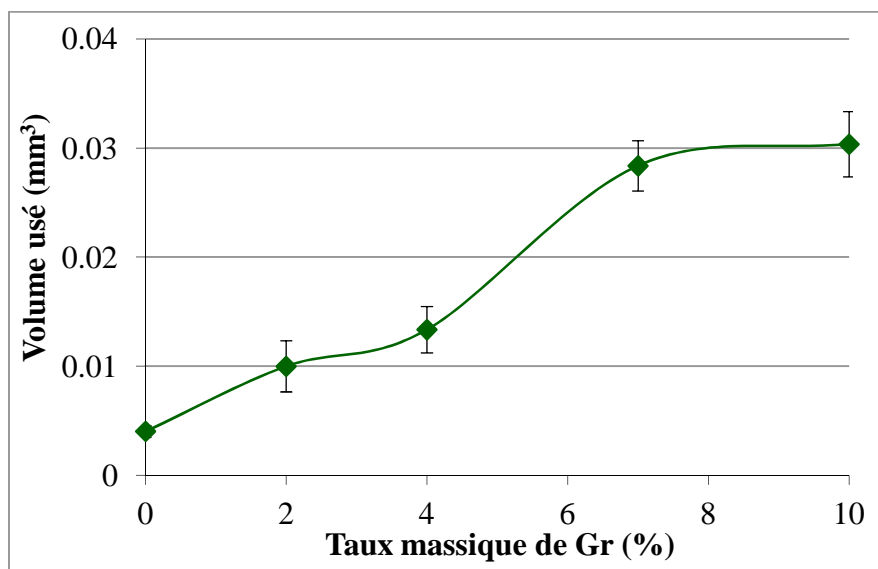


Figure 3.12 Evolution du volume usé (mm^3) des composites PC/graphite en fonction du taux massique de graphite après 10 000 cycles de frottement par glissement

Les relevés topographiques 3D présentés à la figure 3-13 a et b sont comparatives de l'état de la surface frottée d'un échantillon en PC net et celui d'un échantillon composite en PC à 10% de graphite. Le profil 3D de l'échantillon composite est nettement plus large. Des stries profondes sont clairement observées sur les deux cotés du profil longitudinal. Au milieu de la piste frottée, on distingue des éclats de teinte verdâtre incrustés dans un film lisse de couleur jaune (fragments de graphite et de matrice broyés et compactés) couvrant uniformément la surface de l'échantillon.

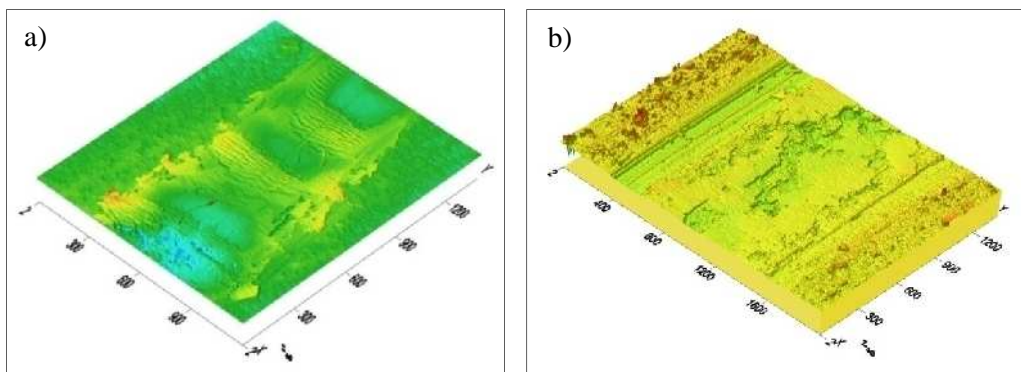


Figure 3.13 Profilométries optiques 3D des traces d'usure du PC (a) net et du PC à 10% de graphite (b) après 10 000 cycles de frottement

L'examen au microscope électronique de la piste d'usure du composite en PC à 10% en masse de graphite montre une production de débris en grande quantité (Figure 3.14-a). A travers un plus fort grossissement, il est possible de discerner les triboparticules détachées et délogées en dehors de la piste de frottement (Figure 3.14-b). De plus, on remarque que les triboparticules piégées au milieu de la piste de frottement sont broyées et re-compactées sur la piste (Figure 3.14-c).

La micrographie présentée à la figure 3-14-d est représentative de la trace d'usure sur la surface de la bille en 100Cr6. De nombreux ilots de triboparticules compactés sont formés au centre de la zone de contact relative à la surface de la bille (Figure 3.14-e), de plus, un transfert abondant des triboparticules est observé (Figure 3.14-f).

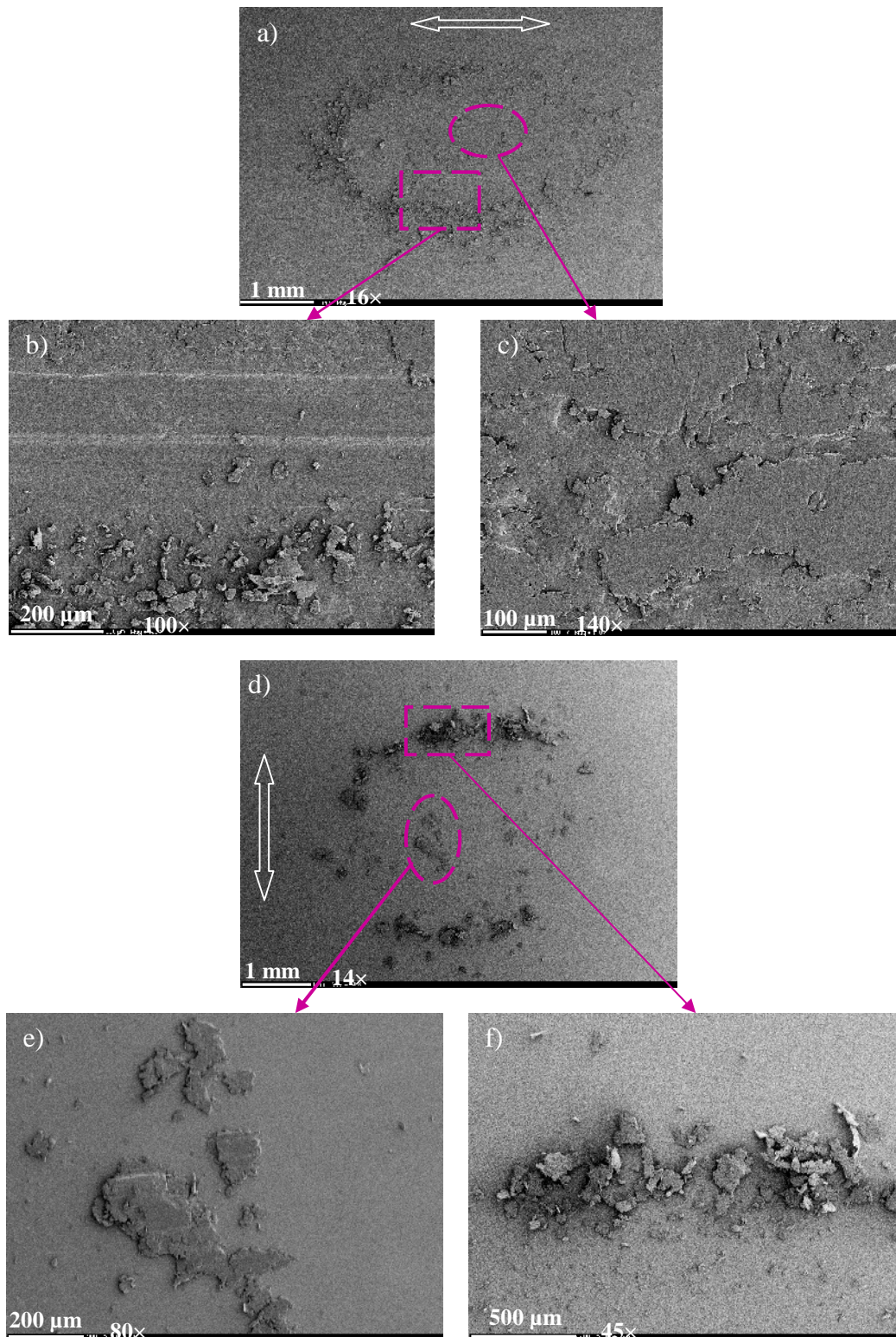


Figure 3.14 Piste d'usure et détail de la piste d'usure de l'échantillon composite en PC à 10% de graphite (a) (b) et (c), faciès d'usure et détail du faciès d'usure de la bille en 100Cr6 (d) (e) et (f), 10 000 cycles.

L'étude des composites PC/Gr a permis de mettre en évidence quelques conséquences de la présence de graphite, même à faible dose, sur le comportement en frottement et en usure du PC. Des constatations majeures peuvent être dégagées ; en effet, le graphite ne confère aucun effet positif au comportement tribologique du PC (Su et *al.*, 2006). Au contraire, une altération remarquable des propriétés d'usure du polymère est observée. Les forces de liaison entre la matrice polymérique et les particules de graphite, affectent directement l'intégrité structurale des composites, et présentent par la suite un effet déterminant sur la réponse tribologique et mécanique du matériau composite (Su et *al.*, 2005). Plus les liaisons interfaciales sont faibles, plus les propriétés tribologiques sont altérées (Hedayati et *al.*, 2012; Chen et *al.*, 2007). Les résultats déjà trouvés suggèrent que les faibles liaisons interfaciales entre le graphite et le PC sont à l'origine de la dégradation de son comportement tribologique. De plus, l'augmentation de la composante abrasive du PC suite à l'addition de particules de graphite semble contribuer à l'altération de ses propriétés en frottement et en usure (Carrion et *al.*, 2007). A ce propos, Zhang et ses collègues proposent que la nature abrasive des particules de SiC soit à l'origine de l'augmentation du coefficient de frottement et du taux d'usure des revêtements PEEK (Zhang et *al.*, 2006).

3.3. Conclusion

Les résultats déjà obtenus aboutissent aux conclusions suivantes :

✓ Une caractéristique importante de la trace d'usure du PC est la formation d'amas allongés dans certaines régions de la zone d'usure, par un empilement de couches semblable à du « beurrage ». Ces couches sont formées, vraisemblablement, par cisaillement des premiers corps qui se sont ensuite redéposés. L'usure du PC est une usure adhésive abrasive sévère en plus des déformations plastiques accentuées au sein du matériau (Carrion et *al.*, 2008; Lee et *al.*, 2001).

✓ L'incorporation des particules de MoS₂ contribue à améliorer les performances tribologiques du polymère en réduisant le frottement et l'usure. L'usure se déplace d'un mécanisme adhésif hors la présence de MoS₂ vers un mécanisme abrasif. Il est possible que la fracture du polymère, liée à la fragilité des liaisons particules de MoS₂ matrice, libère celles-ci dans le contact. De ce fait, l'échauffement du polymère serait limité. Il a été suggéré que le MoS₂ est responsable de la diminution de la conductivité thermique du polymère ce qui conduit à une augmentation de la dissipation de chaleur à l'interface de glissement d'où l'amélioration de la résistance à l'usure (Pettarin et *al.*, 2010). Les traces d'usure observées

lors des essais présentés ici laissent plutôt penser que, si dans un premier temps cette hypothèse peut se révéler exacte en réduisant l'apparition d'un phénomène adhésif, l'évolution suivante du contact indique plutôt une émission de particules de MoS₂. Celle-ci favorise le passage vers un mécanisme abrasif doux, avec cette fois un débit externe des particules d'usure.

✓ La réponse tribologique du PC avec addition de graphite s'avère négative. On constate à priori une décohésion de la matrice probablement imputable à la forte baisse de ses caractéristiques mécaniques. Les particules émises semblent circuler dans le contact et donner moins lieu à un effet de labourage que d'abrasion à trois corps. De plus, on constate une adhésion de ces particules au frotteur se traduisant probablement par l'accumulation de cet effet abrasif.

4. Réponse tribologique des composites en PA directement injectés

Dans ce paragraphe, on étudie l'effet de l'incorporation des particules de graphite ou de MoS₂ sur le comportement tribologique de la matrice en PA. Les conditions précédentes de mise en œuvre des tests de frottement sont conservées.

4.1. Frottement

Les paragraphes suivants explorent les résultats des tests de frottement sur les échantillons en PA et ses composites.

4.1.1. Frottement des composites PA/MoS₂

La figure 3.15 donne des courbes typiques de l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les composites en PA/MoS₂ avec différentes fractions massiques de MoS₂. En termes d'allures, les courbes de frottement des composites en PA sont différentes de celles des composites en PC. Elles sont marquées par une première étape où le frottement est très faible, cette étape est suivie par une transition durant laquelle le coefficient de frottement augmente, une dernière étape s'ensuit, durant laquelle le coefficient de frottement tend à se stabiliser à des valeurs plus élevées. À ce propos, des études montrent que deux régimes de frottement peuvent apparaître lors d'un même essai. Ces deux régimes sont séparés par une transition (Souchet, 2004; Blau, 2005; Wang et *al.*, 2005). Souchet a montré que la création et l'évolution d'un film de transfert sur le faciès de frottement est à l'origine de l'apparition plus ou moins tardive d'un phénomène transitoire (Souchet, 2004).

Cette transition s'effectue entre un régime de faible frottement et d'usure douce, et un régime de fort frottement et d'usure sévère. La régulation du régime de faible frottement est possible par le contrôle de l'évolution du film de transfert, formé par l'agglomération d'îlots de matière sur la surface de contact de la bille (Souchet, 2004; Blau, 2005).

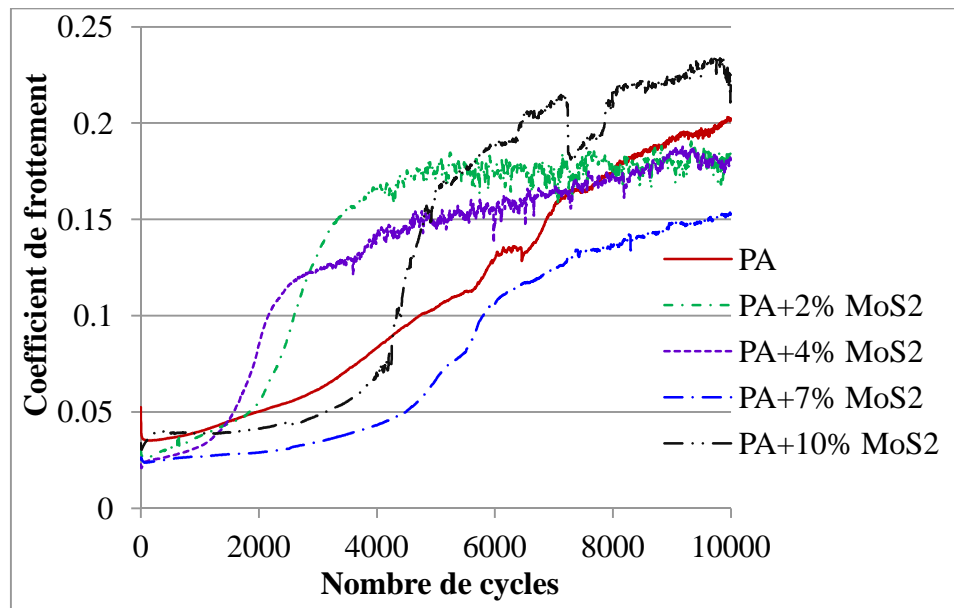


Figure 3.15 Courbes typiques correspondant à l'évolution du coefficient de frottement moyen des composites en PA directement injectés en fonction du nombre de cycles à différents taux de MoS₂

Le nombre de cycles de frottement par glissement joue un rôle important sur les résultats de frottement des composites. Cet effet est souligné sur la figure 3.16 qui donne l'évolution du coefficient de frottement en fonction du taux massique de graphite inséré au PA6-6 à 1 000 et 10 000 cycles. Ces cycles sont choisis de manière à comparer la première valeur stabilisée dans le régime à faible coefficient de frottement et la seconde valeur stabilisée suite à l'étape de transition obtenue dans un même test. La même allure de variation est observée pour les deux nombres de cycles. Une diminution appréciable du coefficient de frottement est obtenue suite à l'addition des fractions massiques de MoS₂ variant de 2 jusqu'à 7%. À 1 000 cycles de frottement par glissement, la valeur initiale du coefficient de frottement du PA est de 0,10 puis elle passe à 0,071 suite à l'addition de 7% massique de MoS₂.

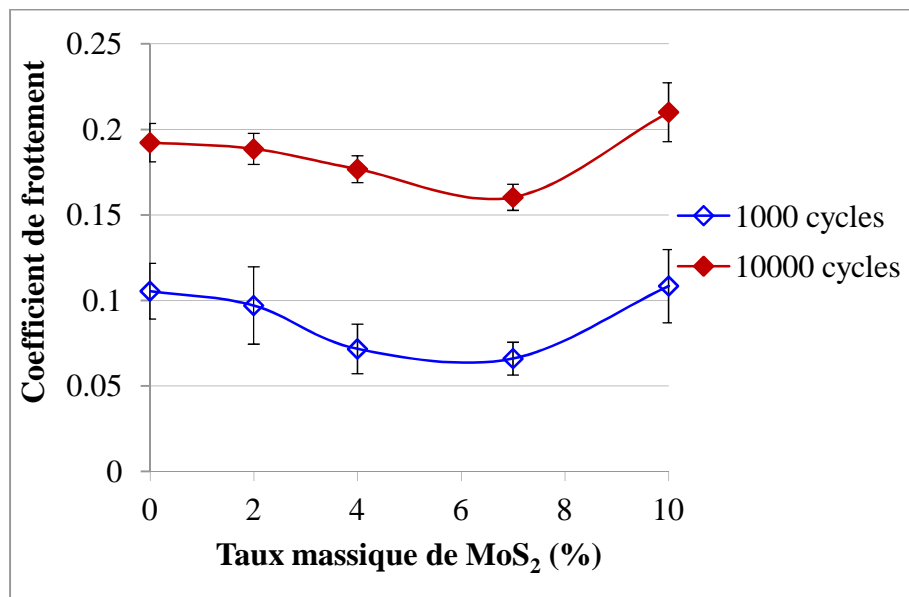


Figure 3.16 Variation du coefficient de frottement à 1 000 et à 10 000 cycles des composites en PA avec le taux massique de MoS₂

À 10 000 cycles de frottement par glissement, la valeur du coefficient de frottement varie de 0,19 à 0,16 pour un taux massique de MoS₂ variant de 0 jusqu'à 7%. Au-delà de ce taux massique, le coefficient de frottement augmente de nouveau, il dépasse la valeur initiale obtenue sans ajout de lubrifiant solide. À ce propos, des travaux similaires effectués sur des composites en géopolymère à base de métakaolin montrent qu'aucune réduction dans le coefficient de frottement et le taux d'usure n'a été observée suite à l'insertion de 20% en volume de PTFE (Wang et al., 2005). Au-delà de ce taux volumique, le PTFE porte un effet bénéfique au comportement tribologique du composite. Les auteurs envisagent qu'un taux optimum de PTFE contribue à la diminution des forces de cisaillement en surface entraînant la diminution du coefficient de frottement au cours des tests.

4.1.2. Frottement des composites PA/Gr

La figure 3.17 présente des courbes typiques de l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les composites en PA/Gr avec différentes fractions massiques de graphite. À 7% en masse de graphite, l'étape de transition est rapide et l'écart entre les valeurs du coefficient de frottement des deux régimes est moins important. À 10% massique de graphite, l'allure de la courbe de frottement change. En effet, la valeur du coefficient de frottement se stabilise rapidement, elle se maintient à peu près constante

jusqu'au bout de l'essai. Un taux optimum de 10% de graphite semble conserver la stabilité du frottement au cours des essais.

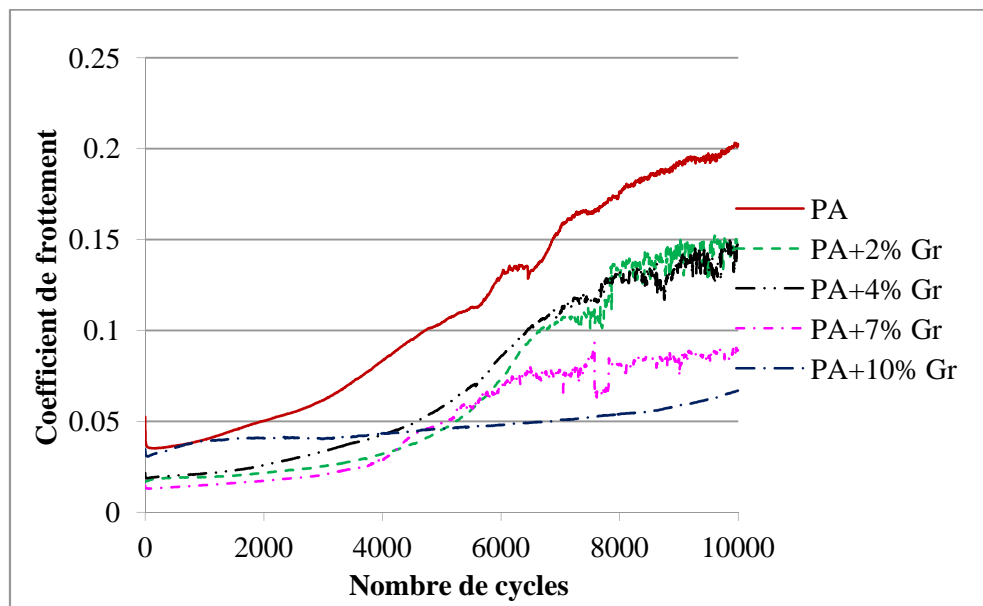


Figure 3.17 Courbes typiques correspondantes à l'évolution du coefficient de frottement moyen des composites en PA directement injectés en fonction du nombre de cycles à différents taux de graphite

La figure 3.18 met en exergue l'évolution du coefficient de frottement des composites PA/Gr en fonction du taux massique de graphite à 1 000 et à 10 000 cycles de frottement. À 1 000 cycles de frottement par glissement, une légère diminution du coefficient de frottement est observée pour un taux de graphite compris entre 0% et 7% en masse. En effet, la valeur du coefficient de frottement passe de 0,056 dans le cas du PA à 0,032 pour une fraction de graphite égale à 7% en masse, au-delà de ce taux massique, le coefficient de frottement croit de nouveau et passe à 0,049. À 10 000 cycles de frottement, la valeur du coefficient de frottement du PA a été sérieusement réduite en fonction des fractions massiques de graphite. De plus, on observe une plus grande sensibilité des coefficients de frottement en fonction des taux massiques en graphite. À titre d'exemple, le coefficient de frottement passe de 0,19 pour le PA à 0,08 suite à l'addition de 7% en masse de graphite. La valeur minimale du coefficient de frottement est obtenue pour 10% en masse de graphite. À partir des résultats précédents, on peut déduire que le graphite a entraîné une remarquable amélioration du comportement en frottement du PA, cette amélioration est d'autant plus importante que le taux de graphite

incorporé est élevé. Une étude plus détaillée des mécanismes d'usure de ces composites sera abordée dans le paragraphe qui suit.

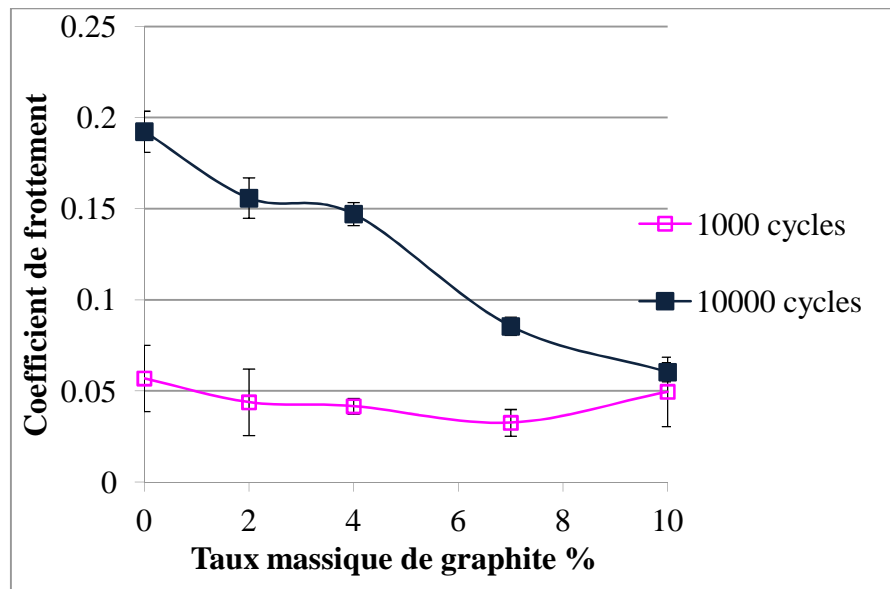


Figure 3.18 Variation du coefficient de frottement à 1 000 et 10 000 cycles des composites en PA en fonction du taux massique de graphite

4.2. Usure

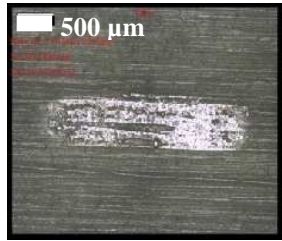
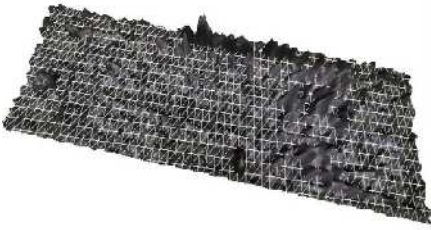
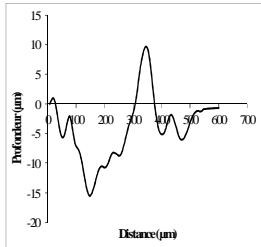
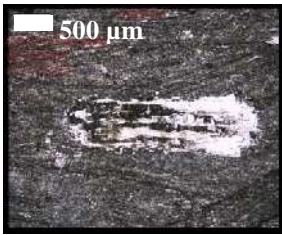
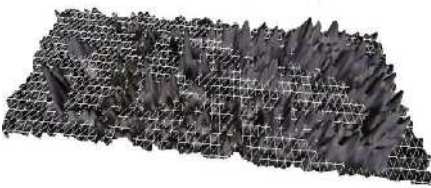
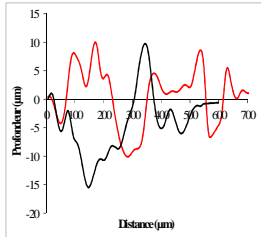
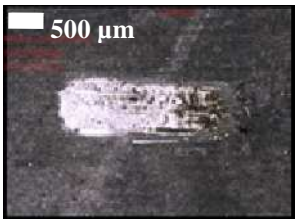

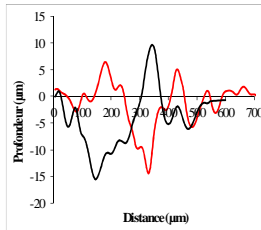
De la même manière que le cas des composites PC/lubrifiant solide, la quantification de l'usure des composites en PA est évaluée suite à des mesures réalisées à l'aide du microscope Alicona. De même, des relevés optiques, profilométriques et topographiques des faciès de frottement sont analysés pour décrire les phénomènes d'usure.

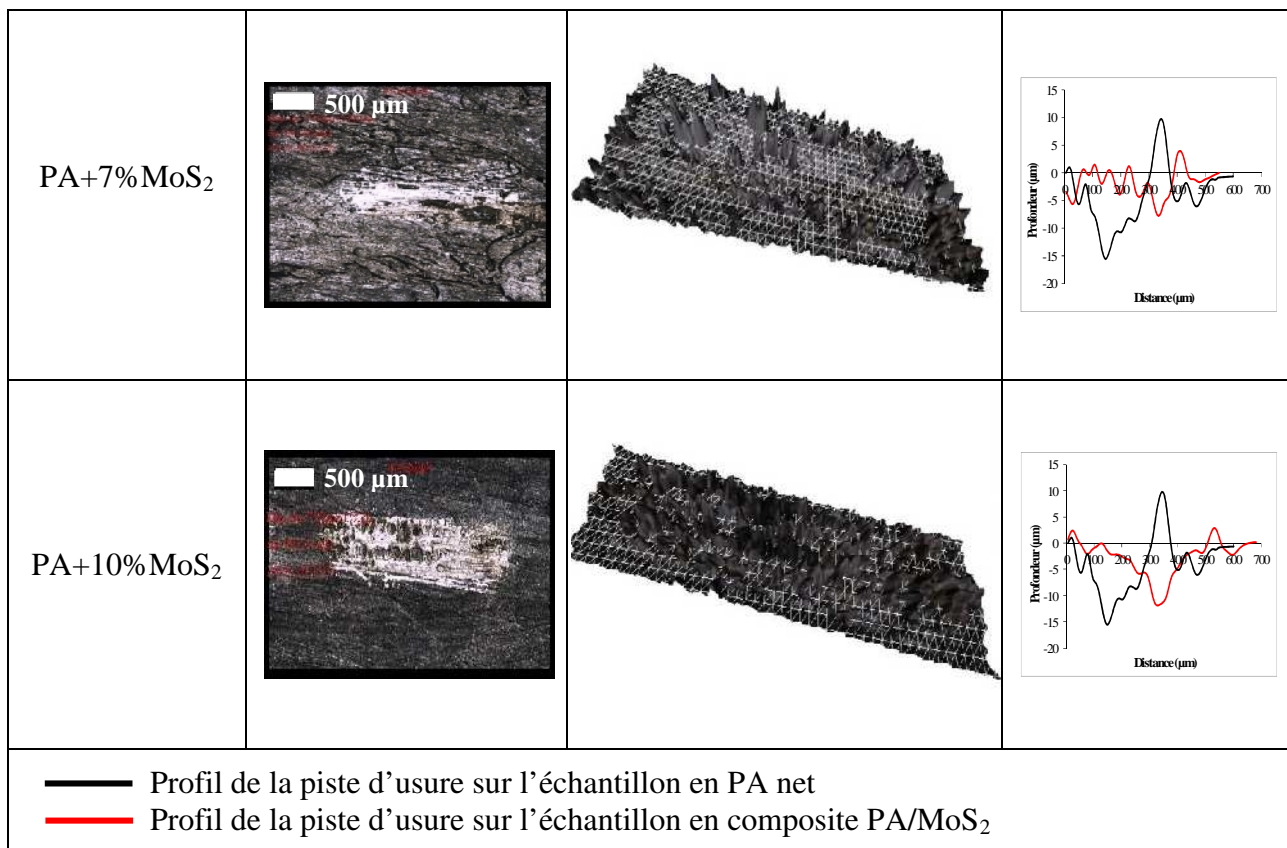
4.2.1. Usure des composites PA/MoS₂

Le tableau 3.3 présente des détails de l'usure des échantillons composites en PA/MoS₂ à différentes fractions massiques de MoS₂. Les relevés profilométriques enregistrés à peu près au milieu de la trace d'usure montrent que la profondeur de l'usure s'est atténuée à fur et à mesure que le taux de MoS₂ ajouté augmente. En contre partie, la largeur de la piste d'usure devient plus importante (sauf dans le cas du composite PA+7% en masse de MoS₂ qui présente la largeur et la profondeur les moins élevées). Les détails topographiques révèlent l'existence de débris d'usure adhérents au faciès de frottement du PA net. Le profil transversal comporte, par conséquent, des reliefs positifs. Les pics d'aspérités de la matière frottée se

maintiennent à l'intérieur de la zone de contact même en présence de différentes fractions massiques de MoS₂. L'examen des profils topographiques montre que ces pics sont plus abondants pour les échantillons à 2% et 4% en masse de MoS₂. De même, les profils transversaux de l'usure présentent plusieurs reliefs positifs. Par contre, les photographies optiques ne fournissent pas d'informations claires sur l'usure des composites. Même si le mécanisme d'enlèvement de matière semble être par délamination de plaques entières.

Tableau 3.3. Micrographies optiques, topographies 3D et profils 2D des pistes d'usure sur les échantillons en composites PA/MoS₂

Échantillon composite	Micrographie optique de la piste d'usure	Topographie 3D de la piste d'usure	Profil 2D de la piste d'usure
PA net			
PA+2% MoS ₂			
PA+4% MoS ₂			



La figure 3.19 illustre la variation du volume d'usure des composites à différentes fractions massiques de MoS₂. Une diminution progressive du volume d'usure est observée. Le volume usé passe de $8,40 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ à $4,68 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ lorsque la fraction massique de MoS₂ augmente de 0% à 7%. À 10% en masse de MoS₂, le volume usé augmente légèrement à une valeur de $5,30 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. En effet, les lubrifiants solides sont des matériaux doux qui possèdent de faibles forces de cisaillement. Une large proportion du lubrifiant dans le polymère peut engendrer la détérioration des propriétés mécaniques du polymère d'où l'effet régressif sur son comportement en usure. À ce niveau, des études similaires ont montré l'existence d'une proportion optimale du lubrifiant solide insérée au polymère pour avoir un taux minimum d'usure (Bahadur et *al.*, 1992). Le MoS₂ réduit d'une manière appréciable le volume d'usure du PA. Bahadur et ses collègues suggèrent qu'un taux massique optimum compris entre 15 et 20% en masse de MoS₂ est souhaitable pour obtenir une résistance maximale à l'usure (Bahadur et *al.*, 1992). Pettarin et *al.*, montrent qu'un taux optimum de 10% en masse de MoS₂ réduit les propriétés d'usure de l'UHMWPE (Pettarin et *al.*, 2010).

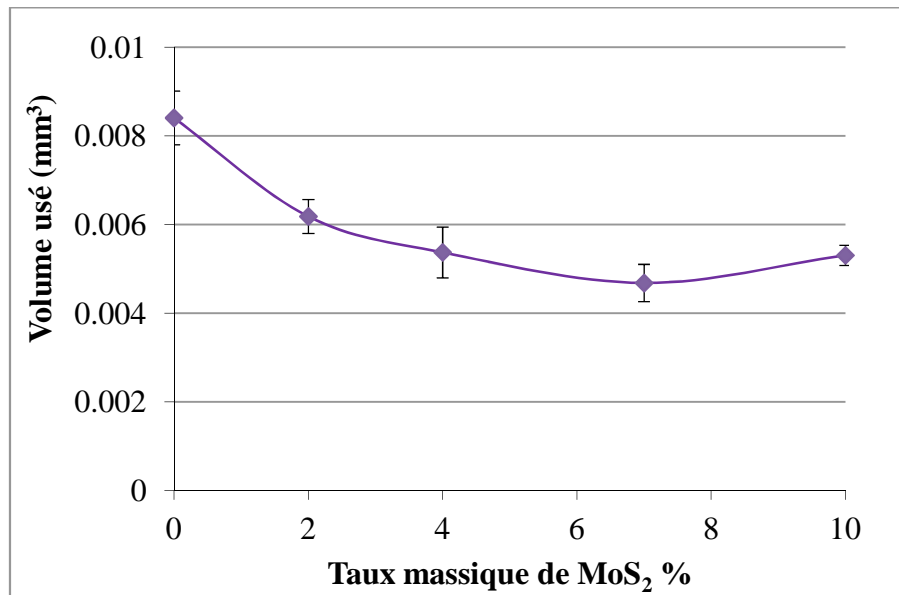


Figure 3.19 Evolution du volume usé (mm^3) des composites PA/MoS₂ en fonction du taux massique de MoS₂ après 10 000 cycles de frottement par glissement

La figure 3.20 met en exergue la différence entre les pistes d'usure du PA net et du PA à 7% en masse de MoS₂ en se basant sur des observations au MOB. Visuellement, on observe une piste d'usure avec un aspect extrêmement rugueux marquée par l'existence de reliefs creusés et profonds (couleur bleuâtre) et quelques saillies (teinte jaunâtre-rougeâtre) (Figure 3.20-a). En contre partie, le milieu de la piste frottée du composite à 7% en masse de MoS₂, montre un aspect plutôt lisse avec des reliefs creusés moins profonds et moins abondants en les comparant au profil du PA (Figure 3.20-b).

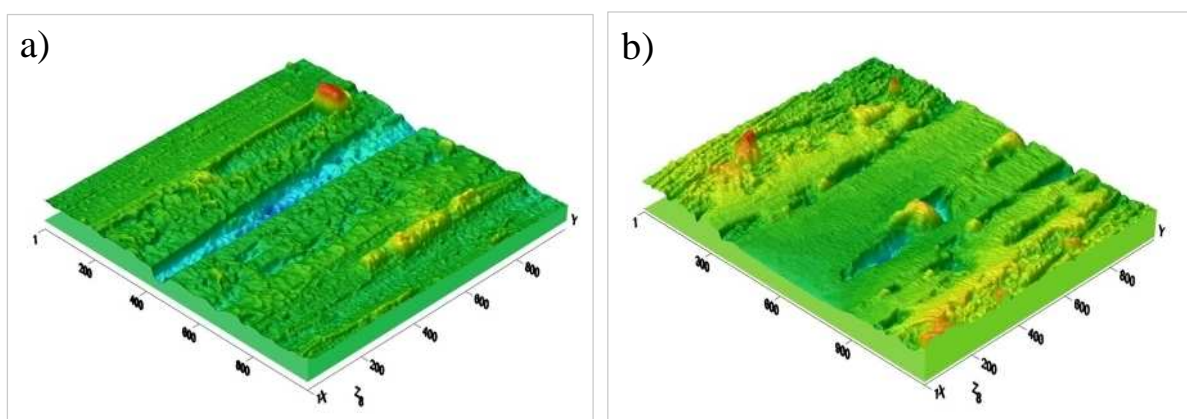


Figure 3.20 Profilométries optiques 3D des traces d'usure du PA (a) net et du PA à 7% de MoS₂ (b) après 10 000 cycles de frottement

Les mécanismes exacts mis en jeu lors du frottement du PA contre une bille en acier au chrome seront analysés à partir des photos MEB de la figure 3.21.

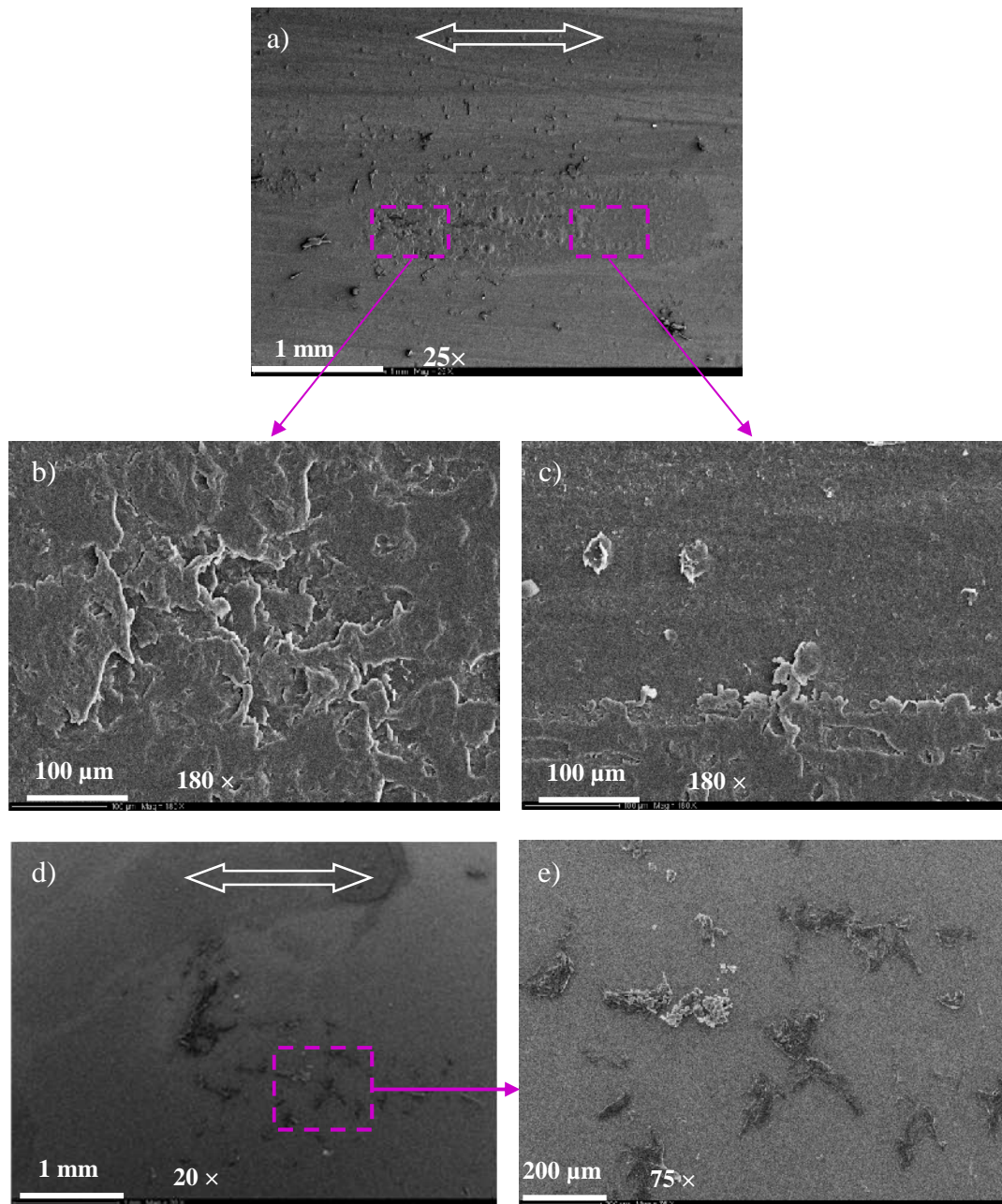


Figure 3.21 Piste d'usure et détail de la piste d'usure de l'échantillon en PA net (a) (b) et (c), faciès d'usure et détail du faciès d'usure de la bille en 100Cr6 (d) et (e), 10 000 cycles.

L'image de la figure 3.21-a montre une piste sérieusement déchetée avec un détachement de particules. Un plus fort grossissement révèle la présence d'un nombre important de cavités ainsi que des déformations plastiques accentuées au sein du matériau (Figure 3.21-b). En

effet, suite à un nombre important de cycles répétitifs de frottement par glissement, un phénomène de micro-fatigue se développe à la surface du polymère et engendre la formation de débris d'usure (Figure 3.21-c). Le mode d'usure semble être fortement adhésif. Les images de la surface frottée de la bille en acier au chrome (Figure 3.21-d et Figure 3.21-e), obtenues par MEB montrent qu'il se forme des particules d'usure déposés électrostatiquement sous l'effet des interactions mécaniques entre les deux surfaces antagonistes. La plupart des études montrent que l'usure du PA net est gouvernée par sa capacité à la formation d'un film de transfert adhérent à la surface de l'antagoniste (Chen et *al.*, 2004; Chang et *al.*, 2006; Byett et *al.*, 1992). Samyn et ses collègues montrent que, pour de faibles efforts de contact de l'ordre de 50 N, la température de contact entre un échantillon en PA et un antagoniste en acier est inférieure à la température de transition vitreuse (T_g) de ce polymère (Samyn et *al.*, 2007). Pour des températures de contact inférieures à T_g , le matériau est fragile ce qui engendre des instabilités de glissement, une usure importante et l'absence d'un transfert homogène. Dans ce cas, ce sont les interactions mécaniques qui gouvernent l'usure. Cependant, l'application de pressions de contact plus élevées provoque l'augmentation de la température de contact et la formation d'un film initial fondu et adhérent à l'antagoniste, d'où l'amélioration des propriétés en frottement et en usure (Samyn et *al.*, 2007).

Dans le but d'affiner le scénario tribologique produit à l'issue de l'insertion de particules lubrifiantes à la matrice en PA, le comportement décrit à partir de la figure 3.22 constitue une base de réflexion pour la compréhension des mécanismes d'usure des composites contenant du MoS_2 dans la matrice en PA. La présence de cette phase, va bien sûr changer les mécanismes de frottement et d'usure rencontrés précédemment avec le PA. L'aspect général de la piste d'usure montre une texture plus lisse avec un dégagement de particules d'usure (Figure 3.22-a). Un plus fort grossissement, révèle la formation de délaminages et la présence de quelques triboparticules (Figure 3.22-b) ainsi que des déformations plastiques irréversibles (Figure 3.22-c).

Les micrographies de la figure 3.22-d et de la figure 3.22-e montrent la surface de la bille en 100Cr6 correspondante. Ces observations indiquent qu'après 10 000 cycles de frottement, une faible quantité de triboparticules est produite, dont une partie est visible autour de la zone de contact de la bille (Figure 3.22-d). Cette zone présente un transfert de matière d'aspect inhomogène. Un zoom au centre de la zone montre un lit de débris compacté dont la taille est de l'ordre de 10 μm (Figure 3.22-e). La présence de ces débris peut être expliquée par deux hypothèses. La première hypothèse suggère que l'essai a été arrêté avant que les triboparticules compactées ne se transforment en un film bien adhérent et continu à la surface

de la bille (Liu *et al.*, 2009). La seconde hypothèse suggère que le film de transfert formé initialement a été endommagé par les nouvelles particules d'usure dégagées suite aux cycles de glissement répétitifs (Guo *et al.*, 2009). Mais, dans tout les cas, on peut affirmer que l'addition de MoS₂ a favorisé la formation d'un troisième corps de structure lamellaire. Ce troisième corps assure l'amélioration de la résistance à l'usure et du comportement en frottement des composites PA/MoS₂.

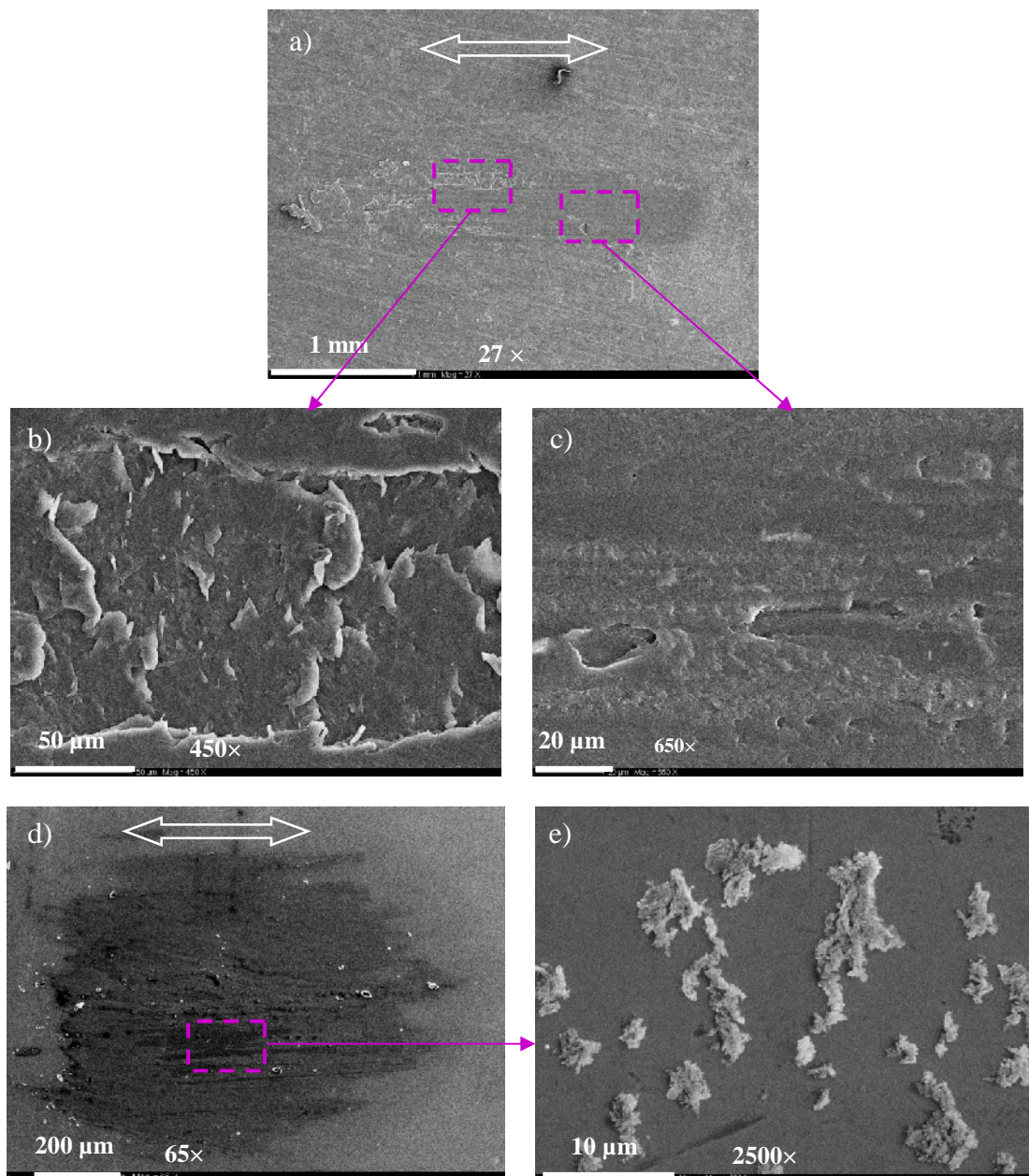
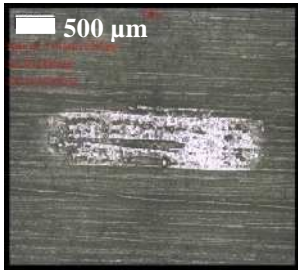
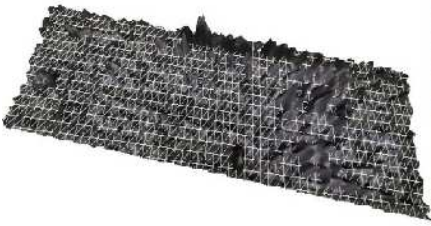
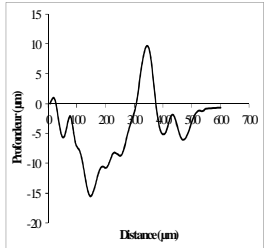
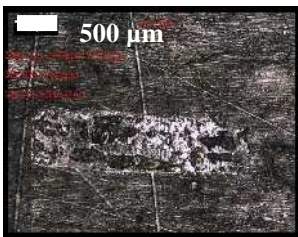
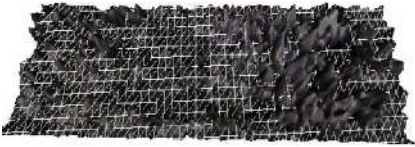
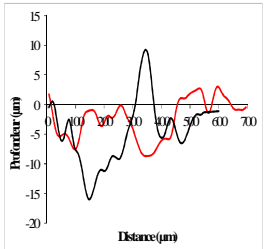
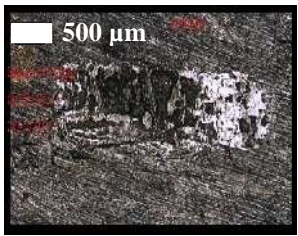
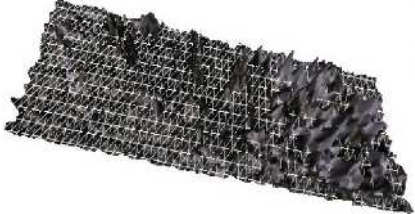
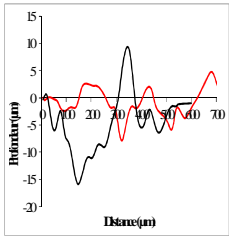


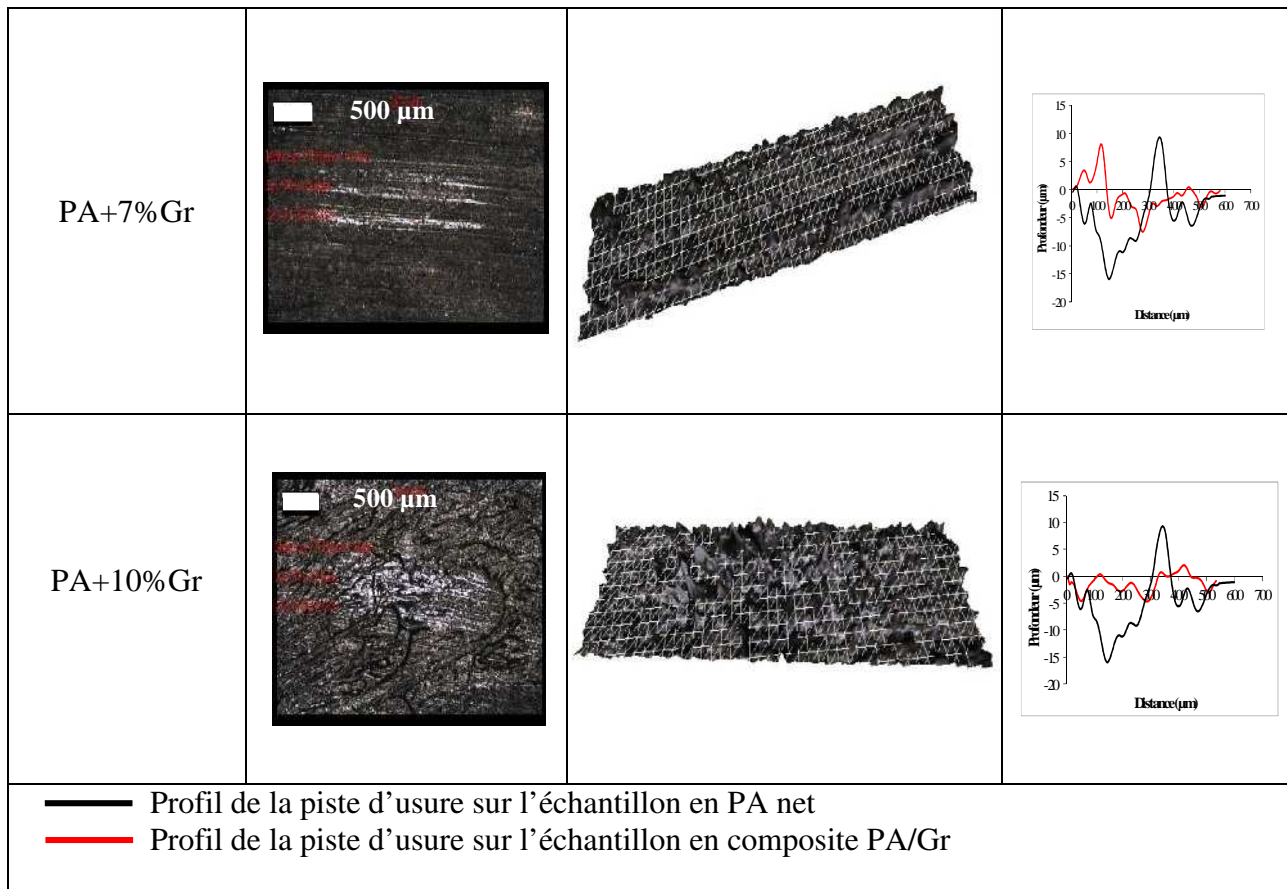
Figure 3.22 Piste d'usure et détail de la piste d'usure d'un échantillon composite en PA à 7% MoS₂ (a) (b) et (c), faciès d'usure et détail du faciès d'usure de la bille en 100Cr6 (d) et (e), 10 000 cycles

4.2.2. Usure des composites PA/Gr

Le tableau 3.4 présente les observations optiques, les relevés topographiques et les profils transversaux de la trace d'usure des composites en PA à différentes fractions massiques de graphite.

Tableau 3.4. Micrographies optiques, topographies 3D et profils 2D des pistes d'usure sur les échantillons en composites PA/Gr

Échantillon composite	Micrographie optique de la piste d'usure	Topographie 3D de la piste d'usure	Profil 2D de la piste d'usure
PA net			
PA+2%Gr			
PA+4%Gr			



L'examen des observations optiques du tableau 3.4 ne fournit pas d'informations précises sur les mécanismes d'usure régissant ces composites, même si, les faciès de frottement à 7% et à 10% en masse de graphite semblent présenter une usure douce comparativement aux autres fractions massiques. Les relevés topographiques montrent l'existence de particules d'usure adhérentes. Les reliefs positifs sur les profils transversaux relevés valident la présence de triboparticules adhérentes sur les traces d'usure. Le profil transversal de l'usure à 10% de graphite présente une largeur et une profondeur minimales de la trace d'usure. La figure 3.23 met en exergue l'évolution du volume usé en fonction des fractions massiques de graphite à 10 000 cycles de frottement par glissement. La valeur initiale du volume d'usure contre l'antagoniste en acier 100Cr6 est la plus importante, environ égale à $8,40 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. Les résultats montrent que le volume usé diminue à fur et à mesure que le taux de graphite incorporé augmente. À titre d'exemple, le volume usé à 4% en masse de graphite est égal à $4,84 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ ce qui est presque égal à la moitié du volume d'usure initial. À partir de 7% en masse de graphite, le volume usé semble se stabiliser. Il présente une valeur minimale égale à $1,31 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour une fraction massique de 10% de graphite. L'incorporation du graphite en poudre à la matrice en PA joue un rôle crucial dans l'amélioration du comportement en

frottement et en usure de l'interface tribologique à cause de sa structure lamellaire (Suresha et al., 2010; Li et al., 2004; Zhang et al., 2007).

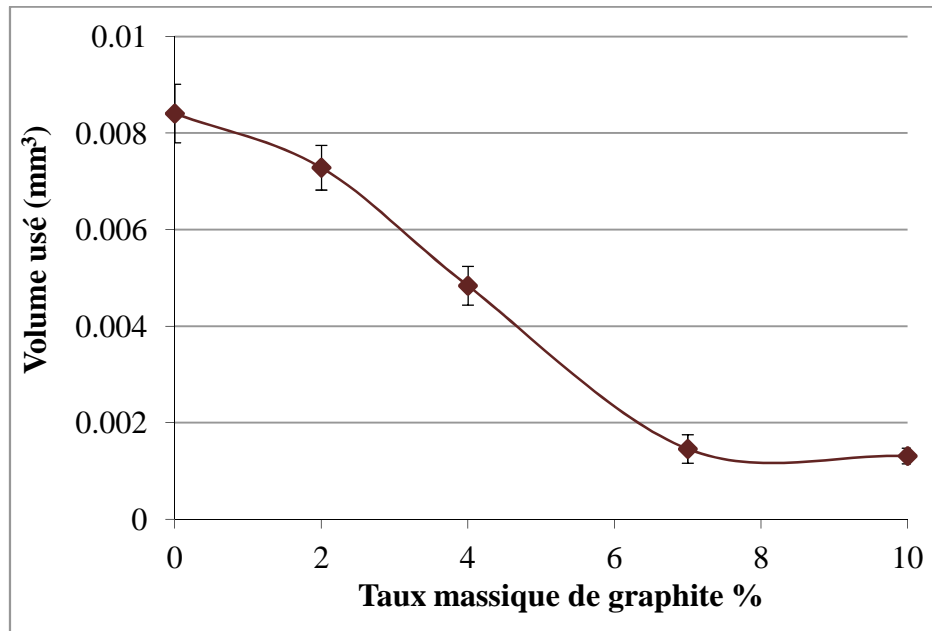


Figure 3.23 Evolution du volume usé (mm^3) des composites PA/graphite en fonction du taux massique de MoS_2 après 10 000 cycles de frottement par glissement

Les images MOB de la figure 3.24-a et b sont comparatives de l'état de la surface frottée de l'échantillon en PA net et celui d'un échantillon composite en PA à 10% de graphite. À ce niveau, il est impératif de mentionner que le profil du composite a été relevé difficilement vu la finesse de la trace. Celle-ci est très peu endommagée et présente très peu de reliefs. L'examen de ce profil valide les résultats déjà trouvés relatifs à une importante baisse d'usure pour le composite à 10% en masse de graphite.

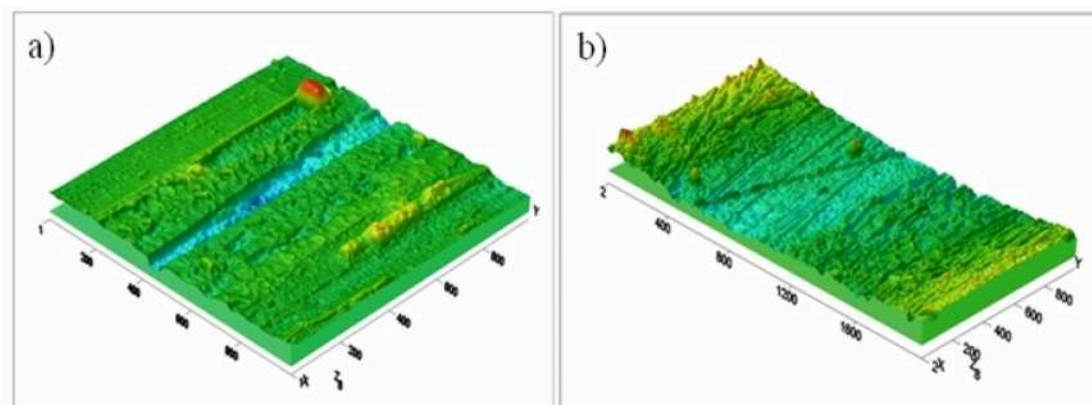


Figure 3.24 Profilométries optiques 3D des traces d'usure du PA net (a) et du PA à 10% de graphite (b) après 10 000 cycles de frottement

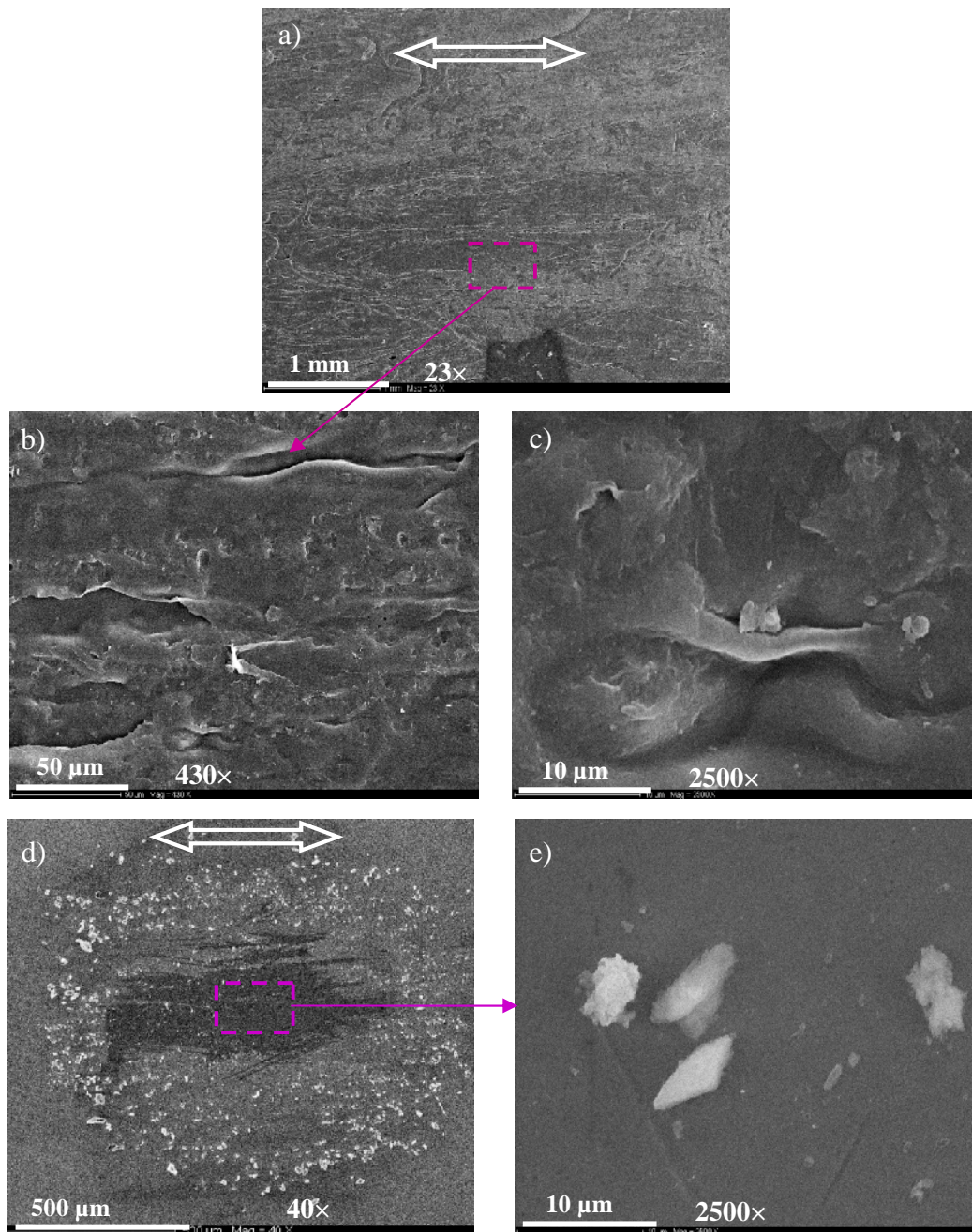


Figure 3.25 Piste d'usure et détail de la piste d'usure d'un échantillon composite en PA à 10% de graphite (a) (b) et (c), faciès d'usure et détail du faciès d'usure de la bille en 100Cr6 (d) et (e), 10 000 cycles

Sur les micrographies a, b et c de la figure 3.25 on observe le faciès de frottement du composite PA+10% en masse de graphite à différents grossissements. L'endommagement de la trace d'usure suite aux cycles de glissement répétitifs est moindre comparativement à celles observée dans le cas du PA net (Figure 3.21-a, b et c) et du composite en PA à 7% de MoS₂ (Figure 3.22-a, b et c). Le faciès de frottement présente des déformations plastiques, un effet de délaminage du à l'affaiblissement de l'interface charge matrice suite aux cycles de

déformations successifs est aussi observé (Figure 3.25-b). Cet effet conduit à un détachement de débris d'usure (Figure 3.25-c). L'usure du composite à 10% de graphite est une usure douce.

Les figures 3.25-d et e montrent la surface de la bille en 100Cr6 correspondante. Des débris de tailles variables et plus ou moins agglomérés sont présents, cependant ils laissent apparaître un lit de poudre couvrant une partie de la surface. Ce lit présente le film de transfert en cours d'alimentation. Suite à chaque passage, une plus au moins grande quantité de matière est accrochée à la surface de la bille. Il apparaît dans ce cas que la réactivité de surface est plus élevée comparativement à celle du PA et aux composites PA/MoS₂. Cela signifie que les chances d'avoir des interactions de nature adhésive sur les deux corps en contact sont plus importantes, et donc d'apporter de la matière au film de transfert (Souchet, 2004).

4.3. Conclusion

En conclusion, l'étude des composites PA/lubrifiant solide, obtenus par injection directe, a permis de mettre en évidence quelques conséquences de la présence des lubrifiants de structure lamellaire sur le comportement tribologique du PA, dans les conditions étudiées.

✓ Une usure adhésive sévère et une dégradation importante se sont produites sur la surface frottée du PA.

✓ L'incorporation des particules de graphite semble atténuer les phénomènes de dégradation pour les composites traités. Le graphite joue un rôle crucial dans l'amélioration du comportement tribologique de l'interface acier/polymère à cause de sa structure lamellaire. Les observations montrent que la présence du graphite favorise l'alimentation du film de transfert à la surface de l'antagoniste. L'ampleur de la détérioration de la piste d'usure diminue quand la fraction massique du graphite ajoutée augmente. Un taux optimum de 10% en masse de graphite présente les meilleures propriétés en frottement et en usure.

✓ L'insertion de différents taux de MoS₂ donne naissance à des phénomènes de délamination. Le détachement de plaquettes entières de la surface usée des composites en PA résulte d'une décohésion entre les interfaces des particules de MoS₂ et le PA. En conséquence, une légère amélioration dans le comportement tribologique est observée comparativement aux composites PA/Gr. La meilleure réponse tribologique est obtenue pour une fraction massique de 7% en MoS₂.

5. Impact du prétraitement des poudres de lubrifiants solides sur la réponse tribologique des composites

L'objet de ce volet est d'investiguer l'effet de la méthodologie d'élaboration sur les propriétés en frottement et en usure des composites de l'étude. Comme on l'a signalé au chapitre précédent (séquence 2.3), cette méthodologie comporte une première phase de prétraitement des poudres suivie d'une seconde phase de mélangeage et de micro-injection.

5.1 Cas des composites en PC

5.1.1 Frottement et usure des composites en PC/MoS₂

La figure 3.26-a présente les courbes superposées de l'évolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycle pour les composites en PC à différents taux massiques de MoS₂ prétraité. En faisant la comparaison avec la méthode d'injection directe, l'allure générale des courbes et la variation du coefficient de frottement en fonction du taux massique de MoS₂ apparaissent similaires.

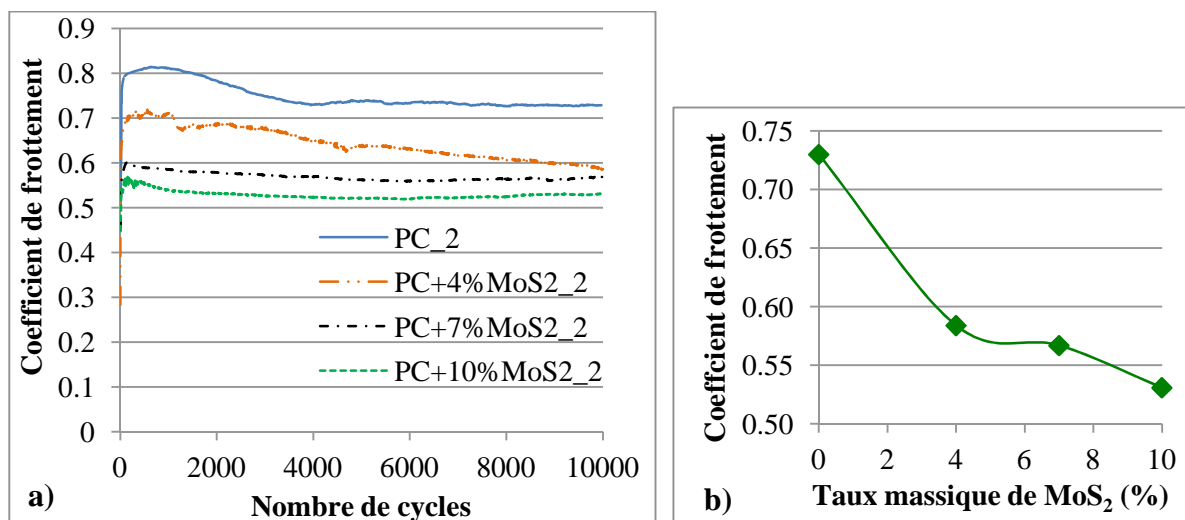


Figure 3.26 (a) : Évolution du coefficient de frottement moyen en fonction des nombres de cycles pour les composites en PC à différents taux massiques de MoS₂ prétraité ; (b) : Évolution du coefficient de frottement moyen à 10 000 cycles des composites en PC à différents taux de MoS₂ prétraité

La figure 3.26-b présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du taux massique (en %) de MoS₂ à 10 000 cycles de frottement par glissement. Le coefficient de frottement diminue remarquablement en fonction du taux de MoS₂, il passe de 0,73 dans le

cas du PC à 0,53 suite à l'insertion de 10% en masse de poudre de MoS₂ prétraitée. La valeur stabilisée (à 10 000 cycles) du coefficient de frottement du PC mélangé et micro-injecté (PC_2) est légèrement supérieure à celle obtenue avec le PC injecté directement (égale à 0,70).

Similairement, le volume d'usure montre une diminution progressive de ses valeurs en fonction du taux massique de la poudre de MoS₂ prétraitée (Figure 3.27). La valeur initiale à 0% de MoS₂ est de $6,15 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ et elle passe à $3,15 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour un taux massique de MoS₂ égal à 10%. Le volume d'usure du PC_2 semble augmenter aussi en le comparant à celui du PC directement injecté, il varie de $4,03 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour le directement injecté à $6,15 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour le mélangé micro-injecté. D'une manière générale, les mêmes conclusions peuvent être tirées de l'apport bénéfique porté à une matrice en PC en termes de frottement et d'usure suite à l'ajout de certaines fractions massiques de MoS₂.

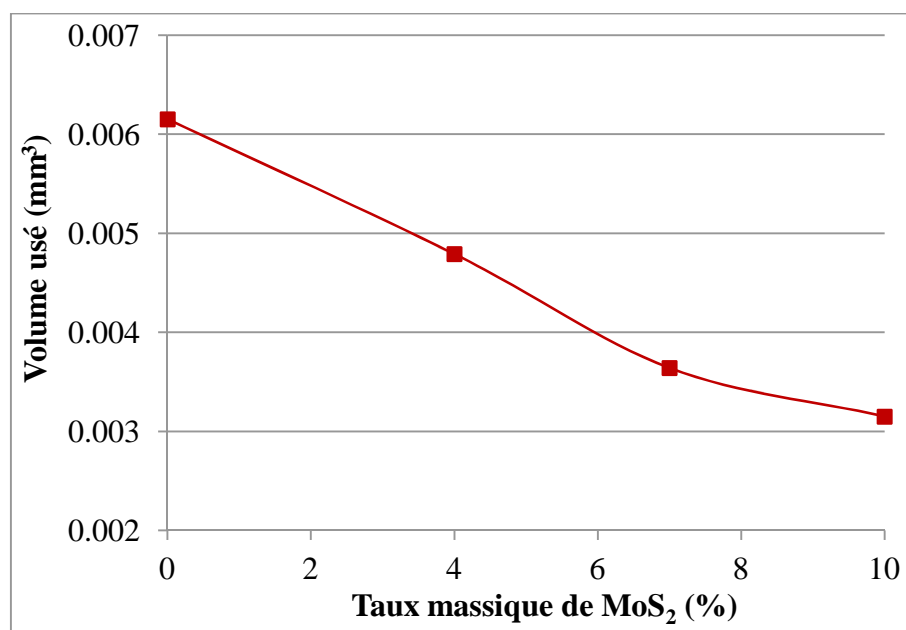


Figure 3. 27 Evolution du volume usé (mm³) des composites en PC élaborés avec la deuxième méthodologie en fonction du taux massique de MoS₂ prétraité, 10 000 cycles de frottement par glissement

5.1.2 Frottement et usure des composites en PC/Gr

Les paragraphes suivants se focaliseront sur l'impact du second procédé d'élaboration sur le comportement tribologique des composites PC/Gr. L'allure générale des courbes de

frottement des composites (Figure 3.28-a) montre une diminution de l'intensité du pic de frottement par rapport à celle du PC_2. De légères instabilités sont présentes au cours des cycles de frottement, leur fréquence est moindre que celle obtenue avec les composites en PC/Gr directement injectés. On note aussi une légère amélioration du coefficient de frottement en fonction du pourcentage massique de la poudre de graphite ajoutée. À 10 000 cycles de frottement par glissement (Figure 3.28-b), le coefficient de frottement diminue à mesure que le taux massique de graphite augmente, sa valeur passe de 0,73 dans le cas du PC_2 à 0,65 dans le cas du composite à 10% massique de poudre de graphite prétraitée.

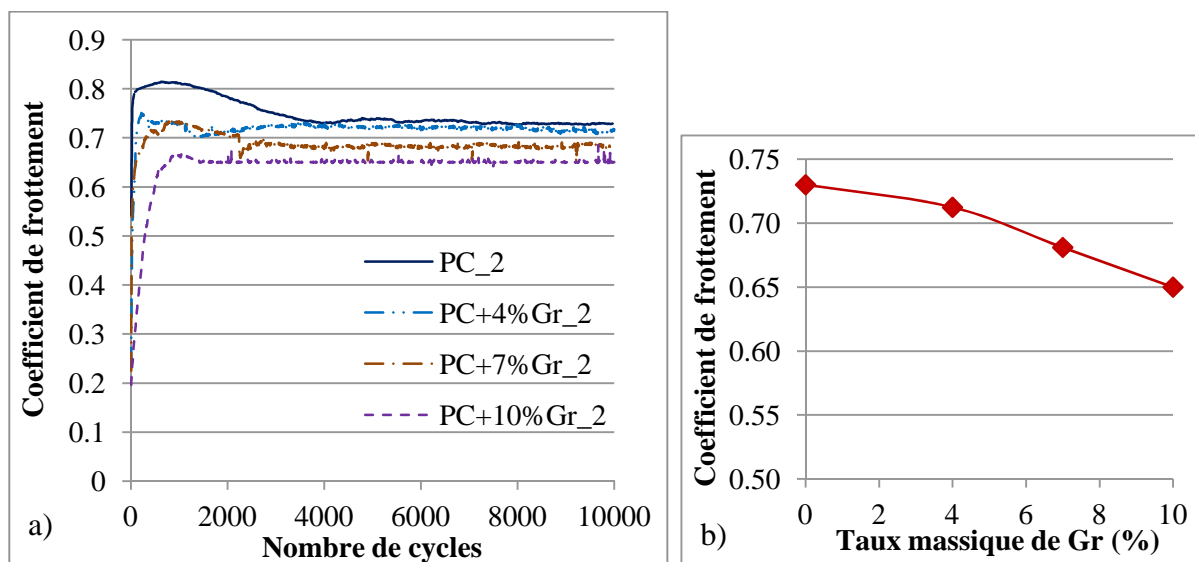


Figure 3.28 (a) : *Évolution du coefficient de frottement moyen en fonction des nombres de cycles pour les composites en PC à différents taux massiques de poudre de graphite prétraitée ; (b) : Évolution du coefficient de frottement moyen à 10 000 cycles des composites en PC à différents taux de poudre de graphite prétraitée*

L'examen de la figure 3.29 montre une légère diminution du volume d'usure des composites en PC en fonction du pourcentage massique de la poudre de graphite incorporée. La valeur passe de $6,1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour le PC_2 à $5,8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour le composite en PC_2 avec 10% massique de graphite. Ces résultats indiquent que l'ajout du graphite à la matrice en PC par la deuxième méthodologie d'élaboration améliore appréciablement la réponse en frottement et légèrement celle en usure.

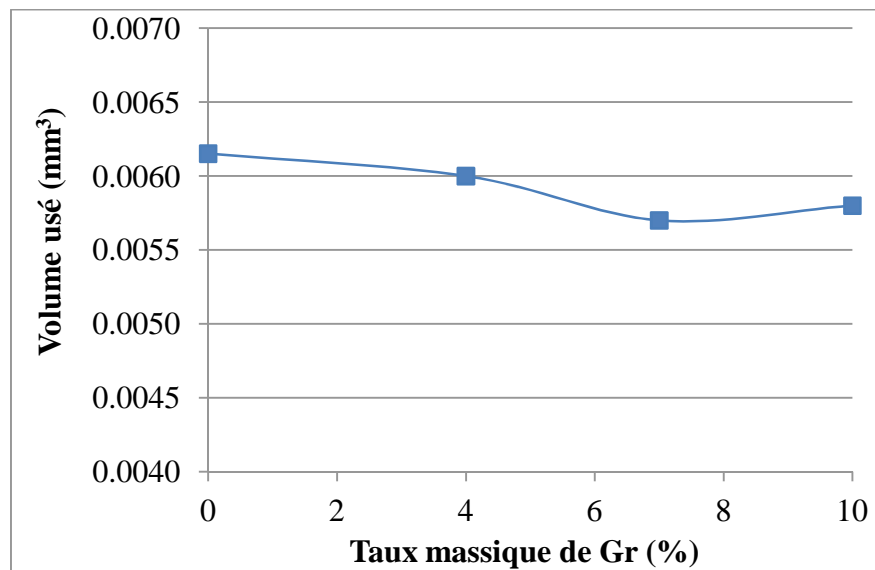


Figure 3.29 Evolution du volume usé (mm^3) des composites en PC élaborés avec la deuxième méthodologie en fonction du taux massique de Gr prétraité, 10 000 cycles de frottement par glissement

La figure 3.30 représente les micrographies optiques et les profils transversaux (obtenus à l'aide de l'Alicona) d'une sélection de faciès de frottement des composites en PC_2 à 10 000 cycles de frottement. L'examen des micrographies optiques montre la persistance des mêmes mécanismes que ceux cités précédemment. En effet, on peut discerner clairement les phénomènes de détachement et de redéposition des débris d'usure suite à de sévères déformations plastiques du faciès de frottement du PC_2 (Figure 3.30-a), de plus, le profil transversal typique de sa trace d'usure (Figure 3.30-d) montre la prépondérance des reliefs positifs et négatifs. De même, la micrographie optique du faciès de frottement du composite en PC_2 à 10% en masse de la poudre de MoS_2 prétraitée montre une abondante présence de stries d'abrasion et une diminution remarquable de la quantité de matière accumulée à l'extrémité de sa trace d'usure. Le profil transversal enregistre aussi la quasi-absence de reliefs positifs ce qui nous mène aux mêmes constatations que précédemment en termes de transformation de l'usure à un mécanisme plutôt abrasif. Pareillement, la trace d'usure du composite à 10% en masse de graphite montre la présence de fines stries peu profondes et une légère accumulation de la matière frottée à l'extrémité de la trace. Son profil transversal enregistre une trace creusée à l'intérieur de la zone de contact et la disparition des reliefs positifs. Dans ce cas, l'usure se transforme en une usure abrasive douce alors qu'une usure abrasive/adhésive sévère a été identifiée pour les composites formés par injection directe.

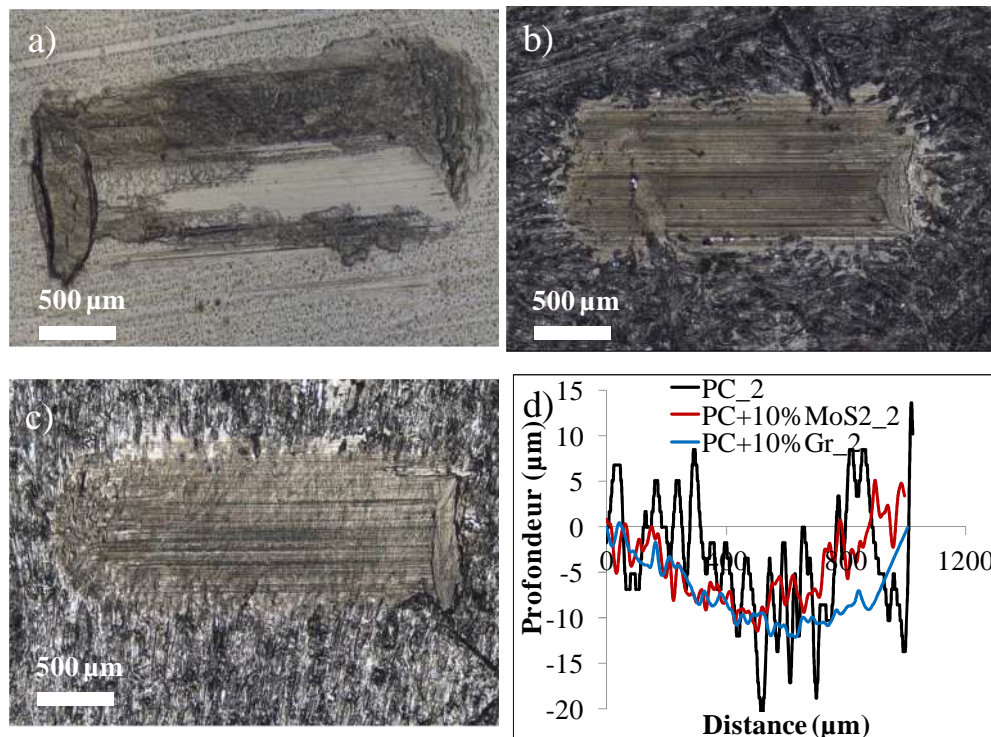


Figure 3.30 Micrographies optiques des pistes d'usure du PC_2 net (a), à 10% en masse de poudre de MoS₂ prétraitée (b) et à 10% en masse de poudre de Gr prétraitée (c) ; (d) : Profils transversaux superposés des pistes d'usure du PC_2 et ses composites, 10 000 cycles de frottement par glissement

5.1.3 Conclusion sur les essais de frottement des composites en PC

Toutes les observations effectuées confirment l'action bénéfique des poudres de lubrifiant solide prétraitées sur le comportement en frottement et en usure de la matrice en PC. En effet, l'utilisation de la seconde méthodologie d'élaboration a montré une amélioration des propriétés tribologiques des composites en PC surtout dans le cas des composites élaborés avec la poudre de graphite. Cette amélioration ne peut être, à priori, entraînée que par la modification des forces d'adhésion à l'interface particules de lubrifiant solide/matrice en PC. Cet effet sera mieux mis en évidence et discuté au chapitre suivant. Les tableaux ci-dessous récapitulent la variation des paramètres de frottement et d'usure observée pour le PC.

Tableau 3.5 Récapitulatif du coefficient de frottement à 10 000 cycles en fonction de la méthodologie d'élaboration pour les composites PC/lubrifiant solide

<i>% de MoS₂</i> <i>Frottement</i>	0	4	7	10	<i>% Gr</i>	4	7	10
<i>Méthodologie_1</i>	0,704	0,595	0,559	0,541	–	0,714	0,793	0,710
<i>Méthodologie_2</i>	0,730	0,584	0,567	0,531	–	0,712	0,681	0,650

Tableau 3.6 Récapitulatif du volume usé en fonction de la méthodologie d'élaboration pour les composites PC/lubrifiant solide après 10 000 cycles de frottement

<i>% de MoS₂</i> <i>Usure (×10⁻³ mm³)</i>	0	4	7	10	<i>% Gr</i>	4	7	10
<i>Méthodologie_1</i>	4,03	3,51	2,33	2,21	–	13,35	28,38	30,36
<i>Méthodologie_2</i>	6,15	4,79	3,64	3,15	–	6,00	5,70	5,80

5.2 Cas des composites en PA

5.2.1 Frottement et usure des composites en PA/MoS₂

Nous allons maintenant porter notre attention sur le comportement tribologique des composites en PA préparés avec la deuxième méthode d'élaboration. Les courbes suivantes montrent l'évolution du coefficient de frottement du PA en fonction du taux massique de poudre prétraitée de MoS₂ (en %). Les courbes de la figure 3.31-a montrent les mêmes allures que celles obtenues précédemment avec les composites en PA obtenus par injection directe. On observe en effet de nouveau la présence d'une zone de transition entre deux régimes de frottement ; l'un est faible et l'autre est plus fort. À 10 000 cycles de frottement, le coefficient de frottement du PA diminue en fonction du pourcentage de MoS₂ ajouté (Figure 3.31-b). Il passe de 0,225 pour le PA₂ net à 0,169 pour le composite en PA₂ avec 10% en masse de MoS₂.

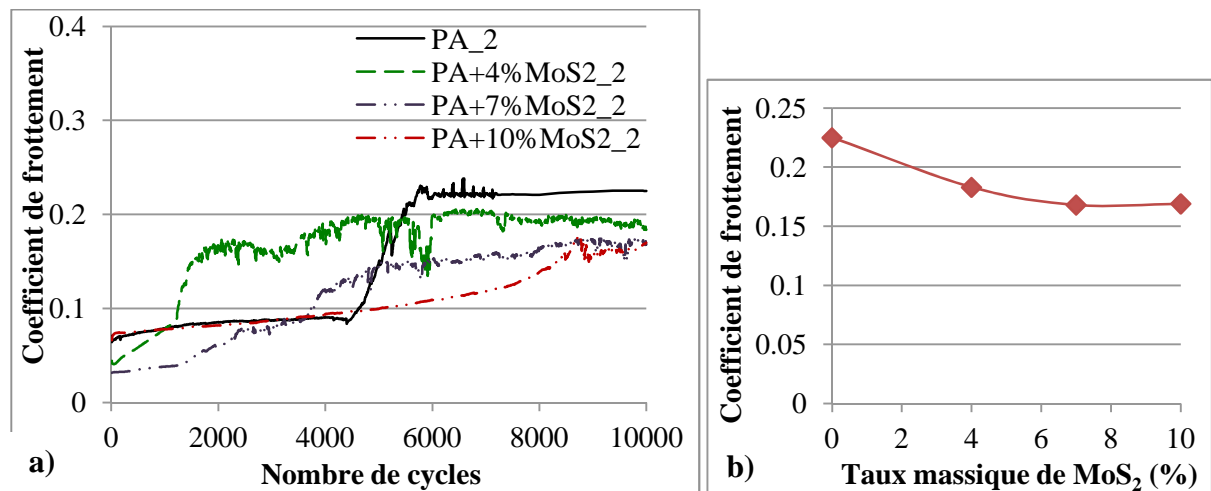


Figure 3.31(a) : Évolution du coefficient de frottement moyen en fonction des nombres de cycles pour les composites en PA à différents taux massiques de poudre de MoS₂ prétraitée ;
(b) : Évolution du coefficient de frottement moyen à 10 000 cycles des composites en PA à différents taux de poudre de MoS₂ prétraitée

Nous présentons sur la figure 3.32 les résultats issus des volumes d'usure obtenus avec les composites PA/MoS₂ évoqués ci-dessus.

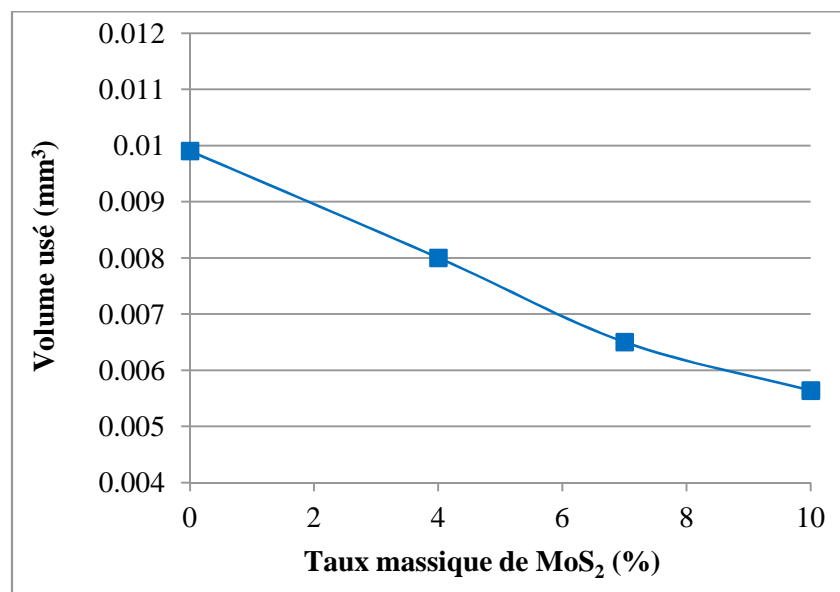


Figure 3.32 Evolution du volume usé (mm³) des composites en PA élaborés avec la deuxième méthodologie en fonction du taux massique MoS₂ prétraité, 10 000 cycles de frottement par glissement

À partir de la figure, il est aisé de constater que nous retrouvons bien le fait que l'insertion des particules de MoS₂ dans la matrice en PA donne un effet positif sur le volume d'usure. Le volume d'usure diminue de la valeur de $9,9 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour le PA_2 net à $5,63 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour le composite en PA_2 à 10% en masse de MoS₂. L'ampleur de cet effet positif semble être plus considérable en comparaison avec les composites élaborés par injection directe.

5.2.2 Frottement et usure des composites en PA/Gr

Étudions maintenant le cas des composites en PA élaborés avec une poudre de graphite prétraitée en utilisant la deuxième méthodologie. La figure 3.33-a compare le comportement en frottement des composites en PA_2 en fonction du nombre de cycles à différents taux massiques de graphite.

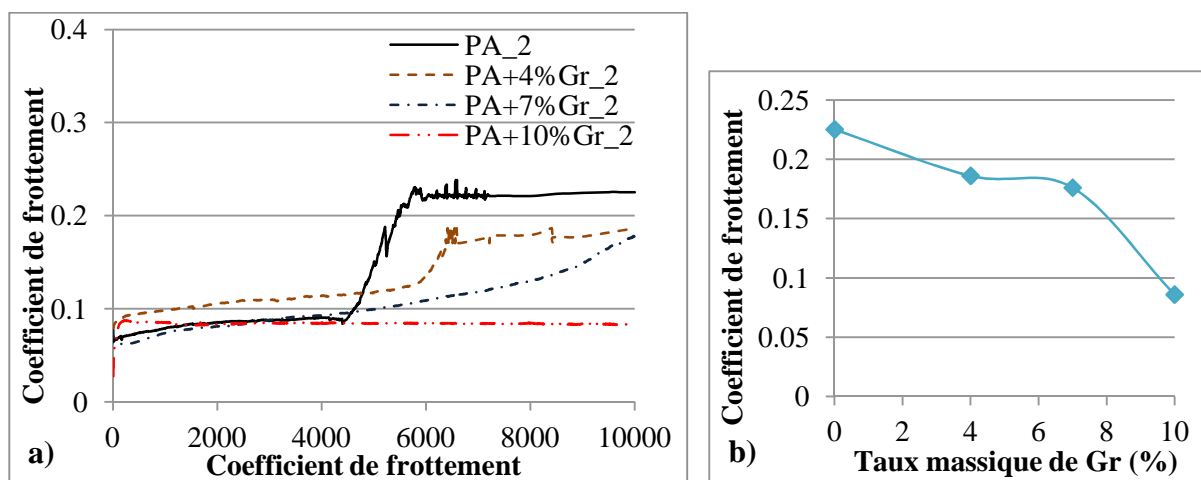


Figure 3.33 (a) : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles des composites en PA à différents taux massiques de poudre de Gr prétraitée ; (b) : Évolution du coefficient de frottement moyen à 10 000 cycles des composites en PA à différents taux massiques de poudre de Gr prétraitée

Une transformation de l'allure des courbes est observée avec le composite à 10% de graphite marquée par l'absence de la zone de transition et la maintenance d'un frottement faible tout au long des 10 000 cycles. À 10 000 cycles de frottement par glissement, la contribution positive du graphite est particulièrement visible sur la figure 3.33-b car le coefficient de frottement initial du PA_2 net est divisé quasiment par 3 suite à l'ajout de 10% en masse de poudre de graphite.

De même, le volume d'usure enregistre une réduction importante de ses valeurs, observée dès l'addition de 4% en masse de graphite (Figure 3.34). Ce dernier passe de $9,9 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ pour le PA_2 net à $5,41 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ pour le composite en PA_2 à 4% de graphite ajouté. Il atteint une valeur minimale, presque égale au cinquième du volume usé du PA, suite à l'insertion d'un taux 10% de graphite.

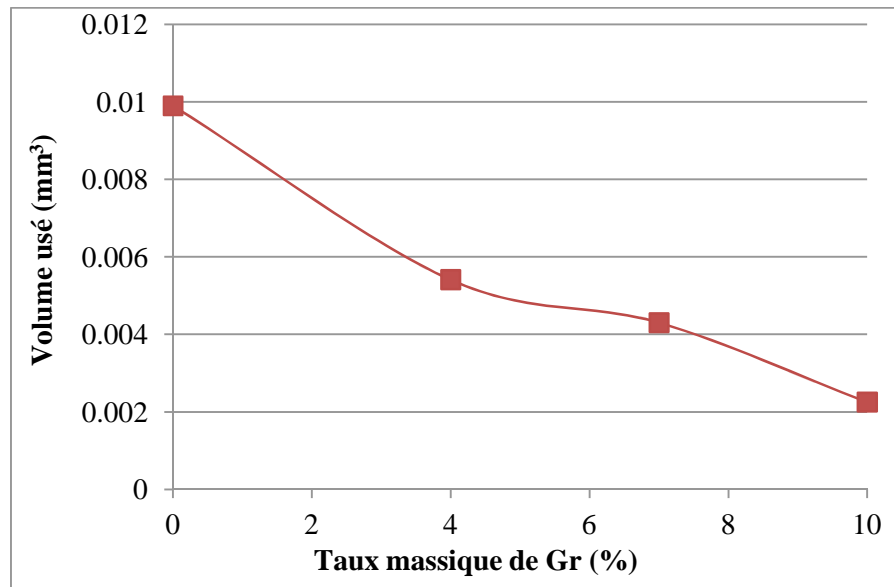


Figure 3.34 Evolution du volume usé (mm^3) des composites en PA élaborés avec la deuxième méthodologie en fonction du taux massique de Gr prétraité, 10 000 cycles de frottement par glissement

Même si la micrographie optique de la trace d'usure du PA_2 net n'apporte pas beaucoup d'informations à propos des micro-mécanismes d'usure obtenus suite à 10 000 cycles de frottement, il est possible de distinguer une usure adhésive marquée par la présence de déformations plastiques et de détachements de particules (Figure 3.35-a). Le profil transversal de la trace d'usure (Figure 3.35-d) enregistré à peu près en son milieu montre la présence de plusieurs pics d'aspérités de transfert et un faciès extrêmement rugueux. La micrographie optique du faciès de frottement du composite à 10% en masse de MoS_2 (Figure 3.35-b) montre un mécanisme de détachement de particules par délamination. Son profil transversal présente une forme proche de celle du PA_2 mais avec une plus faible profondeur (Figure 3.35-d). Cependant, la trace d'usure du composite à 10% en masse de graphite montre bien l'atténuation de l'intensité des mécanismes d'usure qui se transforme en une usure douce. On

constate aussi qu'il y a eu une légère baisse au niveau de la profondeur de la trace d'usure par rapport aux deux autres profils de la figure 3.35-d.

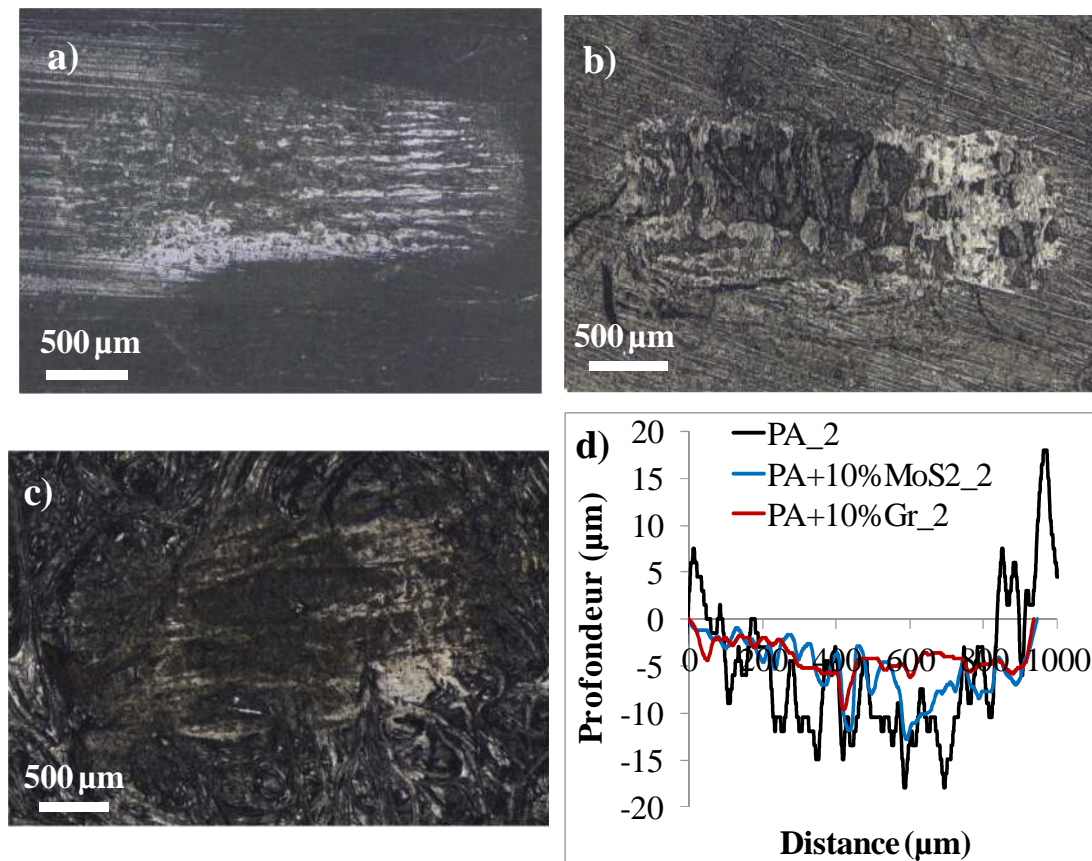


Figure 3.35 Micrographies optiques des pistes d'usure du PA_2 net (a), à 10% en masse de poudre de MoS₂ prétraitée (b), à 10% en masse de poudre de Gr prétraitée (c) ; (d) : Profils transversaux superposés des pistes d'usure du PA_2 et ses composites, 10 000 cycles de frottement par glissement

5.2.3 Conclusion sur les essais de frottement du PA

L'objectif de ces expérimentations est d'analyser l'impact du second procédé d'élaboration sur les paramètres de frottement et d'usure des composites en PA décrits précédemment. Les tableaux suivants récapitulent la variation de ces paramètres suite à 10 000 cycles de frottement.

Tableau 3.7 Récapitulatif du coefficient de frottement en fonction de la méthodologie d'élaboration pour les composites PA/lubrifiant solide à 10 000 cycles de frottement

<i>% de MoS₂</i> <i>Frottement</i>	0	4	7	10	<i>% Gr</i>	4	7	10
<i>Méthodologie_1</i>	0,192	0,176	0,160	0,210	–	0,147	0,085	0,060
<i>Méthodologie_2</i>	0,225	0,183	0,168	0,169	–	0,186	0,176	0,086

Tableau 3.8 Récapitulatif du volume usé en fonction de la méthodologie d'élaboration pour les composites PA/lubrifiant solide à 10 000 cycles de frottement

<i>% de MoS₂</i> <i>Usure ($\times 10^{-3}$ mm³)</i>	0	4	7	10	<i>% Gr</i>	4	7	10
<i>Méthodologie_1</i>	8,4	5,37	4,68	5,30	–	4,83	1,45	1,31
<i>Méthodologie_2</i>	9,90	8,00	6,50	5,63	–	5,41	4,30	2,25

D'un point de vue global, l'examen du bilan des valeurs numériques noté sur les tableaux 3.7 et 3.8 montre une baisse du coefficient de frottement et du volume d'usure en fonction du pourcentage massique de lubrifiant solide ajouté pour les deux différentes méthodologies. De même, on note que l'emploi de la deuxième méthodologie d'élaboration ne conduit pas à une amélioration au niveau des résultats quelque soit le taux de lubrifiant incorporé. Cette régression touche aussi le polymère à l'état net (comme constaté dans le cas du PC). Cela est probablement dû à la différence dans les procédés de transformation de la matière (notamment le passage par une étape de chauffage électrique, malaxage et cisaillement dans la deuxième méthodologie, ainsi que l'utilisation d'un processus de micro-injection avec des paramètres de réglage différents par rapport à ceux utilisés dans l'injection directe). En effet, les

phénomènes d'échauffement du polymère suite à un chauffage et une dissipation visqueuse sont doubles dans le cas de la deuxième méthodologie d'élaboration ce qui pourra affecter les propriétés structurales intrinsèques du polymère (Temimi-Maaref, 2006; Boutaous et *al.*, 2011).

6. Synthèse des résultats

La diversité des matériaux testés et la souplesse de l'utilisation du microtribomètre sphère-plan alterné ont permis de mettre en évidence certaines spécificités du comportement tribologique des composites de l'étude. La nature de la matrice thermoplastique ainsi que l'interface polymère/lubrifiant solide joue un rôle crucial sur la réponse tribologique des composites étudiés. Notons à ce niveau que les processus d'usure dans les contacts glissants sont supposés être induits par plusieurs facteurs comme la température de contact, la formation de films tribochimiques, les transformations microstructurales et la fusion des surfaces en contact (Huq et al., 1997; Avril, 2003). À travers cette étude, il est possible de penser que l'amélioration des performances tribologiques des composites est une conséquence de la présence du troisième corps (constitué des particules de lubrifiant solide compactées) dans la zone de portance du contact (cas des composites formés en PA 6-6). Cependant, les particules de lubrifiant solide libérées de la matrice doivent préserver l'intégrité de la matrice pour pouvoir s'affranchir des effets contraires obtenus avec les composites PC/Gr. La formation des films de lubrifiant solide doit permettre l'accommodation de vitesse entre les deux premiers corps en contact par un mécanisme de cisaillement au niveau des écrans formés par les films de lubrifiant solide (Berthier, 1988). De cette manière, le lubrifiant de structure lamellaire assure l'autolubrification du contact et limite singulièrement l'usure.

Chapitre IV

Caractérisation mécanique, micromécanique et microstructurale

QUATRIEME CHAPITRE

CARACTERISATION MECANIQUE, MICROMECHANIQUE ET MICROSTRUCTURALE

Après une première phase d'exposition et d'analyse du comportement tribologique des composites de l'étude, ce quatrième chapitre est dédié à la présentation et la discussion d'une seconde partie des résultats expérimentaux. En effet, l'objectif de ce volet est de décrire de manière synthétique le comportement mécanique des composites et de comparer les résultats obtenus pour les deux méthodologies d'élaboration citées précédemment. La détermination des propriétés mécaniques de ces composites sera opérée à travers des essais de traction. Afin de compléter au mieux cette étude, des tests de rayure ont été conduits. Par ailleurs, une étude microstructurale complémentaire a été entreprise visant à étudier l'impact des propriétés interfaciales « matrice/particule » sur le comportement mécanique.

1. Introduction

Cette étude vise à représenter, en premier lieu, les résultats des tests de traction uniaxiale élaborés sur les composites thermoplastique/lubrifiant solide. De ce fait, les fractions massiques de lubrifiants solides ajoutés aux polymères de l'étude ont été conservées. Tous les tests ont été conduits à une vitesse de traverse de 5 mm/min. La caractérisation du comportement mécanique des polymères chargés de particules de graphite ou de bisulfure de molybdène vise à explorer l'évolution des propriétés mécaniques avec le taux de charges. Une

étude complémentaire porte sur la caractérisation de l'adhésion à l'interface matrice/particule de lubrifiant solide, pour cela, des tests de rayure à charge progressive ont été effectués. Dans une dernière partie, la caractérisation microstructurale s'avère nécessaire pour identifier les mécanismes interfaciaux mis en jeu et l'impact de la méthodologie d'élaboration sur ces mécanismes. De ce fait, des observations au MEB de la surface fracturée des échantillons et des analyses par la technique de la tomographie aux rayons X ont été menées.

2. Caractérisation mécanique des composites par l'essai de traction uniaxiale

Cette partie consiste à déterminer l'effet de l'insertion de différents taux de lubrifiant solide sur le comportement mécanique des matrices thermoplastiques de l'étude mis en forme par deux procédés d'élaboration différents. À cette fin, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés en gardant une vitesse de traverse fixe égale à 5 mm/min.

2.1. Caractérisation mécanique des composites directement injectés

En premier lieu, la caractérisation mécanique par l'essai de traction sera exposée en focalisant l'étude sur les échantillons élaborés par injection directe à des fractions massiques de 0%, 2%, 4%, 7% et 10% en masse de lubrifiant solide.

2.1.1. Influence des lubrifiants solides sur les propriétés mécaniques des composites en PC

Le comportement en traction uniaxiale des composites PC/MoS₂ est représenté sur la figure 4.1. L'examen de cette figure, montre une variation notable de la réponse mécanique des éprouvettes selon le taux massique de MoS₂ inséré. La rupture des éprouvettes en PC est obtenue pour une déformation de l'ordre de 10%. Cependant, une addition des taux massiques de MoS₂ supérieurs à 4% provoque une rupture prématurée des éprouvettes avant même d'atteindre la contrainte d'écoulement plastique. La déformation à la rupture moyenne à 4% de MoS₂ est de 3,02%. Elle est de 1,76% pour les échantillons en PC à 10% MoS₂. Les variations du module d'Young, de la résistance maximale (R_m) et de la déformation à la rupture (ϵ_r) en fonction du taux massique MoS₂ sont portées sur la figure 4.2.

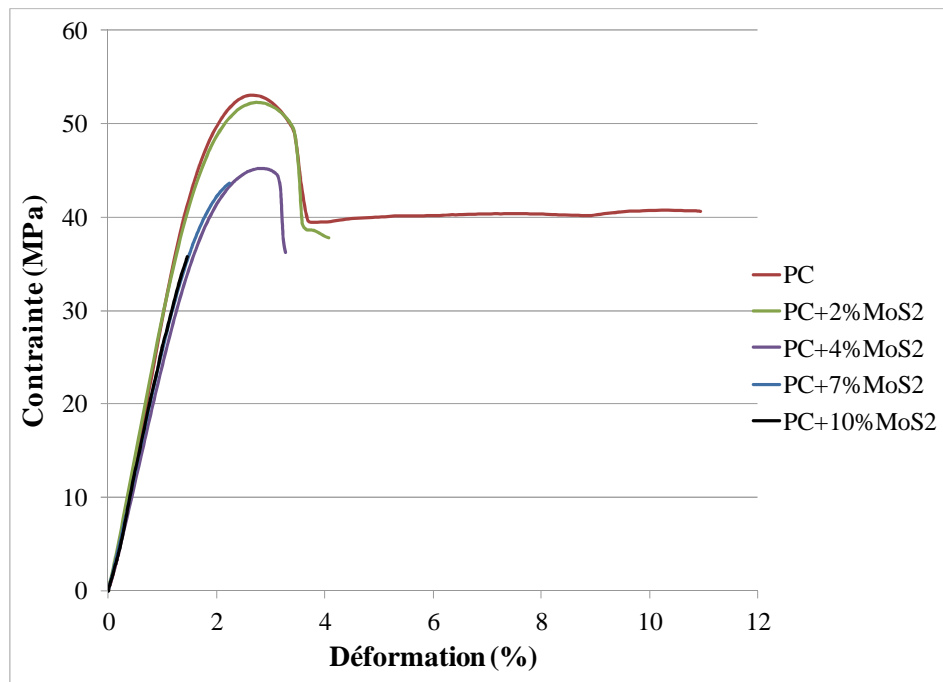


Figure 4.1 Courbes conventionnelles typiques de traction des composites en PC à différents taux massiques de MoS₂

L'examen de la figure 4.2. montre une diminution progressive des propriétés de résistance et de rigidité des composites en PC/MoS₂. La valeur de la résistance mécanique passe de 55,32 MPa pour le PC à 37,7 MPa pour le PC à 10% de MoS₂. De même, La valeur du module d'élasticité passe de 2934 MPa pour le PC à 2589 MPa pour le PC à 10% en masse de MoS₂.

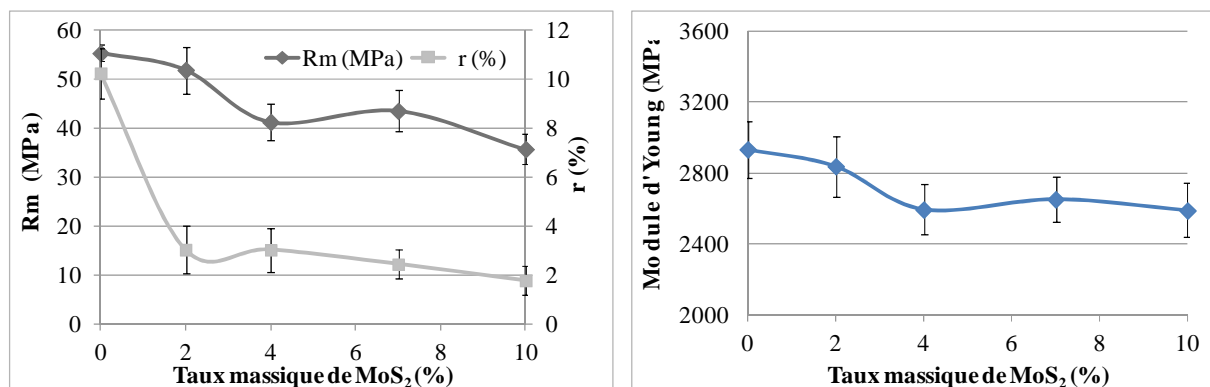


Figure 4.2 Évolution des propriétés mécaniques des composites en PC avec le taux massique de MoS₂

Similairement au cas de la poudre de bisulfure de molybdène, l'addition de graphite dans le PC a été reproduite avec les mêmes fractions massiques et on a réalisé des essais de traction uniaxiale dans les mêmes conditions. La figure 4.3 montre l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour les composites PC/graphite. Sur cette figure, il apparaît qu'une rupture prématurée de l'éprouvette se développe à des fractions massiques de graphite supérieures ou égale à 2%, le composite subit une rupture avant même d'atteindre le plateau d'écoulement plastique. La valeur moyenne de la déformation à la rupture à 10% en masse de graphite est devenue extrêmement faible de l'ordre de 0,92%.

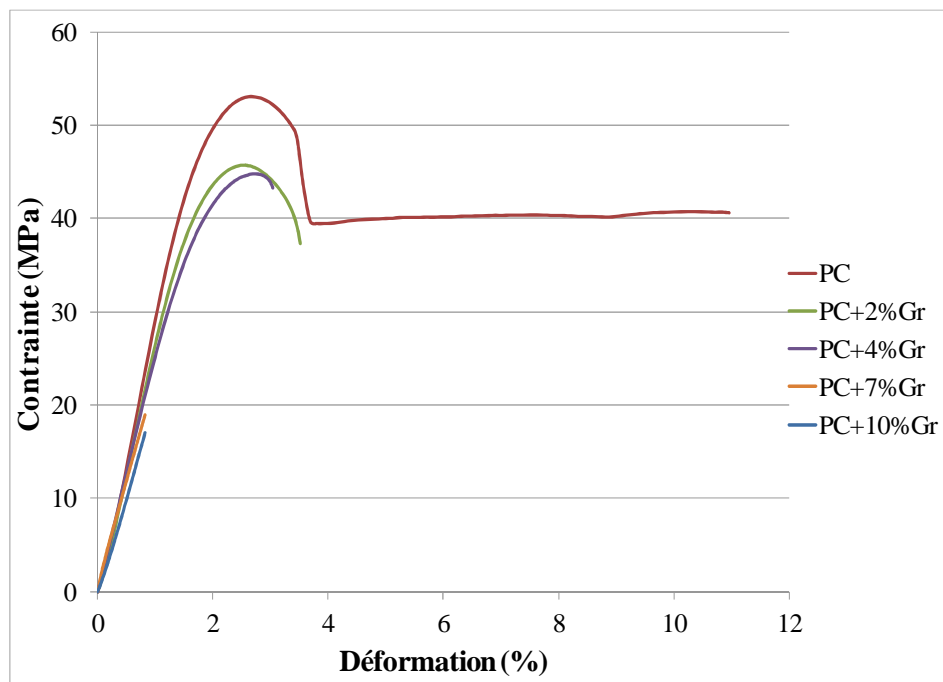


Figure 4.3 Courbes conventionnelles typiques de traction des composites en PC à différents taux massiques de graphite

La figure 4.4 montre clairement une chute notable des valeurs moyennes de la déformation à la rupture (ϵ_r) dès l'addition de 2% en masse de graphite. Les valeurs des trois propriétés mécaniques représentées sur la figure 4.4 montrent une chute considérable pour un taux de 7% en masse de la poudre de graphite. À ce pourcentage, la valeur moyenne de la résistance mécanique passe de 55,32 MPa à 20,65 MPa, similairement, le module élastique passe de 2994 MPa à 2107 MPa.

À partir de ce qui précède, on déduit aisément que l'introduction de la poudre de graphite dans le polymère en PC a causé une dégradation des propriétés mécaniques du polymère et

que cette dégradation s'accroît avec la concentration de ce lubrifiant solide. Une rupture fragile des éprouvettes, située dans la zone de déformation élastique, apparaît à partir de 7% en masse de graphite.

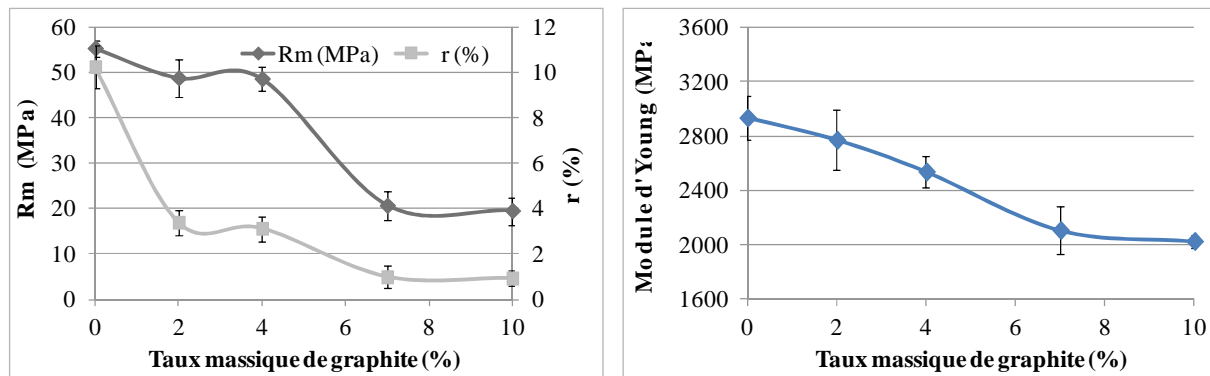


Figure 4.4 Évolution des propriétés mécaniques des composites en PC avec le taux massique de graphite

Dans cette section 2.1.1, nous avons constaté que l'addition de différents taux de lubrifiant solide à une matrice en PC altère les propriétés mécaniques du polymère. Cet effet est d'autant plus prononcé que le taux de lubrifiant solide incorporé est élevé. De plus, en comparant l'effet de l'addition du graphite et du MoS₂, on constate que le graphite affecte le comportement mécanique du PC beaucoup plus que le MoS₂. Cet effet est remarqué par une rupture extrêmement fragile des échantillons à partir de 7% en masse de graphite incorporé. Ce résultat est en parfait accord avec nos travaux réalisés sur des composites en ABS/graphite (Ben Difallah et al., 2012a). Les résultats ont montré une diminution significative du module élastique et de la déformation à la rupture suite à l'insertion du graphite à la matrice ABS. Ramasubramanian *et al.* ont réalisé des travaux similaires sur l'influence de l'introduction de particules de lubrifiant solide, à savoir le graphite et le MoS₂, sur le comportement mécanique en traction et en compression de l'UHMWPE (Ramasubramanian et al., 1993). Ces auteurs ont déduit que l'altération des propriétés mécaniques de ce polymère dépend fortement de la structure cristalline intrinsèque et de la taille des molécules du lubrifiant solide. De plus, elle est influencée par les répulsions électrostatiques entre les molécules de lubrifiant solide et les chaînes du polymère. Notons aussi que l'effet de la taille des particules peut jouer un rôle important sur le comportement mécanique des polymères (Fu et al., 2008; Chao et al., 2013). Les études montrent que plus la taille des particules est petite, meilleure est la réponse

mécanique au sein des composites (Wacharawichanant et *al.*, 2008; He et *al.*, 2008). De ce fait, en examinant la taille des particules de poudres de lubrifiant solide ajoutées (chapitre II, section 1.2), on constate que la taille des particules de graphite est supérieure à celles du MoS₂. Cet effet peut être la cause d'une dégradation plus élevée avec les inclusions de graphite.

2.1.2. Influence des lubrifiants solides sur les propriétés mécaniques des composites en PA

Une seconde série d'éprouvettes en PA6-6 a été produite afin de tester le comportement en traction des échantillons à différents taux massiques de lubrifiant solide ajoutés. La figure 4.5 illustrent l'évolution des allures typiques des courbes de traction des composites en PA à différents taux massiques de MoS₂. L'examen de la figure montre une dégradation notable des propriétés mécaniques du PA6-6 qui est d'autant plus accentuée que le taux de MoS₂ est élevé. À partir de 7% en masse de MoS₂, la rupture des éprouvettes s'est produite avant le plateau d'écoulement plastique montrant ainsi un caractère à dominance fragile. Les caractéristiques mécaniques les plus significatives sont représentées sur la figure 4.6.

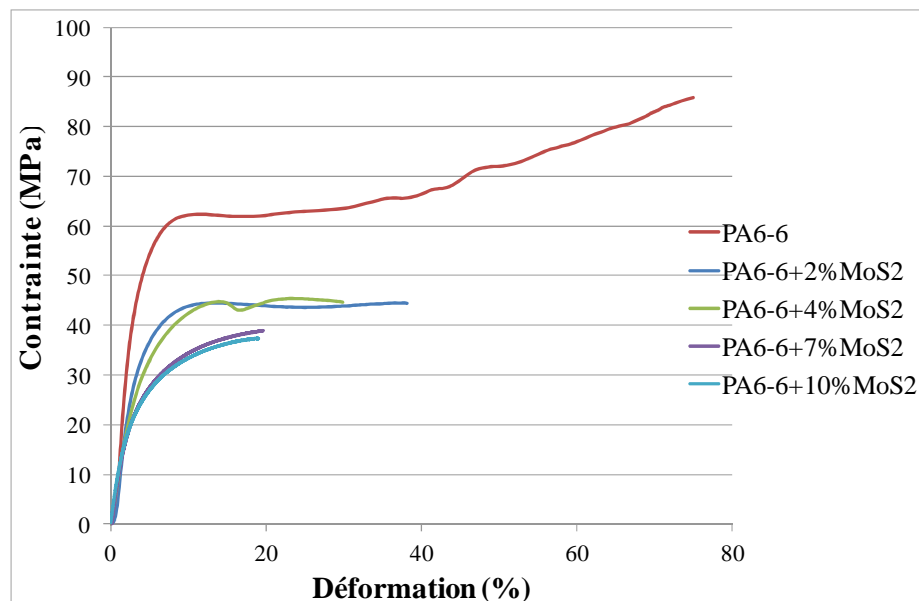


Figure 4.5 Courbes conventionnelles typiques de traction des composites en PA6-6 à différents taux massiques de MoS₂

La figure 4.6 montre que l'insertion de 2% en masse de MoS₂ engendre une baisse notable des valeurs de la résistance mécanique et de la déformation à la rupture. La valeur moyenne

de la déformation à la rupture qui était initialement de 71% passe à 41,25% pour le composite en PA6-6 à 2% de MoS₂ alors que la valeur moyenne de la résistance mécanique passe de 84,17 MPa à 45 MPa. Le module élastique a tendance à diminuer de façon quasi-linéaire avec l'augmentation du taux de MoS₂, et ce, jusqu'à un pourcentage massique de 7% au-delà duquel il augmente légèrement.

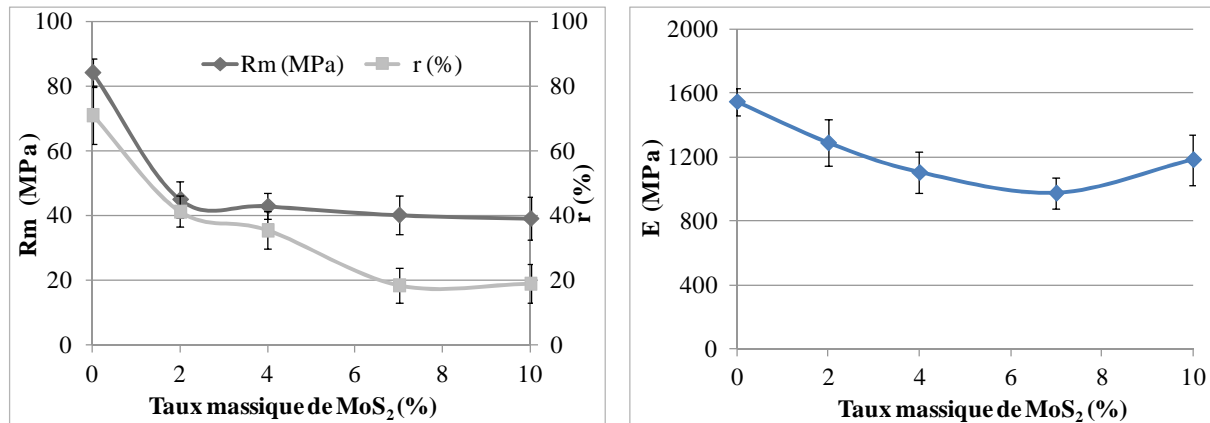


Figure 4.6 Évolution des propriétés mécaniques des composites en PA6-6 avec le taux massique de MoS₂

Dans les paragraphes précédents de la section 2.1.2, nous avons porté une attention particulière au comportement en traction du PA6-6 à différents taux de MoS₂. La partie suivante concerne l'étude du comportement mécanique de ce même polymère en insérant des taux similaires de graphite. À cette fin, une autre série d'essais de traction a été effectuée. Les courbes typiques de traction résultantes sont représentées sur la figure 4.7.

De la même manière que dans le cas du MoS₂, nous retrouvons une altération importante des propriétés mécaniques pour les quatre fractions massiques considérées du graphite. Pour des taux de graphite supérieurs à 7% en masse, il y a rupture avant le plateau d'écoulement plastique montrant un caractère à dominance fragile. Afin de mieux comprendre l'influence de l'addition du graphite sur le comportement en traction du composite, les évolutions des principales caractéristiques mécaniques en fonction du taux de charges sont portées sur la figure 4.8.

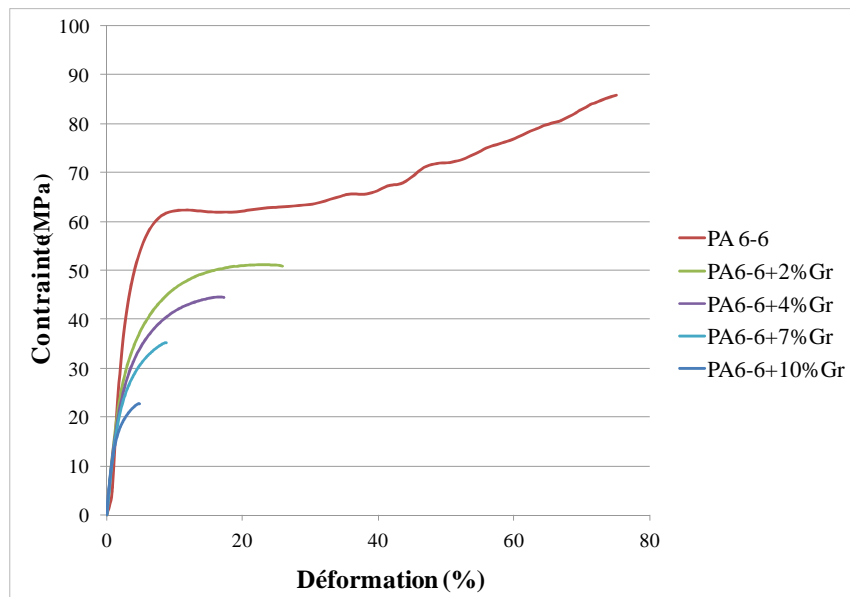


Figure 4.7 Courbes conventionnelles typiques de traction des composites en PA6-6 à différents taux massiques de graphite

À partir de la figure, on note que l'addition de 10% de graphite dans la matrice en PA6-6 affecte notablement la valeur de la déformation à la rupture qui chute de 71% à 4,28%.

Similairement, on note une chute de la résistance mécanique qui passe de 84,17 MPa à 22,68 MPa. De plus, on observe une régression au niveau du module élastique qui passe d'une valeur de 1544 MPa pour le PA6-6 à 1218 MPa à 7% de graphite additionné. L'examen détaillé des principales propriétés mécaniques du PA et de ses composites en graphite montre donc une forte altération des caractéristiques mécaniques d'autant plus importante que le taux de charges est élevé. Le graphite semble dégrader les caractéristiques du polymère plus que le MoS₂.

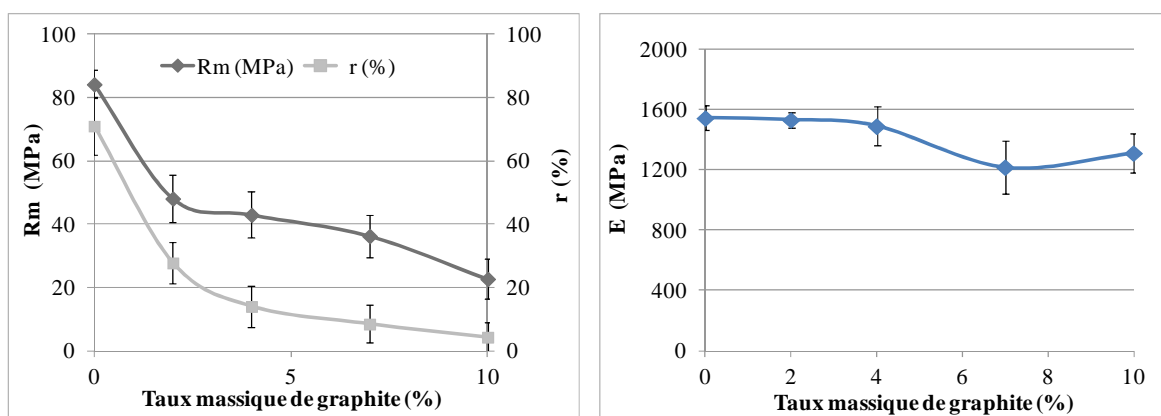


Figure 4.8 Évolution des propriétés mécaniques des composites en PA6-6 avec le taux massique de graphite

2.1.3. Conclusion sur les caractéristiques mécaniques en traction des composites injectés directement

Cette partie concerne l'étude de l'effet de l'incorporation de deux types de lubrifiants sous forme de poudre aux polymères thermoplastiques (PC et PA6-6) élaborés par injection directe. La réponse mécanique en traction des composites varie selon la nature de la matrice thermoplastique ainsi que selon la nature et le taux du lubrifiant solide. En effet, le PC de structure amorphe semble être extrêmement fragilisé par l'addition du lubrifiant solide. Le PA, de structure semi-cristalline, montre un caractère à dominance fragile à partir d'une certaine fraction massique de lubrifiant solide. Ramasubramanian *et al.* expliquent ce résultat par l'absence de chaînes cristallines à partir desquelles le lubrifiant solide puisse suivre l'alignement et donc glisser dans des mêmes directions de glissement, (Ramasubramanian *et al.*, 1993). Wang *et al.* prétendent que cette altération est due à la difficulté de l'établissement des liaisons chimiques entre le polymère et la poudre de lubrifiant solide, (Wang *et al.*, 2005). Par ailleurs, les résultats ont montré que le graphite altère notablement le polymère en comparaison avec le MoS₂. Ce résultat est probablement dû à de fortes répulsions électrostatiques entre les molécules de graphite et les chaînes du polymère. La taille la plus importante des particules de graphite peut aussi être la cause de ce résultat.

2.2. Impact du prétraitement des poudres de lubrifiants solides sur la réponse mécanique des composites

Dans les paragraphes suivants, on exposera l'effet de la préparation des échantillons par la seconde méthodologie d'élaboration sur le comportement en traction des composites de l'étude. De ce fait, plusieurs séries d'échantillons à 0%, 4%, 7% et 10% en masse de lubrifiant solide ont été préparées. Les propriétés mécaniques les plus significatives seront mesurées et comparées. D'une manière générale, les courbes conventionnelles de traction ont conservé leurs allures, elles ne seront pas représentées dans ce qui suit.

2.2.1 Cas des composites en PC

L'examen des propriétés mécaniques des composites PC/MoS₂ montre une régression générale de celles-ci quand le taux de poudre de MoS₂ prétraitée augmente (Figure 4.9). La résistance mécanique et le module élastique diminuent faiblement d'une façon quasi-linéaire. La valeur de la résistance mécanique passe de 51,90 MPa à 42,08 MPa suite à l'incorporation de 10% en masse de MoS₂, de même, le module élastique passe d'une valeur de 2910 MPa à

une valeur de 2650 MPa. Notons aussi que la déformation à la rupture diminue à fur et à mesure que le taux de MoS₂ augmente. Nous remarquons néanmoins que celle-ci arrive à atteindre la zone de déformation plastique pour les diverses fractions massiques de MoS₂ ajoutées. La déformation à la rupture passe de 10,60% pour le PC à 4,27% pour le composite PC+10% MoS₂.

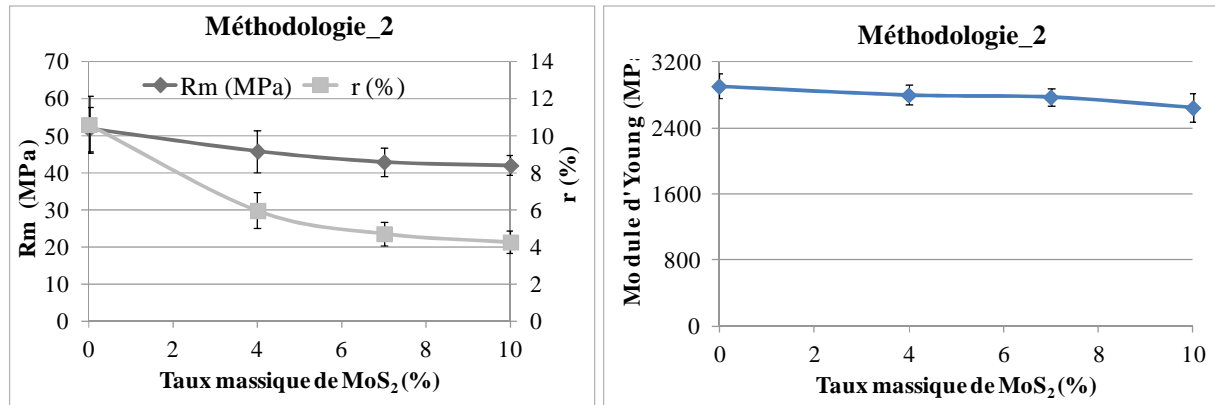


Figure 4.9 Évolution des propriétés mécaniques des composites en PC, élaborés par la seconde méthodologie, avec le taux massique de MoS₂

Les propriétés mécaniques des composites PC/graphite élaborés avec le prétraitement des poudres sont représentées sur la figure 4.10. On remarque que, similairement au cas de la poudre de MoS₂, le graphite affecte défavorablement le comportement en traction du polymère étudié. Cela se traduit principalement par une légère diminution au niveau de son module élastique et de sa résistance à la traction ainsi qu'une importante décroissance au niveau de la déformation à la rupture dès l'addition de 4% en masse de graphite. La valeur de la déformation à la rupture passe de 10,60% pour le PC à 4,27% pour le composite à 4% en masse de graphite.

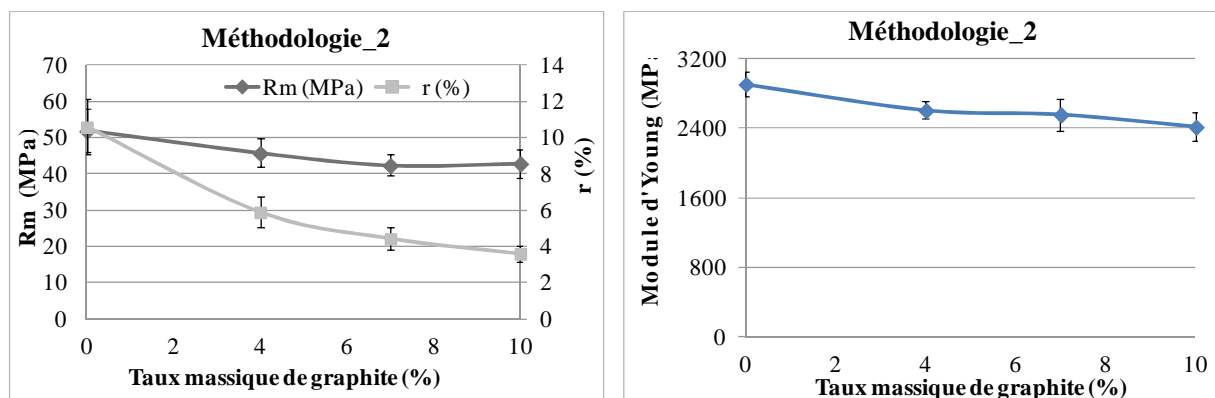


Figure 4.10 Évolution des propriétés mécaniques des composites en PC, élaborés par la seconde méthodologie, avec le taux massique de graphite

L'examen des différentes propriétés mécaniques obtenues montre de faibles écarts types en les comparant à ceux obtenus avec la première méthode, cela signifie que la dispersion des valeurs est moindre et qu'il y a une meilleure reproductibilité des résultats. Cet effet pourra être attribué à l'ajout d'une étape de mélangeage dont le rôle est la contribution à éliminer les effets d'agglomération des particules de lubrifiants solides. Les particules agglomérées présentent un terrain favorable à la concentration des contraintes et l'apparition des microfissures, ce qui conduit à une fragilisation du composite (Suresha *et al.*, 2010). Cet effet sera mieux souligné dans le volet de caractérisation microstructurale par tomographie X. L'effet négatif de l'ajout du lubrifiant sous forme de poudre à la matrice en PC semble être atténué par la seconde méthodologie. Le tableau suivant récapitule la variation des propriétés de traction entre les particules traitées et non traitées du lubrifiant solide :

Tableau 4.1 Récapitulatif des propriétés de traction en fonction de la méthodologie d'élaboration pour les composites PC/lubrifiant solide

	%MoS ₂	Module (MPa)	m (MPa)	r (%)	%Gr	Module (MPa)	m (MPa)	r (%)
Méthodologie 1	0	2934	55,32	10,24	0	2934	55,32	10,24
	4	2595	41,24	3,02	4	2537	48,59	3,12
	7	2653	43,52	2,44	7	2108	20,65	0,98
	10	2589	35,70	1,77	10	2026	19,51	0,92
Méthodologie 2	0	2911	51,91	10,61	0	2911	51,91	10,61
	4	2803	45,91	5,98	4	2611	45,77	5,91
	7	2779	43,03	4,73	7	2561	42,45	4,45
	10	2651	42,08	4,28	10	2421	42,91	3,61

Dans la littérature, l'effet du traitement des additifs sur le module élastique et la résistance mécanique des composites est contradictoire. Cependant, certaines études ont mis en lumière des points importants de l'impact de huit agents de couplage différents sur les propriétés en traction des composites en PP/CaCO₃ (Demjén *et al.*, 1998). Les auteurs ont classé le silane amino-fonctionnel (AMP TES) employé comme étant un traitement réactif vu que la limite élastique et la résistance mécanique des composites ont augmenté en les comparant aux additifs non traités. Ils expliquent ce résultat par la présence des réactions chimiques entre des groupes amino et des groupes carboxyles formés sur les chaînes du PP au cours de l'étape d'homogénéisation (Demjén *et al.*, 1999). Le résultat de cette réaction est la formation d'un

fort groupement amide provoquant un couplage chimique, d'où, une amélioration de l'interaction à l'aire interfaciale entre le polymère et l'additif (Phueakbuakhao et *al.*, 2008). D'autres travaux ont été focalisés sur le rôle de deux agents de couplage différents sur les propriétés mécaniques des composites fibres/PC (Deng et *al.*, 2004). Pour cela, des modèles interfaciaux ont été construits et le travail d'adhésion a été calculé à partir des simulations de la dynamique moléculaire (MD). Les résultats ont montré une diffusion profonde des chaînes de PC sur la surface de l'AMPTES ce qui a provoqué une amélioration de la ductilité et a permis à l'interface AMPTES/PC d'entretenir la meilleure aptitude à la déformation. Dans notre cas, nous avons assisté à une amélioration des performances mécaniques des composites en PC suite au traitement des particules de lubrifiant avec l'AMPTES. Nous suggérons que la création de fortes liaisons chimiques pourra être entretenue vu que le polycarbonate présente sur sa chaîne polymérique un groupement carboxyle prêt à établir des liaisons chimiques fortes avec le silane employé.

2.2.2 Cas des composites en PA

Dans cette partie, on examinera les propriétés mécaniques issues des essais de traction uniaxiale pour les composites en PA chargés de lubrifiant solide sous forme de poudre traitée. La figure 4.11 expose la variation des propriétés sélectionnées en fonction du taux massique de MoS₂ ajouté. Une chute notable est observée pour ces caractéristiques suite à l'ajout de 7% en masse de poudre de MoS₂. Le module élastique initial de 1490 MPa passe à 1201 MPa, de même, la résistance mécanique varie de 76 MPa à 48 MPa et la déformation à la rupture passe de 63% à 18,30%. Au-delà de ce pourcentage massique, ces propriétés mécaniques évoluent très peu. La variation globale des caractéristiques en traction est proche de celle observée sans traitement des poudres mais avec un moindre écart type.

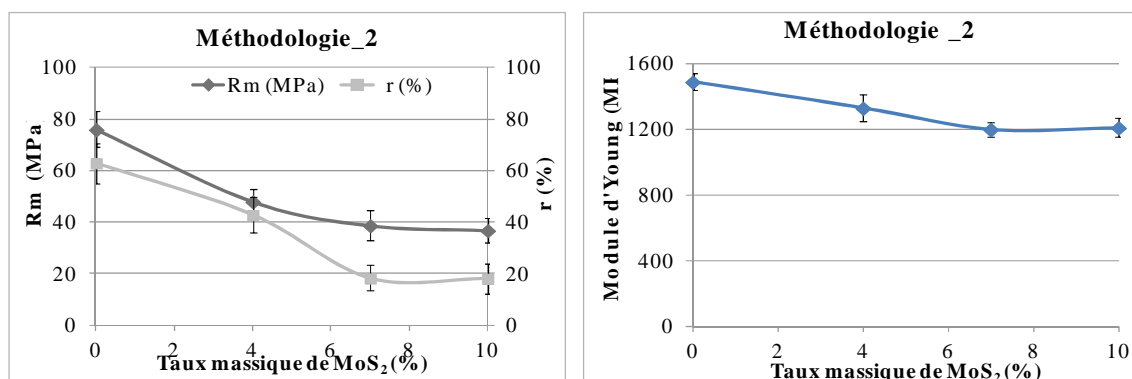


Figure 4.11 Évolution des propriétés mécaniques des composites en PA6-6, élaborés par la seconde méthodologie, avec le taux massique de MoS₂

Les variations des caractéristiques mécaniques des composites en PA6-6 chargés de graphite traité (Figure 4.12) sont différentes de celles observées dans le cas précédent. On observe que la résistance mécanique et la déformation à la rupture décroissent à fur et à mesure que le taux massique de la poudre de graphite augmente. Ils atteignent des valeurs minimales pour la fraction massique de graphite la plus élevée. Leurs valeurs passent de 76 MPa à 25 MPa en termes de résistance et de 63% à 6% en termes de déformation. De plus, on remarque que le module élastique diminue légèrement en fonction du taux de graphite ajouté.

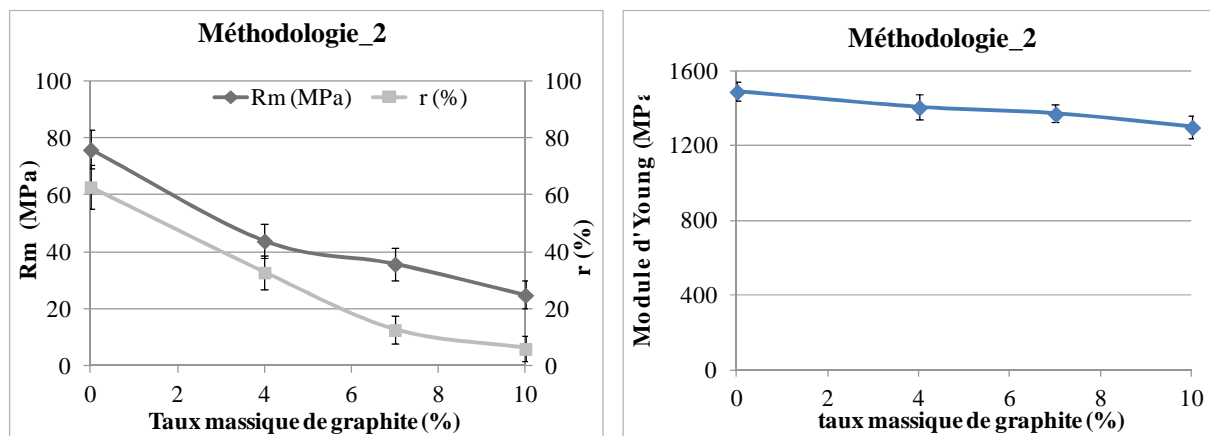


Figure 4.12 Évolution des propriétés mécaniques des composites en PA6-6, élaborés par la seconde méthodologie, avec le taux massique de graphite

D'une manière générale, on observe aussi une bonne reproductibilité des résultats en dépit de l'altération des caractéristiques mécaniques du PA6-6 suite à l'ajout des poudres traitées de lubrifiant. Le tableau 4.2 résume l'évolution de ces caractéristiques en fonction du taux et de la nature du lubrifiant ainsi qu'en fonction de la méthodologie d'élaboration.

D'un point de vue global, l'examen du tableau montre que le traitement des particules de lubrifiant solide ne contribue pas à une grande amélioration dans les propriétés mécaniques du PA6-6. Pour les deux types de lubrifiants employés, les différentes caractéristiques sont restées quasiment inchangées en comparaison avec la première méthodologie d'élaboration. Une explication possible serait la difficulté de l'établissement de fortes liaisons chimiques PA6-6/AMPTES. Les interactions entre le polymère et l'agent de couplage sont supposées être induites par de faibles liaisons chimiques de type Van Der Waals ou hydrogène, (Phueakbuakhao et al., 2008).

Tableau 4.2 Récapitulatif des propriétés de traction en fonction de la méthodologie d'élaboration pour les composites PA/lubrifiant solide

	%MoS ₂	Module (MPa)	m (MPa)	r (%)	%Gr	Module (MPa)	m (MPa)	r (%)
Méthodologie 1	0	1545	84,17	71	0	1545	84,175	71
	4	1103	42,92	35,47	4	1491	42,95	14,03
	7	973	40,17	18,50	7	1218	36,25	8,47
	10	1182	39,13	19,02	10	1312	22,68	4,28
Méthodologie 2	0	1490	75,98	62,91	0	1490	75,98	62,91
	4	1331	47,98	42,90	4	1405	43,91	32,90
	7	1201	38,68	18,30	7	1371	35,81	12,70
	10	1211	36,79	18,10	10	1300	24,91	6,09

2.2.3 Conclusion sur les essais de traction des composites élaborés avec le prétraitement des poudres

Le traitement de la surface des additifs est une technique très utilisée afin de modifier leurs interactions avec le polymère (Wang et al., 2003a; Wang et al., 2003b; Metin et al., 2004; Demjén et al., 1997). Dans notre cas, nous avons employé un amino silane désigné AMPTES afin de modifier les caractéristiques interfaciales entre les polymères étudiés et le lubrifiant solide sous forme de poudre. Cet agent de couplage a été classé comme étant un traitement réactif vu son impact positif sur les propriétés mécaniques des composites en PP/CaCO₃ (Demjén et al., 1998; Demjén et al., 1999; Demjén et al., 1997). Au moyen des essais de traction uniaxiale, nous avons remarqué une amélioration des caractéristiques mécaniques des composites en PC/poudre de lubrifiant traitée en les comparants aux résultats obtenus par injection directe. Cet effet positif pourra être attribué à la formation de fortes liaisons covalentes entre le polymère et l'agent de couplage adhérant à la surface de l'additif (Demjén et al., 1998; Phueakbuakhao et al., 2008; Deng et al., 2004). En contre partie, les propriétés mécaniques des composites en PA6-6/lubrifiant solide n'ont pas enregistré une grande amélioration de leurs valeurs par l'intermédiaire de ce second procédé d'élaboration. Nous avons noté que l'effet positif du traitement des poudres avec l'AMPTES, vu auparavant avec les composites en PC, a été atténué. Ce résultat peut être expliqué par la difficulté de

l'établissement des liaisons chimiques fortes entre le polymère et l'agent de couplage dans le second cas.

Nous avons remarqué aussi que l'étape d'homogénéisation employée dans la seconde méthodologie d'élaboration peut attribuer un effet bénéfique aux caractéristiques mécaniques des composites puisqu'elle réduit les phénomènes d'agglomération des particules responsables de leur fragilisation.

2.3. Conclusion

À partir de ce qui précède, nous avons effectué des tests de traction uniaxiale sur les échantillons composites élaborés avec deux méthodologies différentes. Aux termes de cette étude, nous pouvons proposer les remarques suivantes :

- ✓ Une dégradation importante du comportement mécanique du PC est obtenue pour des taux élevés de poudre de lubrifiant non traitée. Cet effet est souligné par une rupture extrêmement fragile située avant d'atteindre la limite élastique à des fractions massiques de 7% et 10% de poudre de lubrifiant.
- ✓ Similairement, les propriétés mécaniques du PA6-6 ont été altérées en ajoutant des inclusions de lubrifiant non traité. Cependant, les composites atteignent leurs limites d'élasticité dans la plupart des cas.

Le fait d'avoir une réponse différente à l'insertion d'une poudre de lubrifiant pour les deux polymères étudiés a été relié à la nature de la matrice employée et son aptitude à former des liaisons chimiques avec le lubrifiant incorporé (Ramasubramanian et *al.*, 1993; Wang et *al.*, 2005).

D'un point de vue global, le traitement des particules de lubrifiant solide par l' amino silane et la phase de mélangeage ont engendré une amélioration dans la réponse en traction des composites. Cependant, nous avons constaté que les meilleures réponses sont obtenues avec le PC. Nous suggérons que ce polymère présente une bonne aptitude à former des liaisons chimiques fortes avec l' amino silane employé comme agent de couplage (Demjén et *al.*, 1999; Phueakbuakhao et *al.*, 2008; Deng et *al.*, 2004). Contrairement, dans le cas du PA6-6 nous avons considéré que les liaisons établies entre le polymère et l'AMPRES sont chimiquement faibles (Phueakbuakhao et *al.*, 2008) .

Quelques soient la nature de la matrice ainsi que le type de procédé d'élaboration, le graphite altère notablement le comportement en traction du polymère en le comparant au MoS₂. Les

fortes répulsions électrostatiques entre les molécules de graphite et les chaînes du polymère (Ramasubramanian et *al.*, 1993) ainsi que la taille élevée des particules de graphite (Wacharawichanant et *al.*, 2008; He et *al.*, 2008) peuvent constituer une cause de ce résultat.

3. Analyse micromécanique de l'adhésion charge/matrice par le test de rayage

Nous nous intéressons dans cette partie aux résultats expérimentaux relevés suite à la réalisation des tests de rayage à charge progressive. Les paramètres des tests ont déjà été définis au second chapitre (section 3.2). À travers ces essais, plusieurs grandeurs peuvent être définies et investiguées à savoir la force tangentielle, les profondeurs de pénétration et résiduelle ainsi que l'émission acoustique.

Lors de nos tests en charge croissante, la pointe de l'indenteur se déplace sur la surface en augmentant d'une manière linéaire la force de contact jusqu'à atteindre une force normale maximale égale à 30 N. De ce fait, et même s'il est difficile d'exprimer l'adhésion d'une manière quantitative, la détermination de la charge critique pourra constituer un indice intéressant pour en approcher l'influence. La valeur de la force correspondant à l'apparition d'un endommagement spécifique représente la charge critique (Roy, 2008; Bucaille et *al.*, 2001; Bardon et *al.*, 2005).

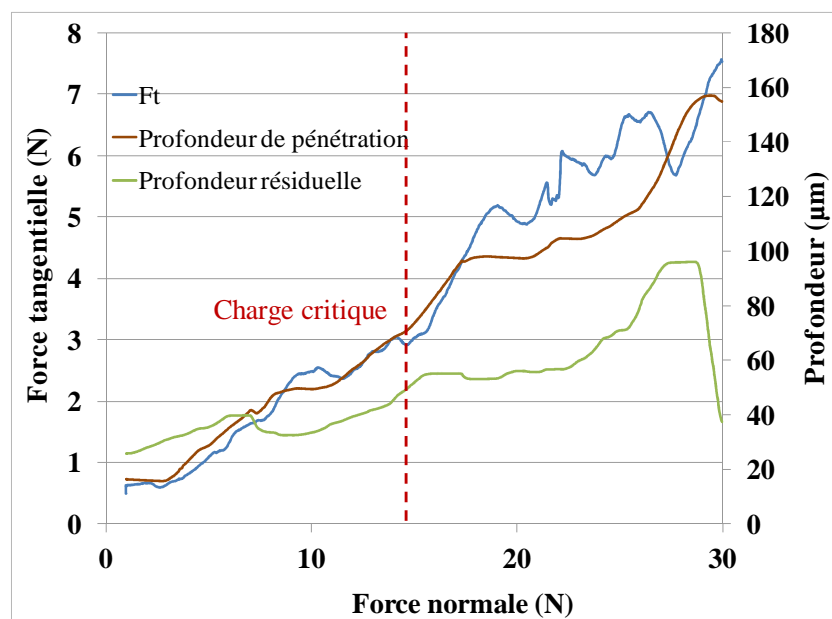


Figure 4.13 Courbes expérimentales typiques obtenues au cours d'un essai de rayure à charge croissante de l'échantillon PC/10% massique de MoS₂, (méthodologie 1).

La figure 4.13 présente une évolution typique au cours de nos tests de rayage des profondeurs de pénétration et résiduelle, ainsi que celle de la force de frottement entre la pointe de l'indenteur et un échantillon composite en PC/MoS₂. Pour un effort normal suffisamment fort appliqué à l'échantillon (charge critique), ce dernier se fracture. Le moment de son endommagement pourra être repéré par l'apparition d'une fluctuation dans les courbes et d'une augmentation rapide de la charge de frottement et des profondeurs de pénétration et résiduelle.

Les points critiques ont été relevés pour les polymères et les composites élaborés avec les deux méthodologies différentes d'élaboration. Les résultats seront présentés dans les paragraphes suivants et comparés au cas du polymère à l'état brut. Toutes les données proviennent d'une mesure directe suite à l'établissement d'une force normale appliquée à l'échantillon. Néanmoins, ces tests n'ont pas été accompagnés par des observations au microscope optique. En effet, les traces obtenues ne sont pas visibles par microscopie optique.

3.1. Cas des composites en PC : Comparaison entre les deux méthodologies d'élaboration

La figure 4.14 représente la variation des résultats de la charge critique des composites en PC/poudre de lubrifiant, élaborés moyennant les deux procédés : l'injection directe (*M1*) et le traitement des poudres suivi d'un mélangeage avec le polymère et d'une phase de micro-injection (*M2*). L'état de référence étant le PC élaboré par injection directe, nous remarquons une régression des valeurs de la charge critique des différents composites en les comparant au PC brut. Les valeurs minimales de la charge critique sont obtenues pour les composites en PC/Gr élaborés par injection directe. Le graphite non traité semble se détacher significativement de la matrice en PC. Par ailleurs, le traitement de la poudre de graphite semble faire mieux adhérer les particules de lubrifiant solide à la matrice polymérique. Les charges critiques des composites à 4% et à 10% en masse de poudre de graphite traitée ont clairement augmenté. La charge critique initiale du PC étant de 26,16 N, elle diminue fortement à 10% en masse de graphite non traité et devient égale à 6,05 N. Cependant, elle augmente de nouveau pour atteindre une valeur de la charge critique égale à 15,43 N avec le second procédé *M2*. Ces mêmes constatations s'appliquent au cas des composites en PC/MoS₂ injectés directement et ceux élaborés par traitement des poudres. Une fraction massique de 10% en MoS₂ donne une charge critique de 14,82 N par le procédé *M1* et une charge critique de 19,05 N par le procédé *M2*. De plus, il est clair que les particules de MoS₂ adhèrent mieux à la matrice en PC que celles de graphite. Il est intéressant de constater aussi

que les charges critiques des composites avec du MoS₂ sont supérieures à celles obtenues avec les particules de graphite et ce pour chacune des méthodologies d'élaboration considérées. En effet, nous remarquons clairement la différence significative obtenue en terme de charges critiques sans et avec un traitement de poudre accompagné d'une phase de mélangeage. Nous constatons aussi que les composites qui donnent la meilleure réponse à la rayure sont ceux élaborés avec la seconde méthodologie en incorporant des particules de MoS₂.

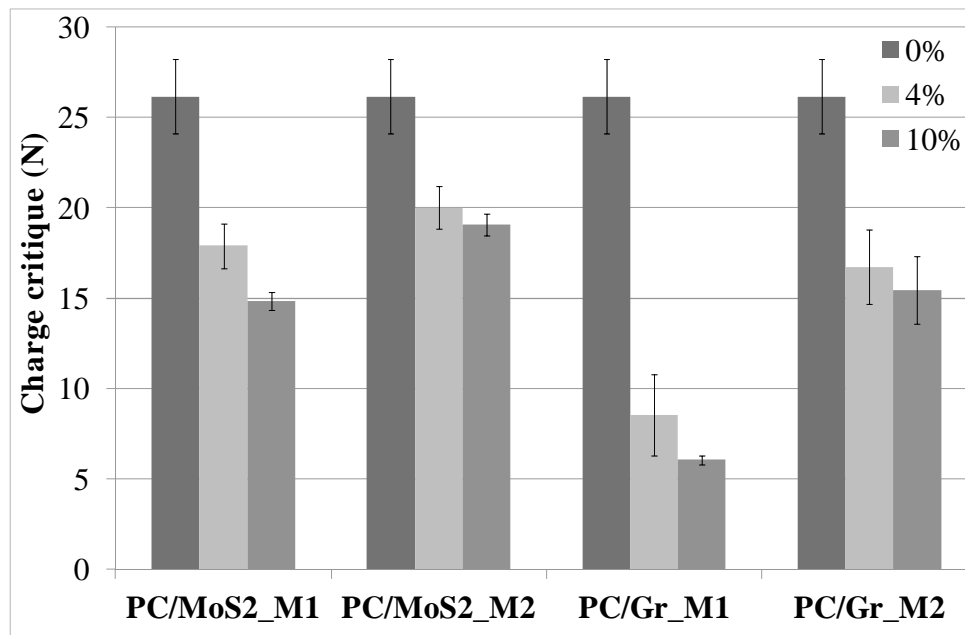


Figure 4.14 Évolution de la charge critique des composites en PC à différents types et fractions massiques de poudre de lubrifiant élaborés avec et sans traitement

Plusieurs travaux ont exploité les profondeurs de pénétration et résiduelles afin de mieux investiguer les déformations de rayage de leurs composites d'études (Barletta et al., 2013; Arribas et al., 2009; Jaklewicz et al., 2004; Sinha et al., 2009; Rajesh et al., 2005). Dans notre cas, nous avons examiné les valeurs enregistrées des profondeurs de pénétration et résiduelles correspondant à la charge critique. Au niveau de cette charge, les déformations élastique et plastique subissent une brusque augmentation jusqu'à l'apparition d'un endommagement de la surface (Sekler et al., 1988). La figure 4.15 montre l'évolution de la profondeur de pénétration du PC et de ses composites élaborés par les deux méthodologies M1 et M2. La déformation in-situ la plus profonde est obtenue avec le PC à l'état net. Elle est de l'ordre de 117 μm . En les comparant à cette valeur, les profondeurs de pénétration des différents autres

composites sont nettement inférieures. On enregistre des valeurs minimales avec les particules de graphite non traitées. La profondeur de pénétration devient égale à 36 μm pour le composite à 10% en masse de graphite. Par ailleurs, nous constatons que les profondeurs de pénétration au point critique sont plus élevées avec la deuxième méthodologie *M2* et ce plus particulièrement pour le graphite. Les meilleures profondeurs critiques des composites sont obtenues avec du MoS_2 traité. La valeur enregistrée est de 78 μm pour une fraction massique de 10% pour les deux charges. À ce niveau, notons aussi que plus le pourcentage massique du lubrifiant solide est élevé, plus la profondeur de pénétration correspondant à la charge critique est faible.

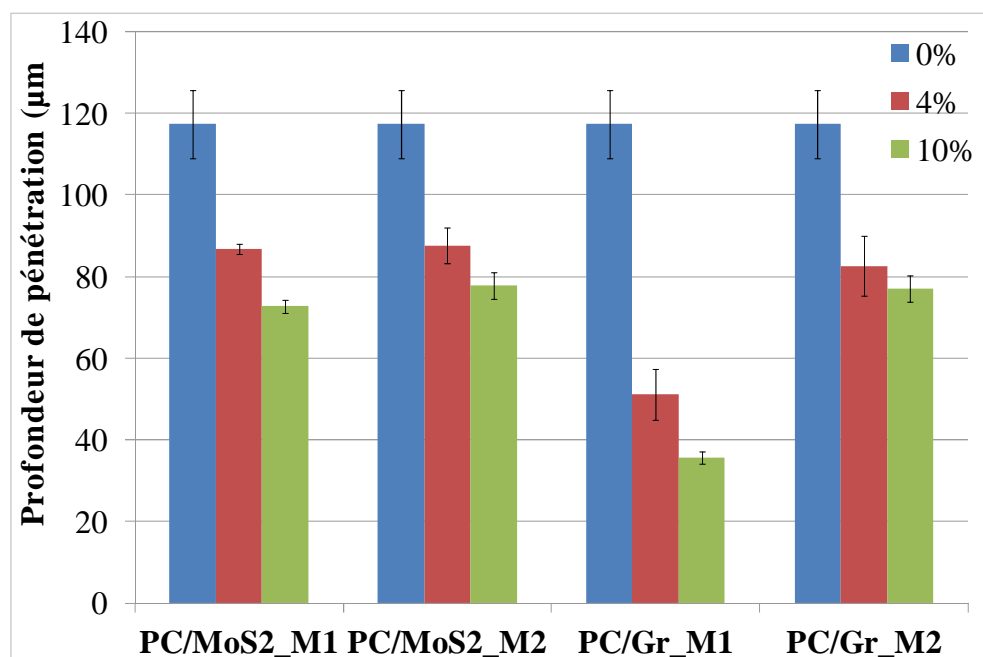


Figure 4 .15 Évolution de la profondeur de pénétration, correspondant à la charge critique, des composites en PC à différents types et fractions massiques de poudre de lubrifiant élaborés avec et sans traitement

Conformément à nos attentes, la variation de la profondeur résiduelle correspondant à la charge critique, en fonction du type et de la fraction du lubrifiant solide ajouté ainsi que du type du procédé d'élaboration, suit celle obtenue avec la profondeur de pénétration (Figure 4.16).

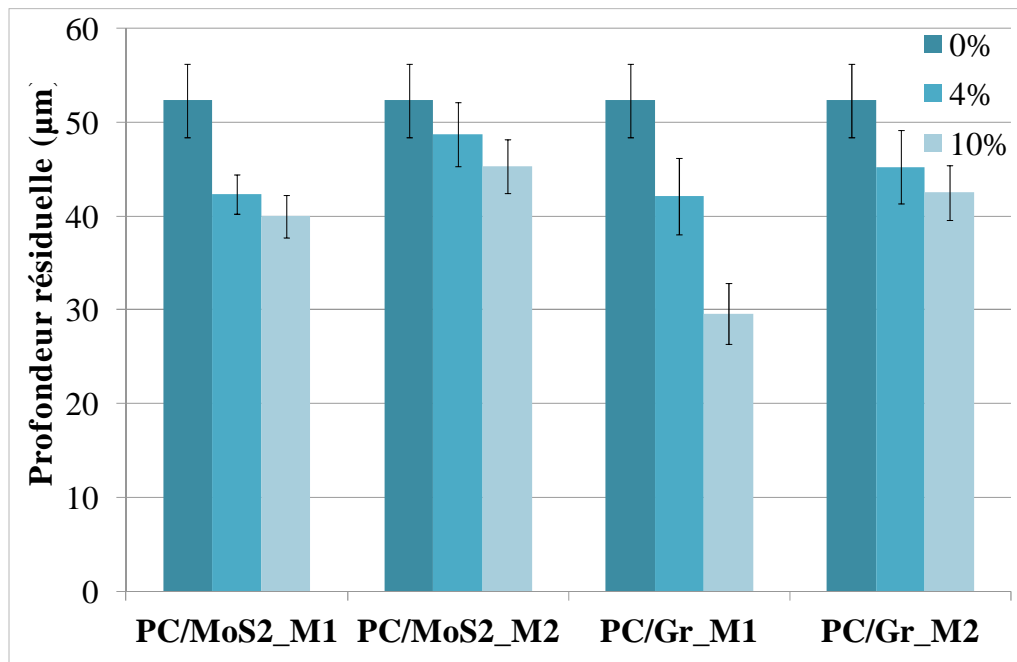


Figure 4.16 Évolution de la profondeur résiduelle, correspondant à la charge critique, des composites en PC à différents types et fractions massiques de poudre de lubrifiant élaborés avec et sans traitement

Nous remarquons une baisse générale des valeurs de la profondeur résiduelle correspondant à la charge critique de tous les composites en les comparant à celle du PC brut. Celle-ci est égale à 52 μm , ce qui signifie qu'après le relâchement de la charge appliquée, le polymère tend à recouvrir plus de la moitié de la déformation imposée (Barletta et al., 2012). Cependant, nous constatons que l'écart entre les valeurs obtenues avec le PC et celles obtenues avec ses composites est moindre que celui enregistré pour la profondeur in-situ. Comme la profondeur résiduelle renseigne réellement sur la déformation plastique engendrée sur le matériau (Rats et al., 1999), le PC à l'état net donne le meilleur retour élastique. Le plus faible retour élastique au point critique est obtenu pour le composite à 10% en masse de graphite élaboré par la première méthodologie *M1*. L'endommagement apparaît à une faible profondeur égale à 29,5 μm . Le retour élastique est très faible, il est de l'ordre de 6 μm . La différence est beaucoup plus marquée avec les composites en PC/MoS₂ élaborés avec la méthodologie *M2*. À 4% en masse de la poudre de MoS₂ traitée (méthodologie *M2*), le premier endommagement apparaît à une valeur de la profondeur résiduelle égale à 49 μm . À ce niveau, la profondeur in-situ subit un recouvrement de l'ordre de 40 μm . Il est important de noter aussi que les profondeurs résiduelles au point critique enregistrées avec la seconde méthodologie *M2* sont plus élevées que celles obtenues avec *M1*.

Les résultats des tests de microrayure du polycarbonate et de ses composites retirés au point critique sont représentés sur le tableau 4.3.

Tableau 4.3 Récapitulatif des propriétés de la rayure au point critique pour les composites en PC/poudre de lubrifiant (P_p : Profondeur de pénétration - P_r : Profondeur résiduelle)

	%MoS ₂	Charge critique (N)	P _p (μm)	P _r (μm)	%Gr	Charge critique (N)	P _p (μm)	P _r (μm)
Méthodologie 1	0	26,16	117,3	52,3	0	26,16	117,3	52,3
	4	17,9	86,8	42,3	4	8,54	51,1	42
	10	14,8	72,7	40	10	6,05	35,7	29,5
Méthodologie 2	0	26,16	117,3	52,3	0	26,16	117,3	52,3
	4	20	87,7	48,8	4	16,7	82,6	45,2
	10	19,05	77,8	45,2	10	15,4	77	42,5

Les valeurs obtenues sont en parfait accord avec les résultats obtenus en analysant les comportements mécaniques des composites. En effet, nous retrouvons une charge et une profondeur résiduelle élevées au point critique qui représente le premier endommagement sur la surface du PC. Par ailleurs, nous remarquons une chute extrême au niveau des propriétés retenues au point critique de la microrayure pour les composites en PC/Gr élaborés avec la méthodologie *MI*. À ce niveau, le point critique représente le premier moment du détachement de la particule de graphite de sa matrice. Il en résulte une pauvre adhésion à l'interface PC/Gr non traité. Cet effet est la cause d'une dégradation importante au niveau des propriétés mécaniques du PC surtout en termes de la déformation à la rupture. Notons aussi que plus la fraction massique du lubrifiant solide ajoutée est élevée, plus la charge critique et les déformations de pénétration et résiduelle sont faibles. De plus, nous avons remarqué que la seconde méthodologie d'élaboration offre les meilleurs résultats de la résistance à la rayure des composites. L'amino-silane employé pour le traitement des particules de lubrifiant solide ainsi que l'étape de mélangeage qui précède la micro-injection ont provoqué une amélioration de la résistance à l'endommagement des composites en PC.

3.2. Cas des composites en PA : Comparaison entre les deux méthodologies d'élaboration

Comme nous l'avons annoncé précédemment, la section 3 s'intéresse particulièrement à l'exploitation des principaux résultats du test de rayage conduit à charge croissante, réalisé sur nos échantillons composites. Dans cette partie, on exposera les résultats obtenus sur les composites en PA 6-6. La figure 4.17 présente une superposition des courbes obtenues pour un essai de rayage effectué sur le PA à l'état net: la courbe de force normale appliquée F_n , la courbe de force tangentielle F_t , la courbe de déplacement réel pendant le rayage et la courbe de profondeur résiduelle du sillon. Sur ce matériau résistant, il n'a pas été possible de déterminer la force critique. Les deux courbes de profondeur de pénétration et résiduelle ainsi que celle de la force tangentielle ne montrent aucun point de discontinuité. En multipliant les essais, la force critique n'a pas pu être établie. Dans ce cas, nous suggérons que le premier endommagement du polymère se produit à une force critique qui dépasse les 30 newtons. Par ailleurs, l'hypothèse qu'un endommagement apparaisse progressivement sur le polymère à l'état brut pourrait être entretenue.

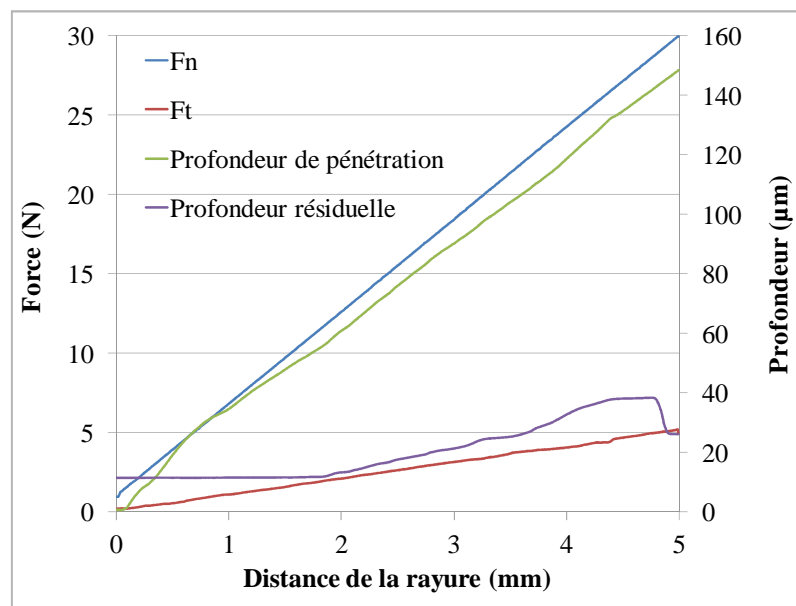


Figure 4 .17 Exemple de courbes obtenues lors d'un test de rayage sur le PA6-6

La figure 4.18 montre la variation de la charge critique en fonction du type et de la fraction massique du lubrifiant solide incorporé ainsi qu'en fonction de la méthodologie d'élaboration. Comme évoqué précédemment, $M1$ représente la mise en forme par injection directe et $M2$ représente la mise en forme suite à un traitement de la poudre du lubrifiant solide, un mélangeage avec le polymère et une micro-injection. Pareillement que dans le cas du PC, les

valeurs minimales de la charge critique sont obtenues avec les composites en PA/Gr élaborés par la méthodologie *M1*. Le graphite se détache significativement de sa matrice. En contre partie, nous observons une amélioration des valeurs critiques de la charge avec la seconde méthodologie. À titre d'exemple, la charge critique à 10% en masse de graphite est de 7,4 N pour *M1*, elle devient égale à 18,64 N pour *M2*. La seconde méthodologie donne aussi des valeurs améliorées avec la poudre de MoS₂ traitée. À 4% en masse de MoS₂, la charge critique est de 18,5 N pour *M1* et de 26,6 N pour *M2*. Nous notons, donc, une hausse au niveau des valeurs de la charge au point critique avec la seconde méthodologie d'élaboration. Par ailleurs, il est intéressant de noter aussi que, similairement au cas des composites en PC, le MoS₂ donne de bons résultats en le comparant au graphite. Cette différence est soulignée clairement sur le graphique 4.18.

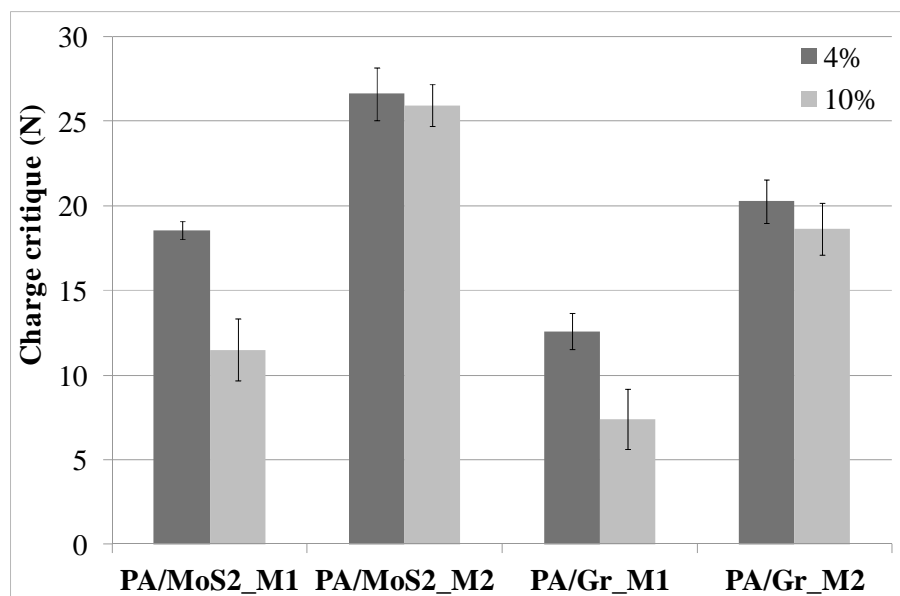


Figure 4.18 *Évolution de la charge critique des composites en PA à différents types et fractions massiques de poudre de lubrifiant élaborés avec et sans traitement*

Le graphe 4.19 illustre la variation des profondeurs de pénétration et résiduelle au point critique en fonction du type et de la fraction massique du lubrifiant solide incorporé au PA6-6 pour les deux méthodologies d'élaboration *M1* et *M2*.

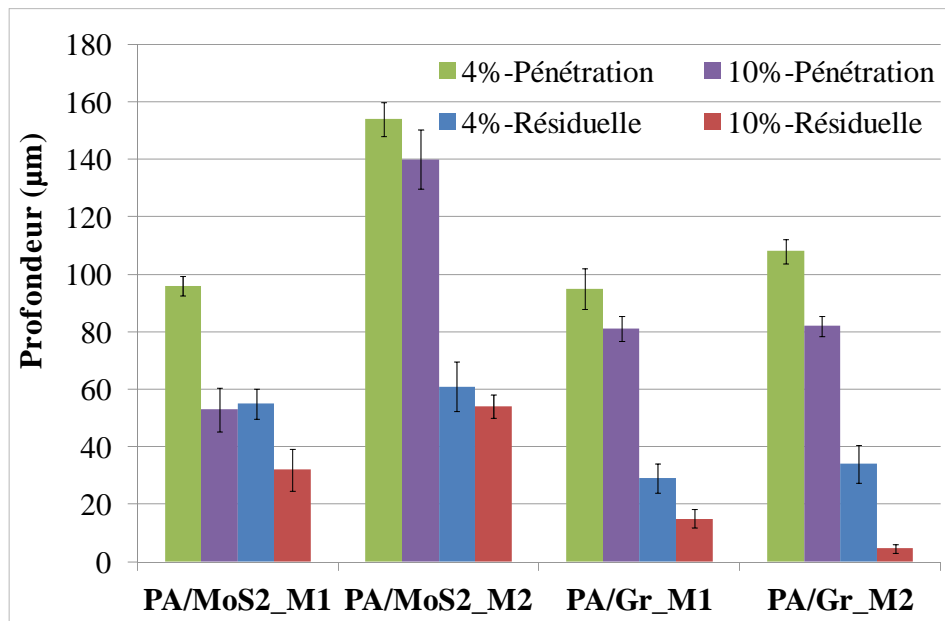


Figure 4.19 Évolution de la profondeur de pénétration et de la profondeur résiduelles, correspondant à la charge critique, des composites en PA à différents types et fractions massiques de poudre de lubrifiant élaborés avec et sans traitement

À partir de la figure précédente, nous remarquons que le composite à 4% en masse de MoS₂ présente les plus grandes valeurs des profondeurs in-situ et résiduelle. La profondeur in-situ enregistrée au moment du premier endommagement est de l'ordre de 154 µm, la profondeur résiduelle en ce point est égale à 61 µm. Ce composite tend à recouvrir une profondeur supérieure à 90 µm suite au relâchement de la charge appliquée. Il présente ainsi le meilleur retour élastique. D'un point de vue global, nous constatons que les composites constitués d'une certaine proportion de MoS₂ et élaborés avec la méthodologie M2 donnent les pénétrations plastiques et totales les plus profondes avec un très bon recouvrement élastique au moment du premier endommagement. Les valeurs de ces pénétrations sont nettement plus élevées que celles obtenues avec la méthodologie M1 ainsi que celles obtenues avec la poudre de graphite. À ce niveau, notons que la profondeur de pénétration enregistrée pour le composite en PA à 4% de MoS₂ directement injecté (M1) est de l'ordre de 96 µm et que la profondeur résiduelle est de l'ordre de 55 µm. Par ailleurs, les composites en graphite mis en œuvre par injection directe présentent les plus faibles profondeurs de pénétration pour les deux fractions massiques de graphite considérées. Nous remarquons également que les profondeurs enregistrées pour ces composites ne présentent pas un écart très significatif entre les méthodologies M1 et M2. Tout au contraire, nous trouvons une valeur moyenne de la

profondeur résiduelle extrêmement faible de l'ordre de 5 μm avec le composite à 10% en masse de graphite élaboré avec M2. Le graphite semble être plus susceptible à la déformation et à l'endommagement que le MoS_2 . L'addition du graphite à des doses élevées peut constituer un terrain favorable à l'apparition d'un endommagement rapide à la surface du polymère.

Même s'il est difficile de connaître le comportement réel de ces composites vu l'absence des micrographies optiques et électroniques, les valeurs numériques tirées permettent de donner les informations intéressantes relatives à l'adhésion interfaciale charge/matrice. Le tableau suivant illustre et compare les performances des différents composites en PA 6-6 étudiés :

Tableau 4.4 Récapitulatif des propriétés de la rayure au point critique pour les composites en PA/poudre de lubrifiant (P_p : Profondeur de pénétration ; P_r : Profondeur résiduelle)

	% MoS_2	Charge critique (N)	P_p (μm)	P_r (μm)	%Gr	Charge critique (N)	P_p (μm)	P_r (μm)
Méthodologie 1	0	–	–	–	0	–	–	–
	4	18,5	96,2	55,6	4	12,6	95,6	29,2
	10	11,5	53,5	32,4	10	7,4	81,3	15,1
Méthodologie 2	0	–	–	–	0	–	–	–
	4	26,6	154,2	61,7	4	20,2	108,4	34,6
	10	25,9	140,1	54,3	10	18,6	82,1	4,6

3.3. Conclusion

Ces essais ont permis de comparer la résistance au rayage des composites formés de deux matrices différentes, le PA 6-6 et le PC, à différents pourcentages massiques de poudre de lubrifiant traitée et non traitée. Bien évidemment, les deux lubrifiants solides considérés sont le graphite et le MoS_2 . La caractérisation des propriétés de l'adhésion d'un composite massif, constitué de particules micrométriques dispersées dans une matrice thermoplastique, est un exercice difficile et il convient de rester très critique face aux valeurs de la charge critique et des profondeurs in-situ et résiduelles obtenues pour cette charge. Aux incertitudes de mesure,

aux irrégularités de surface et aux défauts de forme de la pointe, s'ajoute un manque d'informations vu la difficulté de réaliser des micrographies repérant qualitativement l'endommagement réalisé. Toutefois, l'étude menée aboutit aux conclusions suivantes :

- ✓ Le PC, à l'état brut, offre une bonne résistance au rayage. L'ajout du lubrifiant sous forme de poudre (traitée ou non traitée) engendre une baisse au niveau de ces propriétés au point critique.
- ✓ Aucun point de discontinuité n'a été enregistré au moment de la réalisation de la rayure pour le PA à l'état net. Nous concluons que le PA n'a pas subi un endommagement dans cet essai de rayure.
- ✓ L'introduction du MoS₂ dans les deux polymères semble moins dégradante pour la résistance au rayage que celle du graphite. Notons aussi que plus la proportion de la poudre du lubrifiant est élevée, plus la résistance au rayage est affectée.
- ✓ L'élaboration des composites en PC par le procédé *M2* donne de meilleurs résultats en termes de charge critique et de profondeurs de pénétration et résiduelle. Le traitement des poudres par l' amino-silane semble renforcer les liaisons charge matrice, l'étape de mélangeage contribue à inhiber les phénomènes d'agrégation de l'additif ce qui freine l'apparition prématurée de l'endommagement au sein des composites.
- ✓ Pareillement, le MoS₂ traité conduit à des résultats positifs aux tests de rayage pour les composites en PA formés par *M2*. En revanche, nous n'assistons pas à une amélioration similaire dans les propriétés de la rayure des composites formés avec la poudre de graphite traitée (Méthodologie *M2*). Dans ce cas, nous assistons à une plus grande difficulté à l'établissement des liaisons chimiques à l'interface PA6-6/Gr.

4. Caractérisation microstructurale des composites par les techniques de fractographie et tomographie X

L'objet de ce volet est de décrire les effets des interactions charge/matrice ainsi que l'impact des défauts microstructuraux sur les mécanismes d'endommagement et de rupture rencontrés précédemment. Les deux principales méthodes d'investigation sont le MEB conventionnel pour les faciès de rupture des échantillons fracturés et la tomographie aux rayons X.

4.1 Caractérisation microstructurale par fractographie

Une part importante de notre travail a été consacrée à la caractérisation de l'endommagement et de la rupture des échantillons élaborés par les deux différentes méthodologies (*M1* et *M2*). En ce qui concerne cette partie, nous allons principalement effectuer des observations de la surface fracturée des échantillons avec la fraction massique la plus élevée de la poudre du lubrifiant, c.-à-d. essentiellement pour les composites élaborés avec un taux maximum de 10% de graphite ou bien de MoS₂. Pour cela, la microscopie électronique à balayage s'est imposée comme étant un outil indispensable à l'observation des surfaces de fracture. Le contraste obtenu en électrons secondaires assure la visualisation des différents reliefs ainsi que la distinction des différentes causes de la rupture.

La figure 4.20 présente quelques clichés obtenus avec les composites en PC directement injectés. Les micrographies montrent une morphologie bi-phasique avec une phase continue en PC et une phase dispersée des charges. Dans les deux cas, on aperçoit le lubrifiant solide sous forme de plaquettes (isolées dans le cas du MoS₂). Toutefois, elles ne sont que très peu adhérentes à la matrice car, soit elles sont déchaussées lors de la fracture, soit manifestement seulement insérées dans les évidements de plus grandes dimensions. Le faciès de fracture présente de grandes zones lisses uniformes. Dans le cas du graphite, on peut faire les mêmes constatations sur l'adhérence matrice / particules. Cependant, on note des amas de particules, ainsi qu'un faciès de rupture plus tourmenté avec des zones de fractures plus petites. Enfin, dans le cas du graphite, on note également la présence de cavités. Ce phénomène de microvides peut être la cause de la fragilité excessive rencontrée précédemment dans les tests de traction avec les composites en PC/Gr (Ginsac, 2011). Des déchirures plus au moins étendues et profondes apparaissent clairement entre la charge et la matrice dans les différentes micrographies. Les contraintes internes provoquées dans le matériau favorisent la rupture partielle ou bien complète de la liaison matrice/particule ainsi que l'apparition de fractures interfaciales dans le composite. Notons aussi que les particules du lubrifiant ont tendance à s'agréger dans certaines régions. Ce phénomène est aussi bien observé avec les particules de graphite qu'avec celles du MoS₂.

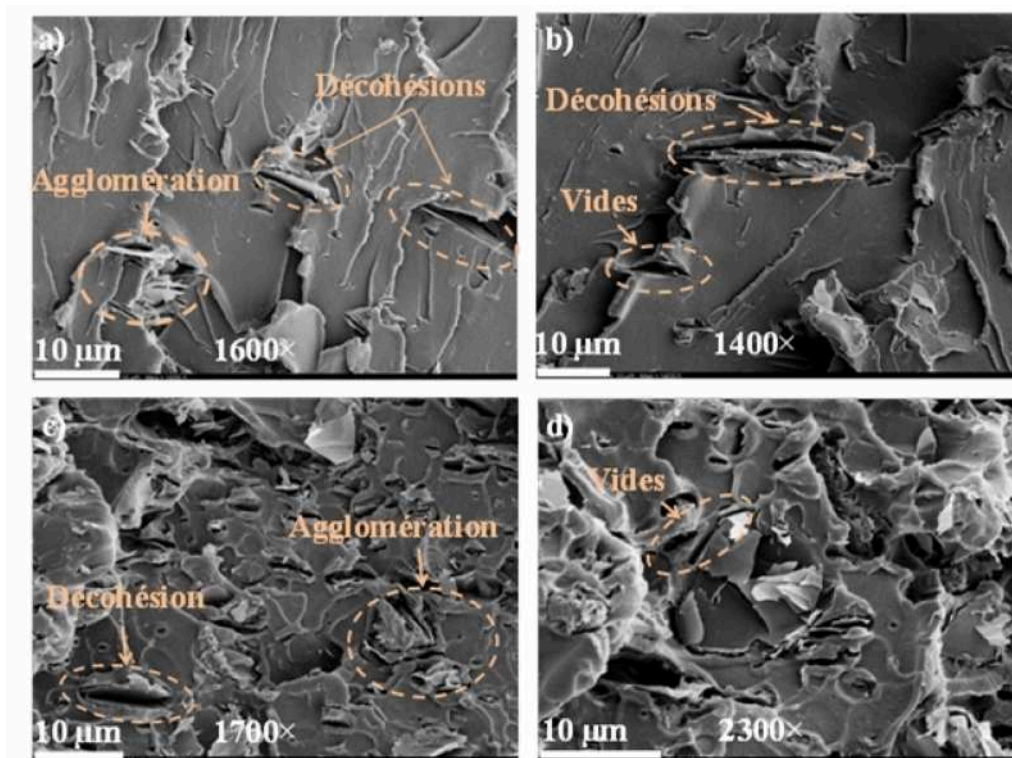


Figure 4.20 Clichés de MEB effectués sur les composites en PC injectés directement (*M1*) à 10% en masse de (a) et (b) MoS_2 , (c) et (d) graphite

La figure 4.21 montre les micrographies MEB des surfaces fracturées pour les composites en PC chargés de 10% en masse de poudre de lubrifiant traitée, ces composites étant élaborés par la seconde méthodologie *M2*. Les photos relèvent une meilleure dispersion des particules dans les deux types de composite (visibles surtout dans les photos 4.21 b et c). Par ailleurs, nous remarquons aussi que l'intensité des phénomènes rencontrés dans les micrographies précédentes en termes de ruptures interfaciales et micro-vides s'est adoucie d'une manière satisfaisante. Nous avons noté également que les reliefs rencontrés précédemment sur la surface du composite en PC/Gr directement injecté se sont atténués. L'état de surface de ce dernier composite est devenu proche de celui observé avec les composites en PC/ MoS_2 (Figure 4.21 a et b). La quasi-absence de micro-vides, présentant l'emplacement des particules détachées, et la diminution de l'intensité des interstices entre les charges et la matrice en PC suggèrent qu'une amélioration de l'adhésion s'est produite à l'interface charge/matrice. Il en suit que les propriétés mécaniques et la résistance à la rayure des composites sont nettement améliorées en les comparant aux composites en PC directement injectés (Méthodologie *M1*).

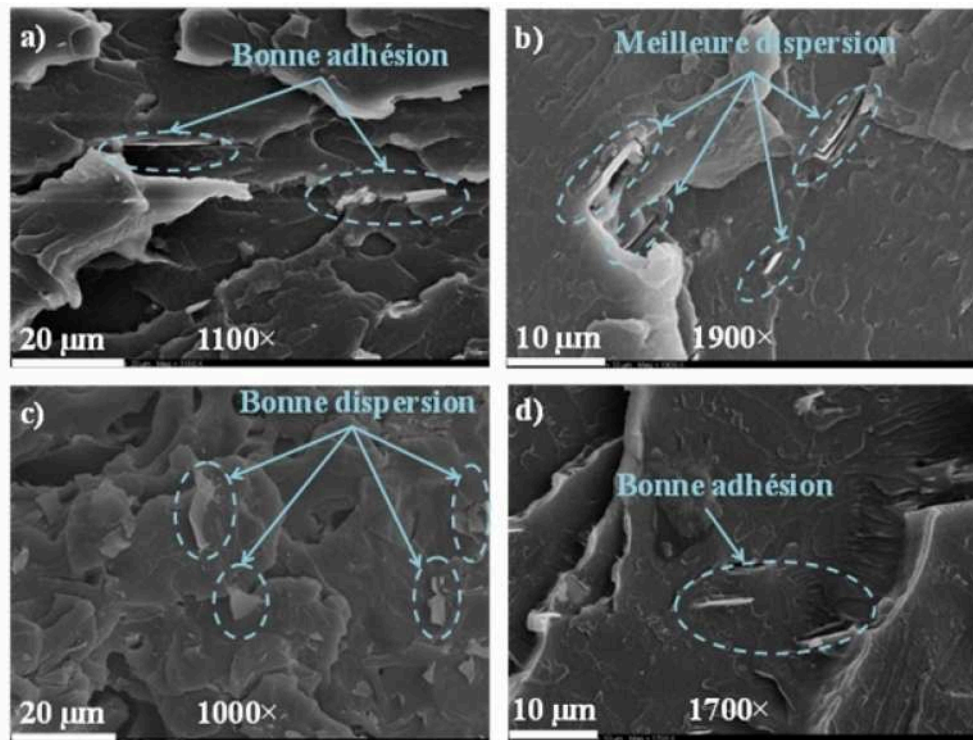


Figure 4.21 Clichés de MEB effectués sur les composites en PC à 10% en masse de poudre traitée de (a) et (b) MoS_2 , (c) et (d) graphite (Méthodologie M2)

La figure 4.22 montre quelques clichés obtenus de la surface fracturée des composites en PA à 10% massique de poudre de lubrifiant solide non traitée (Méthodologie M1). Pareillement au cas des composites en PC injectés directement, les composites en PA montrent la présence de vides qui correspondent à la place des plaquettes du lubrifiant arrachés. Les vides pourraient correspondre à une dilatation volumique de la matrice en PA suite à l'initiation de contraintes de cisaillement à l'extrémité des craquelures (Man, 2003). On note aussi l'existence de décohésions entre les particules du lubrifiant solide et la matrice qui sont le signe d'une faible adhésion à l'interface (Pan et *al.*, 1988). Dans ce même contexte, les études antérieures ont montré que la morphologie de la surface des craquelures est fortement dépendante des conditions interfaciales et qu'elle est le résultat d'une rupture adhésive ou bien cohésive (Chamis, 1974). Dans notre cas, les informations dégagées montrent clairement que nous assistons à une rupture adhésive interfaciale charge/matrice. Les particules agglomérées de la photo 4.22-c sont le signe d'une mauvaise dispersion. Pareillement, nous remarquons clairement que la surface fracturée du composite en graphite présente un volume important de porosités et de vides. Ceci met bien en évidence les propriétés mécaniques et micromécaniques dégradées obtenues avec les composites en graphite dues à ces deux effets combinés.

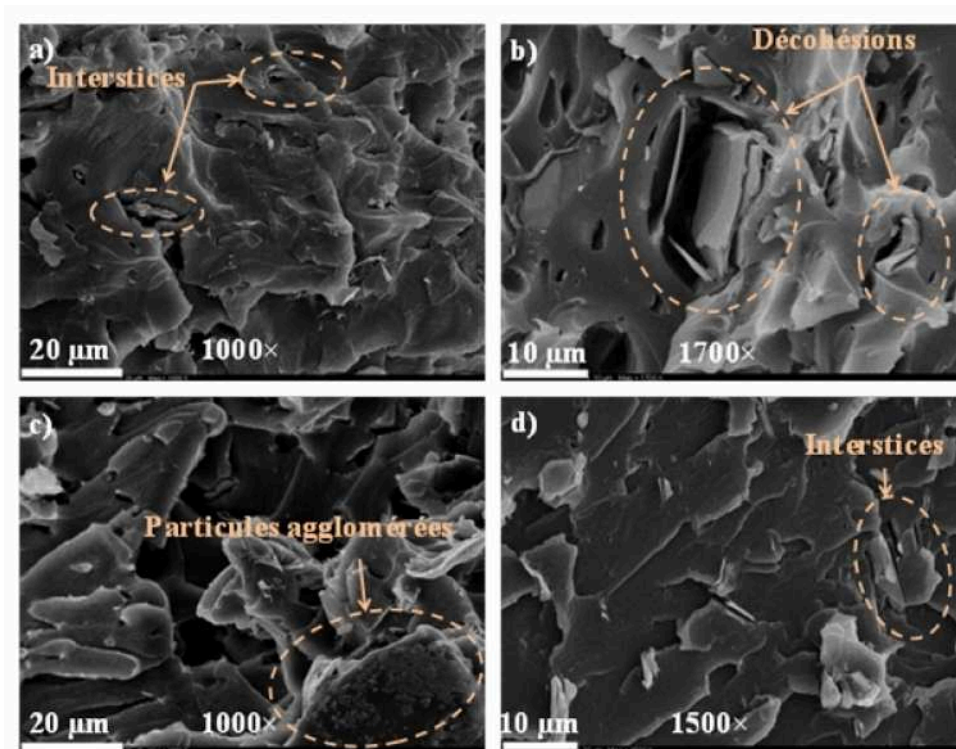


Figure 4.22 Clichés de MEB effectués sur les composites en PA injectés directement (*M1*) à 10% en masse de (a) et (b) MoS_2 , (c) et (d) graphite

Les clichés du MEB obtenus pour les composites en PA 6-6 avec une poudre de lubrifiant traitée (méthodologie *M2*) révèlent la présence de quelques imperfections observées sur la surface fracturée des échantillons. La figure 4.23-a montre clairement une décohésion à l'interface charge/matrice. À un plus fort grossissement, nous observons une fissure qui se propage du côté d'une décohésion interfaciale. En revanche, nous assistons aussi à la présence de quelques particules résistantes qui adhèrent bien à leur matrice. La micrographie MEB de la fracture du composite à 10% en masse de graphite montre la présence d'une bonne dispersion des particules de graphite au sein de la matrice. La densité des porosités observées précédemment (Méthodologie *M1*) est moindre dans ce cas. Un plus fort grossissement de la fracture montre une rupture interfaciale entre la particule de graphite et la matrice en PA, néanmoins, cela n'exclut pas le fait de bien avoir des particules adhérentes au sein de notre composite (Figure 4.23 d). Ces données montrent que nous assistons à une amélioration de la dispersion des particules avec la méthodologie *M2*. L'impact du traitement des poudres du lubrifiant sur les propriétés d'adhésion donne des résultats moins satisfaisants que ceux observés avec les composites en PC.

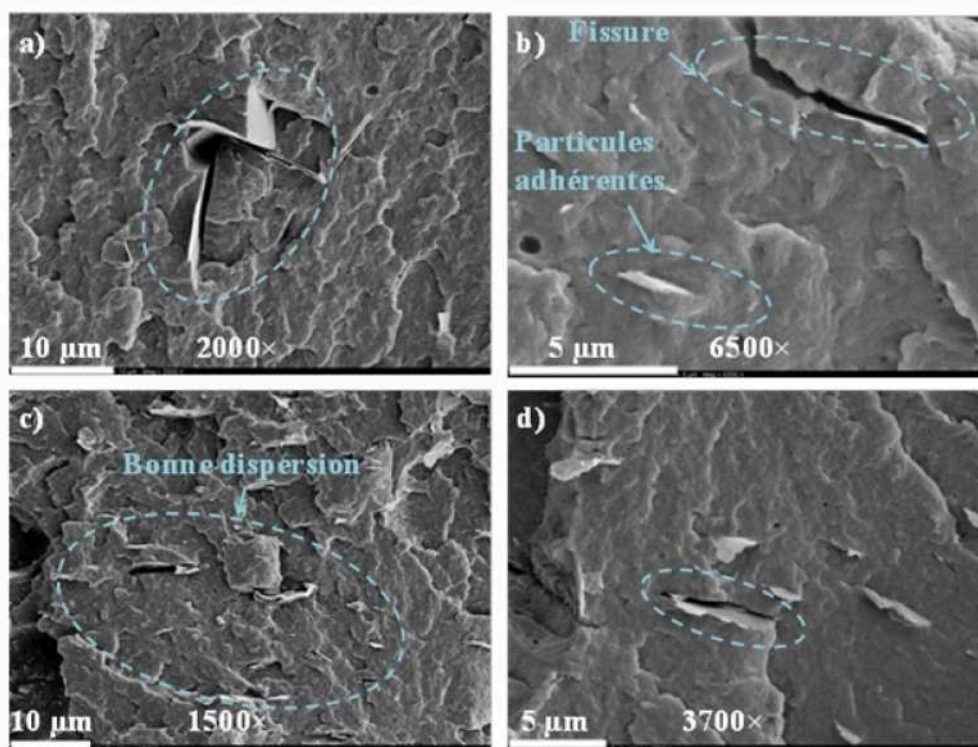


Figure 4.23 Clichés de MEB effectués sur les composites en PA à 10% en masse de poudre traitée de (a) et (b) MoS_2 , (c) et (d) graphite (Méthodologie M2)

Ainsi nous avons pu caractériser qualitativement les effets des interactions charge/matrice sur le faciès de fracture pour les différents composites élaborés à un pourcentage massique de 10%. Les résultats obtenus sont le fruit d'une simple observation visuelle des photos MEB, et restent de ce fait très subjectifs. Cependant, ils ont permis de dégager des tendances très nettes concernant l'influence du procédé d'élaboration sur l'adhésion interfaciale poudre de lubrifiant/matrice thermoplastique.

Une limitation de ces résultats est que nous n'avons pas pris en compte la surface effective du faciès de fracture, qui peut évoluer selon la microstructure et le mode de propagation de la fissure. Il faut également rester prudent sur l'interprétation des clichés vu le nombre important d'artefacts inhérents aux observations. Dans la partie suivante, on focalisera notre attention sur les résultats obtenus par la tomographie aux rayons X. Cette technique permet d'obtenir de manière non destructive les images tridimensionnelles de l'architecture interne de nos composites étudiés.

4.2 Caractérisation microstructurale par tomographie aux rayons X

Dans cette partie, on exposera le principe général de la tomographie aux rayons X, on traitera les différentes conditions expérimentales utilisées puis on présentera les principaux résultats obtenus avec cette technique.

Comme on l'a évoqué dans le deuxième chapitre (section 3.1.2), la tomographie constitue une technique de caractérisation reposant sur l'utilisation de radiographies qui tirent profit des propriétés d'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière et plus particulièrement de l'absorption du rayonnement par le matériau. Le principe de la tomographie, illustré sur la figure 4.24, consiste à combiner quelques centaines d'images obtenues par rotation de l'échantillon. Une reconstruction tridimensionnelle est réalisée grâce à un algorithme de « rétroprojection filtrée », qui détermine la valeur du coefficient d'atténuation en chaque point de l'échantillon à partir de l'ensemble des projections (Fallet, 2008). On obtient ainsi une image en trois dimensions des échantillons scannés.

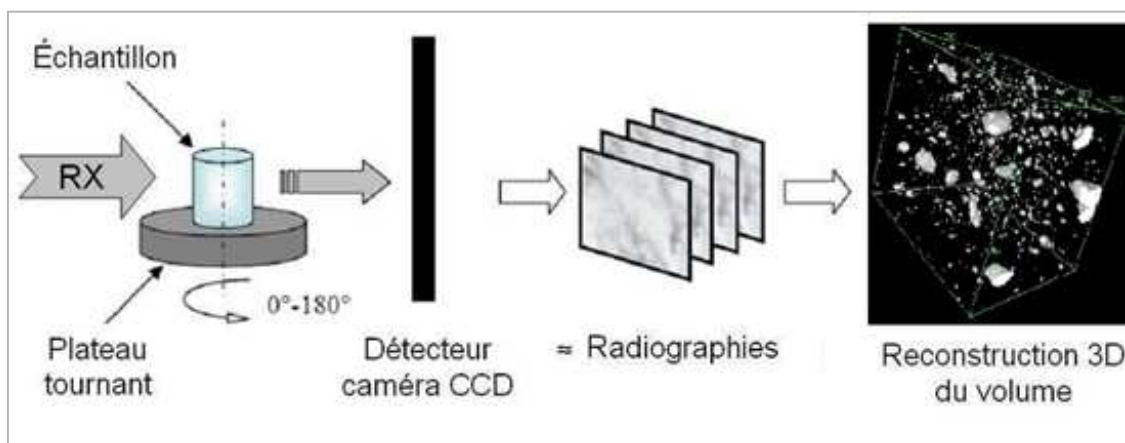


Figure 4.24 Schéma illustratif présentant le principe de reconstruction 3D par la technique de tomographie aux rayons X

Pour ces travaux nous avons opté pour une démarche consistant à établir un algorithme de reconstruction 3D qui permet d'obtenir un empilement de 650 coupes de l'échantillon. Pour l'acquisition des coupes tomographiques, nous avons utilisé les conditions opératoires suivantes :

- tension du tube à rayons X: 80 kV
- temps de pose : 333 ms
- résolution : 3 μm
- nombre de projections réalisées (par rotation de l'objet) : 1000.

Dans ces conditions la direction d'injection plastique est orthogonale aux images construites. Le temps de scan est d'environ 1 heure et la taille du fichier informatique contenant les images est de 1 Go.

Un bloc représentatif, d'un volume approximatif égal à 1 mm^3 , est ensuite découpé pour faire le traitement et l'analyse microstructurale. Pour chaque volume construit, le traitement des images brutes issues de la tomographie est le même le long de la caractérisation microstructurale, à savoir :

- un ajustement du contraste et de la brillance
- un filtrage des images
- une étape de seuillage qui aboutit à une image contenant deux phases parfaitement déterminées qui sont la matrice thermoplastique et les particules de lubrifiant solide
- et finalement, deux actions successives d'érosion et de dilatation 3D afin d'éliminer les voxels parasites.

Les analyses menées sont exclusivement qualitatives. Elles reposent sur une observation visuelle des images issues de la tomographie aux rayons X et fournissent des informations générales sur la microstructure des composites. Les constatations permettent notamment de donner une évaluation de la qualité des deux procédés d'élaboration employés.

Les figures qui suivent apportent des informations sur la microstructure des composites à une fraction massique de 10% de poudre de lubrifiant incorporée avec et sans étape de prétraitement. Chaque image 2D obtenue est caractérisée par des niveaux de gris. Les parties de faible niveau de gris représentent la matrice, alors que les parties de niveau de gris élevé représentent les porosités, de même, les zones les plus claires (voire de couleur blanche) représentent les particules de lubrifiant solide.

La figure 4.25 montre les composites en PC à 10% en masse de poudre de lubrifiant. Conformément à leur procédé d'élaboration respectif, les images 2D des composites élaborés par injection directe montrent l'existence de nombreuses porosités sévèrement dispersées sur la totalité de l'empilement considéré. Les observations indiquent que certains pores enveloppent les particules de lubrifiant ce qui reflète une mauvaise cohésion charge-matrice. À l'inverse, nous remarquons très peu de pores dans les composites obtenus par le second procédé d'élaboration. Les bulles d'air entourant les particules ont quasiment disparu.

Les visualisations tridimensionnelles montrent une agglomération d'un grand nombre de particules de MoS_2 dans le bloc représentatif du composite en PC injecté directement. En contre partie, celui obtenu avec le composite élaboré par la seconde méthodologie montre une

atténuation du phénomène d'agglomération. Nous remarquons de même une meilleure dispersion des particules de graphite au sein du composite élaboré avec la méthodologie M2.

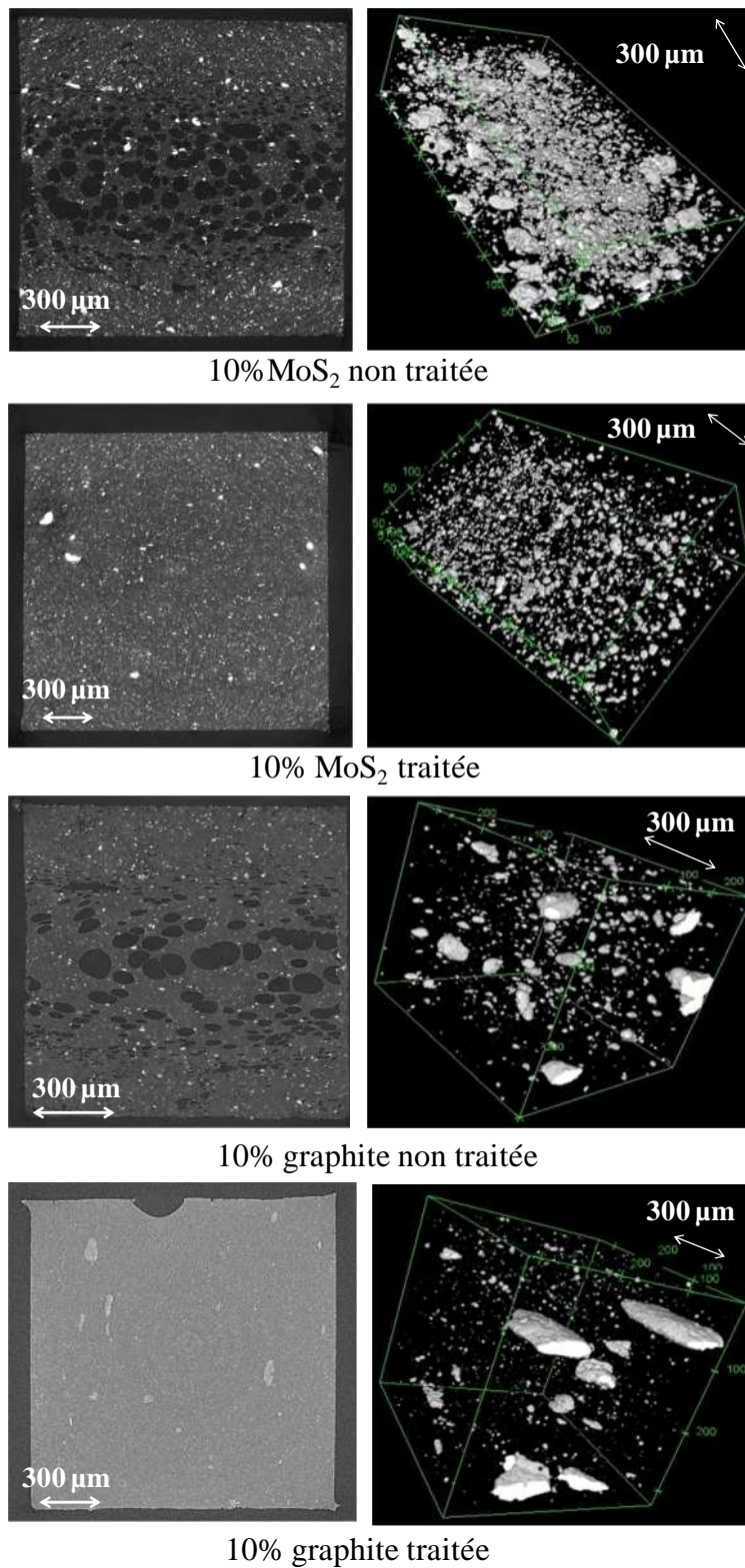


Figure 4.25 Visualisation tomographique des composites en PC à 10% en masse de poudre de lubrifiant. Coupes 2D (droite) et images 3D des échantillons (gauche)

Les mêmes constatations évoqué avec les composites en PC peuvent être conservés avec les composites en PA (Figure 4.26). Nous remarquons néanmoins des imperfections dans la dispersion des grosses particules avec les composites en Gr élaborés par la méthodologie M2.

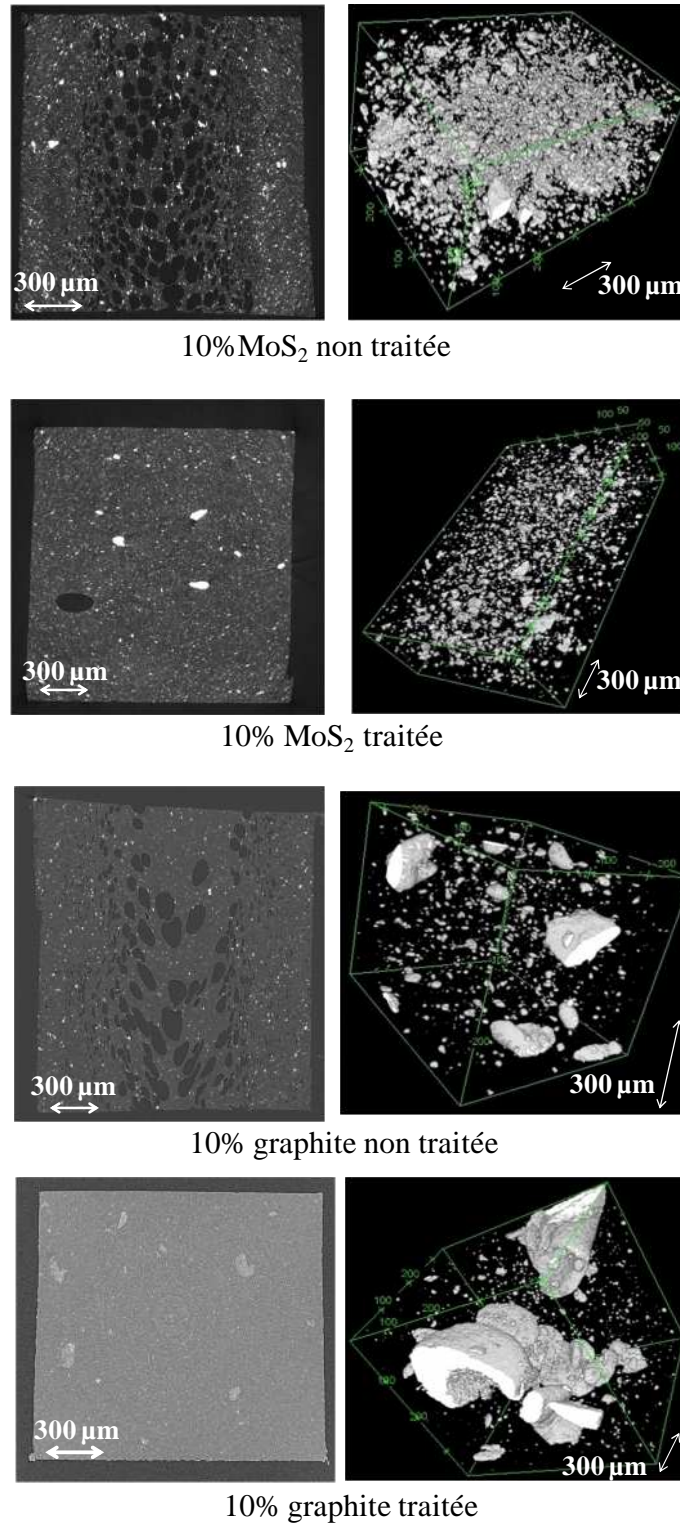


Figure 4.26 Visualisation tomographique des composites en PA à 10% en masse de poudre de lubrifiant. Coupes 2D (droite) et images 3D des échantillons (gauche)

5. Synthèse des résultats

Comme en témoigne ce chapitre, nous avons mis en évidence l'impact de l'ajout de deux types de lubrifiant solide à différentes fractions massiques sur les propriétés mécaniques et micromécaniques de deux polymères thermoplastiques de nature différente. Nous avons constaté une dégradation importante du comportement en traction et une altération notable de la résistance à la rayure des composites obtenus par injection directe. L'intensité de cette dégradation varie en fonction du type et de la fraction massique du lubrifiant. Les expériences ont montré que plus le pourcentage massique des inclusions est élevée, plus l'altération de ces propriétés est importante. De même, le MoS₂ a un effet moins dégradant que le graphite.

Par ailleurs, l'emploi d'une seconde méthodologie d'élaboration attribue un effet positif à ces caractéristiques surtout dans le cas des composites en PC. Ce second procédé consiste à un traitement de la poudre du lubrifiant par un agent de couplage de type amino silane suivi d'une étape de mélangeage avec le polymère au sein d'un mélangeur à pale et terminé par une micro-injection. Dans ce cas, les charges deviennent liées à la matrice par l'intermédiaire du silane et permettent notamment d'augmenter les propriétés mécaniques (résistance à la traction, résistance à la rayure) des composites. Les silanes permettent également de diminuer les contraintes dues au retrait suite à l'injection et compensent le coefficient de dilatation thermique trop élevé de la phase matricielle (Raskin, 2010). Le renforcement mécanique par l'intermédiaire du silane ainsi que la bonne dispersion des particules de lubrifiant solide suite au mélangeage sont mis en évidence sur les clichés MEB de la surface de fracture des composites en PC ainsi que sur les images obtenues avec la tomographie aux rayons X. Des imperfections sont néanmoins observées pour les composites en PA suite à une cohésion limitée entre la phase organique et les charges. Nous insistons ici sur le rôle des liaisons chimiques fortes qui peuvent être créées à l'interface charge/matrice.

Conclusion générale

& perspectives

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

Les composites à matrice thermoplastique avec addition de poudre de lubrifiant constituent un futur moyen pour l'amélioration des performances tribologiques des matériaux polymères. De ce seul point de vue, ils représentent un intérêt pour leur utilisation dans des systèmes mécaniques où outre la résistance au frottement et à l'usure, une bonne tenue en température et des performances mécaniques sont exigées.

1. Discussion générale

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent qu'une dégradation des propriétés mécaniques se produit lorsque les charges micrométriques de lubrifiant solide sont introduites dans un polymère thermoplastique. En l'état actuel des connaissances, aucun modèle, permettant de relier les paramètres microstructuraux à la tenue mécanique de ce type de composite, n'est disponible. Il est donc difficile de justifier autrement que par l'expérience qu'une modification dans la microstructure entre la charge et sa matrice peut représenter une voie d'avenir. De façon générale, les propriétés mécaniques et micromécaniques des matériaux hétérogènes sont extrêmement complexes et difficiles à prédire pour l'amélioration des propriétés mécaniques de tels composites. Une caractérisation de ces matériaux dans un sens large est donc nécessaire pour définir les champs d'application envisageables et les voies d'amélioration souhaitables.

Comportement tribologique

Ce travail de thèse contribue à ces objectifs en s'attachant à améliorer la compréhension des propriétés tribologiques de cette nouvelle classe de matériaux. Pour cela, nous avons mis en œuvre des matériaux composites de manière conventionnelle et nous avons étudié leurs

propriétés de frottement et d'usure. L'amélioration des performances tribologiques des composites en PC/MoS₂ dépend fortement de la fraction massique du lubrifiant ajoutée. Les particules de MoS₂ semblent jouer leur fonction de lubrifiant solide par la baisse consécutive du coefficient de frottement ainsi que de l'usure. Les observations au MEB accompagnées par les micrographies optiques enregistrées en vue de la quantification de l'usure constituent un outil intéressant pour l'analyse des modes d'usure. Nous avons détecté à ce niveau une modification de l'usure qui se déplace d'un mécanisme adhésif hors la présence de MoS₂ vers un mécanisme abrasif. En revanche, nous avons montré que le rôle des particules de graphite dans la réponse au frottement des composites en PC est complètement différent. Nous n'avons pas enregistré d'amélioration du coefficient de frottement des composites dans ce cas. Par ailleurs, les phénomènes d'endommagement sont plus importants au contact du frotteur en acier 100Cr6. Les observations au MEB effectuées ont permis de déceler par la présence d'une décohésion interfaciale, un endommagement de type fissuration, faisant intervenir des surfaces de contact frottantes importantes.

Nous avons également étudié l'effet de l'insertion des mêmes fractions de lubrifiants solides sur le comportement tribologique du PA 6-6. Une usure adhésive sévère accompagnée d'une dégradation importante a été observée dans le cas du polymère à l'état brut. Ce phénomène est réduit par l'ajout de différentes proportions de graphite. Ce dernier contribue par sa présence à l'alimentation d'un film de transfert, en cours de formation, sur la surface de l'antagoniste. Les propriétés en frottement et en usure se trouvent, par conséquent, améliorées. L'insertion du MoS₂ amène, à contrario, à des résultats moins satisfaisants. Dans ce cas, nous avons assisté à des phénomènes de délamination. Il semble que ce comportement puisse être attribué au détachement de plaquettes entières de la surface du composite en contact direct avec l'antagoniste sous l'effet d'une forte décohésion.

Une autre partie du travail visait à renforcer le niveau de cohésion aux interfaces matrice thermoplastique/charges particulières dans les matériaux composites. De ce fait, nous avons élaboré d'autres composites en essayant de modifier les propriétés interfaciales par l'ajout d'un agent de couplage de type amino silane et par l'addition d'une étape de mélangeage avant une troisième étape de micro-injection. Une attention particulière a été portée sur l'étude des processus interfaciaux aux interfaces matrice/particules afin d'interpréter les résultats des tests de frottement exploratoires en comparaison avec ceux des mêmes matériaux élaborés par injection directe. Les paramètres d'influence étudiés ont été la teneur en lubrifiant solide des composites.

Les essais tribologiques en configuration pion–plan alternatif, ont mis en évidence l’influence préjudiciable du lubrifiant non traité en comparaison avec celui traité par un agent de couplage et mélangé dans sa matrice en PC. Une amélioration des propriétés tribologiques est donc enregistrée avec la seconde méthodologie. Toutefois, les expériences n’ont pas montré de diminution similaire en frottement et en usure des composites en PA élaborés avec des poudres de lubrifiant traitées.

Cet ensemble de données a permis de positionner la problématique de réduction de frottement et d’usure des polymères par incorporation de lubrifiants solides et de mettre en œuvre des méthodes de caractérisation mécaniques et micromécaniques permettant d’une part, de vérifier leurs propriétés mécaniques et d’autre part, d’analyser les composites particulières à matrice polymère.

Propriétés mécaniques et micromécaniques

Outre les essais de traction uniaxiale qui ont permis d’estimer les propriétés mécaniques des matériaux analysés, nous avons mis en place des tests de rayage pour étudier la résistance à la rayure de nos matériaux composites.

L’analyse des propriétés mécaniques des composites (module élastique, résistance mécanique et déformation à la rupture), a porté sur la totalité des fractions massiques considérées pour les lubrifiants. Cette étude a montré que les propriétés mécaniques mesurées sont sensibles à la nature, à l’état de dispersion et à la taille des lubrifiants ainsi qu’au mode d’élaboration du composite. Au cours des tests de traction, l’allongement est accompagné par une décohésion à l’interface charge/matrice et donc par une diminution de la surface totale de contact. La réduction de la déformation à rupture dépend de la fraction massique de la charge, elle est la conséquence de la différence du module élastique ainsi que de la pression isostatique élevée entre la matrice et le lubrifiant, sous forme de plaquettes, lors de l’essai de traction.

De plus, le comportement mécanique et micromécanique de ces composites dépend des propriétés viscoélastiques de la matrice, du type et de la nature (granulométrie, taille) des charges et du type de traitement de surface employé.

L’adhésion à l’interface particule/matrice améliorée par l’ajout d’un agent de couplage, a fait l’objet d’une attention particulière dans ce travail, elle est la conséquence de l’établissement de liaisons chimiques de nature différente (faible de type Van Der Waals, ou bien forte de type covalente) entre les chaînes macromoléculaires du polymère et l’ amino silane. Nous

avons, par conséquent, abouti au fait que l' amino silane employé comme agent de couplage réussit à établir des liaisons chimiques fortes avec le PC. En revanche, la relation PA 6-6/AMPTES est gouvernée par des liaisons faibles le plus probablement de type Van Der Waals. Nous n'oublions pas l'impact de l'étape de mélangeage dans la seconde méthodologie qui empêche l'agglomération des particules du lubrifiant et contribue ainsi à une meilleure dispersion du lubrifiant au sein de la matrice.

Ces éléments peuvent donc être reliés à la diminution conjointe des propriétés mécaniques et micromécaniques des composites lors de l'insertion de poudre de lubrifiant non traitée. Ce phénomène est imputable à une faible cohésion à l'interface matrice/charge. Les essais de traction et plus particulièrement les essais de rayage montrent bien que ceci est dû à un problème d'interface. L'ajout d'un agent de couplage constitue un moyen intéressant pour faire face à ce problème. Cette méthode de traitement, coûteuse en temps, demande une étude précise sur le type et la proportion de l'agent de couplage ajouté ainsi que sur le type et la fraction du solvant employé.

Caractérisation microstructurale

La caractérisation microstructurale par fractographie réalisée dans cette étude, s'est révélée déterminante puisqu'elle a permis de confirmer les interprétations des résultats expérimentaux sur les différents composites mis en forme par deux méthodologies d'élaboration différentes. Son utilisation pour la détection d'endommagements microstructuraux a permis de mettre en évidence une décohésion interfaciale charge/matrice pour les composites élaborés par la méthode conventionnelle (moulage par injection directe). Elle a également détecté la présence de phénomènes d'agglomération au sein de ces composites, particulièrement pour le graphite.

Ces mêmes analyses ont montré l'influence positive de la seconde méthodologie d'élaboration avec traitement des particules. Une transformation microstructurale apparaît, qui se traduit par une amélioration de la cohésion interfaciale et de la dispersion du lubrifiant dans la matrice. En revanche, les phénomènes d'endommagement sont légèrement importants dans le cas du PA 6-6. Nous avons souligné la présence de fissuration rectiligne observée dans la piste des composites déviée du côté de l'insertion du lubrifiant.

En complément, une seconde caractérisation microstructurale de ces deux types de méthodologie d'élaboration a été effectuée au moyen d'analyses qualitatives d'images bidimensionnelles et tridimensionnelles issues de la tomographie aux rayons X. Nous avons

pu détecter clairement la présence de nombreuses bulles d'air accumulées au sein des composites obtenus par injection directe. Les images 2D ont également confirmé la présence d'une mauvaise dispersion des particules de lubrifiant solide dans le polymère thermoplastique.

En revanche, le second procédé d'élaboration *M2* a donné une dispersion beaucoup plus homogène des particules de lubrifiant solide. Nous avons notamment remarqué la diminution de la densité des bulles d'air dans les composites formés.

2. Conclusions

En résumé, ce travail de thèse a permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

— *Pour les composites à base de polycarbonate (PC) directement injectés (Méthodologie M1)*

- ✓ Une amélioration du comportement en frottement des composites PC/MoS₂ suite à l'addition de différentes fractions massiques de MoS₂. Cette amélioration est d'autant plus importante que le taux de MoS₂ ajouté est élevé.
- ✓ En termes d'usure et à 10 000 cycles de frottement, passage d'un « aspect patiné » pour les échantillons en PC brut à un aspect « piste d'usure » en cas des échantillons à 10% de MoS₂. Le mécanisme d'usure change d'un caractère adhésif à un caractère adhésif/abrasif sous l'effet des triboparticules contenant du MoS₂.
- ✓ Le graphite n'attribue aucun effet positif au comportement tribologique du PC. Au contraire, une altération très nette des propriétés d'usure du polymère est observée.
- ✓ Les propriétés mécaniques et micromécaniques des composites avec des inclusions de graphite ou de MoS₂ sont très fortement altérées.
- ✓ Les moyens utilisés pour la caractérisation des propriétés d'adhésion des composites montrent une faible adhésion interfaciale entre la matrice en PC et les charges ajoutées.
- ✓ Les visualisations tomographiques ont montré une mauvaise dispersion des particules de lubrifiant solide dans la matrice ainsi que l'existence d'un grand nombre de bulles d'air piégées dans les composites élaborés.

— Pour les composites à base de polyamide (PA) directement injectés (Méthodologie M1)

- ✓ Une usure adhésive sévère et une dégradation importante sont constatées sur la surface frottée du PA. Le polymère présente des valeurs du coefficient de frottement et du volume d'usure élevées.
- ✓ L'incorporation de particules de graphite à la matrice en PA atténue remarquablement les phénomènes de dégradation. Les valeurs du coefficient de frottement et du volume usé s'en trouvent par conséquent réduits.
- ✓ En termes d'usure, on a constaté le passage d'une usure adhésive sévère dans le cas du PA brut à une usure adhésive douce dans le cas des composites PA/Gr.
- ✓ La diminution du frottement et de l'usure des composites PA/MoS₂ est moindre que celle des composites PA/Gr.
- ✓ La meilleure réponse tribologique est observée dans les composites PA à 10% de graphite.
- ✓ Similairement au cas des composites en PC, les propriétés mécaniques et micromécaniques des composites en PA avec des inclusions de graphite ou de MoS₂ sont altérées. Une faible adhésion à l'interface matrice/charge est aussi constatée, probablement responsable de cette altération.
- ✓ Les visualisations tomographiques ont abouti aux mêmes constatations que le cas du PC.

— Préparation des composites incluant un mélangeage et un traitement des poudres (Méthodologie M2)

- ✓ Une amélioration des propriétés tribologiques, mécaniques et micromécaniques des composites en PC est obtenue après le prétraitement des poudres de lubrifiant et un processus de mise en forme avec mélangeage et micro-injection.
- ✓ Une caractérisation microstructurale au MEB de la surface fracturée de ces composites en PC à 10% en masse de poudre de lubrifiant solide montre une amélioration de la cohésion charge/matrice.
- ✓ En revanche, les composites en PA 6-6 ne montrent pas une grande amélioration dans les propriétés tribologiques et mécaniques.

- ✓ Les micrographies MEB de la fracture effectuée sur les composites en PA 6-6 à 10% en masse de lubrifiant solide présentent des imperfections au niveau de l'adhésion interfaciale particule/matrice.
- ✓ Les images de tomographie aux rayons X montrent une dispersion homogène des particules du lubrifiant avec une diminution importante de la densité des bulles d'air.

En définitive, les composites analysés présentent des comportements très différents suite aux essais de frottement alternatif, sous la dépendance de la nature du polymère, de la nature et de la fraction de l'additif et de la méthodologie d'élaboration. Outre ces essais, les réponses en traction et au rayage montrent une dégradation significative des caractéristiques des matériaux composites en le comparant à celles du polymère à l'état brut. Insistons ici sur le rôle prédominant que joue l'interface dans les différentes propriétés étudiées du composite. Une bonne adhésion à l'interface charge/matrice assure une plus grande résistance du composite. De plus, cette adhésion pourra être améliorée en utilisant un agent de couplage encore mieux adapté.

3. Recommandations

Afin d'optimiser l'évaluation incluant les réelles performances des composites à matrice thermoplastique avec lubrifiant traité ou non, il serait pertinent de compléter l'analyse des matériaux composites au moyen du test de rayage. L'obtention des micrographies optiques des sillons de rayage a été difficile techniquement et mériterait une étude plus complète au MEB ou par profilométrie afin de corrélérer au mieux l'apport de l'adhésion charge/matrice sur les propriétés mécaniques et micromécaniques.

Un autre point reste à aborder, celui de l'utilisation d'un silane plus approprié possédant des groupements fonctionnels qui faciliterait l'établissement des liaisons avec le PA 6-6 et limiterait les décohésions interfaciales. Par ailleurs, une modélisation numérique permettrait de vérifier quelle quantité de silane est utilisable en fonction du type et de la fraction massique du lubrifiant ajoutée et surtout des surfaces spécifiques des particules disponibles avec les résultats de tomographie X.

Aussi, pour continuer cette étude, il serait intéressant de travailler sur une troisième méthodologie de mise en œuvre. Celle-ci est déduite de la deuxième méthodologie et

consisterait à rajouter une phase de micro-encapsulation des particules de lubrifiant solide, préalablement traitées au silane, avec le polymère thermoplastique.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

A

- Argon A.S., « Morphological mechanisms and kinetics of large strain plastic deformation and evolution of texture in semicrystalline polymers », *J. Computer-Aided Materials Design*, vol. 4, 1997, pp.75-98.
- Argon A.S., Andrews R.D., Godrick J.A., Whitney W.W., « Plastic deformation bands in glassy PS », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 39, 1968, pp.1899-1906.
- Arslan E., Baran Ö., Efeoglu I. and Totik Y., « Evaluation of adhesion and fatigue of MoS₂-Nb solid-lubricant films deposited by pulsed-dc magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 2008, pp. 2344-2348.
- Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Chernov I.V., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F., « The Effect of Preliminary Orientation of Polymers via Tensile drawing at elevated temperature on solvent crazing », *Polymer Science Series A*, vol. 49, 2007, pp.903-908.
- Ayel J., *Lubrifiants – Constitution, Technique de l'ingénieur, traité Fonctions et composants mécaniques*, BM5341, 1997.
- Abdul Samad M., Sinha S. K., « Dry sliding and boundary lubrication performance of a UHMWPE/CNTs nanocomposite coating on steel substrates at elevated temperatures », *Wear*, vol. 270, 2011, pp.395–402.
- Arribas A., Bermúdez M.-D., Brostow W., Carrión-Vilches F. J., Olea-Mejía O., « Scratch resistance of a polycarbonate + organoclay nanohybrid », *Express Polymer Letters*, vol. 3, 2009, pp. 621–629.
- Avril L., *Elaboration de revêtement sur acier inoxydable ; Simulation de la fusion par irradiation laser ; Caractérisation structurale, mécanique et tribologique*, Thèse de doctorat, ParisTech, 2003.

B

- Blaise A., Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomography X et diffusion de lumière polarisée, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré – Nancy I, 2011.
- Butler M.F., Donald A.M., « Deformation of spherulitic polyethylene thin films », *Journal of Materials Science*, vol. 32, 1997, pp.3675-3685.
- Bartczak Z., Chinio V., Pracella M., «Blends of propylene ethylene and propylene-1-butene random copolymers: I. Morphology and structure», *Polymer*, vol.45, 2004, pp.7549-7561.
- Bucknall C.B., Toughened plastics, 1977, London, Applied Science Publishers, p.9.
- Butler M.F., Donald A.M. and Ryan A.J, « Time resolved simultaneous small and wide angle X-Ray scattering during polyethylene deformation – II. Cold drawing of linear polyethylene », *Polymer*, vol. 39, 1998, pp.39-52.
- Bartczak Z., « Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression, Part II. Stress-recovery », *Polymer*, vol. 46, 2005, pp.10339-10354.
- Bucknall C.B., « New criterion for craze initiation », *Polymer*, vol. 48, 2007, p.1030-1041.
- Bowden P.B., Young R.J., « Deformation mechanisms in crystalline polymers » *Journal of Material Sciences*, vol. 9, 1974, pp.2034-2051.
- Butler M.F., Donald A.M., Bras W., Mant G.R., Derbyshire G.E., Ryan A.J., « A Real-Time Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study of In-Situ Deformation of Isotropic Polyethylene », *Macromolecules*, vol. 28, 1995, pp.6383-6393.
- Bowden F. P., Tabor D., The friction and lubrication of solids, London, Clarendon Press, 1950.
- Burris D.L. and Sawyer W.G., « Hierarchically constructed metal foam/polymer composite for high thermal conductivity », *Wear*, vol. 264, 2008, pp. 374-380.
- Bowen F.P. and Tabor D., The friction and lubrication of solids, part II, London, Oxford University Press 1964.
- Ben Difallah B., Kharrat M., Dammak M., Monteil G., « Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder », *Materials and Design*, vol. 34, 2012a, pp.782-787

- Bijwe J., Indumathi J., « Influence of fibers and solid lubricants on low amplitude oscillating wear of polyetherimide composites », *Wear*, vol. 257, 2004, pp.562–572.
- Burris D. L., Gregory Sawyer W., « A low friction and ultra low wear rate PEEK/PTFE composite », *Wear*, vol. 261, 2006, pp.410–418.
- Buijnsters J.G., Shankar P., van Enkevort W.J.P., Schermer J.J., ter Meulena J.J., « Adhesion analysis of polycrystalline diamond films on molybdenum by means of scratch, indentation and sand abrasion testing», *Thin Solid Films*, vol. 474, 2005, pp.186–196.
- Barnes D., Johnson S., Snell R., Best S., « Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly(carbonate urethane) substrates », *Journal of the mechanical behavior of the biomedical materials*, vol. 6, 2012, pp.128-138.
- Becker H., Locascio L.E. « Polymer microfluidic devices », *Talanta*, vol. 56, 2002, pp.267–287.
- Ben Difallah B., Kharrat M., Dammak M. and Monteil G., «Microstructure, friction and wear analysis of thermoplastic based composites with solid lubricant», *Mechanics & Industry*, vol. 13, 2012b, pp.337–346.
- Brown R. P., « Fractography and failure mechanisms of polymers and composites: By A. C. Roulin-Moloney,», *Polymer Testing*, 1991, vol. 10, p.79.
- Berthier Y., Mécanismes et tribologie, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1988.
- Bill R.C., « Review of Factors That Influence Fretting Wear, Materials Evaluation Under Fretting Conditions », American Society for Testing and Materials ASTM STP 780, 1982, pp. 165-162.
- Berthier Y., *Wear, Materials, Mechanisms and Practice*, edited by *John Wiley & Sons*, 2005.
- Bourithis L., Papaefthymiou S., Papadimitriou G.D., « Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties», *Applied Surface Science*, vol. 200, 2002, pp. 203–218.
- Blau P. J., « On the nature of running-in », *Tribology International*, vol. 38, 2005, pp. 1007–1012.
- Bahadur S. and Gong D., « The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers », *Wear*, vol. 158, 1992, pp. 41-59.

- Byett J.H., Allen C., « Dry sliding wear behaviour of polyamide 66 and polycarbonate composites », *Tribology International*, vol. 25, 1992, pp. 237–246.
- Boutaous M., Gomes S., Zinet M., El-Otmani R., Rousset F., Analyse de l'interaction procédé-structure-comportement de polymères semi-cristallins, *publié dans les actes du 20^{ème} Congrès Français de Mécanique CFM'2011*, Besançon, 2011.
- Bucaille J.L., Felder E., Hochstetter J., « Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the 3D finite element modeling », *Wear*, vol. 249, 2001, pp. 422-432.
- Bardon J., Mendibide C., Becker C., Ruch D., Riche A., Buchheit O., Aubriet F., Muller J. F., « Etude du changement de propriétés consécutif au vieillissement par irradiation ultraviolet du polychlorure de vinyle », *Revue techniques Luxembourgeoise*, 2005.
- Barletta M., Gisario A., Trovalusci F., Vesco S., « Visual appearance and scratch resistance of high performance thermoset and thermoplastic powder coatings », *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, 2013, pp. 244–256
- Barletta M. , Vesco S. , Trovalusci F. , « Effect of the substrate and interface on micro-scratch deformation of epoxy-polyester powder coatings », *Progress in Organic Coatings*, vol. 74, 2012, pp. 712–718.

C

- Combette P., Ernoult I., « Physique des polymères, I-Structure Fabrication emploi », Paris, Edition Hermann, 2005.
- Coeuille F., Revêtements polymères de canalisation de fluide : Caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif. Thèse de doctorat, Paristech, ENSMP, 2002.
- Chau C.C., Li J.C., « Intersections of coarse shear bands in PS », *Journal of Material Science*, vol. 14, 1979, pp. 2172–2182.
- Castagnet S., Girault S., Gacougnolle J.L., Dand P., « Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimented studies », *Polymer*, vol. 41, 2000, pp.7523–7530.
- Considère A., « Annales des ponts et chaussées, chapitre L'emploi du fer et de l'acier dans les constructions », ENSPC, 1885.

- Castagnet S., Gagougnolle J.L., Dang P., « Macroscopic volume changes of PVF2 undergoing uniaxial tension and creep », *Journal of materials science*, vol. 34, 1999 pp.5133–5138.
- Cho M.H., Ju J., Kim S.J. and Jang H., « Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb_2S_3 , MoS_2) for automotive brake friction materials », *Wear*, vol. 260, 2006, pp.855–860.
- Chen B., Bi Q., Yang J., Xia Y. and Hao J., « Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites », *Tribology International*, vol. 41, 2008, pp.1145–1152.
- Chang L., Zhang Z., Ye L., Friedrich K., « Tribological properties of high temperature resistant polymer composites with fine particles », *Tribology International*, vol. 40, 2007, pp.1170–1178.
- Chang L., Friedrich K., « Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber-reinforced polymer composites: A critical discussion of wear mechanisms », *Tribology International*, vol. 43, 2010, pp.2355–2364.
- Carrión F.J., Sanes J., Bermúdez M.-D., « Influence of ZnO nanoparticle filler on the properties and wear resistance of polycarbonate », *Wear*, vol. 262, 2007, pp.1504–1510.
- Cho M.H., Bahadur S., Pogosian A.K., « Friction and wear studies using Taguchi method on polyphenylene sulfide filled with a complex mixture of MoS_2 , Al_2O_3 , and other compounds », *Wear*, vol. 258, 2005, pp.1825–1835.
- Chang L., Zhang Z., Zhang H., Schlarb A.K., « On the sliding wear of nanoparticle filled polyamide 66 composites », *Composites Science and Technology*, vol. 66, 2006, pp.3188–3198.
- Chang L., Zhang Z., Breidt C., Friedrich K., « Tribological properties of epoxy nanocomposites 1. Enhancement of the wear resistance by nano- TiO_2 particles », *Wear*, vol. 258, 2005, pp.141–148.
- Carrión F.J., Arriba A., Bermúdez M.-D., Guillamon A., « Physical and tribological properties of a new polycarbonate-organoclay nanocomposite », *European Polymer Journal*, vol. 44, 2008, pp. 968–977.

Carriòn F.J., Sanes J., Bermùdez M.-D., « Influence of ZnO nanoparticle filler on the properties and wear resistance of polycarbonate », *Wear*, vol. 262, 2007, pp. 1504–1510.

Chen H., Jacobs O., Wu W., Rudiger G., Schadel B., « Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites », *Polymer Testing*, vol. 26, 2007, pp. 351–360.

Chen Z., Li T., Yang Y., Liu X., Lv , « Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends », *Wear*, vol. 257, 2004, pp. 696–707.

Chao H., Riggleman R. A., « Effect of particle size and grafting density on the mechanical properties of polymer nanocomposites », *Polymer*, vol. 54, 2013, pp. 5222–5229

Chamis C. C., *Composite Materials vol. 6*, New York, edited by E. P. Plueddemann, 1974.

D

Deleau F., Comportement tribologique et vibro acoustique d'un contact elastomère/verre Contribution à la compréhension de l'essuyage Application aux systèmes automobiles d'essuie-glace, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2009.

Descartes S., Berthier Y., «Frottement et usure étudiés à partir de la rhéologie et des débits de troisième corps issus d'un revêtement de MoSx », *Matériaux et Techniques*, vol.1-2, 2001 pp.3–12.

Degallaix S. et Ilschner B., Caractérisation expérimentale des matériaux I : Propriétés physiques thermiques et mécaniques, *Traité des matériaux 2*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007.

Denape J. Berthier Y., Vincent L., Wear particle life in a sliding contact under dry conditions: thirds body approach, B. Bhushan (ed), *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap Between the Macro and Micro/Nanoscales*, Kluwer Academic Publishers, 2001.

Descartes S., Desrayaud C., Niccolini E., Berthier Y., « Presence and role of the third body in a wheel-rail contact », *Wear*, vol. 258, 2005, pp. 1081–1090.

Delbé K., Contribution à la compréhension des propriétés tribologiques intrinsèques de composés lamellaires : Application aux composés d'interaction de graphite, Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2008.

Demjén Z. , Pukánszky B. and Nagy Jr J., « Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO₃ composites», *Composites Part A*, vol. 29, 1998, pp.323–329.

Demjén Z. , Pukánszky B. and Nagy Jr J., « Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene », *Polymer*, vol. 40, 1999, pp. 1763–1773.

Deng M., Tan V.B.C., Tay T.E., « Atomistic modeling: interfacial diffusion and adhesion of polycarbonate and silanes », *Polymer*, vol. 45, 2004, pp. 6399–6407.

Demjén Z. , Pukánszky B., Földes E., and Nagy Jr J., « Interaction of Silane Coupling Agents with CaCO₃ », *Journal of colloid and interface science*, vol.190, 1997, pp. 427–436.

Dupuy J.-S., Identification des propriétés mécaniques de matériaux composites par analyse vibratoire, Thèse de doctorat, Université De Montpellier II, 2008.

E

Etienne S., David L., « Introduction à la physique des polymères », Editions Dunod, 2002.

F

Fond C., G'Sell C., « Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés », *Mécanique & Industries*, vol. 3, 2002, pp.431–438.

Friedrich K., « Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics », *Advances in Polymer Science*, vol. 52/53, 1983, p.226-274.

Favier V., Giroud T., Strijko E., Hiver J.M., G'Sell C., Hellinckx S., Goldberg A., « Slow crack propagation under fatigue at controlled stress intensity », *Polymer*, vol. 43, 2002, pp.1375–1382.

Frank F.C., Keller A., O'connor A., « Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity », *Philosophical Magazine*, vol. 3, 1958, pp.64–74.

Fu S.Y., Feng X.Q., Lauke B., Mai Y.W., « Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites», *Composites: Part B*, vol. 39, 2008, pp. 933–961.

Fallet A., Structure et propriétés mécaniques d'empilements aléatoires de sphères creuses : caractérisation et modélisation, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2008.

G

G'Sell C., « Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides », *Revue de Physique Appliquée*, vol. 23, 1988, pp.1085–1101.

G'Sell C., Dahoun A., Hiver J.M., Addiego F., « Compétition des mécanismes de cisaillement plastique et d'endommagement dans les polymères solides en traction uni axiale », *Matériaux*, 2002.

http://pem.utbm.fr/materiaux_2002/file/pdf/CM03003.PDF

G'sell C. et Haudin J.M., Lois de comportement mécanique des polymères solides, Introduction à la mécanique des polymères, 1995, Edited by J.-M. Haudin C. G'Sell. Vandœuvre lès Nancy : INPL.

Gehant S., Schirrer R., « Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 37, 1998, pp.113–126.

Gaucher-Miri V., François P., Seguela R., « On the mechanisms of initiation and propagation of plastic instability in polyethylene under tensile drawing », *Journal of Polymer Science: Polymer physics*, vol. 34, 1996, pp.1113–1125.

G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A., « Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 39, 2002, pp.3857–3872.

Gras R., Tribologie, Principes et solutions industrielles, L'usine nouvelle, Paris, Pub. Dunod, 2008, p.321.

Gao Y., Sun S., He Y., Wang X., Wu D., « Effect of poly(ethylene oxide) on tribological performance and impact fracture behavior of polyoxymethylene/polytetrafluoroethylene fiber composites », *Composites: Part B*, vol. 42, 2011, pp.1945–1955.

- Greco A.C., Erck R., Ajayi O., Fenske G., « Effect of reinforcement morphology on high-speed sliding friction and wear of PEEK polymers », *Wear*, vol. 271, 2011, pp.2222–2229.
- German R.M. and Rose A., *Injection Molding of Metals and Ceramics*, Princeton, New Jersey, USA, 1997.
- Gerstenmayer J.L., Thiery C., *Tomographie à rayons X, Techniques de l'Ingénieur, Techniques d'analyse par imagerie*, p.950, 2013.
- Godet M., « The third body approach, a mechanical view of wear », *Wear*, vol. 100, 1984, pp.437 – 325.
- Guo Q. B., Rong M. Z., Jia G. L., Lau K. T., Zhang M. Q., « Sliding wear performance of nano-SiO₂/short carbon fiber/epoxy hybrid composites », *Wear*, vol. 266, 2009, pp. 658–665.
- Ginsac N., *Caractérisation de matériaux composite polyacide lactique-bioverre pour application dans la réparation osseuse*, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2011.

H

- Haudin J.M., *Introduction à la mécanique des polymères, chapitre structure et morphologies des polymères semi-cristallins et mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins*, Edited by J.-M. Haudin C. G'Sell. Vandœuvre lès Nancy : INPL, 1995.
- Hiss R., Hobeika S., Lynn C., Strobl G., « Network Stretching, Slip Processes, and Fragmentation of Crystallites during Uniaxial Drawing of Polyethylene and Related Copolymers. A Comparative Study », *Macromolecules*, vol. 32, 1999, pp.4390-4403.
- Hong K., Rastogi A., Strobl G., « A model treating tensile deformation of semi crystalline polymers: quasi-static stress-strain relationship and viscous stress determined for a sample of polyethylene », *Macromolecules*, vol. 37, 2004, pp.10165-10173.
- Haudin J.-M., G'Sell C., *Introduction à la mécanique des polymères : Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins*, Edited by J.-M. Haudin C. G'Sell. Vandœuvre lès Nancy : INPL, 1995.
- Hellal N.A.A., *Etude et simulation du développement de la striction dans le PEHD*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 1982.

- Holmberg K., Matthews A., « Coatings tribology – Properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering », *Tribology and interface engineering series*, vol. 56, 2009, p.560.
- Hu K.H., Wang J., Schraube S., Xu Y.F., Hu X.G., Stengler R., « Tribological properties of MoS₂ nano-balls as filler in polyoxymethylene-based composite layer of three-layer self-lubrication bearing materials », *Wear*, vol. 266, 2009, pp.1198–1207.
- Hadal R., Dasari A., Rohrmann J., Misra R.D.K., « Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite- and talc-containing polypropylene micrometric composites », *Materials Science and Engineering A*, vol. 380, 2004, pp. 326–339.
- Hemel A., Propriétés mécaniques de membranes d'épaisseur nanométrique : Construction et mise au point d'un essai de gonflement, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2010.
- Huq M.Z., Celis J.P., « Reproducibility of friction and wear results in ball-on-disc unidirectional sliding tests of TiN-alumina pairings », *Wear*, vol. 212, 1997, pp.151-159.
- Hedayati M., Salehi M., Bagheri R., Panjepour M., Naeimi F., « Tribological and mechanical properties of amorphous and semi-crystalline PEEK/SiO₂ nanocomposite coatings deposited on the plain carbon steel by electrostatic powder spray technique», *Progress in Organic Coatings*, vol. 74, 2012, pp. 50– 58.
- He J.Y., Zhang Z.L., Midttun M., Fonnum G., Modahl G.I., Kristiansen H., Redford K., «Size effect on mechanical properties of micron-sized PS–DVB polymer particles », *Polymer*, vol. 49, 2008, pp. 3993–3999.

I

- Ichimur H., Rodrigo A., « The correlation of scratch adhesion with composite hardness for TiN coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 126, 2000, pp.152-158
- Ichimur H., Ishii Y., « Effects of indenter radius on the critical load in scratch testing», *Surface and Coatings Technology*, vol. 165, 2003, pp.1–7.

J

Jiang Z., Tang Y., Men Y., Enderle H-F., Lilige D., Roth S.V., Gehrke R., Rieger J., «Structural Evolution of Tensile-Deformed High-Density Polyethylene during Annealing: Scanning Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering Study», *Macromolecules*, vol. 40, 2007, pp. 7263-7269.

Jiang Z., Tang Y., Rieger J., Enderle H-F., Lilge D., Roth S.V., Gehrke R., Wu Z., Li Z., Men Y., « Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering studies », *Polymer*, vol. 50, 2009, pp. 4101–4111.

Jiang Z., Antonova Gyurova L., Schlarb A. K., Friedrich K., Zhang Z., « Study on friction and wear behavior of polyphenylene sulfide composites reinforced by short carbon fibers and sub-micro TiO₂ particles », *Composites Science and Technology*, vol. 68, 2008, pp.734–742.

Jaklewicz M., Litak A., Ostoja-Starzewski M., « Friction and Scratch Resistance of Polyamide 6 Modified with Ionomeric Ethylene/Methacrylic Acid Copolymer », *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 91, pp. 3866–3870.

Jiang J., Scott F.H., Stack M.M., « The role of triboparticulates in dry sliding wear», *Tribology International*, vol. 31, 1998, pp. 245–256.

K

Kausch H.-H., Heymans N., Plummer C. J. G., Decroly P., « Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques », Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.

Keller A., Pope D.P., « Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene », *Journal of Materials Science*, vol. 6, 1971, pp.453–478.

Kim S.J., Cho M.H., Cho K.H. and Jang H., « Complementary effects of solid lubricants in the automotive brake lining », *Tribology International*, vol. 40, 2007, pp.15–20.

Kubart T., Polcar T., Kopecký L., Novák R. and Nováková D. , « Temperature dependence of tribological properties of MoS₂ and MoSe₂ coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 193, 2005, pp. 230–233.

Khedkar J., Negulescu I., Meletis E. I., « Sliding wear behavior of PTFE composites », *Wear*, vol. 252, 2002, pp.361–369.

Kagnaya T., Contribution à l'identification des mécanismes d'usure d'un WC-6% Co en usinage et par une approche tribologique et thermique, Thèse de doctorat, Mines Paris Tech, 2009.

L

Li J., Shear yielding and shear bands: Plastic deformation of amorphous and semicrystalline materials, Les Editions de Physique, 1982.

Lechat C., Bunsell A.R., Davies P., Piant A., « Mechanical behaviour of polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate fibres under cyclic loading », *Journal of Material Sciences*, vol. 41, 2006, pp.1745–1756.

Li D.S., Garmestani H., Alamo R.G., Kalidindi S.R., « The role of crystallinity in the crystallographic texture evolution of polyethylenes during tensile deformation », *Polymer*, vol. 44, 2003, pp.5355–5367.

Lin L., Argon A.S., « Structure and plastic deformation of polyethylene», *Journal of Materials Science*, vol. 29, 1994, pp.294–323.

Lin L.-Y., Kimn D.-E., « Tribological properties of polymer/silica composite coatings for microsystems applications », *Tribology International*, vol. 44, 2011, pp.1926–1931.

Liksonov D., Barriere T., Boudeau N., Gelin J.C. and Maslov L., « Powder injection molding of femoral implants stems », word euro powder metallurgy 2004, Vienne, 17-21 Octobre 2004, Edited By European Powder Metallurgy Association, Autriche, pp. 599-603.

Lee J.H., Xu G.H., Liang H., « Experimental and numerical analysis of friction and wear behavior of polycarbonate », *Wear*, vol. 251, 2001, pp. 1541–1556.

Li X., Gao Y., Xing J., Wang Y., Fang L., « Wear reduction mechanism of graphite and MoS₂ in epoxy composites », *Wear*, vol. 257, 2004, pp. 279–283

Liu L., Li W., Tang Y., Shen B., Hu W., « Friction and wear properties of short carbon fiber reinforced aluminum matrix composites », *Wear*, vol. 266, 2009, pp. 733–738.

M

Matsui M. and Kakishima H., « Improvement of tribological performance of steel by solid lubricant shot-peening in dry rolling/sliding contact wear tests », *Wear*, vol. 260, 2006, pp.669–673.

Morris G.E., «Determining fracture directions and fracture origins on failed graphite/epoxy surfaces in non-destructive evaluation and flow criticality for composite materials», *published in American Society for Testing and Materials ASTM STP 696*, Philadelphia, December 1979, R.B. Pipes, Editor, pp.274–297

Metin D., Tihminlioglu F., Balköse D., Ülkü S., « The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites », *Composites: Part A*, vol. 35, 2004, pp. 23–32.

Man Z., A Review of the epoxy resin toughening, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Syracuse, 2003.

<http://writing.syr.edu/~cslipson/419619/LiteratureReviewrevised.pdf>

N

Nitta K.H., Takayanagi M., « Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of lamellar cluster model », *Journal of Polymer Science*, vol. 38 B, 2000, pp.1037–1044.

Nikzad L., Mirhabibi A.R., Vaezi M.R. and Javadpoor J., « Tape casting of graphite in non-aqueous media », *Materials & Design*, vol. 30, 2009, pp.346-352.

Nguyen N.T., Truong T.Q., « A fully polymeric micropump with piezoelectric actuator », *Sens Actuators B*, vol. 97, 2004, pp.137–143.

P

Paley S., Etude des interactions polyphasiques. Application au procédé de carbonatation, Thèse en Sciences, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, 1985.

Pawlak A., « Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene », *Polymer*, vol. 48, 2007, pp.1397–1409.

- Prasons M., Stepanov E.V., Hiltner A., Baer E., « The damage zone ahead of the arrested crack in polyethylene resins », *Journal of Materials Science*, vol. 36, 2001, pp.5747- 5755.
- Petit G., Contribution à la compréhension des mécanismes élémentaires d'usure douce des élastomères chargés réticulés, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2003.
- Pettarin V., Churruca M.J., Felhös D., Karger-Kocsis J., Frontini P.M., « Changes in tribological performance of high molecular weight high density polyethylene induced by the addition of molybdenum disulphide particles », *Wear*, vol. 269, 2010, pp.31–45.
- Plumlee K., Schwartz C.J., « Improved wear resistance of orthopaedic UHMWPE by reinforcement with zirconium particles », *Wear*, vol. 267, 2009, pp.710–717.
- Palabiyik M., Bahadur S., « Tribological studies of polyamide 6 and high-density polyethylene blends filled with PTFE and copper oxide and reinforced with short glass fibers », *Wear*, vol. 253, 2002, pp.369–376.
- Park J.H., Hwang D.K., Lee J.Y., IM S.I., Kim E., « Studies on poly(methyl methacrylate) dielectric layer for field effect transistor: influence of polymer tacticity », *Thin Solid Films*, vol. 515, 2007, pp.4041–4044.
- Phueakbuakhao N., Prissanaroon-Ouajai W. and Kreua-Ongarjnukool N., «Effect of Coupling Agents on Mechanical Properties and Morphology of CaCO₃-filled Recycled High Density Polyethylene », *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol.18, 2008, pp.131–135.
- Purslow D., « Some fundamental aspects of composites Fractography », *Composites*, vol. 12, 1981, p. 241–247.
- Plummer C.J. G., Caractérisation des polymères par microscopie électronique, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, AM 3 282, 1989.
- Plueddemann E. P., « Present status and research needs in silane coupling interface in polymer, ceramic and metal matrix composites ». Elsevier Science, 1988.
- Pan T.Y., Robertson R.E. and Filisco F.E., « Fractographic study of transverse cracks in a fibre composite », *Journal of materials Science*, vol. 23, 1988, pp. 2553–2563.

R

- Roe M. and Torrance A.A., « The surface failure and wear of graphite seals », *Tribology International*, vol. 41, 2008, pp. 1002–1008.

- Russel D.P. et Beaumont P.W.R., « Structure and properties of injection molded Nylon 6 », *Journal of materials Science*, 1980, vol. 15, pp. 197–207.
- Ramasubramanian N., Krishnamurthy R. and Malhotra S.K., « Tribological characteristics of filled ultrahigh molecular weight high density polyethylene », *Wear*, vol. 162-164, 1993, pp. 631–635.
- Renner K., Móczó J., Pukánszky B., « Micromechanical deformations in particulate filled polymer: The effect of adhesion », Conference Proceeding of the 17th International Conference on Composite Materials ICCM-17, Edinburgh, UK, 27-31 juillet 2009.
- Roblin G., Microscopies optiques à balayage, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle, R 6 714, 1999.
- Roy S., Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation. Application à la microélectronique et au biomédical, Thèse de doctorat, Université de Paris, 2008.
- Rajesh J. J., Bijwe J.E., « Investigations on scratch behaviour of various polyamides », *Wear*, vol. 259, 2005, pp. 661–668
- Rats D., Hajek V., Martinu L., « Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates », *Thin Solid Films*, vol. 340, 1999, pp. 33-39.
- Raskin A., les résines composites, Société Francophone de Biomatériaux, 2009-2010.
<http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap10/site/html/cours.pdf>

S

- Schirrer R., Les craquelures dans les polymères. Introduction à la mécanique des polymères, Nancy, Edited by J.-M. Haudin C. G'Sell. Vandœuvre lès Nancy : INPL, 1995.
- Schirrer R., Fond C., « Quelques aspects de la rupture des polymères : craquelures, micro-cisaillements et renforcements aux chocs », *Revue de Métallurgie - CIT / Science, et Génie des matériaux*, 1995.
- Schneider K., Trabelsi S., Zafeiropoulos N.E, Davies R., Riekkel C., Stamm M., « The Study of Cavitation in HDPE Using Time Resolved Synchrotron X-ray Scattering During Tensile Deformation », *Macromolecular Symposia*, vol. 236, 2006, pp.241–248.

- Shadrake L.G., Guiu F., « Dislocation in polyethylene crystals: lines energies and deformation modes », *Philosophical Magazine*, vol. 34, 1976, pp.565–581.
- Shadrake L.G., Guiu F., « Elastic line energies and line tensions of dislocations in polyethylene crystals », *Philosophical Magazine*, vol. 39, 1979, pp.785–796.
- Singer I.L. and Pollack H., *Solid lubrication processes in fundamentals of friction: macroscopic and 6 microscopic processes*, London, Kluwer Academic Publishers, 1992.
- Slavič J. and Boltežar M., « Measuring the dynamic forces to identify the friction of a graphite–copper contact for variable temperature and current », *Wear*, vol. 260, 2006, pp.1136–1144.
- Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A. K., « A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, 2011, pp.638–670.
- Solar M., Meyer H., Gauthier C., Benzerara O., Schirrer R., Baschnagel J., « Molecular dynamics simulations of the scratch test on linear amorphous polymer surfaces: A study of the local friction coefficient », *Wear*, vol. 271, 2011, pp.2751– 2758
- Surampadi N.L., Pesacreta T.C., Misra R.D.K., « The determining role of scratch indenter radius on surface deformation of high density polyethylene and calcium carbonate-reinforced composite », *Materials Science and Engineering A*, vol. 456, 2007, pp. 218–229.
- Sinha S.K., Song T., Wan X., Tong Y., « Scratch and normal hardness characteristics of polyamide 6/nano-clay composite », *Wear*, vol. 266, 2009, pp. 814–821.
- Su F.-H., Zhang Z.-Z., Guo F., Wang K., Liu W.-M., « Effects of solid lubricants on friction and wear properties of Nomex fabric composites », *Materials Science and Engineering A*, vol. 424, 2006, pp. 333–339.
- Scott F. H., « High-temperature sliding wear of metals », *Tribology International*, vol. 35, 2002, pp. 489-495.
- Su F.-H., Zhang Z.-Z., Wang K., Jiang W., Liu W.-M., «Tribological and mechanical properties of the composites made of carbon fabrics modified with various methods», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, 2005, pp. 1601–1607.

Souchet A., Comportement tribologique d'une phase MAX : Transition et effets d'échelle sur différents Ti_3SiC_2 , Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2004.

Samyn P., De Baets P., Schoukens G., Van Driessche I., « Friction, wear and transfer of pure and internally lubricated cast polyamides at various testing scales », *Wear*, vol. 262, 2007, pp. 1433–1449.

Suresha B., Ravi Kumar B.N., Venkataramareddy M., Jayaraju T., « Role of micro/nano fillers on mechanical and tribological properties of polyamide66/polypropylene composites », *Materials and Design*, vol. 31, 2010, pp. 1993–2000.

Sinha S. K., Song T., Wan X., Tong Y., « Scratch and normal hardness characteristics of polyamide 6/nano-clay composite », *Wear*, vol. 266, 2009, p. 814–821.

Sekler J., Steinmann P. A. and Hintermann H. E., « The scratch test: Different critical load determination techniques », *Surface and Coatings Technology*, vol. 36, 1988, pp. 519 – 529.

T

Tomita Y., « Constitutive modeling of deformation behavior of glassy polymers and applications », *Int. J. Mechanical Sciences*, vol. 42, 2000, pp.1455–1469.

Tang Y., Jiang Z., Men Y., An L., Enderle H-F., Lilge D., Roth S.V., Gehrke R., Rieger J., « Uniaxial deformation of overstretched polyethylene : In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study », *Polymer*, vol. 48, 2007, pp.5125–5132.

Thomas C., Ferreiro V., Coulon G., Seguela R., « In-situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing », *Polymer*, vol. 48, 2007, pp. 6041–6048.

Toyoda M., « Exfoliation of Graphite and its applications », *Carbon*, vol. 46, 2008, p.1629.

Takeichi Y., Wibowo A., Kawamura M., Uemura M., « Effect of morphology of carbon black fillers on the tribological properties of fibrillated PTFE », *Wear*, vol. 264, 2008, pp.308–315.

Temimi-Maaref N., Comportement thermo-mécanique et rupture de polypropylènes. Etude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat, Université de Paris, 2006.

V

- Varga J., «Supermolecular structure of isostatic polypropylene», *Journal of Materials Science*, vol. 27, 1992, pp. 1182–1187.
- Volynskii A.L., Grokhovskaya A.I., Kulebyakina A.I., Bol'Shakova A.V., Bakeev N.F., «Visualization of Structural Rearrangements during Annealing of Solvent-Crazed Poly(ethylene terephthalate)», *Polymer Science Series. A*, vol. 49, 2007, pp. 816–827.
- Vail J.R., Krick B.A., Marchman K.R., Gregory Sawyer W., « Polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber reinforced polyetheretherketone (PEEK) composites », *Wear*, vol. 270, 2011, pp. 737–741.
- Vlassenbroeck J., Diericka M., Masschaele B., Cnudde V., Van Hoorebeke L., Jacobs P., «Software tools for quantification of X-ray microtomography at the UGCT », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 580, 2007, pp. 442–445.

W

- Wang S., Ge S., Zhang D., « Comparison of tribological behavior of nylon composites filled with zinc oxide particles and whiskers », *Wear*, vol. 266, 2009, pp. 248–254.
- Weidenfeller B., Riehemann W., Lei Q., « Mechanical spectroscopy of polymer-magnetite composites », *Materials Science and Engineering A*, vol. 370, 2004, pp. 278–283.
- Wang H., Li H. and Yan F., « Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE », *Wear*, vol. 258, 2005, pp. 1562–1566.
- Wacharawichanant S., Thongyai S., Phutthaphan A., Eiamsam-ang C., « Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites », *Polymer Testing*, vol. 27, 2008, pp. 971–976.
- Wang K., Wu J., Ye L., Zeng H., « Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites », *Composites: Part A*, vol. 34, 2003a, pp. 1199–1205.
- Wang K., Wu J., Zeng H., « Radial growth rate of spherulites in polypropylene/barium sulfate composites », *European Polymer Journal*, vol. 39, 2003b, pp. 1647–1652.

X

Xu J., Zhu M.H., Zhou Z.R., Kapsa Ph. and Vincent L., An investigation on fretting wear life of bonded MoS₂ solid lubricant coatings in complex conditions, *Wear*, vol. 255, 2003, pp.253–258.

Xian G., Zhang Z., « Sliding wear of polyetherimide matrix composites II. Influence of graphite flakes », *Wear*, vol. 258, 2005, pp.783–788.

Y

Young R.J., Lovell P.A., Introduction to polymers, Edition Stanley et Thornes, 2000.

Young R.J., Bowden P.B., Ritchie J.M., Rider J.G., « Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene », *Journal of Materials Science*, vol. 8, 1973, pp.23–26.

Yantio Njankeu Sabeya G. R., comportement tribologique d'un alliage de titane traité et/ou revêtu en fretting à débattement libre, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2007.

Z

Zhang X.-R., Pei X.-Q., Wang Q.-H., « Friction and wear studies of polyimide composites filled with short carbon fibers and graphite and micro SiO₂ », *Materials and Design*, vol. 30, 2009, pp.4414–4420.

Zum Gahr K.-H., « Wear by hard particles », *Tribology International*, vol. 31, 1998, pp. 587–596.

Zhang G., Guessasm S., Liao H., Coddet C., Bordes J.-M., « Investigation of friction and wear behaviour of SiC-filled PEEK coating using artificial neural network », *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, 2006, pp. 2610–2617.

Zhang G., Li W.-Y., Cherigui M., Zhang C., « Structures and tribological performances of PEEK (poly-ether-ether-ketone)-based coatings designed for tribological application », *Progress in Organic Coatings*, vol. 60, 2007, pp. 39–44



CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE ET DES PROPRIETES MECANQUES DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES CHARGES DE LUBRIFIANTS SOLIDES EN POUDRE

Basma BEN DHIFALLAH épouse BEN SAÏD

Résumé : Dans ce travail, nous avons examiné de près les propriétés tribologiques et mécaniques de composites thermoplastiques chargés de différentes fractions massiques de particules de lubrifiant solide. Pour la matrice thermoplastique, nous avons retenu le polyamide 6-6 et le polycarbonate alors que les lubrifiants solides envisagés sont le graphite et le bisulfure de molybdène. L'élaboration des composites a été établie à l'aide d'une première méthodologie de moulage par injection directe. Une deuxième méthodologie d'élaboration, qui fait intervenir une étape de prétraitement du lubrifiant solide avant injection afin d'améliorer l'adhésion à l'interface matrice/lubrifiant solide, a été également utilisée. Pour les différents composites élaborés, les comportements tribologiques ont été analysés par l'intermédiaire d'un microtribomètre de type pion/plan à mouvement linéaire alterné. L'impact de la méthodologie d'élaboration sur les propriétés d'adhésion à l'interface charge/matrice a été exploré. Les moyens expérimentaux utilisés reposent principalement sur les tests de traction uniaxiale couplés à des tests de micro-rayage et des caractérisations microstructurales complémentaires (fractographie, tomographie X). Les propriétés mécaniques et micromécaniques mesurées ont été corrélées aux observations microstructurales.

Abstract: Through this work, we focused on the tribological and mechanical properties of thermoplastic composites containing different weight fractions of solid lubricant filler. For the thermoplastic matrixes, we choose polyamide 6-6 and polycarbonate and the solid lubricants considered were graphite and molybdenum disulfide. Composites were developed by direct injection molding process as a first methodology. A second one is also used based on particles pretreatment before injection molding in order to improve the adhesion in the filler/matrix interface. Friction experiments were conducted using a reciprocating microtribometer. The effect of the development methodology on the adhesion properties in the filler/matrix interface was explored. The experimental tools were principally based on uniaxial tensile tests coupled to scratch tests and complementary microstructural characterizations (fractography, X-ray tomography). The measured mechanical and micromechanical properties were correlated to the microstructural observations.

Mots clés: Composite, thermoplastique, lubrifiant solide, frottement, usure, méthodologie d'élaboration, interface, adhésion, propriétés mécaniques, propriétés micromécaniques, caractérisation microstructurale.

Key-words: Composite, thermoplastic, solid lubricant, friction, wear development methodology, interface, adhesion, mechanical properties, micromechanical properties, microstructural characterization.