HAL
open science

Formalisation of the tribo-oxidation mechanisms of a cobalt-based alloy subjected to fretting wear : influence of the temperature

Alixe Dreano

To cite this version:

Alixe Dreano. Formalisation of the tribo-oxidation mechanisms of a cobalt-based alloy subjected to fretting wear : influence of the temperature. Matériaux. Ecole Centrale de Lyon (ref. thèse : 2019LYSEC34); Université de Lyon, 2019. Français. NNT : . tel-02447545v1

HAL Id: tel-02447545

https://theses.hal.science/tel-02447545v1

Submitted on 7 Jan 2021 (v1), last revised 21 Jan 2020 (v2)

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

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

N° d'ordre NNT : 2019LYSEC34

Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon
présentée devant l'École centrale de Lyon

École Doctorale N° 34
École Doctorale des Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Science des Matériaux

Soutenue publiquement le 14 novembre 2019 par :

Alixe DREANO

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes - UMR CNRS 5513

Formalisation des mécanismes de tribo-oxydation d'un alliage de cobalt soumis à des sollicitations de fretting-usure : effet de la température

---

Devant le jury composé de :

Christine Boher	Maître assistant, École des Mines d'Albi	Rapporteure
Nicolas Fillot	Maître de conférence, INSA de Lyon	Rapporteur
Stefano Mischler	Professeur, École Polytechnique Fédérale de Lausanne	Président du jury
Guillaume Kermouche	Professeur, École des Mines de Saint-Étienne	Examinateur
Clotilde Minfray	Maître de conférence, École Centrale de Lyon	Examinatrice
Philip Shipway	Professeur, Université de Nottingham	Examinateur
Siegfried Fouvry	Directeur de recherche CNRS, École Centrale de Lyon	Directeur de thèse
Gaylord Guillonneau	Maître de conférence, École Centrale de Lyon	Co-encadrant

36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex France

Remerciements

Je souhaite remercier ici toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement du travail de thèse présenté dans ce manuscrit.

Je remercie tout d'abord les membres du jury, pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et à l'évaluation de ce mémoire. Je remercie ainsi Mme Christine Boher et M. Nicolas Fillot, qui ont accepté de rapporter mon travail de thèse. Je remercie également M. Stefano Mischler, président du jury ainsi que les examinateurs M. Philip Shipway, M. Guillaume Kermouche et Mme Clotilde Minfray. J'ai particulièrement apprécié la discussion scientifique qui a suivi la présentation de mes travaux.

Je remercie sincèrement M. Siegfried Fouvry, directeur de thèse, et M. Gaylord Guillonneau, co-encadrant, pour le temps qu'ils m'ont accordé, pour leur confiance, leurs conseils et pour l'investissement dont ils ont fait preuve durant mes trois années de doctorat. Ces années de thèse m'ont donné le goût de la recherche, et l'environnement riche dans lequel j'ai évolué, d'un point de vue scientifique et technique, a grandement participé à mon enthousiasme et à mon envie de réussir.

Lors de ces trois années de thèse, j'ai eu l'occasion de collaborer avec l'équipement d'excellence MANUTECH-USD pour la réalisation de certaines caractérisations matériaux. Je remercie notamment M. Sergio Sao-Joao pour sa collaboration et son expertise FIB. Ce fut pour moi un grand plaisir que de passer plusieurs heures au FIB. Je remercie aussi le laboratoire d'excellence MANUTECH-SISE de l'Université de Lyon qui a accordé un financement pour le fonctionnement de la thèse dans le cadre du projet FIB-GLAZE. Je remercie Gaylord pour cela, qui a permis d'avoir ce financement spécifique pour toute la partie caractérisation de ma thèse.

Je remercie également les personnes bienveillantes avec qui j'ai évolué pendant ces années de thèse, et qui m'ont été d'un grand support technique, scientifique ou administratif. Je remercie ainsi Mme Dominique Vincentelli et Mme Hélène Schoch pour leur soutien administratif et pour tous les bons moments passés. Je remercie M. Bernard Beaugiraud, M. Olivier Graton, M. Odin Sassy, Mme Julie Laporte-Fedry, M. Simon Garcin, M. Jules Galipaud et tous les autres ingénieurs qui se sont succédés au LTDS et qui ont pris part à la réalisation de mon travail de thèse et pour certains avec qui j'ai passé de bons moments, au sein, ou en dehors du laboratoire. Je remercie M. Nick Blanchard pour le temps qu'il m'a gracieusement accordé pour réaliser les observations TEM. Je remercie également M. Pierre Guiraldenq pour nos discussions sur la diffusion, mais également pour les jolis minerais dont il m'a fait cadeau. Merci également aux chercheurs avec qui j'ai pu discuter de mes travaux de recherche durant ces années passées au LTDS. Merci aux doctorants et post-doctorants pour leur aide, leur soutien, mais également pour tous les bons moments passés ensemble : les pauses cafés, les randonnées, les sorties du jeudi soir, les conférences, ou autre activité ludique! Je remercie également les "anciens" qui ont fait le déplacement pour assister à ma soutenance de thèse. Pour finir, je remercie plus particulièrement Johann, Quentin et Vincent - vous m'avez fortement aidé à garder le moral, vous êtes de vraies copines! Merci aussi, et surtout, pour les bons moments passés ensemble, je souris en écrivant ces mots, tant j'ai de bons souvenirs en tête!

Pour finir, je remercie mes parents, mes grand-parents, mes sœurs pour leur soutien pendant ces huit années d'étude. Ces dernières années, merci de m'avoir écouté parler d'usure, de glaze layer, et autre sujet passionnant, mais aussi de m'avoir encouragé. Je remercie également mon beau-frère, ma belle-sœur, mes "beau-tonton" et "belle-tata" d'avoir fait le déplacement de Normandie. Je remercie Estelle, Camille, Nora et Frank d'avoir également fait le déplacement

pour ce jour de soutenance si particulier à mes yeux. J'étais très heureuse de vous voir ce jour-là. Merci à Johnny, qui m'a été d'un très grand soutien au quotidien. Merci d'avoir relu mes articles, mon manuscrit, mes résumés, mes diapositives, mes posters. Merci de m'avoir inlassablement écouté parler de mes résultats de thèse et d'avoir toujours eu à cœur de me voir réussir. Tu as grandement participé à l'aboutissement de mon travail et je t'en remercie.

Université de Lyon

Résumé

Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

École Centrale de Lyon

Docteur en Science des matériaux

Formalisation des mécanismes de tribo-oxydation d'un alliage de cobalt soumis à des sollicitations de fretting-usure : effet de la température

par Alixe Dréano

Ce mémoire de thèse présente une analyse multi-physique des endommagements par usure provoqués sur un alliage base cobalt soumis à des sollicitations de fretting pour des températures allant de 25°C à 600°C. On montre alors que l'usure est sévère à basse température puis douce à haute température.

À basse température, l'usure est contrôlée par une synergie entre l'oxydation de l'interface et l'abrasion de la couche d'oxyde nouvellement formée. Une formulation analytique est développée, prenant en compte ces deux aspects. Cependant, cette loi n'est valable que lorsque le produit de l'endommagement, à savoir les débris d'usure oxydés, sont immédiatement évacués de l'interface. Or, si la température dépasse une température seuil T_1, les débris commencent à stagner dans l'interface, ils s'agglomèrent et modifient complètement la réponse tribologique.

À haute température, une tribocouche protectrice est formée par compaction et frittage des débris, limitant drastiquement l'usure. La loi d'usure par oxydo-abrasion, décrivant le comportement tribologique à basse température, est alors modifiée pour prendre en compte l'apparition de cette tribocouche. La tribocouche, également appelée glaze layer, possède une structure multi-couches, où les propriétés d'oxydation et de diffusion des éléments d'alliage jouent un rôle prépondérant dans les modalités de sa formation. À la lumière de ces résultats, sont finalement discutés les mécanismes mis en jeu dans l'absence totale d'usure lorsque la glaze layer est efficace à l'interface.

Mots clés : Fretting, Usure, Tribo-oxydation, Haute température, Glaze Layer.

Université de Lyon

Abstract

Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

École Centrale de Lyon

PhD in Materials Science

Formalisation of the tribo-oxidation mechanisms of a cobalt-based alloy subjected to fretting wear : influence of the temperature

by Alixe Dréano

This manuscript presents a multi-physical analysis of the fretting wear damages observed on a cobalt-based alloy. It has been showed that the wear process is severe at low temperature whereas a mild wear process takes place at high temperature.

At low temperature, the wear process is driven by a synergetic action of the oxidation of the surface and the abrasion of the newly formed oxide layer. An analytical formulation is then proposed by taking into account these two phenomena. However, the proposed wear law is only valid when the wear debris is immediately ejected out of the interface. Yet, when the temperature is high enough, the debris starts to agglomerate into the interface changing completely the tribological response.

At high temperature, a protective tribolayer is formed by a compaction and sintering processes of the wear debris which drastically limits wear. The oxido-abrasive wear law, describing the wear behaviour at low temperature, is then modified in order to take into account the tribolayer formation. The tribolayer, also called "glaze layer", has a multi-layerered structure whose formation is strongly linked to the oxidation and diffusive properties of the alloying elements. In the light of these results, the tribological mecanisms providing complete protection of the interface from further wear are discussed.

Keywords: Fretting, Wear, Tribo-oxidation, High temperature, Glaze layer.

Sommaire

Remerciements **iii**

Résumé **v**

Introduction générale **1**

1 Revue bibliographique **3**
1.1 L'usure dans un contexte industriel 4
1.1.1 Contact aube/disque 4
1.1.2 Matériaux utilisés au sein des turboréacteurs 5
1.2 Étude macroscopique du frottement 6
1.2.1 Frottement 6
1.2.2 Sollicitation de fretting 7
1.3 Usure des surfaces 11
1.3.1 Mode d'usure et évaluation 11
1.3.2 Lois d'usure 12
1.3.3 Mécanismes d'usure 15
1.4 Effet de la température sur l'usure 19
1.4.1 Propriétés tribologiques d'interfaces métalliques 19
1.4.2 Quelques éléments sur l'oxydation statique 20
1.4.3 Oxydation sous sollicitation de frottement 22
1.5 Propriétés de la tribocouche formée à haute température 26
1.5.1 Propriétés physico-chimiques des oxydes 26
1.5.2 Microstructure de la tribocouche 27
1.5.3 Rhéologie et propriétés mécaniques 28
1.6 Objectif de la thèse 29

2 Matériaux et méthodes expérimentales **33**
2.1 Le Haynes 25 34
2.1.1 Structure cristalline des superalliages de cobalt 34
2.1.2 Propriétés du Haynes 25 36
2.2 Le tribosystème 39
2.2.1 Configuration 39
2.2.2 Propriétés du contre-corps 41
2.3 L'essai de fretting-usure 42
2.3.1 Banc d'essai de fretting-usure 42
2.3.2 Suivi d'un essai caractéristique 44
2.4 Techniques de caractérisation physico-chimiques et mécaniques 47
2.4.1 Caractérisations physico-chimiques 47
2.4.2 Caractérisations mécaniques 51
2.5 Chargement mécanique du contact 54
2.5.1 Contact hertzien 54
2.5.2 Contact élasto-plastique 55

2.5.3 Prise en compte de l'écrouissage superficiel 57
2.6 Conclusions 57

3 Étude phénoménologique des endommagements 59
3.1 Effet de la température sur le comportement tribologique 60
3.1.1 Définition des domaines d'usure 60
3.1.2 Analyse du coefficient de frottement 61
3.1.3 Analyse optique 62
3.2 Endommagement du domaine I 63
3.2.1 Morphologie des traces d'usure 63
3.2.2 Cinétique d'endommagement 66
3.2.3 Étude paramétrique 68
3.2.4 Proposition d'un scénario d'endommagement 71
3.3 Endommagement des domaines II et III 72
3.3.1 Morphologie des traces d'usure 72
3.3.2 Cinétique d'endommagement 77
3.3.3 Étude paramétrique 80
3.3.4 Proposition d'un scénario d'endommagement 83
3.4 Passage d'usure sévère à usure douce 84
3.4.1 Analyses chimiques des interfaces 84
3.4.2 Modification de la rhéologie des débris 86
3.5 Conclusion 88

4 Loi d'usure oxydo-abrasive 91
4.1 Usure par oxydo-abrasion 92
4.1.1 Rappels sur le comportement tribologique 92
4.1.2 Application aux lois d'usure de la littérature 93
4.1.3 Cinétique d'endommagement simplifiée 95
4.2 Loi d'usure 96
4.2.1 Formulation du comportement abrasif 96
4.2.2 Formulation du comportement oxydant 98
4.2.3 Formulation générale 101
4.2.4 Application au domaine I 105
4.3 Approche énergétique 109
4.3.1 Loi de passage 109
4.3.2 Application au comportement oxydo-abrasif 111
4.3.3 Loi d'usure pondérée 112
4.4 Limitations de la loi d'usure et conclusion 114
4.4.1 Analyse de l'erreur dans le domaine I 114
4.4.2 Conclusion 116

5 Loi d'usure généralisée 117
5.1 Formalisation de l'apparition de la tribocouche protectrice 118
5.1.1 Introduction d'une énergie dissipée efficace 118
5.1.2 Effet des paramètres tribologiques sur N_{GL} 121
5.1.3 Formulation de N_{GL} 123
5.2 Loi d'usure généralisée 126
5.2.1 Formulation énergétique 126
5.2.2 Formulation de type "Archard" 130
5.2.3 Application hors du domaine paramétrique 132
5.2.4 Conclusion intermédiaire 134

5.3 Influence de la microstructure . . . 135
5.3.1 Mise en place de l'étude . . . 135
5.3.2 Effet sur la réponse tribologique . . . 136
5.3.3 Effet sur le paramètre S_{GL} . . . 138
5.4 Influence des éléments d'alliage . . . 138
5.4.1 Contacts étudiés . . . 139
5.4.2 Résultats tribologiques . . . 139
5.4.3 Ajout des propriétés de diffusion des éléments chimiques . . . 140
5.5 Conclusion et perspective . . . 146

6 Troisième corps à haute température 149
6.1 Morphologie de la glaze layer à l'échelle nanométrique . . . 150
6.1.1 Démarche adoptée . . . 150
6.1.2 Structure après 100 000 cycles de fretting . . . 151
6.1.3 Structure après 200 000 cycles de fretting . . . 155
6.1.4 Évolution de l'interface "glaze layer" . . . 158
6.2 Transformation structurale de l'interface . . . 161
6.2.1 Observation des traces d'usure pour $N < N_{GL}$ . . . 161
6.2.2 Dynamique d'évolution de l'interface . . . 163
6.2.3 Analyse chimique d'extrême surface . . . 166
6.2.4 Mécanisme de formation de la glaze layer . . . 170
6.3 Évaluation des propriétés mécaniques . . . 173
6.3.1 Comportement mécanique de la couche MOL . . . 173
6.3.2 Comportement mécanique de la couche CoRL (glaze layer efficace) . . . 178
6.4 Synthèse et conclusion . . . 180
6.4.1 Structure de l'interface . . . 180
6.4.2 Glaze layer efficace . . . 180
6.4.3 Conséquences sur le comportement face à l'usure . . . 181
6.4.4 Conclusion . . . 183

Conclusion générale et perspectives 185

A Calcul de l'aire de contact en indentation 189

B Analyse EBSD de l'interface d'un échantillon HS25 ayant subi un cyclage thermique 191

Références 193

Table des figures

1.1 a) Disque aubagé d'un moteur d'hélicoptère (Turbomeca) ; b) illustration du chargement tribologique imposé au contact pied d'aube/disque de turbine (d'après A. Viat) 4
1.2 Vue en coupe d'un turboréacteur d'avion et matériaux utilisés [4] 5
1.3 Dégradation de corps frottant [5] 6
1.4 Distinction entre fretting et glissement alterné [2] 7
1.5 Récapitulatif des cas de glissement [2] 8
1.6 Critères de transition entre glissement partiel et glissement total [11] 9
1.7 Représentation d'un cycle de fretting ouvert (glissement total) [2] 10
1.8 Illustration des cartes de fretting [11] 10
1.9 Illustration de différents types d'usure [2] 11
1.10 Correspondance entre analyses morphologiques des traces d'usure et mode d'usure associé [5] 12
1.11 Identification du coefficient énergétique d'usure α_V et du seuil d'activation E_{dth} [27] 14
1.12 Évolution du coefficient énergétique d'usure en fonction de la densité d'énergie dissipée dans l'interface pour un contact TA6V/TA6V sous condition de fretting [29] 15
1.13 Illustration des sites et modes d'accommodation [42]. Cinq zones peuvent être isolées dans le tribosystème : les deux premiers corps FB_1 et FB_2 correspondants aux sites S_1 et S_5, les deux écrans entre les corps initiaux et le troisième corps TB_{S1} et TB_{S2} se trouvant sur les sites S_2 et S_4, et pour finir le troisième corps TB_b agissant sur le site S_3. Sur chaque site peuvent avoir lieux différents mécanismes d'accommodation des vitesses M_x. 16
1.14 Illustration du circuit tribologique proposé par Berthier [44, 46] 17
1.15 Illustration de la théorie du troisième corps : évolution du flux de débris formé et éjecté en fonction de la masse troisième corps [49] 18
1.16 Création et évolution du troisième corps [30] 18
1.17 Schématisation d'une trace de fretting en coupe [30] 19
1.18 a) Évolution du volume d'usure en fonction de la température pour un contact homogène Nimonic (Ni-Cr) [58] ; b) évolution du coefficient de frottement pour un contact hétérogène entre aciers inoxydables [12] 20
1.19 Image MEB de la glaze layer formée sur un contact N75/C263 (base nickel) frotté à 800°C pendant 42 h [66] 20
1.20 Illustration schématique de l'oxydation d'une surface métallique [67] 21
1.21 Représentation schématique des cinétiques d'oxydation observées à haute température [67] 22
1.22 Illustration des scénarios d'usure à haute température [2], d'après les travaux de Stott 23
1.23 Processus d'usure à haute température [68] 24

1.24 Modèle d'usure de Quinn [74]. L'acronyme TPS signifie que la température de cette zone est la température générale de la surface, c'est-à-dire la température imposée à l'essai. À l'inverse, TS est la température localisée au niveau des contacts. Celle-ci est plus importante car due à l'action du frottement. THP représente l'épaisseur du film d'oxyde 25
1.25 a) Cinétique d'usure à température ambiante selon les oxydes ajoutés artificiellement dans le contact [81] ; b) relation entre formation de la glaze layer et taux d'oxydation [83]. Le ration R_w représente le volume d'usure à 100°C divisé par le volume d'usure à 300°C : plus ce ratio est grand est plus la glaze layer formée à l'interface est efficace dans son rôle de protection 26
1.26 Microstructure d'une coupe tranversale d'un acier après frottement à : a) température ambiante ; b) 400°C [61] 27
1.27 a) Microstructure MET d'une glaze layer formée sur un contact alliage base nickel 80A/fonte frotté à 800°C [62] ; b) cliché de diffraction électronique correspondant 28
1.28 a) Courbes contrainte-déformation de la glaze layer formée sur un contact HS25/céramique à 700°C et sollicitée en compression à plusieurs températures ; b) relation entre les propriétés fragile/ductile du tribomatériau et sa réponse tribologique [89] 29
1.29 Structuration et objectifs scientifiques de ces travaux de thèse 30

2.1 Séquence d'empilement du plan dense [111] dans le réseau et défauts d'empilement [93] 35
2.2 Effet des éléments d'alliage sur la température de transformation martensitique en fonction de leur solubilité dans la maille de cobalt [94]. Les éléments entourés en rouge sont ceux présents dans l'alliage HS25 35
2.3 a) Microstructure à cœur du HS25 obtenue par microscopie électronique à balayage (sonde SE, inclinaison de l'échantillon de 70°) ; b) microstructure en surface (légère abrasion ionique préalable, sonde SE) 37
2.4 Effet de la taille des grains sur les propriétés mécaniques du HS25 (données fournies par Haynes International, d'après [93], à température ambiante) . . . 38
2.5 a) Évolution de la limite d'élasticité du HS25 en fonction de la température pour deux taux de déformation (0.01 s^{-1} et 1 s^{-1}), d'après [95] ; b) évolution du module de Young en fonction de la température (d'après la documentation Haynes International [97]) 39
2.6 Configuration géométrique du tribosystème 39
2.7 Images optiques d'essais réalisés à iso-paramètres et à 500°C impliquant l'emploi de trois céramiques différentes : un oxyde de zirconium, un carbure de tungstène et un oxyde d'aluminium 40
2.8 a) Microstructure initiale de l'alumine (obtenue par MEB-SE) ; b) spectre DRX de l'alumine (α - Al_2O_3) et maille élémentaire associée [104] 41
2.9 Banc d'essai de fretting-usure à température contrôlée 42
2.10 Schéma du système de mesure de la température au contact 43
2.11 Extraction des données expérimentales : a) cycle de fretting ; b) bûche de fretting 44
2.12 Évolution du coefficient de frottement conventionnel μ en fonction du nombre de cycles. Définition du coefficient de frottement stabilisé μ_{stab} 45
2.13 Images optique et MEB de traces d'usure après un essai à température ambiante : a) trace d'usure sur l'échantillon de HS25 ; b) détails sur l'échantillon d'alumine et quantification EDX 45
2.14 Illustration des grandeurs de l'usure : V^+ et V^- 46
2.15 Relevés profilométriques 3D et 2D des traces d'usure 47

2.16 Dimensions spatiales des différentes zones d'émissions électroniques et électromagnétiques [105] 48
2.17 a) Schématisation du principe de fonctionnement de l'EBSD [106] ; b) exemple d'un cliché de diffraction du cobalt ϵ (cubique) 49
2.18 Illustration des différents micro-usinages réalisés par FIB : a) coupe transversale dans la trace d'usure ; b) usinage d'une lame mince à destination du MET ; c) usinage de micro-piliers 49
2.19 a) Indenteur *in situ* haute température Alemnis ; b) schématisation de la compression 51
2.20 a) Schématisation de l'interface indentée ; b) exemple de courbe force - enfoncement [110] 53
2.21 Illustration de la superposition d'une composante sinusoïdale à la composante continue en indentation dynamique [110] 53
2.22 a) Courbes contrainte-déformation en compression du HS25 à 100°C, 200°C et 500°C ; b) image MEB d'un pilier après compression à 500°C 55
2.23 a) Simulation EF du chargement initial (loi de comportement élasto-plastique) ; b) évolution de l'enfoncement en phase d'indentation à 100°C, 200°C et 500°C ; c) représentation de la pression subie par le chargement 56
2.24 a) Évolution de la dureté normalisée en fonction de la distance au bord ; b) exemple de trace d'indent observée par MEB-SE 57

3.1 Effet de la température sur : a) le volume d'usure ; b) les coefficients de frottement moyens et stabilisés associés ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$) 61
3.2 a) Évolution du coefficient de frottement à 100°C, 230°C, 300°C et 575°C ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$) ; b) zoom sur les 20 000 premiers cycles 62
3.3 Images optiques des traces d'usure obtenues à différentes températures d'essai ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$) 63
3.4 Clichés MEB-SE d'une trace d'usure du domaine I ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 100^\circ C$) 64
3.5 a), b) et c) Clichés MEB-SE d'une trace d'usure vue en coupe du domaine I. d) Cartographie EDX de l'oxygène - raie K ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 100^\circ C$) 65
3.6 Évolution du volume d'usure et du coefficient énergétique d'usure α en fonction du nombre de cycles ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $f = 50Hz$, $P = 50N$, $T = 100^\circ C$) 66
3.7 Évolution de la morphologie des traces d'usure à 100°C par analyse optique. Détails des traces dans le régime transitoire par imagerie MEB-SE à N = 20 000 ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$, $T = 100^\circ C$) 67
3.8 Évolution de la pression nominale en fonction du nombre de cycles à 100°C ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$) 68
3.9 Effet de la fréquence sur : a) le volume d'usure ; b) le coefficient énergétique d'usure α ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $T = 100^\circ C$). c) Image optique de la trace d'usure générée à 1 Hz 69
3.10 Effet de la température sur : a) le volume d'usure ; b) le coefficient énergétique d'usure α ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$) 69
3.11 Effet de l'ouverture de cycle sur : a) le volume d'usure ; b) le coefficient énergétique d'usure. c) Image optique associée au point encerclé ($N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$, $T = 100^\circ C$) 70
3.12 Effet de la force normale sur : a) le volume d'usure ; b) le coefficient énergétique d'usure ($N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 100^\circ C$, $\delta_0 = \pm 20\mu m$) 71

3.13 Proposition d'un scénario d'usure pour le domaine des basses températures (I) 72
3.14 Clichés MEB-SE d'une trace d'usure du domaine II ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 230^{\circ}C$) 73
3.15 Clichés MEB-SE d'une trace d'usure vue en coupe du domaine II où l'échantillon est désenrobé ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 230^{\circ}C$) 74
3.16 Illustration du concept d'équilibre des flux de débris appliqué au passage de l'usure sévère (I) à l'usure douce (II) 75
3.17 Traces d'usure du domaine III : a) et b) clichés MEB-BSE ; c) et d) clichés MEB-SE ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 575^{\circ}C$) 76
3.18 a), b) et c) Clichés MEB-SE d'une trace d'usure vue en coupe du domaine III où l'échantillon est désenrobé. d) Cartographie EDX de l'oxygène - raie K ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 575^{\circ}C$) 77
3.19 Cinétique d'usure à : a) 230°C ; b) 575°C. Évolution des pressions nominales à : c) 230°C ; d) 575°($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$) 78
3.20 Évolution de la morphologie des traces d'usure par analyse optique à : a) 230°C ; b) 575°C. Détails des traces dans le régime transitoire par imagerie MEB ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$) 79
3.21 Corrélation entre la chute du coefficient de frottement, la stabilisation de l'usure et l'apparition d'une glaze layer à l'interface : introduction du paramètre N_{GL} ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$, $T = 575^{\circ}C$) 80
3.22 Effet de la température dans les domaines II et III sur : a) le volume d'usure ; b) la profondeur moyenne usée ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$). Effet de la fréquence sur : c) le volume d'usure ; d) la profondeur moyenne usée ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$) 81
3.23 Effet de l'ouverture de cycle sur le volume d'usure et la profondeur d'usure moyenne à : a) 230°C ; b) 575°C ($N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$) 82
3.24 Effet de la force normale appliquée dans les domaines II et III sur : a) le volume d'usure ; b) la profondeur moyenne usée ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $f = 50Hz$) 83
3.25 Proposition d'un scénario d'usure pour les domaines des hautes température (II et III) 84
3.26 Évolution des ratios élémentaires Co/Cr et O/M, où M représente les éléments métalliques de l'alliage, en fonction de la température ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$). Les ratios proviennent des analyses EDX réalisées dans le troisième corps en coupe (figures 3.5.c, 3.15.b et 3.18.c) 85
3.27 Spectres Raman réalisés dans des traces d'usure pour différentes températures ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$). Le spectre Raman de l'oxyde Co_3O_4 a été réalisé dans une étude antérieure sur un échantillon de cobalt pur chauffé à 600°C pendant 2h [83]. Les valeurs des autres oxydes proposés pour l'identification proviennent de [119-123] 86
3.28 Effet de la fréquence sur la transition T_1 : évolution du volume d'usure en fonction de la température à 5 Hz ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $N_{ref} = 200000$, $P_{ref} = 50N$) 87
3.29 Diagramme illustrant les scénarios d'endommagements possible du contact HS25/alumine sous condition de fretting-usure 88

4.1 Récapitulatif des variations du volume d'usure en fonction des paramètres tribologiques imposés. Lorsqu'un paramètre varie, les autres sont fixés à leur valeur de référence ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$, $T_{ref} = 100^{\circ}C$) 92

4.2 Application de la loi d'usure abrasive en version : a) de Archard ; b) énergétique à l'étude paramétrique effectuée dans le domaine I (figure 4.1) 93
4.3 Application du modèle d'usure oxydante de Uhlig [125] à l'étude paramétrique du domaine I présentée dans la figure 4.1 95
4.4 Schématisation du scénario d'endommagement par usure oxydo-abrasive . . . 96
4.5 a) Mise en évidence d'un volume d'usure V_Φ associé à la période de rodage ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$, $T = 100^\circ C$) ; b) dépendance de V_Φ à l'amplitude 97
4.6 Étude paramétrique normalisée. Lorsqu'un paramètre varie, les autres sont fixés à leur valeur de référence ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$, $T_{ref} = 100^\circ C$) 98
4.7 Application d'une loi parabolique pour la croissance de la couche d'oxydes sous condition de frottement alterné 100
4.8 Illustration des grandeurs macroscopiques impliquées dans l'usure du HS25 . 101
4.9 Variation de l'usure lorsque la vitesse moyenne de sollicitation $v = 4f\delta_0$ varie ($P = 50N$, $N = 200000$, $T = 100^\circ C$) 103
4.10 Calibration des inconnues de l'équation (4.29), E_a et K_{ox}, sur la courbe représentant l'usure en fonction de la température dans le domaine I ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$) 105
4.11 Application de la formalisation analytique de l'usure présentée dans l'équation (4.29) à l'étude paramétrique réalisée dans le domaine I ($T < 150^\circ C$) et présentée en figure 4.1 ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$, $T_{ref} = 100^\circ C$) 106
4.12 Illustration des campagnes d'essais réalisées : une étude paramétrique centrée autour de paramètres X_i et Y de référence et une étude hors de l'étude paramétrique. Y est un paramètre parmi T, δ_0, N, f, P et X_i représente les autres paramètres, pour i allant de 1 à 4 107
4.13 Validation et limite de la loi d'usure présentée dans l'équation (4.29) sur les essais de l'étude paramétrique et hors de l'étude paramétrique ($N = [5000; 300000]$, $T = [25^\circ C; 150^\circ C]$, $P = [30N; 100N]$, $\delta_0 = [5\mu m; 80\mu m]$ et $f = [1Hz; 70Hz]$) 107
4.14 Corrélation entre morphologie des traces d'usure et erreur relative sur la prédiction du volume d'usure pour $T \leq 150^\circ C$ lorsque la fréquence f et l'ouverture de cycle δ_0 varient 108
4.15 Validation de la loi d'usure présentée dans l'équation (4.29) sur les essais de l'étude paramétrique et hors de l'étude paramétrique lorsque aucune glaze layer n'est présente à l'interface ($N = [5000; 300000]$, $T = [25^\circ C; 150^\circ C]$, $P = [30N; 100N]$, $\delta_0 = [5\mu m; 80\mu m]$ et $f = [1Hz; 70Hz]$) 109
4.16 Application de la loi d'usure par oxydo-abrasion en version énergétique présentée dans l'équation (4.36) à l'étude paramétrique du domaine I : a) sans pondération de l'énergie dissipée ; b) avec pondération de l'énergie dissipée par le paramètre Ψ (lorsqu'un paramètre varie, les autres sont fixés à leur valeur de référence) 111
4.17 Évolution du coefficient énergétique d'usure apparent α^* en fonction de : a) la température ; b) la fréquence de sollicitation ; c) le nombre de cycles ; d) l'ouverture de cycle ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$) 112
4.18 Formulation pondérée de la loi énergétique dans le domaine I (les données sont celles de l'étude paramétrique et $\delta_{0,ref1} = \pm 20\mu m$, $\delta_{0,ref2} = \pm 5\mu m$, $f_{ref1} = 50Hz$, $f_{ref2} = 20Hz$, $T_{ref1} = 100^\circ C$, $T_{ref2} = 70^\circ C$) 114

4.19 Illustration du circuit tribologique appliqué à l'usure du contact HS25/alumine où une couche d'oxyde d'épaisseur ξ croît à la surface. Q_s^i représente le débit source interne (formation de débris d'usure *via* la consommation de la couche d'oxyde), Q_i est le débit interne, Q_e est le débit externe, Q_u est le débit d'usure et Q_r et le débit de recirculation 115

5.1 Schématisation de l'usure douce : introduction d'un nombre de cycles N_{GL} dans la formulation de l'usure 119
5.2 Comparaison des cinétiques d'usure à 100°C, 230°C et 575°C en fonction du paramètre de tribo-oxydation $\sum E_d \times \Psi$ ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$) 120
5.3 Influence des paramètres tribologiques sur le nombre de cycles N_{GL} nécessaire à la formation d'un troisième corps protecteur. Pour chaque variation de paramètre, les autres sont fixés à leur valeur de référence : $\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $N_{ref} = 200000$, $P_{ref} = 50N$, $f_{ref} = 50Hz$ et $T_{ref} = 575°C$ (la température est fixée à 575°C uniquement pour l'illustration de N_{GL} dans cette figure) 121
5.4 Influence des paramètres tribologiques sur le nombre de cycles N_{GL} nécessaire à la formation d'un troisième corps protecteur : comparaison entre valeurs expérimentales et variation analytique présentée dans l'équation (5.7) ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $f_{ref} = 50Hz$ et $T_{ref} = 575°C$, $N = 200000$) 124
5.5 Prédiction du volume d'usure en fonction de la température lorsque N_{GL} est formulé selon l'équation (5.7) ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$) 125
5.6 Évolution du paramètre de frittage S, calculé pour chaque essai de l'étude paramétrique du chapitre 3, en fonction du coefficient énergétique d'usure associé. Lorsque $S < S_{GL}$, l'interface se trouve dans un état d'usure sévère (oxydo-abrasion) alors que lorsque $S \geq S_{GL}$, l'interface bascule dans un état d'usure douce (formation d'une tribocouche protectrice) 126
5.7 Validation de la loi d'usure généralisée, présentée dans l'équation (5.13) sur la variation du volume d'usure en fonction de la température ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$) 128
5.8 Validation de la loi d'usure généralisée, présentée dans l'équation (5.13) sur l'étude paramétrique développée dans le chapitre 3 à 100°C, 230°C et 575°C. Lorsqu'un paramètre varie, les autres sont fixés à leur valeur de référence ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$, $T_{ref} = 100°C$) . 129
5.9 Comparaison entre le volume d'usure expérimental et le volume d'usure prédit par l'équation (5.13). Calcul du coefficient de détermination R^2 lorsque : a) toutes les valeurs sont incluses ; b) les valeurs les plus déviantes sont supprimées 130
5.10 a) Comparaison entre le volume d'usure expérimental et le volume d'usure prédit par l'équation (5.20) ; b) évolution du coefficient de détermination R^2 pour la version énergétique et Archard lorsque l'on retire 0, 1 et 2 point(s) extrême(s) 132
5.11 a) Évolution théorique (équation (5.20) en version Archard) du volume d'usure en fonction de la température pour plusieurs fréquences de sollicitation. Comparaison avec les données expérimentales à : b) 5 Hz ; c) 10 Hz ; d) 20 Hz ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$) 133
5.12 Évolution théorique de la transition entre usure sévère et usure douce, T_1 en fonction de : a) la fréquence ($\delta_0 = \pm 20\mu m$) ; b) l'ouverture de cycle ($f = 50Hz$) 134
5.13 Observations MEB de l'état de surface du HS25 : a) après procédé de finition (toilage) ; b) après traitement thermique de recuit 135
5.14 Rappel sur les grandeurs tribologiques étudiées 136

5.15 Comparaison des grandeurs tribologiques en fonction de l'état de surface du HS25 (avec ou sans écrouissage) : a) coefficient de frottement stabilisé, μ_{stab} ; b) volume d'usure, V ; c) nombre de cycles nécessaire à la formation d'une glaze layer, N_{GL} ; d) coefficient énergétique d'usure apparent avant la formation d'une glaze layer, α^* ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 575^\circ C$) 137
5.16 Illustration des trois tribocouples d'éléments purs testés : a) Co/Co ; b) Cr/Co et c) Cr/Cr 139
5.17 a) Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les trois tribocouples considérés : Co/Co, Cr/Co et Cr/Cr ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 550^\circ C$) ; b) images optiques des interfaces considérées 140
5.18 Spectres Raman réalisés dans une trace d'usure du tribocouple Co/Co, Co/Cr (côté Cr) et Cr/Cr à 550°C ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$). Les spectres ainsi que les valeurs pour l'identification proviennent de [83] . . . 141
5.19 Exemple de deux poudres de granulométries différentes dans le même état relatif de frittage [138] 141
5.20 Illustration des processus de diffusion potentiellement impliqués dans la formation d'une glaze layer pour le tribosystème : a) Co/Co ; b) Cr/Co ; c) Cr/Cr 142
5.21 Illustration des processus de diffusion **majoritairement** impliqués dans la formation d'une glaze layer pour le tribosystème : a) Co/Co ; b) Cr/Co ; c) Cr/Cr 143
5.22 Illustration du modèle d'usure généralisé 146

6.1 Démarche d'analyse adoptée dans le chapitre 6 en fonction de la cinétique d'usure du HS25 à haute température (575°C) 150
6.2 a) Observation MET en champ clair de l'interface ; b) schématisation ($N = 100000$) 151
6.3 a) Cliché STEM de l'interface et b) semi-quantifications ponctuelles en % atomique ($N = 100000$) 152
6.4 a) Cliché MET en champ clair de la couche d'extrême surface (couche 1) et b) cliché de diffraction électronique associé ($N = 100000$) 153
6.5 Observation MET en haute résolution de l'extrême surface et clichés de diffraction numérique des deux zones encadrées obtenus par transformation de Fourier rapide ($N = 100000$) 154
6.6 a) Clichés MET en champ sombre et b) en champ clair de l'interface frottée. c) Analyses EDX réalisées dans différentes zones de l'interface ($N = 200000$) . 155
6.7 Cliché MET en champ clair et clichés de diffraction électronique des couches 1 et 2($N = 200000$) 156
6.8 a) Image MET en champ clair ; b) - c) clichés en haute résolution de deux zones éloignées l'une de l'autre ($N = 200000$) 157
6.9 a) Image MEB-SE de l'interface frottée ; b) cartographie EBSD des orientations cristallines ; c) mise en évidence de l'unicité de la phase CFC (la phase CFC est colorée en bleu et la phace HC est colorée en jaune). d) Image MEB-SE d'une seconde zone ; e) cartographie EBSD des orientations cristallines ; f) cartographie en contraste de bande ($N = 200000$) 158
6.10 Évolution du ratio de concentration : a) Co/Cr et b) O/M (où M représente la somme des éléments métalliques) entre 100 000 cycles et 200 000 cycles dans la couche d'extrême surface riche en cobalt (CoRL) et dans la couche intermédiaire constituée d'éléments mixtes (MOL, oxydée ou non) 159

6.11 Schématisation de l'évolution morphologique de la glaze layer d'après Stott [66] pour : a) un nombre de cycles relativement proche de N_{GL} ; b) un nombre de cycles intermédiaire (100 000 cycles dans cette étude) et c) un nombre de cycles plus grand (200 000 cycles) 160
6.12 Schématisation et dénomination générique de l'interface usée à haute température 161
6.13 Images de l'interface usée après 5 000 cycles de fretting : a) trace d'usure et localisation de la coupe FIB (MEB-SE) ; b) coupe transversale de la trace d'usure (MEB-BSE) ; c) zoom sur un détail de la trace (MEB-SE) ; d) observation par faisceau ionique d'une zone de l'interface 162
6.14 Images de l'interface usée après 20 000 cycles de fretting : a) trace d'usure et localisation de la coupe FIB (MEB-SE) ; b) coupe transversale de la trace d'usure (MEB-SE) ; c) - d) zoom sur deux détails de la trace (MEB-SE) . . . 163
6.15 a) Observation de l'interface avant la formation de la glaze layer ($N < N_{GL}$) : (a.1) en vue du dessus par MEB-SE, (a.2) en coupe transversale par MEB-BSE, (a.3) analyses EDX de l'interface montrant l'évolution des ratios Co/Cr et O/M (où M représente la somme des éléments métallique). b) Observation de la trace d'usure après la formation de la glaze layer ($N > N_{GL}$) : (b.1) en vue du dessus par MEB-SE, (b.2) en coupe transversale par MEB-SE, (b.3) analyses EDX de l'interface 165
6.16 Observation de l'interface hors de la trace d'usure, lorsque la surface subit un procédé d'oxydation statique (575°C pendant 2h) : a) observation de la trace par dessus (MEB-SE) ; b) observation en coupe transversale (par faisceau ionique) 166
6.17 Spectres XPS de survol réalisés dans les traces d'usure pour différents nombres de cycles (5 000 et 200 000) et sans sollicitation de fretting. Les pics non-indexés (croix grises) correspondent à des impuretés et représentent, des énergies faibles aux énergies élevées : Ar 2p, Ca 2p et Ca 2s 167
6.18 Spectres haute résolution du : a) cobalt, b) chrome, c) manganèse et d) nickel pour les quatre zones d'intérêt 168
6.19 Semi-quantification (% atomique) du cobalt et du chrome en fonction de leur état d'oxydation dans les quatre zones analysées 169
6.20 Évolution du ratio Co/Cr calculé d'après les spectres de haute résolution réalisés dans les quatre zones d'intérêt (ratios issus de % atomique) 169
6.21 Illustration schématique de l'évolution de l'interface sous sollicitation de fretting à 575°C 170
6.22 Illustration du scenario d'endommagement à haute température d'un point de vue tribo-chimique 172
6.23 Mise en œuvre de l'usinage de micro-piliers par FIB dans l'interface : a) illustration du patron avant usinage ; b) observation de la zone après usinage (images MEB-sonde ionique). c) Vue isométrique de deux micro-piliers ; d) observation à plus fort grossissement d'un pilier (images MEB-sonde SE). L'interface a été préalablement usée dans les conditions tribologiques de référence à 575°C . . 174
6.24 a) Courbes contrainte-déformation obtenues par la compression de micro-piliers à différentes températures dans la couche MOL ; b) évolution de la limite d'élasticité du HS25 et de la MOL en fonction de la température 175
6.25 Observation MEB-SE de micro-piliers après compression à : a) 100°C ; b) 400°C 176
6.26 Évolutions a) de la dureté et b) du module d'élasticité normalisés en fonction de la distance au bord (méthode Loubet [166]). Les lignes noires continues représentent les valeurs normalisées de la dureté et du module d'élasticité du HS25 à cœur 178

6.27 a) Courbes d'indentation force-déplacement réalisées dans l'interface frottée à 575°C (uniquement la phase de charge) et b) évolution de la dureté en fonction de l'enfoncement h normalisé par l'épaisseur moyenne e_{GL} de la glaze layer efficace (725 nm) 179
6.28 Clichés MEB-SE des indents réalisés dans la trace d'usure frottée à 575°C . . 180
6.29 Schématisation du tribosystème sollicité en fretting-usure à haute température - mise en évidence des propriétés microstructrales, chimiques et mécaniques. La glaze layer efficace, capable de diminuer le coefficient de frottement et de stopper l'usure est encadrée en gras 181
6.30 Images MET de la glaze layer efficace (CoRL) à différent nombre de cycles : a) 100 000 cycles et b) 200 000 cycles 182
6.31 Illustration du circuit tribologique appliqué à l'usure du contact HS25/alumine à haute température où une glaze layer efficace (CoRL) se forme à l'interface par tribo-frittage des débris d'usure. Q_s^i représente le débit source interne (formation de débris d'usure *via* la consommation de la couche d'oxyde), Q_i est le débit interne, Q_e est le débit externe, Q_u est le débit d'usure et Q_r et le débit de recirculation 183
6.32 Illustration synthétique du comportement tribologique de l'interface HS25/alumine 187

A.1 Géométrie d'un contact pointe/surface défini dans le cas du modèle de Oliver et Pharr [176] et Loubet [109, 166], d'après [177] 189

B.1 Observation EBSD d'une section transversale du HS25 hors trace : a) mise en évidence de l'unicité de la phase CFC (la phase CFC est colorée en bleu et la phase HC est colorée en jaune) ; b) cartographie des orientations cristallines (les lignes jaunes représentent les interfaces) 191

Liste des tableaux

2.1 Composition chimique du HS25 (% massique) d'après le certificat de conformité Haynes International . . . 34
2.2 Paramètres de maille du cobalt . . . 34
2.3 Propriétés mécaniques du HS25 à l'état de réception . . . 37
2.4 Caractéristiques de l'alumine à température ambiante (d'après les spécifications du fournisseur) . . . 41
2.5 Paramètres hertzien du contact pour différentes températures . . . 55
2.6 Paramètres mécaniques du HS25 pour trois températures proches des températures de référence . . . 56

3.1 Semi-quantification EDX du troisième corps à 100°C (% massique) . . . 65
3.2 Semi-quantification EDX du troisième corps à 230°C (% massique) . . . 73
3.3 Semi-quantification EDX du troisième corps à 575°C (% massique) . . . 75
3.4 Liste non-exhaustive des températures de transition "T_1" trouvées dans la littérature pour différentes configuration de contact (C/P : cylindre/plan ; P/P : plan/plan et S/P : sphère/plan). La condition de fretting est respectée pour [12, 63, 116] alors que le contact est en condition de glissement alterné pour [55]. 87

4.1 Liste des paramètres de référence . . . 114

5.1 Valeurs des paramètres de la loi d'usure généralisée α_{ox} et V_Φ en fonction du domaine de température . . . 120
5.2 Valeurs de K_{ox} selon le domaine de température . . . 131
5.3 Récapitulatif des valeurs de la figure 5.15 . . . 138
5.4 Propriétés mécaniques du cobalt pur et du chrome pur [83] . . . 139
5.5 Coefficients d'auto-diffusion (cm^2/s) du cobalt et du chrome dans leur oxydes (CoO et Cr_2O_3) à 600°C. La température entre parenthèses est celle à partir de laquelle l'extrapolation à 600°C a été réalisée . . . 145

6.1 Indexation du cliché de diffraction présenté dans la figure 6.4.b et comparaison à la littérature [149] . . . 154

Liste des Abréviations

BSE	**B**ack-**S**cattered **E**lectrons (électrons rétro-diffusés)
CFC	**C**ubique **F**aces **C**entrées
CoRL	**Co**balt-**R**ich **L**ayer (couche riche en cobalt)
CRL	**C**hromium-**R**ich **L**ayer (couche riche en chrome)
DRX	**D**iffraction aux **R**ayons **X**
EBSD	**E**lectron **B**ack-**S**catter **D**iffraction (diffraction d'électrons rétrodiffusés)
EDX	**E**nergy **D**ispersive **X**-ray spectrometry (analyse dispersive en énergie)
FEG	**F**ield **E**mission **G**un (canon à émission de champ)
FIB	**F**ocused **I**on **B**eam (sonde ionique focalisée)
GP	**G**lissement **P**artiel
GT	**G**lissement **T**otal
HC	**H**exagonal **C**ompact
HR	**H**aute **R**ésolution
MEB	**M**icroscope **E**lectronique à **B**alayage
MET	**M**icroscopie **E**lectronique à **T**ransmission
MML	**M**echanically **M**ixed **L**ayer (couche mélangée mécaniquement)
MOL	**M**ixed **O**xide **L**ayer (couche d'oxydes mixtes)
Pt	**P**la**t**ine
SE	**S**econdary **E**lectrons (électrons secondaires)
STEM	**S**canning **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope (microscope électronique en transmission à balayage)
TTH	**T**raitement **TH**ermique
TTS	**T**ribological **T**ransformed **S**tructure (structure transformée tribologiquement)
XPS	**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy (spectrométrie photoélectronique X)

Liste des Symboles

Lettres latines

a, a_H	Rayon de contact de la trace, contact hertzien	µm
A_{nom}	Aire nominale de la trace	mm^2
A_r	Aire réelle de contact	mm^2
d	Diamètre moyen d'un grain ou d'une particule	µm
d_{asp}	Distance glissée d'une aspérité	µm
D_{Co}, D_{Cr}, D_0	Coefficients de diffusion du cobalt et du chrome	cm^2/s
E	Module d'élasticité	GPa
e	Condition de glissement	-
E_a	Énergie d'activation au processus d'oxydation	J/mol
E_d	Énergie dissipée dans un cycle	J
$E_{d,GL}$	Énergie dissipée à l'activation de la glaze layer	J
E_f	Énergie d'activation au processus de frittage	J/mol
e_r	Erreur relative	%
E_t	Énergie totale	J
f	Fréquence de sollicitation	Hz
H	Dureté	MPa
$h_{débris}$	Épaisseur du lit de débris	µm
h_{GL}	Épaisseur du lit de débris pour former une glaze layer	µm
h_{moy}	Épaisseur moyenne d'usure	µm
K	Coefficient de Archard	mm^3/J
k	Coefficient de Archard	-
K_{ox}	Coefficient de Archard pour l'oxydo-abrasion	$mm/s^{0,5}/J$
k_p	Taux d'oxydation	mm^2/s
k_{p0}	Constante de Arrhenius	mm^2/s
L	Distance totale de glissement	mm
N	Nombre de cycles	-
N_{crit}	Nombre de cycles critique à partir duquel l'usure s'arrête	-
N_{eff}	Nombre de cycles effectifs	-
N_{GL}	Nombre de cycles nécessaire à la formation de la glaze layer	-
P	Force normale	N
p_0, p_m	Pression maximale et moyenne	
p_{nom}	Pression nominale	MPa
Q, Q^*	Force tangentielle, force tangentielle maximale	N
R	Constante des gaz parfaits	J/K/mol
R^2	Coefficient de détermination	-
R_a	Rugosité moyenne	µm
r	Rayon d'une particule	µm
S, S_{GL}	Paramètres de tribo-frittage	$mm^{0,5}.s$
T	Température opératoire	°C ou K
t	Temps	s
T_1, T_2	Températures de transition	°C

T_a, T_b	Points de mesure	-
t_{GL}	Temps seuil d'activation de la glaze layer	s
V	Volume d'usure total	mm^3
v	Vitesse de glissement	mm/s
V^+	Volume d'usure positif	mm^3
V^-	Volume d'usure négatif	mm^3
V_{GL}	Volume d'usure à l'activation de la glaze layer	mm^3
V_Φ	Saut d'usure	mm^3
V_{ss}	Volume d'usure dans le régime permanent	mm^3

Lettres grecques

α	Coefficient énergétique d'usure	mm^3/J
α^*	Coefficient énergétique d'usure apparent	mm^3/J
α_{ox}	Coefficient énergétique d'usure pour l'oxydo-abrasion	$mm/s^{0,5}/J$
δ	Déplacement	µm
δ^*	Amplitude de débattement	µm
δ_0	Amplitude de glissement	µm
ϵ	Déformation	-
λ_{crit}	État d'interpénétration critique de deux particules d'usure	-
μ	Coefficient de frottement conventionnel	-
μ_e	Coefficient de frottement énergétique	-
μ_{stab}, $\overline{\mu}$ (ou μ_{moy})	Coefficient de frottement stabilisé et moyen	-
ξ	Épaisseur de la couche d'oxyde	µm
σ	Contrainte	MPa
σ_e	Limite d'élasticité	MPa
Ψ	Paramètre de tribo-oxydation	$mm.s^{0,5}$

Introduction générale

De nombreux systèmes industriels sont soumis à des phénomènes d'usure engendrés par le frottement, souhaité ou non, de pièces mécaniques. Sans traitement palliatif, cette usure peut amener à la ruine des composants pouvant ainsi mettre à défaut la sécurité ou la fiabilité du système. Il est donc nécessaire de comprendre les mécanismes d'endommagement mis en jeu lors de telles dégradations.

En aéronautique, le contact aube/disque des moteurs d'avion subit un micro-déplacement alterné (fretting) induit par l'allumage et l'extinction du moteur. Ceci a pour conséquence d'induire des processus d'usure en environnement sévère. En effet, ce contact est soumis à des cyclages thermomécaniques rendant les mécanismes d'endommagement plus complexes à analyser. Il existe ainsi un enjeu important dans la compréhension et la prédiction de l'usure à température variable, et notamment à haute température (600-700°C).

De nombreuses études ont été réalisées sur les mécanismes d'usure abrasive à basse température et des lois empiriques ont été établies permettant de prédire l'évolution de l'usure (par exemple la loi de Archard). Par ailleurs, à haute température, il se forme spontanément à l'interface de contacts métalliques une couche protectrice (glaze layer) capable de protéger de l'usure. Cet aspect est largement étudié dans la littérature depuis les années 1970. Dans le cadre du contact aube/disque, la glaze layer est bénéfique puisqu'elle permet de limiter l'usure à l'interface et assure un maintien des performances visées. Ce troisième corps est également beaucoup étudié en laboratoire et la communauté scientifique s'accorde sur un scénario de formation plausible, par frittage des débris formés pendant les premiers stades de la sollicitation de frottement. Il reste encore des interrogations concernant le mécanisme tribologique expliquant l'absence totale d'usure lorsque cette couche est formée au sein de l'interface.

Ainsi, la littérature est riche en résultats sur les mécanismes d'usure dépendant de la température, mais très peu d'études s'attellent à modéliser analytiquement ces endommagements. Il existe d'autre part des lacunes dans la prédiction du passage d'un mécanisme d'usure à un autre, dépendant de la température. La tribologie est en effet une science complexe dans le sens où elle implique des très nombreux phénomènes physiques (métallurgie, mécanique, physique-chimie, thermodynamique, rhéologie, etc) rendant plus compliquée la compréhension des phénomènes mis en jeu. Une approche pluridisciplinaire est alors nécessaire afin d'en dégager des concepts physiques. Ces travaux de thèse participent ainsi à cet effort en s'attachant notamment à modéliser les mécanismes d'endommagement d'un alliage base cobalt en fonction de la température opératoire. Cette modélisation qui se veut en partie physique, demande alors d'avoir une approche globale sur les processus d'endommagement afin d'en comprendre ces rouages.

Pour répondre à cette problématique, ce manuscrit de thèse est divisé en six chapitres :

— **Le chapitre 1** présente une revue bibliographique des avancées scientifiques concernant l'usure, et notamment l'usure à haute température. Ce chapitre se conclut sur une analyse détaillée des objectifs scientifiques de ces travaux de thèse en les recontextualisant vis-à-vis de l'état de l'art ;

— **Le chapitre 2** expose les matériaux étudiés ainsi que le système tribologique considéré. Les dispositifs expérimentaux utilisés lors de ces travaux sont également décrits et permettent des analyses variées (physico-chimique, microstructure, mécanique). Pour finir, une rapide étude mécanique vient compléter la description du contact ;
— Dans **le chapitre 3**, les résultats tribologiques de l'interface sont présentés. Premièrement l'effet de la température est analysé en s'appuyant notamment sur une observation à l'échelle microscopique de l'interface frottée. Trois domaines d'usure sont identifiés de cette analyse et une étude paramétrique est réalisée pour chaque domaine, où la fréquence, le nombre de cycles, l'effort normal et l'amplitude de débattement varient successivement. À partir de ces résultats, des scénarios d'endommagement sont proposés et constituent ainsi la base de réflexion des chapitres suivants ;
— **Le chapitre 4** s'attelle à formaliser analytiquement le comportement tribologique du système à basse température. Il est en effet démontré que pour les basses températures, l'usure est abrasive, mais fortement dépendante de l'environnement oxydant. Une synergie forte entre un mécanisme d'usure par abrasion et l'oxydation des surfaces est établie et formulée à travers une loi d'usure de "tribo-oxydation". Cette loi montre de très bons résultats tant qu'aucun troisième corps protecteur (glaze layer) ne se forme à l'interface. Lorsque celui-ci est efficace, l'usure bascule dans un régime d'usure douce ;
— L'usure douce, intimement liée à la formation d'une glaze layer à l'interface, est elle modélisée dans **le chapitre 5**. Cette modélisation de l'usure se traduit par la prédiction de l'arrêt du processus d'usure initial, lorsque les débris à l'interface sont frittés et forment une tribocouche protectrice. À travers une approche de "tribo-frittage", il est alors possible de modéliser les variations de l'usure en considérant un régime d'oxydo-abrasion avant la mise en place de la glaze layer protectrice. Cette loi généralisée, capable de prédire l'usure sur une large gamme de température, permet aussi d'intégrer l'effet de la fréquence, de l'effort normal et de l'amplitude de glissement ;
— **Le chapitre 6**, clôture ce travail en proposant une analyse à l'échelle micro- et nanoscopique de l'interface frottée à haute température dans le but de comprendre les mécanismes anti-usure mis en jeu. On montre que la structure de la glaze layer est multi-couches, où chacune des couches possède une microstructure et une composition chimique différente. Cette hétérogénéité est également démontrée d'un point de vue mécanique. À la lumière de ces résultats, un scénario d'endommagement à haute température est alors proposé, en insistant principalement sur le rôle des éléments d'alliage dans la formation de la glaze layer. Finalement, les performances tribologiques de la glaze layer sont discutées.

Chapitre 1

Revue bibliographique

Sommaire

1.1 L'usure dans un contexte industriel 4
1.1.1 Contact aube/disque 4
1.1.2 Matériaux utilisés au sein des turboréacteurs 5
1.2 Étude macroscopique du frottement 6
1.2.1 Frottement 6
1.2.2 Sollicitation de fretting 7
1.3 Usure des surfaces 11
1.3.1 Mode d'usure et évaluation 11
1.3.2 Lois d'usure 12
1.3.3 Mécanismes d'usure 15
1.4 Effet de la température sur l'usure 19
1.4.1 Propriétés tribologiques d'interfaces métalliques 19
1.4.2 Quelques éléments sur l'oxydation statique 20
1.4.3 Oxydation sous sollicitation de frottement 22
1.5 Propriétés de la tribocouche formée à haute température 26
1.5.1 Propriétés physico-chimiques des oxydes 26
1.5.2 Microstructure de la tribocouche 27
1.5.3 Rhéologie et propriétés mécaniques 28
1.6 Objectif de la thèse 29

Ce premier chapitre présente un état de l'art du contexte scientifique de ces travaux de thèse. Premièrement, un exemple d'application industrielle sera illustré, car il justifie le démarrage des travaux de recherche exposés dans ce manuscrit. Deuxièmement, les notions fondamentales de tribologie et de fretting seront décrites. Puis, les différents mécanismes d'usure seront exposés de manière la plus exhaustive possible, en développant particulièrement la notion de troisième corps. Une partie sera également consacrée aux problématiques d'usure à haute température qui impliquent une forte interaction entre l'environnement et la matière.

1.1 L'usure dans un contexte industriel

Les applications industrielles faisant intervenir les problématiques d'usure, notamment à haute température, sont nombreuses et courantes. En particulier, plusieurs thèses concernant l'usure dans les parties chaudes des moteurs d'avion se sont déroulées au LTDS en collaboration avec Safran : thèses de R. Rybiak soutenue en 2008 [1], de C. Mary soutenue en 2009 [2] et plus récemment de A. Viat soutenue en 2017 [3]. Tous ces travaux avaient pour objectifs de mieux appréhender les phénomènes de fretting-usure à chaud se produisant notamment au niveau du contact pied d'aude/disque des compresseurs ou turbines des turboréacteurs. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans la continuité de cette demande industrielle qui est exposée brièvement dans le paragraphe suivant. L'intérêt principal de cette thèse est d'apporter un éclairage plus fondamental aux problématiques d'usure dépendant de la température.

1.1.1 Contact aube/disque

Les turbines et les compresseurs sont composés de plusieurs étages de disques où des aubes sont insérées (figure 1.1.a). Lors du fonctionnement du moteur, la rotation des disques induit une force centrifuge qui plaque les pieds d'aube contre les alvéoles du disque. Le contact pied d'aube/disque subit ainsi des contraintes mécaniques cycliques ainsi que thermiques, suivant la phase de fonctionnement du moteur.

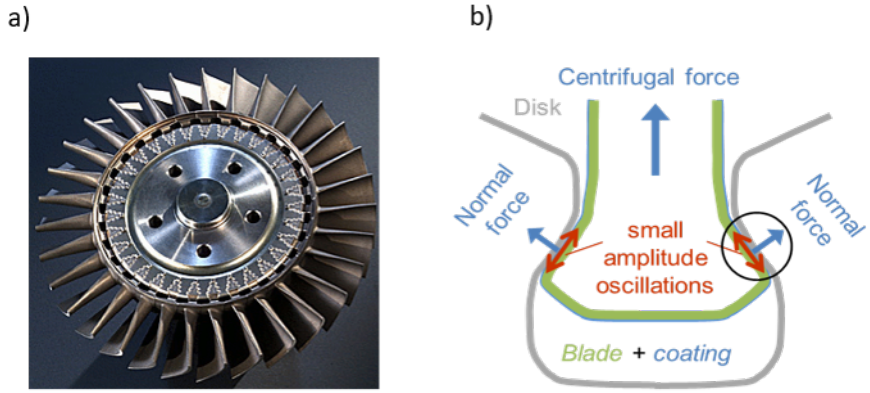

FIGURE 1.1 – a) Disque aubagé d'un moteur d'hélicoptère (Turbomeca) ; b) illustration du chargement tribologique imposé au contact pied d'aube/disque de turbine (d'après A. Viat)

Les températures de fonctionnement du contact pied d'aube/disque diffèrent selon la zone étudiée, et sont, par exemple, comprises entre 200°C et 450°C pour le compresseur haute pression (d'après la thèse de C. Mary) et jusqu'à 700°C pour la turbine basse pression (d'après la thèse de A. Viat).

Par ailleurs, les changements de régime du moteur provoquent d'une part le plaquage de l'aube contre l'alvéole et d'autre part des sollicitations de glissement entre le pied d'aube et le disque (illustré en figure 1.1.b). Les sollicitations de glissement sont de deux natures : les sollicitations oligocycliques, associées aux phases de démarrage et d'arrêt, engendrant de "grands" déplacements (qui reste néanmoins de l'ordre du micromètre, en condition de fretting) de l'aube dans son logement et les sollicitations polycycliques, associées aux vibrations subies par l'aube pendant le vol qui engendrent de très petits déplacements à très haute fréquence. Ce sont généralement les sollicitations olygocycliques qui sont étudiées et qui s'apparentent à des sollicitations de fretting-usure.

1.1.2 Matériaux utilisés au sein des turboréacteurs

La figure 1.2 présente les différentes classes d'alliages utilisés classiquement dans les moteurs selon leur température de fonctionnement et les contraintes mécaniques subies. Dans les parties les plus chaudes, c'est-à-dire la chambre de combustion et les turbines, les matériaux sélectionnés possèdent une excellente tenue mécanique en température et de très bonnes propriétés anti-corrosion. Par exemple, les disques et aubes de turbines sont actuellement usinés en superalliages de nickel mais tendent à être remplacés par des matériaux plus légers tels que les composites à matrice céramique (données Safran et [3]).

Les alliages de cobalt sont également utilisés, notamment pour protéger l'interface aube/disque de l'usure. Par exemple, A. Viat a étudié un contact aube/disque où le disque en base nickel est revêtu d'un clinquant en base cobalt en contact avec l'aube de turbine en composite à matrice céramique revêtu d'une céramique silicatée [3].

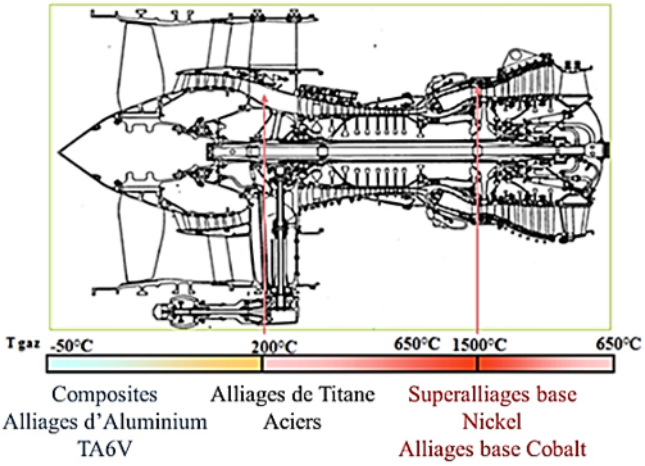

FIGURE 1.2 – Vue en coupe d'un turboréacteur d'avion et matériaux utilisés [4]

Les enjeux concernant la tribologie haute température sont ainsi importants dans l'industrie aéronautique et la compréhension des mécanismes d'usure en température fondamentale pour la conception des pièces mécaniques et de leurs revêtements. Ainsi, bien que cette thèse ne soit pas directement associée à une collaboration industrielle, son objectif a été d'approfondir le volet fondamental des processus d'usure dépendant de la température sur un contact modèle alliage de cobalt/céramique. La suite du chapitre présente un état de l'art concernant les processus d'usure par sollicitation de fretting avant de conclure sur le détail du questionnement scientifique posé dans ces travaux de recherche.

1.2 Étude macroscopique du frottement

1.2.1 Frottement

Le frottement entre deux surfaces est un phénomène dissipatif et thermodynamiquement irréversible car il en résulte d'une augmentation de l'entropie du système. Le frottement n'est pas une propriété des surfaces en contact mais plutôt la réponse du système face à la sollicitation imposée. Pour un système idéal, composé de corps parfaitement rigides et présentant un coefficient de frottement nul, il n'y a pas de dissipation d'énergie, ni d'usure. Cependant, les surfaces ne sont pas parfaites et se déforment élastiquement et plastiquement. Elles sont également fragiles, rugueuses, actives chimiquement ou encore inhomogènes. Toutes ces imperfections, associées à la dissipation par frottement, participent à la dégradation des surfaces [5].

Sous chargement tribologique, les surfaces subissent des endommagements se manifestant sous plusieurs formes [2, 6] :

- **L'usure** : des phénomènes mécaniques (déformation plastique superficielle) et physico-chimiques (transformation structurale de la surface, oxydation, absorption) provoquent l'usure des surfaces, par formation et éjection de débris ;
- **La fissuration** : un amorçage de fissure est observé lorsque l'on dépasse la limite à la rupture ou la limite de fatigue du matériau. La propagation est généralement causée par les sollicitations cycliques du glissement ;
- **Le grippage** : l'adhésion des surfaces provoquent un arrêt du mouvement ;
- **L'échauffement des corps** : une partie de l'énergie du système peut se dissiper sous forme de chaleur, provoquant des pics locaux de température (température flash).

La figure 1.3 illustre de manière schématique la multiplicité des effets provoqués par le frottement.

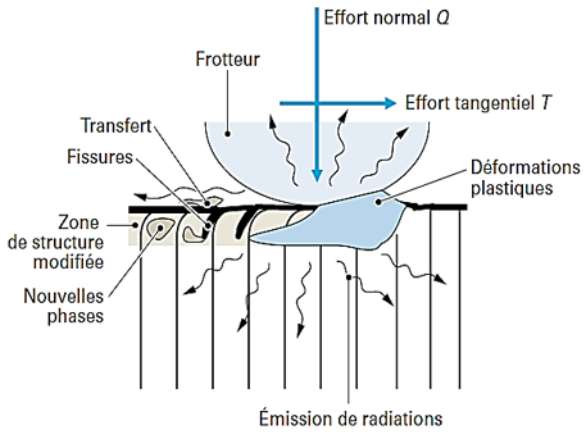

FIGURE 1.3 – Dégradation de corps frottant [5]

Le frottement, un phénomène linéaire?

À l'échelle macroscopique, le frottement est un phénomène linéaire : en augmentant la charge normale on augmente de manière proportionnelle la force tangentielle. Ce phénomène est transcrit au travers d'une loi empirique reliant la force de frottement Q à la charge appliquée P (loi de Amontons-Coulomb). Le coefficient de proportionnalité, μ, est appelé coefficient de frottement (équation (1.1)).

$$\mu = \frac{Q}{P} \tag{1.1}$$

La linéarité du phénomène de frottement s'explique par le fait que la force de frottement est proportionnelle à l'aire de contact [7] qui elle-même est proportionnelle à l'effort normal imposé [8]. Cependant, de nombreux auteurs montrent que la linéarité du phénomène n'est pas respectée dans plusieurs cas, notamment à l'échelle microscopique [9, 10] lorsque les forces exercées par les liaisons chimiques deviennent non-négligeables. Pour autant, la loi d'Ammonton-Coulomb, qui considère un coefficient de frottement indépendant de l'effort normal appliqué, est largement utilisée dans le domaine de la tribologie.

1.2.2 Sollicitation de fretting

Conditions de glissement

Le fretting désigne un mouvement oscillatoire de faible amplitude entre deux corps soumis à une pression de contact. Le fretting se différencie du glissement alterné par une amplitude de glissement qui est inférieure aux dimensions du contact. Ainsi, il existe une zone du contact qui n'est jamais exposée directement à l'environnement ambiant. Cette définition est formalisée en introduisant le rapport e entre l'amplitude de glissement réel δ_0 et a, la demi-largeur du contact dans le sens du glissement (équation (1.2)).

$$e = \frac{\delta_0}{a} \tag{1.2}$$

Lorsque $e < 1$ la condition de fretting est respectée et si $e > 1$ le glissement est dit alterné. Le ratio e est dépendant de la taille du contact qui est lui-même dépendant de l'effort normal appliqué au système. Ainsi, comme l'illustre la figure 1.4, la condition de fretting est fonction de la force normale (P ou Fn dans la figure 1.4) et de l'amplitude de débattement (δ^*).

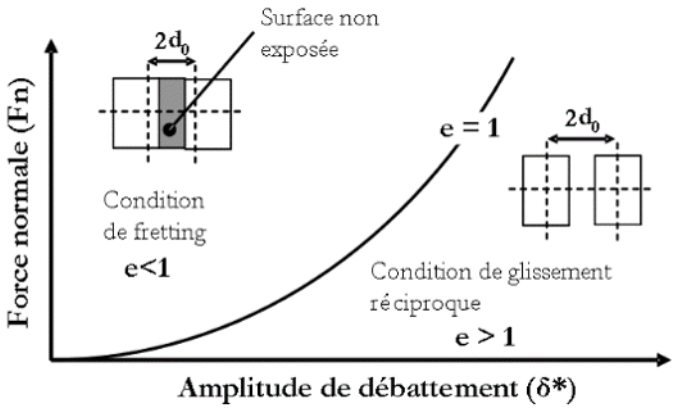

FIGURE 1.4 – Distinction entre fretting et glissement alterné [2]

Cycle de fretting et régimes de glissement

Le comportement tribologique du système est observable à travers son cycle de fretting tracé dans le plan force tangentielle-déplacement (Q - δ). Ce cycle présente plusieurs formes en fonction de l'amplitude de débattement δ^* imposée et les régimes de fretting suivants y sont associés:

— **Le collage** : si les efforts en cisaillement locaux $q(x, y)$ ne dépassent jamais le seuil de Coulomb, $\mu p(x, y)$, où $p(x, y)$ est la distribution du champ de pression local, alors l'interface reste collée. Le débattement imposé au système est intégralement absorbé par déformation élastique des massifs, le cycle de fretting est fermé ;
— **Le glissement partiel (GP)** : lorsque les contraintes de cisaillement atteignent localement le seuil de Coulomb, le contact commence à glisser localement. Pour de faibles débattements imposés, le contact présente alors une zone collée au centre et une zone de glissement autour. Plus l'amplitude de débattement augmente et plus l'aire de la zone collée diminue. Le cycle de fretting associé est elliptique et illustré dans les figures 1.5 et 1.6 ;
— **Le glissement total (GT)** : pour de plus grandes amplitudes de débattement, le glissement devient généralisé dans toute l'interface. Le cycle de fretting est alors complètement ouvert et toute l'interface est en glissement (figures 1.5 et 1.7).

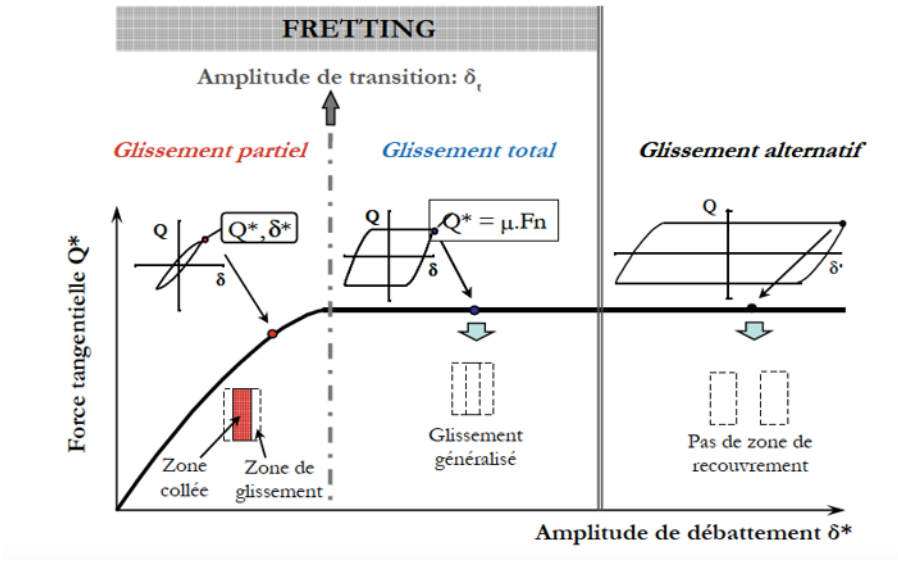

FIGURE 1.5 – Récapitulatif des cas de glissement [2]

Il est également possible à travers de tels cycles de fretting de calculer l'énergie dissipée E_d, comme illustré dans la figure 1.6 sur un cycle GP. Cette énergie englobe de nombreux phénomènes dissipatifs comme la déformation plastique, la création et l'éjection des débris, des phénomènes thermodynamiques ou encore des transformations physico-chimiques. La notion d'énergie totale E_t est également introduite comme étant l'aire théorique d'un cycle de fretting sans accommodation du bâti ou du contact. Fouvry [11] propose alors différents critères (figure 1.6) permettant de formaliser la transition GP/GT, dont le critère A qui est souvent utilisé. Lorsque A est inférieur à 0.2, le contact est en glissement partiel et si A est supérieur à 0.2 le glissement est total.

L'évolution de la condition de glissement en fonction du nombre de cycles permet de décrire la notion de régime de glissement:

— **Le régime de glissement partiel** : régime dans lequel le glissement est partiel tout au long de l'essai ;
— **Le régime de glissement total** : régime dans lequel le glissement est total tout au long de l'essai ;
— **Le régime de glissement mixte** : régime durant lequel la condition peut évoluer.

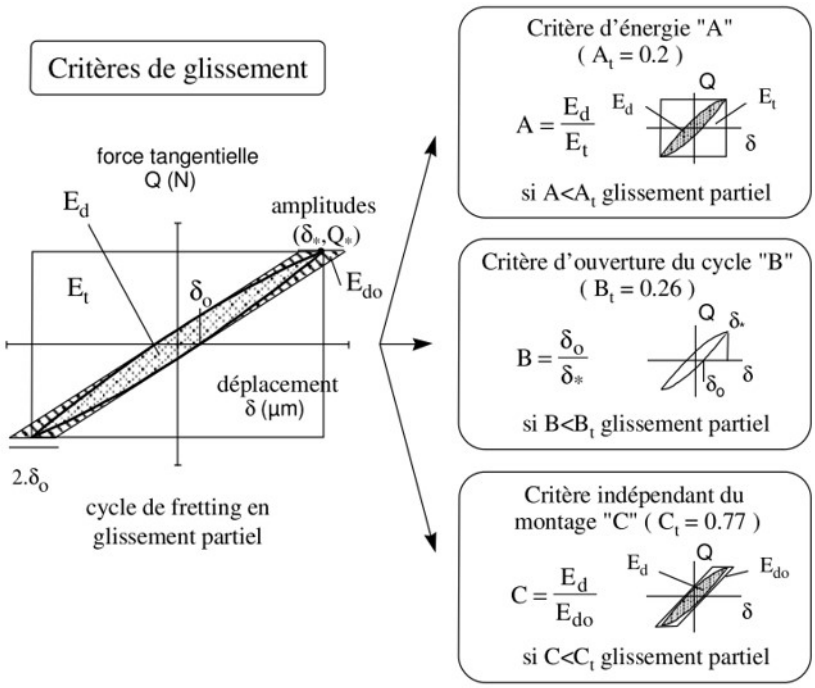

FIGURE 1.6 – Critères de transition entre glissement partiel et glissement total [11]

Coefficients de frottement

Dans ces travaux de thèse, le régime de glissement étudié est le régime en glissement total dont le cycle associé est illustré en figure 1.7. Entre les points A et B, le contact est immobile et s'accommode élastiquement. Dans un essai parfait, avec une complaisance nulle du montage et de l'interface, la droite AB serait parallèle à l'axe des ordonnées. À partir d'une valeur seuil Q_0, le seuil de Coulomb est dépassé et le système se met en glissement jusqu'au point C. δ^* représente l'amplitude de débattement. L'amplitude de glissement réelle du contact est estimée en considérant le déplacement résiduel δ_0 mesuré lorsque $Q = 0$, c'est-à-dire lorsque plus aucun chargement tangentiel, et donc plus aucune accommodation tangentielle, ne sont générés dans l'interface. Le système se relaxe ensuite jusqu'au point D, puis de nouveau il y a glissement vers le point A. Le coefficient de frottement est calculé pour chaque cycle selon l'équation (1.3), où Q^* est la force maximale relevée sur un cycle de fretting (généralement en fin de course).

$$\mu = \frac{Q^*}{P} \tag{1.3}$$

Un coefficient de frottement énergétique, μ_e est également introduit dans l'équation (1.4). Ce coefficient prend en compte l'évolution au cours du cycle de la force tangentielle qui varie entre Q_0 et Q^*. Cela permet notamment de moyenner le coefficient de frottement durant le cycle de frottement afin de ne pas surestimer sa valeur. Ceci est particulièrement vrai lorsque il y a une forte plasticité à l'interface, favorisant le labourage de la matière et, selon certains auteurs [12, 13], lorsqu'il y a une augmentation de la force tangentielle en fin de course (représenté en figure 1.7).

$$\mu_e = \frac{E_d}{4P\delta_0} \tag{1.4}$$

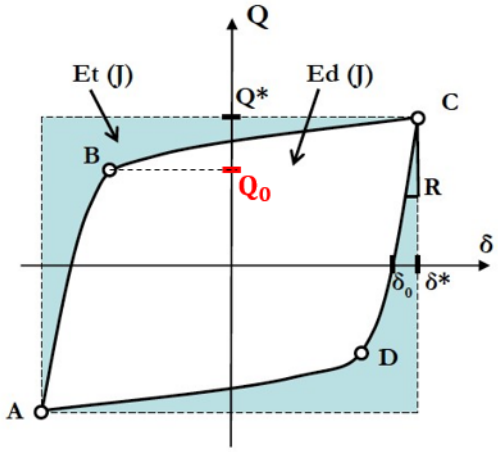

FIGURE 1.7 – Représentation d'un cycle de fretting ouvert (glissement total) [2]

Cartes de fretting et d'endommagement

À partir de la classification des régimes de glissement, il est possible de construire une carte de sollicitation locale [14, 15] à laquelle se superpose une carte de réponse du matériau [16]. Ce type de représentation, illustré en figure 1.8, est très efficace et permet de rapidement situer l'effet du chargement imposé au contact. Chaque régime de sollicitation est donc lié à un mécanisme d'endommagement prépondérant.

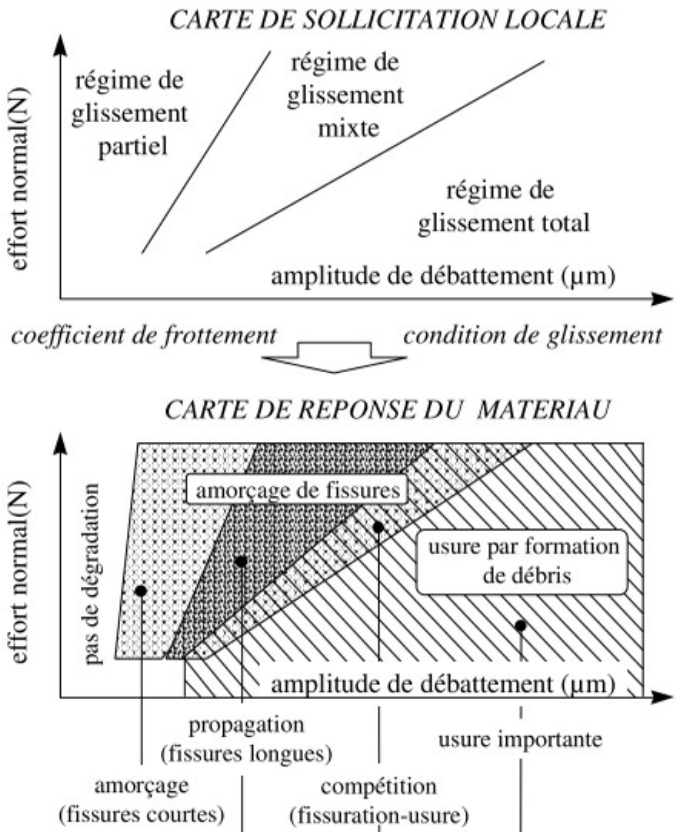

FIGURE 1.8 – Illustration des cartes de fretting [11]

1.3 Usure des surfaces

1.3.1 Mode d'usure et évaluation

Mode d'usure

Actuellement, il est toujours difficile de catégoriser l'usure, et de nombreuses études s'attellent à la décrire et à la classifier. Quinn [17, 18] a introduit par exemple le concept d'usure douce ("mild wear") et d'usure sévère ("severe wear"). Dans le terme d'usure douce sont englobés tous les mécanismes conduisant à des surfaces lisses et des débris fins qui sont généralement le résultat d'une interaction forte entre le matériau et l'environnement. L'usure sévère regroupe les phénomènes de grippage, d'adhésion, d'abrasion, de déformation plastique, etc.

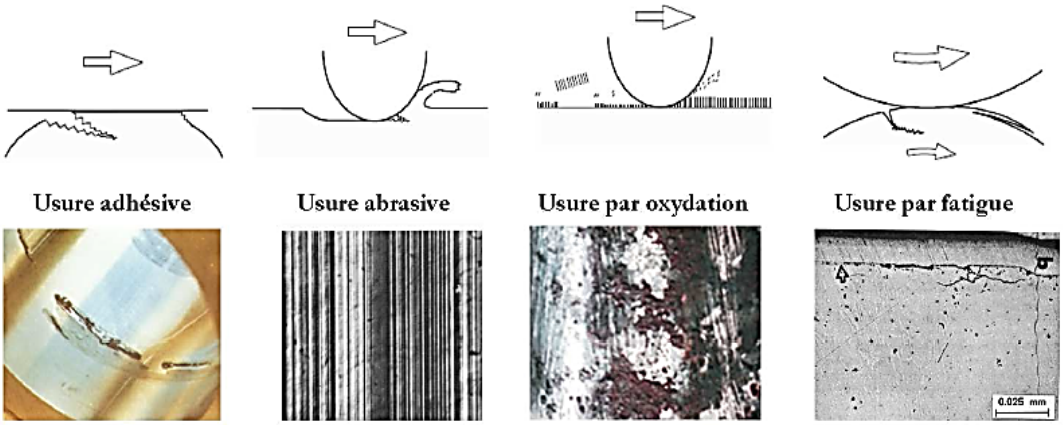

FIGURE 1.9 – Illustration de différents types d'usure [2]

Communément, les types d'usures sont aussi classés par rapport aux phénomènes physiques mis en jeu. Ceci est illustré dans la figure 1.9. Une revue rapide de ces phénomènes physiques est réalisée ci-contre, valable surtout pour des matériaux métalliques :

— **L'usure par adhésion** provient de phénomènes de diffusion entre les matériaux, introduisant des forces d'attractions fortes entre les surfaces. Au niveau de chaque jonction des phénomènes de micro-soudage peuvent se produire, favorisant d'un côté l'arrachage de matière et de l'autre le collage. Ce type d'usure est synonyme d'importants phénomènes de transfert ;

— **L'usure abrasive** correspond au cas où le corps le plus dur déforme plastiquement le corps le plus mou (usure abrasive à deux ou trois corps). Très souvent, l'enlèvement de matière est important, favorisant la création de débris d'usure. Des sillons sont ainsi formés par les corps durs (débris ou aspérités du contre-corps) et la surface est rayée parallèlement à la direction de déplacement. Dans le cas de gros débris, l'usure par abrasion engendre des traces très localisées et profondes ;

— **L'usure par oxydation** ou par corrosion s'appelle aussi usure tribochimique. Cette forme d'usure intervient lorsque le frottement se produit dans un environnement réactif (source de chaleur, présence de gaz, lubrification). L'usure peut être alors initiée ou accentuée par des réactions chimiques entre l'environnement et les surfaces en contact. Cette usure conduit à la formation d'une couche superficielle qui peut protéger les surfaces d'autres types d'usure ou au contraire être néfaste en produisant des débris. Ce phénomène est gouverné par la compétition entre la formation de produits de réaction et leur consommation par usure ;

— **L'usure par fatigue** correspond à la fatigue de l'interface de contact sous sollicitations cycliques. Elle aboutit à de l'écaillage ou à de la délamination des matériaux. Elle est le plus souvent observée dans des mécanismes impliquant du roulement.

Expérimentalement, plusieurs de ces types d'usure peuvent être impliqués dans les processus de dégradation des surfaces. La classification de Quinn permet ainsi de nommer de manière simple le produit de l'endommagement plutôt que l'endommagement en lui-même.

Évaluation de l'usure

De prime abord, l'usure est souvent évaluée qualitativement en observant la morphologie de la trace qui peut alors être reliée à un mode d'usure. La figure 1.10 donne des exemples des caractéristiques usuelles associées aux différents modes d'usure.

Type d'usure	Surface usée	Particules d'usure
Adhésive	– Transferts, en général du corps le plus tendre sur le matériau le plus dur – Déformations plastiques – Transformations métallurgiques	– Taille relativement importante (⩾ 10 µm) – Agglomérats *composites* (constituants des deux corps)
Abrasive à deux corps	– Surface d'aspect texturé – Rayures parallèles à la direction du déplacement	– Microcopeaux
Abrasive à trois corps	– Surface d'aspect aléatoire – Indentations – Déformations plastiques	– Écailles – Métal fortement déformé plastiquement (écrouissage)
Corrosive	– Films de surface colorés – Aspect non uniforme (îlots)	– Lames minces de produit de réaction chimique
Délamination-fatigue (matériaux ductiles)	– Fractures parallèles à la surface – Piqûres, écaillages – Déformations plastiques	– Particules en feuilles ou écailles – Écrouissage
Fracturation (matériaux fragiles)	– Fractures en « fer à cheval » perpendiculaires à la surface de frottement – Faciès de fracture fragile	– Grosses particules – Particules anguleuses, d'aspect fracturé
Fretting	– Trace d'usure localisée – Fractures de profondeur variable, s'initiant en surface – Coloration (fretting-corrosion)	– Agglomérats en périphérie de la zone de contact – Oxydation (fretting-corrosion)
Erosion	– Aspect aléatoire – Traces d'impacts, rayures, sillons – Déformations plastiques	– Microcopeaux
Cavitation	– Cavités – Défauts dans des zones de dépression	– Microécailles

FIGURE 1.10 – Correspondance entre analyses morphologiques des traces d'usure et mode d'usure associé [5]

Cet aspect qualitatif de l'analyse est souvent réalisé conjointement à une analyse quantitative de l'usure. L'usure est généralement quantifiée au travers d'une perte de masse ou de volume. Ainsi, l'objectif de nombreux scientifiques et industriels est de pouvoir prédire cette quantification de l'usure à travers une loi simple et universelle. En réalité, Meng et Ludema [19] ont dénombré qu'entre 1977 et 1992, 182 équations de l'usure ont été publiées dans le journal "Wear". Très souvent, ces lois d'usure sont établies de manière empirique et sont propres à un système tribologique donné. Pour autant, deux lois d'usure simples sont très souvent utilisées dans la littérature.

1.3.2 Lois d'usure

Loi de Archard

Proposée par Archard en 1953 [20], l'équation (1.6) est encore aujourd'hui largement utilisée, notamment dans l'industrie. Cette loi s'attache à relier la perte de volume, V, à la distance totale frottée L et à l'aire réelle de contact A_r:

$$V = kLA_r = kW \tag{1.5}$$

Où k est appelé coefficient de Archard et $W = LA_r$ le travail de Archard. Selon Bowden et Tabor [7], l'aire de contact réelle est égale à P/H_{mou} où H_{mou} est la dureté du corps le plus mou. L'équation (1.5) devient alors :

$$V = kL\frac{P}{H_{mou}} \tag{1.6}$$

Selon Archard, cette loi décrit la variation de l'usure dans un cas purement abrasif et k représente la probabilité de former des particules d'usure au niveau des aspérités de la surface. Un facteur limitant de cette loi est cependant l'absence de prise en compte du coefficient de frottement pourtant primordial dans l'activation des endommagements [21]. En effet, les travaux de Kapoor et Johnson [22] montrent que la réponse plastique du matériau est très dépendante de la condition de chargement. Ces travaux ont été approfondis par Dang Van *et al.* [23] pour du glissement alterné puis par Fouvry *et al.* [24, 25] pour du fretting en condition de glissement total.

Approche énergétique

Plus récemment, une approche énergétique de l'usure liée au travail du champ de cisaillement a été développée conjointement par plusieurs équipes [11, 26]. L'usure des surfaces est ici considérée comme étant le résultat de la dissipation d'énergie dans le contact. La notion d'énergie dissipée cumulée, calculée à partir du cycle de fretting, est alors introduite. L'énergie dissipée sur un cycle, $E_{d,i}$, correspond à l'aire du $i^{ème}$ cycle selon l'équation (1.7):

$$\begin{aligned} E_{d,i} &= \int_{-\delta^*}^{+\delta^*} Q(\delta)d\delta \\ &\approx 4Q\delta_0 \end{aligned} \tag{1.7}$$

L'énergie dissipée cumulée est alors égale à l'équation (1.8):

$$\begin{aligned} \sum E_d &= \sum_{i=1}^{N} E_{d,i} \\ &\approx 4Q\delta_0 N \end{aligned} \tag{1.8}$$

Fouvry *et al.* ont montré qu'il existe une proportionnalité entre le volume usé et l'énergie dissipée cumulée [24, 27-29], en particulier pour des sollicitations de fretting. Ces travaux indiquent aussi que pour les matériaux métalliques, il existe un seuil d'activation E_{dth} à franchir avant qu'il y ait usure des surfaces. Ce seuil est relatif à la quantité d'énergie nécessaire à la transformation plastique des matériaux et à la formation de structures appelées TTS ("Tribological Transformed Structure") [30] qui donne lieu à la formation des premiers débris d'usure (figure 1.11).

Un coefficient d'usure énergétique α (ou α_V dans la figure 1.11) est alors introduit tel que :

$$V = \begin{cases} 0 & \text{si } \sum E_d \leq E_{dth} \\ \alpha\left(\sum E_d - E_{dth}\right) & \text{sinon} \end{cases} \tag{1.9}$$

L'avantage de cette loi énergétique est qu'elle intègre à la fois le chargement normal, l'évolution du coefficient de frottement, l'amplitude de débattement et la durée de l'essai. Cette

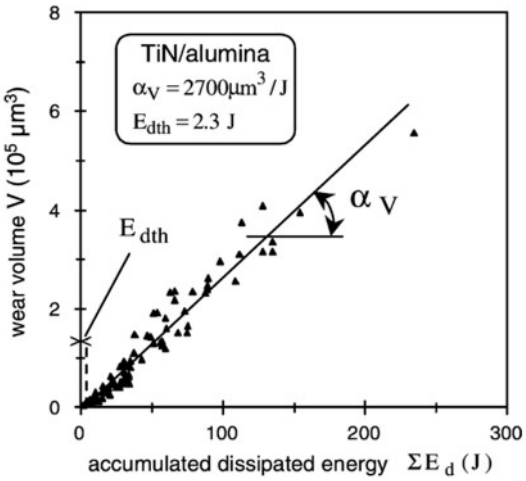

FIGURE 1.11 – Identification du coefficient énergétique d'usure α_V et du seuil d'activation E_{dth} [27]

approche est validée pour de nombreux systèmes tribologiques abrasifs [12, 27, 31, 32]. Par la suite, le concept de coefficient énergétique réduit α^* a été introduit [13, 28, 33] pour permettre de mieux prendre en compte l'effet de l'amplitude de glissement qui piloterait le taux d'éjection des débris, et donc l'usure :

$$V = \alpha_{ref} \frac{\delta_0}{\delta_{0,ref}} \sum E_d \tag{1.10}$$

Où

$$\alpha^* = \alpha_{ref} \frac{\delta_0}{\delta_{0,ref}} \tag{1.11}$$

De plus, d'autre travaux ont montré que le principe de pondération peut être étendu à d'autres paramètres afin d'obtenir une relation linéaire entre volume d'usure et énergie dissipée quelles que soient les conditions d'essai (P, δ, f) [29, 34]. De manière générique, l'évolution de l'usure pourrait ainsi s'écrire telle que présentée dans l'équation (1.12).

$$V = \alpha_{ref} \left\{ \left(\frac{N}{N_{ref}}\right)^{n_N} \left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^{n_P} \left(\frac{\delta_0}{\delta_{0,ref}}\right)^{n_{\delta_0}} \left(\frac{f}{f_{ref}}\right)^{n_f} \right\} \sum E_d \tag{1.12}$$

À travers cette démarche qui se rapproche d'une analyse "big data", Baydoun *et al.* [34] ont trouvé pour un contact en configuration plane, et en en minimisant l'erreur des exposants (qui sont les inconnus), une solution à l'équation (1.12) permettant d'aligner un grand nombre de points sur le graphique $V - \sum E_d$. Ces modèles d'usure permettent alors de modéliser empiriquement tous les phénomènes se produisant à l'interface de manière simple.

Des travaux récents ont montré que le coefficient énergétique d'usure est relativement constant si un même mécanisme d'usure est activé. En revanche, des variations de la fréquence, de la pression, voire de la taille du contact peuvent modifier le mécanisme d'usure et donc le coefficient énergétique d'usure, selon la figure 1.12. L'étude d'un contact TA6V à froid a montré que l'évolution du coefficient énergétique d'usure peut être exprimée par une fonction puissance décroissante elle-même fonction de la densité de puissance d'énergie ϕ^* dissipée dans l'interface [29]:

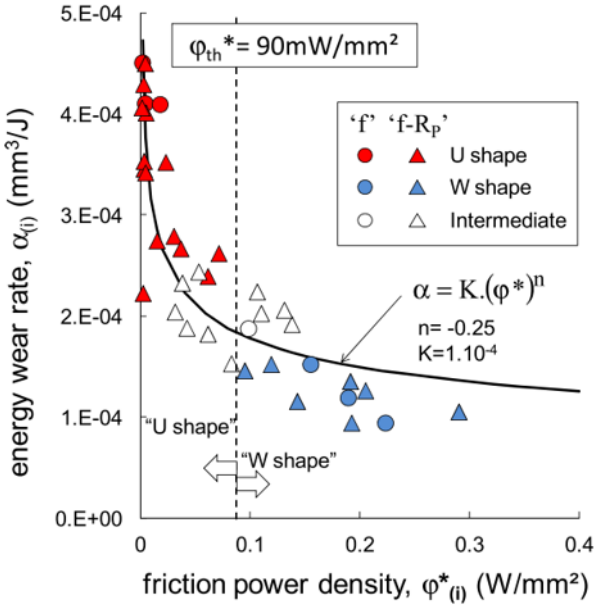

FIGURE 1.12 – Évolution du coefficient énergétique d'usure en fonction de la densité d'énergie dissipée dans l'interface pour un contact TA6V/TA6V sous condition de fretting [29]

$$\alpha = \alpha_{ref}(\phi^*)^n \tag{1.13}$$

Avec n une constant négative. Cette formulation permet de décrire une évolution entre un régime d'usure abrasive, pour les faibles puissances dissipées et un coefficient d'usure élevé, et un régime d'usure adhésive pour des conditions de dissipation forte et un faible coefficient d'usure. Des travaux actuels portent sur une meilleure prise en compte de l'effet de la taille du contact, et en particulier sur l'effet de l'oxygénation de l'interface [29, 35].

1.3.3 Mécanismes d'usure

Théories d'usure superficielle

Bowden et Tabor ont proposé dans les années 40 l'une des premières théories sur les mécanismes d'usure des métaux [7, 36]. Selon cette théorie, l'usure serait due au cisaillement de micro soudures qui se forment entre les aspérités de deux surfaces. Lorsque les surfaces sont en mouvement, la chaleur dégagée ainsi que les très fortes pressions au niveau des zones de contact permettent un écoulement plastique des aspérités amenant à leur soudure. Le cisaillement de ces jonctions provoquerait ainsi l'usure par abrasion des surfaces. Cette théorie a été reprise notamment par Archard [20] qui l'amena à introduire la loi d'usure présentée précédemment (équation (1.6)).

À partir des années 1970, d'autres chercheurs comme Suh [37, 38], Rigney [39] ou Godet [40, 41] ont remis en question cette approche en mettant en évidence la nécessité de prendre en compte des aspects volumiques et le rôle essentiel joué par le lit de débris (troisième corps) piégé dans l'interface.

Approche du troisième corps

Introduite par Godet [40, 41], la notion de troisième corps est une approche tribologique très répandue actuellement. Elle décrit le frottement entre deux surfaces au travers de la notion d'interface où le troisième corps est un écran qui sépare les massifs en contact. Il peut être introduit dans le contact (lubrifiant liquide ou solide) ou s'y créer spontanément (débris d'usure) et participe à la transmission du chargement mécanique et donc à la vitesse de dégradation de l'interface. L'approche d'un problème tribologique comprend trois éléments appelés le triplet tribologique :

— Un dispositif mécanique qui impose au contact une vitesse de glissement (v), un chargement normal (P) et un environnement (T, HR) ;
— Des matériaux en contact qui possèdent des propriétés mécaniques, chimiques et une géométrie qui leur sont propres ;
— Un troisième corps à l'interface (qui sont les débris dans le cas de frottement sec) qui peut être de plusieurs natures et dont les mécanismes de formation et d'éjection contrôlent l'usure.

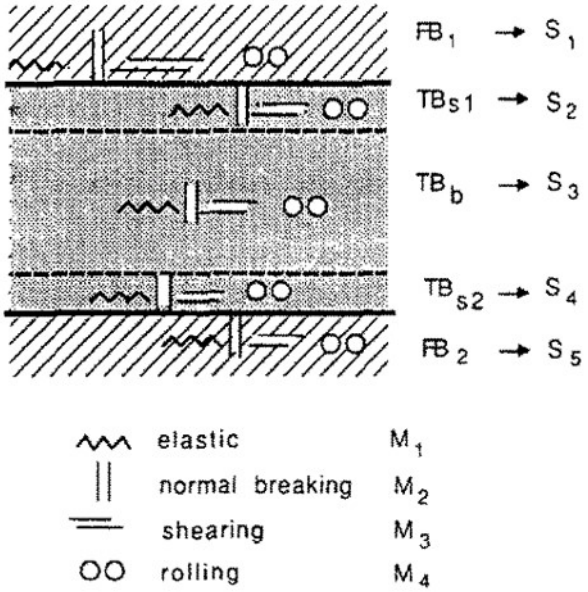

FIGURE 1.13 – Illustration des sites et modes d'accommodation [42]. Cinq zones peuvent être isolées dans le tribosystème : les deux premiers corps FB_1 et FB_2 correspondants aux sites S_1 et S_5, les deux écrans entre les corps initiaux et le troisième corps TB_{S1} et TB_{S2} se trouvant sur les sites S_2 et S_4, et pour finir le troisième corps TB_b agissant sur le site S_3. Sur chaque site peuvent avoir lieux différents mécanismes d'accommodation des vitesses M_x.

Berthier *et al.* [43, 44] ont introduit par la suite la notion de circuit tribologique pour avoir une vision globale du processus d'usure dans un système. Les phénomènes mis en jeu dans l'interface sont décrits à partir du comportement du troisième corps et il est possible de parler de "vie du troisième corps" dès lors que surviennent une succession d'événements aboutissant à sa création :

1. Détachement de particules des surfaces en contact (déformations plastiques, fragmentation des aspérités) ;
2. Formation de débris d'usure, le plus souvent oxydés, et piégeage des débris ;

3. Établissement d'un équilibre entre détachement et élimination des particules d'usure directement lié au taux d'usure de l'interface.

L'usure est gouvernée par les propriétés tribologiques du troisième corps et par le mécanisme d'accommodation mis en jeu (figure 1.13). Ainsi, toute modification des sites d'accommodations affecte le frottement des corps et leur usure. Colombié [45] a alors proposé un processus de genèse et de transformation du troisième corps où l'usure des corps initialement en contact est pilotée par les propriétés lubrifiantes ou abrasives du troisième corps, et sa "prédisposition" à créer des débris (rugosité, porosité). L'éjection ou le piégeage des débris est régulé par les paramètres de sollicitation et la géométrie du contact.

L'équipe de Godet et Berthier ont également introduit la notion de rhéologie et de flux de débris afin de formaliser d'un point de vue dynamique la notion de troisième corps [43, 44, 46]. Cette approche détermine les flux migratoires des débris à travers l'interface et permet de quantifier l'usure et les propriétés tribologiques qui en découlent. Le circuit tribologique, présenté dans la figure 1.14, permet une vision globale du processus d'usure, définissant clairement toutes les composantes à prendre en compte.

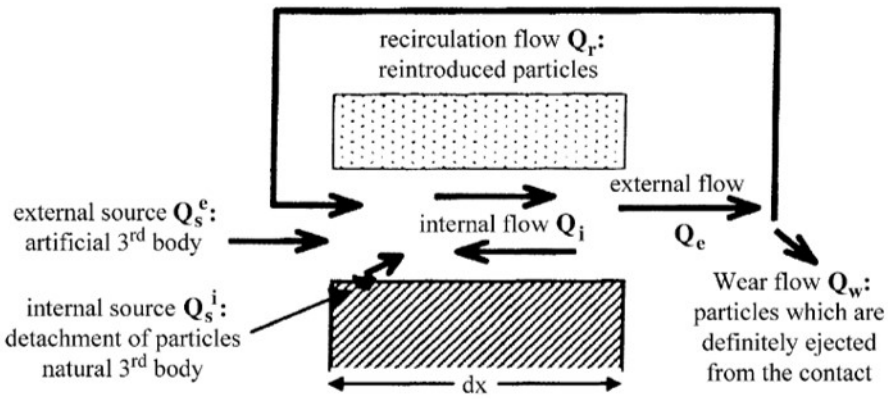

FIGURE 1.14 – Illustration du circuit tribologique proposé par Berthier [44, 46]

Des particules des corps en contact se détachent pendant le frottement et constituent le débit de source interne Q_s^i qui alimente le contact en troisième corps. Des particules sont éjectées du contact avec un débit Q_e, où certaines d'entre elles réalimentent le contact (Q_r) ou bien sont définitivement éjectées avec un débit d'usure Q_w. L'élément de lubrification, s'il est présent, est quant à lui traduit par le débit de source externe Q_s^e.

À partir de la définition de ces flux, Descartes [46] a introduit de manière empirique les notions de "cohésion" ou de "ductilité" du troisième corps en se référant à sa texture et à sa morphologie. Un lit de troisième corps poudreux sera assimilé à un troisième corps ductile et très peu cohésif alors qu'un troisième corps compact sera cohésif mais peu ductile. Récemment, des études ont implémenté la théorie du troisième corps à travers des calculs par éléments discrets afin de modéliser le comportement rhéologique du troisième corps et ont montré le rôle prépondérant du comportement mécanique du lit de débris sur l'usure [47-52].

D'autre part, Fillot *et al.* [49], en formalisant les notions de flux de débris, ont démontré que quel que soit le système tribologique, l'épaisseur du lit de débris (équivalent à la masse M du lit de débris) converge vers une épaisseur constante. En effet, d'après la figure 1.15, l'épaisseur du lit de débris augmente linéairement avec l'augmentation du flux de débris éjectés de l'interface Q_w. En revanche, plus le lit de débris est épais et moins l'énergie de frottement est dissipée au niveau des massifs (premiers corps) de sorte que le flux de formation

des débris Q_s est diminué. Un état d'équilibre est alors mis en évidence lorsque $Q_s = Q_w$ qui correspond à un état stationnaire de l'épaisseur du lit de débris (M_{stab}).

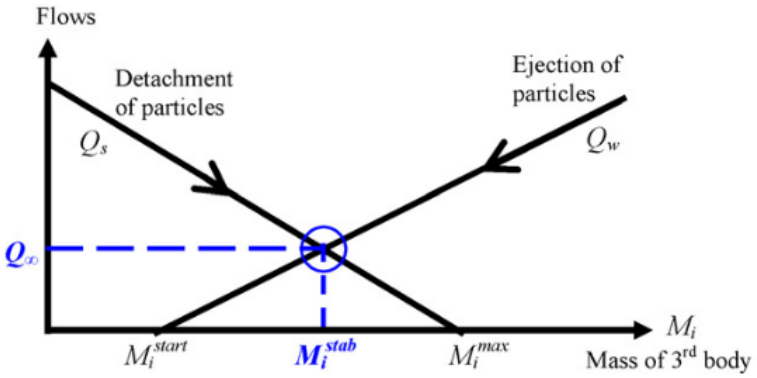

FIGURE 1.15 – Illustration de la théorie du troisième corps : évolution du flux de débris formé et éjecté en fonction de la masse troisième corps [49]

Structures transformées tribologiquement

De nombreuses études se sont intéressées à l'apparition du troisième corps à l'interface [6, 30, 51, 53-55]. L'idée la plus répandue à ce sujet est qu'il se forme à la surface des matériaux en contact une couche transformée structurellement qui va progressivement se fissurer et former des débris d'usure. Cette couche est notamment appelée TTS par Sauger [30].

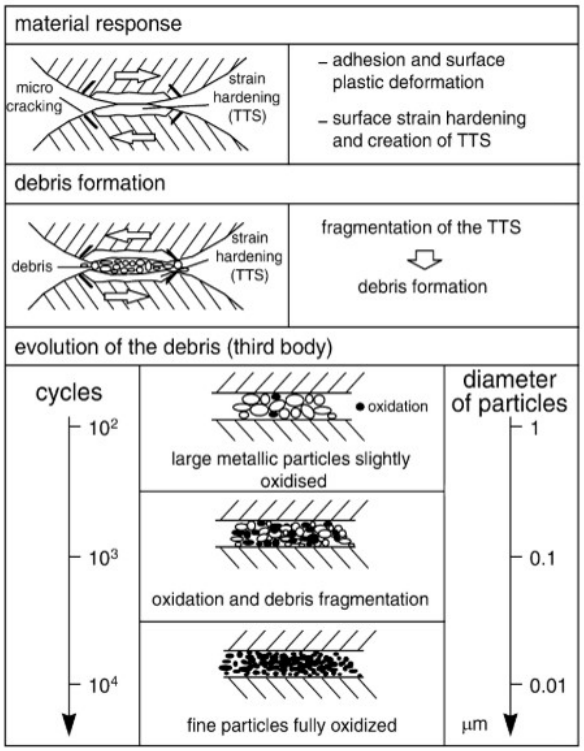

FIGURE 1.16 – Création et évolution du troisième corps [30]

Ce dernier décrit de manière schématique dans la figure 1.16 les conditions de formation et d'évolution de la TTS. Sous l'effet de l'action mécanique, les matériaux en contact plastifient et se réarrangent microstructurellement. La dureté de l'extrême surface est alors 2 à 3 fois

plus élevée que le matériau de base, présente un comportement fragile (présence de fissures) et possède également une chimie identique. La fragmentation de cette couche mène à la génération de débris d'usure qui s'oxydent et se fragmentent à leur tour.

La figure 1.17 présente la structure d'une interface usée où trois zones se distinguent : une zone de déformation plastique, une zone de TTS et une zone de débris oxydés. La TTS est distincte de la zone de déformation plastique car, en plus d'être écrouie, elle est fissurée et compacte et elle possède des propriétés mécaniques et tribologiques différentes. Sur cet ensemble s'ajoute un lit de débris oxydés généré par la fracturation de la TTS.

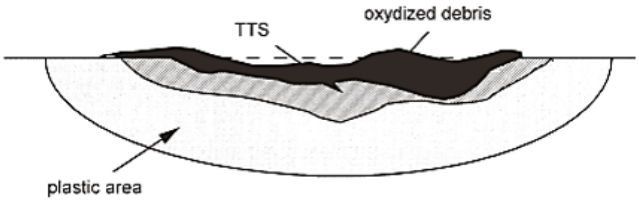

FIGURE 1.17 – Schématisation d'une trace de fretting en coupe [30]

Plusieurs théories sont proposées pour expliquer la formation de cette couche. Rigney [6, 39] a proposé que la formation de cette couche, appelée aussi MML ("Mechanically Mixed Layer"), soit créée par mécano-mixage. Selon lui, la création de la MML est fortement liée à la présence d'une zone de grande plasticité au voisinage de la surface. Les particules qui sont produites plastifient et se mélangent avec les éléments extérieurs au contact pour former une nouvelle couche par mixage. Selon Sauger [30] en revanche, la TTS n'est pas un mélange des matériaux en contact, ni un agrégat de débris. Ce seraient les importantes déformations plastiques qui créeraient des dislocations puis une recristallisation dynamique du matériau sur une faible épaisseur. Cette étape se produirait au tout début d'un essai de fretting. La génération de débris, et donc l'usure, interviendrait après la création de cette couche.

Les théories de formation de TTS ou MML sont particulièrement étudiées à température ambiante. Lorsque les essais de frottement sont réalisés à haute température, d'autres phénomènes apparaissent, en particulier une augmentation des phénomènes d'oxydation et la formation à l'interface d'une couche lubrifiante permettant de diminuer drastiquement l'usure.

1.4 Effet de la température sur l'usure

1.4.1 Propriétés tribologiques d'interfaces métalliques

L'effet de la température sur l'usure est également un sujet largement étudié [12, 56-65], et les métaux ou alliages métalliques sont connus pour former, à haute température, une couche protectrice appelée "glaze layer" ou encore "compacted oxide layer". La figure 1.18 montre par exemple le développement de propriétés lubrifiantes de l'interface aux alentours de 200°C permettant d'abaisser drastiquement le volume d'usure (figure 1.18.a) ainsi que le coefficient de frottement (figure 1.18.b). Par la suite, on appelera T_{GL} la température à partir de laquelle une glaze layer se forme à l'interface.

Le domaine de "protection de l'interface" se caractérise par la formation d'une couche d'aspect lisse, brillant et vitreux que Stott fût le premier à appeler "glaze layer" car l'aspect de cette couche laissait penser à une structure amorphe (voir la figure 1.19). Stott [55, 57, 66] a étudié l'usure de plusieurs alliages base nickel (Nimonic 75, Nimonic C263, Nimonic 108) et d'alliages ferreux (Incoloy 901) à haute température jusqu'à 800°C. Il a rapporté la formation quasiment systématique d'une couche de glaze layer à l'interface. Cette couche étant surélevée

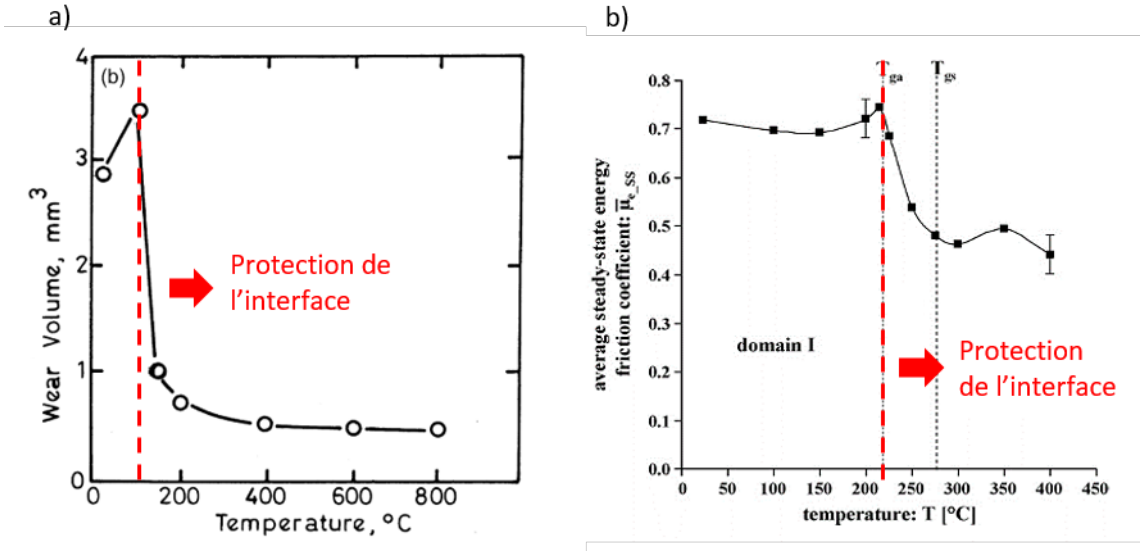

FIGURE 1.18 – a) Évolution du volume d'usure en fonction de la température pour un contact homogène Nimonic (Ni-Cr) [58] ; b) évolution du coefficient de frottement pour un contact hétérogène entre aciers inoxydables [12]

par rapport à la surface initiale, elle supporte donc la charge pendant le frottement. Ce troisième corps modifie donc les propriétés tribologiques de l'interface à haute température.

FIGURE 1.19 – Image MEB de la glaze layer formée sur un contact N75/C263 (base nickel) frotté à 800°C pendant 42 h [66]

La température a un impact important sur les processus physico-chimiques activés au niveau de l'interface. La communauté scientifique adhère largement aux hypothèses d'oxydation et de frittage des débris pour expliquer la formation de cette couche ainsi que son rôle prépondérant dans la lubrification du contact. Dans la suite du manuscrit, une revue illustrant ces idées est réalisée.

1.4.2 Quelques éléments sur l'oxydation statique

Thermodynamique

Dans des environnements oxydants, un métal M se transforme en oxyde M_aO_b suivant la réaction suivante :

$$\frac{2a}{b}M(s) + O_2(g) \leftrightarrow \frac{2}{b}M_aO_b(s) \tag{1.14}$$

Cette réaction chimique a lieu lorsque la variation de l'enthalpie libre ΔG du système est négative. L'étude de l'enthalpie libre permet de définir la stabilité des oxydes, mais également la formation préférentielle d'un oxyde par rapport un autre. Les diagrammes d'Ellingham décrivent la stabilité des oxydes pour une température et une pression partielle en oxygène données [67]. Cette approche donne alors les réactions chimiques thermodynamiquement favorables indépendamment de leur cinétique.

Cinétique

L'approche cinétique de l'oxydation est complémentaire de l'approche thermodynamique et donne des informations sur le taux d'oxydation d'un métal ou alliage. Les mécanismes d'oxydation à haute température sont complexes, et la figure 1.20 schématise quelques aspects du processus.

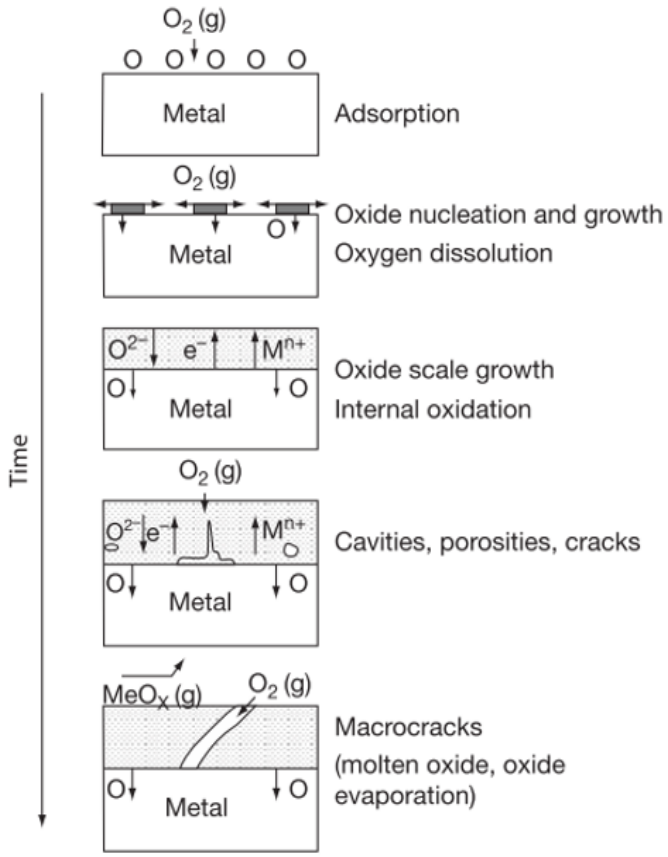

FIGURE 1.20 – Illustration schématique de l'oxydation d'une surface métallique [67]

Lorsque l'oxygène s'adsorbe à la surface du métal nu, il se forme des germes d'oxyde qui croissent latéralement pour former une couche d'oxyde continue. Cette couche s'épaissit ensuite avec le temps grâce à un processus de diffusion ionique (M^+ et O^{2-}). Cette croissance d'oxyde se produit, selon les vitesses de diffusion des anions et cations, soit à l'interface gaz/oxyde soit à l'interface métal/oxyde. Par la suite, la couche peut se fissurer allant jusqu'à l'écaillage.

La cinétique de croissance des couches peut suivre plusieurs lois. À haute température, on observe plutôt des cinétiques de croissance paraboliques ou linéaires alors que la cinétique de croissance logarithmique est prépondérante à basse température. La figure 1.21 montre quelques exemples de croissance de couche rapidement décrits ci-dessous:

— Le régime de croissance linéaire correspond à la croissance d'une couche où le facteur limitant est le processus d'oxydation à l'interface gaz/oxyde ou métal/oxyde. On le rencontre pour des couche poreuses, où le transport ionique est essentiellement anionique ;
— Le régime de croissance parabolique correspond à la croissance d'une couche dense pour laquelle le transport d'espèces ioniques est le facteur limitant. Le régime de croissance parabolique est celui qui conduit à une couche d'oxyde protectrice de l'environnement extérieur ;
— Il existe également des combinaisons de régime, par exemple parabolique puis linéaire, qui rendent compte d'une perte de protection de l'interface à un certain moment du processus d'oxydation.

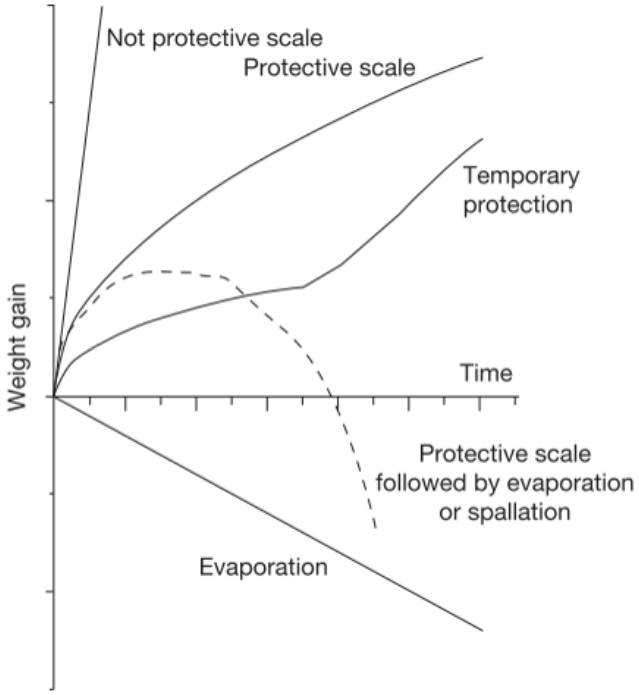

FIGURE 1.21 – Représentation schématique des cinétiques d'oxydation observées à haute température [67]

1.4.3 Oxydation sous sollicitation de frottement

Génération d'oxydes durant les processus d'usure

Les mécanismes d'oxydation sous sollicitation de frottement à faible vitesse ont été largement étudiés par l'équipe de Stott [56-60]. Il a identifié trois cas amenant à la génération d'oxydes comme illustre la figure 1.22 :

1. Les surfaces en contact sont initialement passivées et forment une fine couche d'oxyde qui est rapidement éjectée lors de la mise en frottement des interfaces. Des contacts métal/métal sont ainsi établis et créent des débris métalliques. Les débris ainsi formés

sont oxydés et le métal vierge se trouvant à la surface s'oxyde à son tour. Les débris oxydés peuvent être piégés à l'interface et peuvent alors avoir une action protectrice ou abrasive ;

2. Certaines conditions environnementales (température, pression) ont un effet catalyseur sur l'oxydation. Dans ce cas, le taux d'oxydation est plus important que la quantité d'oxyde se détachant de l'interface et il peut ainsi y avoir apparition d'une couche d'oxyde adhérente au substrat et protectrice vis-à-vis de l'usure ;
3. Pour finir, les débris d'usure produits dans les premières secondes de l'essai peuvent se fragmenter et ainsi augmenter leur taux d'oxydation. En se fragmentant, les particules augmentent leur rapport surface/volume et leur énergie de surface. Ainsi, plus les particules sont fines plus leur taux d'oxydation est élevé. Il est donc possible, à température ambiante, d'avoir un lit de débris complètement oxydé et jouant le rôle protecteur décrit plus haut dès lors que la taille des débris est assez faible.

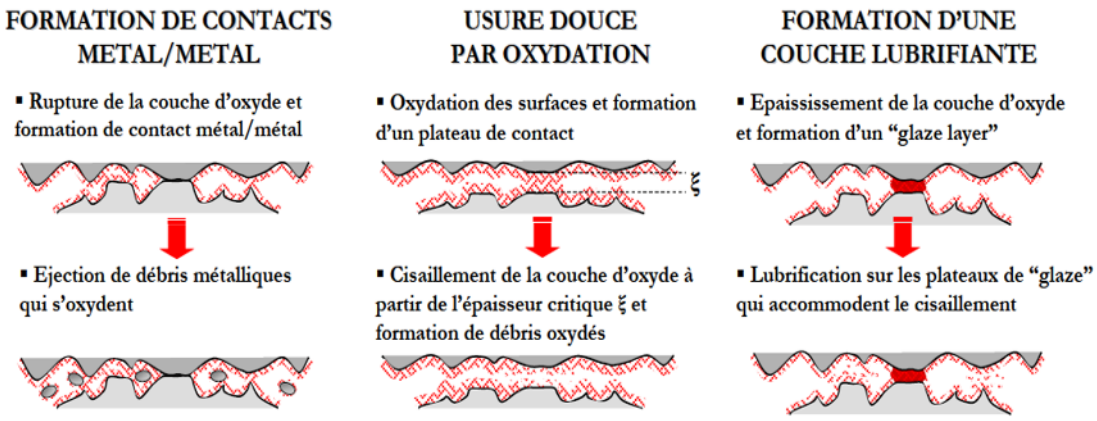

FIGURE 1.22 – Illustration des scénarios d'usure à haute température [2], d'après les travaux de Stott

Formation de couche d'oxyde

La génération de débris joue un rôle important dans le comportement tribologique de l'interface. En effet, en étant piégés et en s'affinant sous l'effet du cisaillement, les débris peuvent s'agglomérer (dans les stries où les creux de rugosité par exemple) et créer une couche de débris compacte. L'adhésion entre les solides peut être représentée par une contrainte nominale σ_a. Jiang [59, 68-70] a montré que cette contrainte dépend de l'énergie surfacique des solides en contact γ, du diamètre des corps d et d'une constant de proportionnalité k_j.

$$\sigma_a = k_j d^{-1} \gamma \tag{1.15}$$

Selon l'équation (1.15), plus on diminue la taille de particule, et plus la force cohésive entre les particules augmente. Par ailleurs, une augmentation de la température augmente l'énergie surfacique des particules, et par extension, sa contrainte nominale. Les particules fines sont donc particulièrement prédisposées à la compaction et au frittage, formant ainsi des couches oxydées compactes. Lorsque deux corps sont en glissement relatif, deux phénomènes entrent en compétition : la fissuration de la couche d'oxyde compacte et le frittage de cette dernière. Ainsi, lorsque le frittage entre les particules a lieu avant le processus de fissuration, l'interface se recouvre d'une couche de débris compactés et frittés (glaze layer). Si en revanche, le taux de frittage n'est pas assez important, la couche formée se fissure et se transforme de nouveau en débris d'usure. La figure 1.23 récapitule les différents scénarios possibles.

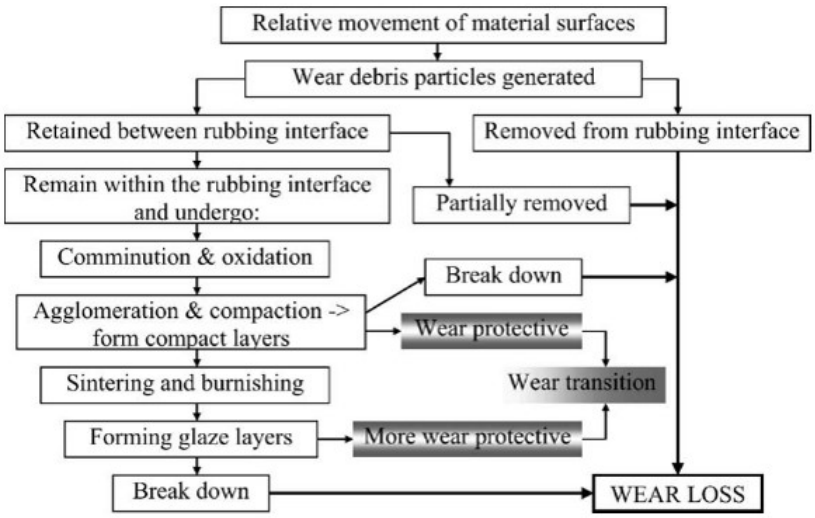

FIGURE 1.23 – Processus d'usure à haute température [68]

Cinétique d'oxydation *in situ*

À travers de nombreux papiers, Quinn [17, 18, 71-74] a développé une théorie appelée "oxidational wear" permettant de relier le compactage des débris à l'interface à la chute de l'usure. Il propose une expression du taux d'usure sous condition d'usure douce (usure par oxydation) basée sur les propriétés d'oxydation des surfaces. En se basant sur l'équation de Archard, il donne une nouvelle interprétation au coefficient k selon laquelle 1/k aspérités doivent être en contact pour permettre la formation d'une couche d'oxydes d'épaisseur ξ. Lorsque cette épaisseur critique est atteinte, la couche se détache et forme des débris d'usure oxydés. Il considère également une loi parabolique contrôlant la formation d'oxydes par unité d'aire et une loi de Arrhenius contrôlant le taux d'oxydation en fonction de la température d'oxydation (équations (1.16) et (1.17)).

$$\Delta m^2 = k_p t \tag{1.16}$$

$$k_p = k_{p0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_0}\right) \tag{1.17}$$

Avec Δm la masse d'oxydes par unité d'aire, k_p le taux d'oxydation, k_{p0} la constante de Arrhenius, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T_0 la température d'oxydation. Quinn en déduit une expression de l'usure V où d_{asp} est la distance glissée d'une aspérité, ρ_0 la densité moyenne d'oxydes formés sur l'aire réelle de contact, f_0 la fraction massique du film d'oxydes, A_r l'aire réelle de contact, ξ_{crit} l'épaisseur limite de la couche d'oxyde et v la vitesse de glissement (équation (1.18)).

$$V = \frac{d_{asp} k_{p0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_0}\right)}{\xi_{crit} \rho_0^2 f_0^2 v} A_r \tag{1.18}$$

Quinn a alors montré que la température générée par friction au niveau des aspérités (sous vitesse ou chargement normal élevés) peut être catalyseur d'oxydation et jouer sur le type d'usure activée : sévère ou douce. Quand la température réelle atteint une valeur seuil, les

zones en contact s'oxydent plus que les zones hors contact et des couches d'oxydes croient plus rapidement au niveau des aspérités, qui supportent également la charge imposée au contact. Quand les plateaux atteignent une épaisseur critique (ξ_{crit}), ils se rompent et forment des débris. La charge est ensuite transférée vers de nouvelles aspérités qui s'oxydent à leur tour jusqu'à atteindre une épaisseur critique, et ainsi de suite. La figure 1.24 illustre cette théorie où le taux d'usure est directement relié au taux d'oxydation. Cependant, l'équation (1.18) est difficilement applicable pour plusieurs raisons:

— La valeur de T_0 est difficile à connaître expérimentalement, en particulier pour des oxydes *a priori* inconnus dans la trace d'usure ;
— La fraction massique du film d'oxyde ainsi que son épaisseur critique sont également difficilement mesurables ;
— La variation du taux d'oxydation avec l'épaisseur de la couche d'oxyde, qui elle-même varie au cours du temps, n'est pas prise en compte dans la formulation.

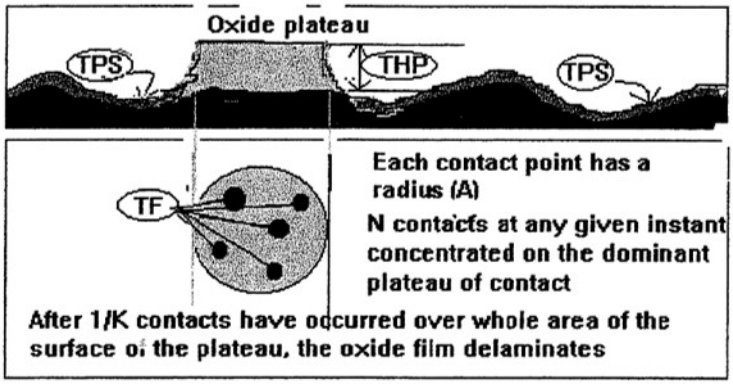

FIGURE 1.24 – Modèle d'usure de Quinn [74]. L'acronyme TPS signifie que la température de cette zone est la température générale de la surface, c'est-à-dire la température imposée à l'essai. À l'inverse, TS est la température localisée au niveau des contacts. Celle-ci est plus importante car due à l'action du frottement. THP représente l'épaisseur du film d'oxyde

Par la suite, d'autres auteurs ont amélioré cette théorie comme par exemple Garcia *et al.* [75] qui ont reformulé le modèle en proposant que le temps requis pour la formation de l'épaisseur critique de la couche d'oxyde dépendait de la fréquence de sollicitation. Huq *et al.* [76] ont simplifié quant à eux la relation en introduisant une proportionnalité entre le volume usé et l'énergie dissipée (équation (1.19)). Cela démontre alors que l'énergie dissipée ne prend pas totalement en compte les phénomènes de tribo-oxydation et doit par conséquent être pondérée par un terme adéquat.

$$V = \frac{A_r}{f_0 \rho_0} E_d \tag{1.19}$$

Énergie d'activation

Pour finir, certains auteurs [77, 78] ont affirmé que le frottement favorise les réactions chimiques par rapport au cas statique. En effet, l'apparition de flashs de température et la formation de défauts engendrés par les déformations plastiques sont autant de causes liées au frottement et influant sur la réactivité chimique de la surface. Hong [77] a montré que pendant un processus d'usure, un contact homogène en 316L possède une énergie d'activation dix fois plus faible qu'en statique. Cependant, pour d'autres auteurs [74, 79], les énergies d'activations sont invariantes suivant que le processus soit statique ou tribologique. Molgaard [79] a

préféré nuancer en insistant plutôt sur le rôle de la charge, de la vitesse ou des températures flash sur l'accélération du processus.

1.5 Propriétés de la tribocouche formée à haute température

1.5.1 Propriétés physico-chimiques des oxydes

Les oxydes formés à l'interface font écran entre les deux corps en contact et ont ainsi un effet direct sur l'usure et les propriétés tribologiques (théorie du troisième corps). Des débris relativement ductiles et mous peuvent promouvoir l'établissement d'une couche protectrice à l'interface alors que des débris durs et fragiles peuvent avoir, à l'inverse, un effet abrasif. Hurricks [80] a montré que la structure cristalline de l'oxyde a une influence sur le comportement tribologique. Il a observé une chute de l'usure sur un contact acier/acier qu'il relie à la formation de magnétite (Fe_3O_4) à partir de l'hématite (α-Fe_2O_3). Or, la magnétite possède une structure rhomboédrique qui est connue pour être poreuse et facilement cisaillable. L'hématite, quant à elle, est de structure spinelle qui est dure et abrasive. Cet aspect a aussi été étudié par Kato [81, 82] qui a ajouté des oxydes artificiellement dans l'interface afin d'évaluer leur effet sur la tribologie du système. Il observe une forte relation entre le coefficient de diffusion des oxydes ajoutés et le comportement tribologique qui en découle. Les oxydes possédant des propriétés diffusives élevées (Fe_2O_3, SnO_2, CuO) permettent la formation rapide d'un tribofilm lubrifiant, indiquée par l'apparition d'un plateau sur les courbes de la figure 1.25.a, et signifiant l'arrêt du processus d'usure. À l'inverse, les oxydes avec de mauvaises propriétés de diffusion (Al_2O_3, TiO_2, SiO_2) ne favorisent pas l'apparition d'un tribofilm et l'usure augmente de manière linéaire avec le temps.

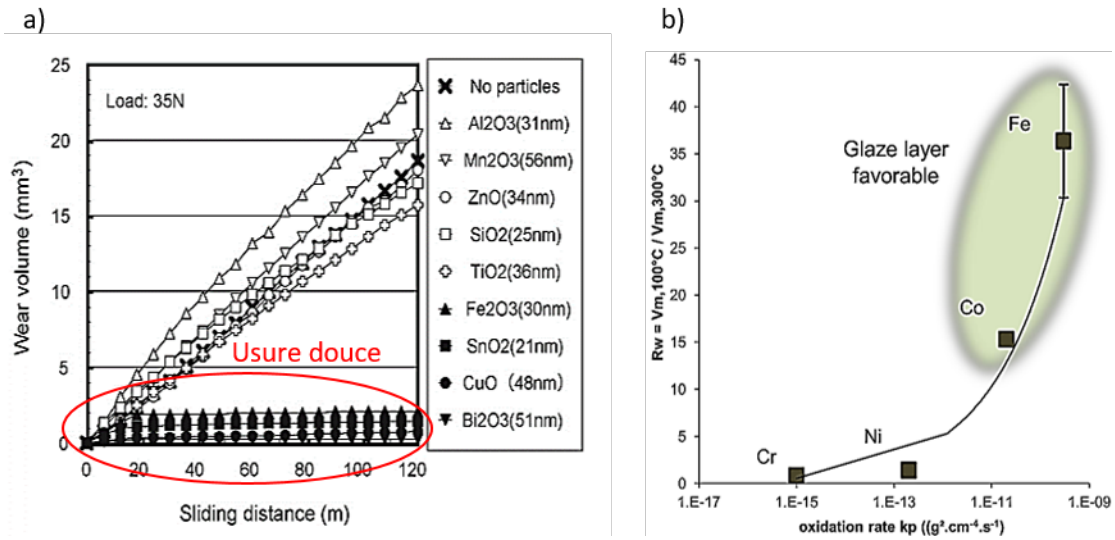

FIGURE 1.25 – a) Cinétique d'usure à température ambiante selon les oxydes ajoutés artificiellement dans le contact [81] ; b) relation entre formation de la glaze layer et taux d'oxydation [83]. Le ration R_w représente le volume d'usure à 100°C divisé par le volume d'usure à 300°C : plus ce ratio est grand est plus la glaze layer formée à l'interface est efficace dans son rôle de protection

Plus récemment [83] [1], l'importance des propriétés d'oxydation des éléments présents dans

1. A. Viat, A. Dreano, S. Fouvry, M.-I. De Barros Bouchet et J.-F. Henne "Fretting wear of pure cobalt chromium and nickel to identify the distinct roles of HS25 alloying elements in high temperature glaze layer formation", Wear 376-377 (2017)

l'alliage a été montrée sur le Haynes 25 (Co-Cr-Ni). Lorsque cet alliage est frotté à haute température, il développe une couche protectrice. En revanche, si les métaux purs qui composent l'alliage (Co, Cr, Ni) sont frottés les uns avec les autres, seuls les tribocouples où le cobalt est présent développent une couche protectrice. La figure 1.25.b montre que les éléments présentant les taux d'oxydation les plus élevés sont ceux qui sont capables de former une couche protectrice. Ainsi, même si le chrome s'oxyde plus facilement que le cobalt (d'un point de vu thermodynamique), ce dernier possède une cinétique de croissance plus importante. De plus, la capacité de frittage est directement reliée aux propriétés de diffusion des éléments qui, en diffusant d'un grain à l'autre, permettent leur soudage. Ces propriétés de diffusion interviennent également dans les processus de croissance de couche d'oxyde rendant logique le lien entre taux d'oxydation et formation de glaze layer.

Enfin, Stott [57] a étudié la formation de tribofilms sur des alliages binaires Ni-Cr en faisant varier le pourcentage de chrome de 10 à 40%. Il montre que le pourcentage de chrome influe sur le comportement à l'usure à 800°C et que l'oxyde Cr_2O_3 a tendance à défavoriser la création de la glaze layer en allongeant le temps nécessaire à sa formation. Ces travaux ont été confirmés par Viat *et al.* [83] au travers d'une étude découplée impliquant des métaux purs Co, Cr et Ni (figure 1.25.b).

1.5.2 Microstructure de la tribocouche

Morphologie

De nombreuses publications s'attachent à décrire la morphologie des surfaces frottées [6, 61, 62, 64, 84-87]. En 2000, Rigney [6] a passé en revue les avancées concernant la morphologie du troisième corps et a fait état de nombreux travaux montrant qu'il existe en sous couche de grandes déformations plastiques. De manière générale, on s'accorde à dire que les transformations microstructurales induites par le frottement sont causées par l'accumulation des déformations plastiques et des dislocations qui finissent par former des sous-structures déformées.

De telle structures sont hétérogènes et plus facilement sujettes aux instabilités en cisaillement. Lorsque les déformations sont faibles, les dislocations s'arrangent entre-elles de manière sporadique. Plus la déformation augmente et plus les dislocations s'arrangent sous forme de "cellules" amenant ensuite à un raffinage des grains. Ceci encourage donc le processus de transfert d'un contre-corps à l'autre par détachement de petits grains et entraîne un mixage complexe entre les deux corps initiaux (figures 1.26.a). Il est également possible, si les déformations sont assez importantes, de former des couches nanocristallines en extrême surface [62, 64, 85] (figure 1.26.b).

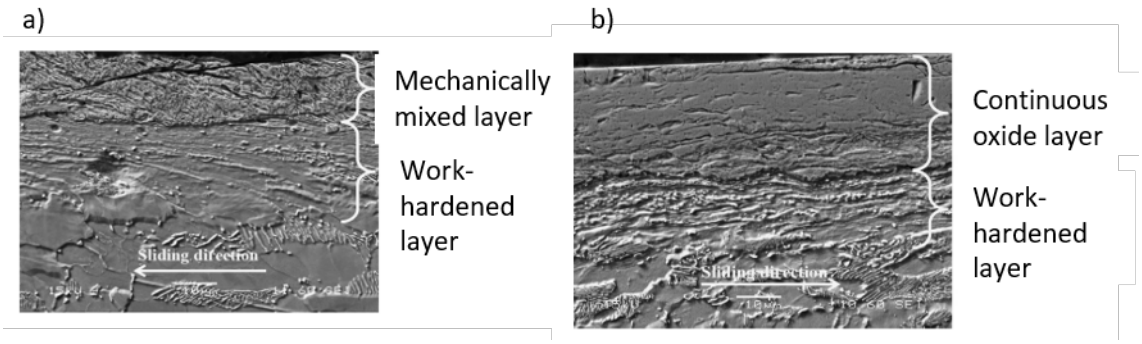

FIGURE 1.26 – Microstructure d'une coupe tranversale d'un acier après frottement à : a) température ambiante ; b) 400°C [61]

Structure nanocristalline

Plusieurs études dédiées à la structure métallographique de la glaze layer ont été réalisées, et en particulier au travers d'analyses TEM qui ont montré la présence d'une structure nanocristalline. Entre autre, Rynio [62] a observé sur un contact Nimonic/fonte une glaze layer composée de grains oxydés, de diamètre 10 nm et orientés de manière aléatoire, comme présentée en figure 1.27.a. La glaze layer semble, dans cette étude, être très bien cristallisée en une phase distincte, NiO (figure 1.27.b). Scharf [88] observe sur un contact hétérogène HS25/Ta-W en glissement alterné à 430°C une glaze layer composée d'une matrice amorphe dans laquelle sont incorporés des îlots nanocristallins. Il observe également sous la tribocouche une couche non-oxydée et nanocristalline de cobalt. Pour finir, Viat [64] observe également que la glaze layer formée dans un contact HS25/céramique silicatée soumis à des sollicitations de fretting à 700°C présente quelques zones amorphes riches en chrome et des zones nanocristallines riches en cobalt, oxydé ou non.

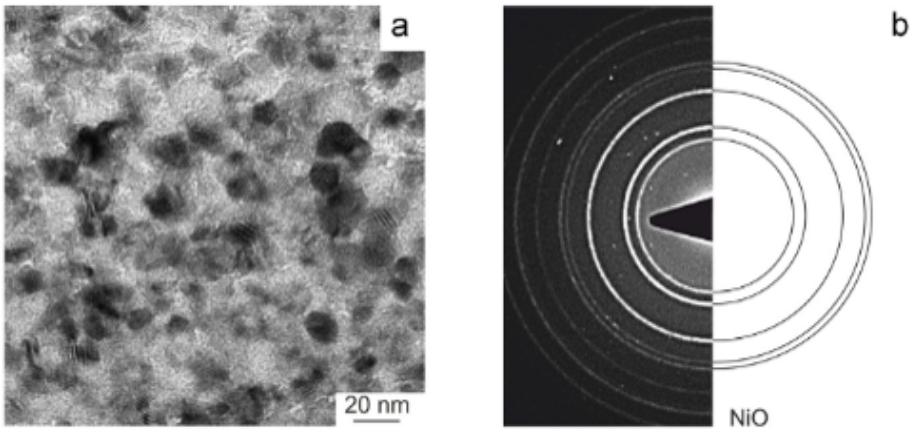

FIGURE 1.27 – a) Microstructure MET d'une glaze layer formée sur un contact alliage base nickel 80A/fonte frotté à 800°C [62] ; b) cliché de diffraction électronique correspondant

1.5.3 Rhéologie et propriétés mécaniques

Stabilité et formation de la glaze layer

Selon Stott [56], la résistance à l'usure de la glaze layer est en partie expliquée par son adoucissement thermique amenant à une contrainte en cisaillement plus faible. Glascott [60] a étudié l'effet du cyclage thermique sur la stabilité de la glaze layer et a montré que des périodes de refroidissement et de chauffe n'impactent pas sa stabilité, dès lors que le système est à l'arrêt pendant ces périodes. Il suggère que le cyclage thermique, et les contraintes associées, ne déstabilise pas la glaze layer qui reste compacte et adhérente au substrat. Afin de mieux appréhender l'adhésion de la glaze layer au substrat, Glascott [60] interrompt un essai à 300°C et le relance à température ambiante. Une rupture brutale du coefficient de frottement est observée et est associée au changement de température. À température ambiante, la couche protectrice d'oxyde se fracture et se détache de l'interface. Cela montre donc que ce n'est pas le cyclage thermique mais un effet mécanique qui rend la glaze layer instable à basse température. À cela s'ajoute également un effet de la plasticité plus important à haute température, permettant un écoulement plastique des surfaces. Rybiak [12] a étudié l'effet d'un chargement thermique variable sur un contact Jethete 152 /A 286 (base Fe) soumis à des sollicitations de fretting. Il constate également que le contact passe d'un état glaze layer stabilisé à un état de non stabilité de manière quasi-instantanée lorsque T se situe au-dessus

puis en dessous de T_{GL}. La transition entre stabilité et instabilité, rapide comparée au temps nécessaire à l'établissement d'une glaze layer, suggère que ce changement de comportement tribologique n'est pas lié à un processus de destruction/reconstruction mais plutôt à un changement de propriétés mécaniques.

De ces travaux, il est possible de conclure que le comportement tribologique du troisième corps est essentiellement contrôlé par la température. En dessous de T_{GL}, la glaze layer est fragile, se fracture rapidement sous l'effet de la sollicitation de glissement et perd ses propriétés protectrices. Au dessus de T_{GL}, la glaze layer est ductile, elle ne se dégrade pas, et, en se maintenant à l'interface, elle protège les surfaces de l'usure.

Propriétés mécaniques

Les caractéristiques mécaniques de la glaze layer ont également été étudiées dans la littérature, notamment au moyen d'essais de nano-indentation. Rynio [62] a procédé à des mesures de dureté sur la glaze layer formée à 800°C et obtient une dureté égale à 17 GPa dans la tribocouche et égale à 6 GPa dans le substrat. Cela montre alors qu'aucune déformation plastique ou écrouissage n'a lieu sous la glaze layer, puisque qu'aucun gradient de dureté n'est observé. Ainsi, la glaze layer apparaît capable d'absorber la totalité de l'énergie mécanique apportée au système. Très récemment, des caractérisations mécaniques ont été réalisées dans la glaze layer formée par fretting à 700°C par compression de micro-piliers [89]. Ce type d'essai mécanique permet d'obtenir des courbes contrainte-déformation du tribomatériau pour plusieurs températures (figure 1.28.a). Ces travaux montrent une transition fragile/ductile aux alentours de 450°C correspondant à l'apparition de la glaze layer à l'interface (figure 1.28.b).

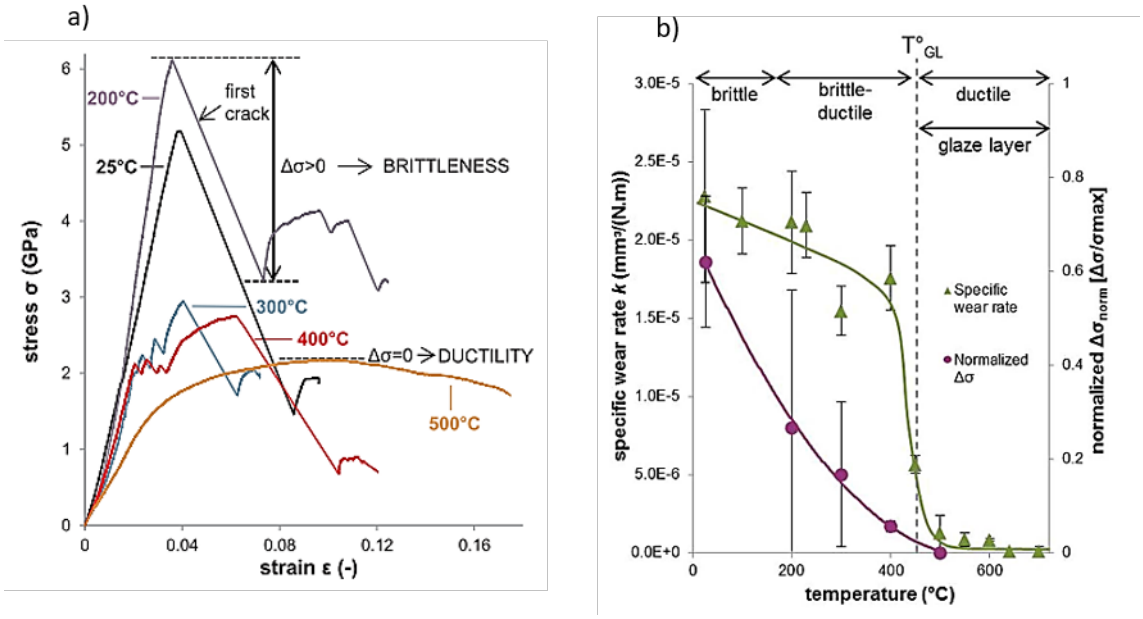

FIGURE 1.28 – a) Courbes contrainte-déformation de la glaze layer formée sur un contact HS25/céramique à 700°C et sollicitée en compression à plusieurs températures ; b) relation entre les propriétés fragile/ductile du tribomatériau et sa réponse tribologique [89]

1.6 Objectif de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est d'améliorer les connaissances de l'effet de la température sur les mécanismes d'usure d'un alliage métallique, en développant notamment une

approche de "tribo-oxydation" et de "tribo-frittage" pour la prédiction de l'usure. La figure 1.29 schématise la construction scientifique de ces travaux de recherche.

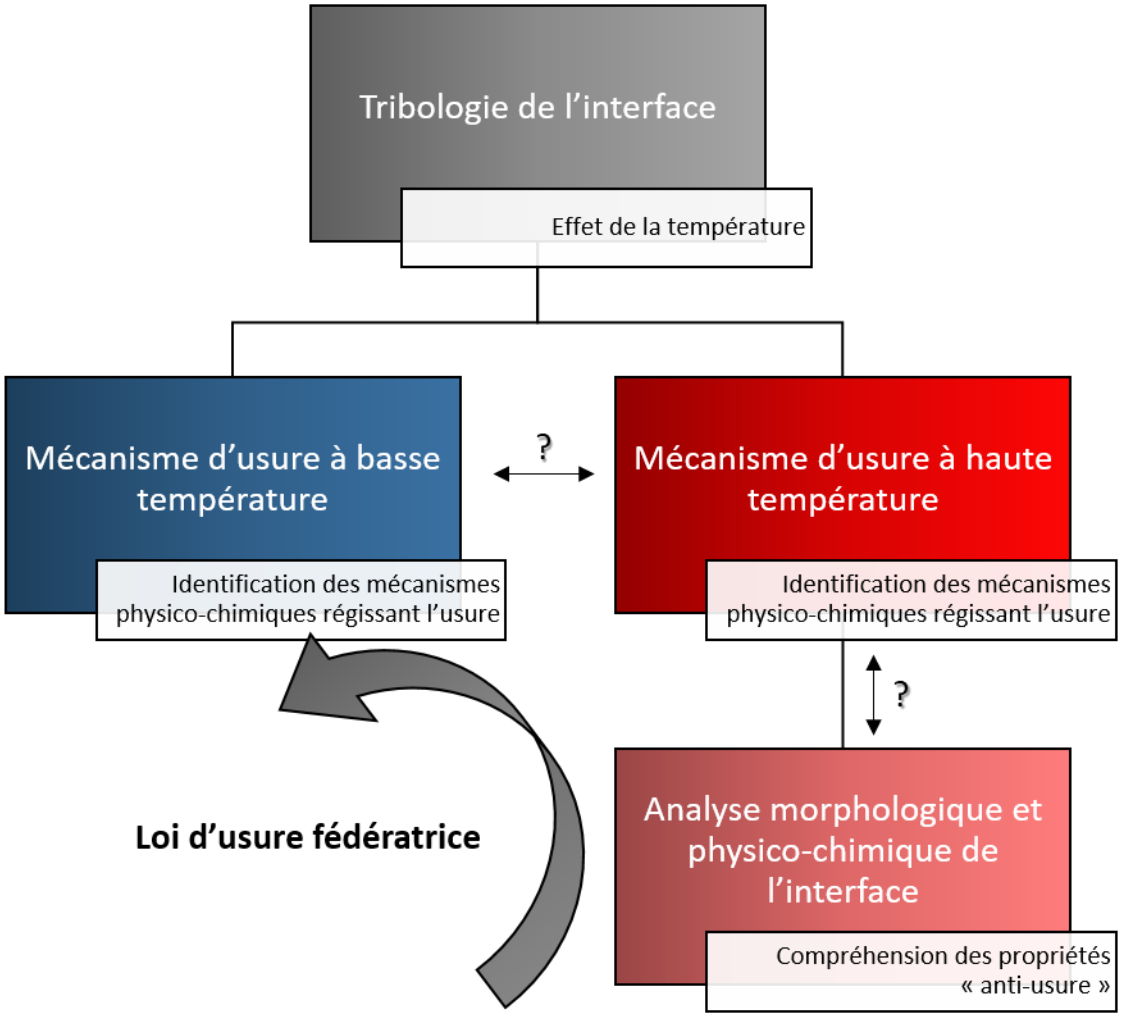

FIGURE 1.29 – Structuration et objectifs scientifiques de ces travaux de thèse

En industrie, de nombreuses applications évoluent dans des environnements corrosifs (haute température) où les matériaux sont mis à rude épreuve. Ces travaux de recherche se concentrent sur un alliage base cobalt, précédemment étudié dans la thèse de Viat [3, 64, 89] sur des problématiques de fretting-usure d'un contact aube/disque. La géométrie simplifiée adoptée dans ce manuscrit permet de revenir à une étude plus fondamentale des mécanismes d'usure. De plus, le contre-corps est choisi de manière à ne pas interférer dans les processus d'usure de l'alliage de cobalt par son inertie chimique et sa grande dureté. Ainsi, le cadre expérimental de ces travaux de recherche permet d'étudier de manière précise l'évolution des endommagements, en particulier selon la température, mais également selon d'autres paramètres tribologiques. Dans la littérature, il n'existe aucune étude visant à unifier les mécanismes d'usure dépendant de la température. Les auteurs ont en effet tendance à étudier de manière indépendante l'évolution des endommagements sur chacune des plages de température, sans pour autant créer de liens entre-elles. En pratique, pourtant, tout système industriel frottant subit des variations de température au cours de son fonctionnement. Par exemple, il existe pour le contact aube/disque un cyclage thermique entre les phases de régime stationnaire (haute

température) et les phases de démarrage ou extinction du moteur (basse température).

Une première partie de l'étude est consacrée à une description morphologique et physico-chimique des endommagements sur une plage de température allant de 25°C à 600°C (chapitre 3). Cette plage de température est divisée en trois domaines selon le mécanisme d'endommagement observé. Une étude tribologique approfondie est alors réalisée pour chaque domaine et des scénarios d'endommagement en sont dégagés. Ce chapitre 3 servira de base de réflexion aux trois chapitres suivants.

Une partie conséquente du manuscrit s'attelle à comprendre en profondeur la relation de passage entre usure à basse température et usure à haute température. L'usure abrasive engendrant un endommagement sévère est de manière générale bien décrite par une loi de type énergétique ou de type Archard. Pour autant, certains effets ne sont pas pris en considération. Par exemple, l'effet de la température et des processus d'oxydation sont mal compris et souvent non pris en compte dans la formulation de l'usure. Une approche analytique est ainsi proposée afin de considérer à la fois un processus d'abrasion et d'oxydation à l'interface (chapitre 4). À haute température, les lois classiques ne sont plus valables car l'apparition d'un tribofilm lubrifiant modifie complètement la réponse tribologique du contact. Aucune loi de passage n'existe à ce jour permettant de relier usure à basse température et usure à haute température. Un objectif de ces travaux de thèse est de proposer un mécanisme d'usure cohérent et inédit permettant le passage d'une usure sévère à une usure douce. Un critère basé sur des considérations de tribo-frittage est proposé afin de prédire l'apparition à l'interface d'une structure glaze layer (chapitre 5). Ce type d'information pourrait ainsi être étendu à un contact industriel et serait très utile afin de quantifier les endommagements causés par fretting.

La dernière problématique traitée dans ce manuscrit concerne la structure et le mode d'action de la glaze layer (chapitre 6). Une analyse fine de la structure du troisième corps à haute température est réalisée afin d'avoir une vision globale de sa formation et de ses propriétés anti-usure. Ce tribo-matériau possédant d'exceptionnelles propriétés anti-usure reste toujours un sujet "brulant", traité de nombreuses fois. Il reste encore des points à éclaircir quant à la prédisposition d'un alliage à former une glaze layer ou vis-à-vis de son mécanisme de fonctionnement. Il est particulièrement intéressant de continuer les premières études réalisées sur les propriétés mécaniques de ce troisième corps afin de comprendre les mécanismes de dissipation de l'énergie apportée au système.

L'objectif est d'avoir une compréhension globale des phénomènes d'usure dépendant de la température pour le tribocouple étudié.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes expérimentales

Sommaire

2.1 Le Haynes 25 . . . . . **34**
2.1.1 Structure cristalline des superalliages de cobalt 34
2.1.2 Propriétés du Haynes 25 36
2.2 Le tribosystème **39**
2.2.1 Configuration 39
2.2.2 Propriétés du contre-corps 41
2.3 L'essai de fretting-usure **42**
2.3.1 Banc d'essai de fretting-usure 42
2.3.2 Suivi d'un essai caractéristique 44
2.4 Techniques de caractérisation physico-chimiques et mécaniques **47**
2.4.1 Caractérisations physico-chimiques 47
2.4.2 Caractérisations mécaniques 51
2.5 Chargement mécanique du contact **54**
2.5.1 Contact hertzien 54
2.5.2 Contact élasto-plastique 55
2.5.3 Prise en compte de l'écrouissage superficiel 57
2.6 Conclusions **57**

Ce chapitre 2 expose les matériaux et le système tribologique étudié. Puis, le dispositif expérimental, les techniques de caractérisation ainsi que la démarche expérimentale adoptée dans ce manuscrit seront exposées. Pour finir, une rapide étude mécanique est réalisée afin de compléter la description du contact à l'état initial.

2.1 Le Haynes 25

Le matériau étudié dans ce travail de thèse est le Haynes 25 (HS25), fourni par la compagnie Haynes International. Cet alliage est constitué d'une base cobalt avec de nombreux éléments en insertion solide ou sous forme de carbures. La composition chimique est listée en table 2.1.

Table 2.1 – Composition chimique du HS25 (% massique) d'après le certificat de conformité Haynes International

C	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	P	Si	W
0,1	50,88	20,28	2,18	1,39	10,16	0,0002	0,12	14,89

Un rapide exposé sur les propriétés des alliages de cobalt est réalisé dans la sous-section suivante avant de présenter plus en détails les caractéristiques microstructurales et mécaniques de l'alliage HS25.

2.1.1 Structure cristalline des superalliages de cobalt

Les alliages de cobalt sont fréquemment utilisés en industrie pour leurs bonnes propriétés mécaniques à chaud ainsi que pour leur résistance à la corrosion. La plupart des propriétés mécaniques de ces superalliages proviennent de la nature cristallographique du cobalt, renforcée par les nombreux éléments en insertion solide ainsi que par la formation de carbures métalliques [90]. Le cobalt est thermodynamiquement stable à température ambiante sous la forme HC (Hexagonale Compacte, ϵ - Co) et sous la forme CFC (Cubique Face Centrée, α - Co) à partir de 417°C et ce jusqu'à sa température de fusion, à 1493°C. Les paramètres de maille de ces deux structures cristallines sont donnés dans la table 2.2.

Table 2.2 – Paramètres de maille du cobalt

Hexagonal compact (ϵ - Co)	Cubiques face centrées (α - Co)
a = 0,2507 nm ; c = 0,4069 nm ; c/a = 1,623	a = 0,3544 nm

La transformation martensitique du cobalt pur est une transformation dite displacive, c'est-à-dire sans phénomène de diffusion, se produisant uniquement grâce à une force extérieure de cisaillement [91]. Cette transformation trouve sa source dans les défauts d'empilement, importants dans la maille CFC aux hautes températures, qui représentent le désordre très local de quelques couches d'atomes dans la matrice. L'arrangement classique de la maille est une succession d'empilements de plans de type A/B/C/A/B/C (projection par rapport aux plans denses [111]), présenté en figure 2.1.a. Un défaut d'empilement amène à une absence du plan B, formant ainsi une structure HC très localement (épaisseur de deux plans atomiques, illustrée dans la figure 2.1.b). De tels défauts, associés à une faible variation d'énergie libre constituent la source des transformations martensitiques du cobalt. La succession de deux défauts d'empilement (figure 2.1.c) créée une organisation en miroir B/C/A/C/B amenant à la formation de macles [92].

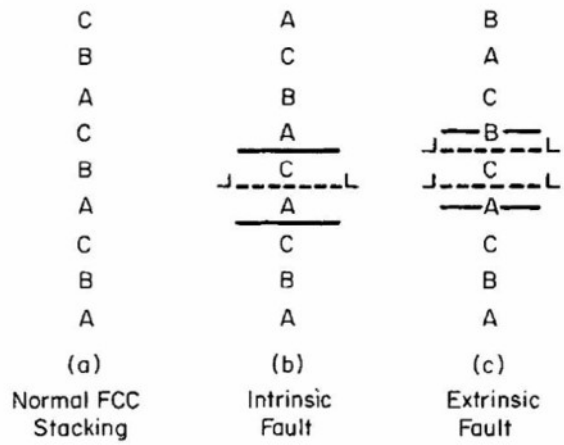

FIGURE 2.1 – Séquence d'empilement du plan dense [111] dans le réseau et défauts d'empilement [93]

La température de transformation de phase est, dans le cas d'alliage, très dépendante de la nature des éléments d'insertion. La forme α - Co est très instable due à une énergie de défaut d'empilement faible, permettant facilement la transformation CFC $\rightarrow$ HC par cisaillement [90]. La phase CFC présente une meilleure ductilité et un durcissement par écrouissage plus important que la phase HC. Ainsi, les alliages de cobalt sont très souvent stabilisés en structure métastable α – Co à température ambiante [91].

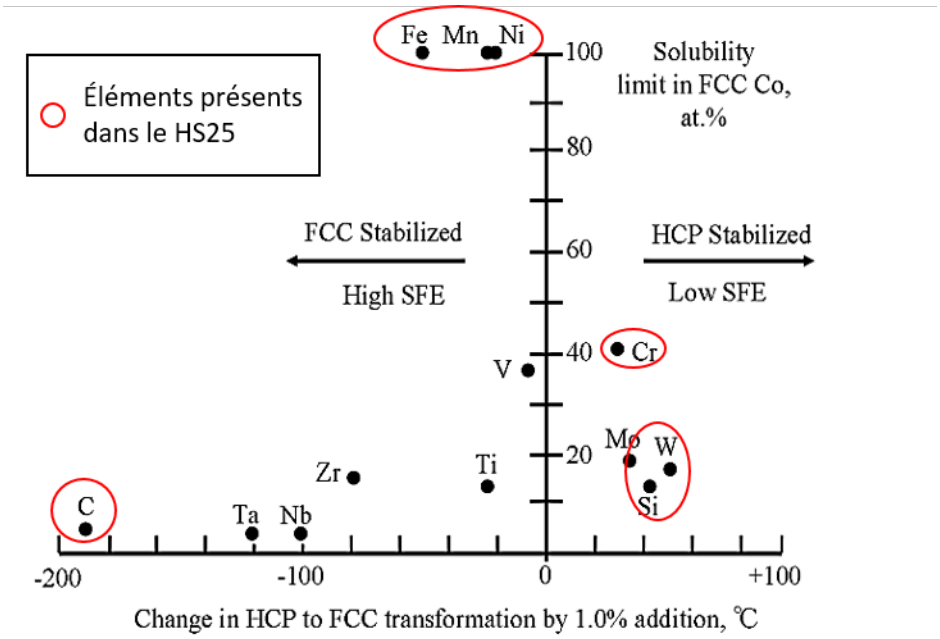

FIGURE 2.2 – Effet des éléments d'alliage sur la température de transformation martensitique en fonction de leur solubilité dans la maille de cobalt [94]. Les éléments entourés en rouge sont ceux présents dans l'alliage HS25

Cette stabilisation de la phase α est rendue possible par l'ajout d'éléments alphagènes comme le carbone, le fer, le nickel ou le manganèse permettant d'augmenter l'énergie des défauts d'empilement et ainsi d'abaisser le seuil de transformation HC $\rightarrow$ CFC jusqu'à la température ambiante. De ce fait, la transformation ne peut se faire que par sollicitation mécanique

externe. La figure 2.2 présente l'influence de l'ajout de 1% d'éléments d'alliage sur la température de transformation martensitique [94]. Le nickel, le fer ou encore le manganèse sont de très bons candidats pour abaisser la température de transformation car ils présentent, en plus, une très grande solubilité dans la maille cristalline du cobalt. Dans le cas du HS25, l'ajout de nickel, de fer, de manganèse et de carbone participe fortement à la stabilisation de la phase CFC à température ambiante. Finalement, la structure métastable CFC possède une grande limite d'élasticité, un taux d'écrouissage maximal important et une capacité à absorber les contraintes facilement en passant d'une structure CFC à HC par la coalescence de défauts d'empilement [90, 95, 96].

Outre leur capacité à influencer sur l'énergie des défauts d'empilement, les éléments d'alliage améliorent les propriétés mécaniques et anticorrosion du métal. Le chrome et le tungstène participent au durcissement du métal par insertion en solution solide et par formation de carbures. Le taux de carbone permet lui de contrôler le taux de carbures formés. Par exemple, 2,4 % massique de carbone permet la constitution de carbures atteignant 30 % massique du poids total de l'alliage [90]. Le type de carbure formé dépend de la concentration en carbone et en autres éléments ainsi que des traitements thermiques appliqués à l'alliage. Les carbures les plus communs sont $M_{23}C_6$ et M_6C [93]. La résistance à la corrosion est, quant à elle, principalement due à l'ajout de chrome et de manganèse qui possèdent une grande affinité chimique avec l'oxygène [67].

2.1.2 Propriétés du Haynes 25

Dans cette partie, le HS25 est présenté de manière précise. L'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes d'usure du HS25. Une bonne connaissance de cet alliage est donc nécessaire d'un point de vue mécanique et microstructural.

Microstructure

Après sa mise en forme tubulaire par laminage, l'alliage a subi un recuit à 1185°C pendant 30 minutes puis une trempe à l'eau (état de réception) [97]. La microstructure du HS25 est ainsi constituée d'une unique phase CFC métastable parsemée de carbures aux joints de grains. Les grains présentent une taille moyenne de 66 µm et sont très maclés. La figure 2.3.a présente la microstructure à cœur de l'alliage obtenue par microscopie électronique.

Afin d'obtenir le diamètre voulu, le barreau initial de HS25 a été usiné par tournage et une étape de finition (toilage) a permis de contrôler la rugosité finale. Cette usinage a donc induit un écrouissage de la surface comme cela est présenté en figure 2.3.b. Afin d'évaluer l'effet de la microstructure sur les mécanismes d'usure, certains échantillons ont subi un recuit sous environnement gazeux neutre permettant de restaurer la structure cristalline. Les résultats sont présentés dans le chapitre 5.

Propriétés mécaniques à l'état de réception

L'alliage HS25 possède donc de bonnes propriétés mécaniques, notamment à haute température. Le tableau 2.6 présente les propriétés mécaniques de l'alliage affichées par le fournisseur (Haynes International).

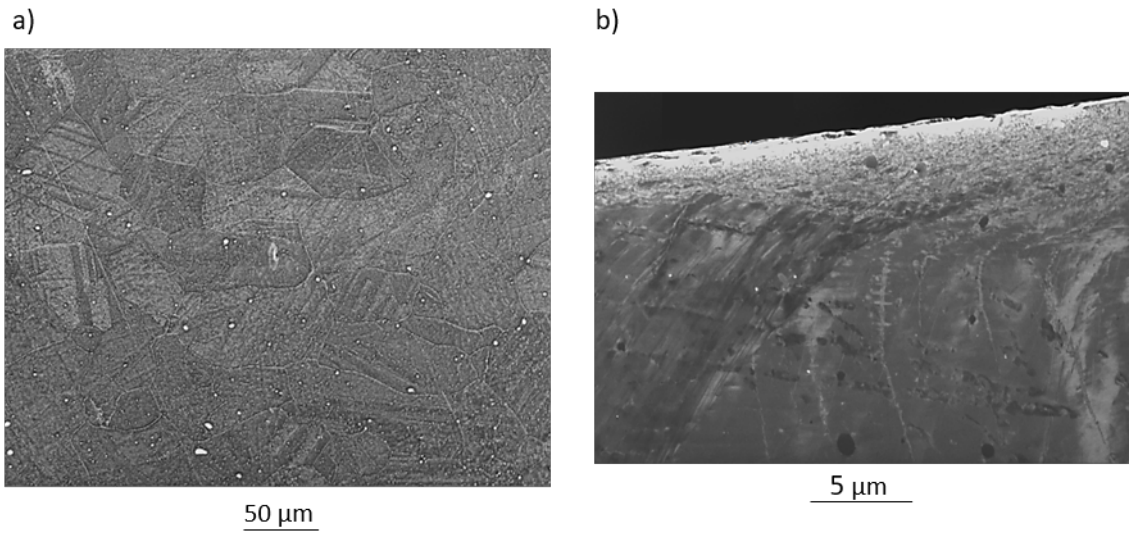

FIGURE 2.3 – a) Microstructure à cœur du HS25 obtenue par microscopie électronique à balayage (sonde SE, inclinaison de l'échantillon de 70°) ; b) microstructure en surface (légère abrasion ionique préalable, sonde SE)

TABLE 2.3 – Propriétés mécaniques du HS25 à l'état de réception

	25°C	650°C
Limite d'élasticité à 0,2%, $\sigma_{0,2}$ (MPa)	505	295
Résistance à la rupture, R_m (MPa)	1015	725
Élongation, $A_{\%}$ (%)	60	49
Dureté, H (HRB)	98	-

Effet de la taille des grains

L'effet du raffinement des grains sur les propriétés mécaniques de l'alliage a été étudié par Haynes International (figure 2.4) [97]. L'alliage HS25 suit bien la relation de Hall-Petch donnée par l'équation (2.1), où σ_e est la limite d'élasticité, d le diamètre moyen des grains et σ_0 et k_{HP} des constantes :

$$\sigma_e = \sigma_0 + \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \tag{2.1}$$

La limite d'élasticité, illustrée en figure 2.4.c, augmente avec la diminution de la taille des grains, et il en est de même pour la résistance mécanique (figure 2.4.a) et la dureté (figure 2.4.d). En revanche, l'élongation à la rupture diminue avec la réduction de la taille des grains (figure 2.4.b). La taille des grains joue donc un rôle important sur les propriétés mécaniques puisque la multiplication des joints de grains entraîne un déplacement difficile des dislocations dans l'alliage. L'affinement des grains se produit facilement à haute température sous contraintes mécaniques et pendant le frottement comme cela a été montré par de nombreux auteurs [98-100]. L'aspect microstructural est donc essentiel à l'appréhension du comportement mécanique et tribologique de l'alliage.

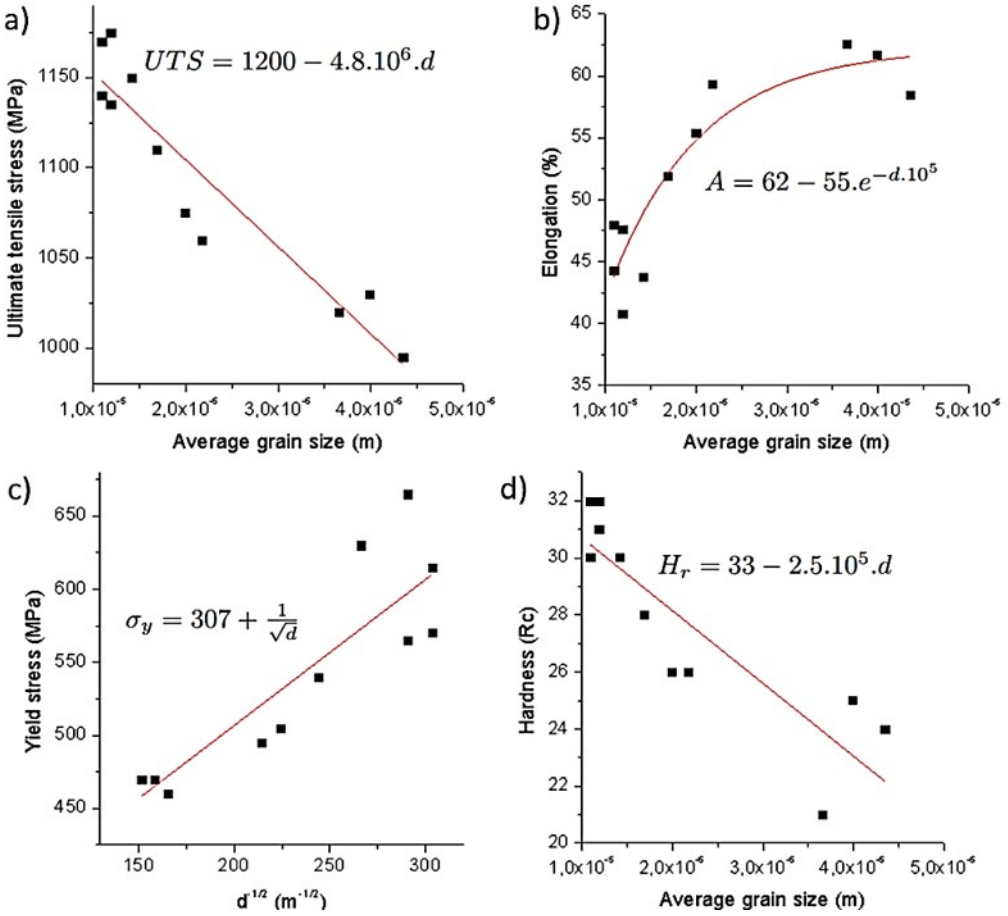

FIGURE 2.4 – Effet de la taille des grains sur les propriétés mécaniques du HS25 (données fournies par Haynes International, d'après [93], à température ambiante)

Effet de la température

Contrairement à la plupart des métaux, les métaux à faible énergie de défaut d'empilement plastifient selon deux mécanismes différents : par glissement de plans cristallographiques (les plans de plus grandes densités d'atomes) et par maclage induit mécaniquement. Ce maclage mécanique joue d'ailleurs un rôle important sur les propriétés plastiques des métaux, puisqu'il permet un état d'écrouissage et une ductilité importants [101]. La formation de défauts d'empilement et de macles permet en effet de stopper la propagation des dislocations, créant localement une augmentation de leur densité. Ces macles agissent ainsi comme des joints de grains. De nombreux auteurs ont modélisé mathématiquement le comportement de ces métaux, prenant en compte ces deux sources de plasticité [95, 101-103].

En particulier, Knezevic [95] a modélisé le comportement du HS25 à l'aide d'expérimentations de compression de macro piliers à différentes températures et différents taux de déformation. Il incorpore ainsi les deux sources de plasticité, qui influent l'une sur l'autre, pour construire son modèle (selon la méthode de "cristal plasticity"). Au niveau d'un grain, la déformation plastique apparaît par l'activation du glissement de dislocations. Cette activation dépend alors du taux de cisaillement appliqué, et notamment de la contrainte externe, ou encore de la résistance au cisaillement du plan cristallographique. Le modèle prend également en compte la résistance au glissement des plans cristallographiques comme étant dépendant de la taille des grains (effet Hall-Petch), de la température du système, du taux de déformation ou encore de la densité de dislocations. La densité de dislocations est elle-même dépendante

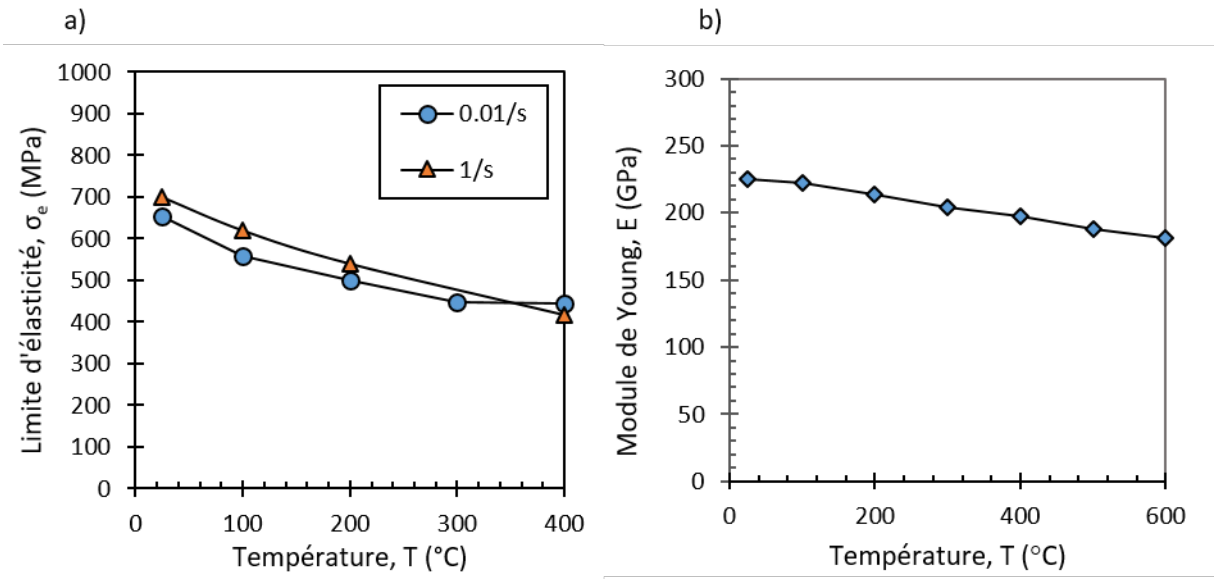

FIGURE 2.5 – a) Évolution de la limite d'élasticité du HS25 en fonction de la température pour deux taux de déformation (0.01 s^{-1} et 1 s^{-1}), d'après [95] ; b) évolution du module de Young en fonction de la température (d'après la documentation Haynes International [97])

de la température qui active une restauration (recristallisation par regroupement de dislocations) amenant également à des processus de recristallisation dynamique. La figure 2.5.a présente l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température, tracée à partir des résultats de Knezevic [95]. Ces résultats montrent un abaissement de la limite d'élasticité avec l'élévation de la température. La figure 2.5.b, obtenue par Haynes International [97], montre que le module d'élasticité est lui aussi dépendant de la température.

2.2 Le tribosystème

L'influence de la température et d'autres paramètres tribologiques sont testés sur cet alliage de cobalt. Dans cette section, le tribosystème étudié est décrit.

2.2.1 Configuration

Le tribosystème est composé de deux cylindres de rayon 4 mm croisés à 90°(figure 2.6).

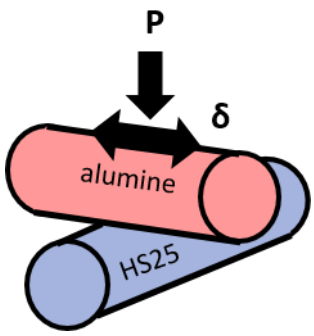

FIGURE 2.6 – Configuration géométrique du tribosystème

Cette configuration, dite de "cylindres-croisés", est idéale pour étudier d'un point de vue fondamental les mécanismes d'usure. Elle permet en effet de simplifier la mise en place des essais

en supprimant les deux directions d'alignement que l'on retrouve pour d'autres configurations telles que le "cylindre-plan" ou le "pion-plan". Sans alignement, on réduit l'incertitude des grandeurs mesurées en sortie, et notamment celle du volume d'usure. Les erreurs de manipulation de l'opérateur sont ainsi fortement diminuées. Par ailleurs, cette configuration permet de diminuer le coût de la matière première en optimisant le nombre d'essais réalisables sur un échantillon mais également d'augmenter la cadence des essais en diminuant le temps de mise en place. La configuration cylindres-croisés possède néanmoins des désavantages. Premièrement, les traces d'usure générées sont très petites (contact ponctuel) et rendent difficiles les observations microstructurales en coupe. Deuxièmement, l'effort normal appliqué sur un tel contact est fortement localisé induisant des pressions de contact élevées et une déformation plastique importante. Une étude mécanique est réalisée dans la section 2.5 pour permettre de connaître l'état initial de chargement. Pour finir, cette configuration est peu pratique lors d'études de l'usure par calculs Éléments Finis puisqu'elle impose des calculs 3D, bien plus coûteux en temps que des calculs 2D, comme cela est possible de faire en configuration cylindre-plan. Néanmoins, cette configuration a été privilégiée pour ces travaux et les problèmes qu'elle engendre contournés.

La configuration géométrique étudiée est donc constituée d'un cylindre en HS25, de rugosité moyenne $R_a = 0{,}45\ \mu m$, frottant contre un contre-corps constitué d'un matériau dont le choix doit permettre de remplir plusieurs critères :

1. Le contre-corps doit être neutre chimiquement afin de ne pas interférer avec l'alliage de cobalt ;
2. Le contre-corps doit être plus dur que l'alliage de cobalt afin de favoriser une usure unilatérale ;
3. Le contre-corps doit permettre au système de former à haute température une tribocouche protectrice (glaze layer) où le coefficient de frottement et l'usure diminuent.

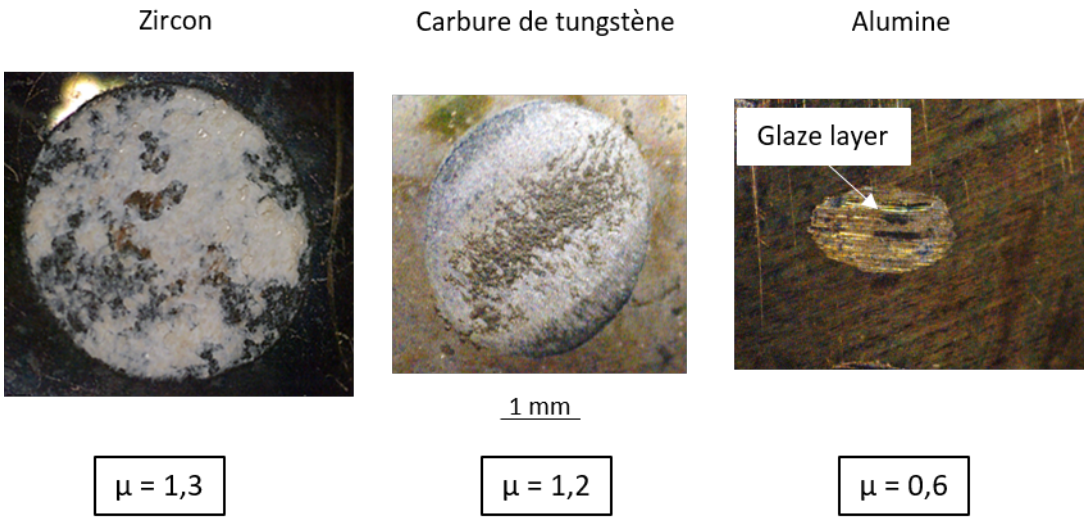

FIGURE 2.7 – Images optiques d'essais réalisés à iso-paramètres et à 500°C impliquant l'emploi de trois céramiques différentes : un oxyde de zirconium, un carbure de tungstène et un oxyde d'aluminium

Trois céramiques ont été étudiées : le carbure de tungstène (WC), le zircon ($ZrSiO_4$) et l'alumine (Al_2O_3). Ces trois céramiques possèdent des duretés élevées (supérieures à 7/10 sur l'échelle comparative de Mohs) mais seulement l'une d'entre elle permet la formation d'une glaze layer à haute température : l'alumine. D'après la figure 2.7, l'alumine permet également

d'obtenir le coefficient de frottement et le volume d'usure (proportionnel au diamètre de la trace) le plus bas par rapport aux deux autres céramiques testées. L'incapacité à former une glaze layer pour les tribocouples impliquant le zircon et le carbure de tungstène est très certainement liée au fait que dans les deux cas, le corps céramique s'use tout autant que l'alliage métallique. D'après Kato [81], certaines céramiques ne forment pas de glaze layer à cause de leurs mauvaises propriétés de diffusion. Cet aspect là sera discuté dans le manuscrit.

L'alumine sélectionnée est fournie par la société Sceram. Elle possède une pureté de 99,7% (C799) et une rugosité moyenne R_a de 0,3 µm. Quelques caractéristiques supplémentaires sont données dans la sous-section suivante.

2.2.2 Propriétés du contre-corps

La microstructure initiale de l'alumine est illustrée en figure 2.8.a et est constituée d'agglomérats de grains frittés. Une analyse DRX, présentée en figure 2.8.b, montre que l'alumine est cristallisée dans la phase corindon (α-Al_2O_3) qui est la phase de l'alumine la plus stable thermodynamiquement et la plus répandue. La maille élémentaire contient trente atomes, soit six molécules de Al_2O_3 cristallisant dans un système rhomboédrique où l'oxygène forme une structure HC [104]. Par ailleurs, le corindon est le minerai naturel le plus dur après le diamant (dureté égale à 9/10 sur l'échelle de Mohs). Quelques caractéristiques de l'alumine sont données dans la table 2.4.

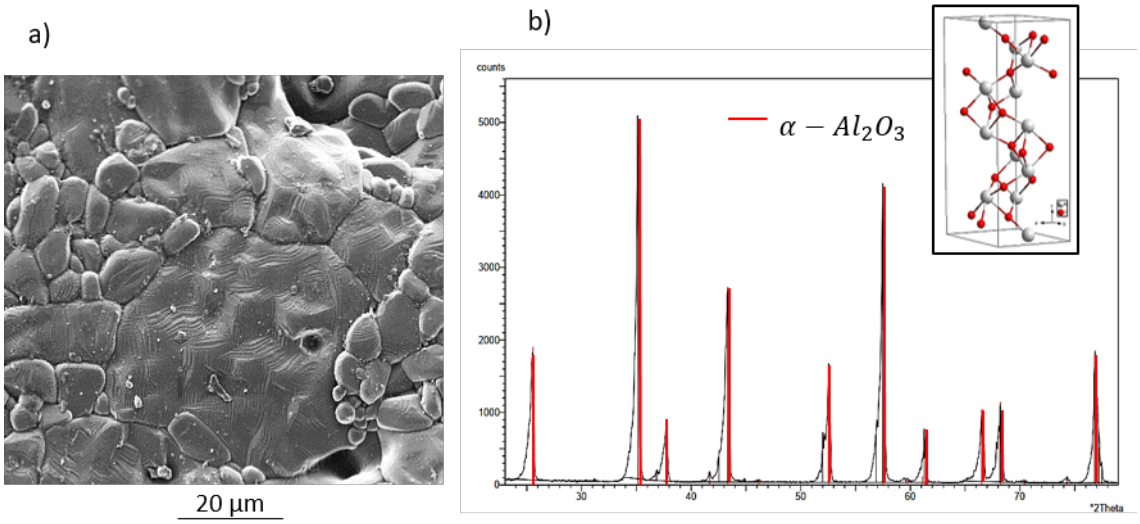

FIGURE 2.8 – a) Microstructure initiale de l'alumine (obtenue par MEB-SE) ; b) spectre DRX de l'alumine (α - Al_2O_3) et maille élémentaire associée [104]

L'alumine est donc choisie comme contre-corps au HS25 pour sa dureté élevée, sa très bonne résistance à la compression ainsi que pour son inertie chimique en environnement corrosif.

TABLE 2.4 – Caractéristiques de l'alumine à température ambiante (d'après les spécifications du fournisseur)

Dureté Vickers, H_v (Hv)	1800
Module d'Young, E (GPa)	310
Résistance à l'écrasement (MPa)	1800

2.3 L'essai de fretting-usure

Cette section s'attache à décrire le banc d'essai de fretting-usure utilisé ainsi que la démarche expérimentale adoptée pour l'analyse des essais.

2.3.1 Banc d'essai de fretting-usure

Description du banc

Le banc d'essai utilisé pour ces travaux de recherche est un tribomètre haute température développé au LTDS (figure 2.9).

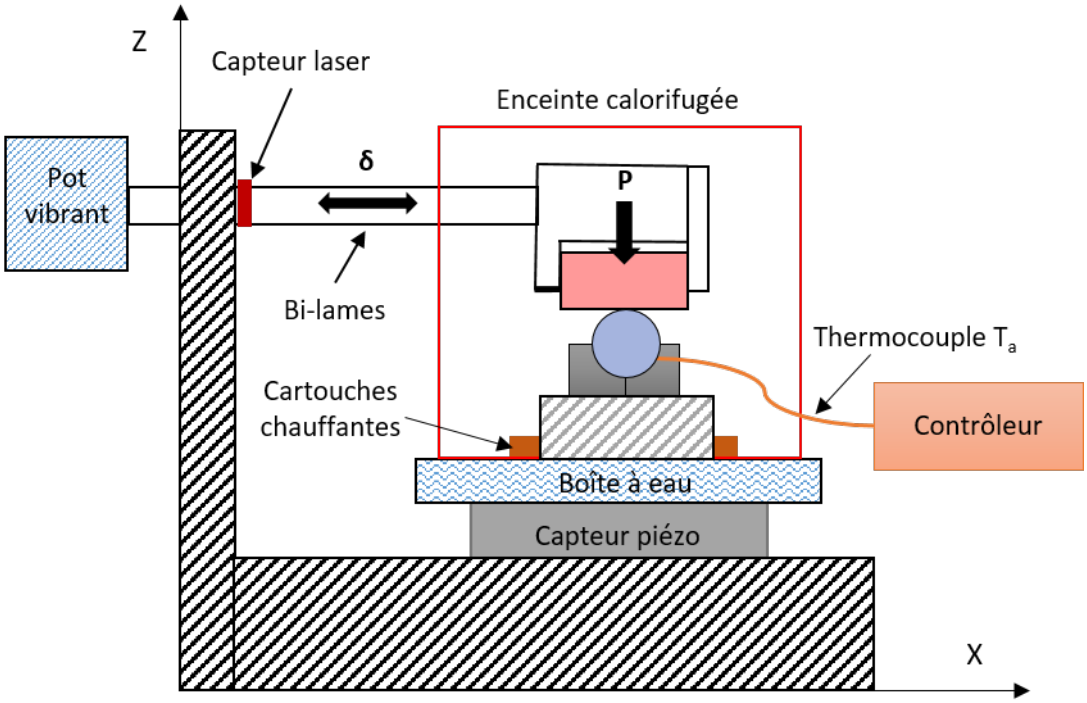

FIGURE 2.9 – Banc d'essai de fretting-usure à température contrôlée

Le banc est constitué d'un pot électromagnétique vibrant à une fréquence f et appliquant un déplacement sinusoïdal δ suivant la direction x. Le pot est relié à un porte-échantillon dans lequel est fixé le cylindre en alumine. Un capteur laser au niveau du bras actionneur mesure le déplacement du bras δ. Le cylindre en HS25 est fixé sur une platine reposant elle même sur un capteur piézoélectrique précontraint trois axes et relié à un conditionneur. Ce capteur permet de mesurer l'effort dynamique transmis au niveau du contact qui est appelé effort tangentiel (Q). L'effort normal P est appliqué selon l'axe z par le passage d'un câble mis sous tension par l'actionnement d'un moteur pas-à-pas. Un capteur S se trouvant dans la chaîne de transmission permet une mesure à tout instant de l'effort appliqué au contact. La valeur de l'effort normal est asservie pendant l'essai pour palier au maximum à la perte de charge liée au processus d'usure des surfaces. Ainsi, l'effort normal appliqué réellement à l'interface est égal à l'effort normal apparent (donc mesuré) auquel on soustrait l'effort de reprise des bi-lames en flexion (pertes négligeables). L'ensemble du tribosystème est enfermé dans une chambre calorifugée dont l'herméticité a été soigneusement contrôlée. Un thermocouple positionné proche du contact mesure la température T_a dans la chambre qui est régulée à l'aide de cartouches chauffantes.

L'acquisition des grandeurs de sortie (Q, δ^*) ainsi que l'asservissement des paramètres de consigne (P, δ_0, T) sont effectués par un programme National Instruments également développé au LTDS. Pendant l'acquisition, la fréquence d'échantillonnage est égale à $200 \times f$, où f est la fréquence de sollicitation, de manière à avoir 200 points de mesure par cycle.

Calibration de la température

Une attention particulière a été portée sur la vérification et à la calibration du système de chauffage. En effet, les nombreuses ouvertures du capot permettant le passage des câbles de la force normale, de l'alimentation des cartouches chauffantes et du bras actionneur, bien que bouchées par du tissu isolant, aboutissent à des pertes thermiques. La conductivité thermique des éléments est également à prendre en compte pour quantifier la perte de chaleur entre la source et le contact. Pour éviter une déperdition trop importante, l'ensemble a été optimisé :

- Le thermocouple T_a est positionné au plus proche du contact, en touchant le cylindre en HS25 qui conduit mieux la chaleur que l'alumine ;
- L'herméticité du four est optimisée, en prenant soin de laisser le moins possible d'interstices ;
- Aucun élément peu conducteur thermiquement (comme la céramique) ne se trouve entre la source de chaleur et le contact.

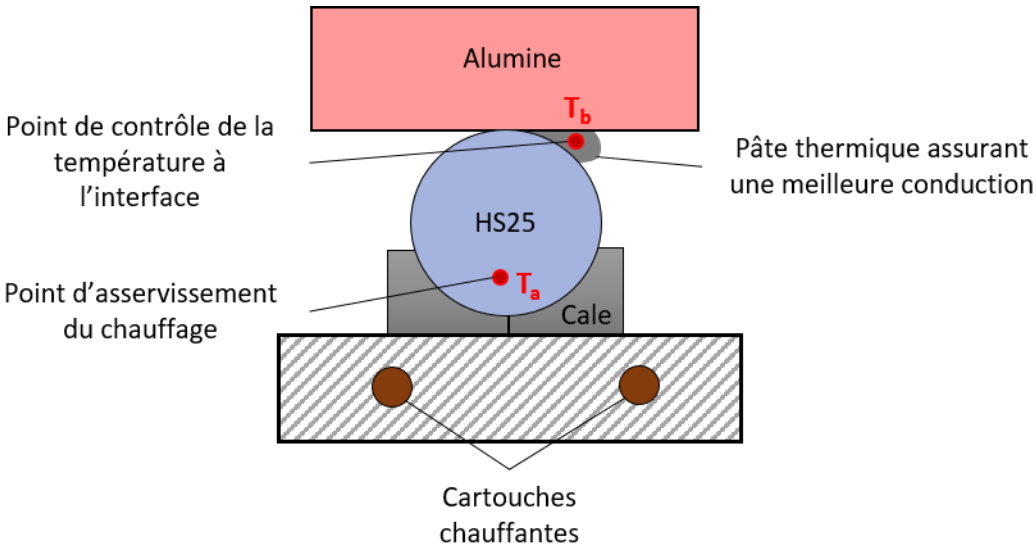

FIGURE 2.10 – Schéma du système de mesure de la température au contact

Afin de mesurer la déperdition, un second thermocouple est positionné au niveau du contact permettant d'avoir en T_b la température réelle. Ce thermocouple d'appoint ne peut être mis en place que lorsque aucun mouvement relatif des pièces n'a lieu et rend compte de la température "statique" de l'interface. L'élévation de température due au frottement n'est ici pas mesurée. La figure 2.10 montre l'ensemble du dispositif de mesure et la différence de température entre T_a et T_b a été mesurée tous les cents degrés après stabilisation du système (1h). Il est observé que la température réelle au niveau du contact T_b est toujours inférieure de l'ordre de 13% par rapport à la température de consigne T_a, sur une plage de température de consigne allant de 100°C à 600°C. Un terme correctif doit être alors appliqué sur la température de consigne T_a de telle sorte que $T = T_b = 0,88T_a$.

2.3.2 Suivi d'un essai caractéristique

Cette partie a pour but de décrire l'analyse tribologique systématiquement réalisée lors des essais. Les échantillons sont positionnés sur le banc d'essai en prenant soin de placer l'alliage en bas, entre la source de chaleur et le contact. Avant le lancement de l'essai, les surfaces sont nettoyées à l'éthanol à l'aide d'un papier doux. Le capot est positionné en colmatant au mieux les interstices et la température de consigne est appliquée (en tenant compte du coefficient correctif). L'essai est lancé après une à deux heures de stabilisation en température.

Cycle de fretting

Pendant l'essai, le contrôleur enregistre pour certains cycles 200 valeurs de la force tangentielle Q et de l'amplitude de glissement δ_0 permettant ainsi de tracer un cycle de fretting (figure 2.11.a) puis la bûche de fretting associée à l'essai (figure 2.11.b). Ce type de représentation permet notamment de vérifier que la condition de glissement total est respectée. Des phénomènes de labourage peuvent également être mis en lumière [13], ceci étant associés à une élévation de la force de frottement en fin de course.

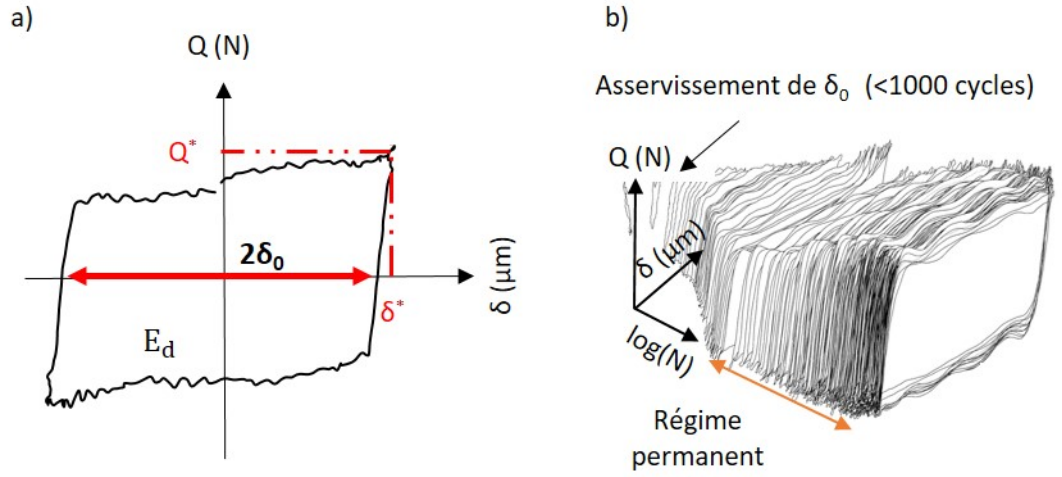

FIGURE 2.11 – Extraction des données expérimentales : a) cycle de fretting ; b) bûche de fretting

Par ailleurs, rapidement après le début de l'essai (quelques secondes), le système d'asservissement du déplacement permute sur l'asservissement de l'ouverture de cycle δ_0 plutôt que sur l'amplitude de débattement δ^*. Ainsi, le système est contrôlée en déplacement réel.

Coefficient de frottement

Tout au long de l'essai, le contrôleur calcule et enregistre également la valeur moyenne sur un cycle du coefficient de frottement conventionnel μ (équation (1.3)) et énergétique μ_e (équation (1.4)). Mises bout à bout, ces valeurs permettent de suivre l'évolution du coefficient de frottement au cours du test (figure 2.12). Un coefficient de frottement stabilisé peut alors être introduit comme étant la valeur moyenne dans le régime permanent, μ_{stab}. La valeur moyenne sur tout l'essai est le coefficient de frottement moyen noté $\overline{\mu}$.

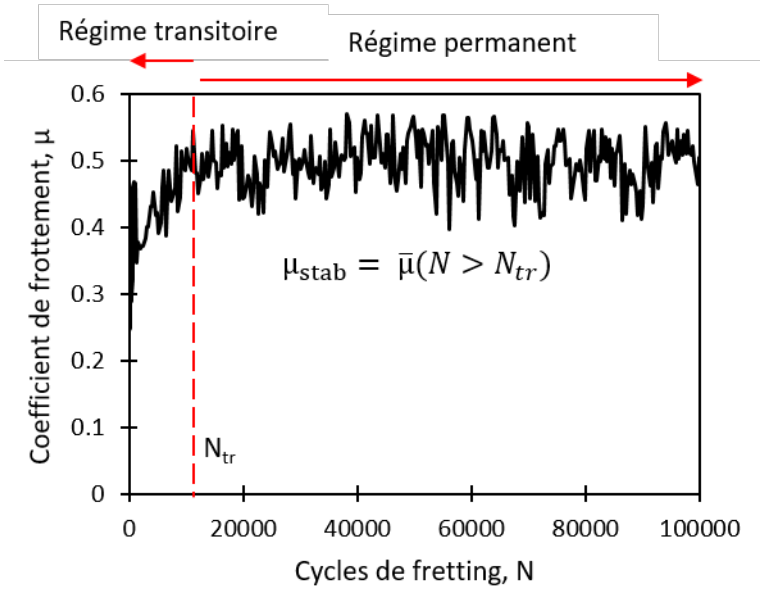

FIGURE 2.12 – Évolution du coefficient de frottement conventionnel μ en fonction du nombre de cycles. Définition du coefficient de frottement stabilisé μ_{stab}

À la fin du test, les échantillons sont de nouveau nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant dix minutes. Les traces d'usure sont ensuite observées au microscope optique (Zeiss équipé d'objectifs x5, x20 et x50). La figure 2.13.a montre un échantillon HS25 monté sur le banc après la réalisation d'un essai à basse température, ainsi que l'image optique de la trace générée. En fonction des paramètres tribologiques, une quantité plus ou moins importante de débris d'usure est observée sur les bords de la trace. La figure 2.13.b montre qu'une fine couche composée d'oxydes de cobalt et de chrome se dépose à la surface.

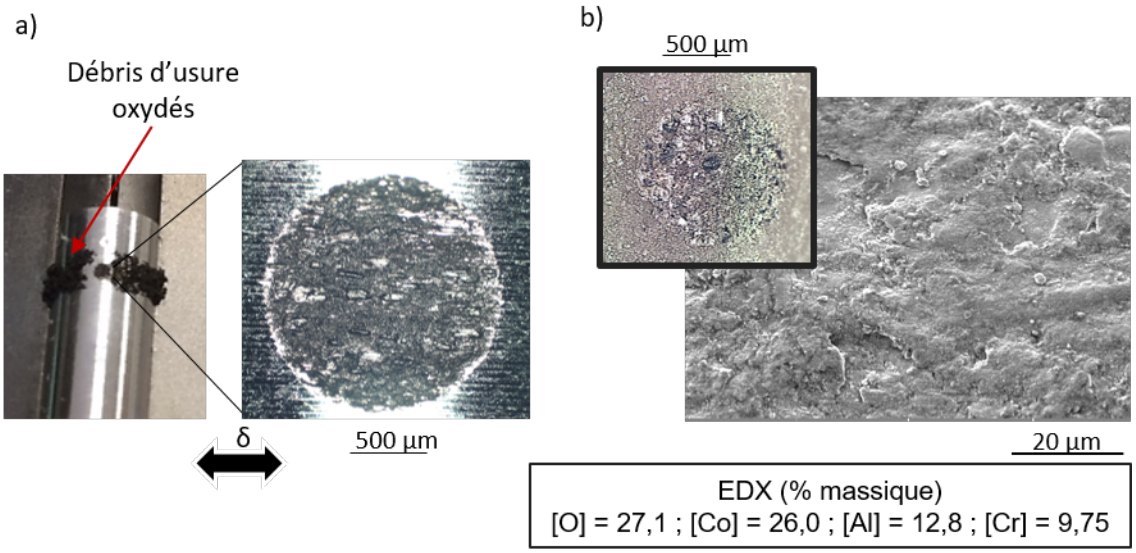

FIGURE 2.13 – Images optique et MEB de traces d'usure après un essai à température ambiante : a) trace d'usure sur l'échantillon de HS25 ; b) détails sur l'échantillon d'alumine et quantification EDX

Définition des volumes d'usure

Les traces d'usure sont également scannées à l'aide d'un profilomètre optique (Bruker, VEECO) en mode VSI (résolution verticale de 0.3 nm). Ce système permet de cartographier la topographie d'échantillons rugueux (dans le cas du mode VSI) se basant sur le principe d'interférences d'ondes lumineuses. Les deux objectifs utilisés, x5 et x20 (multiplicateur x0.55) permettent d'avoir une résolution latérale respectivement de 3.68 µm et 917 nm. Le choix de l'objectif est dépendant de la taille de la trace à analyser. Typiquement, les traces dont l'aire est inférieure à 0.6 mm^2 sont scannées avec le plus fort objectif.

Le volume d'usure est une donnée capitale à l'analyse d'un système tribologique. De manière générale, on appelle V^+ le volume de matière se trouvant au dessus de la surface de référence et V^- le volume de matière manquante, se trouvant sous la surface de référence, comme cela est illustré dans la figure 2.14.

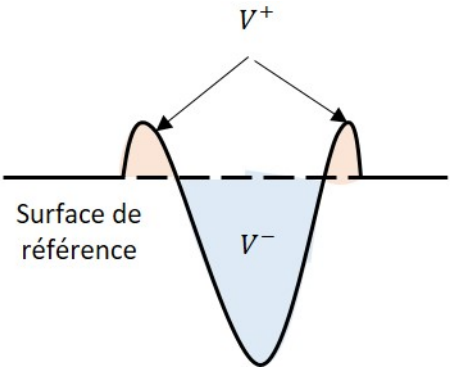

FIGURE 2.14 – Illustration des grandeurs de l'usure : V^+ et V^-

Le volume d'usure peut être défini comme étant la somme des volumes manquants V^- des deux corps en contact, qui correspond au volume manquant total, ou comme étant la somme du volume réellement éjecté de l'interface, $V^- - V^+$, qui correspond au volume éjecté total. La différence majeure entre ces deux approches est de considérer ou non les phénomènes de transfert comme de l'usure.

La figure 2.15 représente un exemple de relevés profilométriques ("profils 3D") obtenus à 100°C. La forme cylindrique de l'échantillon est soustraite afin que la surface non usée serve de référence aux calculs de volumes d'usure ("après redressement de la surface"). À partir de ces profils redressés, les volumes d'usure sont mesurés. Le graphique "profils 2D équivalents" est obtenu en extrayant des profils 3D un profil 2D moyenné sur quelques pixels au centre de la trace. La superposition des profils 2D semble quasiment parfaite et l'alumine imprime sa trace dans le HS25, qui est le seul à s'user, quelle que soit la température de l'essai. Ceci s'explique par la très grande dureté de l'alumine comparée à celle de l'alliage métallique, mais également par la grande stabilité de la structure corindon limitant les phénomènes de transfert. La fine couche de transfert observée sur l'alumine dans la figure 2.13.b est quasiment indiscernable par profilométrie (figure 2.15). Ainsi, le volume d'usure global V est défini comme étant le volume de matière manquant sur le HS25 (équation (2.2)) :

$$V = V^-_{HS25} \tag{2.2}$$

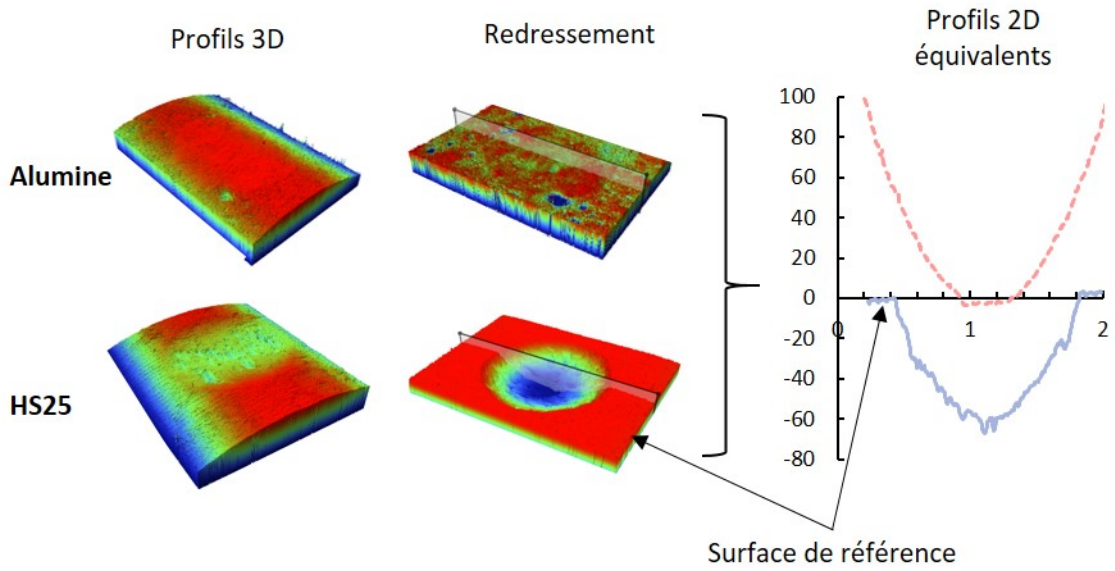

FIGURE 2.15 – Relevés profilométriques 3D et 2D des traces d'usure

2.4 Techniques de caractérisation physico-chimiques et mécaniques

Cette sous-section présente l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées pendant ces travaux de thèse. Une brève description de chaque technique est réalisée en insistant lorsque nécessaire sur les paramètres appliqués à chaque moyen expérimental.

Préparation de coupe et polissage

Régulièrement, des traces d'usure ont été coupées et polies afin d'avoir une vision volumique des endommagements. Après avoir été coupés, les échantillons sont enrobés et polis mécaniquement. Le polissage est réalisé avec plusieurs draps de polissage (Presi) couplés à des solutions abrasives (diamètre des particules abrasives : 9 µm, 3 µm et 0,03 µm).

2.4.1 Caractérisations physico-chimiques

Spectroscopie Raman

Certaines traces ont également été étudiées par spectroscopie Raman afin de déterminer la nature des oxydes présents. Les analyses ont été faites perpendiculairement à la surface frottée (vue de dessus). La spectroscopie Raman est une technique d'analyse permettant d'observer les états vibrationnels d'une molécule. L'analyse se fait par excitation du matériau à l'aide d'une onde lumineuse monochromatique. Lorsque la surface est soumise à cette irradiation, une grande partie de la lumière incidente est diffusée sans changement de longueur d'onde, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Une petite partie de l'onde est cependant diffusée avec une longueur d'onde légèrement différente de l'onde incidente, suite à une interaction avec la matière, provoquant ainsi la mise en vibration de certaines molécules (diffusion inélastique) : c'est l'effet Raman. Le spectre Raman donne ainsi l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage de longueur d'onde, ou nombre d'onde. La résolution spatiale est de l'ordre du micromètre. Un pic Raman est ainsi caractérisé par sa position en cm^{-1} qui peut ensuite être relié à un mode de vibration propre à une molécule. Le micro-Raman utilisé est un Horiba Xplora avec un faisceau incident de longueur d'onde égale à 785 nm.

MEB-EDX

De nombreuses traces d'usure sont observées à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (Mira 3, Tescan) doté d'un canon à émission de champs (technologie FEG : Field Emission Gun) pour l'émission des électrons incidents. La microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface à observer d'un faisceau d'électrons. L'interaction des électrons incidents avec la surface se traduit par l'émission de diverses particules ou rayonnements tels que des électrons secondaires ou des électrons rétro-diffusés. Ceux-ci sont collectés par différentes sondes permettant après traitement de reconstruire une image. La morphologie des traces d'usure (en coupe ou vue de dessus) sont observées avec une tension d'accélération des électrons de 5 kV permettant de voir de petits détails d'extrême surface en limitant le volume d'interaction électrons-matière. Les sondes SE (électrons secondaires, interactions inélastiques) et BSE (électrons rétro-diffusés, interactions élastiques) sont utilisées respectivement pour obtenir un contraste topographique et chimique.

Le MEB est également couplé à une sonde EDX (Oxford Instruments). L'EDX, pour "Energy Dispersive X-ray spectrometry", est une méthode de spectrométrie élémentaire permettant de réaliser des semi-quantifications. Le principe repose sur la collecte et l'analyse énergétique des rayons X émis suite au réarrangement des couches électroniques.

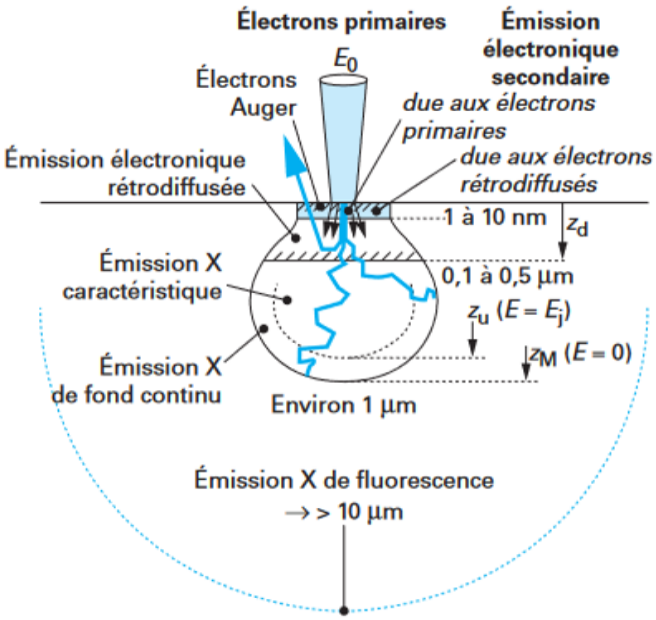

FIGURE 2.16 – Dimensions spatiales des différentes zones d'émissions électroniques et électromagnétiques [105]

La tension appliquée dans ces travaux de recherche est de 20 kV permettant de quantifier de manière correcte tous les éléments chimiques présents dans les traces d'usure. Le volume de matière analysé par la sonde EDX est d'environ 1 μm^3 (voir figure 2.16).

Cartographie EBSD

Quelques cartographies EBSD ont été réalisées dans ces travaux de thèse (Oxford Instrument). L'EBSD est une technique de diffraction d'électrons rétro-diffusés (ou "Electron BackScatter Diffraction") permettant de mesurer l'orientation cristallographique de nombreux matériaux cristallins. Un échantillon polycristallin (ici le HS25 après sollicitation de fretting) est placé dans la chambre du MEB et est incliné à 70° vers un écran phosphorescent. Lorsque le faisceau

électronique balaye la surface d'analyse, certains électrons diffractent selon la condition de Bragg et viennent percuter l'écran. Un diagramme de diffraction se forme alors sur l'écran (figure 2.17) lorsque plusieurs familles de plans diffractent (bandes de Kikuchi). Il est alors possible d'indexer ces bandes et de remonter à l'orientation cristalline du volume de matière analysé. La tension d'accélération utilisée est de 20 kV pour une résolution inférieure au micromètre.

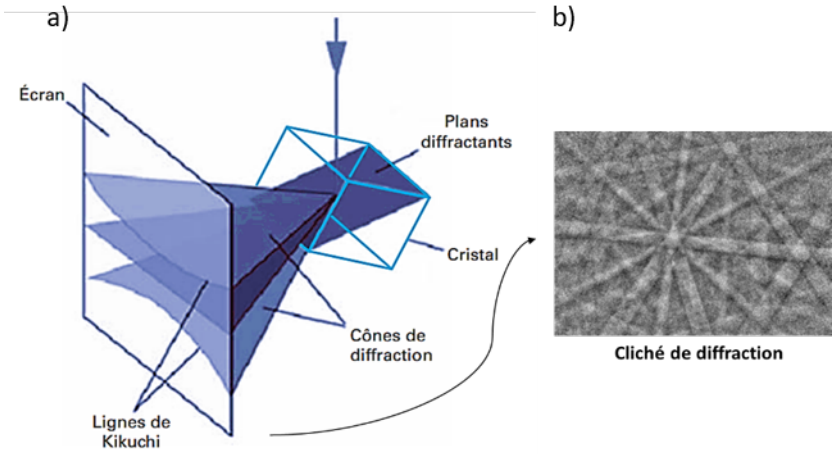

FIGURE 2.17 – a) Schématisation du principe de fonctionnement de l'EBSD [106] ; b) exemple d'un cliché de diffraction du cobalt ϵ (cubique)

Micro-usinage FIB

La technologie FIB (Focused Ion Beam) a été utilisée pour réaliser des opérations de micro-usinage dans des traces d'usure. Le microscope utilisé est un Dual Beam FEI Helios 600i (Equipex Manutech USD) doté d'un faisceau focalisé d'ions gallium. Le faisceau d'ions est focalisé vers la matière et pulvérise cette dernière, rendant possible sa mise en forme. Une tension décroissante de 30 à 5 kV est appliquée au faisceau permettant d'affiner la précision de l'usinage, de garantir un bon état de surface et de prévenir d'une éventuelle amorphisation sous faisceau ionique. Cette technologie a été utilisée à plusieurs reprises dans ces travaux de recherche :

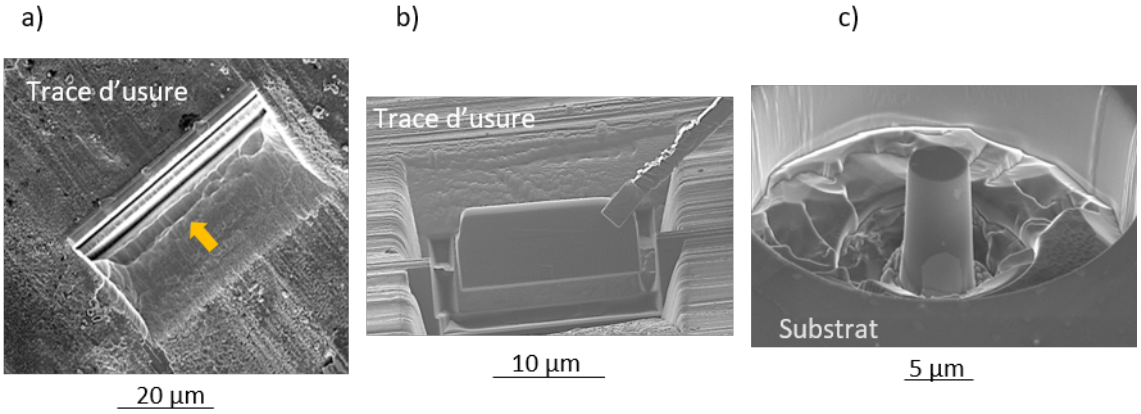

FIGURE 2.18 – Illustration des différents micro-usinages réalisés par FIB : a) coupe transversale dans la trace d'usure ; b) usinage d'une lame mince à destination du MET ; c) usinage de micro-piliers

— Des **coupes transversales** dans certaines traces d'usure ont été réalisées afin d'observer la sous-structure (figure 2.18.a) ;
— Des **lames minces** ont également été extraites des traces pour ensuite être observées par MET (figure 2.18.b). Les dimensions des lames sont de l'ordre du micromètre en longueur et largeur et inférieures à 100 nm en épaisseur ;
— Des **micros-piliers** on été façonnés dans le tribo-matériau permettant de réaliser des essais de compression *in-situ* (figure 2.18.c) ;
— Pour finir, le faisceau d'ion a permis à plusieurs reprises de **révéler la microstructure** (par exemple dans la figure 2.3.b).

MET

Deux lames minces ont été observées par MET (Microscope Électronique à Transmission). Le MET est une technique de microscopie où le faisceau d'électrons incidents est accéléré et focalisé sur un échantillon très mince. Les interactions entre les électrons et la matière permettent d'imager la surface où les contrastes sont liés aux pertes d'énergie mesurées. Il est également possible de combiner cette méthode, offrant une très haute résolution (inférieur à 1 nm), à de la diffraction électronique, apportant ainsi des informations sur la cristallographie de la zone ciblée. Le MET utilisé est un JEOL JEM 2100 (Fédération CLYM) équipé d'une sonde EDX (Oxford Instrument) qui permet une semi-quantification élémentaire sur de très petits volumes (inférieurs à 5 nm^3). La tension d'accélération appliquée est de 200 kV. La technologie STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) a également été utilisée dont le principe de fonctionnement allie l'imagerie par transmission ainsi que la méthode de balayage utilisée sur les MEB.

XPS

Une dernière méthode d'analyse chimique a été utilisée pendant ces travaux de thèse afin d'obtenir des informations supplémentaires notamment sur l'état d'oxydation des métaux. L'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique de spectroscopie élémentaire d'extrême surface permettant de connaître la composition chimique en extrême surface mais également l'environnement chimique de ces éléments. Cette technique se base sur la mesure de l'énergie cinétique des photo-électrons éjectés par l'échantillon sous irradiation d'un faisceau RX incident. La résolution spatiale est de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres (environ 50 µm) due à la difficulté de focalisation des photons incidents. L'énergie de liaison E_b des photo-électrons éjectés peut être calculée connaissant leur énergie cinétique (E_k, mesurée) et l'énergie des photons incidents ($h\nu$, connus) selon l'équation (2.3):

$$E_k = h\nu - E_b \tag{2.3}$$

La source d'émission des photons est la raie K α de l'aluminium d'énergie 1486,6 eV. L'appareil utilisé est un Ulvac-Phi Versaprobe II (LTDS) dont la pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-7} Pa. Avant analyse, les échantillons sont nettoyés par légère abrasion d'ions argon. Premièrement, des spectres de "survol" sont réalisés pour identifier tous les éléments chimiques présents sur une plage énergétique allant de 0 à 1100 eV. Les spectres sont calibrés sur le pic C 1s du carbone à 248,8 eV que l'on attribue à la présence de polluants. Ensuite, les éléments les plus intéressants sont sélectionnés et des spectres "Haute Résolution" sont réalisés sur de plus petites plages énergétiques. Les spectres HR sont déconvolués à l'aide du logiciel PHI Multipack pour identifier l'environnement chimique de l'élément. La semi-quantification est réalisée sur les spectres HR en tenant compte des coefficients de sensibilité à appliquer.

2.4.2 Caractérisations mécaniques

Micro-compression

Des essais de micro-compression ont été réalisés avec un indenteur *in situ* Alemnis équipé d'un module haute température [107]. Le MEB utilisé est un MEB à filament tungstène Tescan Vega. L'indenteur, illustré en figure 2.19.a, se compose d'un porte échantillon régulé en température à l'aide de pastilles chauffantes. Un système de refroidissement (dissipateur de chaleur et circuit de liquide de refroidissement) permet au capteur de force à l'arrière du système de ne pas chauffer. Le même système est présent du côté du porte-pointe. Le déplacement XYZ est réalisé par des moteurs piézo inertiels.

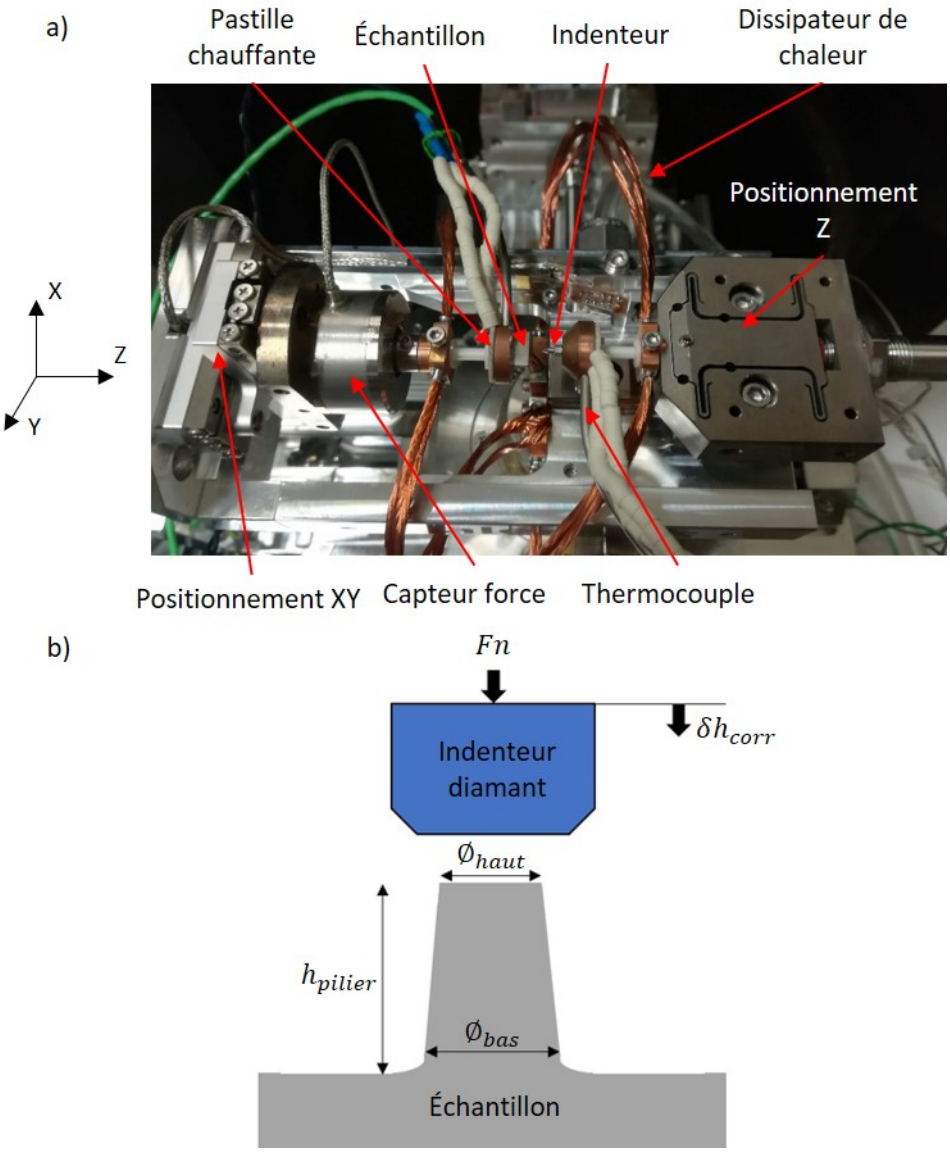

FIGURE 2.19 – a) Indenteur *in situ* haute température Alemnis ; b) schématisation de la compression

Un actionneur piezo-électrique prend le relais lors des tests pour appliquer de très petits déplacements en Z de la pointe avec une précision de 0,3 nm. Le module haute température permet de travailler jusqu'à 600°C. Une phase de calibration des températures (correspondance de la température de la pointe et de l'échantillon) permet d'assurer qu'aucun échange

thermique n'a lieu lors de la mise en contact et d'ainsi réduire au maximum la dérive thermique au cours de l'essai. Pendant la phase de post-traitement, réalisée sur le logiciel AMMDA de Alemnis, des coefficients correctifs sont appliqués pour supprimer les dérives thermiques, pour prendre en compte la complaisance du montage dans le déplacement mesuré ainsi que la déformation élastique du substrat supportant le pilier [108]. La figure 2.19.b présente de manière schématique le principe de compression des piliers.

De l'expérimentation sont extraites deux valeurs importantes, à savoir la déformation ϵ et la contrainte σ associée. La contrainte est calculée simplement en divisant la force appliquée F_n par la section nominale (en prenant le diamètre haut du pilier), et la déformation en divisant l'incrément de déplacement corrigé δh_{corr} par la longueur totale du pilier avant déformation h_{pilier} (équations (2.4) et (2.5)).

$$\sigma = \frac{F_n}{\pi \left(\frac{\Phi_{haut}}{2}\right)^2} \tag{2.4}$$

$$\epsilon = \frac{\delta h}{h_{pilier}} \tag{2.5}$$

Indentation

Des essais d'indentation ont été réalisés durant ces travaux selon deux méthodes : la méthode statique et la méthode dynamique. Dans les deux cas, des valeurs de dureté H et de module d'élasticité réduit du contact $E_c^{'*}$ sont extraites et calculées selon les équations (2.6) et (2.7).

$$H = \frac{F_n}{A_c} \tag{2.6}$$

$$E_c^{'*} = \frac{S}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \tag{2.7}$$

Où F_n est la force appliquée, A_c est l'aire de contact projetée induite pendant le chargement (figure 2.20.a), calculée suivant la méthode Loubet [109] décrite en annexe A, et S la raideur du contact. En connaissant les propriétés mécaniques de la pointe (diamant) il est alors possible de remonter au module d'élasticité du matériau testé par l'équation suivante :

$$\frac{1-\nu^2}{E'} = \frac{1}{E_c^{'*}} - \frac{1-\nu_p^2}{E_p^{'}} \tag{2.8}$$

Où $E^{'}$ et ν sont le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du matériau et $E_p^{'}$ et ν_p sont ceux de la pointe.

Méthode statique

Cette première méthode est réalisée avec l'indenteur Alemnis cité précédemment (micro-indentation). Contrairement à la compression de piliers, les mesures sont réalisées à température ambiante à l'aide d'une pointe cube-corner. Le principal avantage de cette pointe est que la surface de l'indent est plus petite que celle réalisée par une pointe Berkovitch à iso-enfoncement. Les mesures sont réalisées en déplacement contrôlé dans le but de cibler la plus petite surface possible, notamment lors des essais de dureté dans la glaze layer. Les essais sont réalisés à vitesse de déformation constante ($\dot{\epsilon} = 0,01s^{-1}$) sans temps de maintien.

Pendant la phase de post-traitement, des coefficients correctifs sont appliqués pour supprimer les dérives. La raideur du contact est définie comme étant la tangente du début de la courbe de la décharge (figure 2.20.b) :

$$S = \frac{dF_n}{dh} \tag{2.9}$$

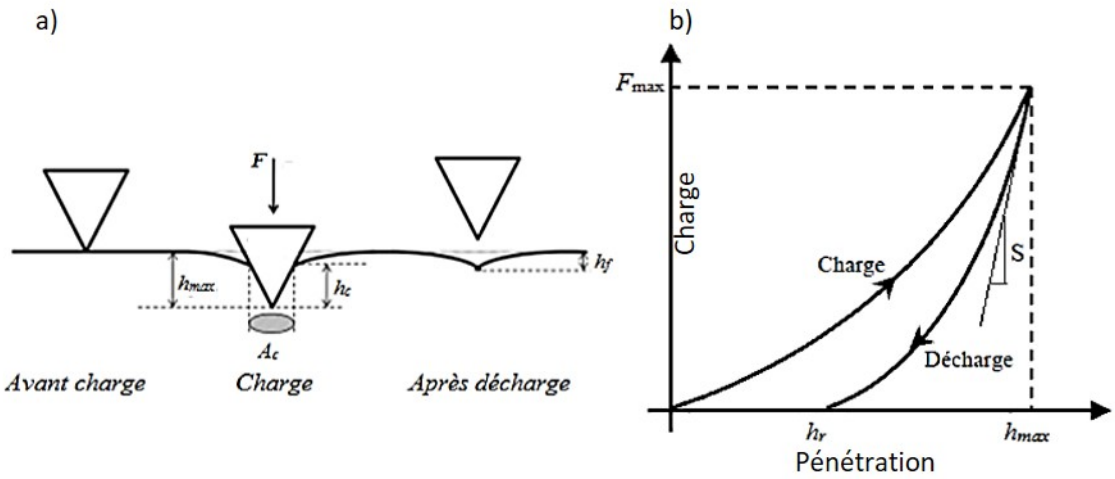

FIGURE 2.20 – a) Schématisation de l'interface indentée ; b) exemple de courbe force - enfoncement [110]

Méthode dynamique

Une seconde méthode d'indentation est utilisée dans ces travaux, l'indentation dynamique (nano-indentation). Elle consiste à appliquer une oscillation de fréquence ω et d'amplitude δ en plus du déplacement de la pointe dans le matériau (figure 2.21).

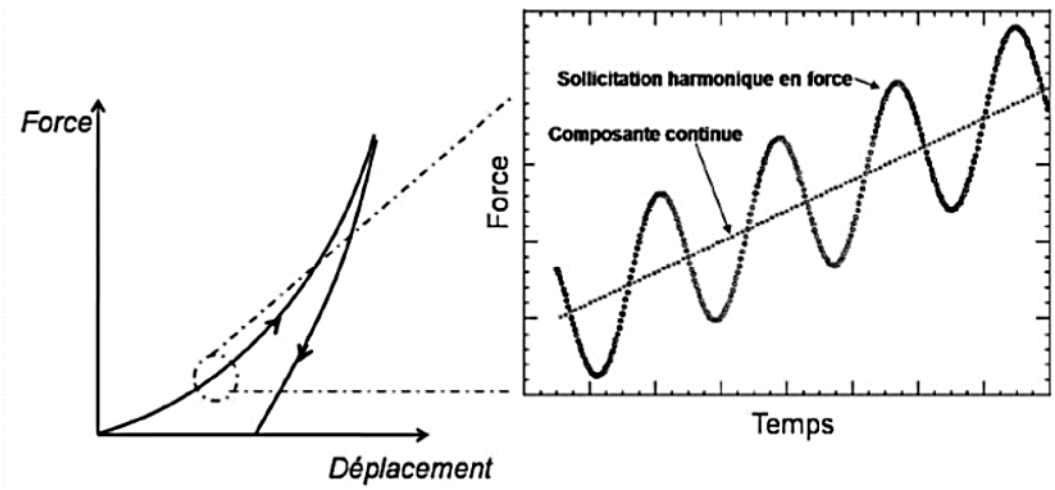

FIGURE 2.21 – Illustration de la superposition d'une composante sinusoïdale à la composante continue en indentation dynamique [110]

Par cette méthode, la raideur du contact est acquise tout au long de l'indentation, rendant possible de mesurer par la suite l'évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de l'enfoncement. Ces indentations ont été réalisées avec un indenteur MTS KLA (Laboratoire Georges Friedel, École des Mines Saint-Etienne) équipé d'une pointe diamant Berkovitch. La

fréquence d'oscillation ω est de 75 Hz et l'amplitude d'oscillation de 2 nm. Les essais sont contrôlés en force pour un taux de déformation constant, égal à 0,03 s^{-1}. Selon cette méthode, la raideur du contact est définie comme étant la tangente de la décharge de chaque oscillation.

2.5 Chargement mécanique du contact

Il a été noté précédemment que la configuration cylindres-croisés impliquait une forte plasticité du contact. Selon les spécificités du banc tribologique utilisé pendant la thèse, l'effort normal varie entre 20N et 120N. La valeur de référence est fixée à 50N. Dans ces conditions, le contact plastifie avant le démarrage de l'essai tribologique, pendant la phase de mise en charge. La section ci-dessous présente les résultats de l'analyse du chargement mécanique en phase de chargement.

2.5.1 Contact hertzien

Le contact cylindres-croisés s'apparente à un contact hertzien ponctuel de type sphère/plan, où le cylindre HS25 déformable s'apparente à une sphère de rayon r= 4 mm et l'alumine à un plan de rayon infini. Les équations de Hertz peuvent donc s'appliquer en considérant des solides purement élastiques, non conformes et sans irrégularités de surface macro- et microscopiques [21]. Ainsi, le rayon de contact a_H, la pression maximale p_0 et la pression moyenne p_m sont donnés par les équations (2.10), (2.11) et (2.12).

$$a_H = \left(\frac{3PR^*}{4E^*}\right)^{1/3} \tag{2.10}$$

$$p_0 = \frac{3P}{2\pi {a_H}^2} \tag{2.11}$$

$$p_m = \frac{2}{3}p_0 \tag{2.12}$$

Où P est l'effort normal appliqué, R^* et E^* sont respectivement le rayon et le module d'élasticité équivalents des corps en contact (corps 1 de rayon R_1, de module d'élasticité E_1 et de coefficient de poisson ν_1 et corps 2 de rayon R_2, de module d'élasticité E_2 et de coefficient de poisson ν_2):

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \tag{2.13}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-{\nu_1}^2}{E_1} + \frac{1-{\nu_2}^2}{E_2} \tag{2.14}$$

Les caractéristiques hertziennes du contact sont données dans la table 2.5 pour des températures proches des températures de référence dans la suite du manuscrit (100°C, 230°C et 575°C). La théorie de Hertz surestime cependant le chargement mécanique car il a été vérifié par EF que la contrainte de Von Mises était toujours supérieure à la limite d'élasticité du HS25. De ce fait, un calcul élasto-plastique est présenté dans la section suivante afin d'avoir une estimation correcte du chargement initial.

TABLE 2.5 – Paramètres hertzien du contact pour différentes températures

Température, T (°C)	100	200	600
Rayon hertzien, a_H (µm)	0,102	0,103	0,106
Pression maximale, p_0 (MPa)	2309	2264	2117
Pression moyenne, p_m (MPa)	1539	1509	1411

2.5.2 Contact élasto-plastique

Loi de comportement en compression

Des essais de micro-compression ont été réalisés sur le substrat HS25 pour différentes températures et à une vitesse de déformation constante, $\dot{\epsilon} = 0,001s^{-1}$. Des piliers ont été usinés dans le HS25 comme cela est présenté en figure 2.18.c, en prenant soin de lancer l'usinage à l'intérieur des grains apparents en surface. Le diamètre nominal des piliers est de 5 µm et la hauteur est de 10 µm. La compression est réalisée *in situ* suivant le protocole décrit dans la sous-section 2.4.2. L'objectif ici est de déterminer la loi élasto-plastique du HS25 afin de simuler par éléments finis le chargement du contact dans les conditions de référence, avant le lancement de l'essai ($P = 50N$, T variable).

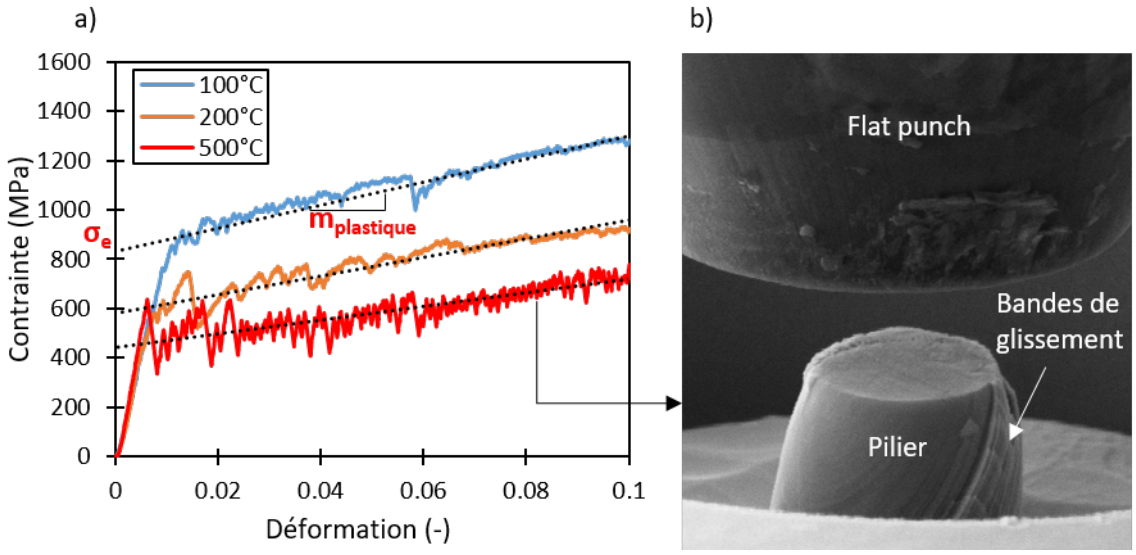

FIGURE 2.22 – a) Courbes contrainte-déformation en compression du HS25 à 100°C, 200°C et 500°C ; b) image MEB d'un pilier après compression à 500°C

La figure 2.22.a présente trois courbes de compression du HS25 pour différentes températures et la figure 2.22.b montre un cliché MEB d'un pilier après compression. À partir de ces données, la limite d'élasticité σ_e et la pente d'écrouissage $m_{plastique}$ sont extraites. Les photos avant et après compression permettent d'assurer aucune augmentation de l'aire de contact pour les piliers comprimés. Les valeurs du module de Young, peu précises sur ce type d'expérimentation, sont extraites à partir de la figure 2.5. Le tableau 2.6 récapitule les données mécaniques.

Trois lois de comportements élasto-plastiques sont alors extraites suivant la température opératoire et sont intégrées à une simulation par éléments finis. On note pour finir que les résultats obtenus à l'échelle d'un grain (micro-compression), sont très proches de ceux obtenus

TABLE 2.6 – Paramètres mécaniques du HS25 pour trois températures proches des températures de référence

Température, T (°C)	100	200	500
Limite d'élasticité, σ_e (MPa)	830	580	440
Module plastique, $m_{plastique}$ (MPa)	4691	3778	2802
Module d'Young, E (GPa)	225	214	188

par Knezevic *et al.* [95] qui a réalisé sur du HS25 des essais de macro-compression. On assure donc une équivalence entre la loi obtenue à l'échelle du grain et le comportement polycristallin de l'alliage.

Simulation par éléments finis

Le contact initial est simulé dans le logiciel Abaqus comme le présente la figure 2.23.a. Les demi-cylindres sont maillés avec des éléments quadratiques dont la taille au niveau du contact est égale à 10 µm. L'effort normal imposé est de 50 N. La figure 2.23.b présente l'évolution de l'enfoncement et la figure 2.23.c présente celle de la pression surfacique pour les trois températures considérées.

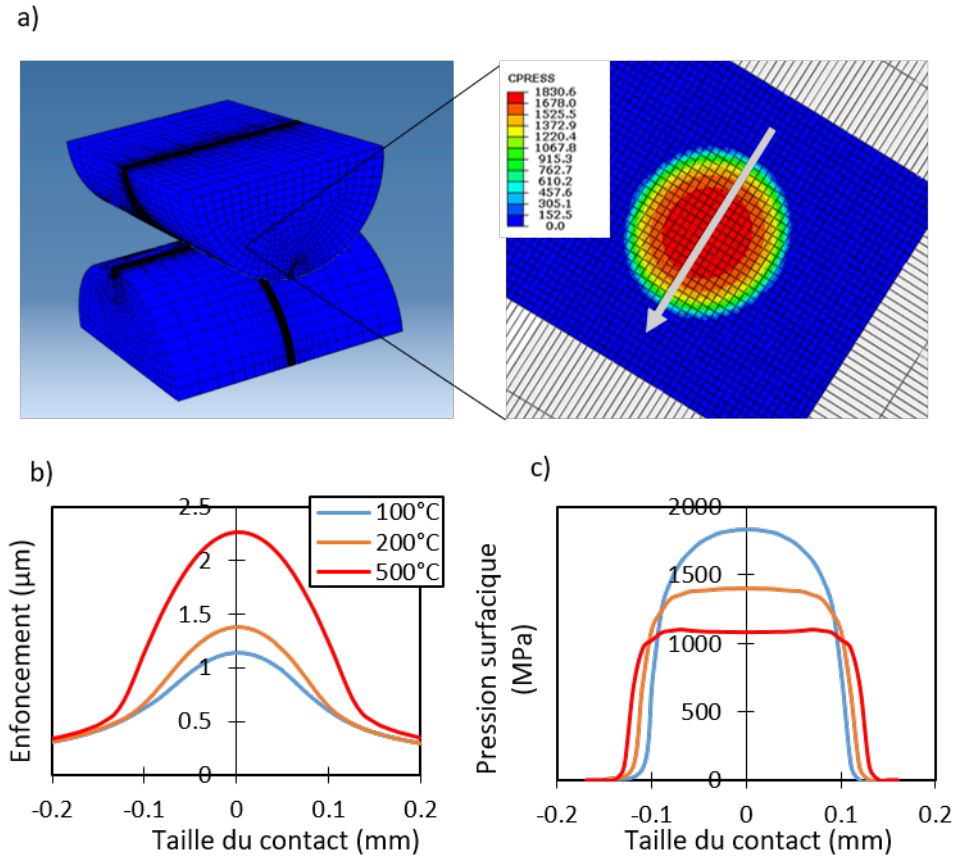

FIGURE 2.23 – a) Simulation EF du chargement initial (loi de comportement élasto-plastique) ; b) évolution de l'enfoncement en phase d'indentation à 100°C, 200°C et 500°C ; c) représentation de la pression subie par le chargement

La pression maximale est située au centre du contact, ce qui confirme la morphologie des traces d'usure en "V-shape". Cependant, plus la température augmente et plus le contact présente un écoulement plastique prépondérant qui seuille alors la pression maximale. On s'attend donc à avoir une configuration de plus en plus conforme lorsque la température augmente. L'enfoncement du cylindre en alumine dans le cylindre en HS25 est également de plus en plus important. Alors que la théorie de Hertz donnait à 100°C une pression maximale au centre de 2,3 GPa, la simulation élasto-plastique affiche une pression maximale égale à 1,8 GPa. À l'inverse, les rayons initiaux de contact ont été sous-estimés par la théorie de Hertz passant par exemple de 102 à 120 µm à 100°C.

2.5.3 Prise en compte de l'écrouissage superficiel

Pour finir, il est à noter que les lois plastiques données en entrée de la simulation par éléments finis sont valables sans écrouissage initial. Or, la figure 2.3.b montre la présence d'une couche écrouie en surface du HS25. Des mesures de nano-indentation ont été réalisées à température ambiante afin d'évaluer la variation de la dureté suivant la profondeur. Le protocole utilisé est explicité dans la section 2.4.2. La figure 2.24.a présente l'évolution de la dureté normalisée (par rapport à la valeur de dureté obtenue au cœur de l'échantillon) en fonction de l'enfoncement. La figure 2.24.b donne un exemple de trace d'indent observé au MEB. La dureté est 1,8 fois plus élevée en surface qu'au cœur de l'échantillon, dû à l'affinement des grains et à l'écrouissage de la surface. Les valeurs obtenues dans la figure 2.23 sont ainsi sur-estimées mais restent néanmoins plus proches de la réalité du contact que la théorie de Hertz.

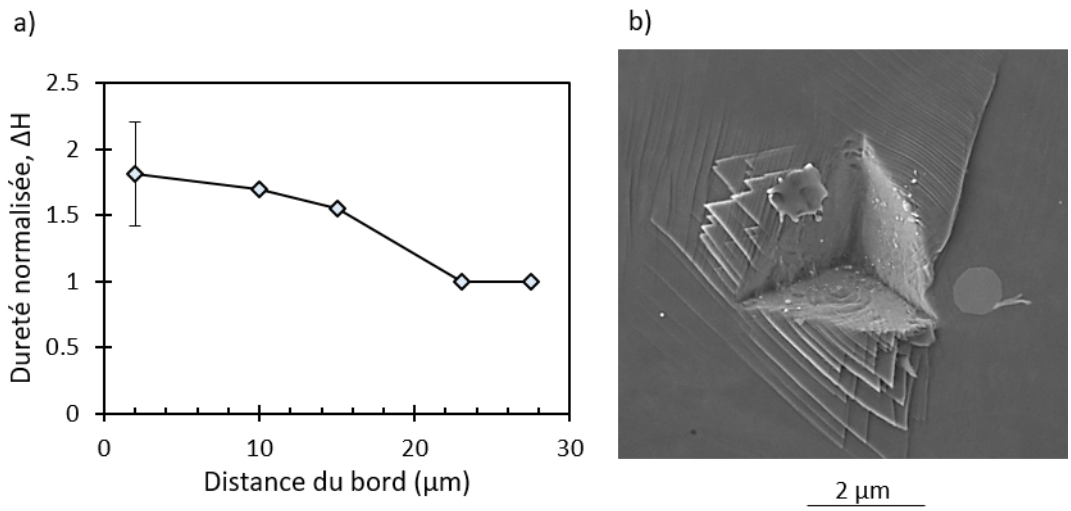

FIGURE 2.24 – a) Évolution de la dureté normalisée en fonction de la distance au bord ; b) exemple de trace d'indent observée par MEB-SE

De plus, la photo de l'indent met en évidence de très nombreuses bandes de glissement se propageant à partir des côtés du triangle. Cela est similaire aux observations faites pendant la compression de micro-piliers (figure 2.22.b), montrant la formation de bandes de glissement pendant la compression. Le mécanisme de plasticité prédominent de l'alliage est donc bien par glissement des plans atomiques [95].

2.6 Conclusions

Ce chapitre permet de mettre en place les connaissances matériaux et les démarches expérimentales nécessaires à la compréhension de ces travaux. De nombreuses techniques d'analyses

sont ainsi utilisées afin d'avoir une description précise du tribo-système d'un point de vue physico-chimique et mécanique.

Chapitre 3

Étude phénoménologique des endommagements : effet du troisième corps

Sommaire

3.1 Effet de la température sur le comportement tribologique 60
3.1.1 Définition des domaines d'usure 60
3.1.2 Analyse du coefficient de frottement 61
3.1.3 Analyse optique 62
3.2 Endommagement du domaine I 63
3.2.1 Morphologie des traces d'usure 63
3.2.2 Cinétique d'endommagement 66
3.2.3 Étude paramétrique 68
3.2.4 Proposition d'un scénario d'endommagement 71
3.3 Endommagement des domaines II et III 72
3.3.1 Morphologie des traces d'usure 72
3.3.2 Cinétique d'endommagement 77
3.3.3 Étude paramétrique 80
3.3.4 Proposition d'un scénario d'endommagement 83
3.4 Passage d'usure sévère à usure douce 84
3.4.1 Analyses chimiques des interfaces 84
3.4.2 Modification de la rhéologie des débris 86
3.5 Conclusion 88

Dans ce chapitre 3, le comportement tribologique du contact HS25/alumine en fonction de nombreux paramètres tribologiques est étudié. L'objectif principal de ce chapitre est de décrire les grandes tendances observées dans la variation des mécanismes d'usure. En particulier, les effets de la température, de la fréquence, de la force normale, du débattement imposé et du nombre de cycles sont étudiés de manière exhaustive pour chaque domaine d'usure mis en évidence. Cette étude s'appuie sur une observation morphologique, tribologique et chimique des endommagements. Le chapitre est conclu par une discussion sur la transition entre usure sévère, observée à basse température, et usure douce, présente à haute température.

Ce chapitre a pour but d'offrir au lecteur une vision globale et phénoménologique du comportement tribologique du système afin d'en comprendre ses nuances. Il est ainsi un **outil indispensable** à la suite du manuscrit car il met en lumière les problématiques qui sont traitées dans les trois chapitres suivants. Il pose ainsi les éléments de réflexion qui seront utilisés par la suite pour développer des modèles d'usure ou approfondir les connaissances actuelles concernant la glaze layer.

3.1 Effet de la température sur le comportement tribologique

Il a été vu dans le chapitre 1 le rôle prépondérant de la température sur les mécanismes d'usure. Cette section s'attache à décrire de manière précise les changements induits par la température sur les processus tribologiques du contact HS25/alumine. L'objectif de cette section est ainsi d'introduire les différents cas d'usure observables suivant les conditions opératoires.

3.1.1 Définition des domaines d'usure

La figure 3.1.a présente l'évolution du volume d'usure et la figure 3.1.b celle du coefficient de frottement sous chargement tribologique constant ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$) et à température variable (entre la température ambiante et 600°C). La figure 3.1.b présente en particulier l'évolution du coefficient de frottement moyen (cercles) ainsi que la valeur du coefficient de frottement stabilisé (croix) avec la température. Pour plus de clarté, les barres d'erreur sont présentes uniquement pour les valeurs du coefficient de frottement moyen et représentent, comme dans tout le manuscrit, l'écart-type des valeurs mesurées/calculées pour deux à quatre essais.

Comme cela a déjà été observé sur divers alliages à base cobalt [63, 83, 89, 111], le volume d'usure est fortement dépendant de la température alors que le coefficient de frottement semble l'être un peu moins. Trois domaines se distinguent ici :

1. Entre la température ambiante et 150°C, l'usure augmente fortement avec l'élévation de la température. Le volume d'usure passe en effet de 0,014 mm^3 à température ambiante à 0,06 mm^3 à 150°C. Le coefficient de frottement moyen oscille quant à lui entre 0,49 et 0,59. Cet intervalle de température est appelé par la suite **domaine I** et correspond à un régime d'usure dite sévère ;
2. Entre 150°C et 300°C, l'usure chute de manière drastique, en passant de 0,06 mm^3 à 150°C à 0,0014 mm^3 à 300°C. Le coefficient de frottement moyen est plutôt instable dans ce domaine et oscille entre 0,45 et 0,68. Le maximum de frottement est trouvé à 230°C alors que l'usure à cette température a déjà fortement chuté. Cet intervalle de température est appelé par la suite **domaine II** et correspond à un domaine transitoire entre usure sévère et usure douce ;
3. Entre 300°C et 600°C, l'usure est très faible et relativement constante puisque le volume d'usure est inférieur à 0,001 mm^3. Le volume d'usure entre 150°C et 300°C a été

divisé par 40. Le coefficient de frottement moyen est lui aussi stable puisque il oscille entre 0,35 et 0,45. D'après la littérature, ce domaine est associé à la formation de la tribocouche protectrice appelée *glaze layer*. Cet intervalle de température est appelé par la suite **domaine III** et correspond à un régime d'usure dite douce.

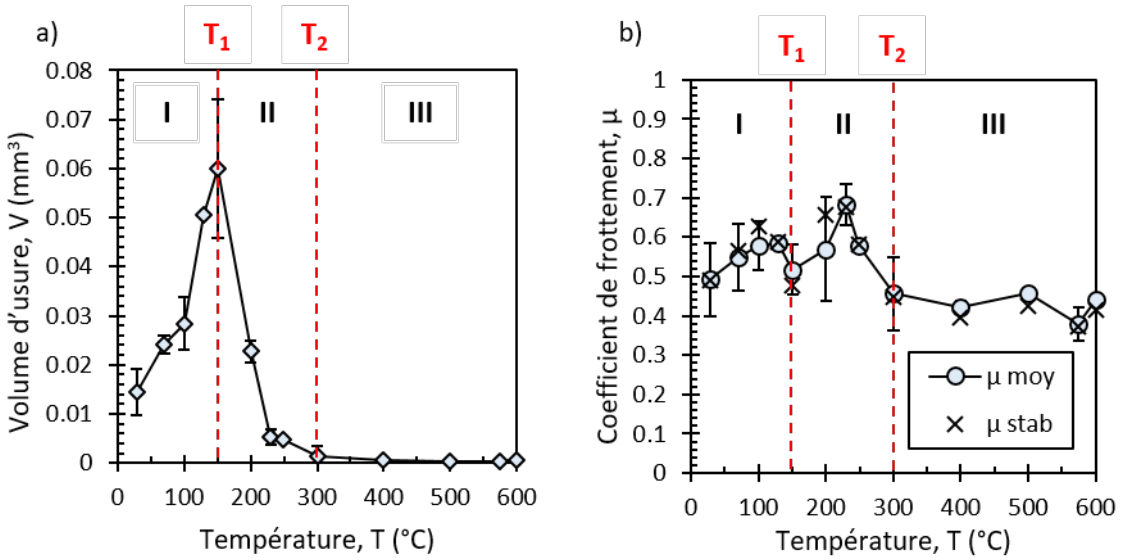

FIGURE 3.1 – Effet de la température sur : a) le volume d'usure ; b) les coefficients de frottement moyens et stabilisés associés ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$)

Les températures de transition entre chacun des trois domaines sont écrites T_1 et T_2, avec $T_1 = 150^{\circ}C$ et $T_2 = 300^{\circ}C$. Dans chacun des domaines, une température de référence est considérée : 100°C pour le domaine I, 230°C pour le domaine II et finalement 575°C pour le domaine III.

Les courbes présentées dans la figure 3.1 montrent des variations d'usure typiques d'un contact métallique en fonction de la température. Un aspect intéressant de cette étude est la mise en évidence d'une très forte augmentation de l'usure jusqu'à 150°C. Deux hypothèses sont évoquées dans la littérature pour expliquer cette évolution : la transformation de la nature des oxydes [63, 80, 111] et l'augmentation du taux d'oxydes [112]. Chacune des hypothèses sera évaluée dans ce chapitre. La chute drastique de l'usure et celle du coefficient de frottement, dans une moindre mesure, sont classiquement associées à l'apparition de la tribocouche protectrice appelée "glaze layer". L'apparition de cette tribocouche s'explique généralement par la compaction et le frittage des débris d'usure formés durant le processus d'usure initial [81, 82]. Ce processus est thermiquement activé, puisque le principal phénomène mis en jeu est la diffusion d'espèces chimiques d'une particule d'usure à une autre. Des changements de mécanismes importants semblent ainsi avoir lieu et l'étude du coefficient de frottement confirme ces discontinuités.

3.1.2 Analyse du coefficient de frottement

La figure 3.2 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les températures caractéristiques des trois domaines identifiés. À 100°C (I), le coefficient de frottement augmente progressivement de 0,4 à 0,7 et présente des instabilités. Le comportement du coefficient de frottement à 230°C (II) est similaire au comportement à 100°C, c'est-à-dire qu'il augmente progressivement, bien que celui-ci atteigne son état stabilisé plus rapidement (même valeur finale pour les deux essais en question). À 300°C et 575°C (III), l'allure globale est différente : le coefficient de frottement augmente très rapidement

vers une valeur maximale, de l'ordre de 0,8, pour ensuite diminuer vers sa valeur stabilisée, peu fluctuante.

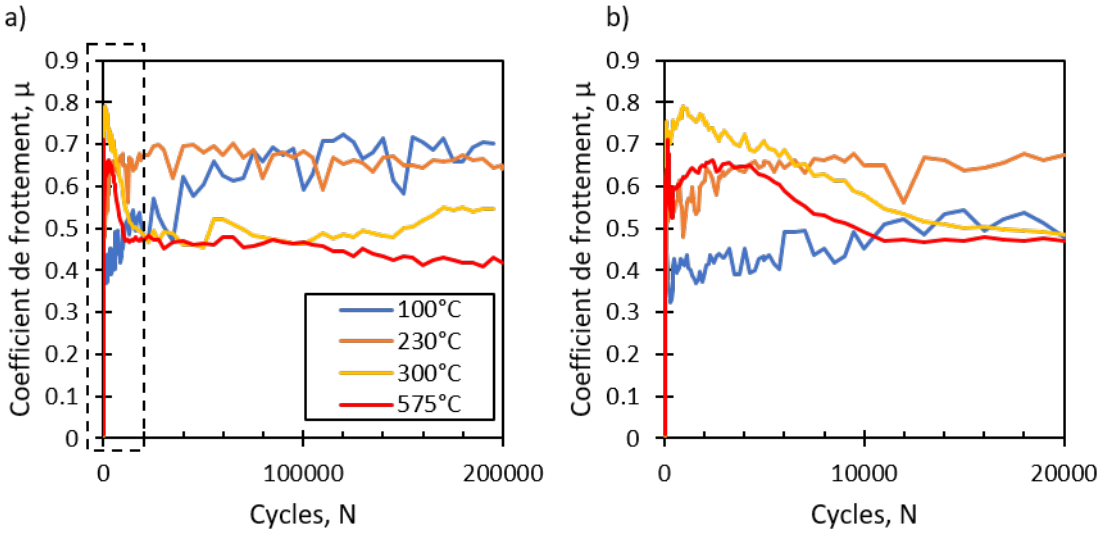

FIGURE 3.2 – a) Évolution du coefficient de frottement à 100°C, 230°C, 300°C et 575°C ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$) ; b) zoom sur les 20 000 premiers cycles

Le coefficient de frottement est donc un indicateur intéressant concernant les changements de mécanisme d'usure. Outre la diminution du coefficient stabilisé avec l'augmentation de la température, l'apparition, à partir de 300°C, d'un maximum de frottement en début d'essai indique un changement de l'interface. Des auteurs [113] ont montré que l'élévation du coefficient de frottement pouvait être induite par une forte adhésion métal/métal. Ici, l'hypothèse serait que des températures élevées amplifient les phénomènes d'adhésion entre la céramique et le métal (ou les débris oxydés) pendant la période de rodage.

3.1.3 Analyse optique

La morphologie des traces d'usure est également impactée par la température (figure 3.3). Pour le domaine des basses températures (I), les traces d'usure côté HS25 sont larges, profondes et présentent une quantité importante d'oxydes de couleur noire. Du côté de l'alumine, il y a très peu de transferts. Les analyses par profilométrie 3D confirment des épaisseurs quasi-nulles des dépôts observés (figure 2.15). Au delà de la température de transition T_1, les traces d'usure sur le HS25 sont plus petites, brillantes et présentent des stries dans la direction parallèle au glissement. Le transfert côté alumine semble être plus important qu'à basse température mais il reste encore négligeable si l'on considère les analyses profilométriques. Au-delà de T_1, un tribo-corps protecteur se forme à l'interface, entre l'alumine et le HS25.

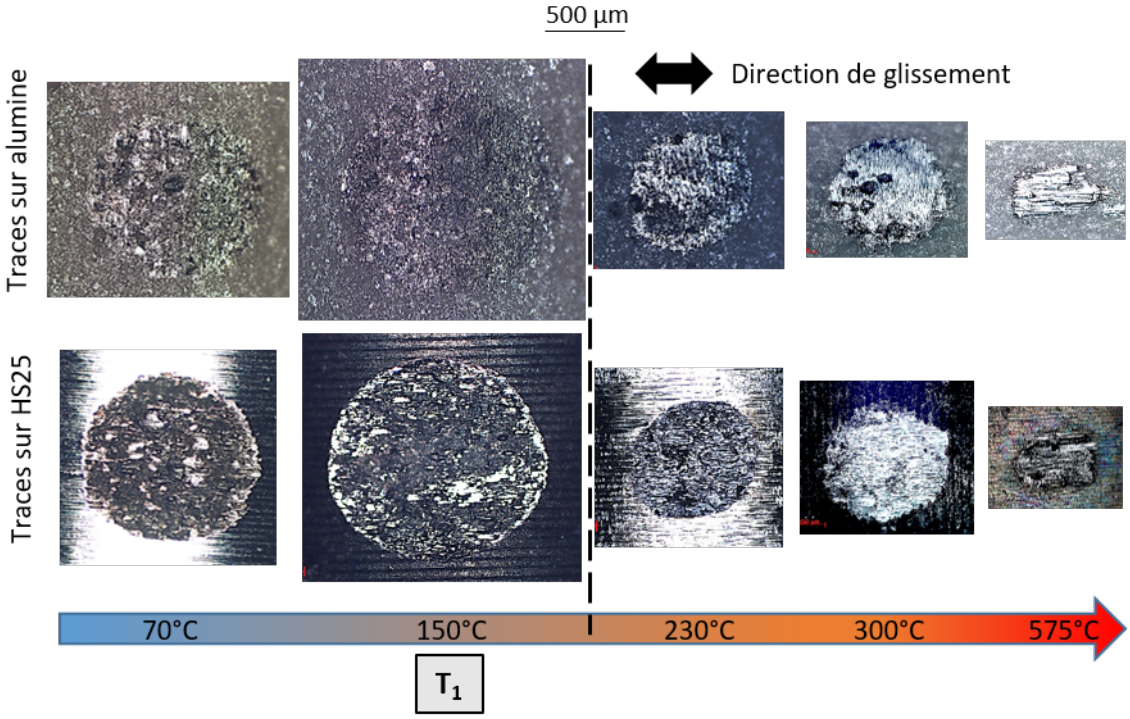

FIGURE 3.3 – Images optiques des traces d'usure obtenues à différentes températures d'essai ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$)

Pour conclure, l'analyse tribologique du contact fait apparaître une discontinuité dans les mécanismes d'usure pour une température de transition égale à 150°C (T_1). Le coefficient de frottement présente également des différences selon la température en terme d'évolution et de valeur stabilisée. Trois domaines d'usure on été définit par cette analyse (I, II et III) et correspondent pour l'instant à des plages de température précises (figure 3.1). Les sections suivantes s'attachent donc à étudier de manière plus approfondie ces domaines d'usure.

3.2 Endommagement du domaine I

Dans cette section, le mécanisme d'endommagement du domaine I ($T \leq T_1$) est analysé, en s'intéressant notamment à la morphologie des traces, à la cinétique d'endommagement et à l'influence d'autres paramètres tribologiques sur l'usure. Un scénario d'endommagement est ainsi mis en évidence de cette analyse phénoménologique, qui sera, dans le chapitre 4, traité de manière analytique.

3.2.1 Morphologie des traces d'usure

La figure 3.4 présente quelques vues d'une trace d'usure formée dans le domaine I et observée au MEB (mode SE). L'image 3.4.a présente une vue globale de la trace où l'on distingue la présence de nombreux cratères d'abrasion. L'image 3.4.b est un zoom de l'un de ces cratères, parsemé de micro-stries d'abrasion. À l'extérieur de ces cratères, des amas de débris pulvérulents sont présents, comme le montre l'image 3.4.d. L'image 3.4.c présente la formation d'un cratère par écaillage de la couche. Les stries dans les cratères supposent ainsi que l'écaille formée reste coincée dans son logement et raye la surface par l'action du glissement imposé.

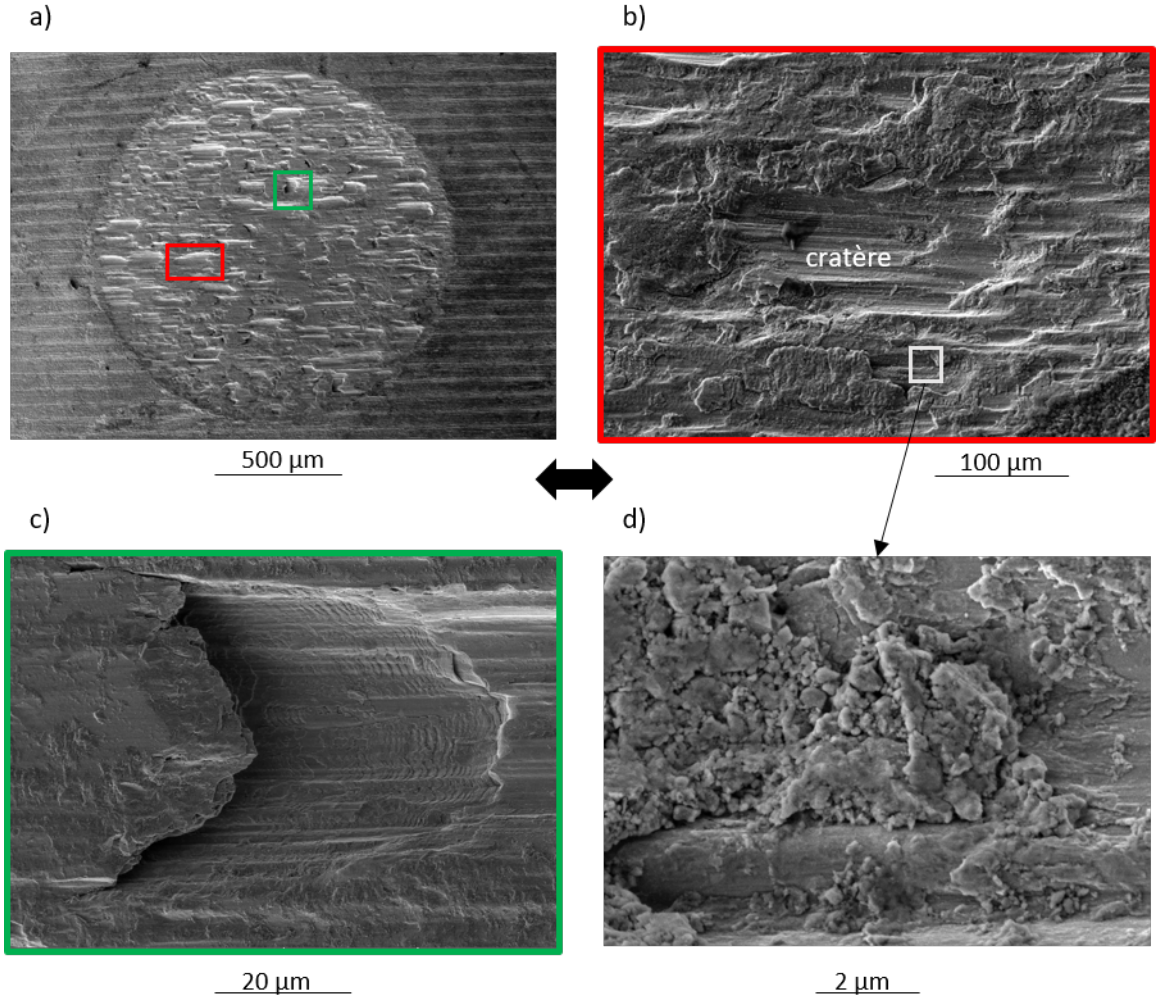

FIGURE 3.4 – Clichés MEB-SE d'une trace d'usure du domaine I ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 100^{\circ}C$)

Les images de la figure 3.5 présentent une trace d'usure du domaine I vue en coupe. On constate la présence (figure 3.5.a) d'un cratère de profondeur conséquente, environ 20 µm, comme ceux observés dans la figure 3.4. À gauche de ce cratère, il est possible de deviner la formation d'une écaille, mise en évidence par la présence d'une grande fissure parallèle à la surface. Les images 3.5.b et 3.5.c ont été réalisées pour un grandissement plus important et en dehors d'une cupule. À cette échelle, la surface est recouverte d'une couche peu compacte et oxydée de débris agglomérés. En effet, la figure 3.5.d, qui présente une cartographie élémentaire de l'oxygène de la zone illustrée dans la figure 3.5.c, montre une oxydation de l'interface sur 5 - 10 µm de profondeur. De plus, les analyses EDX présentées dans le tableau 3.1 et réalisées dans le gros débris présent dans l'image 3.5.c (spot 1) rend compte d'une quantité importante d'oxygène, 32 % massique, ainsi que la présence des principaux éléments d'alliage (Co, Ni, W, Cr). Par ailleurs, la taille des débris est conséquente, de l'ordre de quelques micromètres. Sur l'image 3.5.b, la présence de débris oxydés semble initier la fissuration dans le substrat pouvant ainsi amener à des **processus d'écaillage accélérés par l'oxydation**.

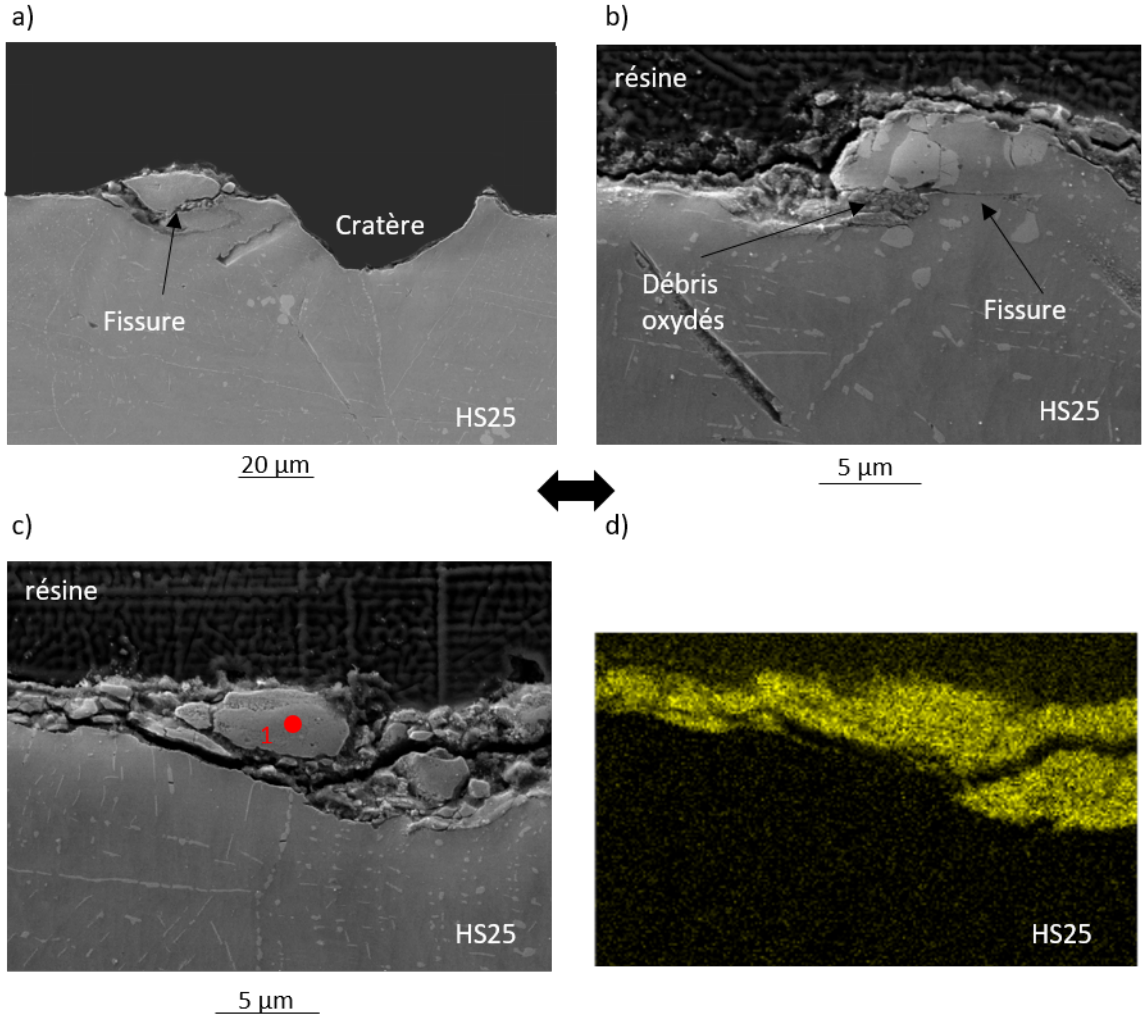

FIGURE 3.5 – a), b) et c) Clichés MEB-SE d'une trace d'usure vue en coupe du domaine I. d) Cartographie EDX de l'oxygène - raie K ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 100^{\circ}C$)

Dans les années 70, Suh proposa un scénario d'usure par délaminage [37]. Selon lui, sous l'action du chargement tangentiel cyclique, la matière se cisaille, et des fissures sont initiées. La propagation des fissures est facilitée par un phénomène de fatigue, induit par le chargement tangentiel cyclique. Lorsque les fissures se rejoignent, elles permettent le détachement d'écailles de l'interface. Cette hypothèse de fatigue induisant la formation d'écailles est confirmée par le cliché de la figure 3.4.c qui laisse apparaître des stries orthogonales au plan de fissuration. Celles-ci pourraient être associées à des stries de propagation de fissuration telles qu'observées classiquement dans les faciès de rupture par fatigue. Cependant, associé à ce processus de délamination par fatigue, il est mis en évidence un processus prépondérant d'oxydation (figures 3.5.d et 3.5.c). Il est également possible de supposer que la présence de

TABLE 3.1 – Semi-quantification EDX du troisième corps à 100°C (% massique)

Zone	Co	O	Ni	W	Cr
1	39,2	31,6	11,6	10,1	7,57

fissures favorise la diffusion de l'oxygène et donc l'oxydation de l'interface (figure 3.5.b).

3.2.2 Cinétique d'endommagement

Cinétique d'usure

L'évolution du volume d'usure et du coefficient énergétique d'usure à 100°C en fonction du nombre de cycle est présentée dans la figure 3.6. L'usure évolue dans ce domaine de manière globalement linéaire, avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0.96 pour la régression linéaire. Cela suppose donc un processus d'abrasion linéaire et continue dans l'intervalle [0 ; 300 000] tel que décrit par la loi de Archard [20]. Le coefficient α présente quant à lui une décroissance avec le nombre de cycle, signifiant un ralentissement de la cinétique d'usure. La forte décroissance en début d'essai s'explique par une usure exacerbée due aux fortes pressions de contact imposées initialement au système.

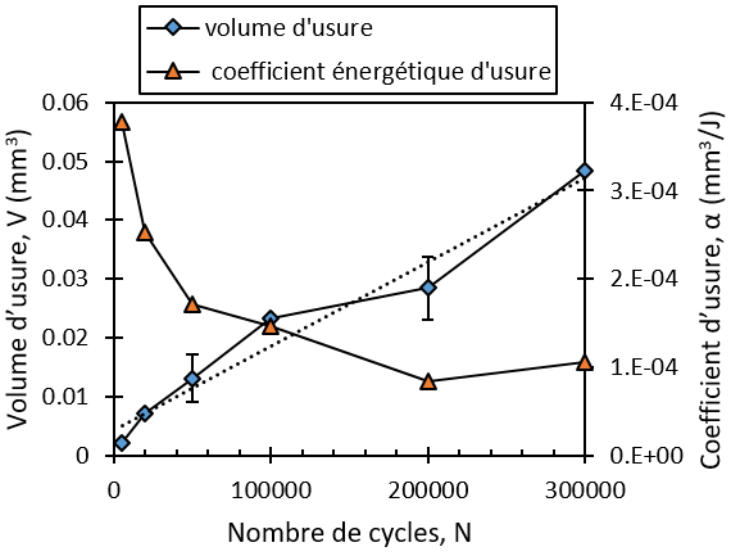

FIGURE 3.6 – Évolution du volume d'usure et du coefficient énergétique d'usure α en fonction du nombre de cycles ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $f = 50Hz$, $P = 50N$, $T = 100°C$)

La linéarité du processus d'usure est confirmée par la morphologie identique des traces suivant le nombre de cycles (figure 3.7). Deux images MEB sont présentées pour un faible nombre de cycles (20 000 cycles) et montrent la génération d'une multitude de débris oxydés formant une couche de débris relativement compacte en surface. À cette étape du processus d'usure, peu d'écailles sont observées, sauf parfois en bordure de trace. Ainsi, il serait possible d'expliquer les variations autour de la régression linéaire présentée dans la figure 3.6 par une cinétique d'usure à deux vitesses. Il existe en effet un processus abrasif rapide, par éjection de la couche d'oxyde nouvellement formée et un processus d'écaillage plus long, car dépendant de la vitesse de propagation des fissures en sous-couche, et donc du chargement du contact.

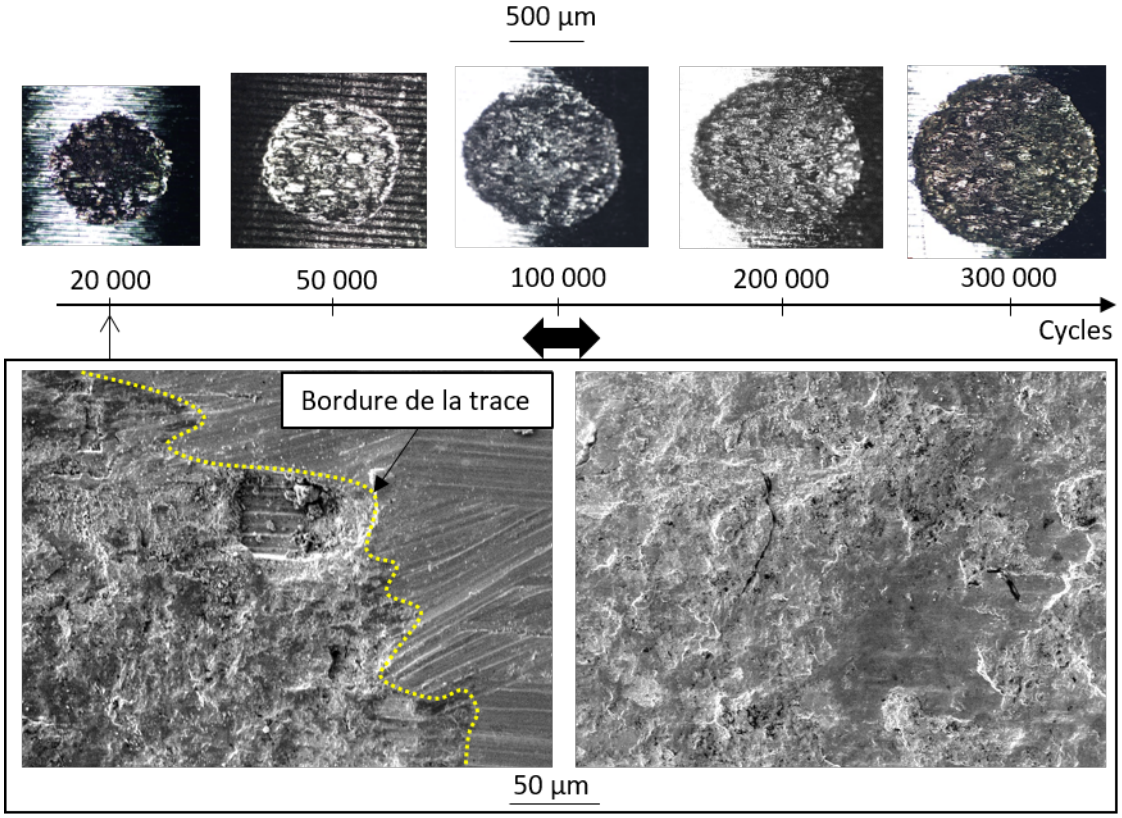

FIGURE 3.7 – Évolution de la morphologie des traces d'usure à 100°C par analyse optique. Détails des traces dans le régime transitoire par imagerie MEB-SE à N = 20 000 ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$, $T = 100^{\circ}C$)

Évolution des pressions de contact

Précédemment, dans le chapitre 2 (section 2.5), il a été noté que le chargement imposé en début d'essai implique une forte pression de contact initiale et une plastification du HS25 en surface. Cette forte pression de contact initiale est en réalité très rapidement effacée par l'usure. On considère la pression nominale finale p_{nom} exprimée par :

$$p_{nom} = \frac{P}{A_{nom}} \tag{3.1}$$

Où P est l'effort appliqué et A_{nom} l'aire finale de la trace d'usure (surface apparente). La configuration cylindres-croisés adoptée ici, où l'alumine est en mouvement contre le HS25, implique que l'aire finale de la trace d'usure est bien égale à l'aire de contact finale. Autrement dit, cette configuration assure que toute la surface usée côté HS25 soit toujours en contact avec l'alumine et donc, cachée de l'environnement extérieur.

D'après la figure 3.8, la pression nominale finale chute très rapidement après le début de l'essai : c'est la période de rodage où l'usure homogénéise la répartition du champs de pression surfacique. La pression moyenne décroit par la suite lentement vers des valeurs faibles. Il convient de noter que la décroissance de la pression nominale est très faible comparé à celle du volume d'usure. D'après Bowden & Tabor [36] et Archard [20], les processus d'abrasion dans un système à deux corps ont lieux au niveau des aspérités. Aussi il est nécessaire de considérer l'aire réelle de contact A_r telle que :

$$A_r = \frac{P}{H_{HS25}} \tag{3.2}$$

Où H_{HS25} est la dureté de l'alliage HS25, corps le plus mou. Ainsi, l'aire réelle de contact, très inférieure à l'aire apparente, est dépendante de deux grandeurs constantes pendant les essais, expliquant les différences de variation entre pression nominale et volume d'usure.

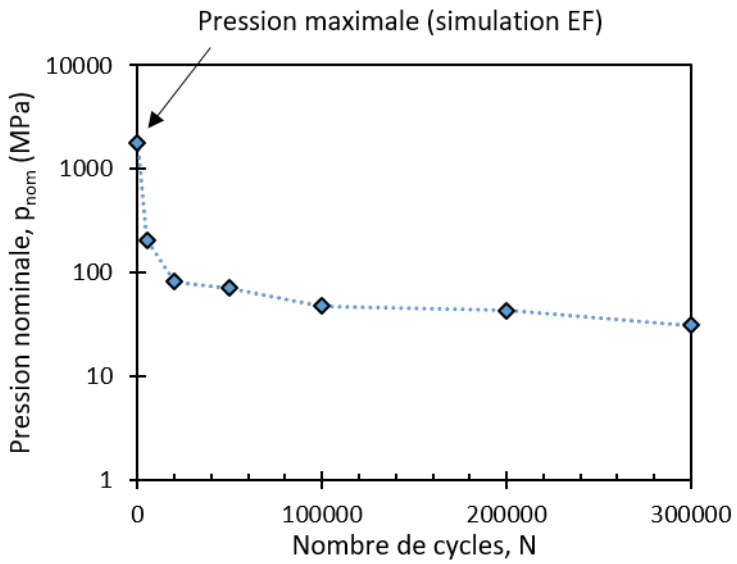

FIGURE 3.8 – Évolution de la pression nominale en fonction du nombre de cycles à 100°C ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)

3.2.3 Étude paramétrique

Dans cette section, une étude paramétrique est réalisée afin de quantifier l'effet des paramètres tribologiques sur les processus d'usure. Pour cela, on considère le volume d'usure total du tribosystème, V, ainsi que le coefficient énergétique d'usure, α. La figure 3.6 montre une réponse linéaire de l'usure en fonction du nombre de cycles, ce qui rend possible une analyse en terme de rendement énergétique d'usure α.

Effet de la fréquence

La fréquence présente un effet marqué sur le volume d'usure et le coefficient énergétique d'usure (figure 3.9). L'évolution de ces deux grandeurs est similaire en fonction de la fréquence. L'évolution de l'usure à 100°C présente une très forte dépendance à la fréquence d'oscillation du système. Plus la fréquence est élevée et plus l'usure diminue. Cette tendance a été également décrite par l'équipe de Shipway [112, 114], par Garcia [75] ou encore par Fouvry [29, 115] qui l'attribuèrent à une synergie entre usure abrasive et oxydation de l'interface. En effet, on peut supposer qu'une couche d'oxyde se forme à l'interface entre chaque passage de l'alumine. La cinétique de croissance de la couche dépendant de la température et du temps [67], plus la fréquence augmente et plus le temps entre deux passages diminue. La couche d'oxyde est alors plus fine à haute fréquence et génère ainsi un volume d'usure par cycle plus faible. Par ailleurs, le point à 1 Hz présente une forte discontinuité avec l'ensemble des autres essais réalisés. L'expertise de la trace obtenue à 1 Hz (figure 3.9.c) montre en fait que l'interface a basculé dans un régime d'usure douce (de type domaine II) avec la formation d'un troisième corps protecteur qui réduit considérablement la cinétique d'usure.

Le processus d'usure continue par oxydo-abrasion n'est alors plus effectif. Cela montre que la fréquence peut aussi jouer un rôle sur la transition usure sévère/usure douce.

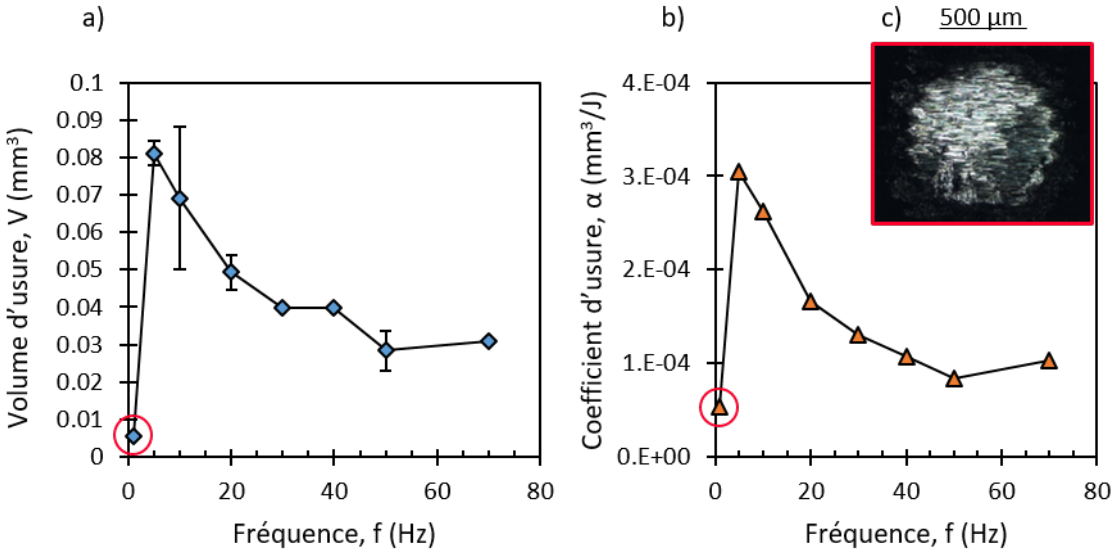

FIGURE 3.9 – Effet de la fréquence sur : a) le volume d'usure ; b) le coefficient énergétique d'usure α ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $T = 100^{\circ}C$). c) Image optique de la trace d'usure générée à 1 Hz

Effet de la température

Au début de ce chapitre, l'effet de la température sur l'usure a été discuté (paragraphe 3.1.1). La figure 3.10.a rappelle la croissance du volume d'usure en fonction de la température, et la figure 3.10.b montre que la même tendance est observée pour le coefficient énergétique d'usure.

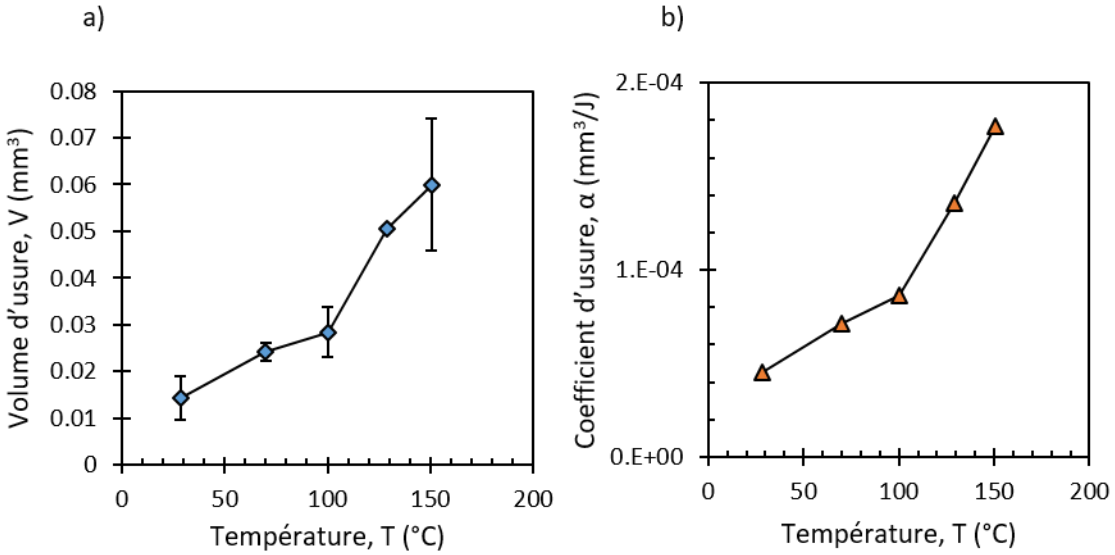

FIGURE 3.10 – Effet de la température sur : a) le volume d'usure ; b) le coefficient énergétique d'usure α ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)

Cette augmentation de l'usure et du coefficient énergétique d'usure est à relier à un phénomène d'oxydation de l'interface de plus en plus important. Tout comme l'effet de la fréquence

sur l'usure, la température favorise une croissance importante d'oxydes à l'interface et donc favorise la génération d'un volume d'usure par cycle plus important.

Effet de l'ouverture de cycle et de la force normale

L'usure dans le domaine I est fortement dépendante de l'amplitude (figure 3.11) : plus l'amplitude de glissement augmente et plus le volume d'usure augmente. En revanche, le contact ne respecte pas la loi de Archard qui prédit une invariance du coefficient énergétique d'usure en fonction de l'amplitude de débattement. Dans notre cas, le coefficient d'usure augmente également avec l'ouverture de cycle, signifiant que l'endommagement n'est pas uniquement dû à un processus classique d'usure abrasive. Il est communément admis [33, 113, 116] que la variation de l'amplitude de glissement joue sur le piégeage des débris sous condition de fretting. Ainsi, il serait possible d'attribuer l'augmentation du coefficient d'usure à une **meilleure éjection de débris**, diminuant ainsi le rôle protecteur du lit de particules pulvérulentes. Le concept de circuit tribologique permet alors de comprendre qu'une éjection accrue de débris d'usure favorise sa production afin de maintenir une épaisseur de troisième corps constante à l'interface.

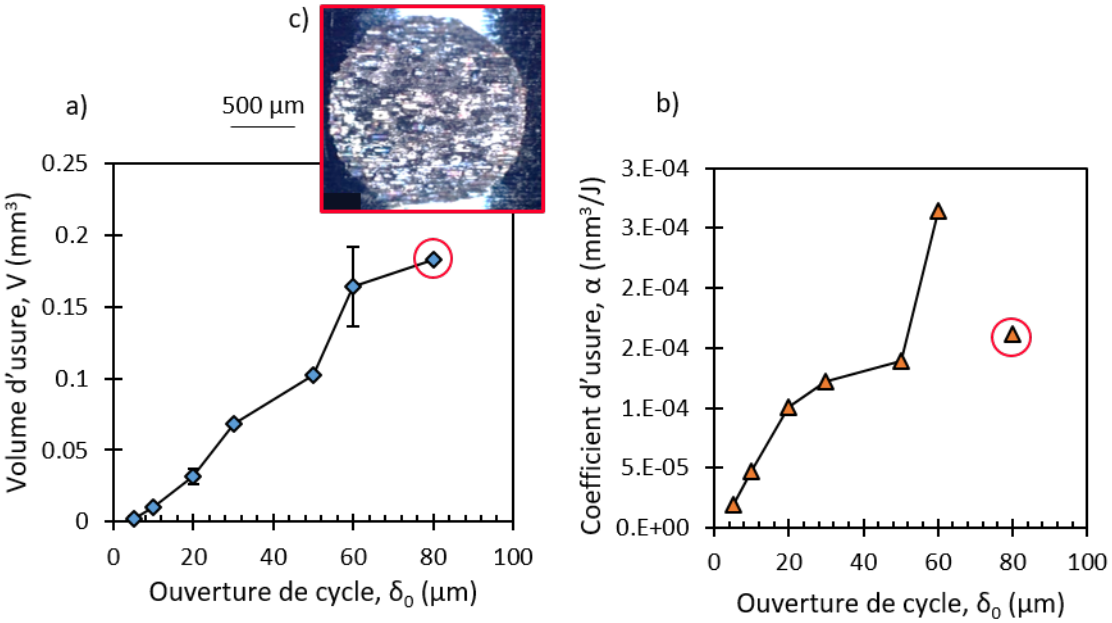

FIGURE 3.11 – Effet de l'ouverture de cycle sur : a) le volume d'usure ; b) le coefficient énergétique d'usure. c) Image optique associée au point encerclé ($N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$, $T = 100^{\circ}C$)

Dans ce cas-ci, le contact semble être très réactif à l'environnement ambiant (phénomène d'oxydation). Ainsi, il est possible d'imaginer que, tout comme la fréquence, l'amplitude permet de jouer sur les **processus d'oxydation**. Fouvry *et al.* ont par exemple montré que l'accessibilité de l'oxygène avait un rôle important dans les processus d'usure [29, 53]. Dans cette étude, l'augmentation de l'amplitude de glissement peut aussi être assimilée à un facteur provoquant une meilleure "oxygénation de l'interface", et donc à une usure plus importante. Par ailleurs, les traces d'usure associées possèdent toutes la même morphologie (identiques à la morphologie présentée dans la figure 3.7), quelle que soit l'ouverture de cycle imposée, minimisant ainsi l'effet des débris sur le processus d'usure. Il existe une seule exception qui est le point encerclé dans les figures 3.11.a et 3.11.b, dont l'image optique montre un début de formation d'un troisième corps protecteur (présence de zones brillantes, typiques du domaine II) et donc une modification de la rhéologie de l'interface. Si l'on considère l'hypothèse que

l'augmentation de l'ouverture de cycle favorise l'éjection des débris, il est alors difficile d'expliquer la formation d'un troisième corps lubrifiant pour les grands débattements. En effet, la formation de ce troisième corps par compactage des débris suppose la présence d'une quantité suffisante de débris à l'interface. Une autre hypothèse à avancer serait l'élévation des températures flash à l'interface lorsque le débattement (et donc la vitesse moyenne de glissement) augmente. Cet aspect sera discuté lors de la construction d'un modèle d'endommagement par usure, dans le chapitre 4.

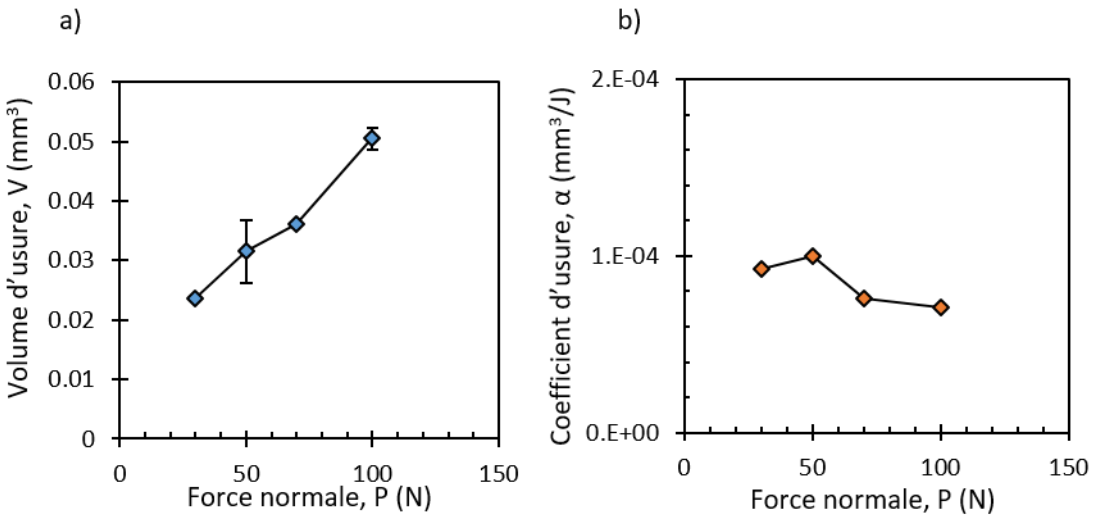

FIGURE 3.12 – Effet de la force normale sur : a) le volume d'usure ; b) le coefficient énergétique d'usure ($N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 100°C$, $\delta_0 = \pm 20\mu m$)

L'effet de la force normale est quant à lui très classique puisque le volume d'usure V présente une évolution linéaire confirmant les hypothèses de Archard sur le processus d'abrasion (figure 3.12). Par ailleurs, la quasi constance du coefficient d'usure α valide un processus d'abrasion pur.

3.2.4 Proposition d'un scénario d'endommagement

Plusieurs modes d'usure s'additionnent dans le domaine I (associé aux basses températures), récapitulés dans la figure 3.13. La présence de stries d'abrasion suggère l'effet abrasif de l'alumine, dure, sur l'alliage de cobalt, mou. Les nombreux cratères présents dans la trace résultent d'un processus d'écaillage, sans doute rendu possible par des phénomènes locaux d'adhésion associés à l'augmentation du coefficient de frottement. Ce processus d'écaillage est également assisté d'un processus d'oxydation. En effet, les fissures présentes dans l'interface vues en coupe sont très souvent oxydées, rendant le matériau plus fragile et plus propice aux phénomènes de fracturation. Pour finir, toute l'interface usée est recouverte d'une pellicule d'oxydes, induisant par la suite un processus d'usure par abrasion à trois corps confirmé par la linéarité de la cinétique d'endommagement. L'étude paramétrique montre également une forte dépendance aux phénomènes d'oxydation (forte dépendance à la fréquence et à la température), qui semble être prépondérante dans la réponse tribologique du contact par rapport à l'aspect fatigue d'interface. Ce domaine est donc la combinaison en synergie d'un processus d'abrasion et d'oxydation. Ce mécanisme d'endommagement sera ainsi appelé **usure par oxydo-abrasion** dans la suite du manuscrit et correspond à un mécanisme d'endommagement sévère.

Quelques études ont observé cette synergie [75, 112, 114, 115], bien qu'aucune d'entre elles n'a de vision très claire des phénomènes physico-chimiques impliqués dans ce domaine, ou ne

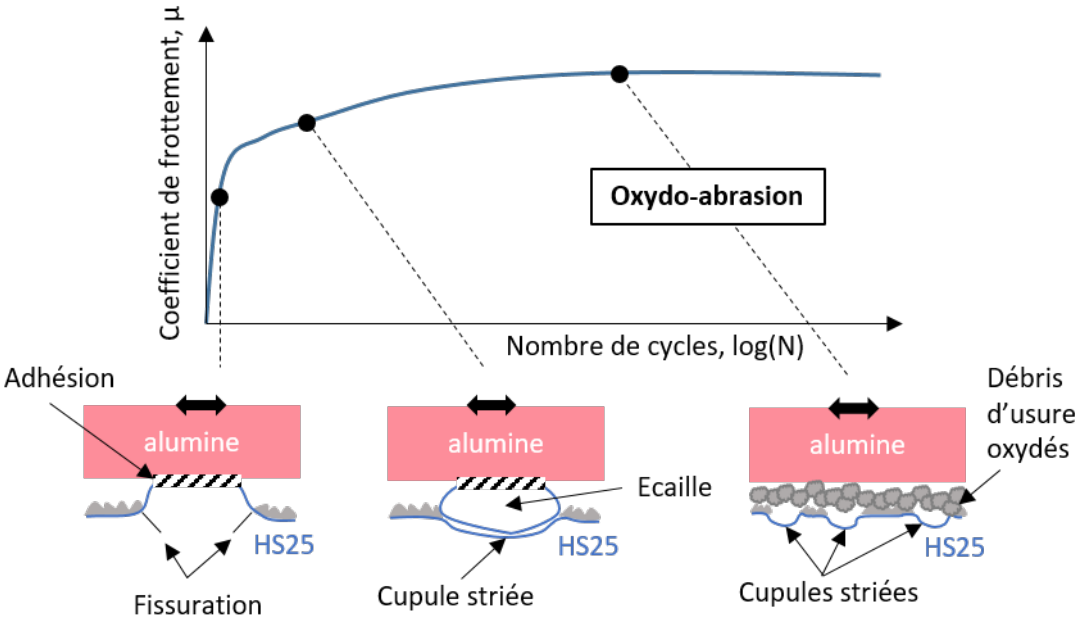

FIGURE 3.13 – Proposition d'un scénario d'usure pour le domaine des basses températures (I)

proposent pas de formalisation robuste. C'est pourquoi le chapitre 4 s'attachera à formaliser analytiquement ce processus d'usure par oxydo-abrasion afin de bâtir une loi d'usure capable de prédire les évolutions décrites dans cette section (variation en fonction de la température, fréquence, nombre de cycles, force normal, amplitude de débattement).

3.3 Endommagement des domaines II et III

Dans cette section, la démarche d'analyse développée dans la section précédente pour le cas du domaine I est réitérée pour les domaines II et III ($T > T_1$). De la même manière, les mécanismes d'endommagement sont analysés, en s'intéressant particulièrement à la morphologie des traces, à la cinétique d'endommagement et à l'influence d'autres paramètres tribologiques sur l'usure. Un scénario d'endommagement des domaines II et III est ainsi proposé.

Ainsi, à la suite de cette section, tous les endommagements par usure observés sur la courbe maîtresse de ces travaux de thèse (volume d'usure en fonction de la température, figure 3.1.a) auront été analysés. Par ailleurs, cette analyse de l'usure à moyenne/haute température est primordiale au développement d'une loi d'usure généralisée, capable de décrire l'usure sur une grande gamme de température (chapitre 5). Cette analyse est aussi le point de départ de l'analyse fine physico-chimique et mécanique de la glaze layer, proposée dans le chapitre 6.

3.3.1 Morphologie des traces d'usure

Domaine II

La figure 3.14 présente quelques images MEB d'une trace d'usure typique du domaine II. Dans ce domaine, les traces sont petites et apparaissent recouvertes d'une tribocouche brillante en observation optique. Les images 3.14.a et 3.14.b montrent que la tribocouche est compacte et recouvre une grande partie de la surface. En zoomant sur ce corps, l'image 3.14.c montre qu'elle est constituée de grains relativement petits, d'environ 60 nm, encore discernables par imagerie MEB FEG. L'image 3.14.d montre que dans les creux de la trace, c'est-à-dire en

dehors des zones supportant la charge, les débris sont moins bien agglomérés et de taille plus importante car ils n'ont pas été broyés suffisamment longtemps par l'action tribologique.

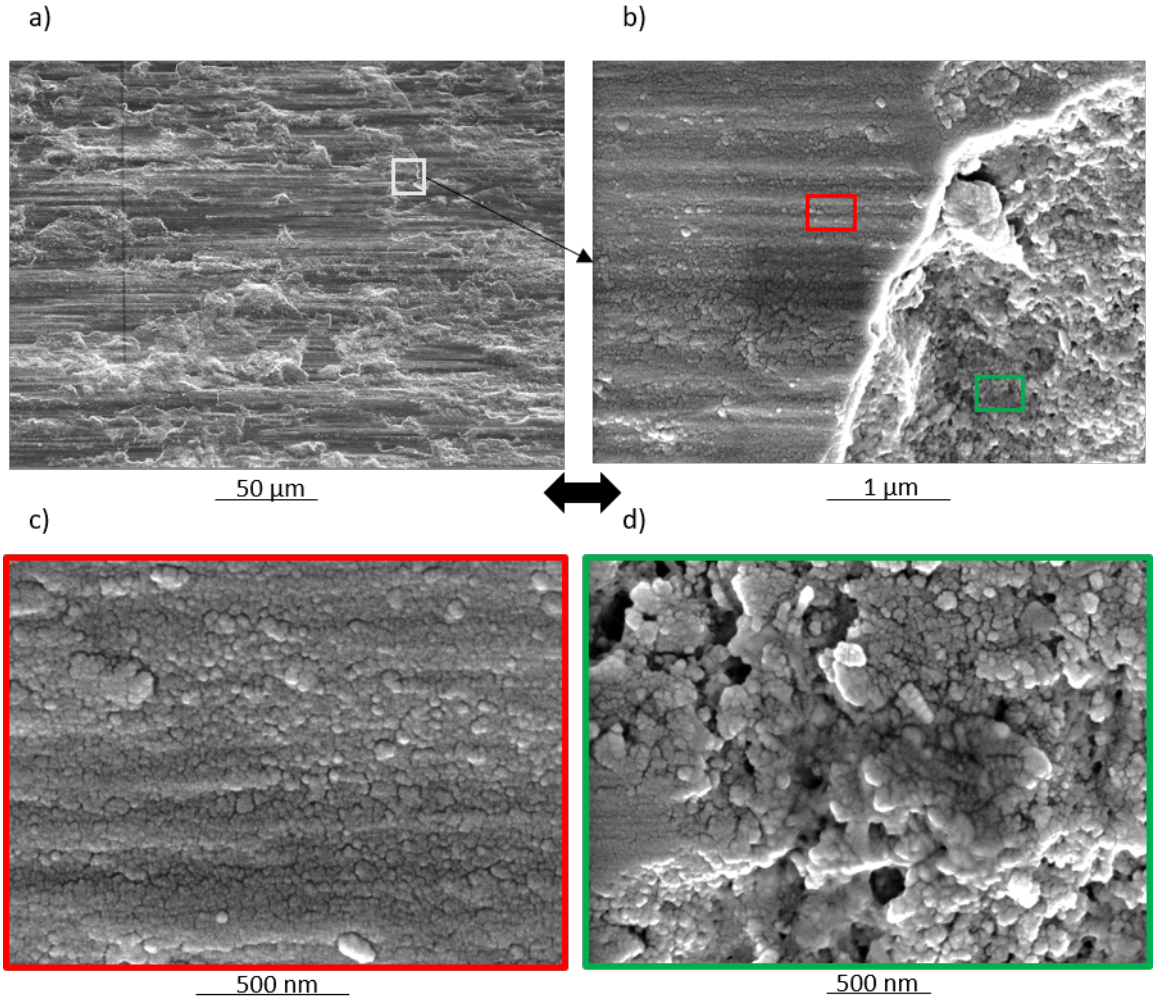

FIGURE 3.14 – Clichés MEB-SE d'une trace d'usure du domaine II ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 230^{\circ}C$)

La figure 3.15 présente des vues en coupe d'un échantillon frotté à 230°C. L'échantillon a été désenrobé avant observation, c'est pourquoi il est possible d'apercevoir une vue isométrique de l'échantillon (observation couplée de la surface frottante et de la coupe transversale). L'épaisseur du troisième corps est fine, environ 2 µm. L'analyse EDX réalisée sur l'image 3.15.b confirme que ce troisième corps est oxydé (tableau 3.2) avec environ 34 % massique d'oxygène. On retrouve également les éléments d'alliage du HS25 (Co, Ni, W, Cr).

TABLE 3.2 – Semi-quantification EDX du troisième corps à 230°C (% massique)

Zone	Co	O	Ni	W	Cr
2	35,5	33,9	7,03	9,35	14,2

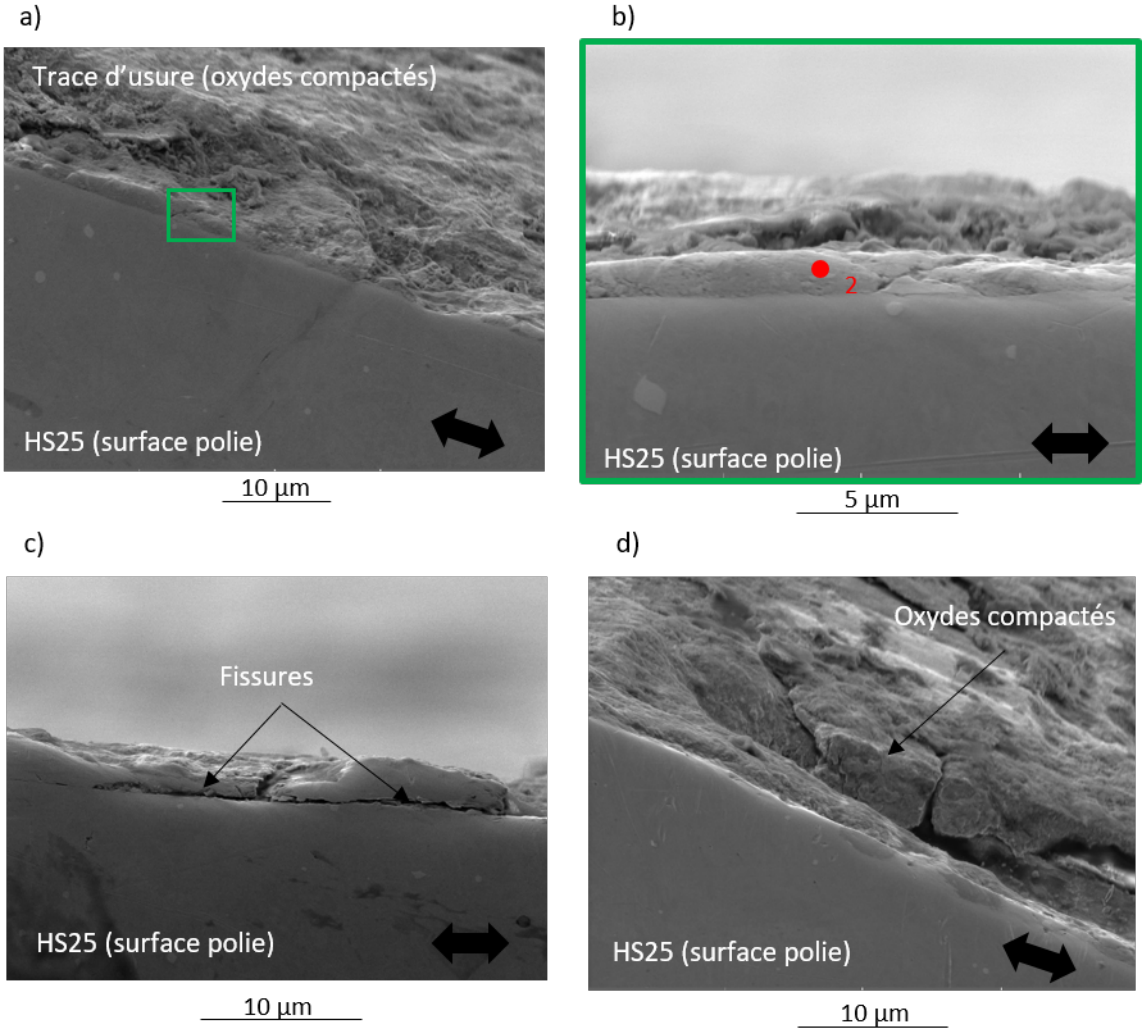

FIGURE 3.15 – Clichés MEB-SE d'une trace d'usure vue en coupe du domaine II où l'échantillon est désenrobé ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 230^{\circ}C$)

La morphologie à 230°C est totalement différente de celle observée à 100°C. Le troisième corps est beaucoup plus compact et présente également de nombreuses fissures (figures 3.15.c et 3.15.d). L'affinement de la taille des débris dans le contact à 230°C par rapport à 100°C peut s'expliquer par une meilleure rétention de ces derniers dans l'interface et donc à un broyage et un compactage plus avancé. D'après Jiang [68], dès lors que la force d'adhésion entre deux particules est plus élevée que l'effet du chargement (équation 1.15), les particules commencent à s'agglomérer (ceci étant favorisé par l'élévation de la température). Ainsi, plus les particules sont retenues dans l'interface, plus elles sont broyées, et plus elles ont tendance à se compacter. Entre 100°C et 230°C, les particules d'usure ont vu leur taille passer de quelques micromètres à moins d'une centaine de nanomètres, ce qui induit des changements rhéologiques significatifs dans l'interface. Si l'on reprend la théorie du troisième corps, Fillot [51] avance que le processus d'usure est la résultante d'un équilibre des masses dans le contact. Ainsi, il existe une forme de compétition entre flux entrant (c'est-à-dire production de débris) et flux sortant (c'est-à-dire éjection de débris). Cet équilibre introduit une stabilisation du lit de débris dans l'interface, et en particulier de son épaisseur. Appliquée à ce travail, cette théorie confirme donc qu'une meilleure adhésion des débris entraîne une diminution du flux sortant et donc, par équilibrage, une diminution du flux entrant (figure 3.16). Il en résulte

alors une réduction de la cinétique d'usure globale. Le volume d'usure est donc plus faible qu'à 100°C.

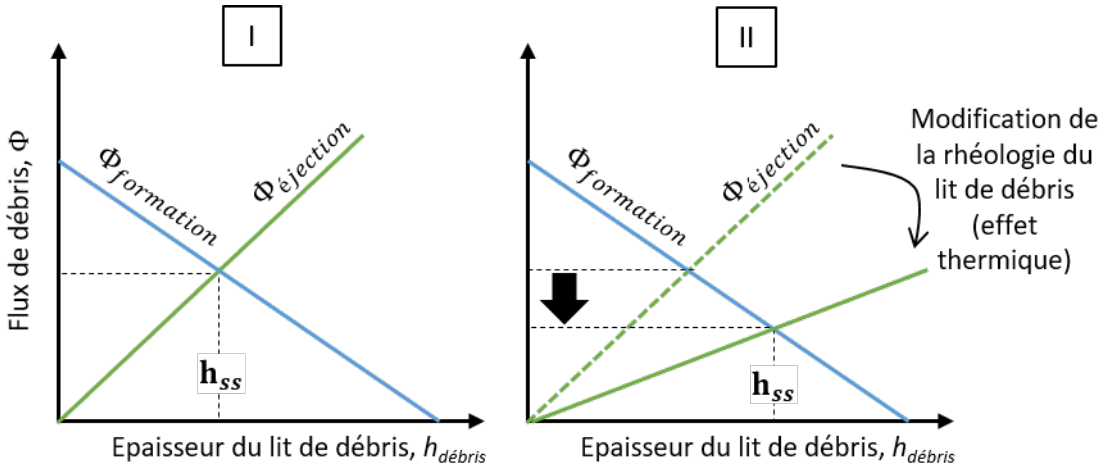

FIGURE 3.16 – Illustration du concept d'équilibre des flux de débris appliqué au passage de l'usure sévère (I) à l'usure douce (II)

Domaine III

La figure 3.17 présente quelques images d'une trace d'usure du domaine III. Dans ce domaine, l'usure est très faible et les traces sont ainsi très petites. Les images 3.17.a et 3.17.b montrent que la tribocouche semble plus compacte que dans le domaine II. En effet, aucun débris n'est discernable en zoomant dans la couche de glaze layer (figure 3.17.c), bien que l'on puisse apercevoir par endroit un processus de frittage des débris (figure 3.17.d).

L'observation des coupes, exposées dans la figure 3.18, montre un troisième corps d'épaisseur plus conséquente que dans le domaine II. Les images 3.18.a, 3.18.b et 3.18.c confirment que l'épaisseur varie entre 5 et 10 µm. L'image 3.18.d présente une cartographie élémentaire de la concentration en oxygène de l'image 3.18.c. Encore une fois, la tribocouche est oxydée, mais sur une profondeur plus importante que pour les faibles températures. L'analyse EDX, réalisée dans la zone 3 (image 3.18.c) et présentée dans le tableau 3.3, confirme qu'en surface l'oxygène représente 70 % massique de la semi-quantification élémentaire. Cette valeur de concentration en oxygène est bien plus importante que celles mesurées aux températures inférieures (environ 30 % massique à 100°C et 230°C). Cela s'explique par une oxydation importante dans ce domaine de température due à l'activation de phénomènes de diffusion prépondérants.

La glaze layer n'est en revanche pas homogène morphologiquement. Cette tribocouche présente en effet par endroit une mauvaise compaction (figure 3.18.a), des fissures (figure 3.18.b) ou encore des zones faiblement oxydées entourées de zone fortement oxydées (figures 3.18.c et 3.18.d). Elle semble également présenter différentes strates que l'on aperçoit par exemple dans l'image 3.18.c. Ce point sera étudié en détail dans le chapitre 6 .

TABLE 3.3 – Semi-quantification EDX du troisième corps à 575°C (% massique)

Zone	Co	O	Ni	W	Cr
3 (575°C)	21,6	70,1	2,77	1,24	4,35

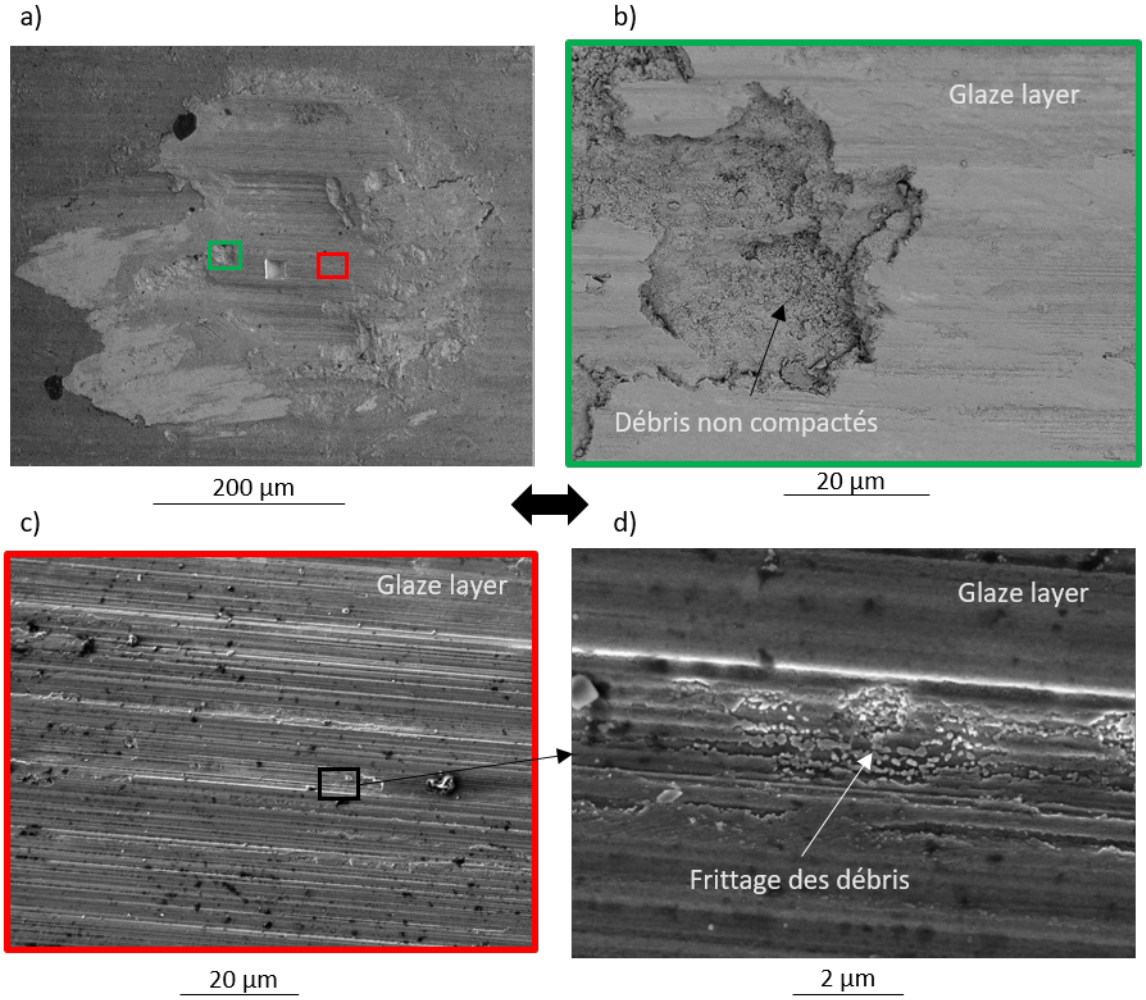

FIGURE 3.17 – Traces d'usure du domaine III : a) et b) clichés MEB-BSE ; c) et d) clichés MEB-SE ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 575^{\circ}C$)

Jiang [70] propose de différencier une tribocouche compacte (domaine II) d'une tribocouche frittée (domaine III). Selon lui, la compaction de débris d'usure est une étape nécessaire à la formation d'une couche de glaze layer par transformation thermochimique de cette dernière, si l'environnement tribologique le permet. Ceci s'applique dans cette étude pour différencier le domaine II du domaine III. Le phénomène de frittage n'intervient alors que pour les hautes températures, après la transition T_2. Pour autant, les comportements tribologiques dans les domaines II et III sont très similaires, comme le confirme l'étude paramétrique suivante. Par abus de langage, on appellera par la suite "glaze layer" toute couche formée dans le domaine II et III, sans distinction particulière.

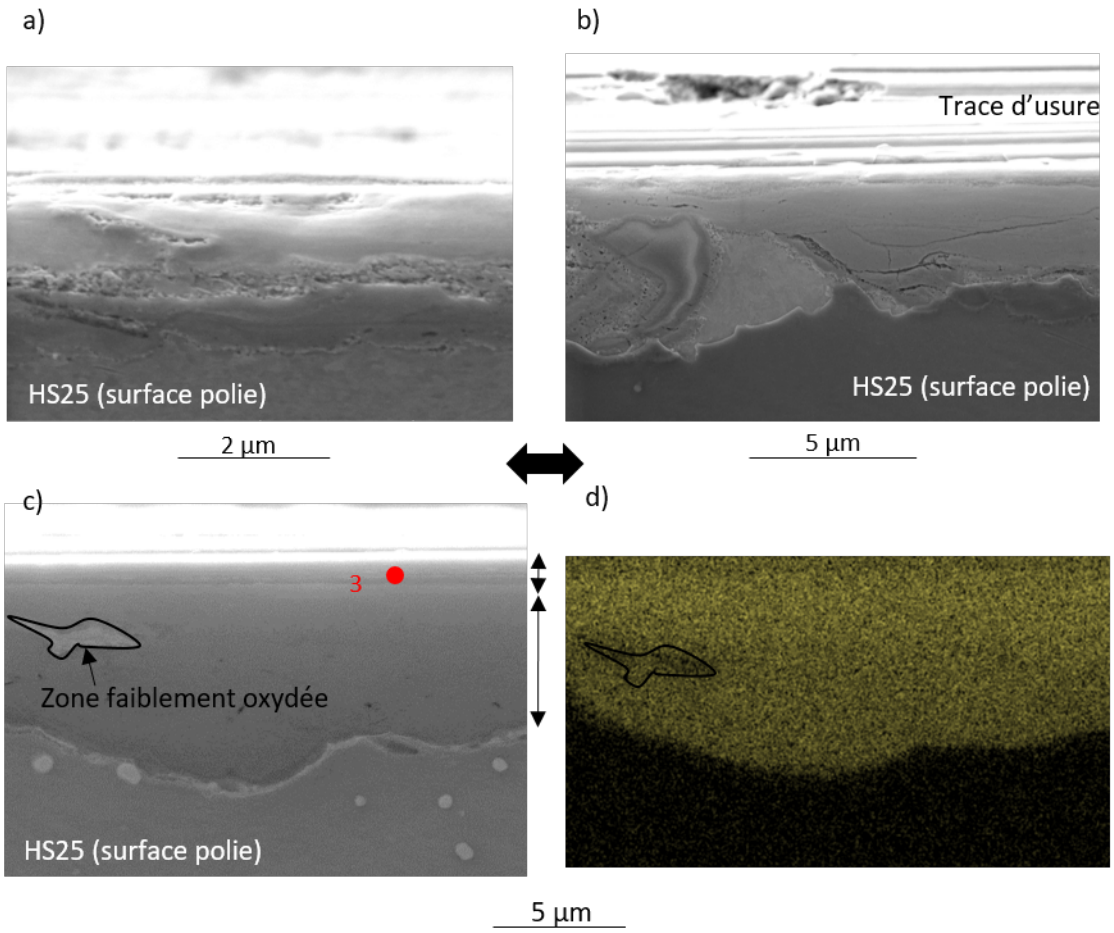

FIGURE 3.18 – a), b) et c) Clichés MEB-SE d'une trace d'usure vue en coupe du domaine III où l'échantillon est désenrobé. d) Cartographie EDX de l'oxygène - raie K ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 575^{\circ}C$)

3.3.2 Cinétique d'endommagement

Cinétiques d'usure

Contrairement à ce qui a été observé dans la figure 3.6 à 100°C, l'usure n'est plus linéaire dans l'intervalle [0, 300 000] mais plutôt bilinéaire (figures 3.19.a et 3.19.b). Pour les deux températures de référence (230°C et 575°C), l'usure augmente rapidement jusqu'à atteindre un nombre de cycle critique, noté N_{crit}, à partir duquel la cinétique d'usure ralentit fortement. La pente est même nulle à 575°C. Le nombre de cycle N_{crit} est ici dépendant de la température puisqu'il se situe aux alentours de 30 000 cycles à 230°C et aux alentours de 15 000 cycles à 575°C. Ce type de transition entre usure linéaire et usure bilinéaire est fréquemment observé pour des contacts métalliques à hautes températures signifiant l'activation d'un processus d'usure douce [81, 82].

Les figures 3.19.c et 3.19.d tracent l'évolution de la pression nominale p_m en fonction du nombre de cycles, et dans les deux cas, la pression nominale finale chute de manière drastique pendant la période transitoire ($N < N_{crit}$). La pression reste ensuite relativement constante ($N \geq N_{crit}$) car l'usure est rapidement stoppée. La formation et l'efficacité de la glaze layer ne semble cependant pas être conditionnée par la valeur de la pression nominale puisque une étude montre que l'activation d'une glaze layer est observée même pour des valeurs de pression nominale initiales très faibles (75 MPa) [64].

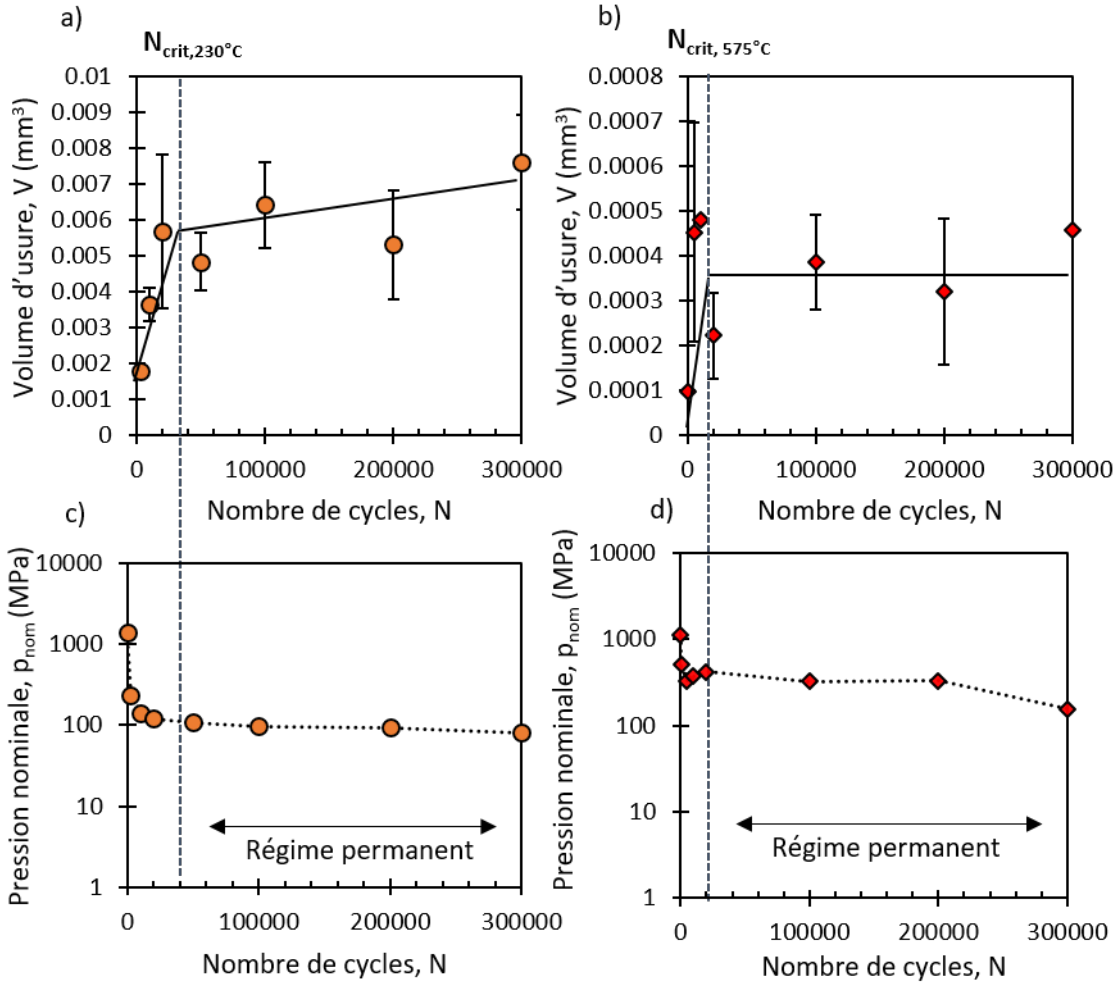

FIGURE 3.19 – Cinétique d'usure à : a) 230°C ; b) 575°C. Évolution des pressions nominales à : c) 230°C ; d) 575°($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)

Contrairement à ce qui a été observé dans le domaine I, les traces d'usure présentent une évolution morphologique dans le temps (figure 3.20). À 230°C, la trace d'usure est de plus en plus couverte d'un troisième corps d'aspect brillant et compact, comme observé au MEB précédemment (figures 3.14 et 3.15). Au-delà du nombre de cycles critique N_{crit}, plus de 50% de l'interface est recouverte par cette couche protectrice (figure 3.20.a). Les images MEB présentées dans la figure 3.20.a montrent qu'avant que le troisième corps compact ne se forme, l'usure est de type abrasive avec, là encore, présence de débris pulvérulents. En effet, les morphologies des traces d'usure dans le régime transitoire sont peu variables entre 100°C et 230°C. À 575°C, l'arrêt de l'usure s'accompagne de l'apparition à l'interface d'une glaze layer. Avant que l'interface ne soit recouverte, le contact est parsemé d'oxydes de morphologies variées (figure 3.20.b).

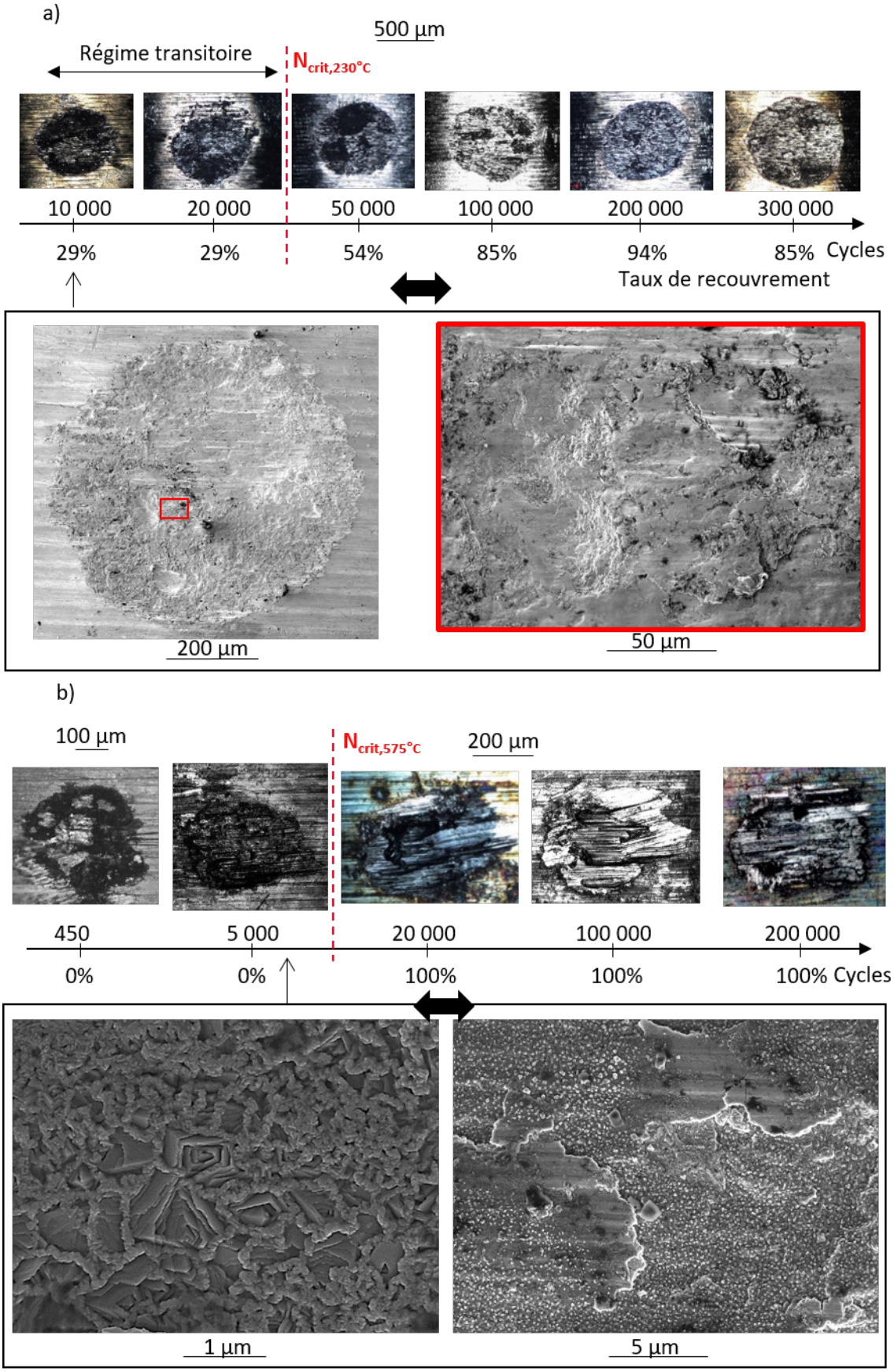

FIGURE 3.20 – Évolution de la morphologie des traces d'usure par analyse optique à : a) 230°C ; b) 575°C. Détails des traces dans le régime transitoire par imagerie MEB ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)

Nombre de cycles nécessaire à la formation d'une glaze layer, N_{GL}

À partir des observations précédentes, un paramètre, associé au nombre de cycles permettant l'activation d'une glaze layer, N_{GL}, est introduit afin d'unifier l'apparition du troisième corps (glaze layer) à l'arrêt du processus d'usure et à la stabilisation du coefficient de frottement. La figure 3.21 présente l'évolution de ces deux grandeurs (μ et V) en fonction du nombre de cycles à 575°C. Cette figure permet de déduire le nombre de cycles N_{GL} associé à la formation d'une couche protectrice tel que, au delà de ce nombre de cycles, l'incrément d'usure devient nul. Ce nombre peut être identifié par la simple analyse du coefficient de frottement. Pour cela, il suffit d'établir le point d'intersection entre le plateau stabilisé observé après N_{GL} et la décroissance du coefficient de frottement durant la période de transition à l'aide d'une approximation linéaire.

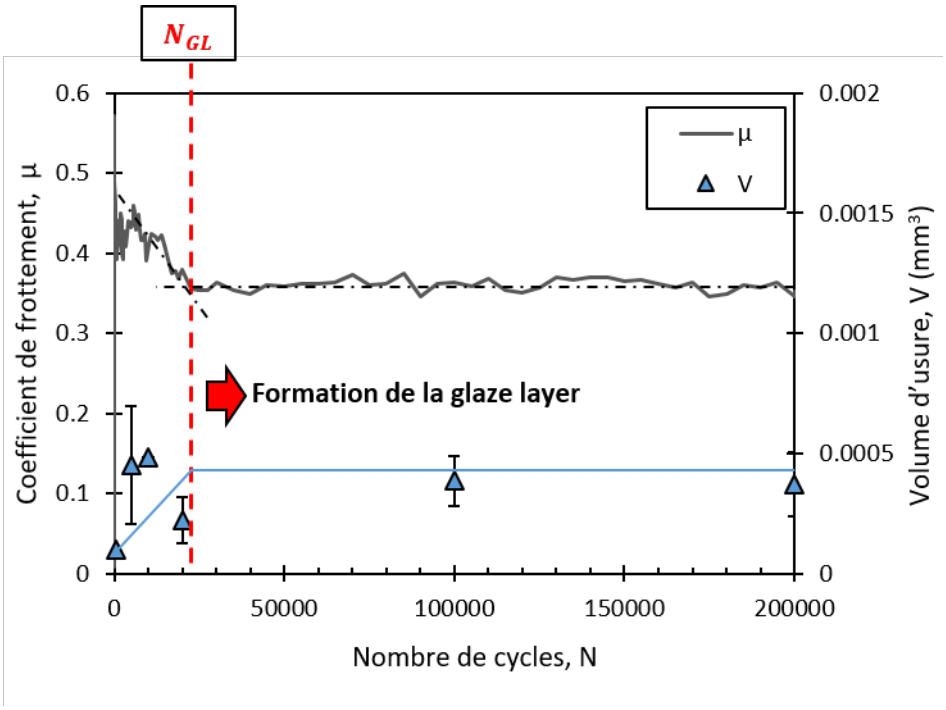

FIGURE 3.21 – Corrélation entre la chute du coefficient de frottement, la stabilisation de l'usure et l'apparition d'une glaze layer à l'interface : introduction du paramètre N_{GL} ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$, $T = 575^{\circ}C$)

3.3.3 Étude paramétrique

Dans cette section, une étude paramétrique est réalisée afin de quantifier l'effet des paramètres tribologiques sur les processus d'usure. Contrairement au domaine I, la figure 3.19 montre un processus d'usure bi-linéaire. Ainsi, l'analyse précédemment réalisée dans le domaine I, en terme de coefficient énergétique d'usure α, ne peut être reproduite dans les domaines II et III car deux coefficients énergétiques d'usure sont à considérer (un coefficient avant la formation de la glaze layer et un coefficient après sa formation). Ainsi, une grandeur intéressante à regarder est la profondeur d'usure moyenne h_{moy} (grandeur intensive), calculée suivant la formule suivante :

$$h_{moy} = \frac{V}{A_{nom}} \tag{3.3}$$

Où A_{nom} est l'aire de la surface usée finale (côté HS25). Si l'on considère que la formation d'une glaze layer est dépendante de l'épaisseur du lit de débris, alors une augmentation de la profondeur d'usure moyenne signifie que les conditions tribologiques de l'interface ont été défavorables à son établissement rapide.

Effet de la température et de la fréquence

Le rôle majeur de la température sur la formation d'une glaze layer est confirmé par les figures 3.22.a et 3.22.b qui montrent que le volume d'usure et la profondeur d'usure moyenne diminuent fortement lorsque la température augmente. Cela confirme que la formation de la glaze layer est un processus thermiquement activé puisque la production et l'éjection de débris avant son apparition diminue avec l'augmentation de la température.

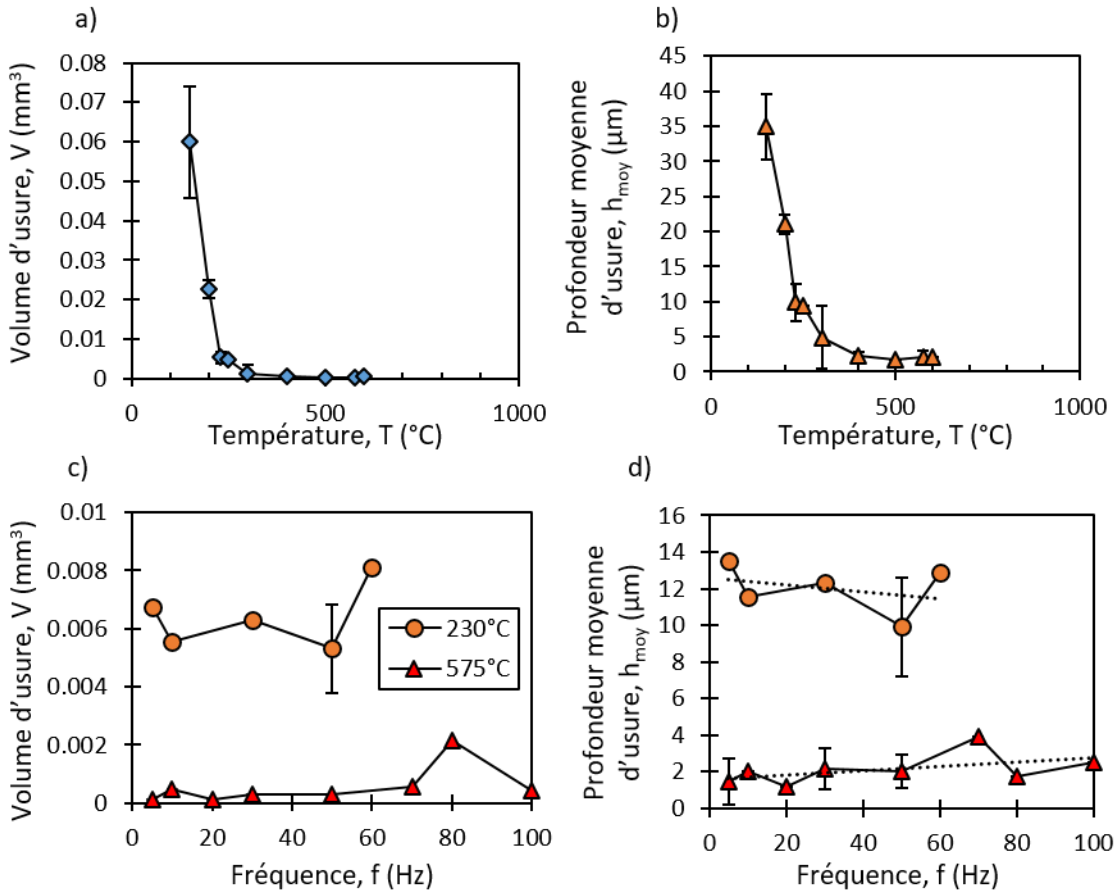

FIGURE 3.22 – Effet de la température dans les domaines II et III sur : a) le volume d'usure ; b) la profondeur moyenne usée ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$). Effet de la fréquence sur : c) le volume d'usure ; d) la profondeur moyenne usée ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$)

D'après les figures 3.22.c et 3.22.d, il n'y a plus d'effet de la fréquence dans les domaines de hautes températures. Cela peut s'expliquer par l'apparition d'une tribocouche protectrice à l'interface qui inhibe l'effet de l'oxydation sur les processus d'usure. Ainsi, quelle que soit la fréquence de sollicitation imposée au système, le volume d'usure et la profondeur d'usure moyenne sont constants à iso-température. Ceci suggère que le temps nécessaire à la formation de la glaze layer dépend de la fréquence. Or, comme le volume d'usure et la profondeur d'usure générés avant la formation de la glaze layer sont invariants suivant la fréquence, il est

possible qu'une épaisseur minimale de lit de débris est requise pour construire un troisième corps protecteur.

Effet de l'amplitude de glissement et de l'effort normal

À 230°C et 575°C, l'augmentation de l'amplitude de glissement entraîne une augmentation de l'usure (figures 3.23.a et 3.23.b). L'analyse des profondeurs usées présente une évolution plus linéaire que celle du volume d'usure mais montre bien que la formation d'un troisième corps lubrifiant est retardée. Cet effet est encore mal compris mais pourrait être lié à une meilleure éjection des débris d'usure lorsque l'amplitude augmente, retardant ainsi la formation d'une quantité suffisante de débris à l'interface capablent de former une tribocouche protectrice.

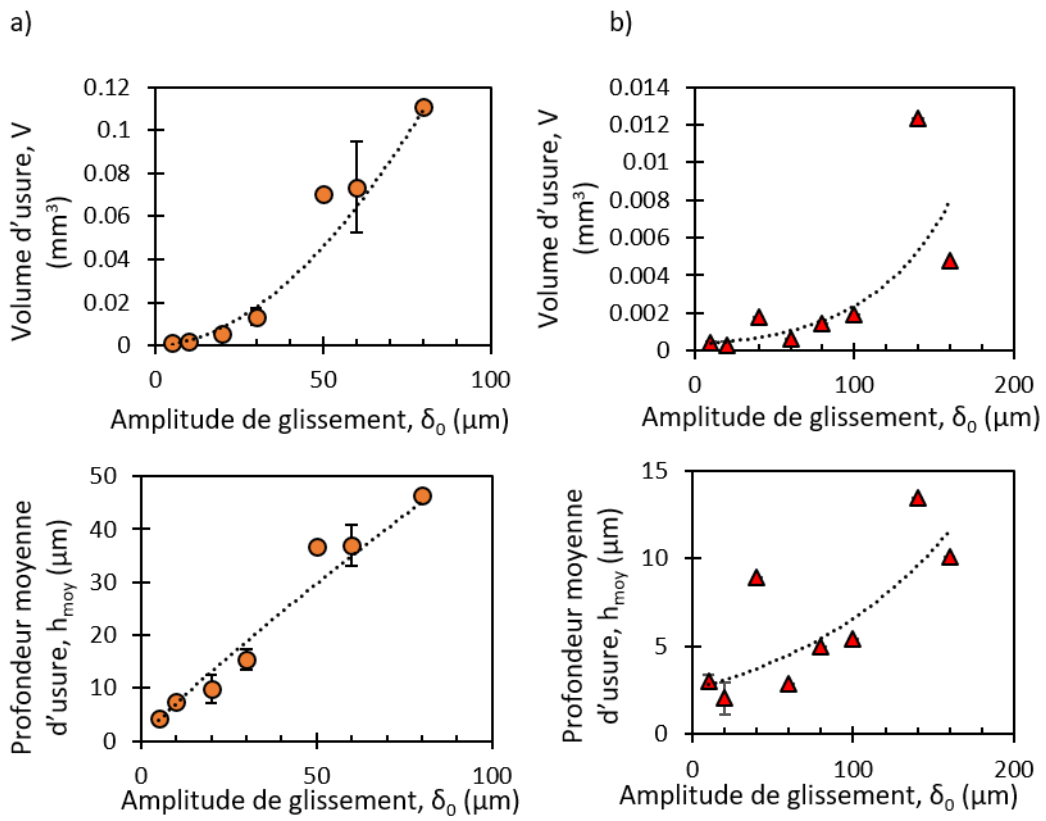

FIGURE 3.23 – Effet de l'ouverture de cycle sur le volume d'usure et la profondeur d'usure moyenne à : a) 230°C ; b) 575°C ($N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)

Pour finir, la figure 3.24 montre l'effet de la force normale appliquée au système sur l'usure en termes de volume et de profondeur. Dans les quatre cas, l'usure présente une évolution linéaire, confirmant les hypothèses de Archard sur le processus d'abrasion. Les pentes associées sont cependant différentes suivant la température, révélant ainsi des coefficients d'usure spécifique ou énergétique différents suivant la température. Encore une fois, l'augmentation de la force normale a tendance à inhiber l'établissement d'une glaze layer en augmentant la profondeur d'usure avant formation.

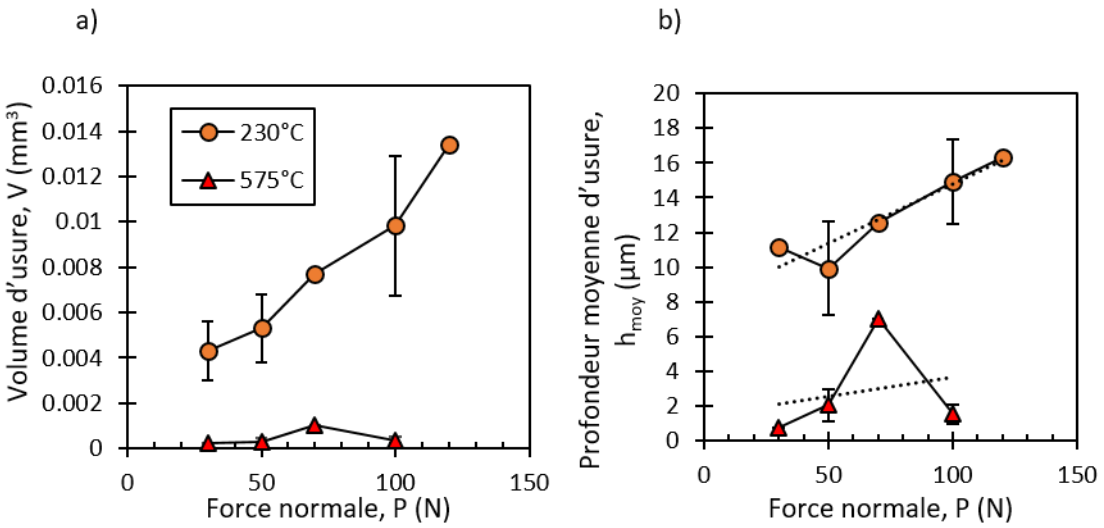

FIGURE 3.24 – Effet de la force normale appliquée dans les domaines II et III sur : a) le volume d'usure ; b) la profondeur moyenne usée ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $f = 50Hz$)

3.3.4 Proposition d'un scénario d'endommagement

Les domaines des hautes températures (II et III) sont associés à l'établissement d'une tribocouche protectrice à l'interface changeant complètement la réponse tribologique du contact. Cette couche protectrice se forme suivant la température par compactage (II) ou frittage (III) des débris. Un nombre de cycle nécessaire à la formation d'une glaze layer est défini, N_{GL}, et correspond à la stabilisation du coefficient de frottement (figure 3.25) et du volume d'usure. Pour $N < N_{GL}$, un phénomène d'adhésion a lieu au centre de la trace entre l'alumine et le métal non oxydé (figure 3.20.b). Le coefficient de frottement est alors maximal. Une couche d'oxydes s'établit rapidement à l'interface permettant une diminution du coefficient de frottement. Lorsque $N \geq N_{GL}$, la glaze layer s'est établie à l'interface. Le coefficient de frottement est alors stabilisé, et l'usure devient négligeable.

Cette couche accommodante est très étudiée dans la littérature, notamment d'un point de vue morphologique, et plus rarement mécanique ([62, 64, 89]). Pour autant, de nouvelles observations sont mises en exergues dans le chapitre 6 grâce à des analyses microstructurales et chimiques fines. Les conditions physico-chimiques de formation de la glaze layer seront ainsi discutées, ainsi que son mode opératoire permettant une absence totale d'usure. Par ailleurs, peu d'études s'attellent à formaliser à travers une loi d'usure sa formation et son efficacité [68, 70]. Cet aspect sera étudié dans le chapitre 5 en permettant, par la formalisation de l'apparition d'une glaze layer à l'interface, de décrire les variations de l'usure qui en découle.

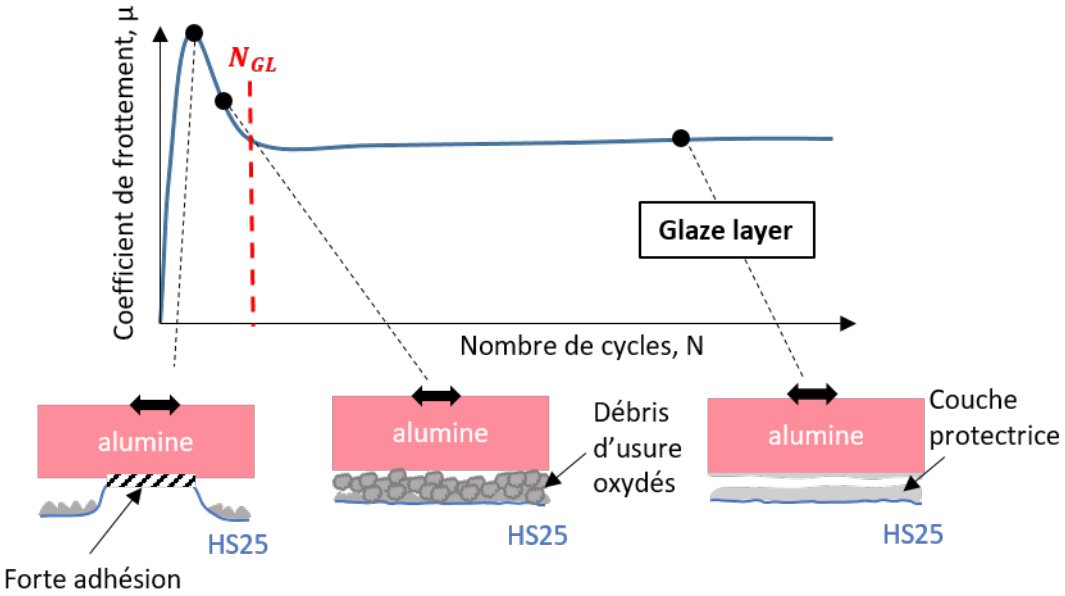

FIGURE 3.25 – Proposition d'un scénario d'usure pour les domaines des hautes température (II et III)

3.4 Passage d'usure sévère à usure douce

Les sections 3.2 et 3.3 ont permis de dégager pour chaque domaine d'usure un scenario d'endommagement associé. Il existe une rupture profonde de comportement entre le domaine I, associé aux basses températures, présentant une usure sévère par oxydo-abrasion et les domaines II et III, associés aux hautes températures, présentant une usure douce par la formation d'une tribocouche protectrice à l'interface. Il est maintenant intéressant de comprendre le passage d'un mécanisme d'usure à l'autre. Pour cela, on s'intéresse premièrement à la composition chimique des interfaces en fonction de la température.

Bien que la température soit le paramètre majeur concernant l'activation d'une usure douce, cette section montre que la fréquence peut également y jouer un rôle, montrant ainsi l'importance de la rhéologie des débris dans la transition entre usure sévère et usure douce. La compréhension de ce changement de mécanisme d'usure, à la transition T_1, sera par la suite exploitée dans le chapitre 5 pour construire la loi d'usure généralisée.

3.4.1 Analyses chimiques des interfaces

Des analyses EDX on été réalisées dans le troisième corps en coupe, comme cela est illustré par les points numérotés dans les figures 3.5.c, 3.15.b et 3.18.c. La figure 3.26 présente l'évolution des ratios élémentaires Co/Cr (éléments d'alliage principaux) et O/M (où M = Co + Cr + Ni) en fonction de la température. À l'état initial, le ratio O/M est nul alors que Co/Cr est égal à 2.5 (ratio élémentaire dans le HS25). L'évolution du ratio Co/Cr montre des variations de composition chimique en surface en fonction de la température. À 100°C, 400°C et 575°C, la valeur du ratio est supérieure à la valeur initiale, signifiant que le troisième corps est en proportion plus riche en cobalt que l'alliage HS25. À 200°C en revanche, le ratio Co/Cr est quasiment identique au ratio initial, ce qui peut signifier que le contact est plus riche en chrome par rapport aux autres températures. De plus, le ratio O/M confirme un apport d'oxygène à l'interface relativement stable dans la plage de température [100,400]°C.

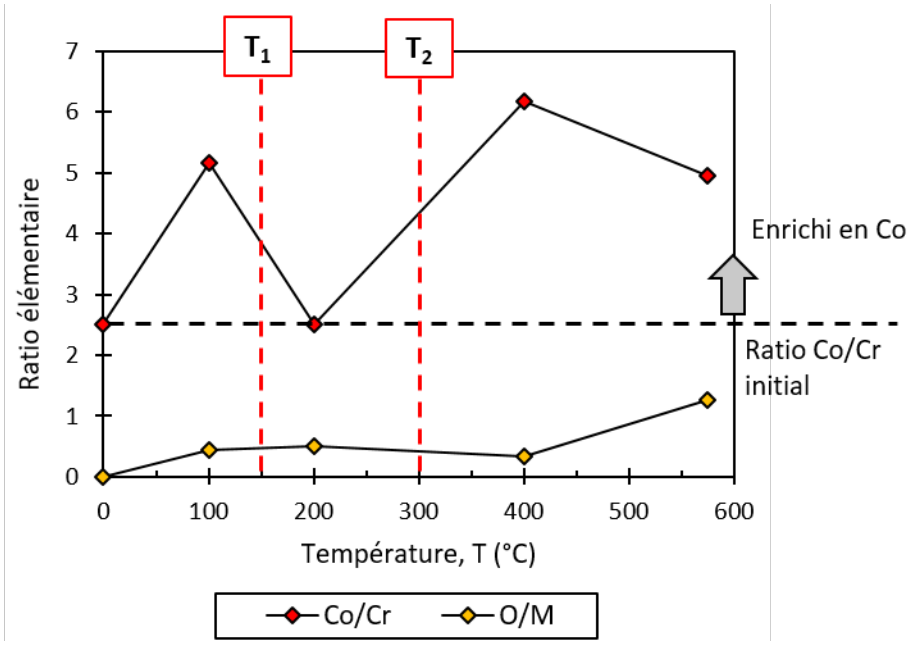

FIGURE 3.26 – Évolution des ratios élémentaires Co/Cr et O/M, où M représente les éléments métalliques de l'alliage, en fonction de la température ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$). Les ratios proviennent des analyses EDX réalisées dans le troisième corps en coupe (figures 3.5.c, 3.15.b et 3.18.c)

La figure 3.27 présente les spectres Raman réalisés dans le troisième corps pour les trois températures caractéristiques des domaines d'usure. Globalement, les spectres à 100°C, 230°C et 575°C présentent la même enveloppe, avec des pics mieux définis lorsque la température augmente. Il semblerait ainsi que la nature chimique des oxydes soit la même quelle que soit la température de l'essai. Les spectres Raman possèdent des pics très similaires à la signature spectrale de l'oxyde Co_3O_4 (également représenté dans la figure 3.27). Les pics paraissent plus larges dans les traces d'usure, ce qui peut s'expliquer par la présence d'autres oxydes comme le $CoCr_2O_4$, le Cr_2O_3, le $NiCr_2O_4$ ou le CoO, dont les pics Raman sont proches des pics de l'oxyde de cobalt (III). De plus, le décalage observable entre le spectre de l'oxyde Co_3O_4 et les spectres expérimentaux peut être dû à la présence de contraintes résiduelles [117], à la taille des cristallites ou encore à la qualité de la cristallisation des oxydes [118]. Par ailleurs, la concentration mesurée en oxygène pour les basses températures (30 % massique) suggère que l'interface n'est pas complètement oxydée et qu'il y a une coexistence des oxydes et des métaux purs. En revanche, le taux très élevé d'oxygène à 575°C (70 % massique) suggère un état d'oxydation quasi-complet du troisième corps. Ceci pourrait également expliquer l'élargissement des pics Raman à basses températures puisque la technologie Raman détecte les modes de vibration des réseaux de liaisons covalentes ou ioniques (et non métalliques). La coexistence des deux états provoque un élargissement des pics.

Ainsi, l'oxyde majoritaire, quelle que soit la température, semble être l'oxyde Co_3O_4 avec probablement des mélanges d'autres oxydes, spinelles ou éléments métalliques dont la quantité pourrait être dépendante de la température, comme cela est suggéré par la figure 3.26. D'ailleurs, sur le spectre Raman à 230°C, il apparaît clairement la présence de deux pics supplémentaires (indiqués par les astérisques) qui sont associés à l'oxyde de chrome Cr_2O_3. D'après les analyses chimiques, il semblerait que la valeur élevée du coefficient de frottement à 230°C, observée sur la figure 3.1.b, soit due à la présence d'oxyde de chrome dans l'interface.

De plus, l'absence d'oxyde de chrome à basse température (100°C) est étonnante, puisque

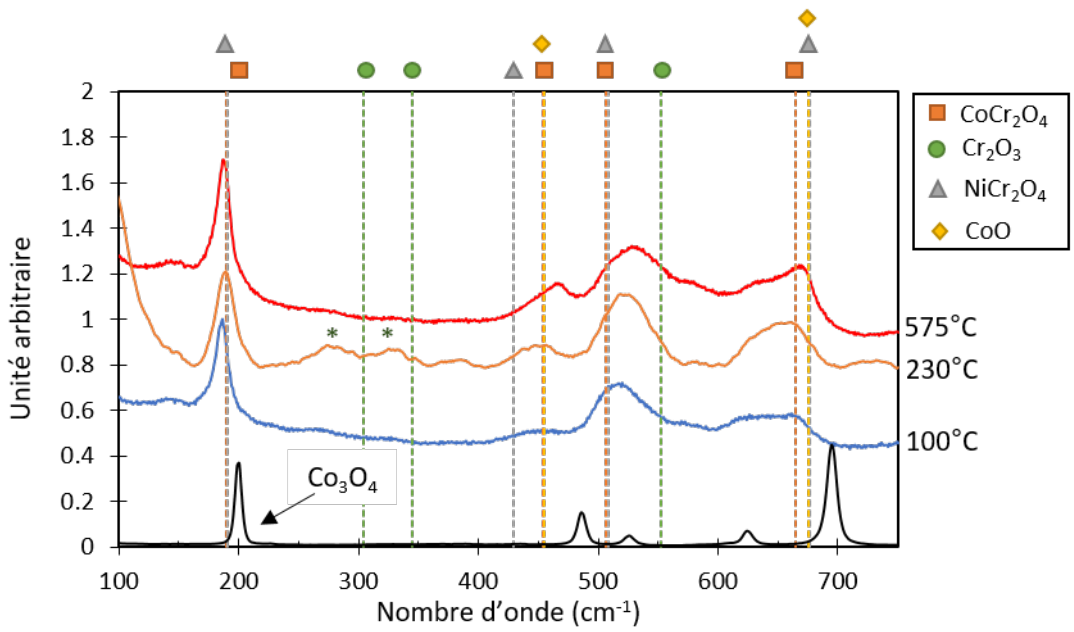

FIGURE 3.27 – Spectres Raman réalisés dans des traces d'usure pour différentes températures ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$). Le spectre Raman de l'oxyde Co_3O_4 a été réalisé dans une étude antérieure sur un échantillon de cobalt pur chauffé à 600°C pendant 2h [83]. Les valeurs des autres oxydes proposés pour l'identification proviennent de [119-123]

ce dernier s'oxyde très facilement comparé au cobalt et au nickel [67]. Cette absence pourrait s'expliquer par un processus d'éjection rapide des oxydes de chrome, créant ainsi un épuisement du chrome en surface (le ratio Co/Cr est supérieur au ratio initial). À 200°C en revanche, ces oxydes sont plus difficilement éjectés de l'interface car la température favorise leur adhésion. L'élévation de la température favorise l'émergence de nouveaux oxydes, notamment des oxydes de cobalt. Ces derniers possèdent de meilleures propriétés de diffusion (phénomène physique responsable du frittage de particules) que les oxydes de chrome [83]. Cela peut expliquer que la concentration relative en cobalt soit supérieure à la concentration relative en chrome dans l'intervalle de température [400 ; 575].

Pour conclure, la nature chimique des oxydes ne semble pas jouer de rôle décisif dans les processus d'usure puisque les spectres Raman sont identiques et que la composition chimique du troisième corps reste relativement constante quelle que soit la température.

Pour autant, l'usure est divisée par 170 entre 150°C et 575°C. La transition usure douce/usure sévère s'expliquerait ainsi plutôt par la **modification de la rhéologie du lit de débris**, comme cela a été avancé par certains auteurs [51, 89]. Il est cependant possible que **la nature chimique du lit de débris** influe sur les cinétiques d'usure et notamment sur la cinétique de formation de la glaze layer [81, 82]. Cet aspect sera particulièrement développé dans le chapitre 6, dédié à l'établissement de la glaze layer à haute température.

3.4.2 Modification de la rhéologie des débris

Dans ce chapitre, l'importance de la transition T_1 a été soulignée, délimitant le passage entre usure sévère et usure douce. Il semble que cette température de transition soit due à une modification de la rhéologie des débris à l'interface, favorisant l'adhésion des particules et la formation d'une tribocouche protectrice. Le changement rhéologique des particules n'est pas réellement étudié, mais l'effet provoqué est analysé à travers la transition T_1.

La transition T_1 dans la littérature

Le tableau 3.4 résume quelques températures T_1 trouvées dans la littérature. La température de transition se situe pour ces études entre 100°C et 210°C, quel que soit le matériau utilisé (base fer, cobalt ou nickel). Hayes [116] a montré que la température de transition était fortement impactée par la fréquence et l'amplitude de glissement. Il en déduit que le frittage des débris est amoindri par une éjection rapide des débris de l'interface (augmentation de la fréquence) mais aussi par la présence de gros débris (augmentation de l'amplitude de glissement). Pour finir, il est également possible que la taille du contact joue sur la rétention des débris et donc sur la température de transition [124]. Globalement, les propriétés physiques des oxydes ne semblent pas jouer de rôle significatif dans le passage du domaine I au domaine II et la rhéologie des particules semblent encore une fois être le facteur dominant.

TABLE 3.4 – Liste non-exhaustive des températures de transition "T_1" trouvées dans la littérature pour différentes configuration de contact (C/P : cylindre/plan ; P/P : plan/plan et S/P : sphère/plan). La condition de fretting est respectée pour [12, 63, 116] alors que le contact est en condition de glissement alterné pour [55].

Réf.	Géométrie ; Rayon (mm)	Matériaux	δ^* (µm)	f (Hz)	T_1 (°C)
[12]	P/P ; 1,5	Fe (Cr, Ni)	100	13	210
[55]	S/P ; 130	Ni (Co, Cr)	250	10	100
[63]	Conforme ; 8	Co (Cr, Ni)	15	200	200
[116]	C/P ; 6	Fe (C)	100	20	100
[116]	C/P ; 6	Fe (C)	25	20	< 50

Effet de la fréquence sur la transition T_1

La modification de la rhéologie des particules à l'interface est activée thermiquement en favorisant les processus de diffusion.

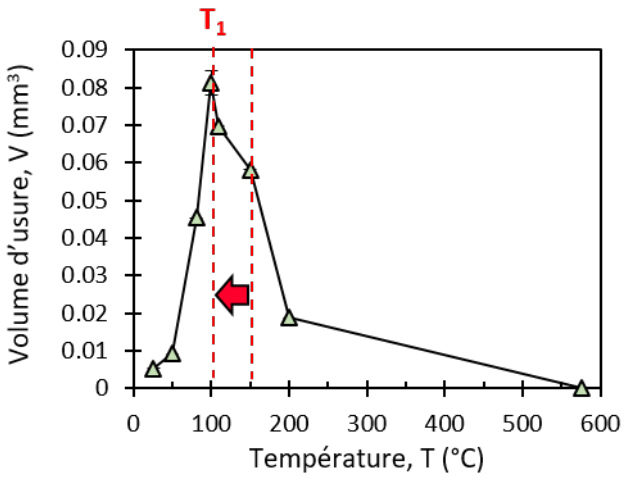

FIGURE 3.28 – Effet de la fréquence sur la transition T_1 : évolution du volume d'usure en fonction de la température à 5 Hz ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $N_{ref} = 200000$, $P_{ref} = 50N$)

La diffusion étant dépendante du temps, on s'attend à trouver une dépendance entre la température de transition T_1 et la fréquence. Ceci est confirmé dans la figure 3.28 qui présente l'évolution du volume d'usure en fonction de la température pour une fréquence de 5 Hz, soit dix fois plus petite que la fréquence utilisée pour construire la courbe présentée en figure 3.1.a. À cette fréquence, la transition T_1 s'est décalée vers les basses températures en passant de 150°C à 100°C. On confirme alors l'influence de la fréquence sur la transition entre usure douce et usure sévère. Cela avait été observé dans la figure 3.9, où la morphologie et le faible volume d'usure obtenu à 100°C et à 1 Hz laissait à penser à un changement dans les mécanismes d'usure.

3.5 Conclusion

Ce troisième chapitre présente une vue d'ensemble du comportement tribologique du contact HS25/alumine où les mécanismes d'usure dépendant principalement de la température opératoire, sont explicités. À la lumière des résultats présentés dans ce chapitre, la figure 3.29 synthétise les scénarios d'endommagements du contact HS25/alumine. L'analyse suivante est basée sur les températures de transition T_1 et T_2, variant notamment selon la fréquence.

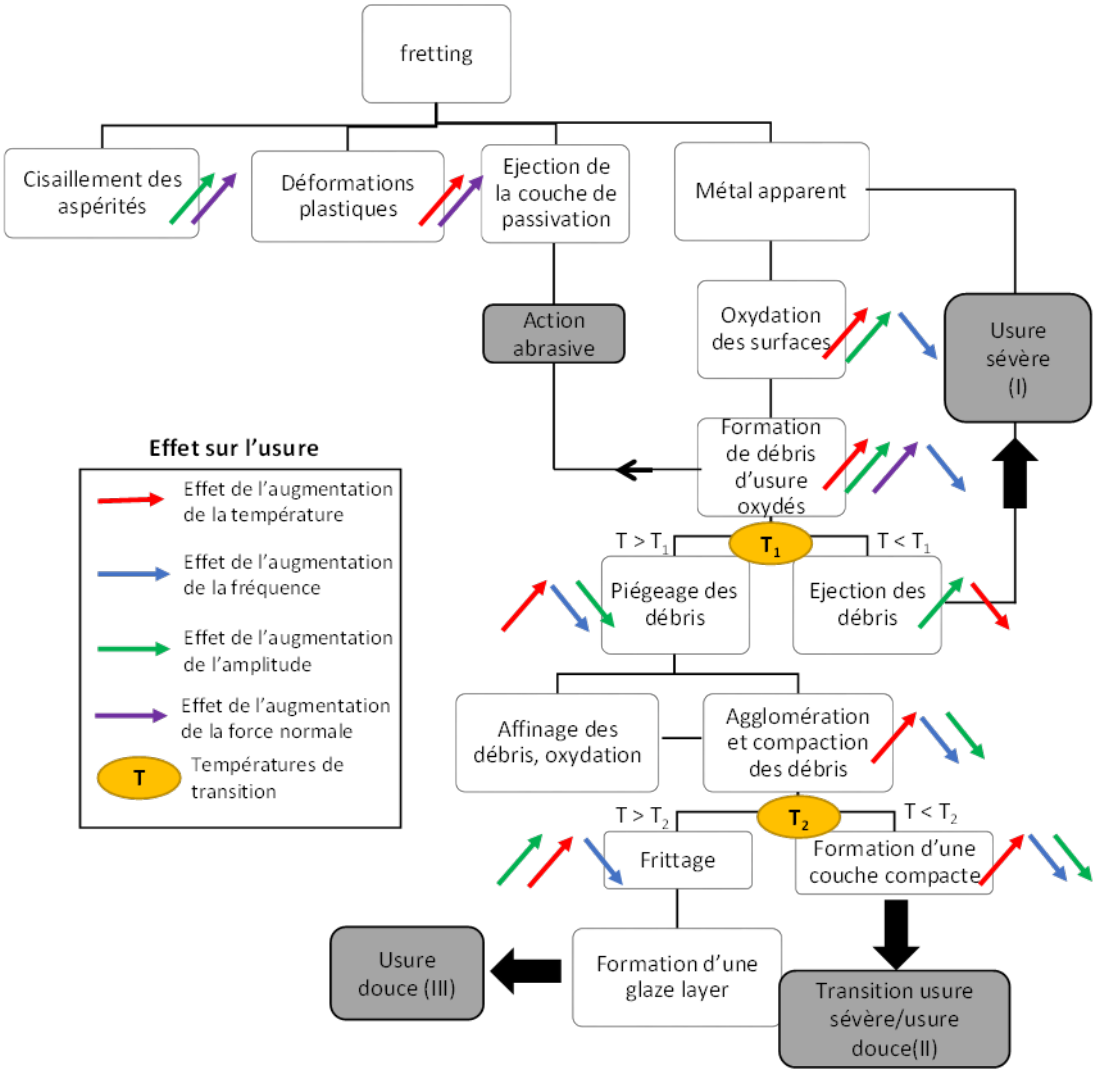

FIGURE 3.29 – Diagramme illustrant les scénarios d'endommagements possible du contact HS25/alumine sous condition de fretting-usure

Quelle que soit la température de l'essai, la sollicitation de fretting produit premièrement des débris d'usure oxydés qui sont rapidement éjectés de l'interface. Lorsque $T \leq T_1$ (domaine I), la température n'est pas suffisante au regard d'autres paramètres tribologiques pour activer la formation d'une tribocouche protectrice et un régime d'usure par **oxydo-abrasion** s'installe. Une synergie entre oxydation de l'interface et abrasion de cette dernière provoque une usure sévère du matériau métallique. Chaque étape de ce processus est influencée par les paramètres tribologiques (T, f, δ_0, P). Ce mécanisme d'usure par oxydo-abrasion est modélisé analytiquement dans le chapitre 4.

Si la température est supérieure à la température de transition T_1, les débris commencent à stationner dans l'interface et l'augmentation des phénomènes de diffusion (thermiquement activée) favorise la cohésion de ces derniers. Un processus de broyage - compaction - frittage se met en place menant à **la formation d'une tribocouche protectrice** capable de dissiper l'énergie générée par frottement dans l'interface sans produire de l'usure. Ainsi, la réduction du débit d'éjection des particules entraîne une réduction du débit de formation des débris. L'usure diminue donc fortement. Cependant, dans le domaine II ($T_1 < T < T_2$), la formation de la couche protectrice reste incomplète et instable et l'on observe une légère augmentation de l'usure (figure 3.19). Lorsque $T \geq T_2$ (domaine III), la couche protectrice se forme très rapidement et se transforme en "glaze layer" permettant une réduction drastique de l'usure et du coefficient de frottement.

Dès lors que la glaze layer est formée, l'usure s'arrête complètement. La loi d'usure par oxydo-abrasion, développée pour le domaine I est modifiée dans le chapitre 5 afin de prendre en compte l'effet de l'apparition de la tribocouche à l'interface. La formation de cette glaze layer est dépendante de nombreux paramètres tribologiques, et est également modélisée analytiquement dans le chapitre 5. Les tribomatériaux tels que la glaze layer présentent un fort intérêt pour la communauté scientifique mais également pour les industriels. En effet, l'interface transforme spontanément le produit d'un endommagement (les débris d'usure) en solution particulièrement efficace pour limiter l'usure. La compréhension d'un tel mécanisme est ainsi nécessaire avant de pouvoir espérer le maîtriser. Le chapitre 6 porte donc sur une étude approfondie des modalités de formation de ce tribomatériau ainsi que sur une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu et amenant à des propriétés anti-usure exceptionnelles.

Chapitre 4

Loi d'usure oxydo-abrasive

Sommaire

4.1 Usure par oxydo-abrasion 92
4.1.1 Rappels sur le comportement tribologique 92
4.1.2 Application aux lois d'usure de la littérature 93
4.1.3 Cinétique d'endommagement simplifiée 95
4.2 Loi d'usure 96
4.2.1 Formulation du comportement abrasif 96
4.2.2 Formulation du comportement oxydant 98
4.2.3 Formulation générale 101
4.2.4 Application au domaine I 105
4.3 Approche énergétique 109
4.3.1 Loi de passage 109
4.3.2 Application au comportement oxydo-abrasif 111
4.3.3 Loi d'usure pondérée 112
4.4 Limitations de la loi d'usure et conclusion 114
4.4.1 Analyse de l'erreur dans le domaine I 114
4.4.2 Conclusion 116

Le chapitre 3 a permis de comprendre de manière précise le comportement tribologique de l'interface suivant la température opératoire. Il a notamment été vu qu'à basse température, l'usure est contrôlée par un processus d'oxydation et d'abrasion menant à un régime d'usure sévère (domaine I). Ce chapitre 4 s'attelle à formaliser l'usure de type oxydo-abrasive afin d'avoir une meilleure compréhension et prédiction de ce mécanisme d'endommagement. Premièrement, les lois d'usure existantes de la littérature sont testées, mais aucune d'entre elles n'est capable de modéliser complètement le comportement tribologique du couple HS25/alumine. Pour pallier cela, une loi d'usure est développée en prenant en compte la croissance de couche d'oxyde à l'interface et un processus d'abrasion classique. La loi est déclinée en versions "Archard" et "énergétique" et est validée sur un grand nombre d'essais. Pour finir, la dernière partie de ce chapitre montre les limites de la loi d'usure et notamment son incapacité à prédire l'usure dès lors que commence à se former à l'interface une tribocouche protectrice.

4.1 Usure par oxydo-abrasion

Dans cette section, l'usure par oxydo-abrasion est explicitée et un scénario d'endommagement précis est proposé. Un rappel sur le comportement tribologique du domaine I est ainsi fait, avant de tenter d'appliquer les lois d'usure classique (Archard, énergétique). Pour finir, une schématisation du processus d'endommagement est proposée et sera, dans la section suivante, mise en équation.

4.1.1 Rappels sur le comportement tribologique

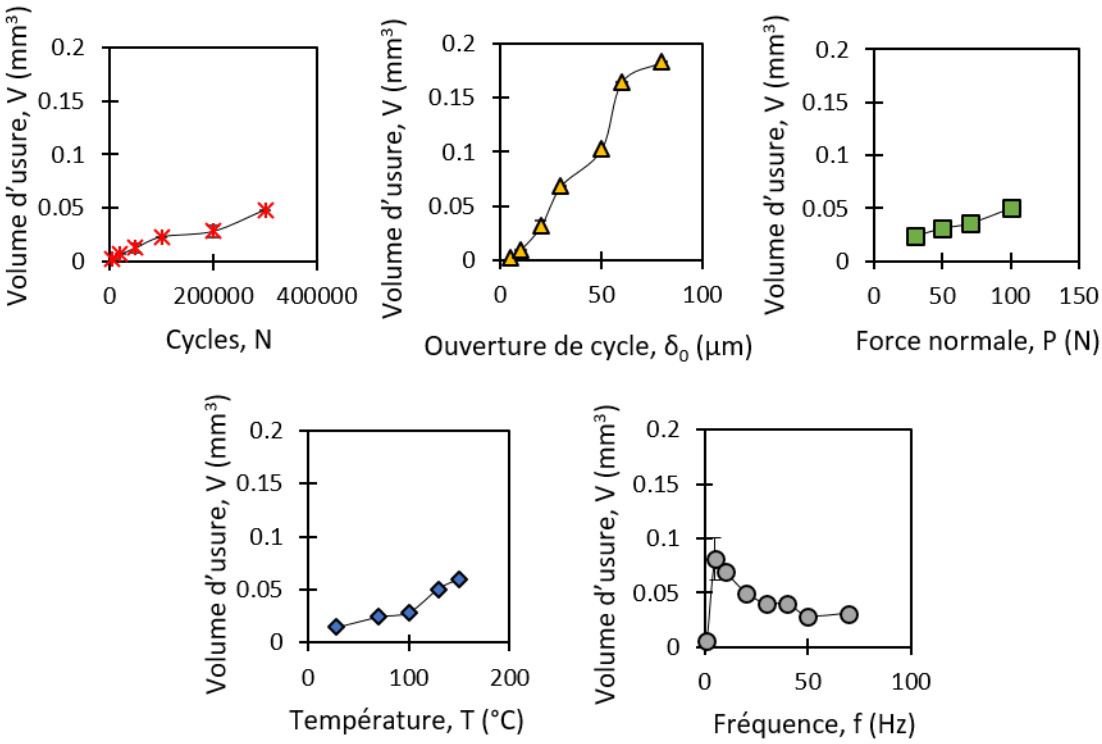

FIGURE 4.1 – Récapitulatif des variations du volume d'usure en fonction des paramètres tribologiques imposés. Lorsqu'un paramètre varie, les autres sont fixés à leur valeur de référence ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$, $T_{ref} = 100^{\circ}C$)

Le domaine I est défini dans la figure 3.1 pour des températures inférieures ou égales à 150°C lorsque les autres paramètres sont fixés à leur référence ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$) et est caractérisé par une usure de type oxydo-abrasive. L'usure évolue de manière linéaire en fonction du nombre de cycles et de l'effort normal et de manière non linéaire pour les autres paramètres (ouverture de cycle, température, fréquence). Les processus d'écaillage mis en évidence dans le paragraphe 3.2 du chapitre 3 sont ici négligés car considérés comme peu impactant sur les variations globales de l'usure.

4.1.2 Application aux lois d'usure de la littérature

Loi de Archard et loi énergétique

Les lois d'usure les plus connues et utilisées dans la littérature sont celles de Archard [20] et énergétique [11, 26]. Ces deux lois sont rappelées dans les équations (4.1) et (4.3) lorsqu'elles sont appliquées à une sollicitation de glissement alterné.

$$V = 4k\frac{P}{H_{HS25}}N\delta_0 = 4\delta_0 \tag{4.1}$$

Avec les coefficients de Archard K (mm^3/J ou mm^2/N) et k (sans unité) définis tels que :

$$K = \frac{k}{H_{HS25}} \tag{4.2}$$

Et,

$$V = \alpha \sum E_d \approx 4Q\delta_0 N \tag{4.3}$$

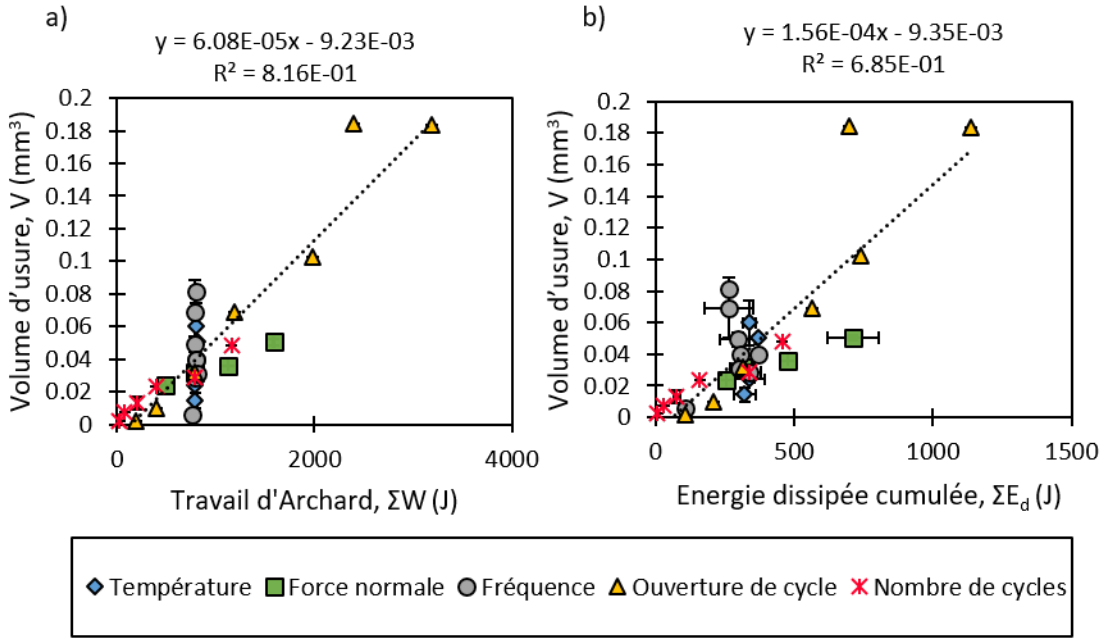

FIGURE 4.2 – Application de la loi d'usure abrasive en version : a) de Archard ; b) énergétique à l'étude paramétrique effectuée dans le domaine I (figure 4.1)

Avec α le coefficient énergétique d'usure en mm^3/J. Il semble bien évident ici que ces deux lois ne peuvent pas s'appliquer au cas de l'usure par oxydo-abrasion. En effet, elles sont

toutes les deux conçues pour décrire un mécanisme d'usure purement abrasif. La fréquence et la température ne sont pas prises en compte dans la formulation, alors que les résultats expérimentaux confirment un effet marqué de ces paramètres sur la cinétique d'usure (figure 4.1). La figure 4.2 confirme ce point avec une forte dispersion des résultats par rapport à l'approximation linéaire supposée par les équations (4.1) et (4.3). Ainsi, on trouve un coefficient de détermination R^2 égal à 0,81 pour Archard et à 0,71 pour l'énergétique.

Modèle de Quinn

Un modèle très répandu pour modéliser les phénomènes de tribo-oxydation est la loi de Quinn [17, 18, 71-74]. La cinétique d'usure est alors exprimée par la relation suivante :

$$W = \frac{d_{asp} k_{p0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_0}\right)}{\xi_{crit} \rho_0^2 f_0^2 v} A_r \tag{4.4}$$

Avec k_{p0} la constante d'Arrhenius, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T_0 la température d'oxydation, d_{asp} la distance glissée d'une aspérité, ρ_0 la densité moyenne d'oxydes formés sur l'aire réelle de contact, f_0 la fraction massique du film d'oxyde, A_r l'aire réelle de contact, v la vitesse de glissement et ξ_{crit} l'épaisseur critique de la couche d'oxyde. Bien que cette loi soit décrite dans la partie bibliographie de ce manuscrit, quelques rappels sont faits ici. Le modèle de Quinn suppose une dépendance entre le taux d'usure et la formation de couche d'oxyde à l'interface. Cette loi décrit des phénomènes d'usure douce (c'est-à-dire usure par oxydation pour Quinn) en proposant qu'une couche d'oxyde d'épaisseur ξ_{crit} est construite puis éjectée de l'interface lorsqu'elle devient trop épaisse pour résister aux efforts mécaniques imposés par la sollicitation de glissement. Le problème principal de cette loi est qu'elle intègre beaucoup d'inconnues. Par exemple, la température T_0 représente ici la température à atteindre pour former les oxydes et suppose des calculs de température flash au niveau des aspérités mais également de connaître la nature des oxydes, puisque chaque oxyde possède ses propres conditions de formation. Il est également nécessaire de connaître l'épaisseur critique ξ_{crit}, la densité des oxydes et d'autres constantes difficiles à établir. Finalement, l'idée de cette loi est plus d'appliquer les connaissances d'oxydation à la tribo-oxydation plutôt qu'être utilisée comme outil prédictif de la variation de l'usure.

Modèle de Uhlig

Uhlig [125] a développé à partir des années 50 un modèle de tribo-oxydation pour un contact métallique sous condition de fretting à sec. Ce modèle est à la racine des modèles développés en tribo-corrosion pour des environnements aqueux [126]. Uhlig considère que le volume d'usure total peut être divisé en deux parts distinctes : l'usure dite "mécanique" correspondant à la part de métal usé à l'interface et l'usure dite "chimique" correspondant à la part de métal oxydé. Uhlig considère que l'usure mécanique est décrite par la classique loi de Archard alors que l'usure chimique est décrite par les processus d'oxydation à l'interface. En considérant que la dépendance du taux d'oxydation avec le temps est logarithmique et que la couche croît entre le passage consécutif de deux aspérités du corps antagoniste (qui dépend donc de la vitesse de sollicitation), il en déduit également une expression de l'usure chimique. Une loi logarithmique se justifie ici par la température relativement basse (température ambiante) et également par l'épaisseur fine de la couche d'oxydes formée, typiquement de quelques nanomètres (voir la section 1.4.2 du chapitre 1). En revanche, pour des épaisseurs plus importantes, il serait nécessaire d'utiliser d'autres types de lois capables de modéliser un transport ionique. Finalement, l'usure totale s'écrit suivant l'équation (4.5):

$$V = (k_{u1}P^{0.5} - k_{u2}P)\frac{N}{f} + k_{u3}P\delta_0 N \tag{4.5}$$

Avec P l'effort normal, N le nombre de cycles, f la fréquence de sollicitation, δ_0 l'ouverture de cycle et k_{u1}, k_{u2}, k_{u3} des constantes à identifier. Cependant, cette relation n'est pas applicable à cette étude. Premièrement, il n'existe pas de solution unique des variables k_{u1}, k_{u2}, k_{u3} permettant de décrire toutes les tendances observées lorsque P, N, f et δ_0 varient. La figure 4.3 montre que si les inconnues sont paramétrées sur la variation de la fréquence f, les tendances pour la variation de la force normale P et l'amplitude de glissement δ_0 sont peu représentatives. Deuxièmement, cette équation doit être reformulée pour prendre en compte l'effet de la température sur les mécanismes d'usure.

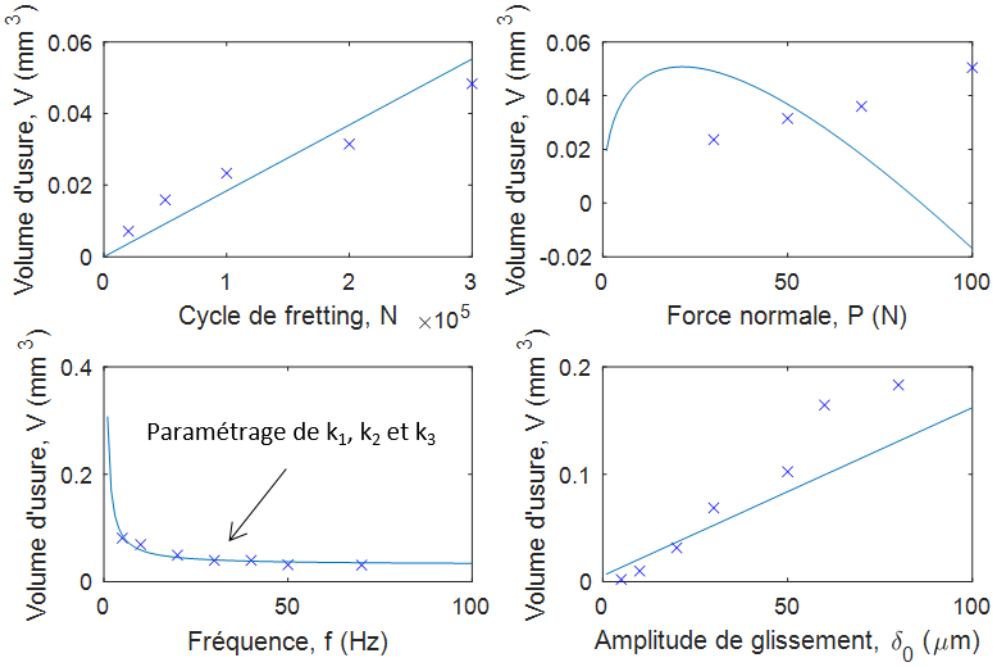

FIGURE 4.3 – Application du modèle d'usure oxydante de Uhlig [125] à l'étude paramétrique du domaine I présentée dans la figure 4.1

On comprend alors, à travers ces tentatives de prédire l'usure par oxydo-abrasion, qu'il est nécessaire de proposer un modèle capable de décrire l'évolution de l'usure quelle que soit la variation des paramètres tribologiques. Le scenario construit dans la suite du manuscrit s'appuie sur les travaux présentés ci-dessus.

4.1.3 Cinétique d'endommagement simplifiée

L'analyse expérimentale du contact étudié montre une forte synergie entre l'oxydation de l'interface et le taux d'usure du système. L'interface frottée est très réactive à l'environnement, et les processus d'oxydation sont directement liés à l'usure du système. Le scénario d'endommagement par oxydo-abrasion est schématisé dans la figure 4.4. On considère qu'une couche d'oxyde d'épaisseur ξ se forme à l'interface. La sollicitation de fretting a tendance à fragiliser mécaniquement cette couche d'oxyde, par la nucléation de fissures ou bien de porosités. Ainsi, la couche d'oxyde nouvellement formée est fragilisée et rapidement éjectée de l'interface par l'effet abrasif du contre-corps en alumine. Stott a appelé ce phénomène "oxidation-scrape-oxidation" comme étant une source limitante à la formation et consolidation d'une couche d'oxyde protectrice [127]. Ainsi, pour un chargement mécanique constant (c'est-à-dire P et

δ_0 constants), et en faisant l'hypothèse de Archard que le processus d'abrasion est activé à l'échelle de l'aspérité, le taux d'usure est directement relié à l'épaisseur du film d'oxyde ξ formé entre chaque cycle de fretting. Lorsque la température augmente, l'épaisseur du film augmente et donc l'usure augmente. De même, lorsque la fréquence diminue, le temps laissé aux processus de diffusion augmente, et l'usure augmente également. Il est ainsi nécessaire de formaliser le processus d'abrasion mais aussi celui de la croissance de la couche d'oxyde afin d'avoir une prédiction valable des variations de l'usure mises en jeu dans ce mécanisme.

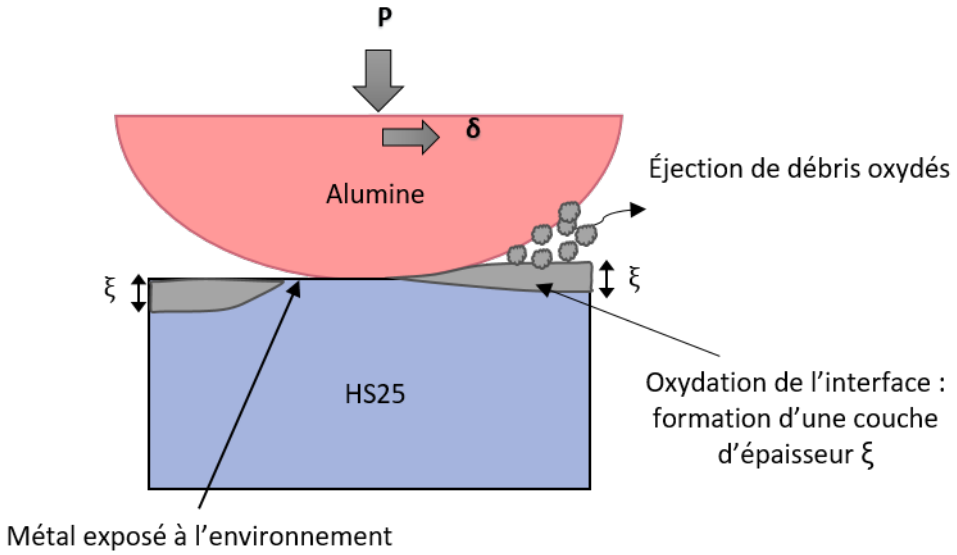

FIGURE 4.4 – Schématisation du scénario d'endommagement par usure oxydo-abrasive

4.2 Loi d'usure

4.2.1 Formulation du comportement abrasif

Usure en période de rodage

Avant de formuler l'usure mathématiquement, il est nécessaire de faire attention à sa cinétique. La figure 4.5.a montre en effet qu'il existe un décalage du volume d'usure V_Φ durant la période de rodage. Ainsi, la cinétique d'usure est décrite telle que :

$$V = K_N N + V_\Phi \tag{4.6}$$

Ce brusque saut d'usure en début d'essai V_Φ peut être relié à un niveau de pression de contact très élevé initialement (pression maximale égale à 1800 MPa pour $N = 0$) qui s'effondre rapidement suite à l'usure des surfaces et tend vers un profil de pression plat. Rapidement, le contact usé devient conforme et est associé à des valeurs de pressions nominales plus faibles. Ce saut d'usure sera par la suite supposé indépendant de la température pour $25^\circ C \leq T \leq 150^\circ C$, de la fréquence, de la charge normale qui présente un effet négligeable selon nos expérimentations mais semble dépendante de l'amplitude de glissement. Ainsi, on définit que $V_\Phi = V_\Phi(\delta_0)$, d'après l'équation (4.7) et la figure 4.5.b.

$$V_\Phi = \begin{cases} 3,5.10^{-4}\ \delta_0 & \text{si } \delta_0 \leq 20\mu m \\ 7,1.10^{-3} & \text{si } \delta_0 > 20\mu m \end{cases} \tag{4.7}$$

Avec V_Φ en mm^3 et δ_0 en µm. Un volume d'usure du régime permanent V_{ss} est alors introduit tel que :

$$V_{ss} = V - V_\Phi \tag{4.8}$$

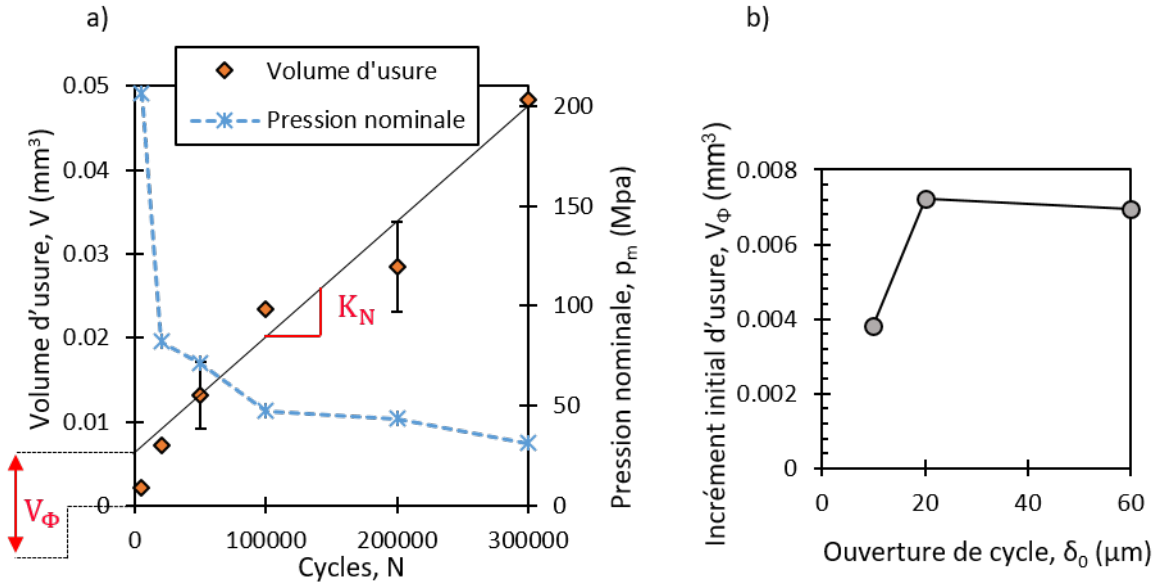

FIGURE 4.5 – a) Mise en évidence d'un volume d'usure V_Φ associé à la période de rodage ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$, $T = 100^\circ C$) ; b) dépendance de V_Φ à l'amplitude

Condition de Archard

L'usure abrasive à deux corps, sans effet particulier des particules circulants dans l'interface, est décrite par Archard selon l'équation (4.1). Une méthode pour corréler les résultats obtenus dans le domaine I (figure 4.1) avec la loi de Archard est de normaliser par une valeur de référence le volume d'usure dans le régime permanent V_{ss} et les paramètres tribologiques notés X. Pour chaque paramètre tribologique, une loi puissance normalisée est considérée :

$$\frac{V_{ss}}{V_{ss,ref}} = \left(\frac{X}{X_{ref}}\right)^{n_X} \tag{4.9}$$

Où X représente un paramètre et n_X la puissance associée. Le volume d'usure de référence $V_{ss,ref}$ est associé à l'usure lorsque tous les paramètres sont fixés à leur valeur de référence. Lorsque la loi de Archard est respectée, une relation linéaire est établie telle que $n_X = 1$. La figure 4.6 présente les résultats de cette étude paramétrique normalisée. Les points considérés comme déviant de toute tendance ont été supprimés et seront discutés plus tard dans le manuscrit. L'évolution de l'usure avec le nombre de cycles N et la force normale P présente une évolution linéaire où $n_N = n_P = 1$. La condition de Archard est respectée dans ces deux cas. En revanche, l'évolution de l'usure avec la variation de l'amplitude de glissement δ_0 montre une dépendance au carré puisque $n_{\delta_0} = 1,80 \approx 2$. Ainsi, une première contribution de l'amplitude de glissement peut être associée à un processus d'abrasion de type Archard alors que la deuxième peut être associée au processus d'oxydation ou à une interaction avec le flux de débris. Cette contribution additionnelle de l'amplitude sera discutée dans la suite du chapitre. L'évolution de l'usure avec la fréquence présente quant à elle un exposant $n_f = -0,46 \approx -0,5$, confirmant une dépendance en racine carrée. Pour finir, l'usure présente

une dépendance exponentielle avec la température, suivant vraisemblablement une loi de Arrhenius.

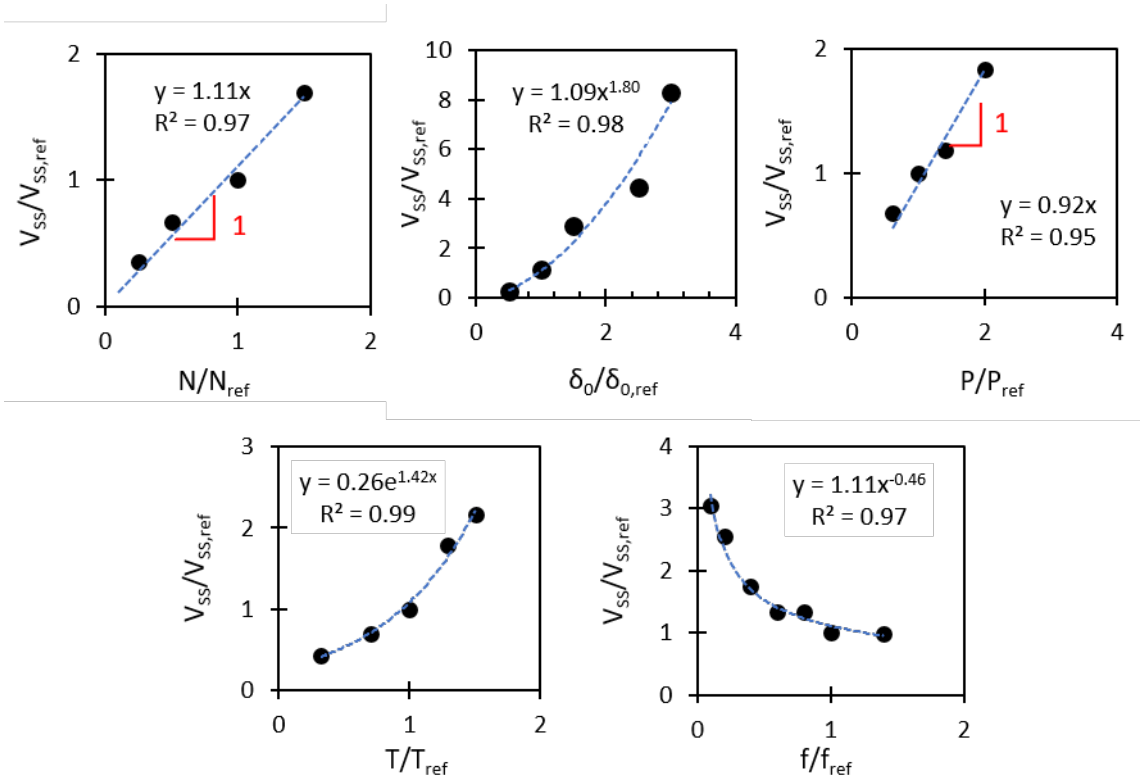

FIGURE 4.6 – Étude paramétrique normalisée. Lorsqu'un paramètre varie, les autres sont fixés à leur valeur de référence ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$, $T_{ref} = 100^{\circ}C$)

En conclusion, la loi de Archard est vérifiée pour la variation du nombre de cycles, de la force normale et d'une partie de l'amplitude de glissement. Inversement, les processus d'oxydation influent sur l'effet de la fréquence, de la température et de l'amplitude de glissement. Afin d'établir une loi globale, ces deux phénomènes doivent être pris en compte et couplés.

4.2.2 Formulation du comportement oxydant

Quelques considérations sur le processus d'oxydation

Dans le cas des alliages, les processus d'oxydation sont complexes puisque chaque élément chimique possède sa propre affinité avec l'oxygène [67]. Des oxydes complexes peuvent se former, tels que les spinelles, et chaque ion métallique possède ses propres vitesses de diffusion à travers les phases métalliques et oxydées. Le processus d'oxydation implique deux étapes importantes : la nucléation et la coalescence d'oxydes puis l'épaississement de la couche par diffusion des espèces ioniques à travers l'oxyde. La première étape est très rapide : le taux d'oxydation est élevé et tous les éléments de l'alliage s'oxydent en même temps dans des proportions quasiment équivalentes à leur poids dans l'alliage (régime transitoire). D'après Stott, pour un alliage ferreux, la couche de passivation est environ égale à 2 nm à 20°C et se forme en moins de 0.1s [128]. Après le régime transitoire, un régime permanent s'installe avec l'épaississement de la couche par diffusion d'ions métalliques ou d'oxygène à l'interface gaz/oxyde ou oxyde/substrat. L'épaisseur de la couche formée dépend de la température, de la pression partielle en oxygène mais également de la nature des oxydes formés initialement.

Une hypothèse sera faite dans la suite du chapitre en considérant la pression partielle en oxygène constante dans le temps et l'espace, pour chaque amplitude de glissement considérée. De plus, la présence de fissures ou de porosités dans la couche de tribo-oxydes ne sera pas considérée malgré la capacité de ces dernières à accélérer l'oxydation. Il est par ailleurs probable que la calibration des constantes de la loi d'usure prenne en compte ces effets.

Comme tous les auteurs travaillant sur ce sujet [17, 18, 59, 68-75, 77, 78, 125], les premières étapes du processus d'oxydation (adsorption de l'oxygène, nucléation et coalescence d'oxydes) ne sont pas prises en compte et seule la **croissance de la couche d'oxyde** par diffusion ionique l'est. Cette hypothèse est valide s'il reste à la surface une couche d'oxyde rémanente, c'est-à-dire que la couche d'oxyde formée n'est pas entièrement usée à chaque passage de l'alumine.

Croissance de la couche d'oxyde

Il existe dans la littérature de nombreuses lois décrivant la cinétique de croissance des couches d'oxydes d'un système : linéaire, parabolique ou encore logarithmique. Généralement, la loi est choisie selon le processus physique impliqué dans la croissance d'oxyde et selon les espèces chimiques impliquées. Typiquement, les espèces chimiques capables de former une couche protectrice à l'interface sont associées à une cinétique de croissance parabolique où la diffusion des espèces ioniques à travers la couche est le facteur limitant.

Plusieurs points nous amènent à choisir une loi parabolique dans cette formalisation de l'usure :

1. Les images MEB exposées dans le chapitre 3 de ce manuscrit (figures 3.4 et 3.5) montrent un troisième corps complètement oxydé et d'épaisseur supérieure au micromètre. Les épaisseurs impliquées dans le processus d'oxydation peuvent alors justifier l'emploi d'une loi parabolique ;
2. Les oxydes formés dans ce troisième corps sont riches en cobalt et chrome qui présentent une cinétique de croissance parabolique [67] ;
3. Bien que la température impliquée dans ce processus d'usure par oxydo-abrasion soit faible (entre 25°C et 150°C), la présence de températures flash au niveau des aspérités peut expliquer le choix de cette cinétique de croissance. Certains auteurs comme Lim et Ashby [129], Quinn [18] ou encore Molgaard [79] avancent cette idée pour justifier l'emploi d'une loi parabolique. Cependant, une revue littéraire [130] sur le sujet des températures flash fait état de résultats très disparates selon les méthodes de calculs employées. Il est donc encore difficile de statuer sur ce point ;
4. Pour finir, la figure 4.6 montre très clairement une dépendance au temps en racine carré, aiguillant le choix d'une loi parabolique.

L'équation (4.10) décrit la cinétique de croissance de la couche d'oxyde où ξ est l'épaisseur de la couche d'oxyde (mm), k_p une constante d'oxydation (mm^2/s) et t le temps (s).

$$\xi^2 = k_p t \tag{4.10}$$

La croissance de la couche est donc contrôlée par la diffusion ionique qui est thermodynamiquement activée et donc dépendante d'une loi de Arrhenius :

$$k_p = k_{p0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{4.11}$$

Où k_{p0} (mm^2/s) est un terme pré-exponentiel dépendant de la composition de la couche d'oxyde mais également des conditions de pression [67], E_a est l'énergie d'activation du processus d'oxydation (J/mol), R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température ambiante (K). Ici, la température T correspond à la température imposée pendant l'essai. Finalement, l'expression de la croissance de la couche d'oxyde est la suivante :

$$\xi^2 = k_{p0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t \tag{4.12}$$

Dans le scénario proposé, on considère que ξ est la couche d'oxyde formée entre chaque passage de l'alumine, soit chaque demi-cycle de fretting. Ainsi, le temps t de l'équation (4.12) est proportionnel à la demi-période d'un cycle de fretting τ, et donc à la fréquence f:

$$t = \frac{\tau}{2} = \frac{1}{2f} \tag{4.13}$$

Finalement l'équation (4.12) devient :

$$\xi = \sqrt{\frac{k_{p0}}{2f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) \tag{4.14}$$

La figure 4.7 présente une schématisation de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour deux températures et deux fréquences distinctes.

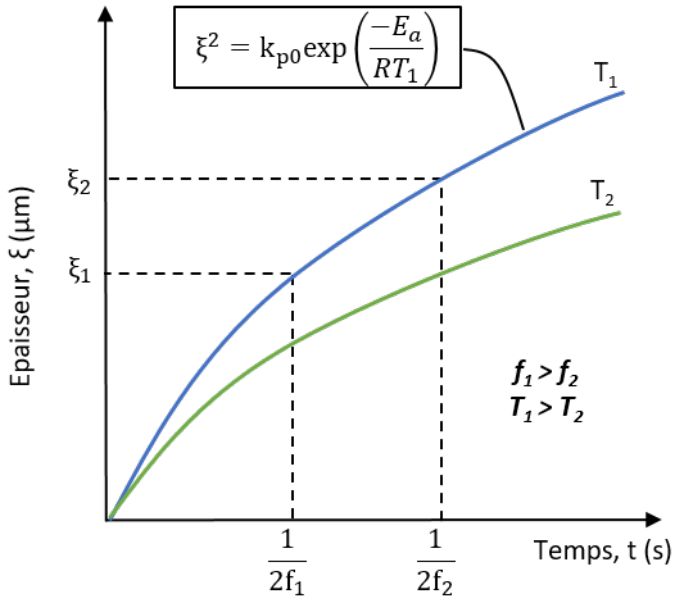

FIGURE 4.7 – Application d'une loi parabolique pour la croissance de la couche d'oxydes sous condition de frottement alterné

Ce graphique permet de retrouver les tendances observées pour le volume d'usure, à savoir que l'élévation de la température entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche à chaque demi-cycle et inversement, une augmentation de la fréquence entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche. Ainsi, les variations du volume d'usure suivent les mêmes tendances que la variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde lorsque la fréquence et la température varient.

4.2.3 Formulation générale

Formulation de la loi d'oxydo-abrasion

À partir des observations faites, une approche combinant la loi de Archard locale [131] et les cinétiques d'oxydation à l'interface est proposée.

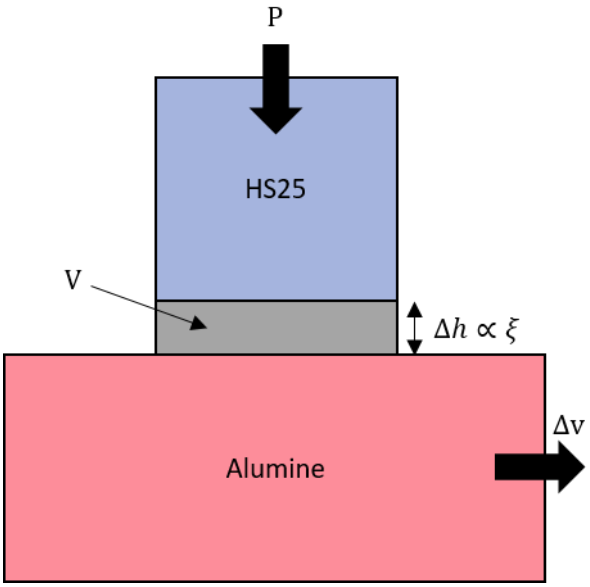

FIGURE 4.8 – Illustration des grandeurs macroscopiques impliquées dans l'usure du HS25

On considère le cas simple d'une pièce A (HS25) de surface plane plaquée contre une pièce B (alumine) également plane et parallèle à la surface de la pièce A (figure 4.8). L'alumine est en mouvement par rapport à la pièce de HS25. L'expression de Archard est généralisée en considérant un incrément de temps dt, pendant lequel la distance glissée est égale à $dL = \Delta v dt$ (où Δv est la vitesse de glissement) et l'incrément d'usure à dV. Si l'on divise chaque membre de la formulation de Archard par l'aire apparente de contact, A_{nom}, alors il apparaît l'incrément de profondeur d'usure $d\Delta h = dV/A_{nom}$ et la pression apparente de contact $p_{nom} = P/A_{nom}$. On a alors :

$$d\Delta h = \frac{dV}{A_{nom}} = \frac{k}{H_{HS25}} p_{nom} dL \tag{4.15}$$

Et donc,

$$\Delta h = \int_M \frac{k}{H_{HS25}} p_{nom} \Delta v dt \tag{4.16}$$

Avec H_{HS25} la dureté de l'alliage. La relation (4.16) est une formulation locale de Archard, valable en tout point M de l'interface, à l'échelle d'un élément de contact (c'est-à-dire grand devant la taille des micro-contacts réels). Dans ces travaux, la profondeur d'usure Δh, qui dépend dans la formulation (4.16) de l'incrément de temps, est liée à ξ. Un moyen de d'unifier ces deux grandeurs est de considérer que le coefficient d'usure k est en réalité dépendant de l'état d'oxydation de la surface : plus l'oxydation est importante et plus le rendement d'usure augmente par unité de longueur. On pose alors :

$$k \propto \xi = \beta \xi \tag{4.17}$$

Où β est un coefficient de proportionnalité (mm^{-1}). On a donc :

$$\Delta h = \int_M \frac{\beta\xi}{H_{HS25}} p_{nom} \Delta v dt \tag{4.18}$$

Si l'on remonte de nouveau à une équation globale de la formulation de Archard on obtient :

$$d\Delta h = \frac{\beta\xi}{H_{HS25}} \frac{P}{A_{nom}} dL \tag{4.19}$$

Et en sachant que $dV = A_{nom} d\Delta h$, on en déduit :

$$V = \frac{\beta\xi}{H_{HS25}} PL \tag{4.20}$$

En combinant l'équation (4.20) avec les équations (4.1) et (4.14) on obtient :

$$V_{ss} = \frac{K'_{ox}}{\sqrt{f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) \delta_0 NP \tag{4.21}$$

Avec K'_{ox} un coefficient de proportionnalité ($mm^2/N/s^{0,5}$) tel que :

$$K'_{ox} = \frac{\beta\sqrt{k_{p0}}}{H_{HS25}} \tag{4.22}$$

L'équation (4.21) vérifie toutes les tendances observées de la figure 4.6, excepté pour la variation en fonction de l'amplitude qui, dans cette formulation, est uniquement liée au processus d'abrasion. Il est pourtant supposé qu'une partie de l'effet de l'amplitude est liée à l'aspect abrasif du mécanisme d'endommagement et que l'autre est liée à des considérations d'oxydation. Pour le moment, l'équation (4.21) ne fait pas intervenir l'amplitude de glissement au carré. Plusieurs hypothèses sont donc envisagées.

Hypothèses sur l'effet de l'amplitude de glissement

Hypothèse 1

Supposons, comme Uhlig [125], que le processus de croissance de la couche d'oxyde est dépendant non pas de la fréquence de sollicitation comme cela est supposé plus haut mais plutôt de la vitesse moyenne de sollicitation. On aurait ainsi une dépendance de la fréquence et de l'amplitude de glissement avec le temps tel que décrit dans l'équation suivante :

$$t = \frac{1}{2\delta_0 f} \tag{4.23}$$

En déroulant les calculs, c'est la racine de l'amplitude de glissement qui est impliquée et non pas le carré de cette dernière. De plus, la figure 4.1 montre bien une absence de corrélation entre l'action de la fréquence et celle de l'amplitude (variation inverse du volume d'usure alors que la vitesse augmente dans les deux cas). Ainsi, l'effet vitesse tel que considéré par le modèle de Uhlig est ici contredit par nos expérimentations.

Hypothèse 2

Il est également possible d'imaginer une augmentation de la température interfaciale lorsque

l'amplitude augmente à fréquence fixée. Or, la figure 4.9 montre deux comportements différents selon que la fréquence ou l'amplitude varie, ce qui rend caduque, du moins pour les faibles vitesses de sollicitation, l'hypothèse des températures flashs accélérant l'usure.

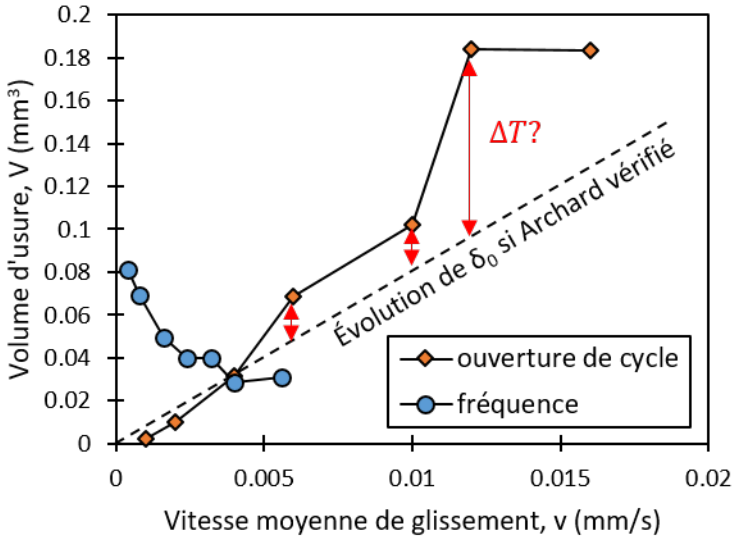

FIGURE 4.9 – Variation de l'usure lorsque la vitesse moyenne de sollicitation $v = 4f\delta_0$ varie ($P = 50N$, $N = 200000$, $T = 100°C$)

Hypothèse 3

La puissance au carré de l'amplitude de glissement vis-à-vis de la cinétique d'usure peut être associée au comportement rhéologique du lit de débris. Ces derniers seraient mieux éjectés de l'interface lorsque l'amplitude augmente (chapitre 3, paragraphe 3.2.3). Certains auteurs [28] affirment que la dépendance au carré de l'ouverture de cycle est liée à une meilleure éjection des débris d'usure qui induit une production accrue de ces derniers. Pourtant, d'autres auteurs trouvent une simple dépendance linéaire avec l'ouverture de cycle, telle que décrite par Archard. Par exemple, Merhej [113] montre pour un contact acier/acier en configuration sphère/plan que la variation de l'amplitude de glissement suit la loi de Archard. Il est donc difficile de différencier le débit d'éjection dans notre cas et dans le cas de Merhej. De plus, la formation pour des grandes amplitudes d'un début de troisième corps lubrifiant contredit cette hypothèse d'une meilleure éjection (figure 3.11.a). Pour finir, Marc [132] a également trouvé une dépendance au carré entre le volume d'usure et l'amplitude de glissement. Or, ces travaux portent sur un contact acier/acier en solution, c'est-à-dire dans un environnement avec très peu d'effet du troisième corps et un effet marqué de la corrosion. Le même contact frotté à sec présente une évolution linéaire de l'usure avec l'amplitude de glissement. Ainsi, il semble que l'amplitude ne joue pas sur une rapidité d'éjection du troisième corps mais plutôt sur des effets d'oxydation.

Hypothèse 4

Finalement, plutôt que jouer sur l'éjection des débris, l'amplitude de glissement pourrait favoriser l'apport d'oxygène dans l'interface, et donc permettre une croissance accrue de la couche d'oxyde. Cette hypothèse a été émise dans l'article associé à ces travaux de thèse [133]. On peut par exemple imaginer que l'augmentation de l'amplitude de va-et-vient de l'alumine favorise l'apport d'oxygène, notamment au travers des processus de fissuration de l'interface ou d'adsorption de l'oxygène dans l'alumine. Or, puisque k_{p0} dépend de la pression partielle en oxygène de manière empirique, on peut relier k_{p0} à δ_0 :

$$k_{p0} = \beta^{'} \delta_0^n \tag{4.24}$$

Où $\beta^{'}$ (s^{-1}) et n sont des constantes. L'équation (4.14) devient alors :

$$\xi = \sqrt{\frac{\beta' \delta_0^n}{2f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) \tag{4.25}$$

En posant $n = 2$ on retrouve bien une dépendance finale de l'amplitude de glissement au carré dans l'expression du volume d'usure.

Formulation

Bien qu'il soit plus difficile de démontrer physiquement la dépendance au carré de l'usure avec l'amplitude, nous nous devons d'ajouter à l'équation (4.21) un facteur δ_0 en plus de sorte que :

$$V_{ss} = \frac{\beta^{''} K_{ox}^{'}}{\sqrt{f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) \delta_0^2 NP \tag{4.26}$$

Afin d'assurer l'homogénéité des unités, il nous faut poser $\beta^{''}$ en mm^{-1} :

$$K_{ox} = \beta^{''} K_{ox}^{'} \tag{4.27}$$

Avec K_{ox} en $mm/s^{0,5}/N$. On obtient donc :

$$V_{ss} = \frac{K_{ox}}{\sqrt{f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) \delta_0^2 NP \tag{4.28}$$

On obtient en utilisant l'équation (4.8) la forme finale de l'équation d'usure par oxydo-abrasion :

$$\boxed{V = \frac{K_{ox}}{\sqrt{f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) \delta_0^2 NP + V_\Phi} \tag{4.29}$$

Où K_{ox} est un paramètre ajustable dépendant du tribosystème ($mm/s^{0,5}/N$), f est la fréquence de sollicitation (Hz), E_a est l'énergie d'activation (J/mol), R est la constante des gaz parfaits (J/mol/K), T est la température imposée au système (K), δ_0 est l'amplitude de glissement (mm), N est le nombre de cycles et finalement P est la force normale appliquée (N).

Paramétrage des inconnues

Deux inconnues sont à paramétrer dans la loi présentée dans l'équation (4.29) : E_a et K_{ox}. À ce stade, V_Φ est déjà connu et le volume d'usure V_{ss} est considéré. La calibration de ces deux paramètres se fait grâce à la courbe "$V_{ss} - T$", présentant le volume d'usure en fonction de la température (pour $25^\circ C \leq T \leq 150^\circ C$ dans les conditions tribologiques de référence). La figure 4.10 présente les résultats, et il suffit de trois points expérimentaux pour trouver une solution unique à l'équation de la courbe $y = a \exp(-b/x)$. Les variables a et b sont ainsi ajustées de sorte que l'on trouve que $a = 9,813$ et $b = 2211$. Par identification, on a :

$$a = \frac{K_{ox}}{\sqrt{f}} \delta_0^2 NP$$
$$b = \frac{-E_a}{2R} \tag{4.30}$$

Soit,

$$K_{ox} = \frac{a\sqrt{f}}{\delta_0^2 NP}$$
$$E_a = -2bR \tag{4.31}$$

Ainsi, le coefficient d'usure K_{ox} est estimé à 1,73.10^{-2} mm/s^{0,5}/N et l'énergie d'activation E_a à 3,68.10^4 J/mol. Comme cela a été évoqué dans le chapitre 1, pour certains auteurs [77, 78], l'énergie d'activation en tribo-oxydation est très inférieure à celle obtenue en oxydation statique à cause d'une plus grande réactivité de l'interface frottée. Cela est confirmé ici où l'énergie est très inférieure (37 kJ/mol) à ce qui est observé en statique (aux alentours des 200 kJ/mol [67]).

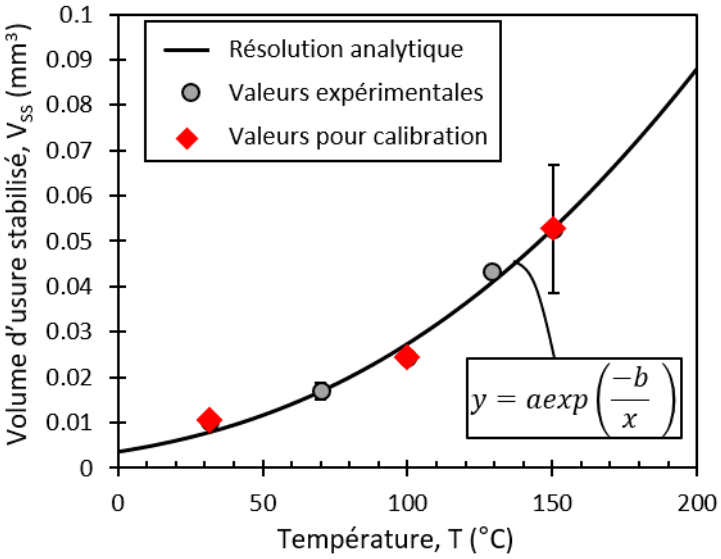

FIGURE 4.10 – Calibration des inconnues de l'équation (4.29), E_a et K_{ox}, sur la courbe représentant l'usure en fonction de la température dans le domaine I ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$)

4.2.4 Application au domaine I

Retour sur l'étude paramétrique

La loi d'usure présentée dans l'équation (4.29) est appliquée à l'étude paramétrique du domaine I, rappelée dans la figure 4.1. La figure 4.11 présente les résultats qui montrent une très bonne corrélation entre l'expérience et la loi théorique. Les écarts les plus importants sont lorsque l'amplitude de glissement varie, ce qui laisse éventuellement penser à une formulation incomplète vis-à-vis de l'effet de l'amplitude de glissement. Par ailleurs, le point à 1Hz présente également une très grande déviation entre l'expérimental et la prédiction. Malgré cela, cette formulation, très simple et facile à calibrer sur un très petit nombre d'essais expérimentaux, permet de prédire l'évolution du volume d'usure sur une large gamme de paramètres

tribologiques. Les hypothèses concernant la croissance de la couche d'oxyde semblent être validées ainsi que l'effet négligeable du processus d'écaillage vis-à-vis des mécanismes d'usure mis en jeu.

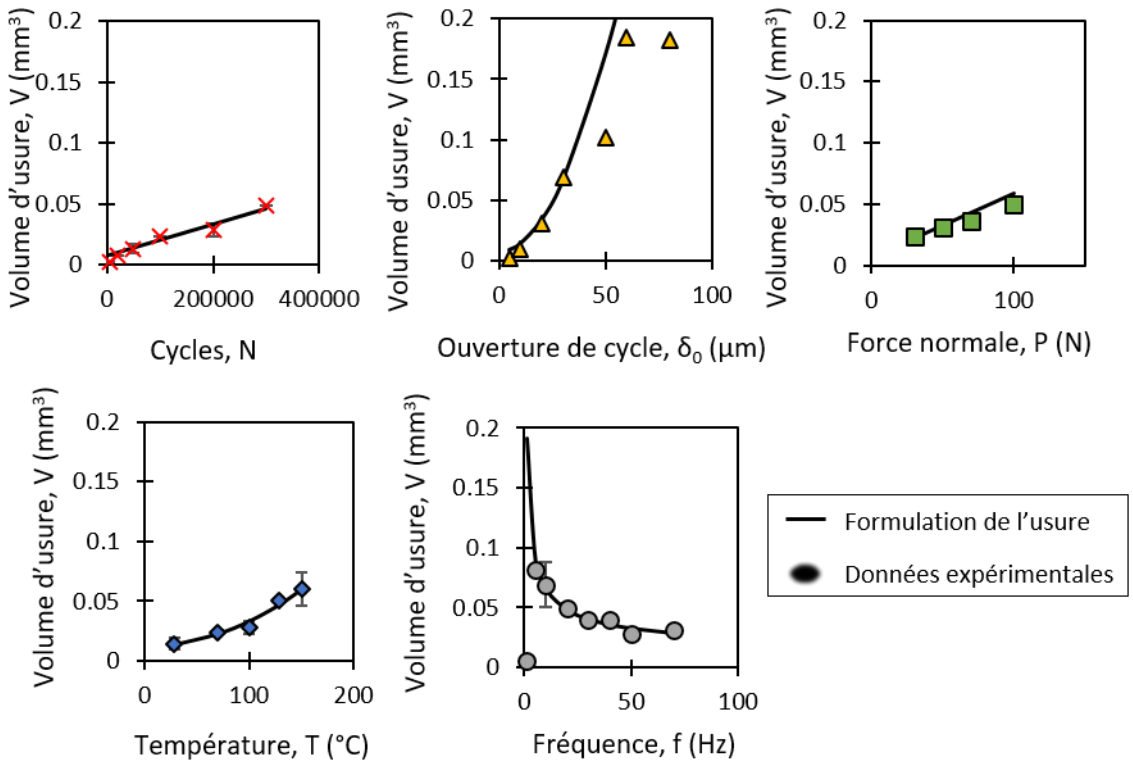

FIGURE 4.11 – Application de la formalisation analytique de l'usure présentée dans l'équation (4.29) à l'étude paramétrique réalisée dans le domaine I ($T < 150^{\circ}C$) et présentée en figure 4.1 ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$, $T_{ref} = 100^{\circ}C$)

Validation sur une gamme d'essais hors de l'étude paramétrique

Afin de tester la stabilité du modèle proposé, des essais supplémentaires ont été réalisés en dehors des conditions choisies initialement. La figure 4.12 schématise cette méthodologie où Y est un paramètre parmi T, δ_0, N, f ou P et X_i représente les autres paramètres, pour i allant de 1 à 4. Ainsi, de nombreuses combinaisons sont testées pour des paramètres variant dans les intervalles suivants : $N = [5000; 300000]$, $T = [25^{\circ}C; 150^{\circ}C]$, $P = [30N; 100N]$, $\delta_0 = [5\mu m; 80\mu m]$ et $f = [1Hz; 70Hz]$.

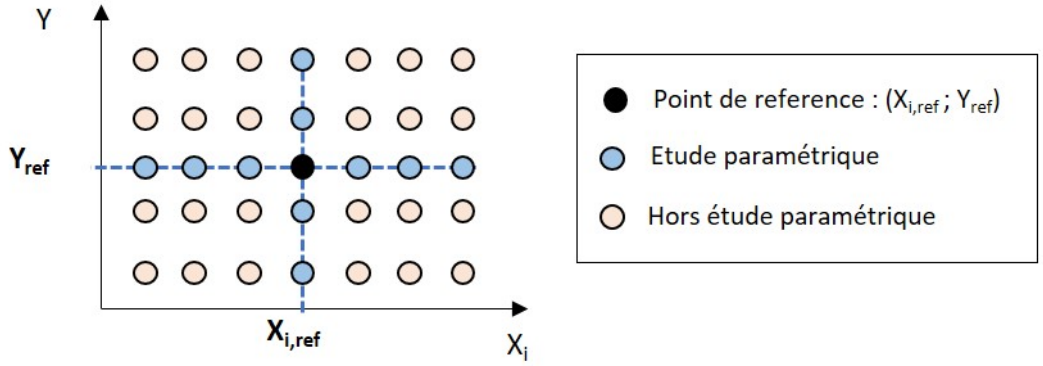

FIGURE 4.12 – Illustration des campagnes d'essais réalisées : une étude paramétrique centrée autour de paramètres X_i et Y de référence et une étude hors de l'étude paramétrique. Y est un paramètre parmi T, δ_0, N, f, P et X_i représente les autres paramètres, pour i allant de 1 à 4

La figure 4.13 présente l'évolution des volumes d'usure expérimentaux en fonction des volumes d'usure calculés correspondants. Les données expérimentales sur ce graphique sont nombreuses, 56 exactement, dont la moitié est hors de l'étude paramétrique. Les essais hors étude paramétrique sont classés selon leur température T (couleur) et selon leur fréquence de sollicitation f (forme). Les essais de l'étude paramétrique sont indiqués par des losanges blancs et les trois ayant servi à la calibration sont indiqués par des losanges noirs.

Une très bonne corrélation est observée entre les valeurs expérimentales et théoriques du volume d'usure pour la grande majorité des combinaisons testées.

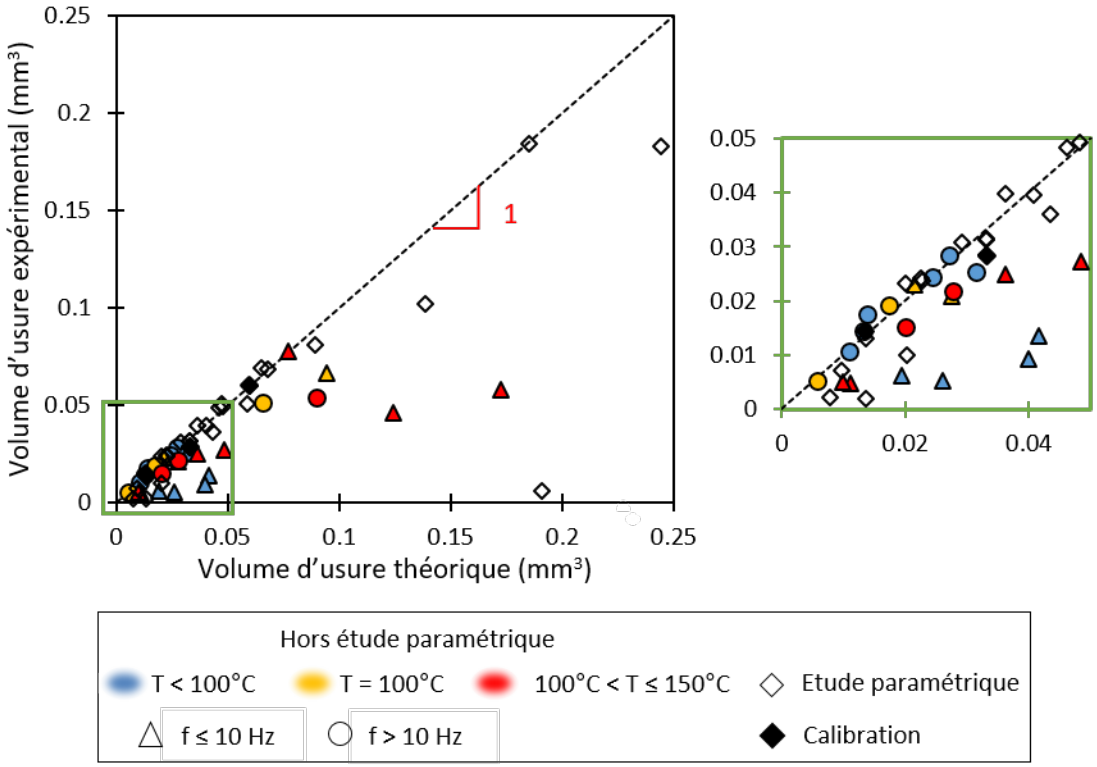

FIGURE 4.13 – Validation et limite de la loi d'usure présentée dans l'équation (4.29) sur les essais de l'étude paramétrique et hors de l'étude paramétrique ($N = [5000; 300000]$, $T = [25^{\circ}C; 150^{\circ}C]$, $P = [30N; 100N]$, $\delta_0 = [5\mu m; 80\mu m]$ et $f = [1Hz; 70Hz]$)

Cependant, quelques points dévient fortement de la prédiction. Les points les plus déviants sont les triangles rouges correspondant à des fréquences de sollicitation basses (inférieure à 10 Hz) et à des températures élevées (supérieures à 100°C). On peut supposer qu'une réduction de la fréquence et une augmentation de la température au dessus de 100°C favorisent un processus de pré-formation de la glaze layer ou d'un troisième corps capable d'accommoder l'interface. En effet, il a été vu dans le chapitre 3 que la fréquence jouait un rôle sur la transition T_1 (qui est égale à 175°C à 50Hz). Cela entraîne alors une forte réduction de la cinétique d'usure et donc une divergence des résultats expérimentaux par rapport au modèle.

Pré-formation de la glaze layer

Cette pré-formation de glaze layer lorsque les paramètres tribologiques le permettent est clairement observée dans la figure 4.14 qui présente l'évolution morphologique des traces en fonction de l'erreur relative e_r (%) entre les résultats expérimentaux et la prédiction du modèle (équation (4.32)).

$$e_r = 100\frac{|V_{exp} - V_{th}|}{V_{th}} \tag{4.32}$$

Pour les faibles erreurs relatives, les traces d'usure sont conformes à celles observées dans le domaine I (traces larges, profondes, oxydées et parsemées de zones d'écaillage). En revanche, lorsque l'erreur relative augmente, les traces d'usure sont plus petites et commencent à former un troisième corps brillant sur les bords de trace. Ainsi, l'augmentation de l'erreur relative est liée au passage d'un mécanisme d'usure purement oxydo-abrasif à un mécanisme d'usure douce impliquant la formation d'un troisième corps protecteur. On confirme ici que la frontière entre ces deux mécanismes d'usure ne se limite pas uniquement à une température seuil mais que celle-ci dépend aussi de la fréquence.

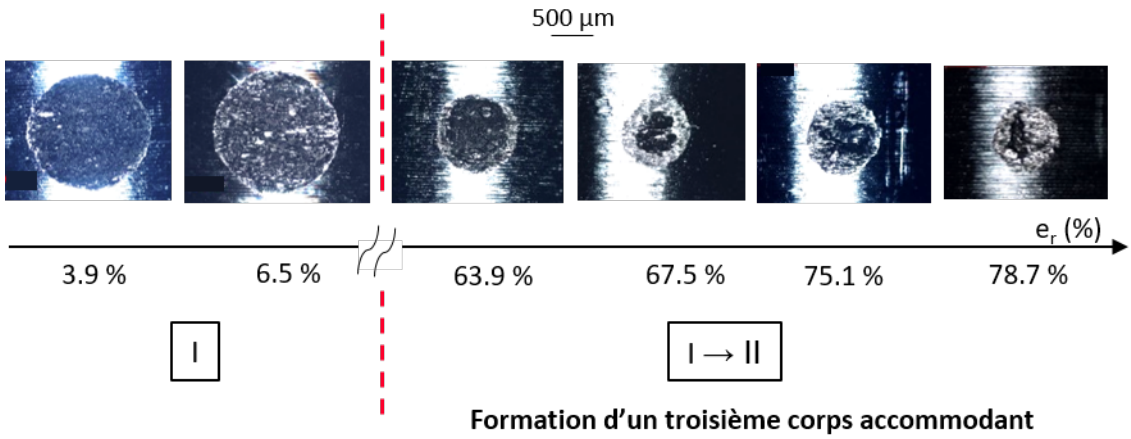

FIGURE 4.14 – Corrélation entre morphologie des traces d'usure et erreur relative sur la prédiction du volume d'usure pour $T \leq 150°C$ lorsque la fréquence f et l'ouverture de cycle δ_0 varient

Ainsi, en retirant de l'analyse les essais formant un troisième corps protecteur (discriminés par analyse optique), la dispersion est fortement réduite et l'on observe une bien meilleure corrélation avec le modèle (figure 4.15).

Une faible déviation est toutefois observée lorsque la température est inférieure à 100°C, pour les faibles fréquences. Les traces d'usure correspondantes ne présentent pas de pré-formation de glaze layer. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à ces températures là, la croissance de la

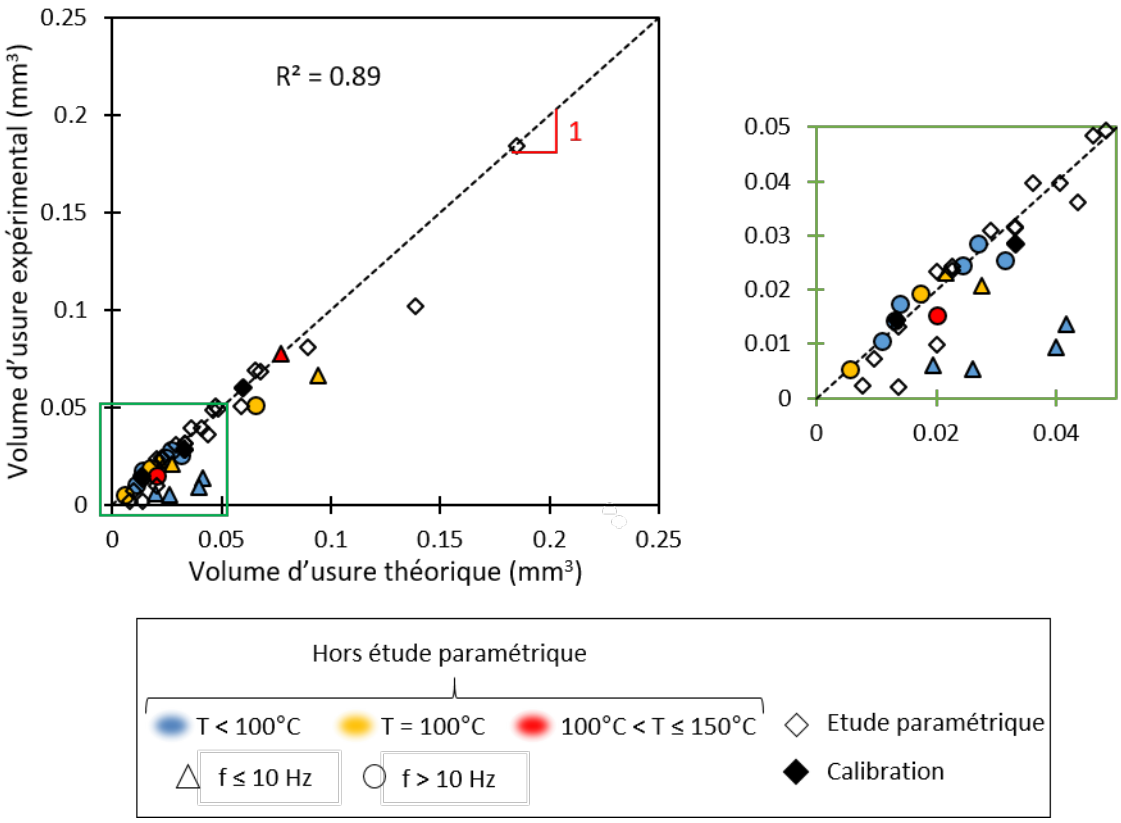

FIGURE 4.15 – Validation de la loi d'usure présentée dans l'équation (4.29) sur les essais de l'étude paramétrique et hors de l'étude paramétrique lorsque aucune glaze layer n'est présente à l'interface ($N = [5000; 300000]$, $T = [25^{\circ}C; 150^{\circ}C]$, $P = [30N; 100N]$, $\delta_0 = [5\mu m; 80\mu m]$ et $f = [1Hz; 70Hz]$)

couche d'oxyde à l'interface présente une évolution plutôt logarithmique que parabolique [67]. Cependant, la déviation reste relativement faible, moins de 0,03 mm^3 pour les essais réalisés.

Afin de quantifier la corrélation entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques, un coefficient de détermination R^2 est calculé :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (X_i - U_i)^2}{\sum \left(X_i - \overline{X}\right)^2} \tag{4.33}$$

Où X_i représente les valeurs expérimentales, U_i les valeurs théoriques et $\overline{X}$ la moyenne des valeurs expérimentales. Si l'on enlève les essais présentant la pré-formation d'une glaze layer, le coefficient R^2 est égal à 0,89, ce qui démontre une très bonne conformité de la loi avec l'expérimental.

4.3 Approche énergétique

4.3.1 Loi de passage

La présente section s'attelle à transposer cette loi d'usure en version "énergétique". En effet, une limite à la loi de Archard est qu'elle ne prend pas en compte le coefficient de frottement dans la formulation de l'usure. Pourtant, Johnson a montré qu'il était nécessaire de considérer le coefficient de frottement lorsqu'il est supérieur à 0,3 pour formaliser les dommages

surfaciques, et par conséquent, l'usure. C'est dans cette perspective qu'est développée la loi énergétique rappelée au début de ce chapitre dans l'équation (4.3). Ainsi, l'équation de l'usure par oxydo-abrasion (4.29) est reformulée en fonction de l'énergie disspiée par frottement $\sum E_d$, approximée dans l'équation (4.34) :

$$\sum E_d = \sum_{i=1}^{N} E_{d,i} \approx 4P\overline{\mu_e}\delta_0 N \tag{4.34}$$

Avec $\overline{\mu_e}$ le coefficient de frottement énergétique moyen. En combinant les équations (4.34) et (4.29) on obtient :

$$V = \frac{K_{ox}}{\sqrt{f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) \frac{\delta_0}{4\overline{\mu_e}} \sum E_d + V_\Phi \tag{4.35}$$

L'équation (4.35) peut également s'écrire :

$$\boxed{V = \alpha_{ox}\Psi \sum E_d + V_\Phi} \tag{4.36}$$

Où α_{ox} ($mm^2/s^{0,5}/J$ ou $mm/N/s^{0,5}$) est un coefficient énergétique d'usure intrinsèque défini tel que :

$$\alpha_{ox} = \frac{K_{ox}}{4\overline{\mu_e}} \tag{4.37}$$

Et Ψ ($mm.s^{0,5}$) un paramètre de tribo-oxydation :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) \delta_0 \tag{4.38}$$

On peut alors poser α^* (mm^3/J) un coefficient énergétique apparent tel que :

$$\alpha^* = \alpha_{ox}\Psi \tag{4.39}$$

La loi d'usure énergétique oxydo-abrasive (équation (4.36)) est en tout point comparable avec la loi d'usure énergétique classique (équation (4.3)), si ce n'est qu'elle comporte un terme en plus, Ψ, rendant compte de la réactivité de l'interface dans son environnement. D'après l'équation (4.38) les conclusions suivantes peuvent être avancées :

— Une augmentation de la température favorise l'oxydation à l'interface. Le paramètre de tribo-oxydation Ψ augmente en conséquence ;
— Une augmentation de la fréquence réduit le temps d'oxydation et donc permet une décroissance asymptotique de Ψ ;
— Une augmentation de l'amplitude de glissement permet d'augmenter la réactivité chimique de la surface et mène à une augmentation de Ψ.

4.3.2 Application au comportement oxydo-abrasif

Application au domaine I

La loi d'usure par oxydo-abrasion est également vérifiée en version "énergétique", comme cela est présenté dans la figure 4.16 où tous les points sont alignés selon une droite de coefficient directeur α_{ox}, dès lors que l'on trace l'évolution de l'usure en fonction du terme $\sum E_d \times \Psi$. Ici, le coefficient énergétique d'usure intrinsèque α_{ox} est égal à 9,78.10^{-3} mm/N/s^{0,5}.

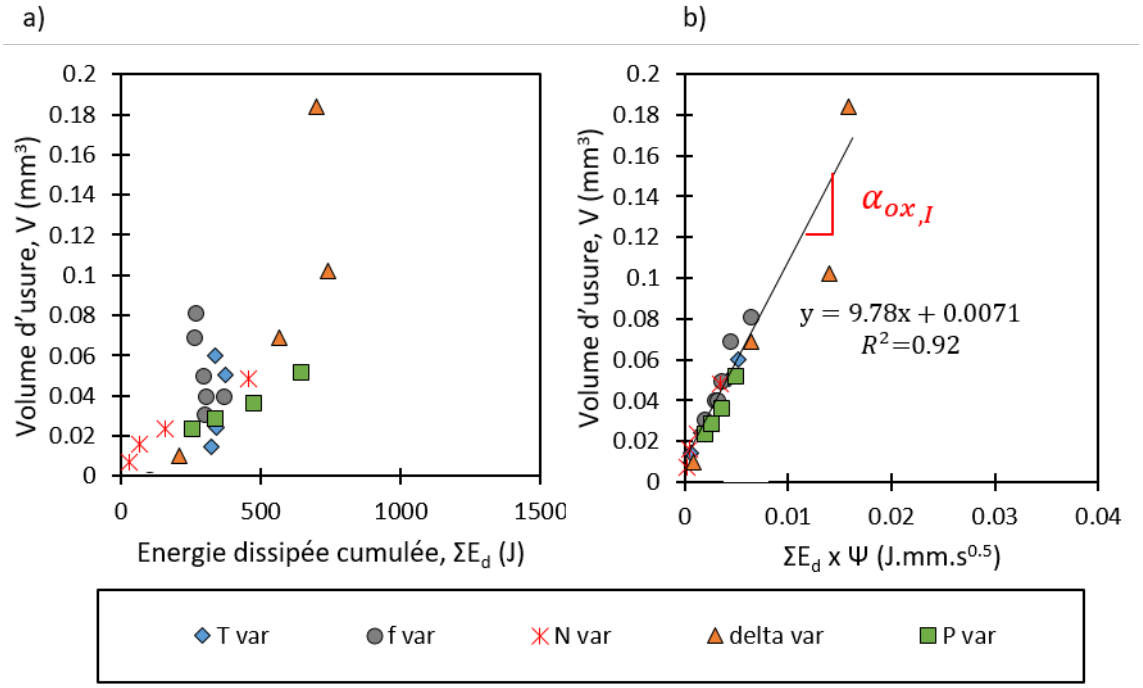

FIGURE 4.16 – Application de la loi d'usure par oxydo-abrasion en version énergétique présentée dans l'équation (4.36) à l'étude paramétrique du domaine I : a) sans pondération de l'énergie dissipée ; b) avec pondération de l'énergie dissipée par le paramètre Ψ (lorsqu'un paramètre varie, les autres sont fixés à leur valeur de référence)

Dans cette configuration d'essai, le coefficient de frottement varie très peu, ceci étant principalement dû à l'absence d'adhésion à l'interface. La stabilité du coefficient de frottement assure une réponse identique de la loi en version "Archard" (équation (4.29) et en version "énergétique" (équation (4.36)), de sorte que $\alpha_{ox} \propto K_{ox}$. Ceci est validé par le fait que si l'on trace l'évolution du volume d'usure V en fonction de $\sum E_d \times \Psi$, on trouve un coefficient de détermination égal à 0,92.

Coefficients d'usure apparent et intrinsèque

Un point intéressant du formalisme développé dans la sous-section 4.3.1 est l'introduction d'un coefficient énergétique d'usure **intrinsèque** α_{ox}. Ce coefficient est invariant selon la température, la fréquence ou encore le nombre de cycles. En revanche, le coefficient énergétique d'usure **apparent** α^*, défini dans l'équation (4.39), est lui dépendant de la variation des paramètres tribologiques, puisqu'il dépend de la variable Ψ. La figure 4.17 présente l'évolution expérimentale et calculée d'après la formule (4.39) du coefficient apparent α^* en fonction de la température (a), de la fréquence (b), du nombre de cycles (c) et de l'ouverture de cycle (d). On observe une très bonne corrélation entre les deux méthodes de calcul du coefficient énergétique d'usure suivant la température, la fréquence et l'ouverture de cycle. Cela confirme la robustesse de la loi développée pour complètement décrire le tribo-système dans le domaine

I. En revanche, la décroissance expérimentale observée lorsque le nombre de cycles augmente n'est pas retrouvée par l'équation (4.39), bien que la loi soit capable de prédire une valeur correcte du volume d'usure final.

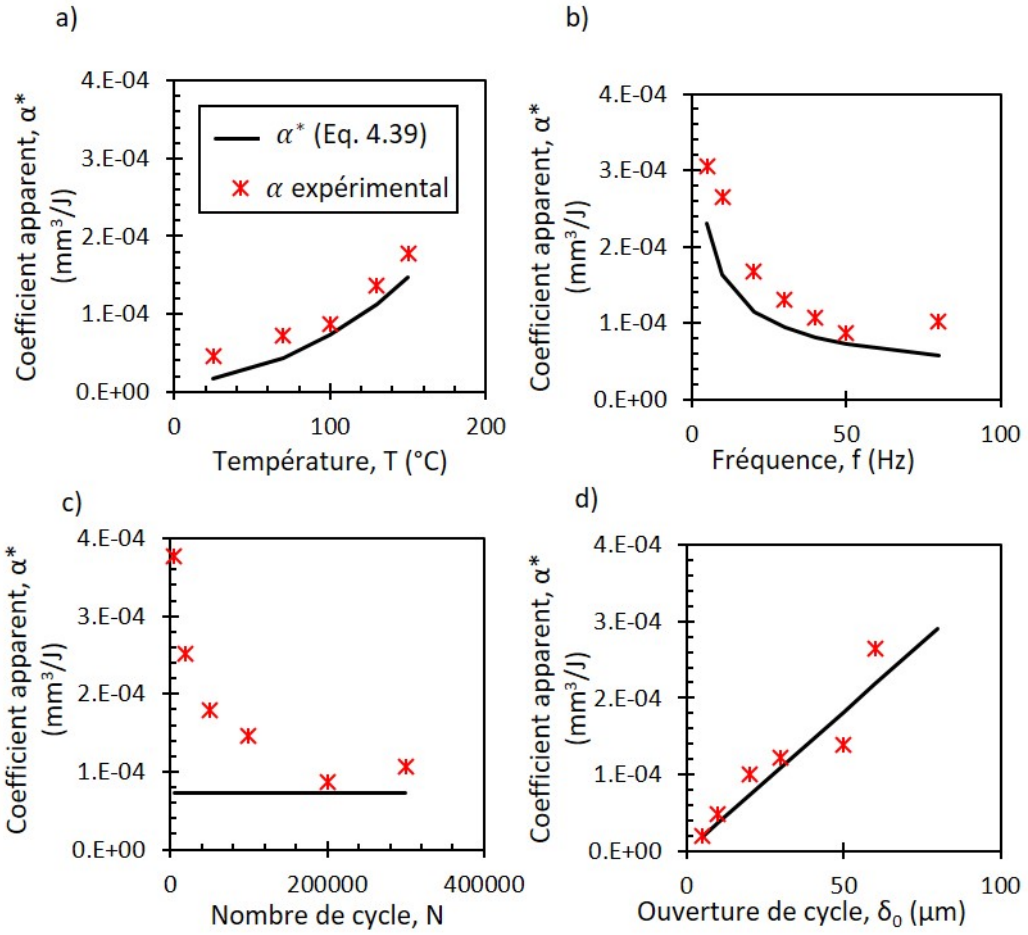

FIGURE 4.17 – Évolution du coefficient énergétique d'usure apparent α^* en fonction de : a) la température ; b) la fréquence de sollicitation ; c) le nombre de cycles ; d) l'ouverture de cycle ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$)

La dépendance du coefficient énergétique apparent α^* avec la fréquence, l'amplitude de glissement, la température ou encore la taille de contact est retrouvée chez plusieurs auteurs [12, 29, 34, 113], bien que l'origine physique de ces variations soit mal connue. Cette dépendance s'explique en réalité par le fait que le rendement de l'usure, et donc le coefficient énergétique d'usure, est directement lié aux cinétiques d'oxydation de l'interface à travers l'équation simple $\alpha^* = \alpha_{ox}\Psi$ où Ψ est un paramètre de tribo-oxydation. La variation du coefficient énergétique d'usure est donc bien apparente, dans le sens où il est possible de la diviser en une part constante (α_{ox}) et une part variable (Ψ).

4.3.3 Loi d'usure pondérée

Afin d'inclure la dépendance apparente du coefficient énergétique d'usure dans la formulation de l'usure, Fouvry *et al.* ont proposé une loi d'usure pondérée [13, 28, 33, 34]. Ce type de formulation est développé pour gérer la variation de l'usure ne dépendant pas de la loi de Archard, comme par exemple lorsque la fréquence, l'ouverture de cycle ou la température varient. De manière générique, l'évolution de l'usure pourrait s'écrire comme une fonction pondérée des différents paramètres impactant la cinétique d'usure :

$$V = \alpha_{ref} \prod \left(\frac{X}{X_{ref}} \right)^{n_X} \sum E_d \tag{4.40}$$

Où X représente un paramètre tribologique parmi ceux qui influent sur l'usure (T, f, δ_0, P, N) et n_X un exposant dont la valeur doit être ajustée pour minimiser l'erreur entre le volume d'usure l'expérimental et celui calculé par l'équation (4.40). La valeur α_{ref} est quant à elle choisie de manière arbitraire en posant un jeu de paramètres tribologiques de référence.

On se propose ici de démontrer que cette formulation pondérée est en réalité un moyen de s'affranchir de la connaissance des variations physiques de l'usure en fonction des différents paramètres tribologiques. Pour cela, l'équation (4.40) est retrouvée à partir de l'équation (4.36). La formulation développée dans ce manuscrit fait apparaître un terme Ψ égal à :

$$\Psi = \prod X^{n_X} \tag{4.41}$$

Pour X représentant la fréquence f, l'exponentielle de la température T et l'ouverture de cycle δ_0. On peut faire alors apparaître un terme Ψ_{ref} dans la formulation de l'équation (4.36) :

$$V = \alpha_{ox} \Psi_{ref} \frac{\Psi}{\Psi_{ref}} \sum E_d \tag{4.42}$$

Par identification avec l'équation (4.40), le coefficient énergétique d'usure α_{ref} est en réalité égal à :

$$\alpha_{ref} = \alpha_{ox} \Psi_{ref} \tag{4.43}$$

Ce paramètre est bien dépendant de la référence choisie, relative à Ψ_{ref}, et inclut dans sa formulation le coefficient d'usure intrinsèque α_{ox} qui est, lui, constant. L'équation (4.42) s'écrit alors :

$$V = \alpha_{ref} \frac{\Psi}{\Psi_{ref}} \sum E_d \tag{4.44}$$

En développant la formulation de Ψ donnée dans l'équation (4.38), l'équation (4.44) devient :

$$V = \alpha_{ref} \left\{ \left(\frac{\delta_0}{\delta_{0,ref}} \right) \left(\frac{f}{f_{ref}} \right)^{-0,5} \left(\frac{\exp\left(-E_a/\left(2RT\right)\right)}{\exp\left(-E_a/\left(2RT_{ref}\right)\right)} \right) \right\} \sum E_d \tag{4.45}$$

De manière analytique, on trouve alors que $n_{\delta_0} = 1$, $n_f = -0,5$ et $n_T = 1$. Dans la littérature, des auteurs [28] ont trouvé par la méthode de pondération un exposant égal à 1 concernant la variation de l'amplitude, ou égal à -0,5 pour la variation de la fréquence [132], confirmant ainsi que les processus d'oxydo-abrasion développés dans ce manuscrit de thèse s'appliquent également à d'autres études. Avec la méthode de pondération, il est pour autant compliqué de lier la valeur d'un exposant à un processus d'endommagement physiquement valable. Pour finir, la formulation de l'effet de la température montre qu'une simple expression $(T/T_{ref})^{n_T}$ n'est pas utilisable. Il est donc nécessaire de considérer une expression de Arrhenius pour prédire l'effet de la température sur l'usure.

Le graphique 4.18 trace l'évolution de l'usure (étude paramétrique) en fonction de l'énergie dissipée pondérée. Deux jeux de paramètres de référence sont choisis et explicités dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Liste des paramètres de référence

	$\delta_{0,ref}$	f_{ref}	T_{ref}
Référence 1	± 20 µm	50 Hz	100°C
Référence 2	± 5 µm	20 Hz	70 °C

On retrouve dans les deux cas une tendance linéaire avec $\alpha_{ref1} = 8,22.10^{-5} mm^3/J$ et $\alpha_{ref2} = 1,84.10^{-5} mm^3/J$. Ainsi, en divisant ces deux termes par Ψ_{ref1} et Ψ_{ref2}, on retombe sur des valeurs de cohérentes du coefficient énergétique d'usure intrinsèque : $\alpha_{ox1} = 10,9 mm^2.s^{0,5}/J$ ou $\alpha_{ox2} = 10,4 mm^2.s^{0,5}/J$ (égal à 9,78 dans le paragraphe 4.3.2). On montre alors que la méthode de formulation pondérée est efficace pour s'affranchir de la connaissance de la valeur intrinsèque du coefficient d'usure α_{ox} et permet également de s'affranchir de la formulation exacte de la dépendance du volume d'usure pour l'ouverture de cycle et la fréquence. En revanche, la formulation de la température montre les limites de cette approche uniquement basée sur la formulation en lois puissances. En effet, pour inclure l'effet de la température, une formulation exponentielle doit être considérée.

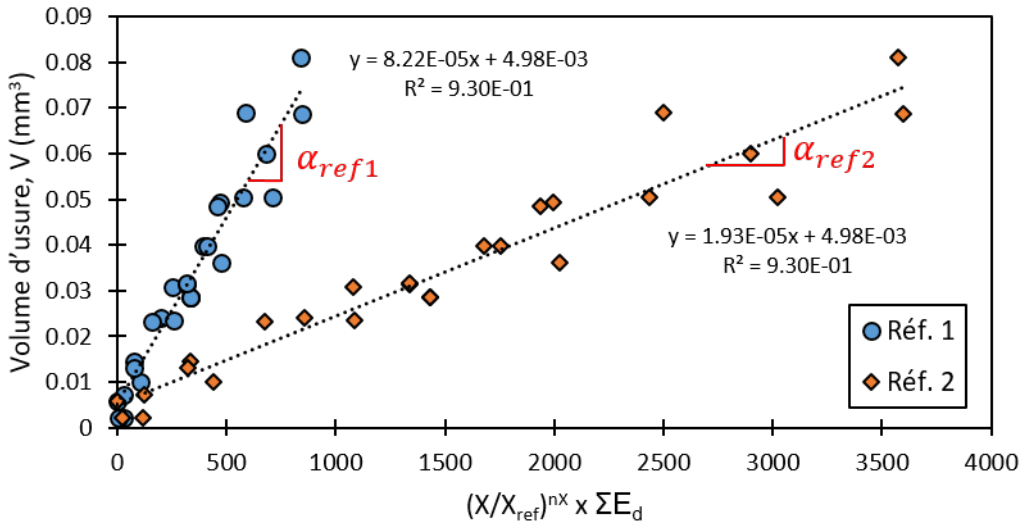

FIGURE 4.18 – Formulation pondérée de la loi énergétique dans le domaine I (les données sont celles de l'étude paramétrique et $\delta_{0,ref1} = \pm 20\mu m$, $\delta_{0,ref2} = \pm 5\mu m$, $f_{ref1} = 50Hz$, $f_{ref2} = 20Hz$, $T_{ref1} = 100°C$, $T_{ref2} = 70°C$)

4.4 Limitations de la loi d'usure et conclusion

4.4.1 Analyse de l'erreur dans le domaine I

La loi d'usure par oxydo-abrasion développée dans ce chapitre est particulièrement performante pour décrire l'usure dans le domaine des basses températures ($T \leq 150°C$). En revanche, une déviation de la loi d'usure se fait sentir dans deux cas particuliers : lorsque l'ouverture de cycle augmente et lorsque la fréquence diminue. Ceci s'explique pas un phénomène de pré-formation de glaze layer lorsque les conditions triologiques sont favorables. Ainsi,

on confirme que la frontière entre usure par oxydo-abrasion et usure douce ne se limite pas uniquement à une température seuil mais se trouve aussi influencée par des faibles fréquences ou des amplitudes importantes.

Hypothèse sur le flux de débris

L'étude des limites de la loi d'usure développée dans ce chapitre rend compte de la nécessité de prendre en compte la rhéologie des débris d'usure dans l'interface.

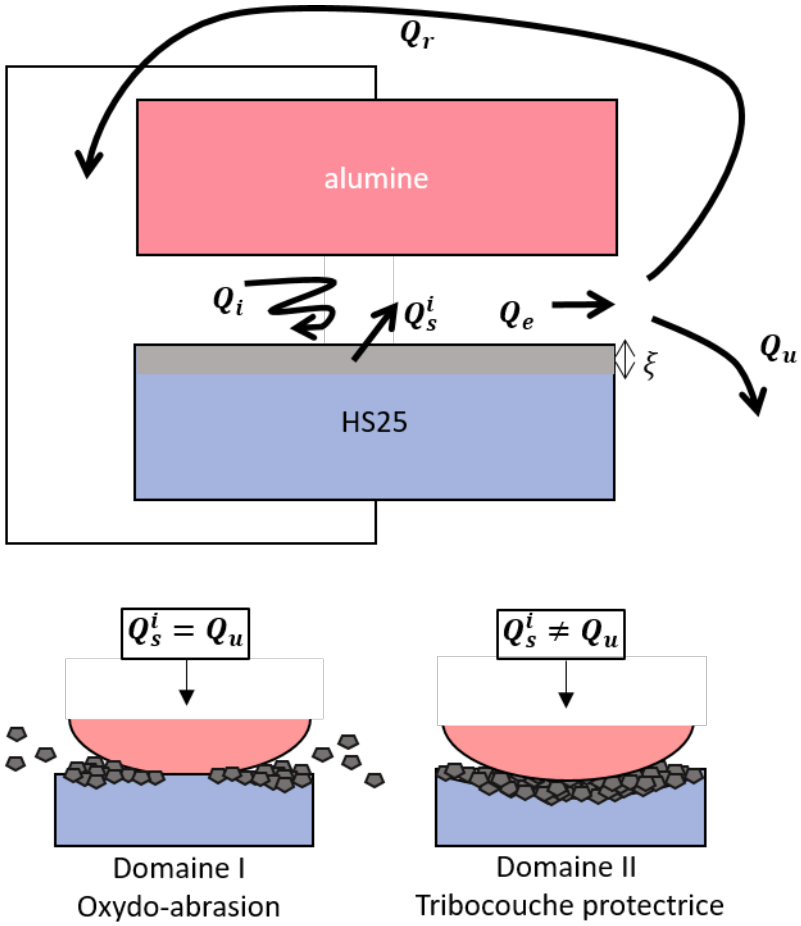

FIGURE 4.19 – Illustration du circuit tribologique appliqué à l'usure du contact HS25/alumine où une couche d'oxyde d'épaisseur ξ croît à la surface. Q_s^i représente le débit source interne (formation de débris d'usure *via* la consommation de la couche d'oxyde), Q_i est le débit interne, Q_e est le débit externe, Q_u est le débit d'usure et Q_r et le débit de recirculation

En effet, le passage du domaine I au domaine II ne dépend pas uniquement de la température, mais également de la fréquence et de l'ouverture de cycle. Cela corrobore les observations faites dans le chapitre 3. Or, la loi développée suppose implicitement que le les débris créés par oxydation-abrasion de la surface sont tous éjectés, et qu'ainsi, en termes de circuit tribologique (figure 4.19), que le flux de particules entrant (c'est-à-dire générées, dépendant de l'épaisseur de la couche d'oxyde ξ) est égal au flux de particules sortant (c'est-à-dire éjectées, équivalent au volume d'usure). D'après la théorie du circuit tribologique, la rhéologie des débris joue un rôle important sur l'équilibre qu'il peut exister entre flux entrant et flux sortant. Si le flux sortant est inférieur au flux entrant, alors les débris s'accumulent à l'interface et l'usure chute. De nombreux paramètres influencent cette rhéologie (fréquence, vitesse, température, taille

de débris) et modifient l'éjection des débris. Un changement de rhéologie, où le flux sortant est réduit, favorise donc l'apparition d'un troisième corps compact qui finira par fritter pour former une glaze layer à haute température.

4.4.2 Conclusion

Ce chapitre 4 modélise de manière analytique l'usure oxydo-abrasive. Ce mécanisme d'usure suppose une action synergique entre l'oxydation de l'interface, dépendant du temps et de la température, et l'abrasion de la couche d'oxyde, dépendant du chargement mécanique imposé au contact. La loi est déclinée en version "Archard" et "énergétique" et est validée sur un grand nombre d'essais, alors qu'elle ne nécessite qu'un nombre très restreint de données pour sa calibration. Le coefficient de détermination est supérieur à 0,8, assurant une grande stabilité de la formulation. Finalement, la loi n'est valable que lorsque le mécanisme d'usure est purement oxydo-abrasif, et les premiers signes de déviation entre l'expérimental et la prédiction analytique se font sentir lorsque les débris commencent à s'agglomérer à l'interface, introduisant la formation d'un troisième corps protecteur. Ce changement rhéologique des particules oxydées dans l'interface rend caduque la loi d'usure par oxydo-abrasion. Cela suppose implicitement que le produit de l'oxydation doit être immédiatement évacué par usure pour que le modèle reste valide. Le chapitre suivant s'attache à prendre en compte dans la formulation ce changement dans la rhéologie des débris qui modifie complètement la réponse tribologique de l'interface puisqu'un mécanisme d'usure douce se met alors en place.

Chapitre 5

Loi d'usure généralisée : application au cas de l'usure douce

Sommaire

5.1 Formalisation de l'apparition de la tribocouche protectrice . . . 118
5.1.1 Introduction d'une énergie dissipée efficace . . . 118
5.1.2 Effet des paramètres tribologiques sur N_{GL} . . . 121
5.1.3 Formulation de N_{GL} . . . 123
5.2 Loi d'usure généralisée . . . 126
5.2.1 Formulation énergétique . . . 126
5.2.2 Formulation de type "Archard" . . . 130
5.2.3 Application hors du domaine paramétrique . . . 132
5.2.4 Conclusion intermédiaire . . . 134
5.3 Influence de la microstructure . . . 135
5.3.1 Mise en place de l'étude . . . 135
5.3.2 Effet sur la réponse tribologique . . . 136
5.3.3 Effet sur le paramètre S_{GL} . . . 138
5.4 Influence des éléments d'alliage . . . 138
5.4.1 Contacts étudiés . . . 139
5.4.2 Résultats tribologiques . . . 139
5.4.3 Ajout des propriétés de diffusion des éléments chimiques . . . 140
5.5 Conclusion et perspective . . . 146

Le chapitre 4 a permis de développer une approche de tribo-oxydation concernant la formalisation de l'usure dans le domaine des basses températures. Il a été vu dans le chapitre 3 que dans le domaine des hautes températures, l'usure présente une cinétique bilinéaire due à la formation d'un troisième corps protecteur. Ce chapitre 5 s'attelle à modéliser le comportement tribologique du contact lorsque ce troisième corps protecteur est mis en évidence. Cette modélisation de l'usure se traduit notamment par la prédiction de l'arrêt du processus d'usure (lorsque N_{GL} cycles sont atteints) à travers la formalisation du processus de tribo-frittage. Deux approches seront développées, l'une de type énergétique et l'autre de type Archard. Une loi généralisée est alors proposée, capable de prédire l'usure quelle que soit la température de l'interface.

Dans un second temps, il est intéressant de comprendre comment les propriétés matériaux influent sur la formation de la glaze layer à l'interface. Ainsi, la loi d'usure sera testée lorsque le HS25 présente une microstructure différente, ou encore lorsque la nature chimique du tribosystème varie. Ces deux études montrent conjointement qu'en plus d'être fortement dépendant des paramètres tribologiques, la formation de la glaze layer par tribo-frittage dépend également des propriétés matériaux de l'interface (structure cristalline, éléments d'alliage).

5.1 Formalisation de l'apparition de la tribocouche protectrice

La modélisation de l'usure douce, où un troisième corps protecteur se forme spontanément à l'interface, est complexe et peu étudiée (une revue est réalisée dans le chapitre 1, sous-section 1.4.3). Dans ce chapitre, on propose une nouvelle approche, dont l'élément principal est la modélisation du nombre de cycles nécessaire à la formation d'une glaze layer, N_{GL}, permettant d'introduire le concept d'énergie dissipée efficace.

5.1.1 Introduction d'une énergie dissipée efficace

Hypothèses

Quelques hypothèses sont posées ici afin de simplifier le problème et sa résolution. Premièrement, il est supposé que les différences morphologiques du troisième corps protecteur observées dans le chapitre 3 (figures 3.15 et 3.18) entre les domaines II ($150^{\circ}C < T < 300^{\circ}C$) et III ($T \geq 300^{\circ}C$) ne changent pas le comportement tribologique du contact et découlent d'un même mécanisme de tribo-frittage, dont l'état d'avancement est, en revanche, propre à chaque température. De même, la variation de l'usure lorsque $N \geq N_{GL}$ est négligée, ce qui n'est pas totalement vrai dans le domaine II (figure 3.19). On pose alors, d'après la figure 5.1, $\alpha_{GL} = 0$ quelle que soit la température.

Par ailleurs, on suppose, pour $N < N_{GL}$, que l'usure est de nature oxydo-abrasive. Cela se confirme par le fait que l'usure évolue linéairement dans le régime transitoire et que les morphologies des traces observées présentent un lit de débris pulvérulents et oxydés à l'interface avant la formation d'une tribocouche protectrice (figure 3.20). Pour finir, le terme "glaze layer" sera encore une fois employé sans distinction entre domaine II et domaine III.

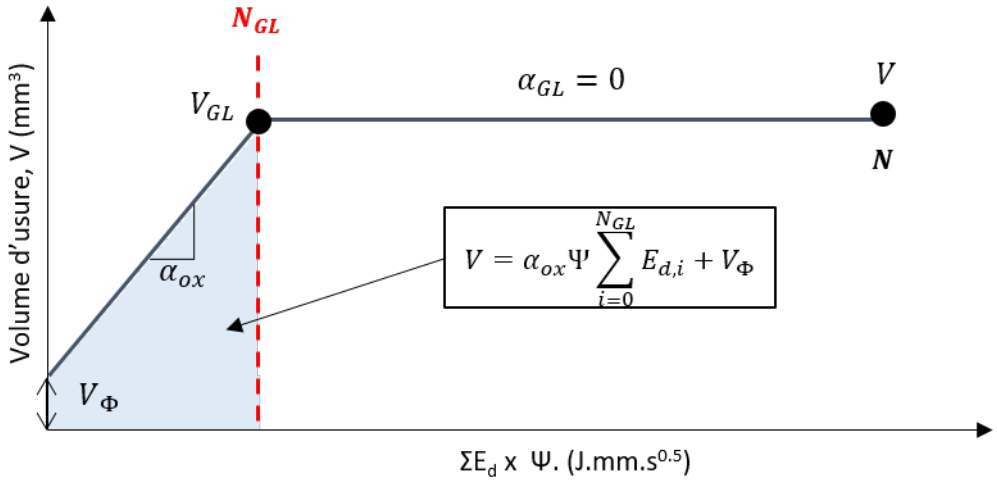

FIGURE 5.1 – Schématisation de l'usure douce : introduction d'un nombre de cycles N_{GL} dans la formulation de l'usure

Énergie dissipée efficace

On se propose maintenant de formaliser la loi d'usure développée dans le chapitre 4 en prenant en compte la formation de la glaze layer lorsque $N = N_{GL}$. Un moyen de prédire l'usure douce est alors de comptabiliser l'usure uniquement pour $N < N_{GL}$ de sorte que :

$$V = V(N < N_{GL}) = V_{GL} \tag{5.1}$$

En reprenant la formulation de l'usure développée dans le chapitre précédent, et présentée sous sa forme énergétique finale dans l'équation (4.36), on peut écrire la formulation suivante :

$$V = \alpha_{ox}\Psi \sum_{i=0}^{N_{GL}} E_{d,i} + V_\Phi \tag{5.2}$$

Où Ψ (mm.s^{0,5}) est un paramètre de tribo-oxydation, introduit dans le chapitre précédent (équation (4.38)), qui rend compte de l'environnement oxydant dans lequel se trouve l'interface. Le terme d'énergie dissipée efficace est alors introduit pour rendre compte de l'énergie réellement dissipée dans les processus d'usure par oxydo-abrasion. Ce terme est noté $E_{d,GL}$ et est défini par l'équation suivante :

$$E_{d,GL} = \sum_{i=0}^{N_{GL}} E_{d,i} \approx 4Q\delta_0 N_{GL} \tag{5.3}$$

La figure 5.2 trace l'évolution du volume d'usure en fonction du produit $\sum E_d \times \Psi$ à 230°C (domaine II) et 575°C (domaine III). On constate sur ce graphique que le coefficient énergétique d'usure intrinsèque α_{ox} et le saut d'usure initial V_Φ dépendent également de la température.

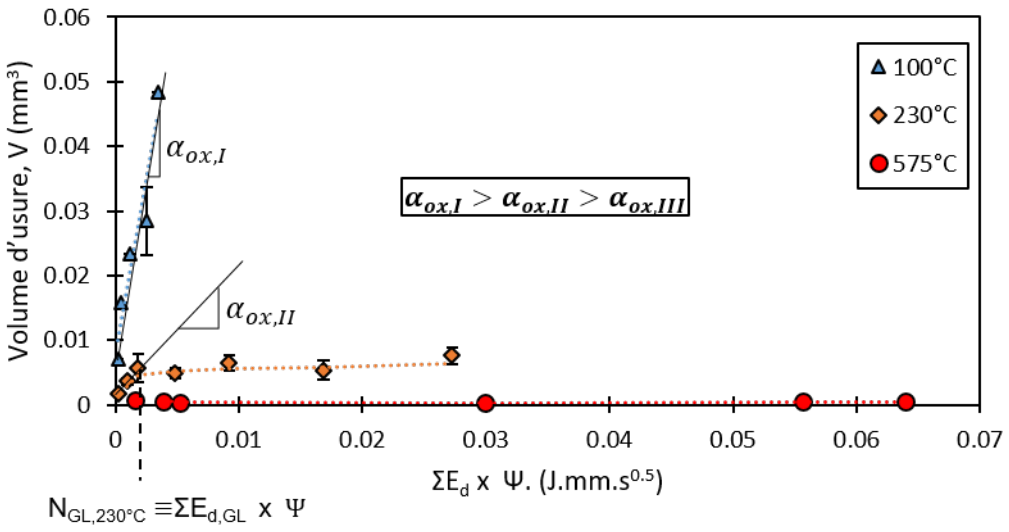

FIGURE 5.2 – Comparaison des cinétiques d'usure à 100˚C, 230˚C et 575˚C en fonction du paramètre de tribo-oxydation $\sum E_d \times \Psi$ ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)

La table 5.1 récapitule les valeurs de α_{ox} et V_Φ que l'on supposera constantes dans chaque domaine.

TABLE 5.1 – Valeurs des paramètres de la loi d'usure généralisée α_{ox} et V_Φ en fonction du domaine de température

Domaine	α_{ox} (mm^2/s^{0,5}/J)	V_Φ (mm^3)
I ($T < T_1$)	9,78	7,1.10^{-3}
II ($T_1 < T < T_2$)	1,4	1,2.10^{-3}
III ($T > T_2$)	6,47.10^{-2}	0

La décroissance du coefficient énergétique d'usure intrinsèque α_{ox} avec la température peut être justifiée par plusieurs hypothèses. Premièrement, il est possible que pendant le régime transitoire, la quantité de débris éjectés soit légèrement inférieure à la quantité de débris formés à cause d'une meilleure agglomération des particules lorsque la température augmente. Dans ce cas, le coefficient d'usure diminue bien avec l'augmentation de l'adhésion des particules et donc avec l'augmentation de la température. Deuxièmement, l'augmentation de la température favorise la déformation plastique du substrat. Le chapitre 2 montre bien, dans la figure 2.22, que la dureté du substrat diminue avec la température. D'après certains auteurs [134, 135], la dureté influe sur les processus d'usure. Shipway [134] a par exemple montré que la diminution de la dureté d'un des deux corps entraîne une meilleure rétention des débris. Stott [135] a également souligné qu'une meilleure rétention des débris dans un corps mou entraîne une apparition plus rapide de la glaze layer et donc une usure amoindrie. Il est ainsi probable que la chute de la dureté du substrat influe sur la rétention des débris. De même, l'effet de la température entraîne une décroissance des pressions surfaciques initiales par des phénomènes d'écoulements plastiques (figure 2.23), permettant d'expliquer que le saut d'usure en début d'essai est de moins en moins important.

Pour conclure, la formulation de l'usure présentée dans l'équation (5.2) permet, en incluant le nombre de cycles N_{GL}, de prédire l'usure douce. Finalement, il reste à exprimer la variation

de N_{GL} en fonction des paramètres tribologiques afin d'obtenir une loi d'usure généralisée.

5.1.2 Effet des paramètres tribologiques sur N_{GL}

Expérimentalement, il est possible de trouver le nombre de cycles N_{GL} pour chaque condition expérimentale en analysant l'évolution du coefficient de frottement (figure 3.21). Cette méthode a été appliquée, et les résultats sont présentés dans la figure 5.3 à 575°C. On constate que le nombre de cycles N_{GL} est en réalité fortement impacté par la température, la fréquence et l'ouverture de cycle. La dépendance de ce paramètre avec la force normale est plus négligeable.

La glaze layer se forme par un procédé de tribo-frittage des débris présents dans l'interface [81, 136]. Ainsi, comme dans les procédés de frittage standard, la qualité de la compaction (et donc la qualité de la protection face à l'usure) dépend de plusieurs paramètres comme la température, la pression iso-statique ou encore le temps de maintien [137, 138].

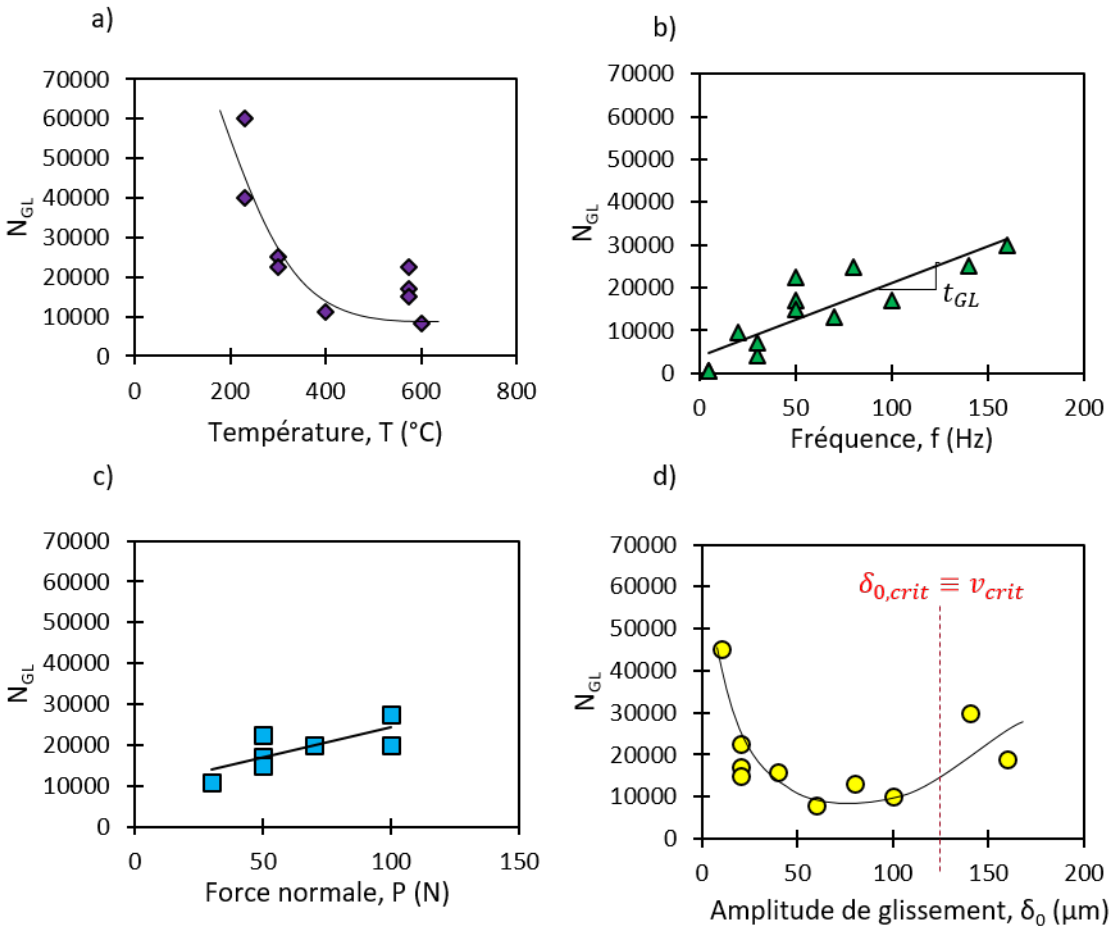

FIGURE 5.3 – Influence des paramètres tribologiques sur le nombre de cycles N_{GL} nécessaire à la formation d'un troisième corps protecteur. Pour chaque variation de paramètre, les autres sont fixés à leur valeur de référence : $\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $N_{ref} = 200000$, $P_{ref} = 50N$, $f_{ref} = 50Hz$ et $T_{ref} = 575°C$ (la température est fixée à 575°C uniquement pour l'illustration de N_{GL} dans cette figure)

Effet de la température

La figure 5.3.a présente l'évolution de N_{GL} en fonction de la température, qui agit fortement sur l'apparition de la tribocouche protective. Plus la température augmente et plus la couche

protectrice apparaît rapidement. Cela se traduit par une évolution asymptotique de N_{GL} en fonction de T, ce qui est cohérent avec une approche "frittage" où la vitesse de densification est dépendante de la température suivant une loi de Arrhenius. En effet, plus la température est élevée et plus le frittage est favorisé [137, 138].

Effet de la fréquence

L'effet de la fréquence est complexe à analyser. En plus de jouer sur le temps de maintien, la fréquence peut aussi jouer sur une augmentation de la température interfaciale qui, en théorie, devrait favoriser la formation de la glaze layer, et donc réduire N_{GL}. L'augmentation de la fréquence peut aussi jouer sur la cinétique d'éjection du lit de débris. En favorisant l'éjection, une augmentation de la fréquence tendrait à augmenter le nombre de cycle N_{GL}. Le fait que N_{GL} augmente avec la fréquence (figure 5.3.b) suggère que l'effet thermique est négligeable. D'autre part, l'amplitude de glissement étant très faible, l'effet cinétique d'éjection des débris est supposé de second ordre. D'ailleurs, l'analyse du volume d'usure (figure 3.22.c) et de la profondeur d'usure moyenne (figure 3.22.d) montre bien une constance de ces paramètres lorsque la fréquence augmente. En conclusion, l'effet principal de la fréquence porte sur le temps de maintien t, où $t = 1/f$, ce qui semble être confirmé par l'évolution linéaire de N_{GL} en fonction de f. En effet, en supposant un temps de maintien seuil t_{GL}, on en déduit :

$$t_{GL} = \frac{N_{GL}}{f} \tag{5.4}$$

Et donc,

$$N_{GL} = f t_{GL} \tag{5.5}$$

Avec t_{GL} le temps total nécessaire à l'activation d'une glaze layer. Ainsi, l'augmentation linéaire de N_{GL} en fonction de f est expliquée *via* une approche "frittage" simplifiée du lit de débris au sein de l'interface.

Effet de la force normale

La figure 5.3.c trace l'évolution de N_{GL} en fonction de l'effort normal. L'évolution est quasiment constante, et la force normale ne semble pas impacter le processus de frittage de la glaze layer. Ce résultat est contradictoire avec ce qui est classiquement admis dans le domaine du frittage, dans le sens où une augmentation de la pression hydrostatique à tendance à favoriser le frittage. Ce résultat est cependant cohérent avec le fait que l'activation d'une glaze layer réside au niveau des aspérités (aire réelle de contact). Or, au niveau des aspérités, la pression est égale au seuil plastique du matériaux ($p_{asp} = H$) [8, 139]. En réalité, l'augmentation de l'effort normal influe uniquement sur l'augmentation de l'aire réelle égale à P/H (équation (3.2)). Ainsi, il est logique qu'une augmentation de l'effort normal n'influe pas ou peu sur le nombre de cycles N_{GL}.

Effet de l'amplitude de glissement

Un dernier point concerne l'évolution de N_{GL} en fonction de l'amplitude de glissement, illustrée dans la figure 5.3.d. Pour $\delta_0 < 120\mu m$, une décroissance asymptotique est observée, où plus l'amplitude de glissement est importante et plus la cinétique de formation de la glaze layer est rapide. Puis, pour les très grandes amplitudes ($\delta_0 > 120\mu m$), N_{GL} commence à augmenter. Le comportement non monotone de l'évolution de N_{GL} (décroissance et croissance) suggère l'activation de phénomènes opposés. Une première hypothèse peut être faite

concernant la formation de la glaze layer, qui impliquerait une épaisseur seuil de débris piégés dans l'interface. Une augmentation de l'amplitude de glissement à tendance alors à accélérer la cinétique d'usure (vérifié sur la figure 3.23.b) et donc à réduire N_{GL}. Cependant, une augmentation de l'amplitude de glissement a tendance aussi à éjecter plus facilement les débris de l'interface et donc à réduire l'épaisseur du lit de débris. Il en résulte une augmentation de N_{GL}. Une façon de rationaliser cette évolution est de considérer une analyse en vitesse de glissement en intégrant le concept de vitesse seuil au dessus de laquelle le processus d'éjection devient prépondérant. En glissement alterné, la vitesse moyenne est égale à :

$$v = 4f\delta_0 \tag{5.6}$$

Dans notre cas, l'augmentation de l'amplitude de glissement a un effet beaucoup plus significatif sur la vitesse que la fréquence. Ainsi, en considérant les deux aspects que sont la cinétique de formation des débris (l'épaisseur du lit de débris augmente avec δ_0) et la cinétique d'éjection des débris (l'épaisseur du lit de débris diminue avec δ_0), on explique le comportement non monotone de N_{GL} en fonction de δ_0.

5.1.3 Formulation de N_{GL}

La sous-section précédente permet de comprendre d'un point de vue phénoménologique les conditions de formation de la glaze layer par tribo-frittage. Les effets de chaque paramètre tribologique ont été explicités, et cette sous-section s'attache maintenant à modéliser analytiquement ces dépendances.

Formulation paramétrique

Une première approche consiste à caler une formulation de N_{GL} à partir des tendances observées dans la figure 5.3. Nous proposons ainsi la formulation suivante :

$$N_{GL} = \frac{S_{GL} \times f}{\exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right)\sqrt{\delta_0}} \tag{5.7}$$

Où S_{GL} (s.mm^{0,5}) est un paramètre d'ajustement permettant de minimiser l'erreur relative entre la formulation analytique et l'expérimental et E_f l'énergie d'activation associée au processus de frittage (J/mol).

En ajustant l'équation (5.7) sur les données expérimentales on trouve que $E_f = 14766 J/mol$ et $S = 3,9 s.mm^{0,5}$ (minimisation de l'erreur). Encore une fois, cette formulation est semi-physique car l'exposant associé à l'ouverture de cycle (0,5) n'est pas démontré physiquement, contrairement aux autres grandeurs que sont T, f et P. La figure 5.4 présente les résultats de cet ajustement.

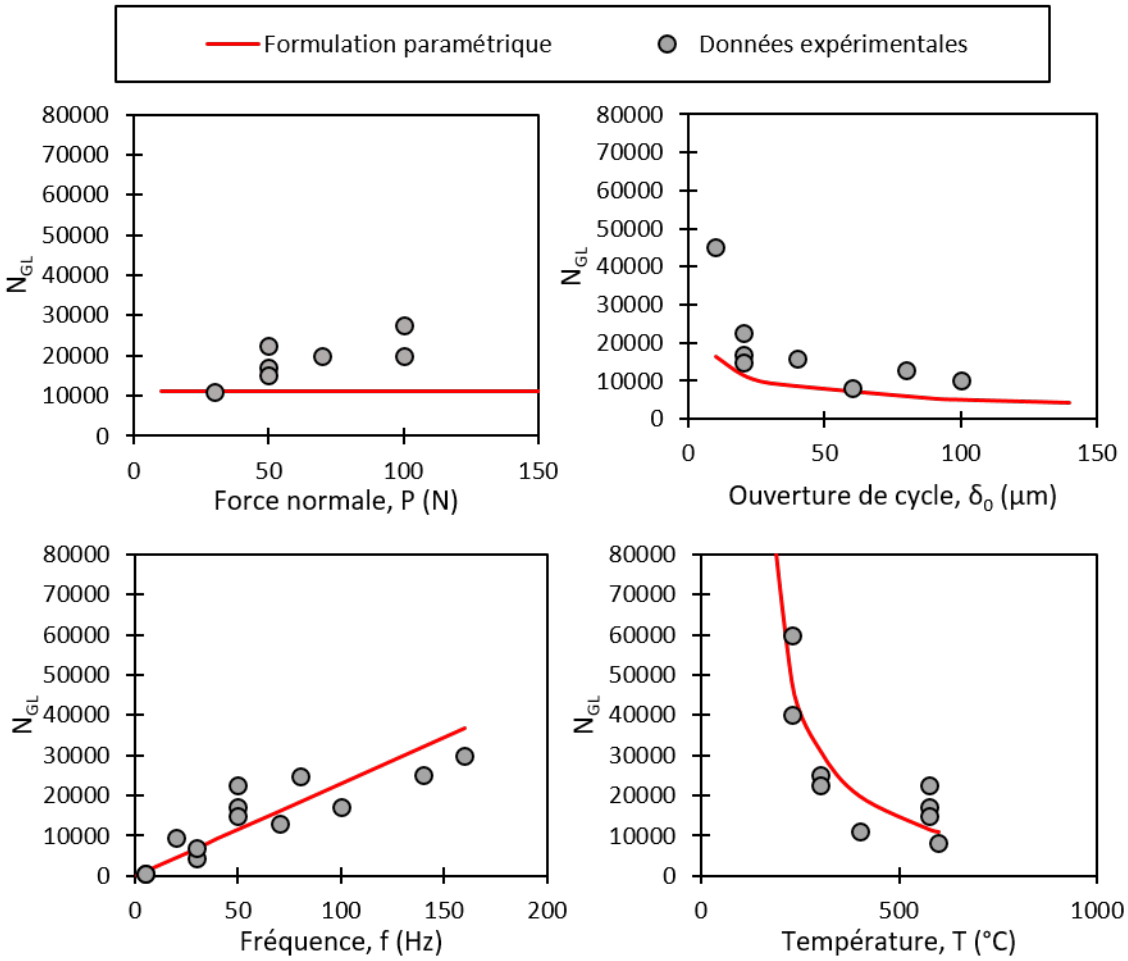

FIGURE 5.4 – Influence des paramètres tribologiques sur le nombre de cycles N_{GL} nécessaire à la formation d'un troisième corps protecteur : comparaison entre valeurs expérimentales et variation analytique présentée dans l'équation (5.7) ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $f_{ref} = 50Hz$ et $T_{ref} = 575^{\circ}C$, $N = 200000$)

À partir des équations (5.2) et (5.7) on exprime alors le volume d'usure selon les relations suivantes :

$$V = V_{\Phi}(T) + \alpha_{ox}(T)\Psi \sum_{i=1}^{N_{eff}} E_{d,i} \tag{5.8}$$

Avec :

$$N_{eff} = \begin{cases} N & \text{si } N < N_{GL} \\ N_{GL} & \text{si } N \geq N_{GL} \end{cases} \tag{5.9}$$

et

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{f}} exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\delta_0 \tag{5.10}$$

Où N_{eff} correspond au nombre de cycles à prendre en compte dans la formulation. La figure 5.5 compare l'évolution du volume d'usure prédit par le modèle analytique avec les données expérimentales. La corrélation n'est pas très bonne et suggère que le modèle n'est pas suffisamment représentatif. Il existe en effet des instabilités dans la prédiction du volume d'usure lorsque le processus de frittage est en compétition avec le processus d'oxydation du domaine transitoire.

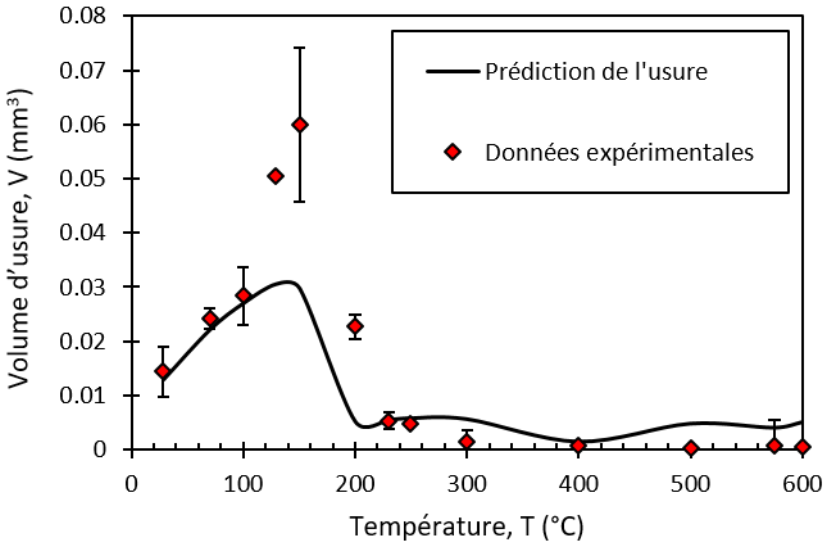

FIGURE 5.5 – Prédiction du volume d'usure en fonction de la température lorsque N_{GL} est formulé selon l'équation (5.7) ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $N = 200000$, $P = 50N$, $f = 50Hz$)

Formulation sur le volume d'usure

Afin d'améliorer l'efficacité de la formulation, on se propose d'exprimer le processus de formation des glaze layers sur le volume d'usure. Une première hypothèse consiste à considérer une seule et unique énergie d'activation dans la formulation de l'usure, de sorte que $E_f = E_a$. De ce fait, la stabilité est assurée pour le domaine des hautes températures. Ainsi, on obtient l'équation suivante :

$$N_{GL} = \frac{S_{GL} \times f}{\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\sqrt{\delta_0}} \tag{5.11}$$

La variable S_{GL} est maintenant identifiée à partir des volumes d'usure en traçant l'évolution du paramètre S, calculé pour chaque essai expérimental d'après l'équation (5.12) et permettant de quantifier l'état d'avancement du processus de frittage, en fonction de la valeur expérimentale α^*.

$$S = \frac{N}{f}\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\sqrt{\delta_0} \tag{5.12}$$

Ces résultats sont présentés dans la figure 5.6 où les données sont triées selon la température opératoire (100°C, 230°C et 575°C). Il est à noter que l'abscisse n'a, en réalité, que peu d'importance dans l'analyse de ce graphique, démontrant que le coefficient α^* n'est pas efficace pour distinguer les essais suivant leur mécanisme d'usure. En revanche, le paramètre S, permet lui de faire ce tri car il existe une valeur limite, notée S_{GL}, à partir de laquelle l'interface entre

dans un régime d'usure douce. En effet, une grande partie des données à haute température (230°C et 575°C) se situent au dessus de S_{GL} et celles à basse température (100°C) se trouvent en dessous de S_{GL}.

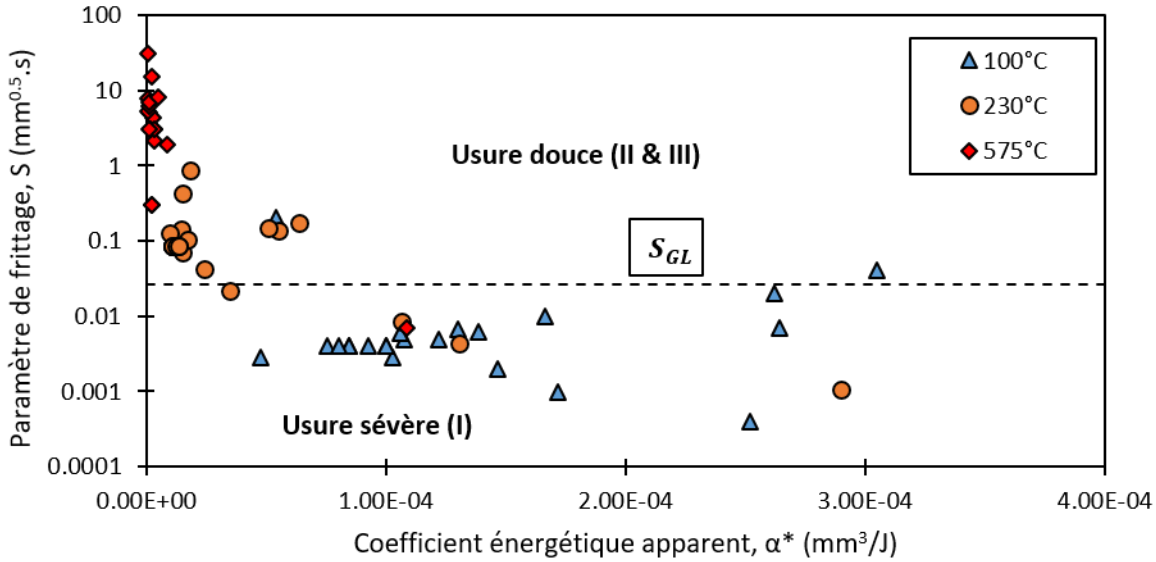

FIGURE 5.6 – Évolution du paramètre de frittage S, calculé pour chaque essai de l'étude paramétrique du chapitre 3, en fonction du coefficient énergétique d'usure associé. Lorsque $S < S_{GL}$, l'interface se trouve dans un état d'usure sévère (oxydo-abrasion) alors que lorsque $S \geq S_{GL}$, l'interface bascule dans un état d'usure douce (formation d'une tribo-couche protectrice)

Il existe quelques exceptions à cette règle puisque trois essais à 230°C et un essai à 575°C présentent une valeur de S inférieure à S_{GL}. Or, ces essais sont en réalités ceux arrêtés avant la formation de la glaze layer à l'interface, et donc présentant une usure sévère sans troisième corps protecteur à l'interface. De même, l'essai à 100°C se trouvant au dessus de la valeur limite de S est l'essai réalisé à 1Hz, présentant une usure douce. Il est ainsi possible de suivre la cinétique d'usure de l'interface à travers ce paramètre S ainsi que le passage entre usure sévère et usure douce.

L'intérêt d'introduire ce paramètre S est de pouvoir suivre l'évolution de l'interface dans sa transition entre usure sévère (domaine I), lorsque $S < S_{GL}$, et usure douce (domaines II et III), lorsque $S \geq S_{GL}$. De plus, il est préférable d'ajuster ce paramètre S_{GL} sur des valeurs expérimentales de volume d'usure plutôt que sur des valeurs expérimentales de N_{GL}, puisque la grandeur à quantifier est bien l'usure. Pour finir, la valeur de S_{GL} est trouvée de manière purement empirique et inclut sans doute d'autres effets, tels que les propriétés matériaux des débris d'usure [81].

5.2 Loi d'usure généralisée

5.2.1 Formulation énergétique

À travers l'introduction du paramètre de tribo-frittage S, ajusté sur les données expérimentales de volumes d'usure (figure 5.6), il est maintenant possible de formaliser le nombre de cycles N_{GL}. On se propose maintenant d'établir une loi d'usure généralisée, capable de prédire aussi bien l'usure par oxydo-abrasion que la formation de la glaze layer lorsque les paramètres tribologiques le permettent.

Loi généralisée

À la lumière de ces résultats, une **loi d'usure généralisée** est proposée, capable de modéliser les variations du volume d'usure sur une large gamme de température. Les équations sont rappelées ici :

$$\boxed{V = V_\Phi(T) + \alpha_{ox}(T)\Psi \sum_{i=1}^{N_{eff}} E_{d,i}} \tag{5.13}$$

Avec :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{f}} exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\delta_0 \tag{5.14}$$

Et

$$N_{eff} = \begin{cases} N & \text{si } N < N_{GL} \\ N_{GL} & \text{si } N \geq N_{GL} \end{cases} \tag{5.15}$$

Où

$$N_{GL} = \frac{S_{GL} \times f}{\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\sqrt{\delta_0}} \tag{5.16}$$

Les paramètres α_{ox} (mm/N/s^{0,5}) et V_Φ (mm^3) dépendent de la température et leurs valeurs numériques sont données dans la table 5.1. Un coefficient d'usure apparent α^* est introduit tel que :

$$\alpha^* = \alpha_{ox}(T)\Psi(T, f, E_a, \delta_0) \tag{5.17}$$

On obtient alors l'expression simplifiée suivante :

$$V = V_\Phi(T) + \alpha^* \sum_{i=1}^{N_{eff}} E_{d,i} \tag{5.18}$$

Application à l'étude paramétrique

L'équation générale est discrétisée afin d'être appliquée aux données expérimentales. En combinant les équations (4.34) et (5.18) on obtient :

$$V = V_\Phi(T) + 4\alpha^* P\overline{\mu_e}\delta_0 N_{eff} \tag{5.19}$$

Le coefficient de frottement énergétique $\overline{\mu_e}$ est calculé pour chaque essai expérimental. La figure 5.7 présente l'évolution du volume d'usure théorique, calculé d'après l'équation généralisée (5.13) ainsi que les volumes d'usure mesurés expérimentalement. Le paramètre S_{GL} est paramétré sur les valeurs expérimentales présentées dans les figures 5.6 et 5.7 et est égal à 3,3.10^{-2} s.mm^{0,5}.

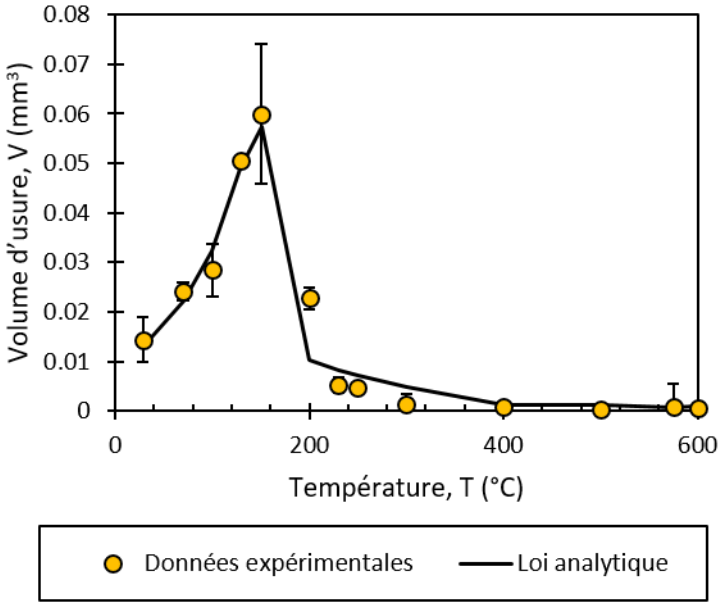

FIGURE 5.7 – Validation de la loi d'usure généralisée, présentée dans l'équation (5.13) sur la variation du volume d'usure en fonction de la température ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$)

Une très bonne corrélation entre les volumes d'usure prédits et experimentaux est obtenue en fonction de la température (figure 5.7). De fait, la formulation proposée permet d'intégrer deux aspects :

— L'augmentation du coefficient énergétique d'usure apparent α^* avec la température liée à l'augmentation du paramètre de tribo-oxydation Ψ ;
— La décroissance de l'énergie dissipée efficace (c'est-à-dire amenant à la production et l'éjection de débris d'usure) grâce à la formation d'un troisième corps protecteur à l'interface lorsque les débris d'usure commencent à fritter.

De plus, la loi d'usure généralisée permet de prédire les variations du volume d'usure lorsque la fréquence f, la force normale P, le nombre de cycles N et l'ouverture de cycle δ_0 varient (figure 5.8). Les remarques suivantes peuvent être formulées :

— La linéarité du processus d'usure en fonction du nombre de cycles à 100°C est bien respectée, tout comme la bi-linéarité à plus haute température. À 100°C, le nombre de cycles N_{GL} n'est jamais atteint (dans l'intervalle [0 ; 300 000] cycles) signifiant qu'aucune tribocouche protectrice ne se forme à l'interface. Ainsi, toute l'énergie dissipée est consommée par la production et l'éjection de débris d'usure. À l'inverse, le troisième corps protecteur se forme à 230°C et 575°C. À partir de N_{GL} cycles, l'énergie dissipée dans l'interface est consommé vraisemblablement par un autre mécanisme, modélisé par $\alpha_{GL} = 0$;
— La formulation est également capable de décrire l'évolution asymptotique du volume d'usure à 100°C lorsque la fréquence augmente, due à des processus d'oxydation plus court entre chaque glissement du contact. De plus, le point à 1 Hz est maintenant très bien décrit par la formulation proposée, et le volume d'usure est bien estimé. La loi généralisée de l'usure est capable de différencier même à basse température (100°C) le domaine d'usure oxydo-abrasive (I) du domaine d'usure douce (II). Pour les hautes températures, l'effet fréquence disparaît dès lors que le troisième corps protecteur est généré dans l'interface ;

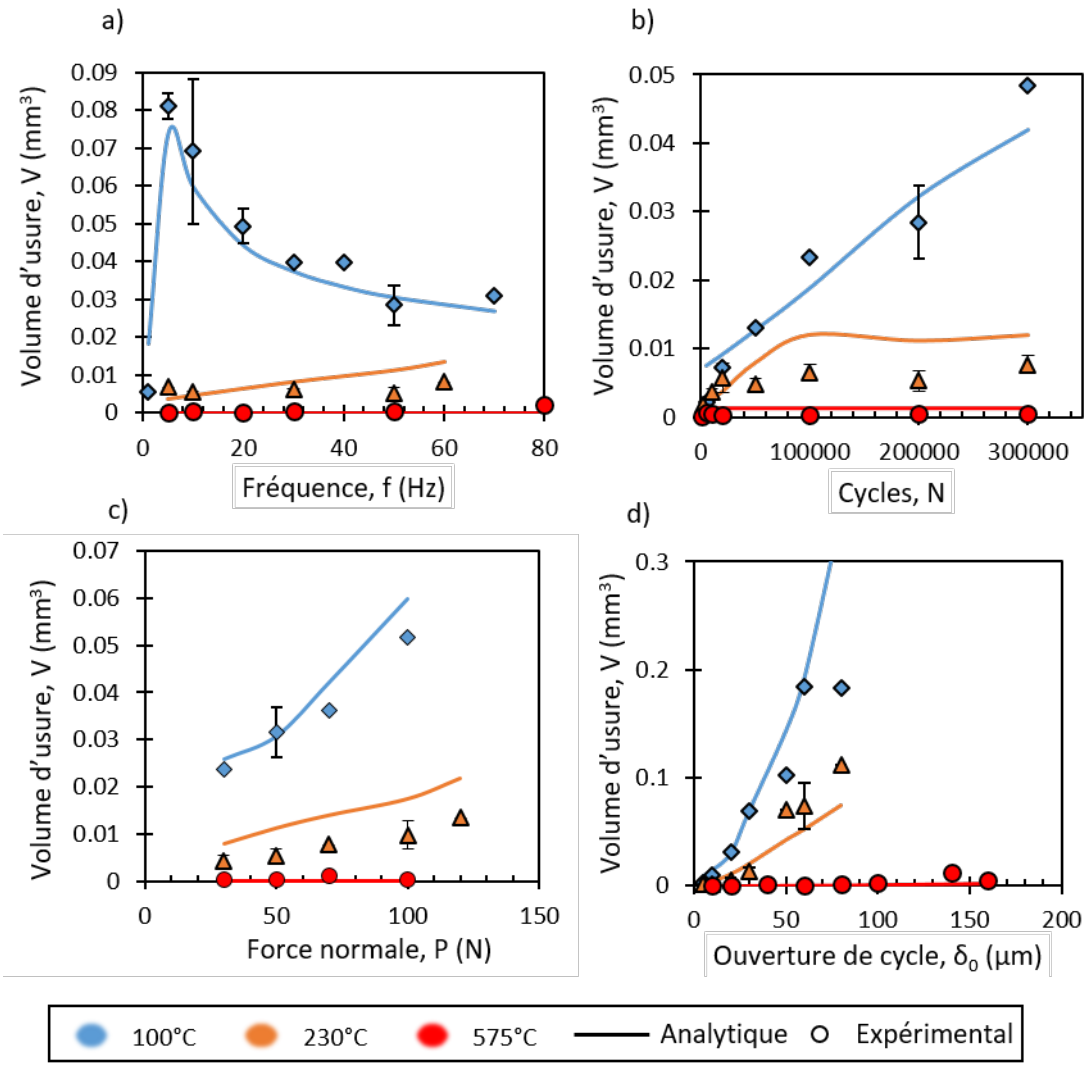

FIGURE 5.8 – Validation de la loi d'usure généralisée, présentée dans l'équation (5.13) sur l'étude paramétrique développée dans le chapitre 3 à 100°C, 230°C et 575°C. Lorsqu'un paramètre varie, les autres sont fixés à leur valeur de référence ($\delta_{0,ref} = \pm 20\mu m$, $P_{ref} = 50N$, $N_{ref} = 200000$, $f_{ref} = 50Hz$, $T_{ref} = 100°C$)

— Il est également intéressant de noter que la variation de la force normale est bien décrite quelle que soit la température. La sensitivité de l'interface à l'effort normal est directement liée à la sensitivité du coefficient énergétique α^* à la température ;

— Pour finir, la prédiction de l'usure la moins fiable reste lorsque l'ouverture de cycle varie. Cette formulation est capable de prédire l'élévation du volume d'usure à haute température par une compétition entre l'augmentation de la production de débris d'usure et la formation d'une glaze layer. En revanche, la formation à 100°C d'un troisième corps protecteur n'est pas prédit par la formulation. On montre que si l'on change la formulation de S_{GL} en remplaçant la puissance associé à δ_0 par 2 (au lieu de 0,5) alors la loi généralisée capture la formation d'un troisième corps protecteur à 100°C mais n'est en revanche plus capable de décrire la cinétique d'usure à 230°C. C'est cette version de l'exposant qui a été publié [140]. Cependant, aucun compromis n'a été trouvé pour permettre de décrire les deux tendances conjointement. De plus, la bilinéarité de N_{GL} lorsque l'amplitude varie, observée dans la figure 5.3.d, n'est pas entièrement décrite dans la formulation. Cependant, celle-ci impacte peu la justesse

des résultats pour les grandes amplitudes.

Pour conclure, la figure 5.9 compare le volume d'usure expérimental de toutes les conditions testées (figures 5.7 et 5.8) avec le volume d'usure prédit par le modèle de l'équation (5.13). Une très bonne corrélation est observée lorsque les points s'alignent le long de la droite $y = x$. Le coefficient de détermination R^2 est calculé d'après la formulation présentée dans l'équation (4.33).

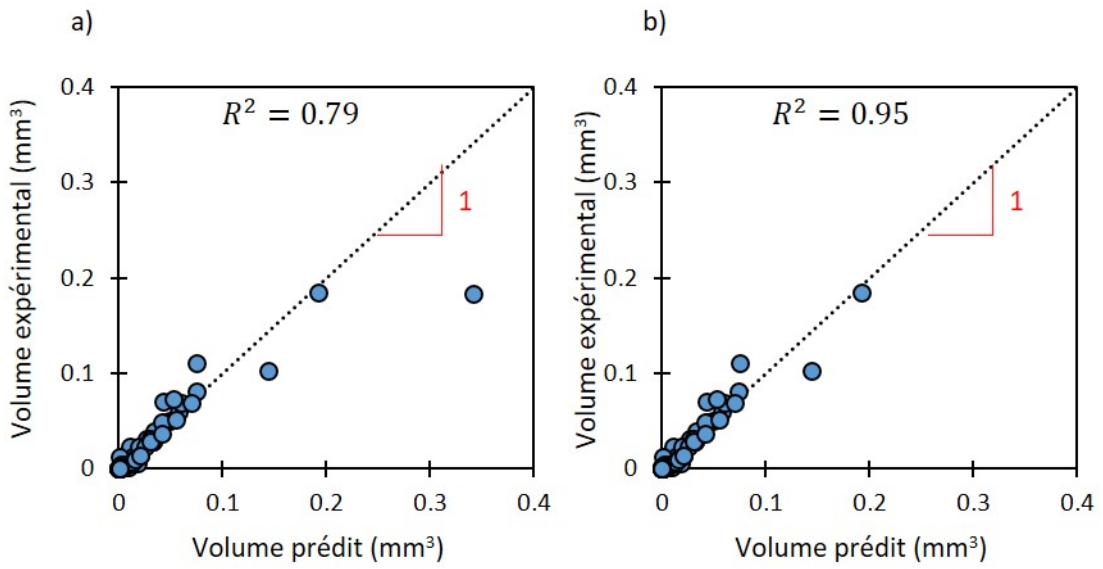

FIGURE 5.9 – Comparaison entre le volume d'usure expérimental et le volume d'usure prédit par l'équation (5.13). Calcul du coefficient de détermination R^2 lorsque : a) toutes les valeurs sont incluses ; b) les valeurs les plus déviantes sont supprimées

Lorsque toutes les valeurs expérimentales sont incluses dans le modèle (89 valeurs présentées dans la figure 5.9.a), on obtient un coefficient de détermination égale à 0,79. Or, il existe un point présentant une forte divergence entre la prédiction et l'experimental, qui se trouve en réalité être celui réalisé pour une amplitude de 80 μm à 100°C. Il se trouve que le coefficient de détermination est très sensible à l'élargissement de la gamme des valeurs du volume d'usure, et ainsi, l'erreur pour les grands volumes d'usure a plus d'impact que l'erreur pour les petits volumes. Ainsi, en supprimant cette valeur (figure 5.9.b), on retrouve un coefficient de détermination très élevé (0,95) montrant une très bonne stabilité du modèle.

5.2.2 Formulation de type "Archard"

On se propose maintenant de reformuler la loi d'usure généralisée en considérant le formalisme de Archard, dont le principal avantage réside dans le fait qu'il ne nécessite pas d'identifier le coefficient de frottement. Les deux versions sont par la suite comparées l'une à l'autre.

Développement analytique

La loi d'usure généralisée est très efficace pour prédire les variations de la cinétique d'usure sur une large gamme de conditions de chargement. Cependant, cette formulation inclut le coefficient de frottement $\overline{\mu_e}$ dans sa formulation (équation (5.19)). Or, tout comme les grandeurs associées à l'usure, le coefficient de frottement est à l'heure actuelle une grandeur de sortie. Si l'on ne le connait pas, le seul moyen d'utiliser l'équation (5.19) est de faire une hypothèse sur la valeur du coefficient de frottement. Pour pallier cela, la loi d'usure généralisée est développée en version "Archard" qui n'inclut pas le coefficient de frottement.

En développant la méthodologie inverse de celle présentée dans le chapitre 4 (section 4.3), on peut réécrire l'équation (5.13) de telle sorte :

$$\boxed{V = V_\Phi(T) + \frac{K_{ox}(T)}{\sqrt{f}} \exp\left(\frac{-E_a}{2RT}\right) {\delta_0}^2 P N_{eff}} \tag{5.20}$$

Avec N_{eff} défini dans la formulation présentée dans l'équation (5.15).

Validation et comparaison à la version énergétique

Par soucis de concision, les variations du volume d'usure prédit en fonction des différent paramètres tribologiques lorsque la loi est écrite en version Archard ne sont pas présentées dans le manuscrit car fortement identiques à celles observées dans les figures 5.7 et 5.8, dans le cas du développement de la version énergétique. Les valeurs de K_{ox} sont données dans la table 5.2 et les valeurs de $V_\Phi(T)$ et S_{GL} sont identiques à celles obtenues dans la version énergétique.

Table 5.2 – Valeurs de K_{ox} selon le domaine de température

Domaine	K_{ox} (mm/s^{0,5}/N)
I ($T < T_1$)	1,73.10^{-3}
II ($T_1 < T < T_2$)	3,98.10^{-2}
III ($T > T_2$)	4,75.10^{-4}

Afin de comparer l'erreur engendrée, la figure 5.10.a présente l'ensemble des points expérimentaux des figures 5.7 et 5.8 comparé à la loi d'usure développée en version Archard (89 valeurs). Pour visualiser l'effet de l'erreur associée aux grands volumes d'usure sur le coefficient de détermination, on se propose de calculer trois fois le coefficient de détermination en enlevant à chaque fois la valeur du volume d'usure la plus grande. Cela permet alors de comparer le plus justement possible les deux lois (Archard et énergétique) proposées dans ce manuscrit (figure 5.10.b).

Lorsque les 89 valeurs sont incluses dans le calcul du coefficient R^2, l'écart entre les lois en version Archard et en version énergétique est important (0,20 contre 0,79). En revanche, si l'on enlève du calcul les volumes d'usure les plus grands, on retrouve un coefficient de détermination sensiblement identique pour les deux lois ($R^2 - \{2\}$ égal à 0,93 pour Archard et 0,98 pour énergétique). Or, il se trouve que les grands volumes d'usure sont également les points pour lesquels l'écart entre volumes expérimentaux et volumes prédits est important, ceci étant réalisés pour de grandes ouvertures de cycle à 100°C. Ainsi, pour ces essais là, le coefficient de frottement est important, ce qui implique de le considérer afin d'avoir une bien meilleure prédiction des volumes (la version énergétique est donc à préférer). Malgré ceci, il est à noter que dans les deux cas, les coefficients de détermination $R^2 - \{1\}$ et $R^2 - \{2\}$ sont très élevés (supérieurs à 0,8 dans les deux cas) assurant une **très grande stabilité de la loi d'usure entre 25°C et 600°C**. Ainsi, la formulation de Archard s'avère être une bonne alternative pour prédire de façon fiable les variations d'usure à l'interface.

Finalement, il est a noter que les deux formulations sont similaires si le coefficient de frottement est constant. Ceci semble être globalement le cas, excepté pour quelques points particuliers (grands volumes d'usure). Dans ce cas, la formulation énergétique permet de mieux appréhender la variation de ces cas particuliers.

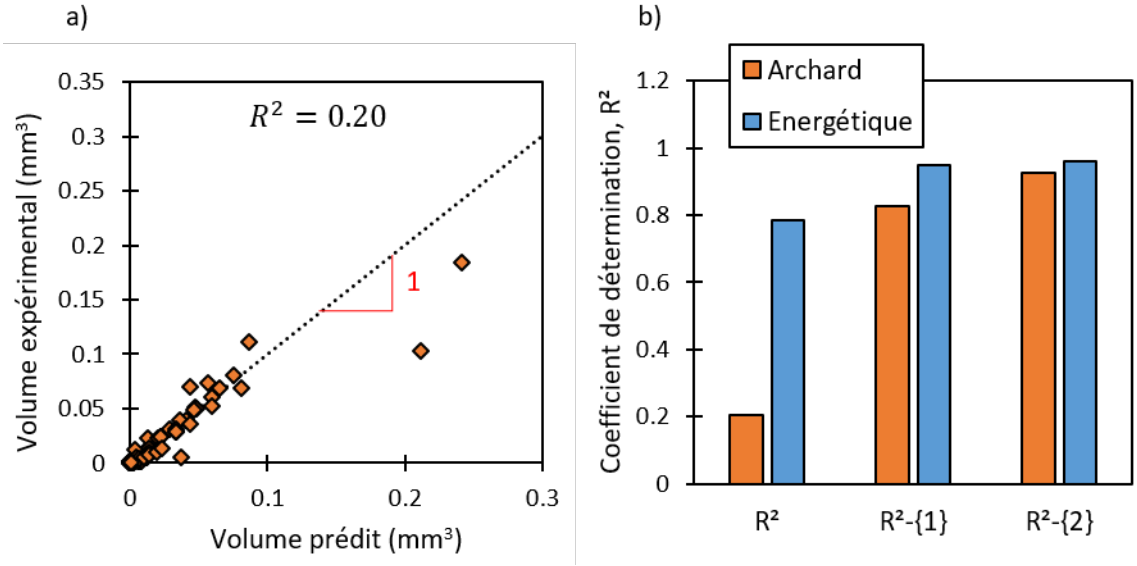

FIGURE 5.10 – a) Comparaison entre le volume d'usure expérimental et le volume d'usure prédit par l'équation (5.20) ; b) évolution du coefficient de détermination R^2 pour la version énergétique et Archard lorsque l'on retire 0, 1 et 2 point(s) extrême(s)

5.2.3 Application hors du domaine paramétrique

On se propose maintenant de valider la loi d'usure généralisée sur des essais en dehors du domaine utilisé pour établir le modèle d'usure. Il est en particulier intéressant de regarder l'évolution de la courbe maîtresse de ces travaux de thèse, c'est-à-dire l'évolution du volume d'usure en fonction de la température, pour différentes fréquences de sollicitation. Dans le chapitre 3, il avait été mis en évidence un décalage vers les plus basses températures de la transition T_1 (figure 3.28). La figure 5.11.a montre un décalage théorique similaire à celui obtenu expérimentalement, à savoir que T_1 passe de 150°C à 50 Hz à 100°C à 10 Hz. Les figures 5.11.b, 5.11.c et 5.11.d montrent encore une fois une très bonne corrélation de la loi d'usure généralisée (version Archard) avec les valeurs expérimentales, bien que ces dernières n'aient pas été considérées pour calibrer les paramètres du modèle.

Il est toutefois important de noter que le plus gros décalage entre valeurs expérimentales et théoriques se produit pour les basses températures. Cela est sans doute lié au fait qu'une fonction logarithmique est plus à même de modéliser la croissance de la couche d'oxydes à ces températures là qu'une fonction parabolique [67].

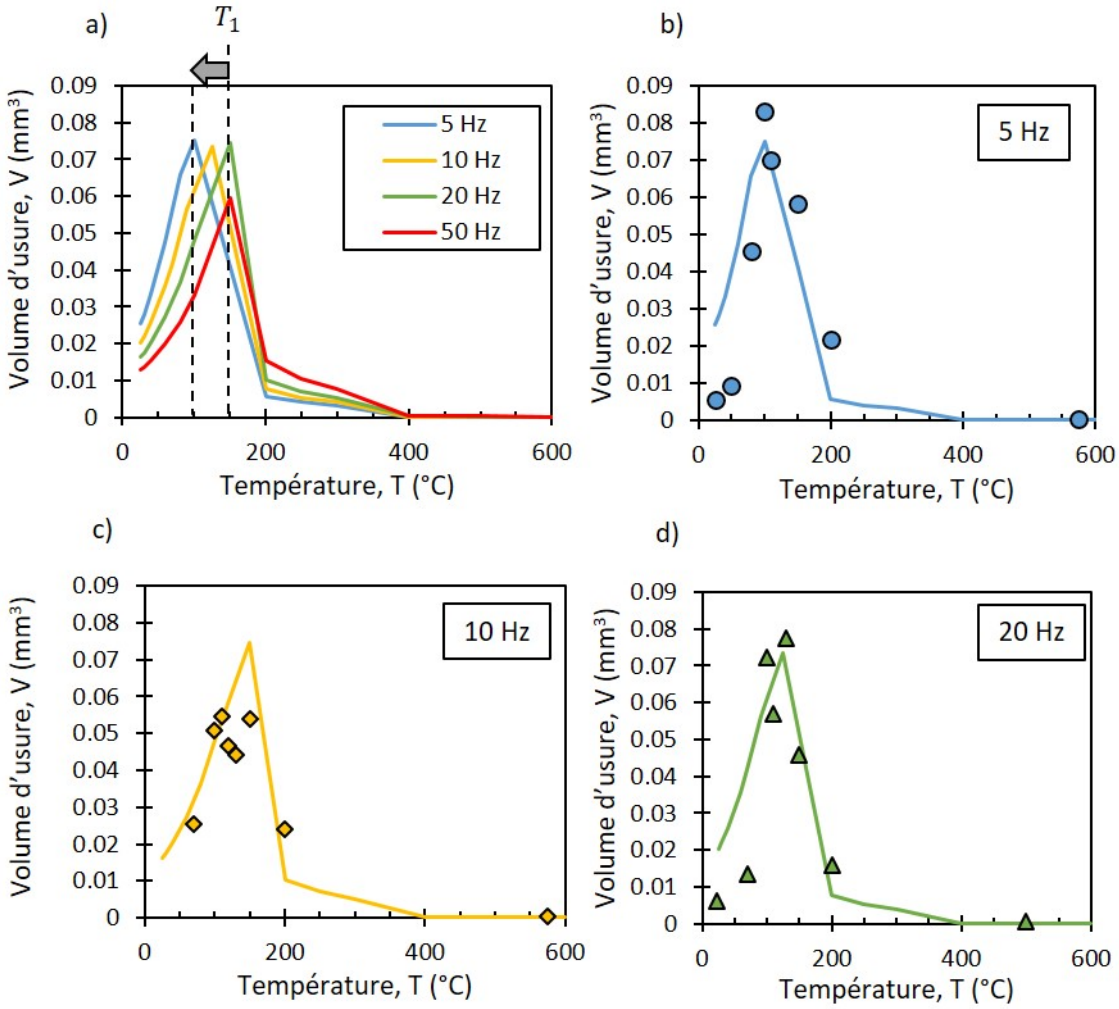

FIGURE 5.11 – a) Évolution théorique (équation (5.20) en version Archard) du volume d'usure en fonction de la température pour plusieurs fréquences de sollicitation. Comparaison avec les données expérimentales à : b) 5 Hz ; c) 10 Hz ; d) 20 Hz ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$)

Variation de la transition T_1

À partir de la formulation de l'usure développée dans l'équation (5.20), il est possible de remonter à une expression de la transition T_1, définie telle que :

$$V(T_1) = max(V(T)) \tag{5.21}$$

La figure 5.12 trace alors l'évolution de cette transition T_1 en fonction de la fréquence (a) et de l'amplitude de glissement (b). Concernant l'effet de la fréquence, on retrouve bien une dépendance croissante, puisque plus la fréquence augmente et plus la température de transition entre usure sévère et usure douce augmente. Cela traduit le fait que la fréquence, en retardant le frittage des débris, impose une température seuil plus importante. À l'inverse, la température de transition T_1 diminue lorsque l'amplitude de glissement augmente, ceci pouvant s'expliquer par le fait que l'augmentation initiale de l'amplitude de glissement accélère la cinétique d'usure et permet de former plus rapidement le lit de débris.

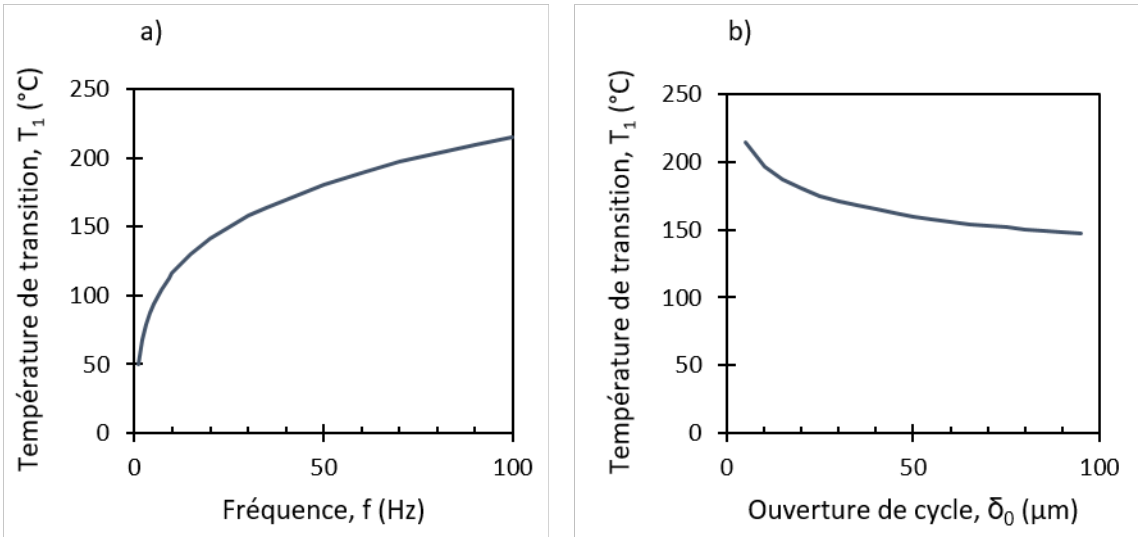

FIGURE 5.12 – Évolution théorique de la transition entre usure sévère et usure douce, T_1 en fonction de : a) la fréquence ($\delta_0 = \pm 20\mu m$) ; b) l'ouverture de cycle ($f = 50Hz$)

5.2.4 Conclusion intermédiaire

Jusqu'à présent, la loi d'usure généralisée proposée dans ce chapitre montre une très bonne corrélation avec les données expérimentales. On note cependant quelques écarts à basse température et pour les grandes amplitudes de glissement. Quelques points d'amélioration sont également à noter :

1. La valeur de S_{GL}, essentielle dans la prédiction de la transition entre usure sévère (domaine I) et usure douce (domaines II et III) est trouvée expérimentalement et ses dépendances sont encore mal comprises. Cette valeur dépend vraisemblablement du matériau considéré mais peut-être aussi de la taille des particules d'usure présentes dans l'interface ;
2. Le coefficient énergétique d'usure α_{ox} (ou son équivalent en version Archard K_{ox}) est une fonction discrète de la température. Des travaux plus approfondis mériteraient d'être menés afin de comprendre la relation entre ce coefficient d'usure et la température ;
3. La présence d'un saut d'usure initial V_Φ est encore un paramètre inconnu à calibrer sur les essais expérimentaux. Ce saut d'usure, associé à la forte plastification initiale est dépendant de la température et de l'ouverture de cycle. Il aurait été plus simple de réaliser des essais dans le domaine élastique (en abaissant la force normale) afin de limiter ce saut d'usure.

Pour conclure, la loi d'usure généralisée est très efficace pour formaliser l'usure sur une large plage de température. Elle est également capable de décrire la transition entre usure sévère et usure douce grâce à la prédiction du nombre de cycles N_{GL}. Le paramètre clé de cette loi est le paramètre S (et S_{GL}) puisqu'il permet de quantifier l'état d'avancement du processus de frittage. Or, il est fortement probable que cet état d'avancement de frittage contrôle l'ensemble du comportement tribologique de l'interface. La valeur seuil S_{GL} est ainsi liée à la consolidation de la glaze layer permettant de protéger l'interface de l'usure. Pour le moment, cette valeur seuil est trouvée expérimentalement mais il est fortement probable qu'elle dépende des propriétés des débris oxydés présents dans l'interface. Les deux dernières sections de ce chapitre s'attachent l'une et l'autre à étudier l'influence de paramètres matériaux sur

l'apparition de la glaze layer, et indirectement à expliciter le paramètre S_{GL}. Premièrement, la section 5.3 s'intéresse à l'influence de la microstructure. Puis, la section 5.4 étudie l'effet des éléments d'alliage sur l'apparition de la glaze layer.

5.3 Influence de la microstructure

Les échantillons de HS25 utilisés dans ces travaux de recherche ont subi, après la dernière étape d'usinage, un procédé de toilage permettant notamment de contrôler la rugosité. Ainsi, les observations en coupe des échantillons de HS25 montrent la présence d'une couche d'écrouissage en surface (figure 5.13.a). Cet écrouissage induit une dureté 1,8 fois plus importante en surface qu'à cœur de l'échantillon (figure 2.24).

Dans un système réel, il n'est pas rare d'être confronté à un état écroui de la matière car cet état est favorable à une résistance plus élevée à l'usure. Afin de quantifier l'effet de l'état de surface sur la réponse tribologique à haute température, un traitement thermique est effectué pour générer un grossissement des grains et donc une microstructure différente.

5.3.1 Mise en place de l'étude

Traitement thermique de recuit

Le traitement thermique de recuit est réalisé selon les spécifications de Haynes International [97] afin de garantir les propriétés optimales de l'alliage. Ainsi, l'échantillon est recuit à une température de 1185°C pendant 30 min puis subit une trempe à l'eau. Afin de ne pas former d'oxydes sur la surface de l'alliage, un traitement thermique sous argon est réalisé au Laboratoire Georges Friedel (École des Mines Saint-Étienne). Premièrement, l'échantillon de HS25 est placé dans une ampoule de verre dans laquelle l'air est pompé et remplacé par un gaz inerte (argon). L'ampoule est ensuite placée dans un four (Nabertherm) chauffé à la température voulue. À la fin de la période de recuit, l'ampoule tombe dans un bac d'eau et se casse, permettant le refroidissement à l'eau de l'échantillon.

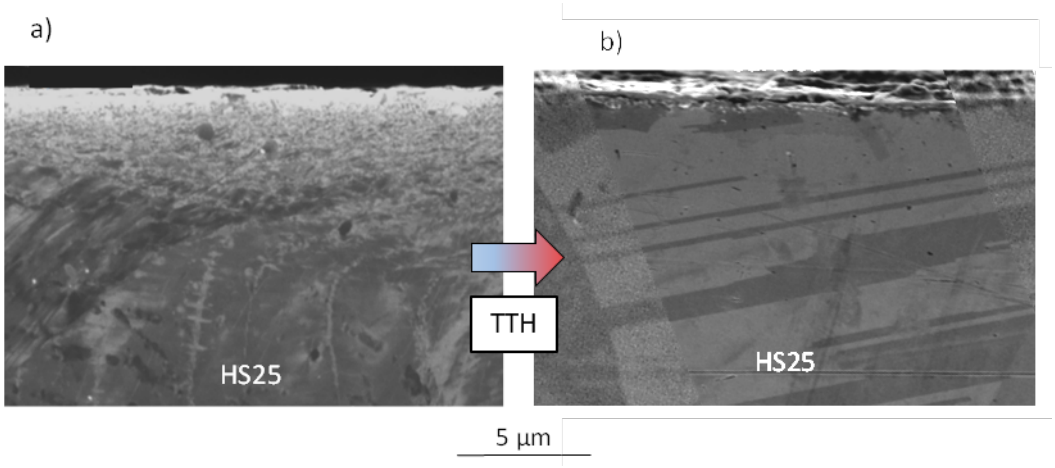

FIGURE 5.13 – Observations MEB de l'état de surface du HS25 : a) après procédé de finition (toilage) ; b) après traitement thermique de recuit

L'observation en coupe réalisée sur les échantillons après traitement thermique, présentée dans la figure 5.13.b, confirme un changement important de la microstructure. Les grains ont fortement grossi et atteignent une taille d'environ 80-100 µm.

Rappel sur les grandeurs tribologiques étudiées

Afin de déterminer l'influence de la microstructure sur la formation d'une glaze layer, quelques grandeurs tribologiques sont étudiées dans la suite. Les grandeurs tribologiques en question sont rappelées (figure 5.14) :

— Le nombre de cycles N_{GL} nécessaire à la formation d'une glaze layer est trouvé expérimentalement sur la courbe du coefficient de frottement (méthodologie explicité dans la figure 3.21) ;
— L'énergie dissipée cumulée avant la formation de la glaze layer, $E_{d,GL}$, est calculée de la manière suivante :

$$\sum E_{d,GL} = \sum_{i=1}^{N_{GL}} E_{d,i} \tag{5.22}$$

— Le coefficient énergétique d'usure apparent, défini avant la création de la glaze layer, α^*, est ici déduit par la relation suivante :

$$\alpha^* = \frac{V}{\sum E_{d,GL}} \tag{5.23}$$

— Le coefficient de frottement énergétique, μ_{stab}, correspondant à la valeur du coefficient de frottement lorsque $N \geq N_{GL}$.

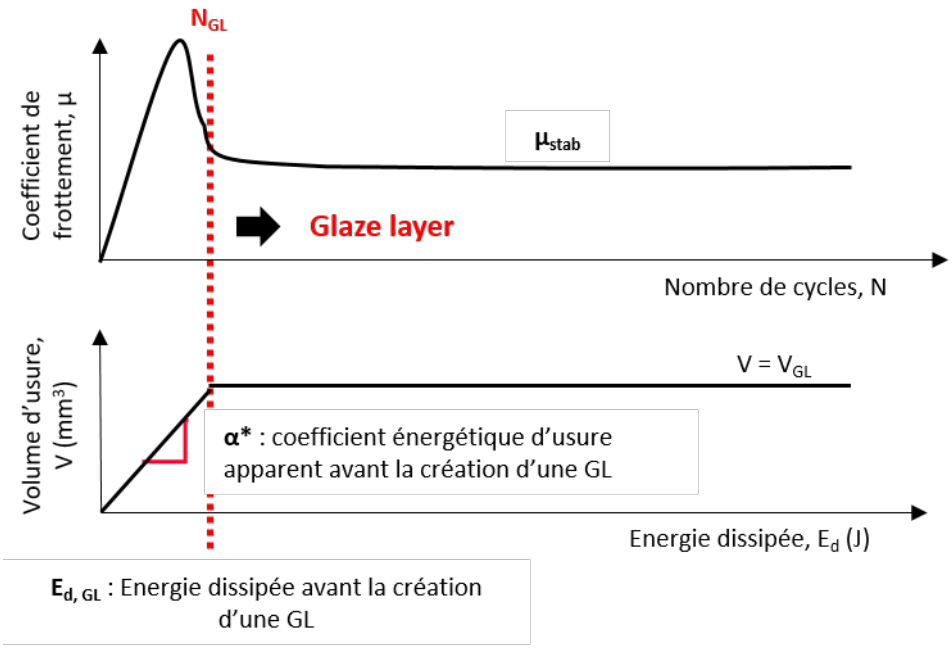

FIGURE 5.14 – Rappel sur les grandeurs tribologiques étudiées

5.3.2 Effet sur la réponse tribologique

Des essais à 575°C sont réalisés sur les échantillons après traitement thermique, c'est-à-dire sans écrouissage, dans les conditions tribologiques de référence similaires.

Après frottement à 575°C pendant 200 000 cycles, les échantillons avec et sans écrouissage surfacique présentent des coefficients de frottement stabilisés et des volumes d'usure équivalents (figures 5.15.a et 5.15.b). En revanche, on note une forte variation de N_{GL} et du coefficient

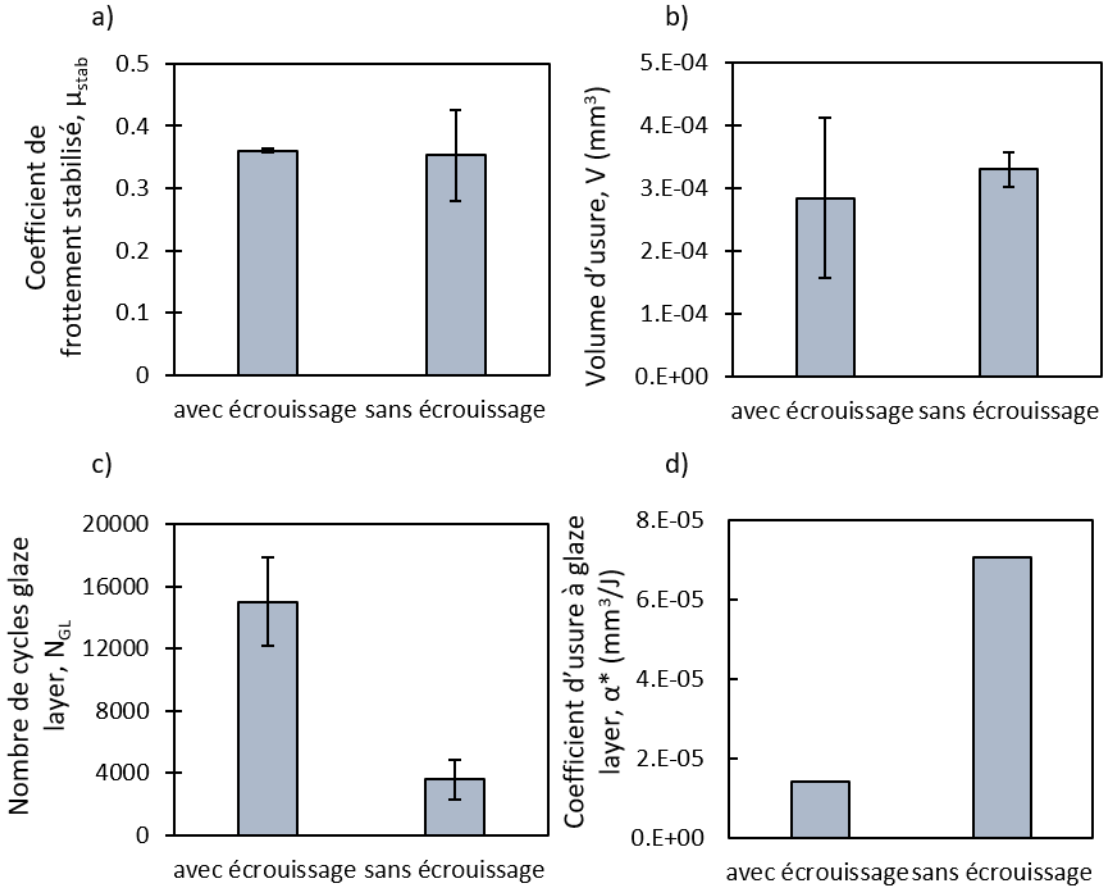

FIGURE 5.15 – Comparaison des grandeurs tribologiques en fonction de l'état de surface du HS25 (avec ou sans écrouissage) : a) coefficient de frottement stabilisé, μ_{stab} ; b) volume d'usure, V ; c) nombre de cycles nécessaire à la formation d'une glaze layer, N_{GL} ; d) coefficient énergétique d'usure apparent avant la formation d'une glaze layer, α^* ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 575^\circ C$)

énergétique d'usure à N_{GL} en fonction de la microstructure étudiée. Ainsi, ces deux microstructures conduisent bien à la formation d'une glaze layer protectrice mais on retiendra que la microstructure influence fortement le nombre de cycles nécessaire à sa formation (N_{GL}), ainsi que le coefficient énergétique d'usure associé à la période transitoire (α^*). Sans écrouissage surfacique, et en présence de gros grains, la cinétique d'usure est bien plus rapide et la glaze layer se forme plus rapidement. Plusieurs conclusions se dégagent de cette observation :

— Premièrement, l'état d'écrouissage de la matière permet bien de ralentir la cinétique d'usure de l'interface puisque le coefficient énergétique d'usure est bien plus faible que lorsque la matière a subi un recuit ;
— À haute température, lorsque le mécanisme d'usure impliqué est la formation d'une glaze layer, l'état initial de la matière n'a **aucune influence sur la cinétique d'usure globale** puisque le volume d'usure final V est identique avec ou sans écrouissage surfacique. Cela s'explique par les conditions de formation de la glaze layer à l'interface. En effet, on montre ici qu'à iso-conditions tribologiques, il existe une épaisseur nécessaire et suffisante du lit de débris à atteindre pour "activer" la formation d'une glaze layer. Ainsi, plus la cinétique d'usure est faible (α^* faible) et plus la glaze layer prendra du temps à se former (N_{GL} élevé) ;
— Le design d'une pièce soumis à des sollicitations de frottement à haute température

diffère du design d'une même pièce soumis à des sollicitations à basse température. Ici, il n'est pas nécessaire d'appliquer des traitements de durcissement surfacique puisque la formation spontanée de la glaze layer protège efficacement l'interface. À l'inverse, il serait même préférable de favoriser l'apparition rapide d'une glaze layer qui entraîne une diminution du coefficient de frottement.

La table 5.3 récapitule les valeurs de la figure 5.15.

Table 5.3 – Récapitulatif des valeurs de la figure 5.15

	Avec écrouissage	Sans écrouissage
Coefficient de frottement stabilisé, μ_{stab}	0,36	0,35
Volume d'usure, $V = V_{GL}$ (mm^3)	2,8.10^{-4}	3,3.10^{-4}
Nombre de cycles nécessaire à la formation de la glaze layer, N_{GL}	15 000	3 600
Coefficient d'usure apparent, α^* (mm^3/J)	1,4.10^{-5}	7,1.10^{-5}

En conclusion, la microstructure joue un rôle sur la formation de la glaze layer en influant sur le coefficient énergétique d'usure intrinsèque, α_{ox} (puisque le paramètre Ψ, reliant α^* à α_{ox}, dépend uniquement des paramètres tribologiques influant sur l'oxydation). En revanche, la formation de la glaze layer, semble être ici uniquement conditionnée par une épaisseur minimale requise du lit de débris pour former la glaze layer.

5.3.3 Effet sur le paramètre S_{GL}

Cette étude montre que, quelle que soit la microstructure initiale de la surface usée, le volume d'usure généré est constant à haute température. Or, le nombre de cycles nécessaire à la formation de la glaze layer, N_{GL}, augmente lorsque la surface est écrouie. Ceci se traduit par un coefficient énergétique d'usure qui diminue avec le degré d'écrouissage de la matière. Cela démontre que la formation de la glaze layer est liée à un volume d'usure seuil, et donc à une épaisseur de lit de débris minimale (h_{GL}). Dans ces conditions, on peut ainsi dire que :

$$S \rightarrow S_{GL} \text{ si et seulement si } h \rightarrow h_{GL} \tag{5.24}$$

Où h_{GL} est une épaisseur minimale de particules nécessairement présentes dans l'interface pour pouvoir former une glaze layer à **iso-condition tribologique**. Ainsi, il semblerait qu'en plus d'être impacté par les paramètres tribologiques, S_{GL} dépende également d'une épaisseur minimale de débris. Ce point mériterait alors d'être plus approfondi pour permettre une meilleure compréhension des liens complexes et inter-dépendants existant entre la génération de débris d'usure et la formation d'une glaze layer.

5.4 Influence des éléments d'alliage

Il est maintenant intéressant de regarder comment la nature chimique des particules d'usure peut influer sur la formation d'une glaze layer. Il est certain que les propriétés de diffusion des éléments constituant le lit de particules d'usure influent sur la capacité du système à former une glaze layer. L'objectif est alors d'inclure ces propriétés de diffusion dans la formulation de S_{GL} et, *in fine*, de N_{GL}. Afin de mettre en évidence cette dépendance, quelques essais réalisés dans le cadre d'une étude précédente [83] ont été analysés.

5.4.1 Contacts étudiés

Le principe de cette étude consiste à analyser la réponse tribologique de trois couples de métaux purs en configuration cylindres-croisés : Co/Co, Co/Cr et Cr/Cr (figure 5.16). Les conditions de chargement sont similaires à celles étudiées jusqu'à présent pour le contact HS25/alumine ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 550^{\circ}C$). Le tableau 5.4 récapitule quelques données mécaniques pour les deux matériaux purs testés (Co, Cr).

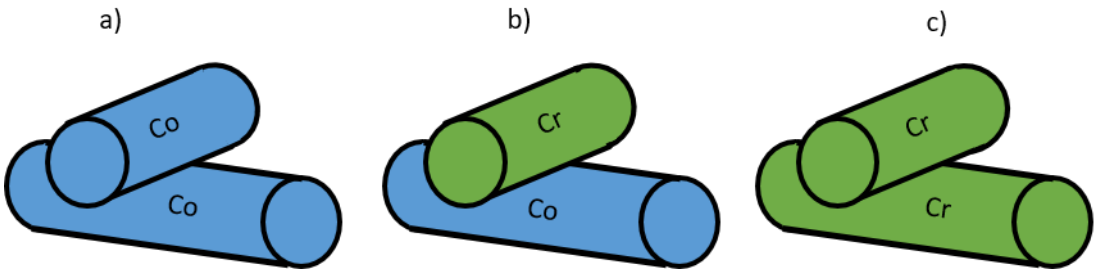

FIGURE 5.16 – Illustration des trois tribocouples d'éléments purs testés : a) Co/Co ; b) Cr/Co et c) Cr/Cr

TABLE 5.4 – Propriétés mécaniques du cobalt pur et du chrome pur [83]

	Cobalt pur	Chrome pur
Module d'élasticité, E (GPa)	205 (20°C), 174 (600°C)	264 (20°C)
Coefficient de Poisson, ν	0,31 - 0,33	0,2 - 0,22
Limite d'élasticité, σ_e (MPa)	295 - 485 (20°C), 88 - 139 (600°C)	185 - 280 (20°C)

Pour les trois configurations testées (Co/Cr ; Co/Co ; Cr/Cr), le contact plastifie dès la mise en charge du système. Ainsi, puisque les propriétés mécaniques du cobalt et du chrome purs sont différentes, il peut en être déduit que chaque tribocouple génère des pressions de contact différentes. Cependant, on fait l'hypothèse que cela n'impacte pas la rapidité de formation d'une glaze layer.

5.4.2 Résultats tribologiques

La figure 5.17.a présente l'évolution du coefficient de frottement durant le test pour les trois tribocouples étudiés. L'analyse des traces d'usure, présentée dans la figure 5.17.b montre qu'une glaze layer est capable de se former uniquement sur les tribocouples contenant du cobalt : Co/Co et Co/Cr.

L'analyse du coefficient de frottement du tribocouple Cr/Cr confirme une valeur élevée, qui ne parvient pas à se stabiliser. À l'inverse, le coefficient de frottement pour les tribocouples Co/Co et Cr/Co se stabilise vers une valeur relativement basse (0,6 et 0,45 respectivement). La stabilisation du coefficient de frottement n'intervient en revanche pas au même nombre de cycles et ainsi, $N_{GL}(Co/Co) = 19000$ et $N_{GL}(Cr/Co) = 37000$.

Il est probable que, comme cela a été démontré dans la section précédente concernant l'effet de la microstructure, ce décalage soit en partie dû à des cinétiques de dégradation différentes suivant les tribocouples concernés. D'ailleurs, le tableau 5.4 montre que le chrome et le cobalt ne possèdent pas la même limite d'élasticité, et donc la même dureté. En revanche, l'absence de glaze layer pour le tribocouple Cr/Cr permet d'affirmer que la nature chimique des matériaux

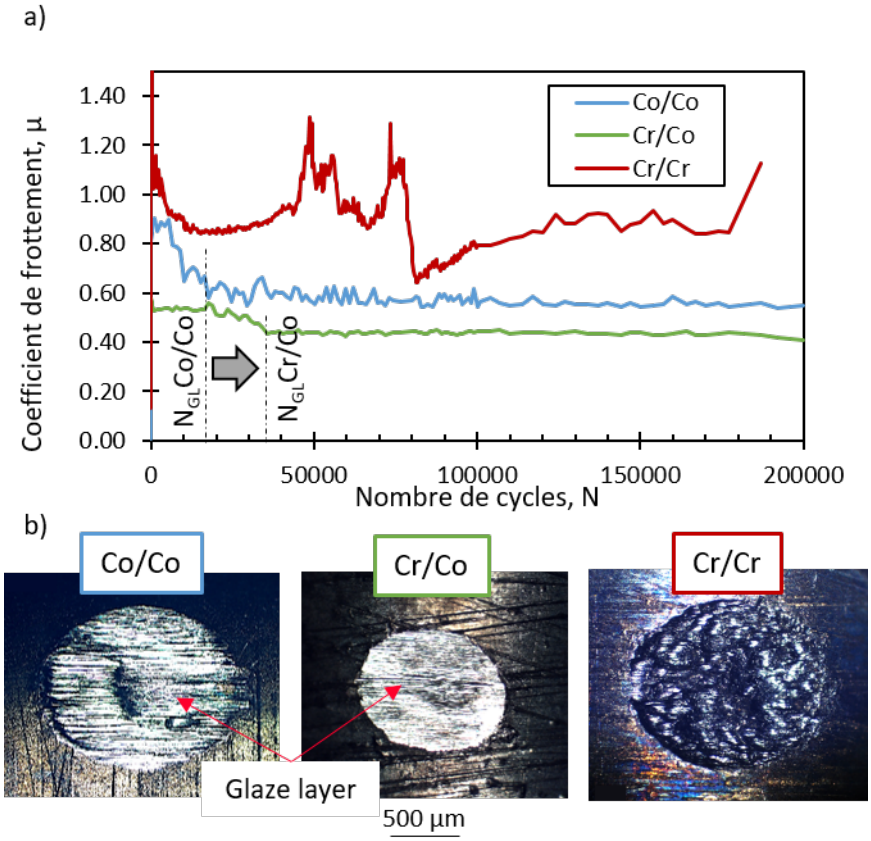

FIGURE 5.17 – a) Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les trois tribocouples considérés : Co/Co, Cr/Co et Cr/Cr ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$, $T = 550^{\circ}C$) ; b) images optiques des interfaces considérées

en contact, et donc des débris d'usure, influe de façon essentielle sur la formation de la glaze layer. De fait, la figure 5.18 montre que les deux tribocouples Co/Co et Co/Cr présentent les mêmes spectres Raman, signifiant que la glaze layer est dans les deux cas formée des mêmes composés chimiques, à savoir d'oxydes de cobalt Co_3O_4.

Ainsi, il se pourrait que le paramètre S_{GL} soit également dépendant de la nature chimique des particules d'usure. Dans ce cas, et comme remarqué précédemment, le chrome joue un rôle néfaste dans la formation d'une glaze layer par tribo-frittage, contrairement au cobalt qui semble y être bénéfique. Plusieurs auteurs montrent une relation entre la capacité de l'interface à former une glaze layer et les propriétés de frittage des particules d'usure (propriétés de diffusion des éléments) [81-83]. Ce point est rappelé dans le chapitre 1, sous-section 1.5.1. Dans la suite du chapitre, on s'attache à lier les propriétés de diffusion des éléments chimiques intervenant dans la formation d'une glaze layer au paramètre S.

5.4.3 Ajout des propriétés de diffusion des éléments chimiques

Il est intéressant de pouvoir lier analytiquement la capacité d'un alliage à former une glaze layer aux cinétiques de diffusion des éléments impliqués. Pour cela, une revue rapide est premièrement réalisée sur la cinétique de croissance de ponts entre deux particules subissant un processus de frittage. On essaiera par la suite de lier les considérations faites en frittage à nos observations en tribo-frittage.

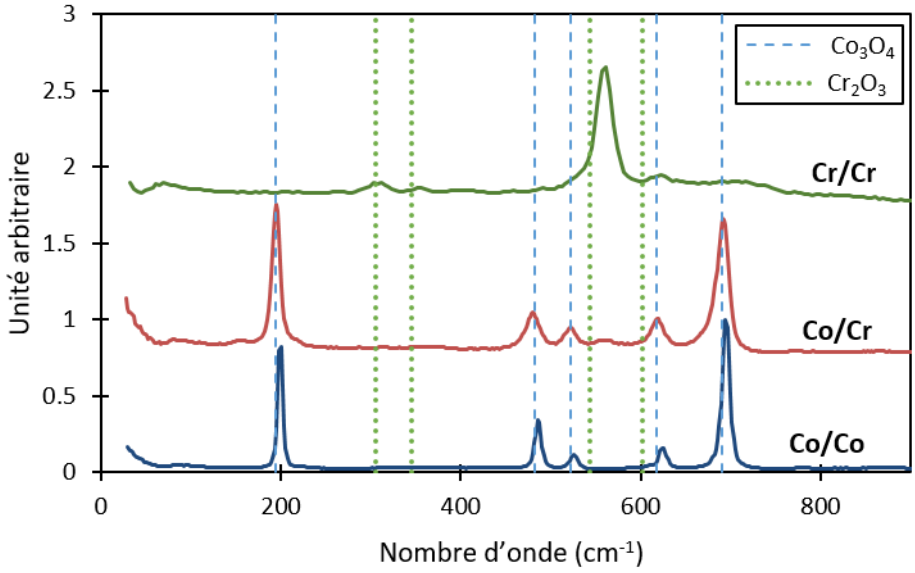

FIGURE 5.18 – Spectres Raman réalisés dans une trace d'usure du tribocouple Co/Co, Co/Cr (côté Cr) et Cr/Cr à 550°C ($\delta_0 = \pm 20\mu m$, $P = 50N$, $N = 200000$, $f = 50Hz$). Les spectres ainsi que les valeurs pour l'identification proviennent de [83]

Cinétique de croissance de ponts en frittage

Dans un processus de frittage en phase solide [138, 141], la première étape de densification est celle où des ponts se forment entre les grains par diffusion ionique d'une particule à l'autre. Cette croissance des ponts est un sujet largement étudié en frittage, où l'on représente le problème comme l'interpénétration de deux sphères de rayons r (figure 5.19).

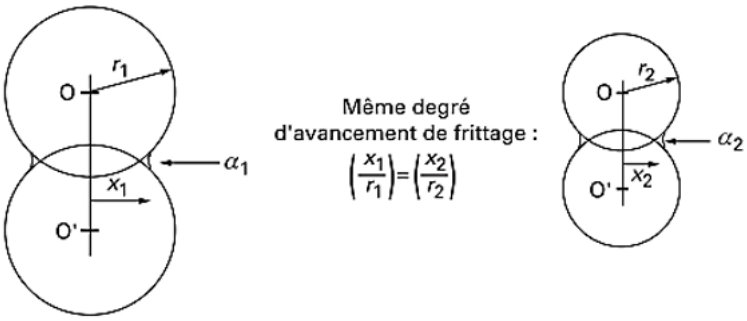

FIGURE 5.19 – Exemple de deux poudres de granulométries différentes dans le même état relatif de frittage [138]

Les premiers contacts entre deux particules peuvent être dus à des forces de type électrostatiques ou à des liaisons chimiques entre les espèces superficielles. Il en découle un gradient de contraintes dans le solide, et de pression dans la phase gazeuse (gradient de potentiel chimique), conduisant à la diffusion de matière vers la surface extérieure du pont nouvellement formé. Plusieurs mécanismes de transport de matière sont envisageables : la diffusion superficielle (surface des grains), en volume, aux joints de grains ou encore par déformation plastique (diffusion à travers les dislocations). L'activation de ces mécanismes varie notamment suivant la température impliquée dans le processus.

La vitesse d'élaboration du pont est mesurable en suivant l'évolution du ratio $\lambda = x/r$ (voir figure 5.19), représentant l'état d'avancement du frittage. En supposant que la cinétique de

croissance du pont dépend de la diffusion de la matière, il est proposé dans la littérature une loi de croissance :

$$\lambda^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \tag{5.25}$$

Où k_i est une constante, D_i est le coefficient de diffusion du mécanisme de diffusion i impliqué, r est le rayon des particules, t est le temps et finalement n et m sont des exposants dépendants du processus de construction du pont. En introduisant la dépendance à la température du coefficient de diffusion par une loi de Arrhenius, l'équation (5.25) devient :

$$\lambda^n = k_i \frac{D_{0,i} \exp\left(\frac{-E_{f,i}}{RT}\right)}{r^m} t \tag{5.26}$$

Avec $D_{0,i}$ un facteur pré-exponentiel et $E_{f,i}$ l'énergie d'activation du mécanisme i considéré.

Application au tribo-frittage

À ce stade, nous souhaitons formaliser la formation de la glaze layer par tribo-frittage par analogie à l'équation de frittage permettant de décrire la croissance de ponts (équation (5.26)). L'analyse est réalisée en considérant les trois tribocouples Co/Cr, Co/Co et Cr/Cr.

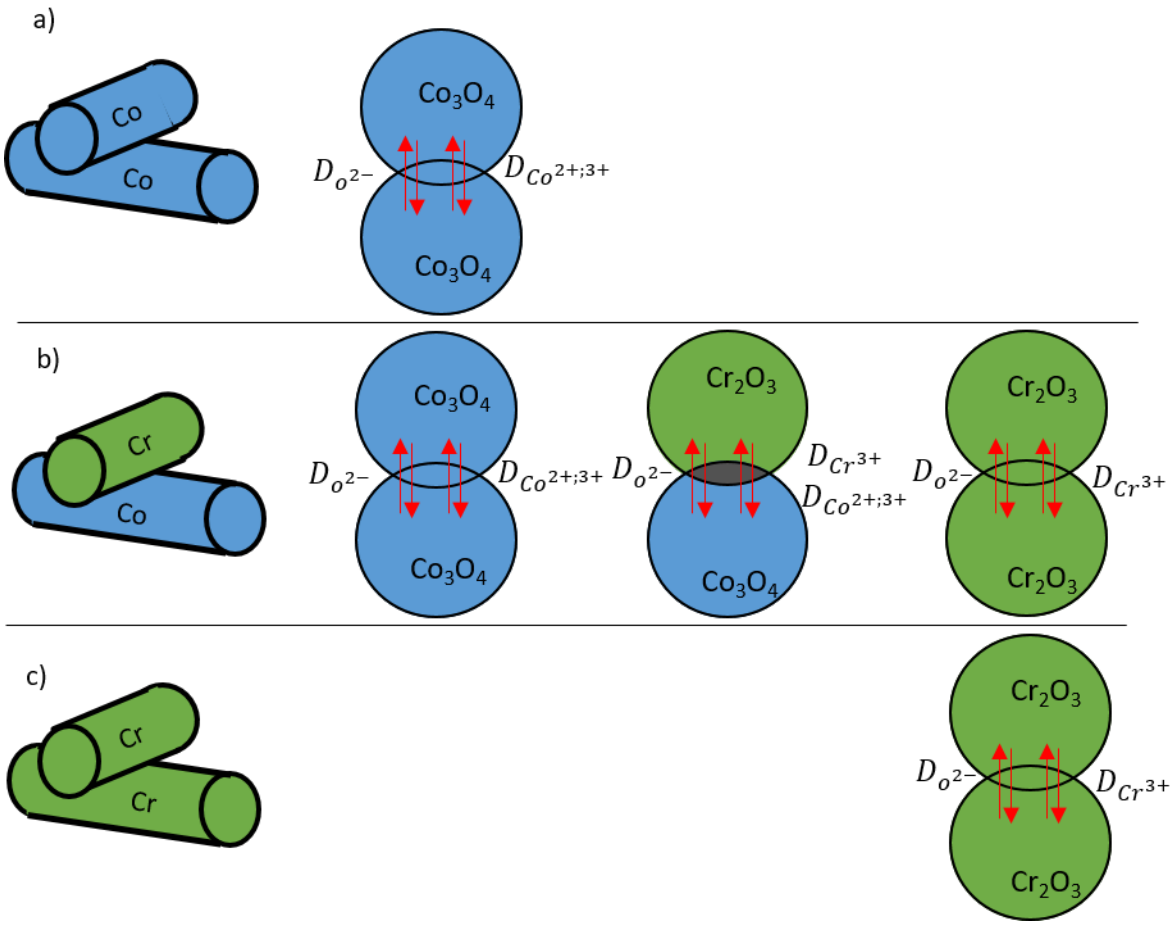

FIGURE 5.20 – Illustration des processus de diffusion potentiellement impliqués dans la formation d'une glaze layer pour le tribosystème : a) Co/Co ; b) Cr/Co ; c) Cr/Cr

Supposons premièrement un système de particules représentatif des débris d'usure observables dans les trois tribocouples d'éléments purs. D'après le scénario d'endommagement proposé concernant l'usure douce, les particules considérées sont des débris d'usure oxydés. Le contre-corps de cobalt forme des oxydes de cobalt Co_3O_4 et le contre-corps de chrome forme des oxydes de chrome Cr_2O_3 [83]. La température du système est de 550°C. Dans un tel système, il existe plusieurs diffusions possibles : la diffusion des ions oxygène ou la diffusion des ions métalliques dans la maille d'oxyde de chrome ou de cobalt. La figure 5.20 présente tous les cas possibles suivant le tribocouple considéré.

Or, le rayon ionique de l'oxygène (140 pm) est supérieur au rayon ionique du cobalt (65 pm) ou du chrome (62 pm), ce qui implique que la diffusion d'un ion métallique est plus rapide que celle d'un ion d'oxygène. Ainsi, on suppose que le mécanisme prépondérant à la formation d'une glaze layer est la diffusion d'ions métalliques dans les oxydes (diffusion cationique). De plus, la figure 5.18 montre par analyse Raman que la glaze layer formée, quel que soit le tribocouple considéré (Co/Co ou Co/Cr), est uniquement constituée d'oxydes de cobalt. Ainsi, la glaze layer dans le système Cr/Co se forme uniquement grâce à la diffusion de cobalt dans sont propre oxyde. Ceci explique alors l'absence de glaze layer pour le tribo-couple Cr/Cr.

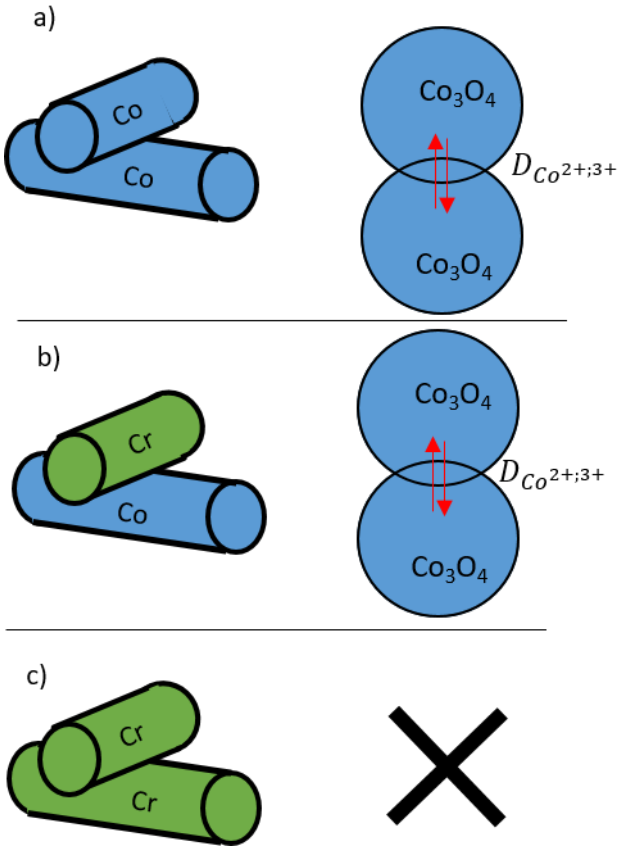

FIGURE 5.21 – Illustration des processus de diffusion **majoritairement** impliqués dans la formation d'une glaze layer pour le tribosystème : a) Co/Co ; b) Cr/Co ; c) Cr/Cr

En conclusion, **le processus de diffusion déterminant dans la consolidation de la glaze layer est la diffusion d'un ion métallique dans son propre oxyde.** Il semble également que la diffusion des ions de cobalt soit favorisé par rapport à celle des ions de chrome. La figure 5.21 illustre alors les scénarios envisageables pour chaque tribocouple. De plus, d'après la température impliquée ($T \leq 600^{\circ}C$), il est également probable que le mécanisme de diffusion prépondérant soit la diffusion superficielle [137].

Formulation du tribo-frittage dans l'expression de N_{GL}

La variable λ, introduite précédemment, permet de rendre compte de l'avancement du processus de frittage, et se rapproche de la définition donnée au paramètre empirique S (équation (5.12)). Par ailleurs, il existe de fortes similitudes entre la formulation de λ (équation (5.26)) et celle de S (équation (5.12)). Dans les deux cas, on retrouve une dépendance à la température sous la forme d'une loi de Arrhenius ainsi qu'une dépendance au temps ($t = N/f$).

En revanche, la composante taille de particules (r) n'apparaît pas dans l'équation (5.12). De prime abord, il serait possible d'imaginer que l'amplitude de glissement influe directement sur le broyage des particules d'usure circulant dans l'interface. En effet, une particule d'usure subit un broyage mécanique d'autant plus important que l'amplitude augmente. Kirk *et al.* [142] ont montré sur un contact acier/acier soumis à du fretting un très léger effet de l'amplitude (25 µm et 100 µm) sur la taille des particules d'usure. Pour une grande amplitude de glissement, la répartition en taille des particules présente une médiane similaire à celle obtenue pour une petite amplitude de glissement mais avec une distribution autour de cette médiane plus large. On suppose alors que la taille des particules est indépendante de l'amplitude de glissement imposée, et donc que r et δ_0 ne sont pas liés.

Par analogie entre les équations (5.12) et (5.26), on peut en déduire que le paramètre de tribo-frittage S_{GL} est proportionnel à un état d'interpénétration λ_{crit} minimal à atteindre entre chaque particule afin d'assurer la cohésion de la couche de glaze layer à l'interface.

$$S_{GL} \propto \lambda_{crit}^{n} \tag{5.27}$$

On peut alors proposer une expression semi-physique de N_{GL} :

$$\boxed{N_{GL} \propto \frac{\lambda_{crit}^{n} \times f \times r^{m}}{k_i \sqrt{\delta_0} D_0 \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right)}} \tag{5.28}$$

Cette formulation inclut maintenant une dépendance à la taille des particules, r^m, à un état de frittage minimal λ_{crit}, ainsi qu'une dépendance aux propriétés de diffusion des éléments chimiques constituant le lit de débris. Ceci suggère que la variable N_{GL} est bien dépendante des propriétés de diffusion des éléments chimiques impliqués dans la formation d'une glaze layer.

D'après les observations faites sur le système Cr/Co, le coefficient d'auto-diffusion D impliqué dans la formation de la glaze layer est important à prendre en compte puisque dans le cas de ce système, la glaze layer n'est issue que du frittage d'oxyde de cobalt. On peut alors supposer que la glaze layer se forme à partir d'oxydes dont les propriétés d'auto-diffusion sont les plus rapides. Il est donc important de connaître les coefficients d'auto-diffusion pour un mécanisme de diffusion surfacique D des éléments présents dans le système et de considérer que la glaze layer sera formée de l'élément possédant le plus grand coefficient D. On peut donc formuler que le coefficient d'auto-diffusion D à considérer est tel que :

$$D = max(D_{Co}; D_{Cr}) \tag{5.29}$$

Où D_{Co} est le coefficient d'auto-diffusion du cobalt dans Co_3O_4 et D_{Cr} celui du chrome dans Cr_2O_3.

Il a été difficile de trouver des valeurs de coefficient d'auto-diffusion de l'élément dans son oxyde à 600°C dans la littérature. Quelques valeurs sont données dans le tableau 5.5 pour

le cobalt et le chrome. Il est cependant à noter que ces valeurs ont été pour la plupart extrapolées à partir de données obtenues à plus haute température (notées entre parenthèses) ce qui implique sans doute un processus de diffusion volumique. De plus, aucune donnée n'a été trouvé pour l'oxyde Co_3O_4, et les valeurs avancées sont celles de l'oxyde CoO. Pour finir, il est à noter qu'il existe une grande dispersion dans les valeurs trouvées. Malgré cela, on aperçoit que le cobalt diffuse plus vite que le chrome, validant ainsi la démonstration précédente.

TABLE 5.5 – Coefficients d'auto-diffusion (cm^2/s) du cobalt et du chrome dans leur oxydes (CoO et Cr_2O_3) à 600°C. La température entre parenthèses est celle à partir de laquelle l'extrapolation à 600°C a été réalisée

Élément chimique	Coefficient d'auto-diffusion (cm^2/s)
Co	10^{-12} (800°C) [143] - 10^{-10} (900°C) [144]
Cr	10^{-13} (900°C) [143] - 10^{-20} (900°C) [145]

Ainsi, en généralisant à un alliage, il est possible d'imaginer que parmi les débris oxydés présents dans l'interface, seuls ceux dont la nature chimique leur confèrent un coefficient de diffusion élevé participeront à former la glaze layer. On peut alors avoir une glaze layer dont la nature chimique n'est plus identique (en proportion) à la nature chimique initiale de l'alliage.

Une alternative à l'analyse du coefficient d'auto-diffusion de l'élément dans son oxyde est de regarder le taux d'oxydation, k_p. En effet, le taux d'oxydation est un coefficient représentatif de la cinétique d'oxydation par diffusion cationique dans le cas du cobalt et probablement du chrome [67]. C'est également une grandeur plus facilement accessible, et qui présente généralement les mêmes variations que le coefficient d'auto-diffusion [144]. Viat *et al.* [83] ont proposé cette approche précédemment et montrent bien que le taux d'oxydation le plus grand est celui du cobalt, comparé au chrome et même au nickel (figure 1.25.b).

Probabilité de frittage entre deux particules

Comme cela a été précédemment souligné, l'amplitude de glissement joue sur l'épaisseur du lit de débris (sous-section 5.1.2) et donc sur la densité de particules présentes dans l'interface. De plus, la sollicitation de glissement favorise le mélange de ces particules, et donc augmente leur probabilité d'interaction et l'initiation d'un processus de tribo-frittage. Lorsque les différents oxydes ne présentent pas tous la même prédisposition au frittage, l'augmentation de l'amplitude de glissement aurait alors tendance à favoriser l'interaction des oxydes diffusant rapidement. On peut alors imaginer, en perspective de ce travail, une formalisation de la probabilité que deux particules se soudent l'une à l'autre par diffusion ionique. Pour cela, il serait préalablement nécessaire de vérifier que l'amplitude de glissement n'impacte pas le nombre de cycles N_{GL} lorsque l'on considère le couple Co/Co mais l'impacte bien si l'on considère Co/Cr.

Par ailleurs, cela impliquerait alors qu'à iso-amplitude de glissement, la probabilité de tribo-frittage de deux particules d'oxydes de cobalt est deux fois plus faible pour le tribocouple Co/Cr que pour celui Co/Co. Cette hypothèse tend à être validée par l'équation (5.30), montrant un ratio quasiment égal à 2 entre le nombre de cycles $N_{GL}(Co/Cr)$ et le nombre de cycles $N_{GL}(Co/Co)$.

$$\frac{N_{GL}(Co/Cr)}{N_{GL}(Co/Co)} = \frac{37000}{19000} = 1,95 \approx 2 \tag{5.30}$$

5.5 Conclusion et perspective

Ce chapitre 5 propose une approche globale de prédiction de l'usure, qu'elle soit de nature oxydo-abrasive ou créant spontanément une couche protectrice à l'interface. Pour cela, la loi développée dans le chapitre précédent pour le domaine des basses températures (usure sévère, oxydo-abrasive) est étendue à l'usure haute température (usure douce, formation d'un tribocorps accommodant), en considérant que l'incrément d'usure est nul lorsque N_{GL} cycles sont atteints (figure 5.22). Ce nombre de cycles rend compte de la formation d'une glaze layer à l'interface et dépend de plusieurs paramètres tribologiques comme la fréquence (temps), la température, ou encore l'amplitude de glissement. Cette formulation de l'usure est alors très efficace pour décrire toutes les variations observées entre 25°C et 600°C.

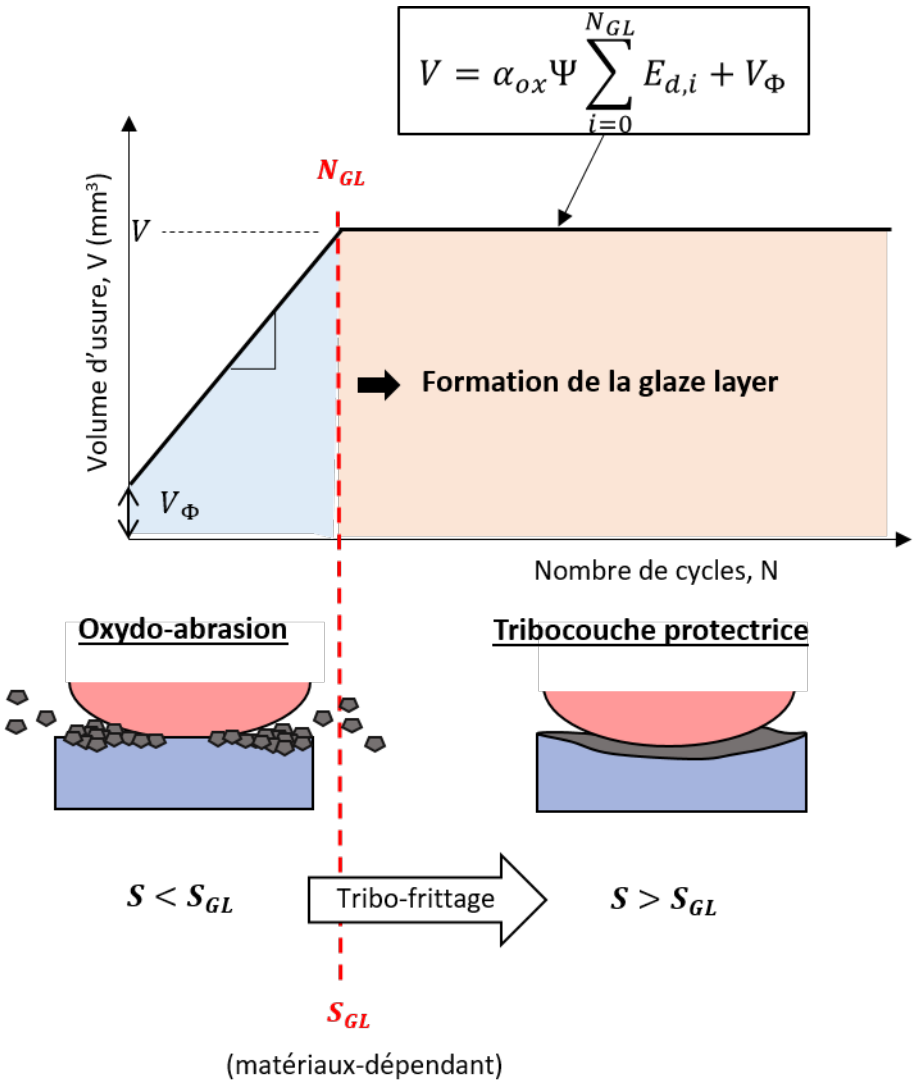

FIGURE 5.22 – Illustration du modèle d'usure généralisé

Finalement, une influence de la microstructure et des éléments chimiques sur la formation de la glaze layer est mise en évidence. On montre en effet que la microstructure, en jouant sur la quantité de débris formés à l'interface, accélère ou décélère la formation de la glaze layer, en modifiant le nombre de cycles N_{GL}. L'étude de l'influence des éléments chimiques montre que les propriétés de diffusion sont importantes dans le mécanisme de tribo-frittage. La formulation empirique de N_{GL} est alors adaptée en tenant compte des cinétiques de frittages standards, incluant ainsi des données matériaux dans la formulation (coefficient

d'auto-diffusion). On montre alors le rôle fondamental de la nature chimique des débris d'usure dans la cinétique de formation de la glaze layer.

Chapitre 6

Troisième corps à haute température : étude physico-chimique et mécanique

Sommaire

6.1 Morphologie de la glaze layer à l'échelle nanométrique 150
6.1.1 Démarche adoptée 150
6.1.2 Structure après 100 000 cycles de fretting 151
6.1.3 Structure après 200 000 cycles de fretting 155
6.1.4 Évolution de l'interface "glaze layer" 158
6.2 Transformation structurale de l'interface 161
6.2.1 Observation des traces d'usure pour $N < N_{GL}$ 161
6.2.2 Dynamique d'évolution de l'interface 163
6.2.3 Analyse chimique d'extrême surface 166
6.2.4 Mécanisme de formation de la glaze layer 170
6.3 Évaluation des propriétés mécaniques 173
6.3.1 Comportement mécanique de la couche MOL 173
6.3.2 Comportement mécanique de la couche CoRL (glaze layer efficace) . 178
6.4 Synthèse et conclusion 180
6.4.1 Structure de l'interface 180
6.4.2 Glaze layer efficace 180
6.4.3 Conséquences sur le comportement face à l'usure 181
6.4.4 Conclusion 183

Le chapitre 5 se conclut sur des perspectives intéressantes quant aux mécanismes de formation de la glaze layer. En effet, il a été montré le rôle prépondérant de la nature chimique des débris d'oxydes impliqués dans la formation de la glaze layer par tribo-frittage. Cet aspect est développé dans ce chapitre 6 par une analyse détaillée de la structure et de la cinétique de formation de la glaze layer. La structure du troisième corps est premièrement analysée d'un point de vue physico-chimique à l'échelle micro- et nanométrique. Puis, un scénario de formation de la glaze layer est proposé. Pour finir, la structure multi-couches de la glaze layer est caractérisée mécaniquement par micro-compression et nano-indentation. À la lumière de ces résultats, plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les propriétés tribologiques exceptionnelles de la glaze layer.

6.1 Morphologie de la glaze layer à l'échelle nanométrique

6.1.1 Démarche adoptée

La glaze layer a été précédemment étudiée dans le chapitre 3 (sous-section 3.3.1) d'un point de vue macroscopique. La figure 3.17 montre qu'une très grande partie de la trace d'usure après 200 000 cycles de fretting-usure à haute température est recouverte d'une couche compacte et oxydée qui s'avère être formée de débris d'usure frittés [81]. Des observations en coupe (figure 3.18) indiquent que cette couche présente une épaisseur entre 5 µm et 10 µm avec de multiples hétérogénéités. Certaines zones sont plus ou moins bien compactées et plus ou moins oxydées.

Dans cette partie du manuscrit, on souhaite maintenant avoir une description plus fine de ce troisième corps. Classiquement, l'analyse d'une interface est réalisée via une progression de la résolution d'analyse, soit : observation optique, MEB et TEM. Nous proposons une démarche inverse qui consiste à analyser la structure de la glaze layer ($N \geq N_{GL}$) à l'aide du MET de façon à avoir une description très fine de cette structure. On établira ensuite, à l'aide d'imagerie MEB et d'analyses EDX et XPS un scénario de formation de ce troisième corps ($N < N_{GL}$). La figure 6.1 permet de récapituler la démarche adoptée dans ce chapitre.

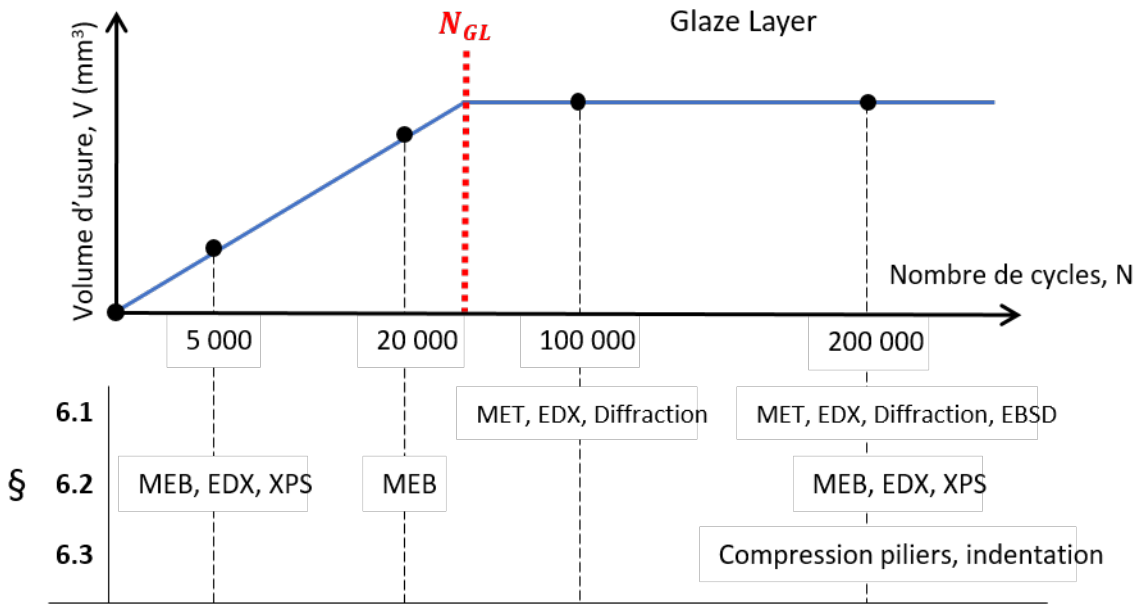

FIGURE 6.1 – Démarche d'analyse adoptée dans le chapitre 6 en fonction de la cinétique d'usure du HS25 à haute température (575°C)

Une lame MET est extraite de deux traces d'usure ($N = 100000$ et $N = 200000$) présentant toutes deux une glaze layer. L'obtention des lames MET est explicitée plus en détail dans la sous-section 2.4.1 du chapitre 2, ainsi que la technologie MET utilisée.

6.1.2 Structure après 100 000 cycles de fretting

Observation de l'interface

La lame MET extraite de la trace d'usure frottée pendant 100 000 cycles ($N \geq N_{GL}$) à 575°C est présentée dans la figure 6.2.a. L'interface comporte plusieurs couches, numérotées de 1 à 4 :

- **La couche 1** d'extrême surface possède une épaisseur relativement constante, variant entre 700 et 850 nm. À cette échelle, elle semble être constituée de grains nanométriques et vraisemblablement oxydés puisque les analyses EDX macroscopiques (figure 3.18 par exemple) montrent que l'interface frottée est oxydée sur plusieurs micromètres ;
- **La sous-couche 2** semble présenter une texture plus hétérogène que la couche 1, avec également la présence de porosités (qui apparaissent blanches sur l'image). Elle est plus épaisse (quelques micromètres) et de géométrie variable contrairement à la couche 1 qui présente une structure très rectiligne. Les analyses EDX macroscopiques montrent que cette zone est oxydée (figure 3.18.d) ;
- **La couche 3** est absente de cette lame et sera observée ultérieurement ;
- **La couche 4 bis** semble être une hétérogénéité de l'interface dans le sens où elle possède une taille de grain bien plus grande que la couche 1 ou 2. Elle se rapproche fortement de la morphologie de la zone 4. Des analyses EDX réalisées au MET montrent que cette zone n'est en réalité pas oxydée. On se trouve alors dans le même cas que l'interface observée dans le chapitre 3 (figure 3.18.c) où une zone non-oxydée est imbriquée dans la glaze layer qui est oxydée ;
- **La couche 4** est constituée de grains micrométriques non oxydés. Cette partie est le substrat (HS25) dont la taille des grains est bien plus petite (environ 300 nm de diamètre) que la taille initiale observée. La figure 2.3.a montre en effet que les grains sont d'environ 66 µm de diamètre à l'état initial.

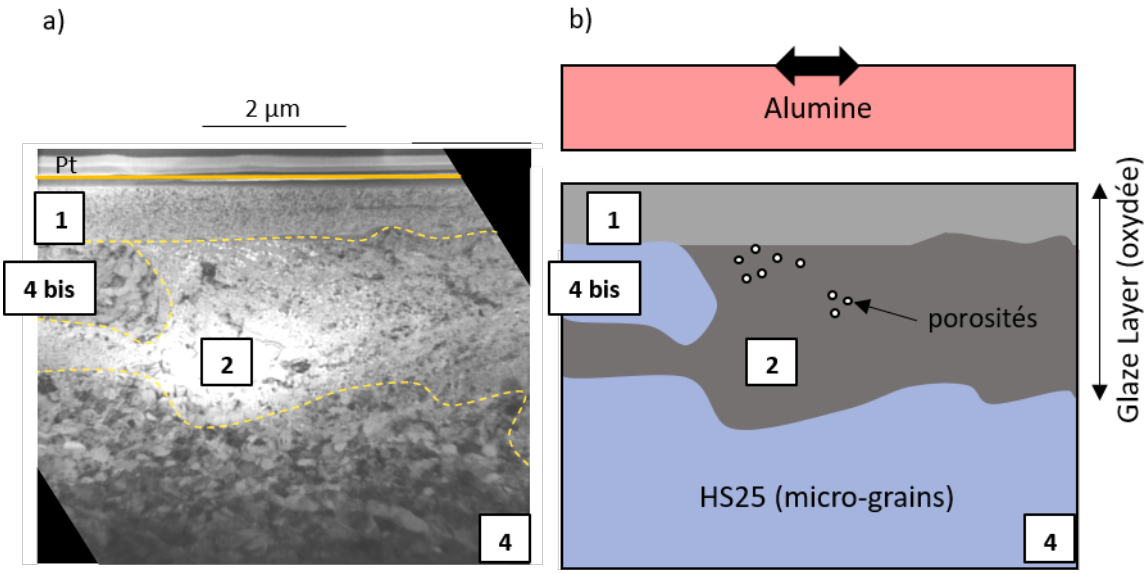

FIGURE 6.2 – a) Observation MET en champ clair de l'interface ; b) schématisation ($N = 100000$)

Une schématisation multi-couches de l'interface est proposée dans la figure 6.2.b. Les zones 1 et 2 sont toutes les deux oxydées et se distinguent mal l'une de l'autre en observation MEB classique. Elles sont donc confondues et l'ensemble est nommé "glaze layer".

Dans la littérature, d'autres auteurs font état d'une structure de troisième corps hétérogène à haute température. Rynio [85] montre par exemple sur un contact base Ni/acier frotté à 300°C la présence en extrême surface d'une couche compacte, nanocristalline et oxydée d'une épaisseur d'environ 400 nm, sous laquelle s'étend une couche plus poreuse d'oxydes et de grains métalliques mélangés. Inman [84] constate également ce type de structures composites sur un contact base Co/base Ni frotté à 750°C, où plusieurs couches se superposent : une couche oxydée et nanocristalline d'environ 1 µm d'épaisseur, une couche oxydée présentant des grains plus gros et le substrat déformé plastiquement. Les analyses EDX réalisées dans cette structure viennent affiner la description du troisième corps.

Analyse chimique

La schématisation de l'interface est également validée par les analyses chimiques réalisées par EDX au MET. Comme l'indique la figure 6.3.a, des analyses ponctuelles ont été réalisées dans la couche 1 (pointés 1.1, 1.2 et 1.3) et dans la couche 2 (pointés 2.1 et 2.2).

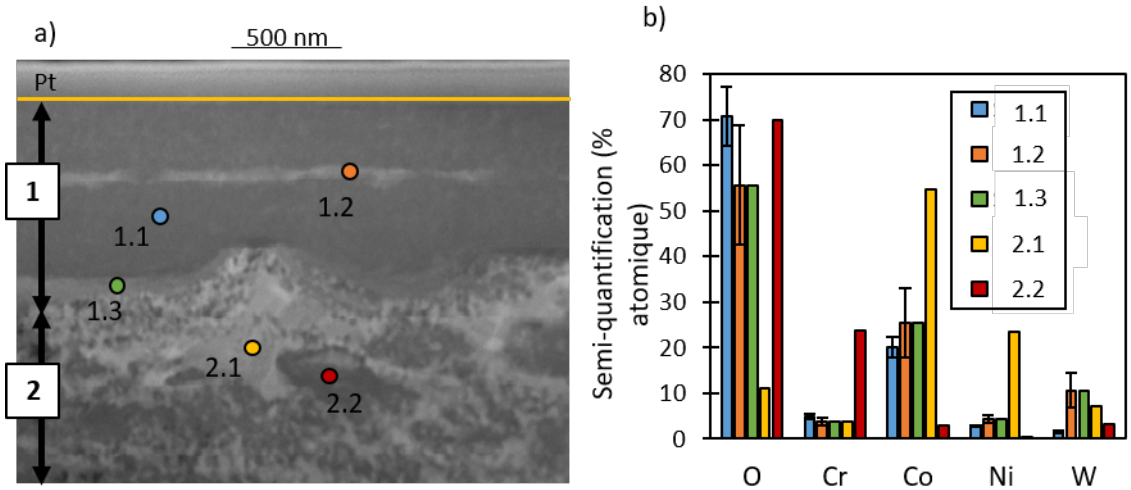

FIGURE 6.3 – a) Cliché STEM de l'interface et b) semi-quantifications ponctuelles en % atomique ($N = 100000$)

Dans la couche 1, on trouve au centre une bande allongée plus claire que le reste de la couche. La quantification EDX de cette fine bande, présentée dans la figure 6.3.b, indique que celle-ci est plus riche en tungstène que le reste de la couche 1. La même composition chimique est également remarquée à la lisière avec la couche 2 (1.3).Ces singularités mises à part, la couche 1 présente un fort taux d'oxygène (70% atomique) ainsi qu'un taux élevé de cobalt (20% atomique). La couche 2 présente quant à elle une structure duale avec la présence de zones peu oxydées (11% atomique d'oxygène), riches en cobalt (55% atomique) et en nickel (23% atomique), et de zones fortement oxydées (70% atomique d'oxygène), riches en chrome (24% atomique).

Plusieurs points intéressants se profilent ici. Premièrement, le phénomène de discrimination des éléments chimiques lié aux propriétés de tribo-frittage, intuitée dans le chapitre précédent semble être confirmée. En effet, on trouve en extrême surface une zone riche en cobalt, élément possédant une meilleure aptitude au frittage que le chrome ou le nickel (couche 1). Cette constatation se confirme également dans la littérature puisque Inman [84] montre par

exemple une prédominance du cobalt dans la glaze layer d'extrême surface d'un contact base Co/base Ni.

Deuxièmement, la couche 2 présente des zones oxydées et non oxydées. Les zones oxydées sont riches en chrome. Cela confirme alors les propriétés thermodynamiques de ces éléments, prédisant une oxydation préférentielle du chrome par rapport au cobalt ou nickel [67]. Cette constatation a été également faite par Viat *et al.* [64], qui montrent sur un contact HS25/céramique silicatée en configuration plan/plan la présence de zones non oxydées, riches en cobalt ou oxydées et riches en chrome. Il semble ainsi qu'un processus de diffusion de l'oxygène vienne progressivement oxyder la sous-couche 2, en favorisant en premier lieu l'oxydation du chrome. Cette diffusion est par ailleurs favorisée par la présence de porosités (figure 6.2), par la présence de zones moins compactées ou même de fissures (figure 3.18), qui sont les conséquences de la sollicitation mécanique induite par fretting.

Structure cristalline

La couche 1 est observée plus en détails dans la figure 6.4.a et un cliché de diffraction électronique de cette zone est présenté dans la figure 6.4.b.

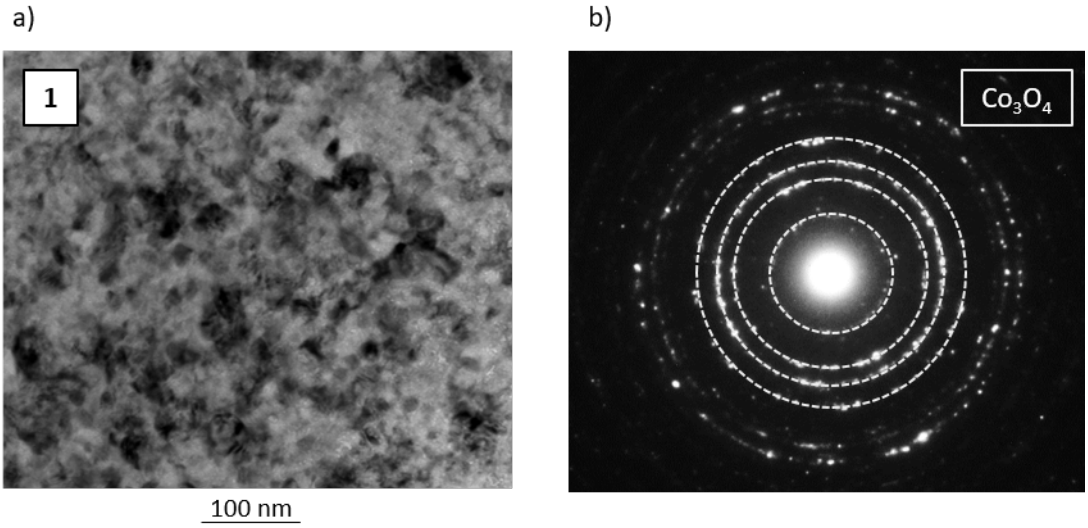

FIGURE 6.4 – a) Cliché MET en champ clair de la couche d'extrême surface (couche 1) et b) cliché de diffraction électronique associé ($N = 100000$)

La couche 1, qui se trouve en extrême surface de l'échantillon HS25, est constituée d'un ensemble de grains juxtaposés de tailles nanométriques. Ces grains ne présentent pas de signes de déformation plastique ou d'élongation, comme cela est généralement observé dans le cas du glissement unidirectionnel [88, 146-148]. Une analyse statistique réalisée sur des images en champ sombre montre que la taille moyenne des grains est environ égale à 20 nm. Le cliché de diffraction présente des taches lumineuses concentriques, rendant compte de la polycristallinité de la zone analysée. De plus, aucune orientation préférentielle n'est visible. L'indexation des rayons des cercles concentriques est réalisée, et est présentée dans le tableau 6.1. Si l'on compare ces données avec celles de la littérature, il apparaît que la maille cristalline observée se rapproche de celle de l'oxyde de cobalt Co_3O_4. Cela confirme les analyses Raman réalisées dans le chapitre 3 (figure 3.27).

TABLE 6.1 – Indexation du cliché de diffraction présenté dans la figure 6.4.b et comparaison à la littérature [149]

Rayon (1/nm)	Cliché expérimental	Co_3O_4	CoO	Cr_2O_3	α-Co	ϵ-Co
R_1	2,067	2,143	4,068	2,755	4,883	4,606
R_2	3,442	3.500	4,697	3,753	5,637	4,916
R_3	4,048	4,104	6,643	4,035	7,972	5,221
R_4	4,931	(4,286) 4,949	7.789	4,414	9,348	6,736

Lorsque la lame est assez mince, il est possible de réaliser des observations en très haute résolution (figure 6.5). Cela est le cas pour le haut de la lame, qui est de manière générale toujours plus mince que le bas, à cause de la divergence du faisceau ionique lors des étapes de préparation.

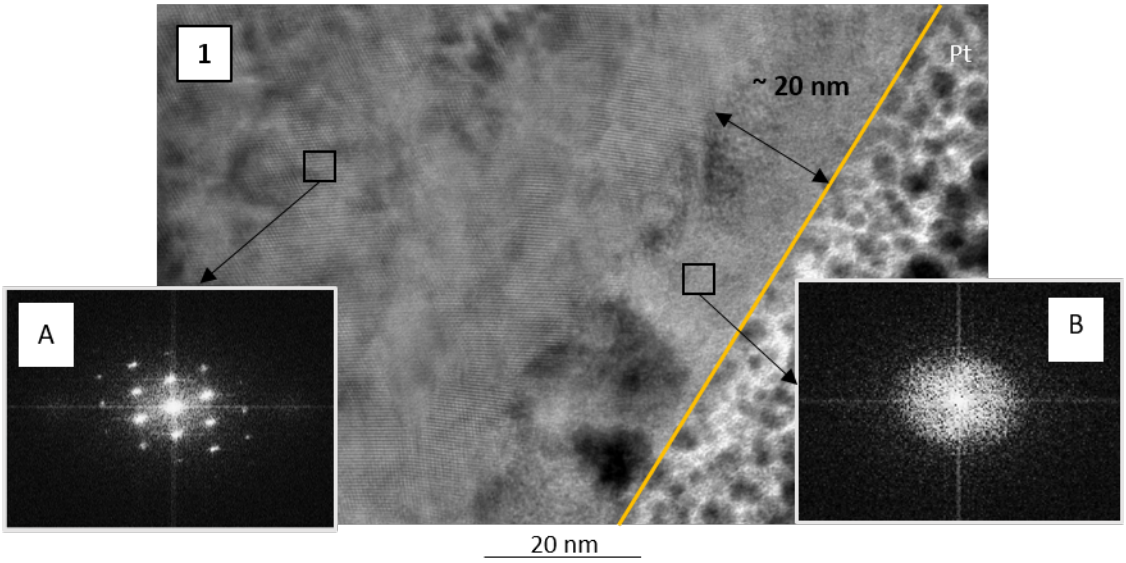

FIGURE 6.5 – Observation MET en haute résolution de l'extrême surface et clichés de diffraction numérique des deux zones encadrées obtenus par transformation de Fourier rapide ($N = 100000$)

La couche 1 présente en extrême surface, sur une longueur d'environ 20 nm, une zone amorphe. En effet, la figure de diffraction numérique B, obtenue par transformation de Fourier rapide (FFT) de la zone d'analyse, montre la présence d'un halo. À l'inverse, la figure A, réalisée en dessous de cette bande amorphe, présente des points lumineux rendant compte de la cristallinité de l'interface. Ici, il n'est pas possible d'affirmer ou non la présence de zones amorphes uniquement en extrême surface, le reste de la lame étant trop épais pour réaliser de telles observations. La présence de zones amorphes est observée également par d'autres auteurs sur des alliages de cobalt, en extrême surface [88] ou au milieu de la tribocouche oxydée [64]. Cette amorphisation est probablement initiée par les déformations importantes subies à l'interface. Toutefois, on ne retrouve pas cette amorphisation sur toute la longueur de la lame.

Il est ainsi possible de conclure de cette étude à l'échelle micro- et nanométrique que l'interface oxydée, appelée "glaze layer" n'est pas homogène mais présente des couches avec des structures

et des compositions chimiques différentes. Les observations faites sur cette photographie de l'interface, réalisée à 100 000 cycles méritent tout de même d'être confirmées par l'étude d'une glaze layer obtenue pour un nombre de cycles différent.

6.1.3 Structure après 200 000 cycles de fretting

La même étude est maintenant réalisée à 200 000 cycles. Il peut être en effet intéressant de regarder si, bien que le régime tribologique soit stabilisé, l'interface subit encore des transformations physico-chimiques. Ainsi, en comparant les glaze layers obtenues à 100 000 et 200 000 cycles, il est possible d'évaluer les transformations de cette structure en fonction du nombre de cycles imposés. Une dénomination générique de l'interface sera alors proposée.

Observation de l'interface et analyse chimique

La lame MET extraite de la trace d'usure frottée pendant 200 000 cycles est présentée dans la figure 6.6.a en champ sombre et dans la figure 6.6.b en champ clair. L'interface est également constituée de plusieurs couches :

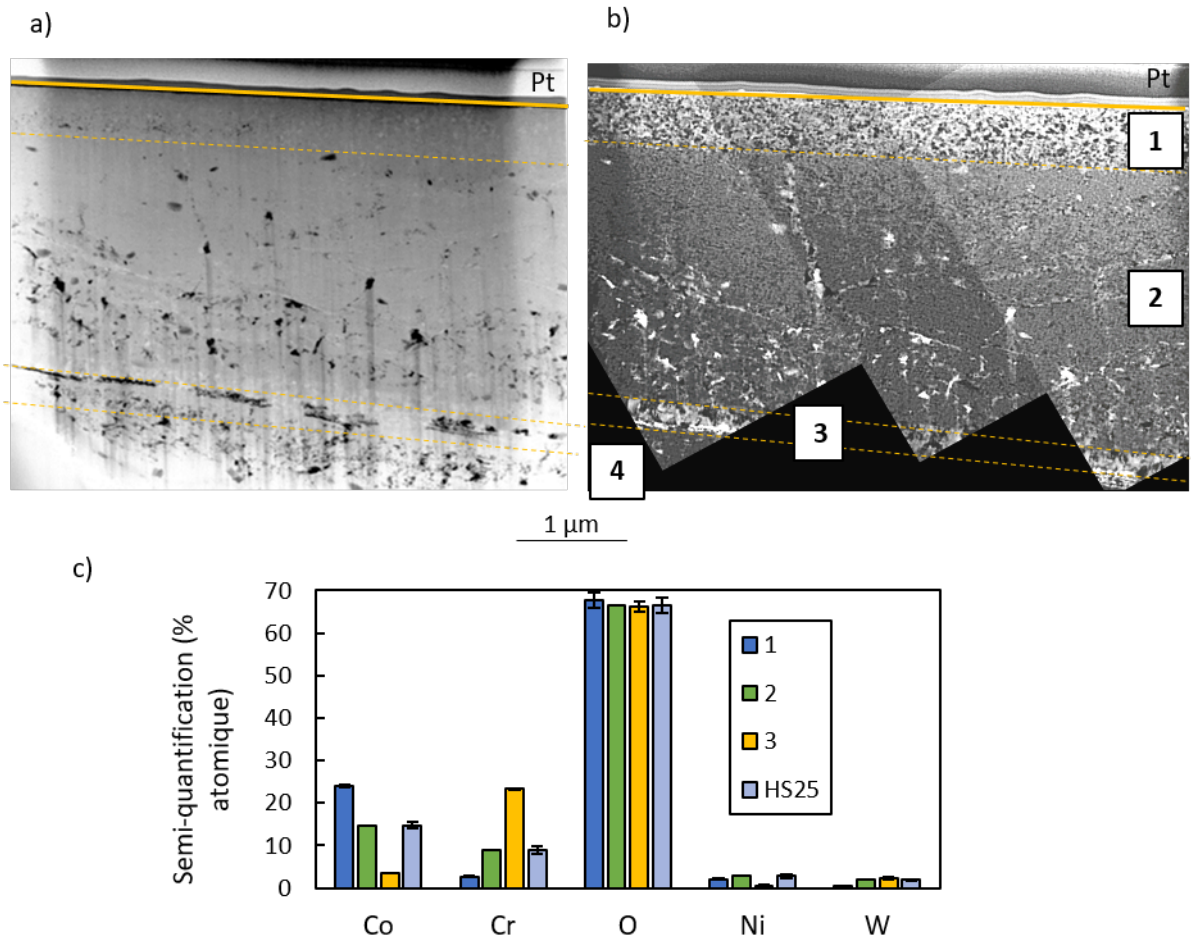

FIGURE 6.6 – a) Clichés MET en champ sombre et b) en champ clair de l'interface frottée. c) Analyses EDX réalisées dans différentes zones de l'interface ($N = 200000$)

— **La couche 1** d'extrême surface est très comparable à celle observée à 100 000 cycles, présentant une juxtaposition de grains sur une profondeur d'environ 600 nm. Les analyses EDX (figure 6.6.c) montrent que cette couche est oxydée ;

— **La sous-couche 2** est nanocristalline et comporte de nombreuses porosités, mises en évidence dans la figure 6.6.a puisqu'elles apparaissent de couleur noire. Dans l'ensemble, la structure semble plus homogène qu'à 100 000 cycles avec encore des zones hétérogènes où les grains semblent y être plus gros. Les analyses EDX présentées dans la figure 6.6.c montrent que cette zone est oxydée ;
— **La couche 3**, absente sur la précédente lame MET, est ici un fin liseré à l'interface entre la couche 2 et la couche 4. Des analyses EDX rendent compte d'un pourcentage important de chrome ;
— **La couche 4** est constituée de grains micrométriques non oxydés, bien que leur observation soit plus compliquée sur cette lame. Pour autant, des analyses complémentaires réalisées par EBSD (figure 6.9) rendent bien compte d'une zone de petits grains de HS25 sous la surface oxydée.

Structure cristalline du troisième corps

La structure de la glaze layer est de nouveau observée au MET et des analyses de diffraction électronique sont réalisées dans les couches 1 et 2 (figure 6.7).

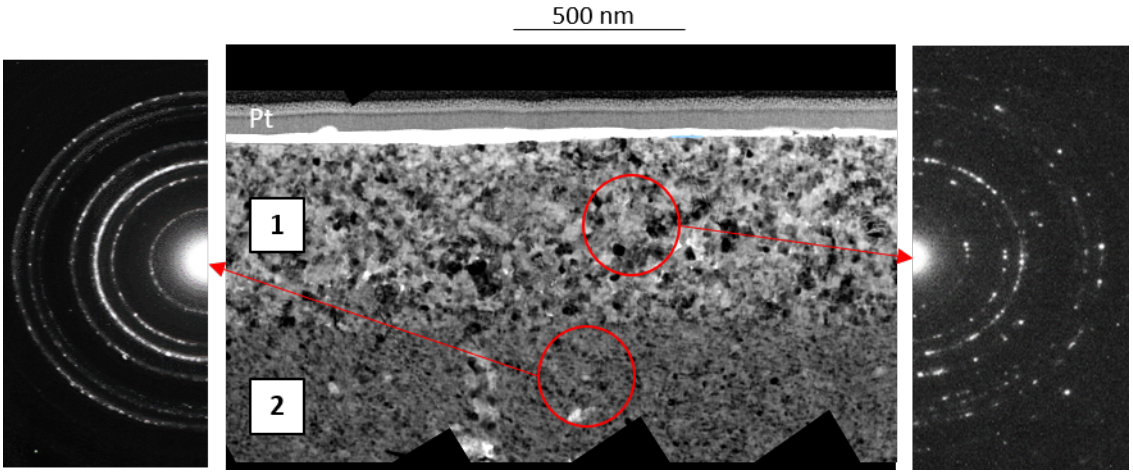

FIGURE 6.7 – Cliché MET en champ clair et clichés de diffraction électronique des couches 1 et 2($N = 200000$)

Les deux clichés présentent, tout comme celui obtenu dans la trace à 100 000 cycles, des anneaux concentriques. La répartition des points lumineux indiquent encore une fois l'absence d'orientation préférentielle. L'indexation des rayons montre la présence d'oxyde de cobalt Co_3O_4 dans les deux couches, mais quelques cercles dans la couche 2 pourraient présenter des rayons proches également de ceux obtenu par diffraction de l'oxyde de chrome Cr_2O_3. Il est aussi possible que le chrome présent dans la couche 2 soit sous forme de spinelle ou bien sous forme amorphe [64], puisque les quantifications EDX de la figure 6.6.c montrent clairement qu'une quantité non négligeable de chrome est présente. La principale différence entre ces deux clichés de diffraction reste toutefois la taille des grains. En effet, le cliché de la couche 2 fait état de cercles continus alors que le cliché de la couche 1 présente des cercles discontinus sous forme de points lumineux. Ainsi, puisque ces clichés ont été réalisés sur des zones d'analyse de tailles identiques, cela signifie qu'il y a moins de grains dans la couche d'extrême surface 1 que dans la couche en sous-couche 2. Ceci suggère que la taille des grains en extrême surface 1 est plus grosse que celle des grains présents dans la sous-couche 2.

Pour finir, l'interface est de nouveau observée à haute résolution (figure 6.8). L'observation fait encore état de la présence d'une bande amorphe en extrême surface, d'une épaisseur de 5

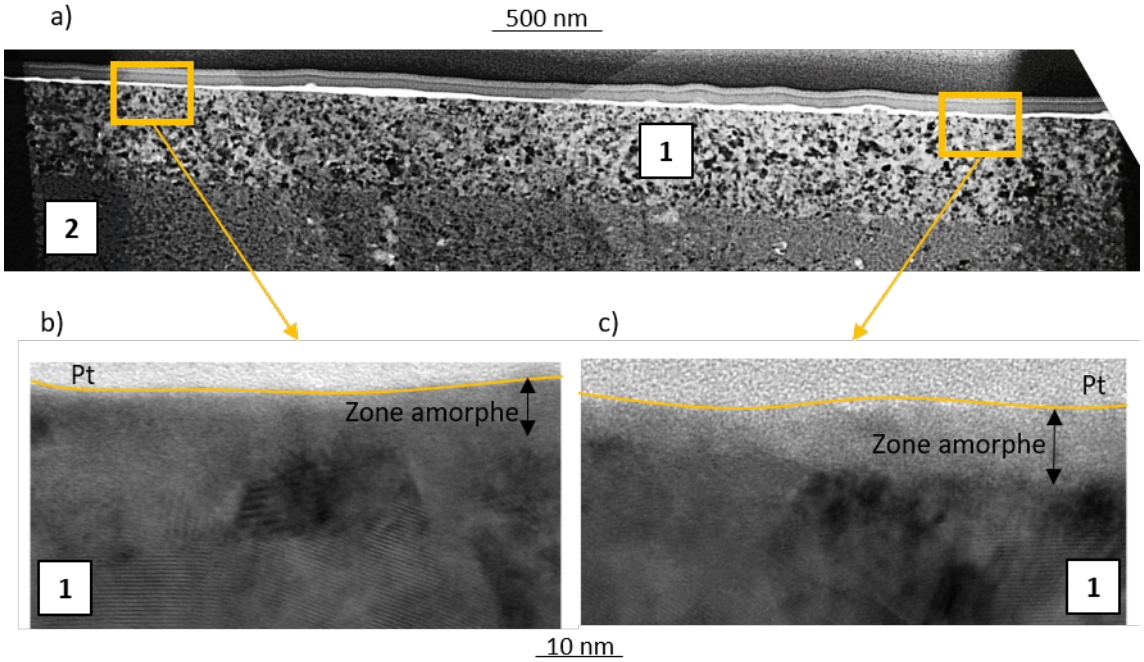

FIGURE 6.8 – a) Image MET en champ clair ; b) - c) clichés en haute résolution de deux zones éloignées l'une de l'autre ($N = 200000$)

à 20 nm suivant les zones. À 200 000 cycles, cette bande est quasiment continue tout le long de la lame MET.

Structure du HS25 en sous-couche

Plusieurs cartographies EBSD ont été réalisées sur l'interface frottée. Les figures 6.9.a et 6.9.d présentent deux zones, imagées par MEB-SE, et les cartographies des orientations cristallines associées sont présentées dans les figures 6.9.b et 6.9.e.

L'affinement de la taille des grains HS25 lorsque l'on se rapproche de l'interface est ici mis en évidence sur les figures 6.9.b et 6.9.e. Cet affinement de grains est inexistant avant la sollicitation de fretting, où l'on a plutôt une surface mal cristallisée (figure 2.3.b et annexe B). On peut donc déduire que la réduction de la taille des grains est bel et bien initiée par la sollicitation de fretting à haute température à travers un phénomène de recristallisation dynamique [99, 150, 151]. En effet, de nombreux métaux à faible énergie de défauts d'empilement recristallisent sous l'effet de contraintes mécaniques lorsque la température est suffisamment élevée [93]. Par ailleurs, on observe sur la figure 6.9.f, qui présente une cartographie en contraste de bande (mise en évidence des défauts structurels), un arrangement symétrique des défauts d'empilement juste en dessous de la glaze layer, formant par coalescence un quadrillage de défauts de structure rhombique. Ce type de défaut peut alors amener au détachement de nano-cristaux [152] et donc à une fragilisation de l'interface.

Par ailleurs, la figure 6.9.c indique l'absence de transformation de phase, avec uniquement la présence de la phase CFC initiale. Cette observation semble étonnante puisque de nombreux auteurs montrent un changement de la phase CFC vers la phase HC plus stable sous sollicitations de frottement [153, 154]. Pour finir, la couche de glaze layer est non-indexée (elle apparaît en noir), probablement en raison de la taille trop petite des grains par rapport au diamètre du faisceau incident.

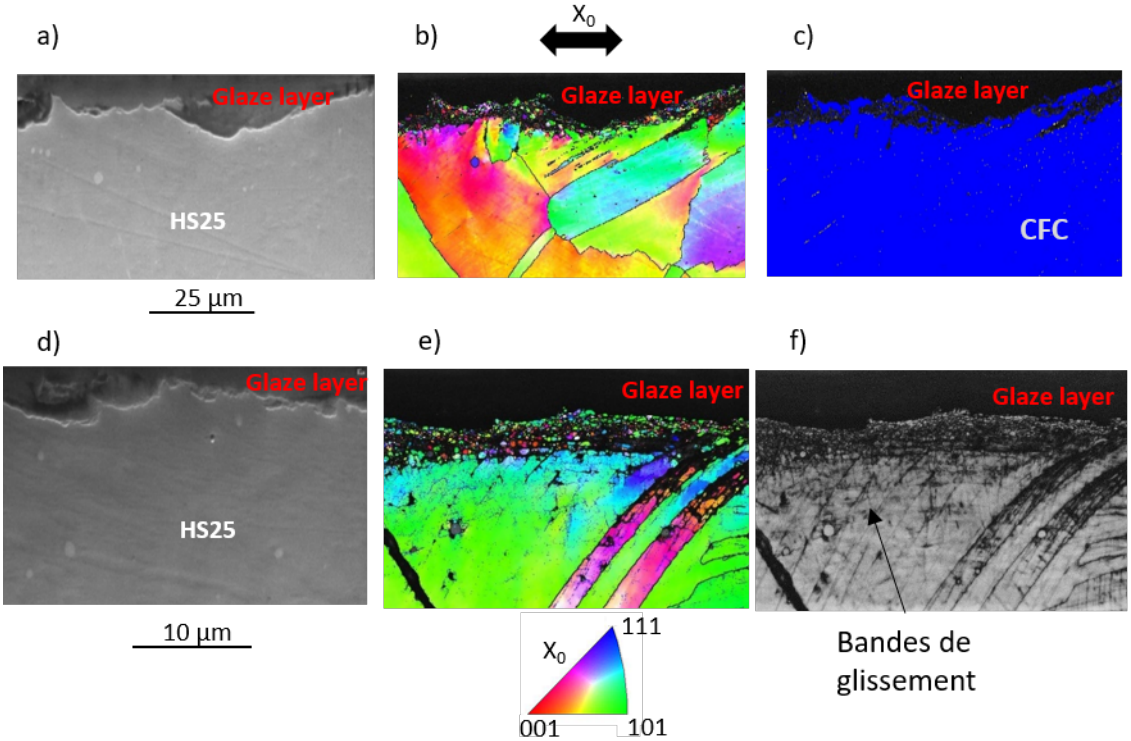

FIGURE 6.9 – a) Image MEB-SE de l'interface frottée ; b) cartographie EBSD des orientations cristallines ; c) mise en évidence de l'unicité de la phase CFC (la phase CFC est colorée en bleu et la phace HC est colorée en jaune). d) Image MEB-SE d'une seconde zone ; e) cartographie EBSD des orientations cristallines ; f) cartographie en contraste de bande ($N = 200000$)

6.1.4 Évolution de l'interface "glaze layer"

Les analyses micrométriques de la structure de la glaze layer réalisées après 100 000 cycles et 200 000 cycles de fretting ($N \geq N_{GL}$) permettent d'avoir une vision schématique mais détaillée de l'interface. En effet, même s'il existe des différences entre ces deux structures, l'organisation générale de la matière reste la même. Dans un premier temps, les différences entre les deux interfaces seront explicitées et discutées. Puis, une dénomination des différentes couches rencontrées sera proposée.

Évolution des concentrations chimiques

Les deux interfaces observées, après 100 000 cycles et 200 000 cycles de fretting, présentent une structure générale globalement identique avec la présence d'une interface composite ou multi-couche :

- La couche 1 s'apparente à une couche riche en oxydes de cobalt de taille nanométrique ;
- La couche 2 est une couche présentant du chrome et du cobalt en grande quantité avec probablement une nature plus variée d'oxydes et de grains métalliques ;
- La couche 3 est une couche riche en chrome ;
- Le substrat HS25, présentant dans une premier temps une zone recristallisée (grains de taille micrométrique) puis la structure initiale.

Dans la figure 6.10, on s'intéresse à l'évolution des ratios Co/Cr et O/M (où M représente la somme des éléments métalliques) entre 100 000 cycles et 200 000 cycles dans la couche riche en cobalt (couche 1) et dans la couche d'oxydes mixtes (couche 2).

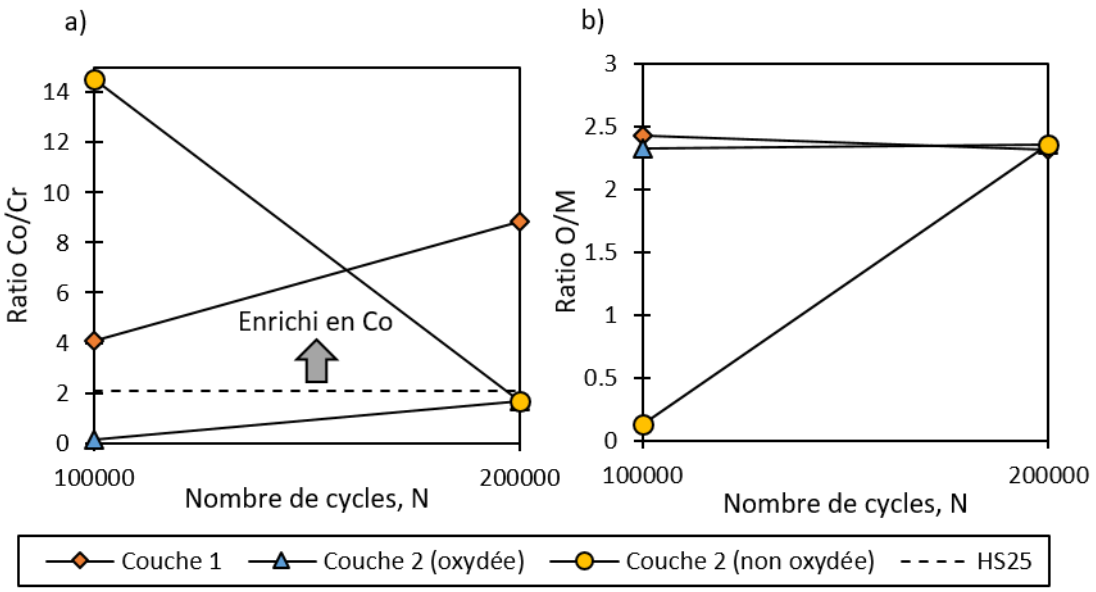

FIGURE 6.10 – Évolution du ratio de concentration : a) Co/Cr et b) O/M (où M représente la somme des éléments métalliques) entre 100 000 cycles et 200 000 cycles dans la couche d'extrême surface riche en cobalt (CoRL) et dans la couche intermédiaire constituée d'éléments mixtes (MOL, oxydée ou non)

Le ratio Co/Cr indique si la zone est enrichie en cobalt ou en chrome, par rapport aux concentrations initiales dans le HS25. La Couche 1 est enrichie en Co mais l'on remarque que cet enrichissement est plus important après 200 000 cycles de fretting que 100 000 cycles (quatre fois plus). Ainsi, cette couche continue de s'appauvrir en chrome (ou gagne en cobalt), bien qu'à priori l'interface se trouve dans un état de stabilisation puisque ni le coefficient de frottement ni le volume d'usure n'augmentent (figure 3.21). En revanche, cette même couche possède un ratio O/M constant entre 100 000 et 200 000 cycles, signifiant que la même quantité de métal est oxydée.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution de la couche 2, on s'aperçoit premièrement que toutes les zones peu oxydées observées à 100 000 cycles ont disparu à 200 000 cycles. Ainsi, le ratio Co/Cr, qui était très élevé dans le cas de la couche 2 non oxydée, diminue, et celui dans la couche 2 oxydée augmente. Il est intéressant de remarquer que ces deux ratios tendent vers la valeur initiale, signifiant que les ségrégations chimiques sont estompées et que l'interface est maintenant aussi riche en chrome et en cobalt qu'initialement. Le même constat est fait concernant l'évolution du ratio O/M dans la couche 2. Par ailleurs, tous les ratios O/M tendent à 200 000 cycles vers la même valeur (2,4 environ), signifiant sans doute une oxydation complète des couches analysées.

Modification de la glaze layer dans le temps

Chimiquement, des changements sont observés dans l'interface lorsque la glaze layer est établie. Ceci avait également été remarqué par Stott [57] qui a montré la formation progressive du liseré de chrome et l'oxydation complète de la sous-couche avec le temps (bien que le régime de glaze layer soit établi). Le liseré d'oxydation interne, riche en chrome, n'est pas présent sur la lame MET à 100 000 cycles, mais d'après Stott, celui-ci commence à se former en même temps que la sous-couche 2 commence à s'oxyder (figure 6.11). On montrera dans la suite que la première étape décrite par Stott (figure 6.11) n'a pas lieu dans l'interface HS25/alumine où un autre scénario est impliqué.

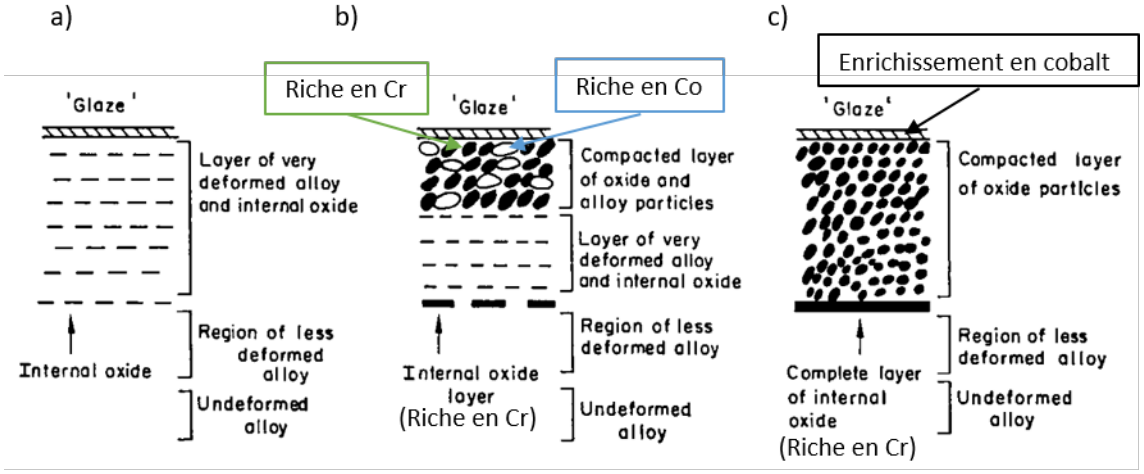

FIGURE 6.11 – Schématisation de l'évolution morphologique de la glaze layer d'après Stott [66] pour : a) un nombre de cycles relativement proche de N_{GL} ; b) un nombre de cycles intermédiaire (100 000 cycles dans cette étude) et c) un nombre de cycles plus grand (200 000 cycles)

Stott appelle "glaze" seulement la couche d'extrême surface, qu'il différencie bien de la couche d'oxydes présente en dessous. Il semble toutefois que par abus de langage, certains auteurs ont nommé l'ensemble du tribocorps oxydé par le terme "glaze layer" [64, 83]. Ceci s'explique par l'aspect plutôt homogène de l'interface oxydée lorsqu'elle est analysée à une échelle plus mésoscopique. Une dénomination est maintenant proposée afin d'unifier ces observations.

Schématisation de la glaze layer

Le tribosystème soumis à une sollicitation de fretting à haute température est schématisé dans la figure 6.12. L'interface frottée est fortement modifiée par l'action simultanée de la sollicitation de fretting et de l'environnement et une glaze layer est formée. L'interface est alors composée de plusieurs couches successives, lorsque $N \geq N_{GL}$:

1. La couche 1 est nommée **CoRL** pour "Cobalt-Rich Layer". Elle fait entre 600 et 850 nm d'épaisseur et se trouve en extrême surface. Elle est composée de grains nanocristallins d'oxyde de cobalt. Les images MET rendent compte d'une couche frittée car il existe une superposition de grains avec entre ceux-ci des zones plutôt amorphes. L'extrême surface est par ailleurs amorphe sur 20 nm environ ;
2. La couche 2 est appelée **MOL** pour "Mixed Oxide Layer". Elle est également nanocristalline mais plus épaisse, de l'ordre de plusieurs micromètres avec des grains plus petits que ceux de la CoRL. Cette couche semble évoluer même lorsque le régime tribologique est stabilisé. On passe alors d'une structure duale composée de cobalt métallique et d'oxyde de chrome à une structure plus homogène et complètement oxydée. Les concentrations chimiques de cobalt et de chrome dans cette couche tendent vers les concentrations chimiques initiales du HS25 ;
3. Entre la couche MOL et le substrat HS25 se trouve un fin liseré riche en chrome, la couche 3, appelée **CRL**.

   Finalement, cet ensemble oxydé CoRL + MOL + CRL sera appelé "glaze layer" puisqu'à première vue il est difficile de distinguer ces couches les unes des autres ;
4. Sous la glaze layer s'étend le substrat de **HS25** qui a subi un phénomène de recristallisation dynamique sur plusieurs micromètres. Ce type de structure, appelé TTS,

se forme ici par l'action simultanée de la température élevée et des fortes contraintes mécaniques imposées à l'interface.

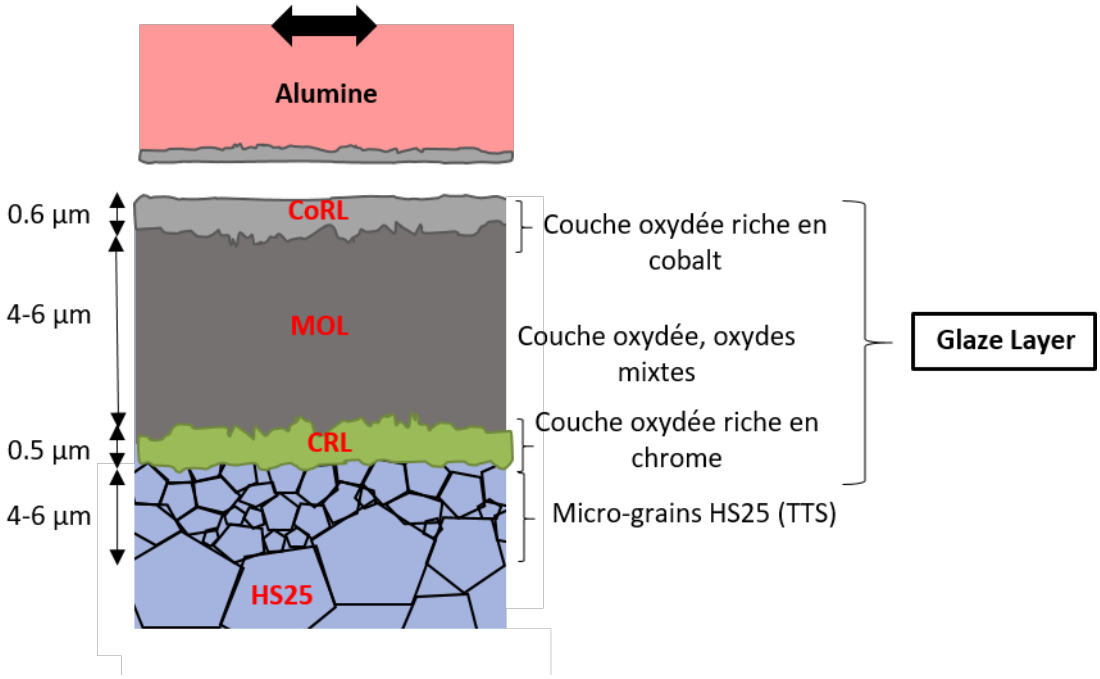

FIGURE 6.12 – Schématisation et dénomination générique de l'interface usée à haute température

6.2 Transformation structurale de l'interface

La structure de la glaze layer a été détaillée précédemment et se compose d'un ensemble de couches dont les compositions chimiques et la taille des grains diffèrent. Cependant, le mécanisme de formation de ces couches n'est pas encore clairement explicité, ni même le scénario d'endommagement impliqué à l'échelle microscopique. On s'intéresse donc premièrement à observer la cinétique de formation de cet ensemble appelé "glaze layer", et notamment l'ordre d'apparition de ces différentes structures. Des analyses chimiques d'extrême surface viennent compléter ces observations pour finalement en dégager un scénario de formation.

6.2.1 Observation des traces d'usure pour $N < N_{GL}$

Deux traces d'usure générées après 5 000 et 20 000 cycles de fretting ($N < N_{GL}$) sont observées après avoir réalisé une coupe FIB transversale (méthode explicitée dans le chapitre 2, sous-section 2.4.1). Les observations ci-dessous montrent déjà une oxydation importante de l'interface.

Usure après 5 000 cycles

Une coupe FIB a été réalisée dans l'interface générée après 5 000 cycles de fretting à 575°C (figure 6.13.a).

Après 5 000 cycles, l'interface ne présente pas encore de glaze layer, le volume d'usure augmente, et le coefficient de frottement est relativement élevé. Pourtant, la coupe transversale réalisée révèle la présence d'une zone oxydée dont l'épaisseur est d'environ 5 µm (figure

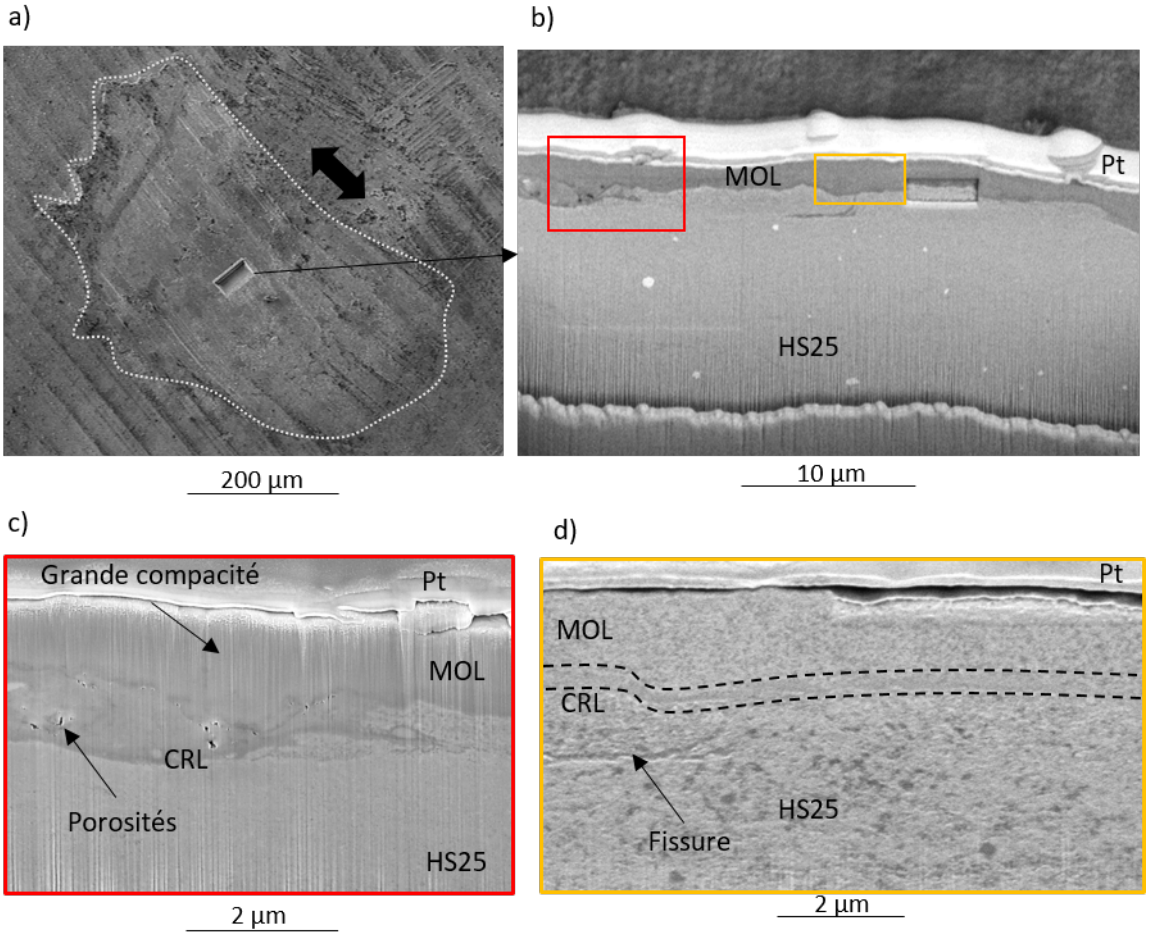

FIGURE 6.13 – Images de l'interface usée après 5 000 cycles de fretting : a) trace d'usure et localisation de la coupe FIB (MEB-SE) ; b) coupe transversale de la trace d'usure (MEB-BSE) ; c) zoom sur un détail de la trace (MEB-SE) ; d) observation par faisceau ionique d'une zone de l'interface

6.13.b). Si l'on zoome sur cette interface, on remarque la présence de zones relativement poreuses ou au contraire très compactes (figure 6.13.c). La figure 6.13.d, dont la microstructure est révélée par une légère abrasion ionique, montre la présence de très petits grains. Comme cela a été observé lorsque la glaze layer est établie, on trouve également une microstructure plus fine en extrême surface, dans la zone oxydée, que dans le HS25 (figure 6.13.d).

La dénomination des couches proposée précédemment dans la sous-section 6.1.4 est ainsi reprise, et l'on appelle "MOL" l'interface oxydée et "CRL" le liseré riche en chrome déjà présent. Cette dénomination sera entièrement validée dans la section 6.2.2, par analyse EDX.

Usure après 20 000 cycles

Après 20 000 cycles de fretting, la glaze layer n'est toujours pas présente à l'interface (figure 6.14.a), sauf sur quelques petites zones (entourées en rouge). La section transversale (figure 6.14.b) montre encore une fois la présence d'une zone oxydée (MOL), d'épaisseur d'environ 6-7 µm dont l'hétérogénéité est visible dans la figure 6.14.c.

On constate en effet une forte porosité de la sous-couche ainsi que la présence de "bandes" présentant des nuances de gris variables au dessus de la zone poreuse. Finalement, la figure 6.14.d, se situant au niveau d'une plaque de glaze layer, montre la présence d'une fine bande

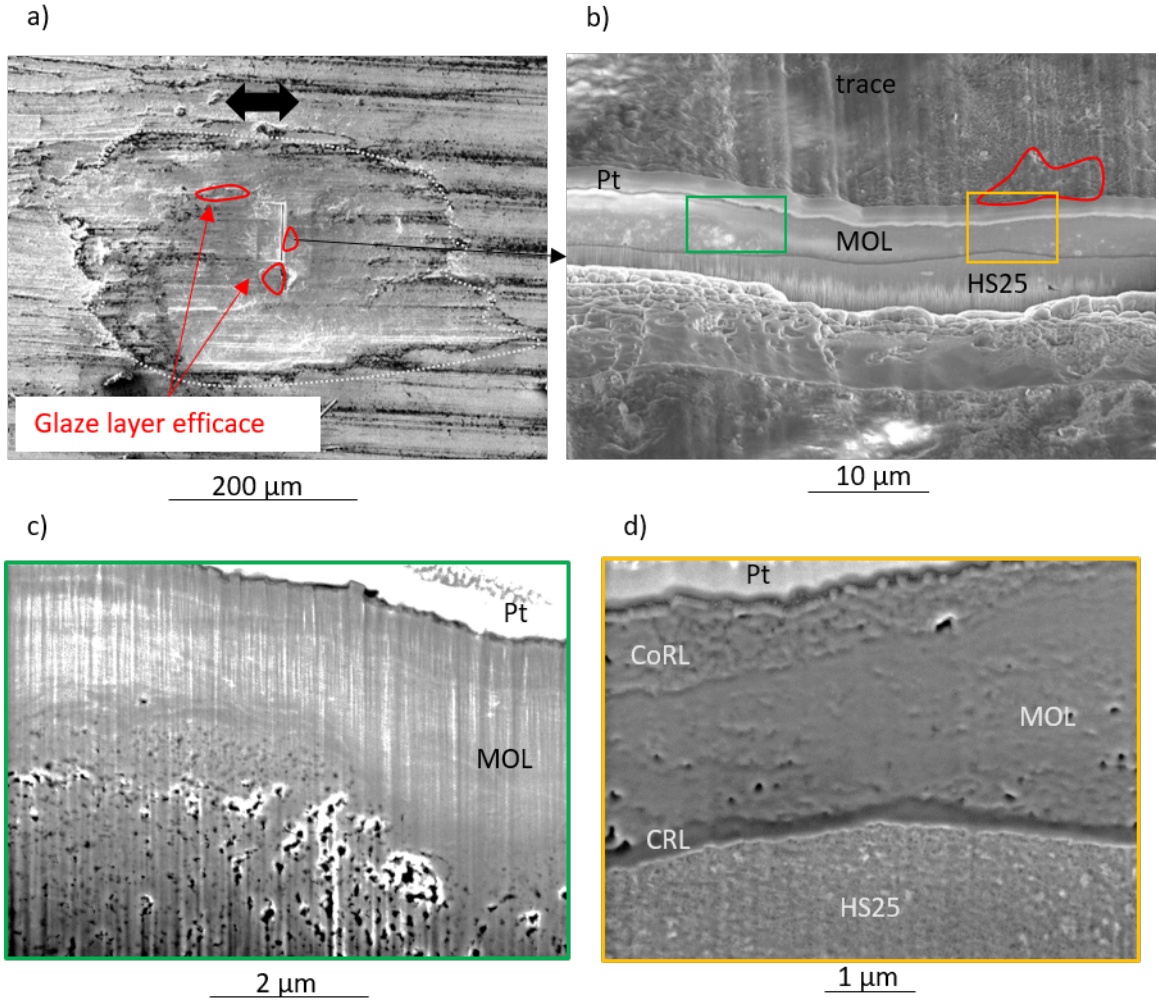

FIGURE 6.14 – Images de l'interface usée après 20 000 cycles de fretting : a) trace d'usure et localisation de la coupe FIB (MEB-SE) ; b) coupe transversale de la trace d'usure (MEB-SE) ; c) - d) zoom sur deux détails de la trace (MEB-SE)

d'épaisseur inférieure au micromètre qui semble être la couche CoRL. On retrouve également sur cette image la MOL ainsi que le liseré de chrome (CRL).

Avant la formation de la glaze layer, l'interface est déjà fortement oxydée, avec la présence des couches MOL et CRL. En revanche, la couche riche en cobalt (CoRL), formée par frittage des débris d'usure, n'est pas encore présente, ou à des endroits très localisés de la trace d'usure. On confirme alors que **la couche de glaze layer efficace, permettant de drastiquement limiter l'usure du contact, est celle formée par frittage d'oxydes de cobalt en extrême surface**.

6.2.2 Dynamique d'évolution de l'interface

Un enjeu majeur reste à comprendre cette cinétique de tribo-oxydation amenant à la formation d'une glaze layer efficace, riche en oxydes de cobalt, capable de réduire drastiquement l'usure et le coefficient de frottement dans une moindre mesure. L'observation des interfaces avant et après la formation de la glaze layer permet de mettre en évidence un historique de formation des différentes strates de l'interface. Afin de comprendre physiquement le processus

de formation, on s'attache maintenant à analyser pas à pas les transformations chimiques de l'interface.

Évolution de l'interface

La figure 6.15 récapitule la morphologie de l'interface avant (figures 6.15.a.1 et 6.15.a.2) et après la formation de la glaze layer (figures 6.15.b.1 et 6.15.b.2). La principale différence est la formation d'une couche riche en cobalt (CoRL) en extrême surface.

Les figures 6.15.a.3 et 6.15.b.3 présentent l'évolution des concentrations chimiques dans l'interface sous forme de ratio Co/Cr et O/M. Les analyses sont réalisées dans la tranche de l'interface suivant les deux lignes noires représentées dans les images 6.15.a.2 et 6.15.b.2. On rappelle que le ratio initial de Co/Cr est égal à 2 (en % atomique) dans le HS25 et que O/M est égal à 0. Ce ratio évolue par la suite suivant l'interface analysée.

Avant la formation de la glaze layer ($N = 5000$), l'interface commence à s'oxyder sur quelques micromètres. Le ratio O/M augmente alors légèrement lorsque l'on se rapproche de l'interface frottée. Dans un même temps, le ratio Co/Cr évolue également. On remarque premièrement la présence d'une zone plus riche en chrome vers 2 µm de profondeur, indiquant bien la présence du liseré CRL. Il est intéressant de remarquer que sous cette CRL, il existe une zone légèrement plus riche en cobalt qu'en chrome, indiquant une migration du chrome vers la couche de CRL, qui s'oxydera ensuite préférentiellement [67]. Dans la littérature, de nombreux auteurs [55, 85, 155] indiquent que la présence de cette couche riche en chrome est le résultat de la diffusion d'anions O^{2-} à travers la couche d'oxyde qui viennent réagir principalement avec le chrome formant ainsi une couche d'oxydes de chrome Cr_2O_3. Au dessus de la couche CRL, dans la MOL, le ratio Co/Cr indique de nouveau un enrichissement de plus en plus important en cobalt qui atteint 3 au niveau de la surface frottée. Ainsi, il existe un déficit en chrome de plus en plus important lorsque l'on se rapproche de l'interface frottée.

Après la formation de la glaze layer, l'interface est recouverte d'une couche appelée CoRL, riche en cobalt. Sur le graphique présenté dans la figure 6.15.b.3, on observe une très nette augmentation du taux d'oxygène dans l'interface, puisque le ratio O/M atteint 2,5 en surface. De plus, on retrouve bien une couche riche en chrome (CRL) précédée d'une légère augmentation de la concentration relative en cobalt en dessous. La couche intermédiaire (MOL) présente maintenant un ratio Co/Cr constant et sensiblement égal au ratio initial (avec un léger excès de cobalt). L'enrichissement observé dans la MOL avant la formation de la glaze layer se retrouve maintenant dans la couche d'extrême surface (CoRL) avec un ratio atteignant 4,5, signifiant qu'il y a 2,25 fois plus de cobalt que de chrome par rapport au ratio initial. Il existe donc un processus important de diffusion d'espèces chimiques.

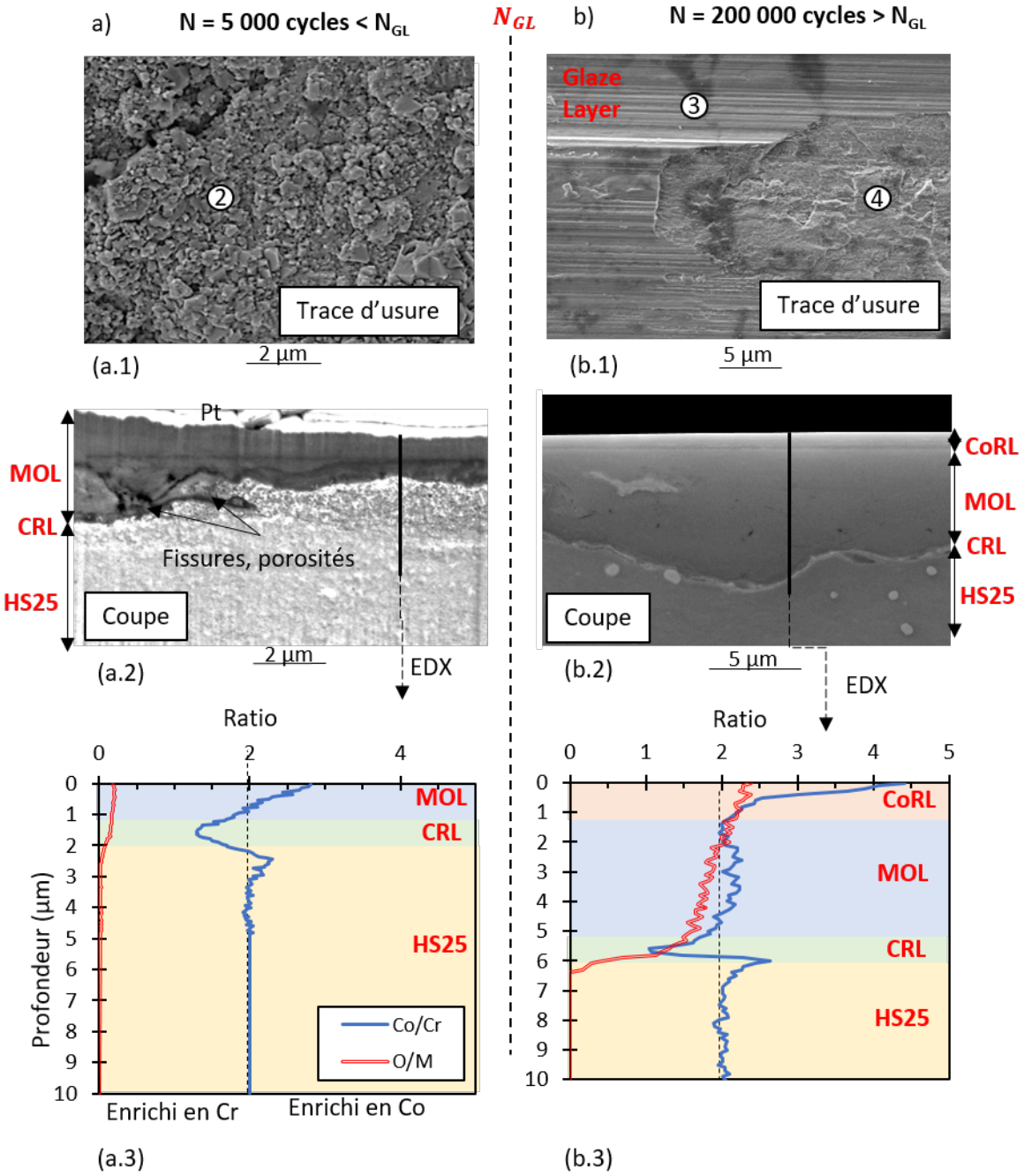

FIGURE 6.15 – a) Observation de l'interface avant la formation de la glaze layer ($N < N_{GL}$) : (a.1) en vue du dessus par MEB-SE, (a.2) en coupe transversale par MEB-BSE, (a.3) analyses EDX de l'interface montrant l'évolution des ratios Co/Cr et O/M (où M représente la somme des éléments métallique). b) Observation de la trace d'usure après la formation de la glaze layer ($N > N_{GL}$) : (b.1) en vue du dessus par MEB-SE, (b.2) en coupe transversale par MEB-SE, (b.3) analyses EDX de l'interface

Oxydation statique

À titre de comparaison, la figure 6.16 présente l'interface oxydée hors de la trace d'usure. Ainsi, cette zone a subi le même cyclage thermique que les interface frottées mais sans le chargement mécanique. La figure 6.16.b montre que la couche d'oxyde générée est très fine, puisque inférieure au micromètre. Ainsi, on prouve que les processus de tribo-oxydation sont beaucoup plus sévères en favorisant une oxygénation importante de l'interface par l'action mécanique imposée au contact (fragilisation de l'interface, fissuration, déformation plastique) [58]. On peut alors parler d'un **processus d'oxydation assisté mécaniquement** dès lors qu'un chargement tribologique est appliqué à l'interface.

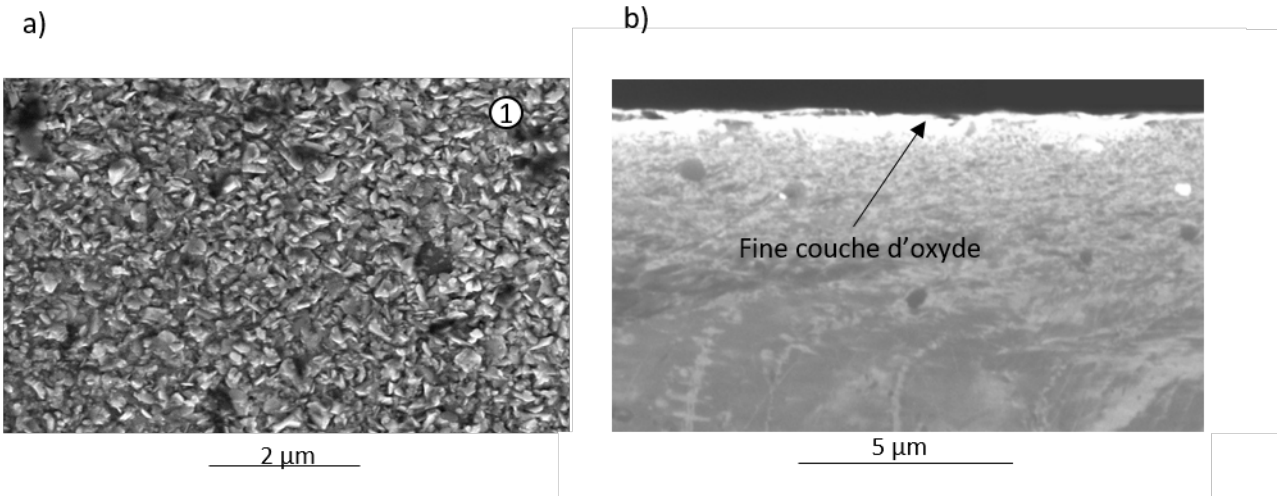

FIGURE 6.16 – Observation de l'interface hors de la trace d'usure, lorsque la surface subit un procédé d'oxydation statique (575°C pendant 2h) : a) observation de la trace par dessus (MEB-SE) ; b) observation en coupe transversale (par faisceau ionique)

6.2.3 Analyse chimique d'extrême surface

Les profils EDX présentés précédemment rendent compte d'une hétérogénéité chimique de l'interface. Ces données sont couplées avec des analyses XPS, permettant de connaître la composition chimique de l'extrême surface. Ces analyses sont réalisées sur plusieurs zones, explicitées dans la suite. Premièrement, des spectres de survol sont réalisés afin de connaître toutes les espèces chimiques en présence. Puis, des spectres haute résolution sont réalisés pour les éléments les plus significatifs permettant ainsi de connaître l'environnement chimique des espèces identifiées.

Spectres XPS de survol

Des spectres de survol sont réalisés sur quatre zones distinctes (figure 6.17). La zone 1 correspond à une zone hors trace d'usure, où l'échantillon a uniquement subi un cyclage thermique (figure 6.16.a). Une seconde zone se situant dans la trace d'usure générée après 5 000 cycles de fretting a été analysée. À 5 000 cycles, la glaze layer n'est pas encore formée (image 6.15.a.1), puisque $N < N_{GL}$. Les deux dernières zones d'analyse correspondent à une trace d'usure générée après 200 000 cycles de fretting, lorsque $N \geq N_{GL}$. La zone 3 correspond à la couche de glaze layer efficace (CoRL) alors que la zone 4 correspond à une zone où la glaze layer n'est pas présente, révélant ainsi la sous-structure (MOL). Les deux zones sont notées sur la figure 6.15.b.1.

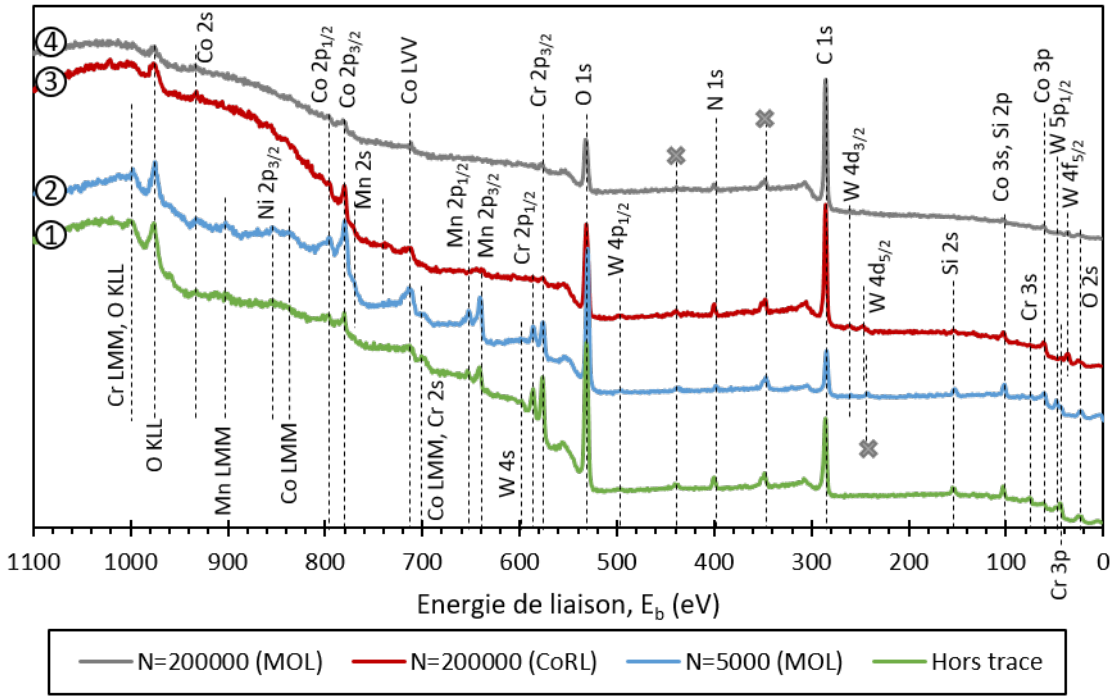

FIGURE 6.17 – Spectres XPS de survol réalisés dans les traces d'usure pour différents nombres de cycles (5 000 et 200 000) et sans sollicitation de fretting. Les pics non-indexés (croix grises) correspondent à des impuretés et représentent, des énergies faibles aux énergies élevées : Ar 2p, Ca 2p et Ca 2s

Les spectres XPS de survol révèlent que quasiment tous les éléments principaux de l'alliage de cobalt sont détectés (Co, Cr, W, Mn) avec cependant des intensités différentes. À l'inverse, le nickel n'est détecté que très faiblement (Ni $2p_{3/2}$) puisqu'il possède de très mauvaises propriétés à l'oxydation [67]. Les pics de l'oxygène O 1s et O 2s sont aussi présents sur tous les spectres, ainsi que celui de l'azote N 1s, qui représente en réalité 2% de la semi-quantification globale. Certains auteurs [35, 53] ont montré le rôle important de l'azote dans la formation de structures transformées tribologiquement sur des alliages de titanes. Ici, cet élément chimique ne semble pas présenter de rôle particulier puisque le processus de formation de la glaze layer est principalement contrôlé par l'oxydation de l'interface. Cet aspect est mis en évidence dans le chapitre précédent (chapitre 5). Par ailleurs, il est intéressant de noter que même en extrême surface, aucun pic d'aluminium n'est détecté, montrant encore une fois l'inertie chimique de l'alumine dans les processus d'usure impliqués.

Spectres XPS de haute résolution

Les éléments les plus pertinents ont été analysés de manière plus approfondie en réalisant des spectres haute résolution. La figure 6.18 présente alors les spectres des orbitales $2p_{3/2}$ du cobalt, du chrome, du manganèse et du nickel. Les lignes en pointillées représentent l'énergie de liaison correspondant à la présence de l'élément sous sa forme métallique. Lorsque les pics se décalent vers des valeurs plus élevées d'énergie de liaison, cela signifie que cet élément est présent à des degrès d'oxydation supérieurs.

Premièrement, la figure 6.18.d met en évidence l'absence de nickel dans les quatre zones analysées, confirmant la faible interaction de cet élément dans le processus d'usure. Concernant le cobalt, le chrome et le manganèse, deux environnements chimiques sont mis en évidence. Le premier correspond à l'état d'oxydation zéro de l'espèce chimique et le second correspond à la

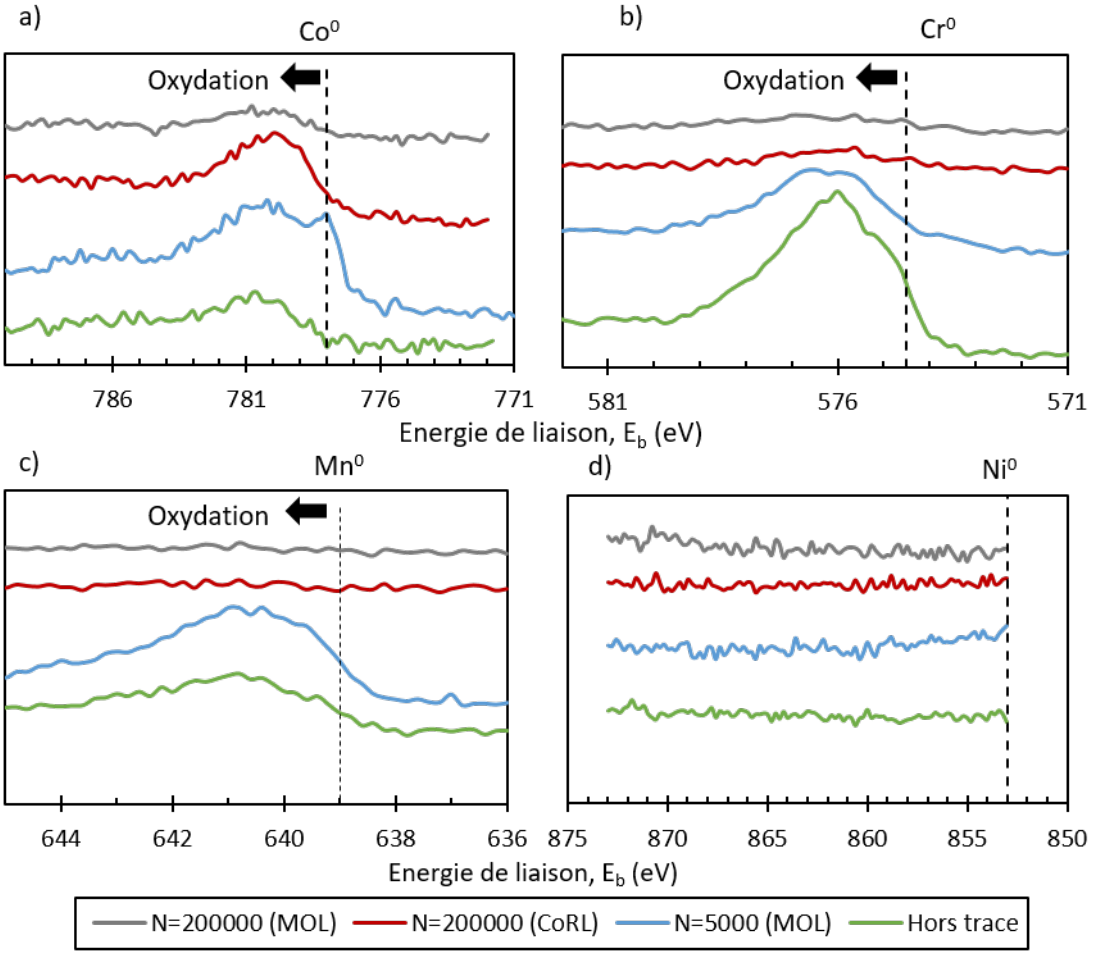

FIGURE 6.18 – Spectres haute résolution du : a) cobalt, b) chrome, c) manganèse et d) nickel pour les quatre zones d'intérêt

forme oxydée de l'espèce. De plus, l'intensité des pics est différente suivant la zone analysée, permettant d'observer des concentrations plus ou moins grandes des espèces. Par exemple, les graphiques 6.18.b et 6.18.c montrent qu'il n'y a presque pas de chrome et de manganèse dans la trace d'usure générée après 200 000 cycles de fretting comparé au cobalt. En revanche, on retrouve une quantité importante de ces espèces hors trace et à $N = 5000$ ($N < N_{GL}$). Le cobalt, dont les spectres sont présentés dans le graphique 6.18.a, semble être présent dans les quatre zones.

En déconvoluant les spectres, il est également possible de différencier le pourcentage d'éléments métalliques oxydés par rapport à l'état non oxydé. Les résultats de cette déconvolution sont présentés dans la figure 6.19, uniquement pour le cobalt et le chrome, les deux éléments principaux de l'alliage. Il est à noter que cette semi-quantification est normalisée telle que la somme des éléments chrome et cobalt, oxydés ou non, fasse cent.

D'après les quantifications réalisées, tout le chrome présent sur les premiers nanomètres de l'interface après 5 000 cycles de fretting est oxydé (57% de chrome oxydé). Hors trace, lorsque l'interface subit uniquement de l'oxydation, une grande proportion du chrome est oxydé (66%), bien que l'on retrouve aussi quelques traces de chrome sous forme métallique (4%). Hors de la trace, tout le cobalt présent est également oxydé alors que ce dernier est toujours un peu présent sous forme métallique après 5 000 cycles de fretting (3%).

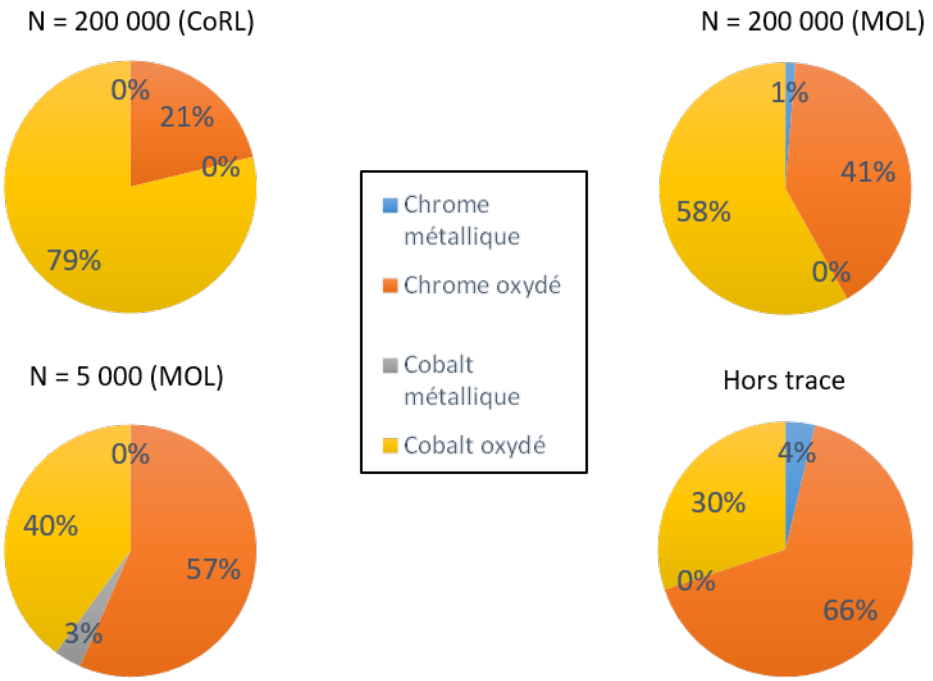

FIGURE 6.19 – Semi-quantification (% atomique) du cobalt et du chrome en fonction de leur état d'oxydation dans les quatre zones analysées

Après 200 000 cycles de fretting, l'interface présente plus de cobalt. Dans la glaze layer efficace (CoRL) et dans la sous-couche (MOL), tout le cobalt présent est oxydé (79 et 58% atomique respectivement). Ceci est alors cohérent avec les résultats MET présentés dans les figures 6.3.a et 6.10, montrant une oxydation progressive de cet élément. De même, l'absence de cobalt non oxydé dans la couche frittée CoRL confirme que l'action mécanique de broyage des particules entraîne également une oxydation complète de l'interface avant que celle ci ne soit frittée.

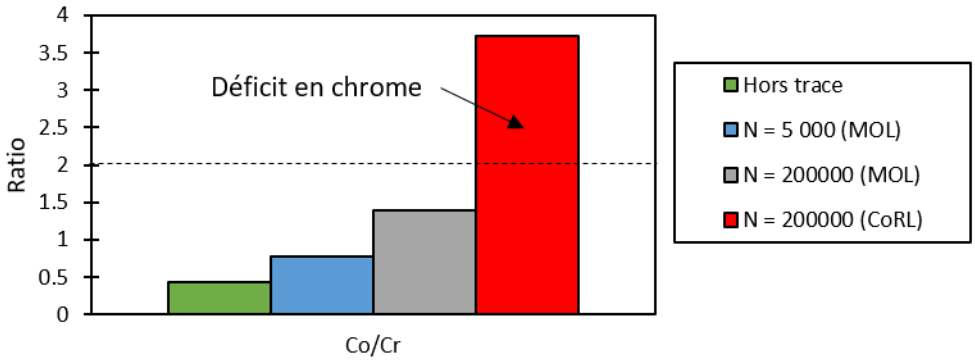

FIGURE 6.20 – Évolution du ratio Co/Cr calculé d'après les spectres de haute résolution réalisés dans les quatre zones d'intérêt (ratios issus de % atomique)

L'analyse semi-quantitative, présentée dans la figure 6.20, est extraite des spectres de haute résolution. Le ratio Co/Cr confirme qu'il existe un déficit en chrome dans la glaze layer efficace (CoRL) alors qu'un déficit en cobalt est observé en extrême surface de la sous-couche (MOL), à 5 000 cycles, à 200 000 cycles, et hors de la trace. À 5 000 cycles, le ratio Co/Cr est égal à 0,77, ce qui est légèrement plus élevé que le ratio obtenu hors trace (0,43). Le déficit

en cobalt est toujours présent à 200 000 cycles dans la MOL, mais est moins prononcé que pour un nombre de cycles inférieur.

6.2.4 Mécanisme de formation de la glaze layer

Tribo-oxydation de l'interface

Les alliages à base cobalt sont conçus pour résister à la corrosion par l'ajout d'une quantité importante de chrome et de manganèse. Comme classiquement observé sur de tels alliages, les expériences réalisées montrent qu'en oxydation statique, l'interface est recouverte d'une fine couche d'oxydes (200 nm environ, voir la figure 6.16) riche en chrome et en manganèse (figure 6.18), prévenant d'une oxydation catastrophique du volume. La structure de l'alliage sous oxydation classique est présentée dans la figure 6.21.a, lorsque $N = 0$.

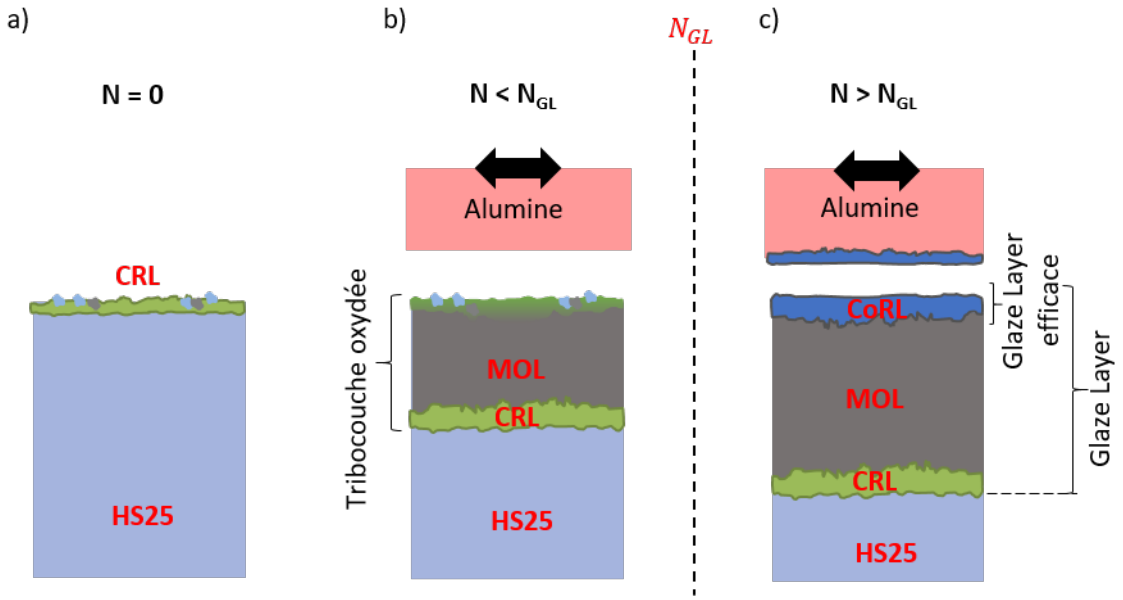

FIGURE 6.21 – Illustration schématique de l'évolution de l'interface sous sollicitation de fretting à 575°C

L'interface frottée possède une structure très différente de celle observée en oxydation statique. En plus d'être bien plus épaisse, la zone oxydée comporte également un caractère multi-couches. La figure 6.21.b présente un schéma de l'interface avant la formation de la glaze layer ($N < N_{GL}$). L'interface est alors constituée de deux couches, la MOL et la CRL. La MOL est oxydée et présente un déficit en chrome de plus en plus important lorsque l'on se rapproche de la surface. Les analyses XPS montrent toutefois une concentration élevée de chrome en extrême surface (5 premier nm analysés). Ainsi, il est fortement probable que le chrome diffuse vers la surface et s'oxyde. En effet, les analyses XPS confirment une oxydation complète de ce dernier en surface (table 6.19), contrairement au cobalt qui n'est que partiellement oxydé (et minoritaire). Par ailleurs, le ratio Co/Cr présenté dans la figure 6.20 montre une valeur identique que l'on soit en oxydation statique ou après 5 000 cycles de fretting ($N < N_{GL}$). Cela peut signifier que le processus d'oxydation est identique, à savoir une oxydation préférentielle du chrome par rapport au cobalt, qui diffuse vers la surface.

Pour finir, la figure 6.21.c présente un schéma de l'interface après la formation de la glaze layer ($N \geq N_{GL}$). La présence de la couche additionnelle CoRL permet une protection efficace de l'interface contre l'usure. Les nombreuses techniques d'analyses employées (XPS, EDX, TEM, Raman) confirment que cette couche est principalement composée d'oxyde de cobalt Co_3O_4

(ou de spinelles). Par ailleurs, la MOL présente dans ce cas un ratio Co/Cr stable, prévalant d'une diffusion anionique. Le chrome s'oxyde premièrement, puis le cobalt (figures 6.3 et 6.15). Finalement, le déficit en cobalt observé sous la couche de glaze layer efficace (figure 6.20) montre encore une fois l'importance des processus de diffusion dans l'interface, où l'on peut supposer que les atomes de cobalt diffusent dans la couche CoRL et donc alimentent cette dernière.

Scénario de formation

L'interface subit de profonds changements physico-chimiques lors de la sollicitation de frottement à haute température. Les observations précédentes montrent clairement que la composition chimique de l'interface passe d'un excès de chrome lorsque la glaze layer n'est pas formée à un excès de cobalt lorsque celle-ci est établie par frittage. Cette diffusion chimique n'a été que peu observée auparavant [156]. Elle conditionne pourtant la formation de la glaze layer. En effet, on propose que le chrome, s'oxydant plus facilement que le cobalt, est évacué de l'interface sous forme de débris d'usure avant former par frittage une glaze layer efficace constituée d'oxydes de cobalt. Cette hypothèse est cohérente avec les observations réalisées dans le chapitre précédent où l'on suppose en effet que la capacité du système à former une glaze layer efficace dépend des conditions de tribo-frittage ainsi que des coefficients d'auto-diffusion des éléments impliqués. Or, comme indiqué dans le chapitre 5, le cobalt diffuse plus vite dans son oxyde que le chrome. Ainsi, le frittage de particules d'oxydes de cobalt est facilité par rapport au frittage d'oxydes de chrome. Un mécanisme de formation de la glaze layer est proposé dans la figure 6.22 et décrit ci-après :

(a) Avant la sollicitation de fretting, une couche d'oxyde est formée, probablement similaire à celle observée hors trace, riche en chrome et manganèse ;

(b) Quand la sollicitation de glissement commence, la couche de passivation riche en chrome et manganèse est rapidement éjectée par l'action mécanique de l'alumine. Des contacts céramique/métal apparaissent et le coefficient de frottement augmente, de même que l'usure. L'accès de l'oxygène dans l'interface est favorisé par l'extension de la trace, par la réduction des pressions de surface et par la génération d'endommagements (dislocations, fissures, créations de joints de grains). La diffusion de l'oxygène dans l'interface amène donc à la formation d'une couche oxydée sur plusieurs micromètres de profondeur, la MOL. En même temps, un liseré riche en chrome se forme à l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat métallique, la CRL. L'usure progresse et les oxydes nouvellement formés sont continuellement éjectés de l'interface. Ceci entraîne alors un état d'équilibre dynamique où l'oxygène réagit principalement avec le chrome. Ainsi, on commence à avoir un déficit de chrome en sous-couche et un excédent en surface puisque ce dernier semble diffuser vers la surface. Le processus de diffusion peut être favorisé par les déformations plastiques, les endommagements subis par l'interface ainsi que par le gradient de concentration en chrome qui se met en place. À ce stade, le cobalt n'est pas complètement oxydé (3% atomique de cobalt sous forme métallique) alors que le chrome l'est complètement. Ce processus continue tant que le chrome n'est pas suffisamment consommé par usure et stationne dans l'interface ;

(c) Lorsque la surface est en déficit de chrome, le cobalt commence alors à être complètement oxydé et ainsi, de nombreuses particules d'usure sont constituées d'oxydes de cobalt. Les propriétés de diffusion du cobalt ainsi que les paramètres tribologiques jouent alors sur la vitesse de frittage de ces particules. La rhéologie de l'interface commence ainsi à se modifier et la couche d'oxyde commence à être plus adhérente. Ceci favorise alors le broyage des particules et leur agglomération. On assiste alors

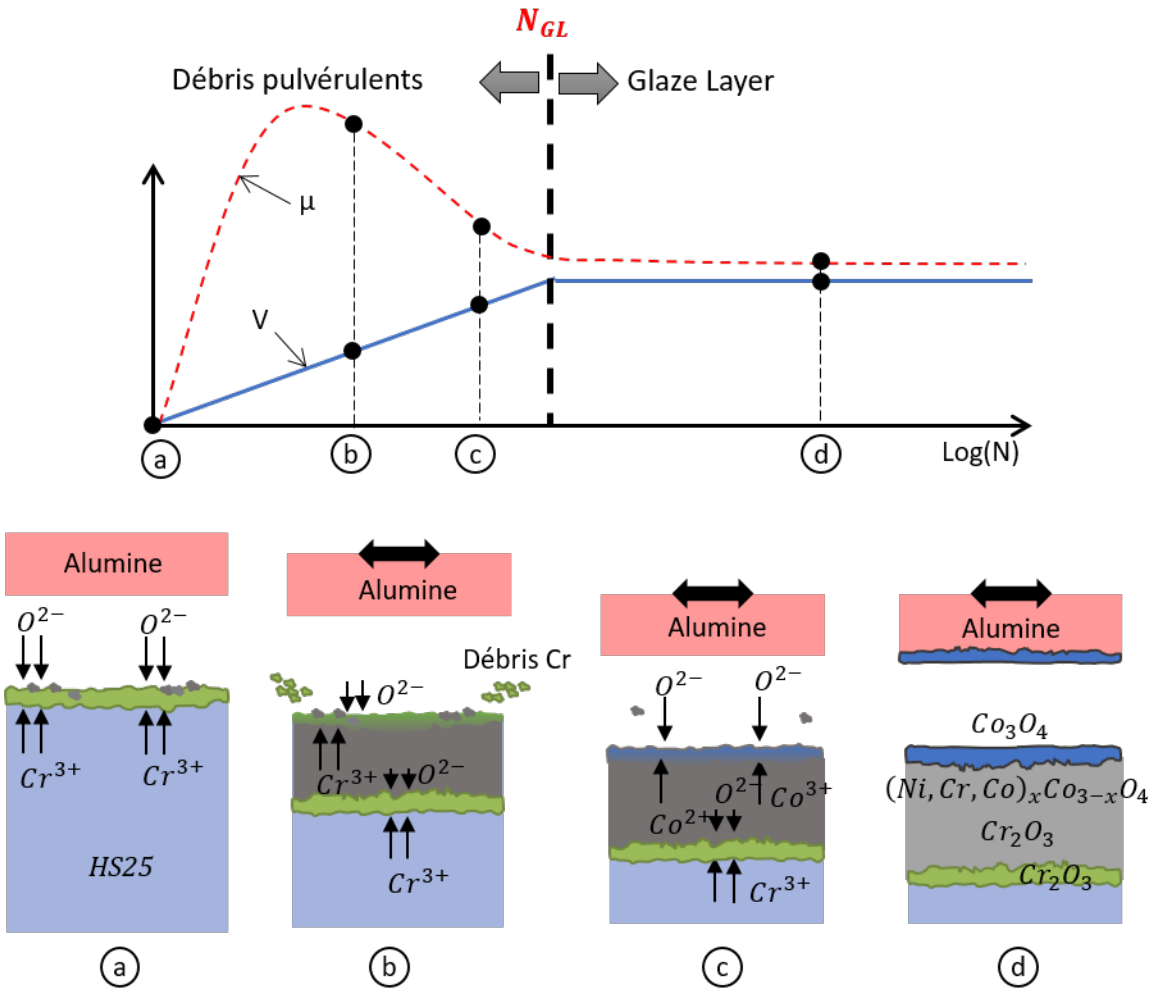

FIGURE 6.22 – Illustration du scenario d'endommagement à haute température d'un point de vue tribo-chimique

à un frittage complet de nanocristaux d'oxydes de cobalt formant la glaze layer efficace. Le troisième corps protecteur est ainsi formé et est constitué d'une stucture multi-couches ;

(d) Quand la glaze layer efficace, riche en cobalt, est formée, le coefficient de frottement diminue et se stabilise et l'usure est fortement ralentie. La sous-couche (MOL) est relativement épaisse (6 µm environ) grâce à la diffusion continue de l'oxygène dans l'interface qui réagit finalement avec le chrome pour former la CRL à l'interface entre la MOL et le substrat.

L'ajout de chrome est bénéfique en oxydation statique puisqu'il permet de rapidement passiver l'interface. Cependant, le chrome joue ici un rôle néfaste sur la formation de la glaze layer. Celui-ci doit être consommé par usure avant qu'une glaze layer efficace riche en cobalt puisse se former à l'interface. Le rôle du chrome est ainsi bénéfique ou néfaste suivant que l'interface soit sollicitée en oxydation ou en tribo-oxydation.

Discussion sur les propriétés tribologiques de la glaze layer

Il est maintenant intéressant de comprendre le mode d'action de la glaze layer amenant à ces propriétés anti-usure exceptionnelles. Il est clair que la source principale de ces propriétés

tribologiques est la formation d'une couche nanocristalline d'oxydes de cobalt d'une épaisseur d'environ 600-850 nm. Quelques hypothèses avancées dans la littérature sont citées ci-dessous :

— Stott [56] avance que la glaze layer subit un écoulement plastique pendant le frottement due à la charge hydrostatique imposée. Ceci est possible pour des grains relativement petits, malgré le fait que la glaze layer soit une céramique. Cet effet, doublé du fait que les jonctions céramique/céramique sont plus faciles à rompre que les jonctions métal/métal, permet un abaissement du coefficient de frottement. Stott explique également la chute du volume d'usure par une réalimentation de la glaze layer par les débris d'usure formés à l'interface ;
— Plus récemment, Rynio [62] réaffirme que la chute de l'usure peut s'expliquer par une alimentation interne de l'interface. Il montre aussi que la dureté de la glaze layer est plus élevée que celle du substrat ;
— Pour finir, Viat *et al.* [89] expliquent que les propriétés anti-usure de la glaze layer proviennent de l'absence de fragilité dans ce corps, même si ce dernier reste plus dur que le substrat.

Plusieurs hypothèses sont ainsi proposées dans la littérature permettant d'expliquer les bonnes propriétés tribologiques de l'interface. Or, ces hypothèses ne prennent pas en compte la structure composite du troisième corps telle que décrite dans les sections précédentes. On se propose alors d'étudier la réponse mécanique de l'interface avant d'avancer des explications sur les propriétés tribologiques anti-usure de la glaze layer.

6.3 Évaluation des propriétés mécaniques

Dans cette partie, on s'intéresse à caractériser mécaniquement l'interface frottée à 575°C. Une première approche consiste à utiliser la technique de compression de micro-piliers [157] comme cela a été quelques fois réalisé pour des interfaces tribologiques [89, 158, 159]. Cette approche, qui se veut locale dans beaucoup de cas [89, 160], se révèle en réalité globale au regard des dimensions impliquées dans les hétérogénéités chimiques et microstructurales observées au niveau de la glaze layer dans la section 6.1. Ainsi, une approche plus locale est par la suite privilégiée par l'utilisation de la technique de la micro- et nano-indentation instrumentée.

6.3.1 Comportement mécanique de la couche MOL

L'interface frottée à 575°C n'est pas homogène, mais composée d'un système multi-couches dont les propriétés microstructurales et chimiques sont différentes. Dans cette sous-section, on s'intéresse premièrement à caractériser le comportement mécanique de la couche la plus épaisse de la glaze layer : la MOL ("Mixed Oxide Layer"). Les dimensions de cette couche (environ 5 µm) permettent l'usinage par FIB de micro-piliers. Par la compression de ces derniers, il est ainsi possible d'obtenir le comportement mécanique de cette zone de l'interface.

Compression de micro-piliers

Principe de l'essai de micro-compression

La technique de compression de micro-piliers est une technique de caractérisation récente, présentant des avantages sur la caractérisation mécanique par indentation :

— Cette technique limite fortement les phénomènes de diffusion pouvant se produire entre la pointe et l'échantillon, notamment à haute température. Il a par exemple été noté que le cobalt diffuse facilement dans le diamant, endommageant la géométrie de la pointe, et donc faussant les résultats expérimentaux [83, 160]. Cet effet est amoindri en compression puisque les surfaces en contact sont plus grandes qu'en indentation ;

— La courbe contrainte-déformation est obtenue directement pendant l'essai alors qu'un simple essai d'indentation permet d'obtenir uniquement un point de cette courbe [160] ;
— Les propriétés mécaniques sont moins sensibles aux dérives thermiques en compression qu'en indentation (et notamment nano-indentation) [161] ;
— Cette technique permet d'observer *in situ* la déformation des piliers lorsque l'indenteur est mis dans un MEB, ce qui n'a malheureusement pas été possible dans cette étude compte tenu des dimensions des piliers réalisés au regard de la résolution du MEB à filament utilisé.

Il existe aussi quelques inconvénients de la compression de micro-piliers par rapport à l'indentation, notamment sur les coûts engendrés par des procédures de mise en œuvre qui sont longues et fastidieuses, et par les artefacts que peuvent initier l'interaction entre le faisceau ionique et la matière lors de l'usinage par FIB des échantillons [160].

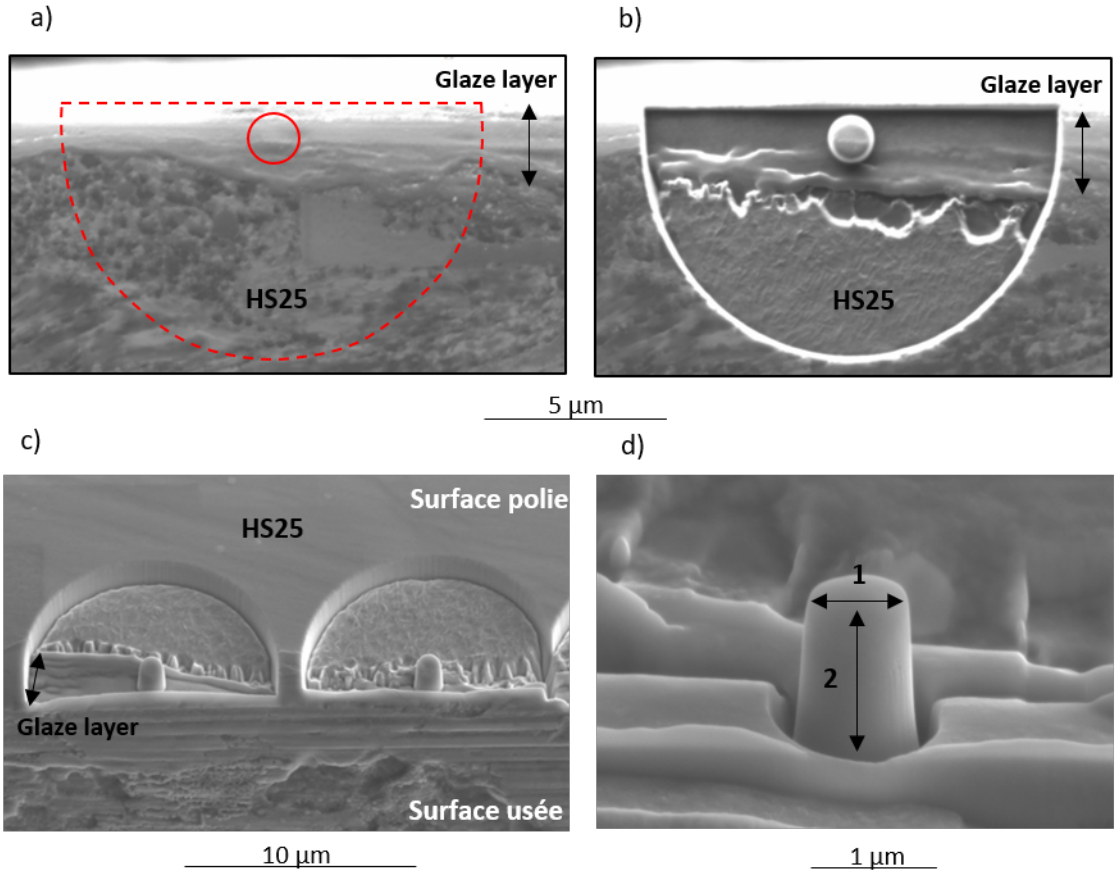

FIGURE 6.23 – Mise en œuvre de l'usinage de micro-piliers par FIB dans l'interface : a) illustration du patron avant usinage ; b) observation de la zone après usinage (images MEB-sonde ionique). c) Vue isométrique de deux micro-piliers ; d) observation à plus fort grossissement d'un pilier (images MEB-sonde SE). L'interface a été préalablement usée dans les conditions tribologiques de référence à 575°C

Mise en œuvre des essais

L'usinage des micro-piliers a été réalisé sur une coupe transversale d'une trace d'usure préalablement frottée à 575°C dans les conditions tribologiques de référence. Les zones présentant une épaisseur de glaze layer suffisante ont été sélectionnées, comme celle présentée dans la figure 6.23.a. Sur l'image figure également le patron des opérations d'usinage par FIB. Les détails techniques de la technologie de micro-usinage par FIB ont été décrits dans le chapitre 2, sous-section 2.4.1, et ne sont pas explicités ici. La figure 6.23.b présente la même zone que la figure 6.23.a, mais après les opérations d'usinage. Il est déjà possible d'apercevoir le caractère hétérogène de la couche MOL dans laquelle les piliers sont usinés. On aperçoit en effet des variations de couleurs sur les images MEB vues sous faisceau ionique rendant compte de zones aux propriétés matériaux légèrement différentes. Pour finir, les images 6.23.c et 6.23.d montrent deux vues de micro-piliers, présentant un diamètre de 1 µm pour une hauteur de 2 µm. Entre deux et trois essais de compression ont été réalisés pour chaque température testée.

Résultats

La compression des piliers est effectuée à l'aide d'un micro-indenteur Alemnis, présenté dans la sous-section 2.4.2 du chapitre 2. Afin de connaître le comportement mécanique de cette couche en fonction de la température, les piliers ont été comprimés pour des températures variant de 25°C à 400°C. La figure 6.24.a présente les courbes de contrainte-déformation obtenues et la figure 6.24.b présente l'évolution de la limite d'élasticité de la MOL et du HS25 (d'après les résultats du chapitre 2) en fonction de la température à laquelle la compression est réalisée.

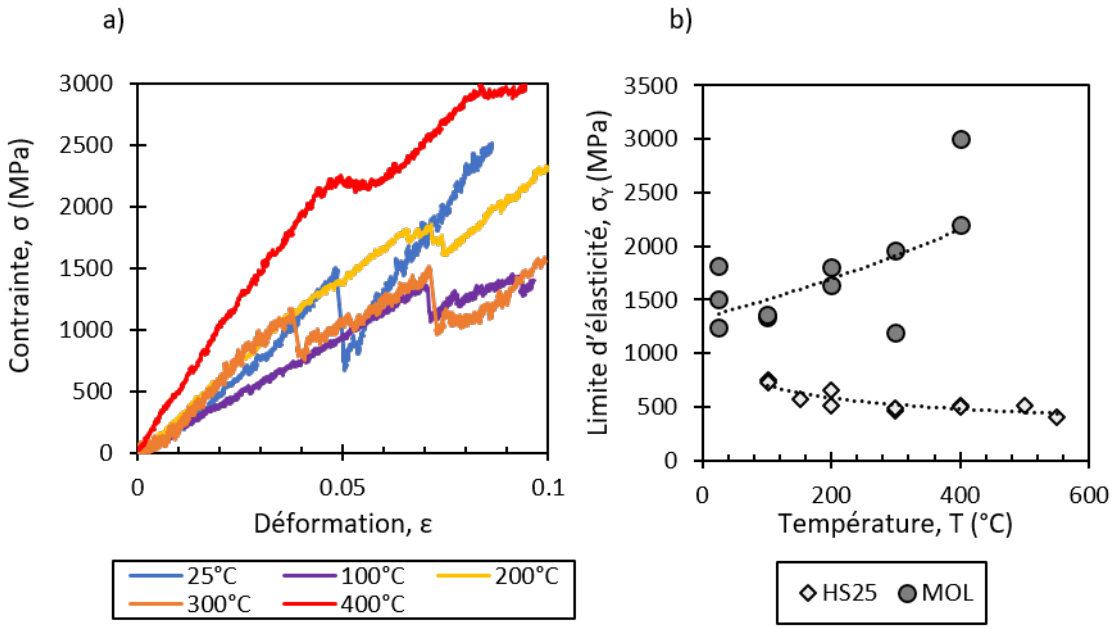

FIGURE 6.24 – a) Courbes contrainte-déformation obtenues par la compression de micro-piliers à différentes températures dans la couche MOL ; b) évolution de la limite d'élasticité du HS25 et de la MOL en fonction de la température

La figure 6.24 montre premièrement une disparité des résultats, que ce soit au niveau de la pente élastique sur les courbes contraintes-déformation (a) ou vis-à-vis de la valeur de la limite d'élasticité (b). Ces disparités sont plus importantes que celles obtenues lors de la compression de piliers dans le volume du HS25 car la MOL présente une hétérogénéité importante. Malgré cela, plusieurs remarques peuvent être formulées :

1. On retrouve un comportement fragile de l'interface jusqu'à 300°C, caractérisé par des brusques chutes verticales de la contrainte (figure 6.24.a). Cette caractéristique, déjà observée auparavant dans une glaze layer [89] indique une propagation rapide des fissures parallèlement à l'axe du pilier. À 400°C, les chutes de contrainte sont absentes. En revanche, la contrainte se stabilise momentanément avant une deuxième période d'augmentation linéaire. Or, le piliers après compression de l'image 6.25.b montre un élargissement de l'aire de contact par déformation plastique à son sommet. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans le calcul de la contrainte (équation (2.4)) et pourrait ainsi provoquer une augmentation fictive de la contrainte qui se stabiliserait en réalité [162]. Il semble alors que la couche soit non plus fragile mais ductile, corroborant les résultats de Viat *et al.* [89]. Certains auteurs expliquent la ductilité de la glaze layer (couche d'oxydes) à haute température comme étant le résultat d'une annihilation de la formation et propagation des fissures par des phénomènes de diffusion prépondérant à cette température [65, 163]. On parle alors de "pseudo-plasticité" ;
2. Si l'on compare maintenant la limite d'élasticité de la sous-couche (MOL) avec le substrat, on constate une forte augmentation de cette dernière, ceci s'expliquant facilement par l'oxydation de l'interface, formant une structure céramique plus dure, et par la diminution importante de la taille de grain. Par ailleurs, alors que la limite d'élasticité du substrat a tendance à diminuer avec la température, celle de la MOL semble être relativement constante, mais la grande dispersion des résultats ne permet pas de statuer complètement sur ce point ;
3. La relation entre la limite d'élasticité et la dureté est donnée dans l'équation (6.1) [164]. Il existe un très grand écart de dureté entre le substrat et la sous-couche MOL, comme cela a été plusieurs fois observé [62, 89]. Pour autant, aucune chute de dureté n'est observée dans la MOL lorsque la température augmente, bien que ceci ait été montré précédemment [89].

$$\frac{H}{\sigma_e} \approx 3 \tag{6.1}$$

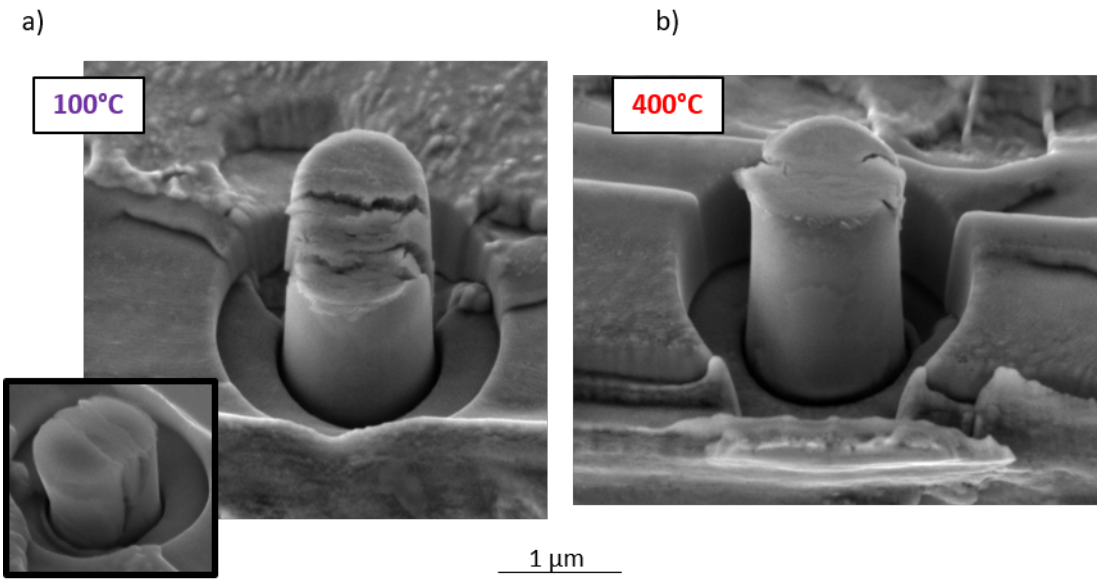

FIGURE 6.25 – Observation MEB-SE de micro-piliers après compression à : a) 100°C ; b) 400°C

Viat *et al.* [89] ont introduit un critère de fragilité permettant de relier le comportement mécanique de l'interface au comportement tribologique. Selon ces auteurs, l'absence de fragilité dans la glaze layer explique sa très bonne performance pour limiter l'usure par accommodation plastique. Cependant, même si ce résultat d'absence de fragilité est également vérifié ici, la couche MOL n'est pas la couche réellement efficace d'un point de vue tribologique, puisque ce rôle est attribué à la fine couche d'extrême surface, la couche CoRL. Ainsi, il est nécessaire de caractériser également l'extrême surface afin d'avoir une vision locale des propriétés mécaniques de l'interface. Pour cela, la méthode de nano-indentation est préférée.

Profil de dureté

Le comportement hétérogène de l'interface est également mis en évidence par la réalisation d'essais de nano-indentation en filiation dans la tranche de la trace d'usure, à température ambiante et à l'aide d'une pointe Berkovitch. Les profils de dureté (figure 6.26.a) et de module d'élasticité (figure 6.26.b), obtenus selon la méthode de Loubet [109], sont présentés et analysés. Pour une meilleure lecture, les résultats sont présentés sous forme normalisée tels que :

$$\Delta H = \frac{H}{H_{HS25}} \tag{6.2}$$

Et

$$\Delta E = \frac{E}{E_{HS25}} \tag{6.3}$$

Cette normalisation permet de s'affranchir d'éventuelles erreurs dans les valeurs numériques de H et E calculées par ces essais de micro-indentation à faible enfoncement. De plus, les valeurs de dureté et de module d'élasticité importent ici peu, puisque ce sont principalement les variations de ces valeurs qui seront analysées dans la suite.

Dans le HS25, on constate une légère augmentation de la dureté par rapport à la dureté initiale (mesurée à cœur de l'échantillon, où $\Delta H = 1$), puisqu'elle est multipliée jusqu'à 1,5 lorsque l'on se rapproche de l'interface frottée. Ceci s'explique par la diminution de la taille des grains, constatée en sous-couche de la glaze layer (TTS) et que l'on observe par exemple sur la figure 6.23.a, mais également par la forte plasticité du matériau sous la TTS. Dans cette zone, le module d'élasticité semble être égal à sa valeur initiale ($\Delta E = 1$) tant que l'on se trouve dans la zone plastifiée du HS25 et est multiplié par 1,2 dans la zone TTS. Ceci est étonnant puisque l'effet Hall-Petch observé ne change *a priori* pas la valeur du module d'élasticité [159]. Cette tendance, bien que mal comprise pour le moment, pourrait s'expliquer par un effet d'échelle puisque l'on sollicite dans cette zone des joints de grains à de très faibles enfoncements (250 nm) [165].

Lorsque l'on commence à indenter la MOL, une brusque augmentation de la dureté est observée puisqu'elle atteint jusqu'à 2,5 fois la valeur de la dureté à cœur du HS25. Cette augmentation est à analyser au regard de l'évolution des concentrations chimiques observées dans la figure 6.15.b.3, montrant que le taux d'oxygène augmente lorsque l'on se rapproche de l'interface. Ainsi, dans cette zone, la matière se transforme progressivement en céramique, expliquant donc l'augmentation de la dureté. Dans un même temps, le module d'élasticité semble rester relativement constant. Une chute de la dureté et du module d'élasticité est ensuite observée pour les trois points les plus proches de l'interface frottée. Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières, notamment par une mauvaise compaction locale des débris (comme

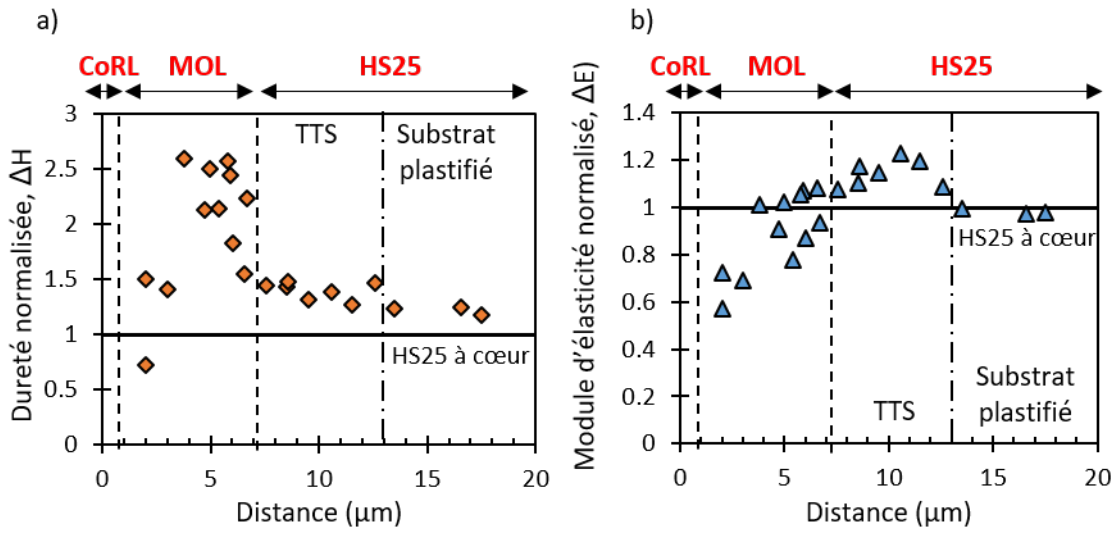

FIGURE 6.26 – Évolutions a) de la dureté et b) du module d'élasticité normalisés en fonction de la distance au bord (méthode Loubet [166]). Les lignes noires continues représentent les valeurs normalisées de la dureté et du module d'élasticité du HS25 à cœur

observée dans la figure 3.18.a) ou alors par l'indentation dans une zone présentant de gros grains (comme observée dans l'image MET de la figure 6.2.a).

Pour finir, il n'a pas été possible, à l'aide de cette technique, d'indenter correctement la glaze layer, puisque des effets de bord importants empêchent une analyse correcte des résultats obtenus. C'est pourquoi, une méthode d'indentation dans la trace d'usure perpendiculairement à la surface frottée a été préférée et est présentée dans la suite du chapitre.

6.3.2 Comportement mécanique de la couche CoRL (glaze layer efficace)

Cette analyse mécanique de l'interface frottée se conclut par des essais de nano-indentation réalisés sur la trace d'usure (et non sur une coupe transversale comme précédemment). Plus d'une dizaine d'essais ont été réalisés, et toutes les traces ont été observées ultérieurement au MEB. Seuls les essais réalisés dans des zones présentant une glaze layer compacte et homogène ont été conservés. Le point de contact a été défini par l'étude de l'évolution de la raideur en fonction de la force mesurée, afin d'éviter une trop grande dispersion sur les courbes. Le point de contact est alors établi en approximant l'évolution de la courbe force-déplacement par un polynôme d'ordre 4. La figure 6.27 présente ces résultats.

Les courbes d'indentations (où uniquement la charge est représentée, pour une meilleure lisibilité) de la figure 6.27.a montrent une grande dispersion liée probablement à l'indentation d'une surface rugueuse ($R_a \approx 0,15\mu m$) et non parfaitement plane. Par ailleurs, les hétérogénéités présentées dans les figures 6.2 et 6.6 peuvent également influencer la répétabilité des essais de nano-indentation. Plusieurs points sont cependant à souligner.

Il existe sur plusieurs courbes (tests 2, 4, 5 et très légèrement 3 et 8 en début d'essai) la présence de "pop-in", présentant une chute brusque du déplacement à iso-force. Ce type d'événement pourrait être lié au processus d'écaillage observable sur l'image du test 4 (figure 6.28), à la formation de fissures comme cela est présenté dans les images 3 et 8, ou bien à la présence en sous-couche de zones poreuses, provoquant un effondrement de la surface sous la pointe (image 2).

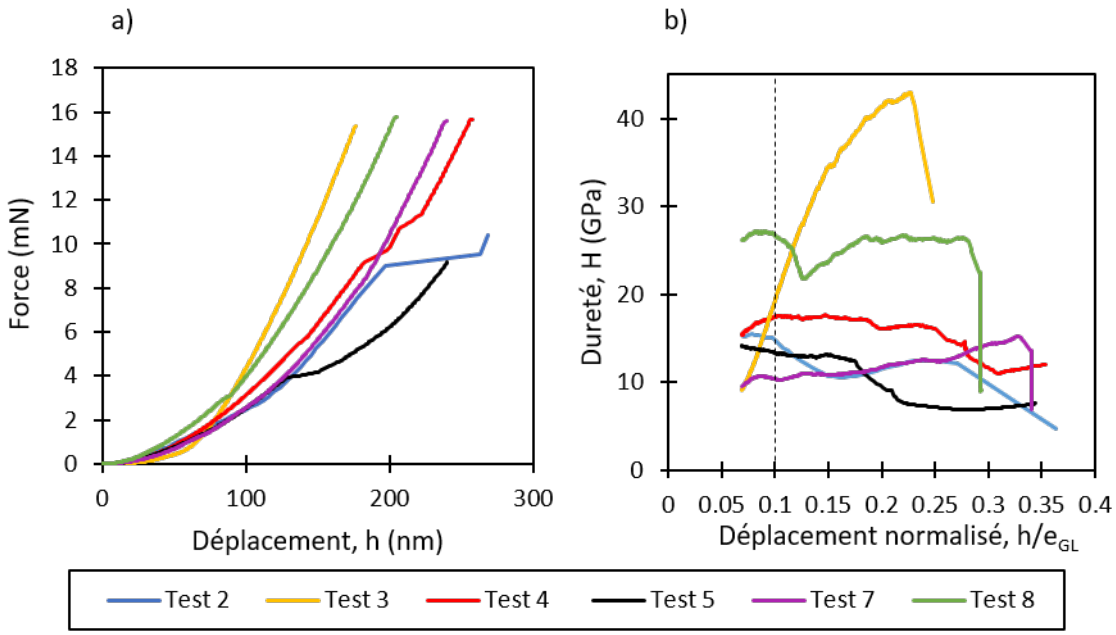

FIGURE 6.27 – a) Courbes d'indentation force-déplacement réalisées dans l'interface frottée à 575°C (uniquement la phase de charge) et b) évolution de la dureté en fonction de l'enfoncement h normalisé par l'épaisseur moyenne e_{GL} de la glaze layer efficace (725 nm)

La figure 6.27.b présente l'évolution de la dureté en fonction de l'enfoncement normalisé par l'épaisseur moyenne de la couche CoRL (725 nm). Une augmentation systématique de la dureté sur les 50 premiers nanomètres, c'est-à-dire lorsque $h/e_{GL} \leq 0,07$, est observée, liée au défaut de pointe et à la rugosité de la surface [167]. Ainsi, cette partie des courbes a été volontairement supprimée. Si l'on considère que la glaze layer a une épaisseur moyenne de 725 nm, il est alors possible d'affirmer que la dureté mesurée sur les dix premiers pourcents de profondeur (0,1 en abscisse de la figure 6.27.b) reflète la dureté réelle de la couche [168]. Ainsi, la dureté de cette couche, relativement constante en fonction de l'enfoncement (excepté pour la courbe 3), varie entre 10 GPa et 27 GPa. De plus, l'allure générale de ces courbes indique si la couche CoRL est plus ou moins dure que la couche MOL. Si la courbe de dureté augmente après un enfoncement normalisé égal à 0,1, alors la glaze layer efficace CoRL est plus molle que la sous-couche MOL. Si la courbe de dureté diminue, la couche de glaze layer efficace est plus dure. Ici, seule la courbe 3 présente une augmentation significative de la dureté en fonction de l'enfoncement. Les courbes restantes présentent toutes une dureté plutôt constante, signifiant aucune variation de dureté dans l'interface. Ainsi, il est possible de dire qu'à température ambiante, **la glaze layer efficace n'est pas plus dure que le substrat**. En revanche, avec les incertitudes liées aux conditions expérimentales, il est compliqué de statuer sur le fait qu'elle soit plus molle ou de dureté égale à la sous-couche.

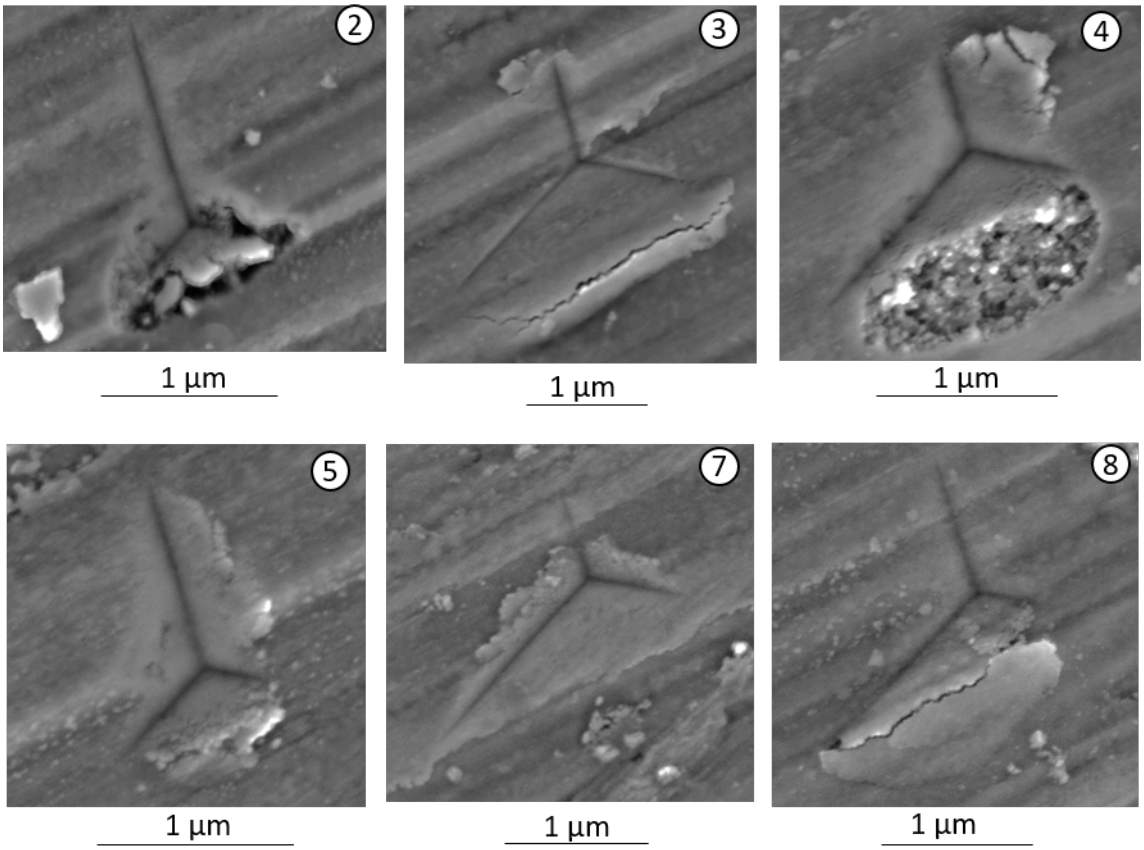

FIGURE 6.28 – Clichés MEB-SE des indents réalisés dans la trace d'usure frottée à 575°C

Un simple effet Hall-Petch pourrait cependant prédire un abaissement de la dureté dans la CoRL puisque les grains y sont plus gros que dans la MOL. Néanmoins, les différences de compositions chimiques rendent cette hypothèses moins certaine et une autre stratégie expérimentale doit être mise en œuvre afin d'éclaircir ce dernier point.

6.4 Synthèse et conclusion

6.4.1 Structure de l'interface

Les propriétés de l'interface frottée à haute température sont récapitulées dans la figure 6.29, mettant en évidence les hétérogénéités physico-chimiques et mécaniques du système tribologique en régime permanent. Le système est constitué d'un ensemble de couches formant le troisième corps. Ces couches sont nommées CoRL (qui agit le plus efficacement contre l'usure), MOL et CRL. Leurs propriétés spécifiques sont indiquées dans la figure 6.29.

6.4.2 Glaze layer efficace

La couche CoRL semble être la couche la plus importante car elle permet à elle seule de stopper l'usure et de stabiliser le coefficient de frottement à une valeur relativement basse (0,4 environ). Cette couche, d'épaisseur moyenne de 725 nm, est constituée de nano-grains (20-30 nm) d'oxydes de cobalt aléatoirement orientés. La taille des grains est assez importante si l'on compare avec la littérature, montrant plutôt une taille entre 5 et 20 nm [84, 85, 89, 169].

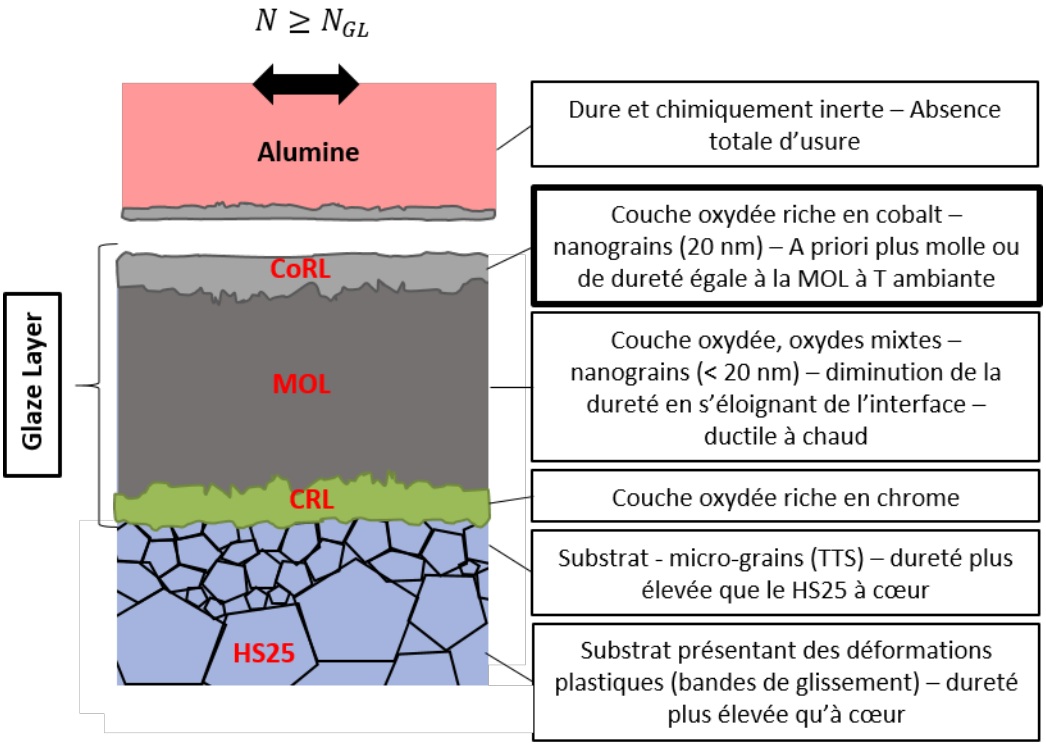

FIGURE 6.29 – Schématisation du tribosystème sollicité en fretting-usure à haute température - mise en évidence des propriétés microstructrales, chimiques et mécaniques. La glaze layer efficace, capable de diminuer le coefficient de frottement et de stopper l'usure est encadrée en gras

Par ailleurs, si l'on compare l'évolution de la taille des grains de la couche CoRL entre 100 000 et 200 000 cycles, comme cela est présenté dans la figure 6.30, on constate une augmentation de leur taille. Or, le chargement mécanique dans cette étude est conséquent, et induit donc des gradients de contraintes de cisaillement sévères. Rupert *et al.* [170] et d'autres auteurs [171] montrent qu'un processus de croissance de grains est possible lorsque la matière est soumise à des contraintes de cisaillement élevées. Dans notre cas, la sollicitation de fretting semble imposer de telles contraintes, bien que des investigations supplémentaires soient nécessaires pour démontrer ce point. Il serait ainsi possible qu'un mécanisme de croissance de grain par cisaillement cyclique favorise la "mollesse" de la glaze layer, à travers un effet Hall-Petch classique [172].

6.4.3 Conséquences sur le comportement face à l'usure

À la lumière de ces résultats, il est ici proposé que les propriétés anti-usure de la glaze layer soient la combinaison de plusieurs facteurs :

1. La glaze layer dans son ensemble (CoRL + MOL + CRL) possède une dureté élevée par rapport au substrat et donc, d'après Archard, permet une diminution de l'usure. Par ailleurs, il est connu que les matériaux nanocristallins permettent une diminution de l'usure en partie pour cette raison [170, 173, 174]. De plus, l'interface n'est *a priori* pas fragile à haute température, mais ductile, permettant une meilleure accommodation plastique du chargement mécanique imposé. Ceci est cependant validé uniquement dans la couche MOL, et des analyses supplémentaires doivent être mises en œuvre pour valider ce point dans la couche CoRL. De telles structures nanocristallines sont généralement plus ductiles et ne subissent pas d'écrouissage [175]. Ainsi, la densité de

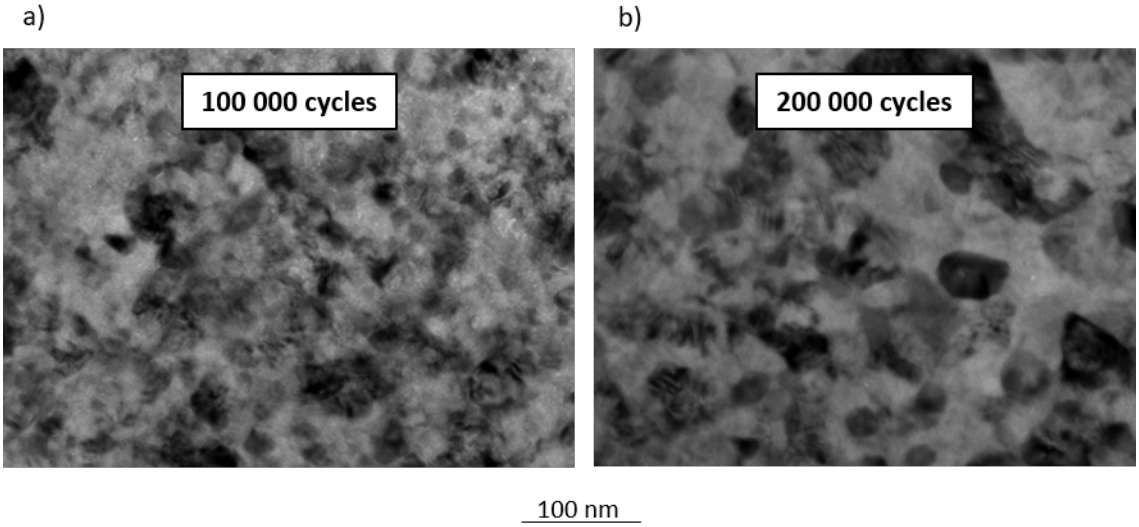

FIGURE 6.30 – Images MET de la glaze layer efficace (CoRL) à différent nombre de cycles : a) 100 000 cycles et b) 200 000 cycles

dislocation est vite saturée par leur annihilation aux joints de grain ou par restauration dynamique. Si ces raisons permettent d'expliquer l'abaissement de l'usure, cela ne permet pas totalement de comprendre l'absence totale d'usure ;

2. Comme l'a proposé auparavant Stott [56], le rôle majeur du processus de tribo-frittage dans la formation de la glaze layer efficace peut également expliquer l'absence totale d'usure. Il est en effet fortement possible que des débris d'usure soient générés à l'interface mais rapidement réintégrés dans la couche de CoRL par tribo-frittage. Bien qu'il soit difficile de prouver cette hypothèse, un point corrobore cette idée. En effet, la figure 6.10 montre une évolution des concentrations chimiques (ratio Co/Cr) de la couche CoRL entre 100 000 cycles et 200 000 cycles. Cette couche est en effet quatre fois plus riche en cobalt qu'en chrome à 200 000 cycles par rapport à 100 000 cycles. Une raison permettant d'expliquer ceci serait alors que le chrome continue d'être évacué de l'interface en très petite quantité, bien que la glaze layer efficace soit établie. Cela suppose alors la génération de débris, mais la réintégration de la majeur partie de ceux-ci (particules d'oxydes de cobalt). La figure 6.31 reprend cette idée de réintégration des débris d'usure dans le tribosystème.

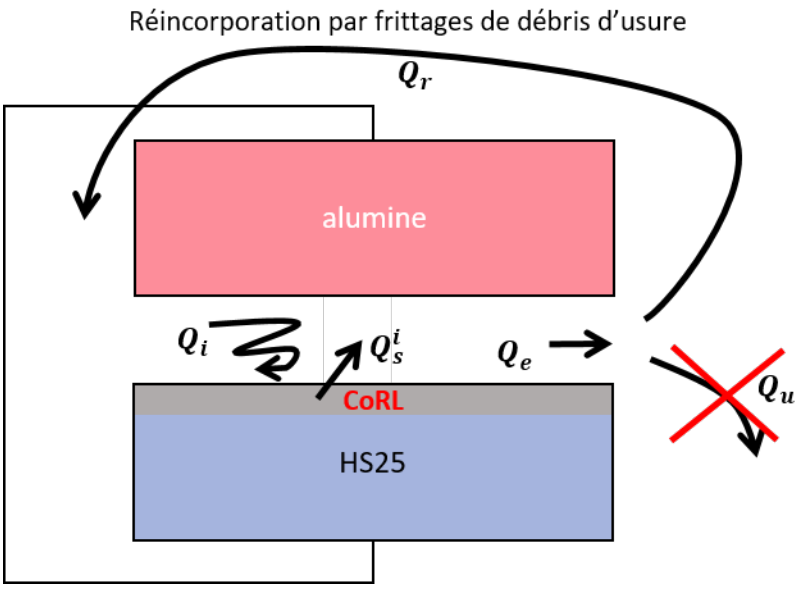

FIGURE 6.31 – Illustration du circuit tribologique appliqué à l'usure du contact HS25/alumine à haute température où une glaze layer efficace (CoRL) se forme à l'interface par tribo-frittage des débris d'usure. Q_s^i représente le débit source interne (formation de débris d'usure *via* la consommation de la couche d'oxyde), Q_i est le débit interne, Q_e est le débit externe, Q_u est le débit d'usure et Q_r et le débit de recirculation

6.4.4 Conclusion

En conclusion, ce chapitre présente une étude appronfondie de l'interface frottée à haute température. La formation d'une glaze layer permet de rapidement tomber dans un régime d'usure douce. Cette couche de glaze layer est hétérogène et présente une superposition de plusieurs couches distinctes dont les natures chimiques, les microstructures et les réponses mécaniques sont différentes. Il apparaît que la glaze layer efficace est en réalité la couche nanocristalline d'extrême surface, constituée de nano-cristaux d'oxydes de cobalt frittés les uns aux autres. La nature nano-cristalline de cette couche ainsi que l'aptitude au frittage de cet ensemble permet d'interrompre totalement la production et l'éjection de débris d'usure hors de l'interface.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de recherche était d'améliorer les connaissances de l'effet de la température sur les mécanismes d'usure d'un alliage base cobalt (riche en chrome et nickel), le HS25 en développant notamment une approche analytique de prédiction du volume d'usure. La formation à haute température d'un troisième corps protecteur vis-à-vis de l'usure est un sujet largement étudié dans la littérature. Pourtant, l'étude physico-chimique et mécanique réalisée sur ce troisième corps apporte un éclairage complémentaire sur la compréhension des mécanismes de formation et de son mode d'action.

Comme beaucoup d'interfaces métalliques, le HS25 présente des mécanismes d'endommagement par usure fortement dépendant des conditions tribologiques opératoires et notamment de la température, exposés dans le chapitre 3. Il est montré qu'à basse température, l'usure est sévère et est de nature **oxydo-abrasive** où l'oxydation de l'interface puis son abrasion par frottement viennent successivement endommager la surface de l'alliage. En revanche, dès lors qu'une température de transition T_1 est atteinte, les débris oxydés générés commencent à s'agglomérer, à se compacter, voire à fritter, changeant complètement la réponse tribologique du système. Lorsque ce tribo-matériau, appelé **glaze layer**, est formé, l'usure est fortement ralentie et le coefficient de frottement diminue. La communauté scientifique adhère à l'hypothèse d'un mécanisme de tribo-frittage des débris d'usure pour expliquer la formation d'une glaze layer protectrice. Cependant, les modalités précises de sa formation restent encore à définir.

À partir du chapitre 4, le manuscrit de thèse présente une description des mécanismes d'usure mis en jeu en fonction de la température.

Premièrement, l'usure par oxydo-abrasion est modélisée de manière analytique. En effet, on montre que ce mécanisme découle d'une synergie entre l'oxydation de l'interface et l'abrasion de la couche d'oxyde nouvellement formée. L'oxydation de l'interface est dépendante du temps, de l'apport d'oxygène dans le contact et de la température. L'abrasion quant à elle dépend du chargement mécanique imposé au contact ainsi que de la distance glissée totale. En considérant un mécanisme de croissance de couche d'oxyde conjointement à un mécanisme d'abrasion (de type Archard ou énergétique), une loi d'usure par oxydo-abrasion est proposée et est validée sur un grand nombre d'essais. Les résultats concluants ($R^2 > 0,8$) montrent qu'il est ainsi possible de décrire l'évolution du volume d'usure en fonction de nombreux paramètres tribologiques tels que la température, la fréquence, l'amplitude de débattement, le nombre de cycles et l'effort normal. Cette loi montre cependant ses limites dès lors que la couche protectrice "glaze layer" commence à se former au sein de l'interface. En effet, la loi d'usure par oxydo-abrasion suppose que le produit de l'oxydation est immédiatement évacué par usure de l'interface. Or, si la rhéologie des débris change (par effet thermique en favorisant les phénomènes de diffusion d'une particule d'usure à une autre) et que le troisième corps commence à jouer un rôle significatif dans la réponse tribologique du système, alors le flux d'éjection des débris est modifié et la loi d'usure n'est plus pertinente. La mise en place d'un régime d'usure douce par formation d'un troisième corps protecteur doit alors être considérée.

Ce verrou est levé dans le chapitre 5, où l'usure est modélisée sur une large gamme de température (25°C - 600°C). Pour cela, la loi d'usure par oxydo-abrasion est étendue au domaine des hautes températures en considérant que l'usure augmente tant que $N < N_{GL}$ (selon un mécanisme d'oxydo-abrasion), puis devient nulle lorsque $N \geq N_{GL}$. Ce nombre de cycles N_{GL} représente le nombre de cycles nécessaire à appliquer pour induire la formation à l'interface d'un tribofilm protecteur (glaze layer). Une approche paramétrique montre que ce nombre de cycles N_{GL} dépend de plusieurs paramètres tribologiques comme la température, l'amplitude de glissement ou encore la fréquence. L'évolution de N_{GL} en fonction des paramètres tribologiques tend à confirmer qu'un processus de tribo-frittage est à l'origine de la formation d'une glaze layer protectrice. En effet, les tendances observées en fonction du temps de maintien et de la température sont identiques à celles d'un mécanisme de frittage, où la qualité de la compaction dépend notamment de ces deux paramètres. En prédisant N_{GL}, on est ainsi capable de modéliser l'usure douce.

On montre également que ce nombre de cycles N_{GL} est dépendant d'autres propriétés matériaux comme la microstructure de l'interface ou encore la nature chimique des éléments de l'alliage métallique étudié. En effet, la microstructure, favorise plus ou moins facilement la génération de débris d'usure et modifie le nombre de cycles N_{GL} caractérisant l'apparition de la glaze layer. Ainsi, il est nécessaire de considérer également dans la formulation une épaisseur minimale de troisième corps présente dans l'interface pour permettre la consolidation du troisième corps par tribo-frittage d'une glaze layer protectrice. Par ailleurs, à travers une étude tribologique impliquant des échantillons d'éléments purs (cobalt et chrome purs), on montre que les propriétés de diffusion sont cruciales pour la compréhension de la formation d'un troisième corps par frittage de débris oxydés. En effet, il apparaît que la glaze layer est constituée uniquement d'oxydes de cobalt (même si des oxydes de chrome sont également générés dans l'interface). Or, le cobalt possède des propriétés d'auto-diffusion meilleures que le chrome, favorisant ainsi le frittage des débris oxydés et facilitant la consolidation de la glaze layer. Le rôle fondamental de la nature chimique des débris d'usure dans la cinétique de formation de la glaze layer est ainsi mis en évidence. Les travaux réalisés sur les propriétés chimiques des débris d'usure sont prometteurs et mériteraient d'être approfondis. Ces travaux suggèrent un effet synergique entre l'activation du processus de frittage et la quantité et la nature des débris formés dans l'interface. On montre également qu'il peut exister un effet probabiliste d'interactions entre les débris d'usure jouant sur le processus d'agglomération des débris et, *in fine*, sur le processus de frittage de la gaze layer. Cet effet, dépendant sans doute des paramètres tribologiques, pourrait par exemple permettre d'expliquer l'effet encore mal compris de l'amplitude de glissement sur la formation de la glaze layer. Par ailleurs, le couplage entre la quantité de débris présents dans l'interface et la formation de la glaze layer mériterait d'être également approfondi par l'introduction de méthodes numériques (simulation d'un milieu granulaire).

Le dernier chapitre de ce manuscrit s'attelle finalement à observer et analyser à l'échelle micro- et nanoscopique l'interface frottée à haute température. Il apparaît de cette étude que le troisième corps "glaze layer" n'est pas homogène mais présente plutôt un système multi-couches, où chacune des couches possède des propriétés chimiques, mécaniques et microstructurales distinctes. En réalité, on montre que la glaze layer efficace, capable de bloquer complètement le processus d'usure, est extrêmement fine (700 nm) et ne représente qu'une petite partie du troisième corps formé (5-10 µm). Cette glaze layer efficace est constituée de particules nanocristallines frittées d'oxyde de cobalt. La pureté chimique de cette couche corrobore les observations et les hypothèses précédentes. Les analyses mécaniques (compression de micro-piliers, indentation) suggèrent que le troisième corps présente un comportement plutôt ductile à haute température. Par ailleurs, l'hypothèse selon laquelle le mécanisme principal permettant l'absence totale d'usure à l'interface est principalement lié à un phénomène

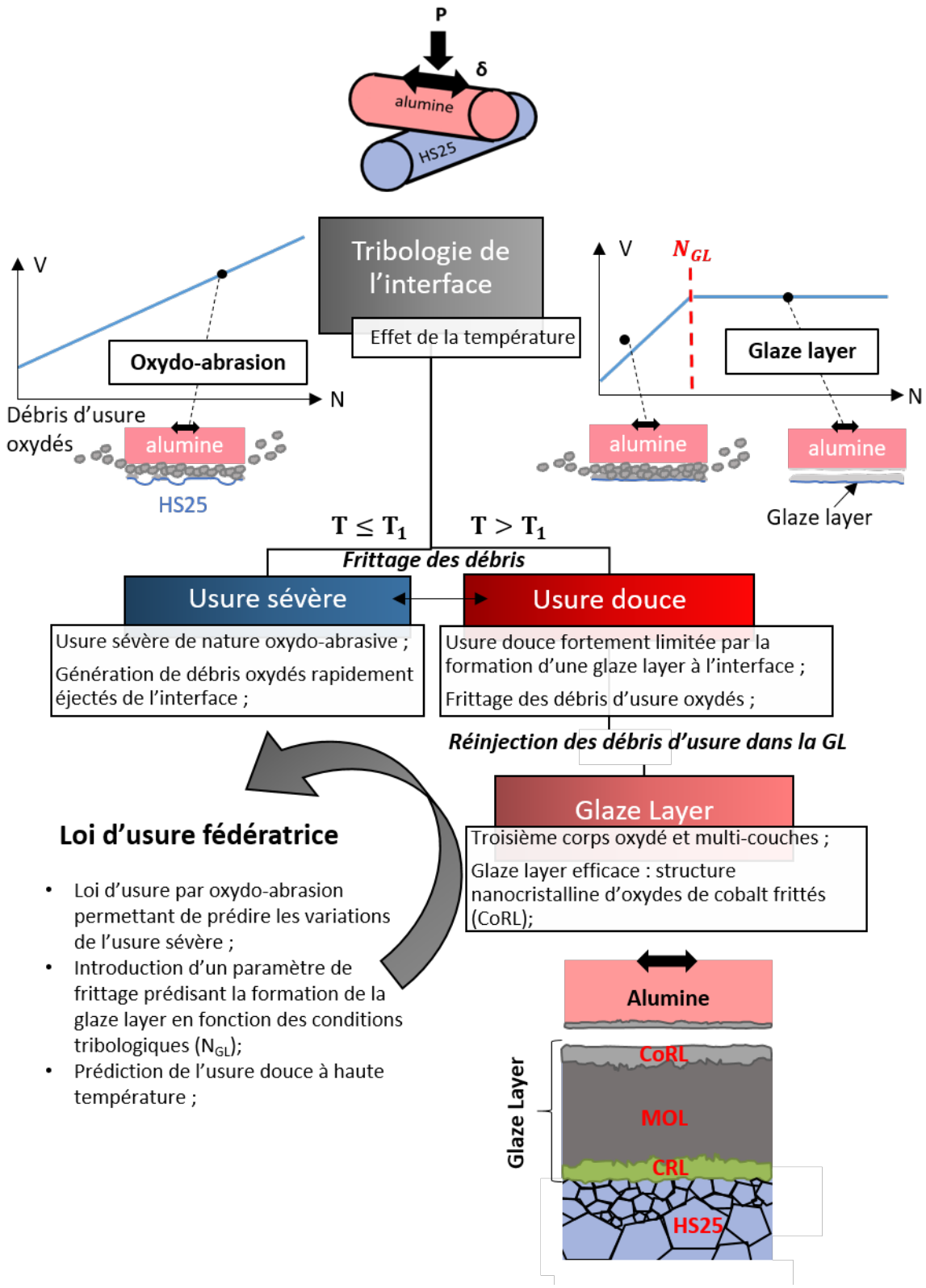

FIGURE 6.32 – Illustration synthétique du comportement tribologique de l'interface HS25/alumine

de régénération de l'interface est confortée. En effet, si des débris d'usure sont toujours produits dans l'interface lorsque $N \geq N_{GL}$, ils sont immédiatement réincorporés dans la glaze layer par frittage, annihilant complètement l'éjection de débris d'usure et permettant donc une protection optimale de l'interface lors de la sollicitation de fretting.

Ces travaux de thèse permettent donc une meilleure compréhension des mécanismes d'usure dépendant de la température. Ils ouvrent également la voie à un couplage multi-physique plus fort, qui nécessiterait des méthodes de résolution numériques.

Annexe A

Calcul de l'aire de contact en indentation

En indentation, l'aire de contact est une grandeur indispensable à calculer puisqu'elle intervient dans la formulation de la dureté H et du module élastique d'après les équations (A.1) et (A.3).

$$H = \frac{F_n}{A_c} \tag{A.1}$$

$$E_c'^{*} = \frac{S}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \tag{A.2}$$

Et,

$$\frac{1-\nu^2}{E'} = \frac{1}{E_c'^{*}} - \frac{1-\nu_p^2}{E_p'} \tag{A.3}$$

Où F_n est la force appliquée, A_c est l'aire de contact projetée induite pendant le chargement et S la raideur du contact. La raideur S est mesurée directement sur la courbe d'indentation (voir chapitre 2, sous-section 2.4.2) alors que l'aire ne peut être directement mesurée. Il faut ainsi passer par des modèles capables d'estimer sa valeur. Il existe plusieurs modèles à disposition dans la littérature dont le très connu modèle de Oliver et Pharr [176].

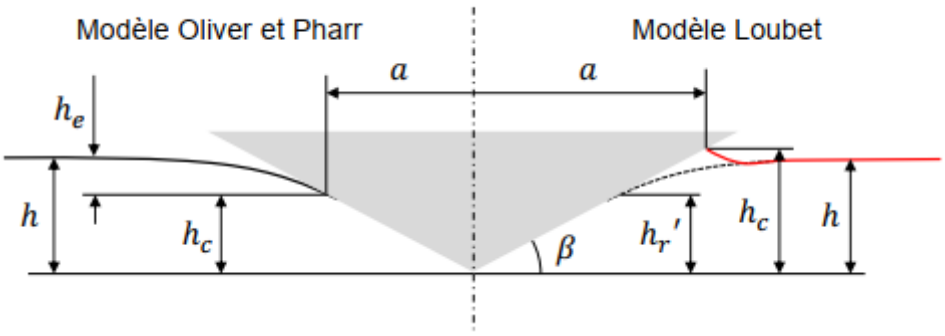

FIGURE A.1 – Géométrie d'un contact pointe/surface défini dans le cas du modèle de Oliver et Pharr [176] et Loubet [109, 166], d'après [177]

Cependant, dans cette étude, le modèle de Loubet [109, 166] sera préféré puisqu'il tiens en compte, contrairement au modèle Oliver et Pharr, de la présence d'un bourrelet plastique à l'interface (figure A.1) et approxime donc mieux A_c dans le cas d'un contact plastique.

La relation géométrique suivante est établie entre l'aire de contact et la hauteur de contact h_c:

$$A_c = 24.56 h_c^2 \tag{A.4}$$

D'après le modèle de Loubet [109], la relation entre la hauteur de contact h_c et la pénétration de la pointe est la suivante :

$$h_c = \alpha(h - \frac{F_n}{S} + h_0) \tag{A.5}$$

Où h est l'enfoncement de l'indenteur (mesuré), h_0 le défaut de la pointe (connu) et α un coefficient égal à 1,2 pour une pointe Berkovitch et à 1,067 pour une pointe cube-corner [166].

Annexe B

Analyse EBSD de l'interface d'un échantillon HS25 ayant subi un cyclage thermique

La figure B.1 présente deux images EBSD d'une interface HS25 n'ayant pas subit de sollicitation de fretting mais uniquement un cyclage thermique (25°C-575°C-25°C).

La figure B.1.a rend compte de l'absence de phase HC (colorée en jaune) à l'interface. La figure B.1.b présente la cartographie des orientations cristallines de la zone d'analyse qui ne comporte ici que deux grains mal défini lorsque l'on se rapproche de la surface représentée par la ligne jaune. En effet, la présence d'une bande noire entre les grains colorés et l'interface rend compte de l'incapacité du logiciel de post-traitement utilisé à indexer cette zone. Cela peut alors s'expliquer de plusieurs manières, comme la présence d'une zone amorphe, d'une structure nanocristalline ou encore de fortes déformations plastiques [106].

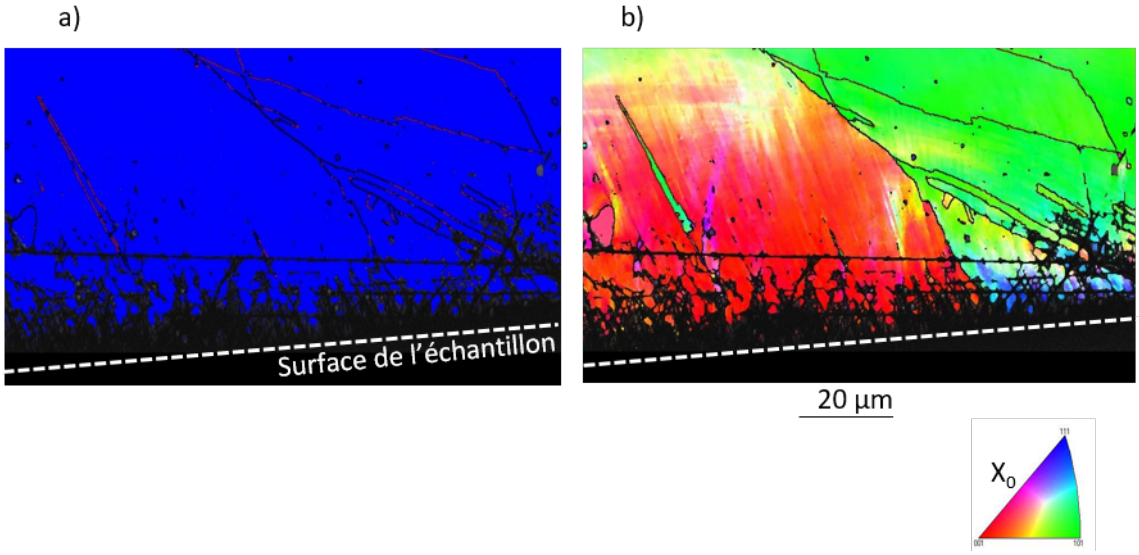

Figure B.1 – Observation EBSD d'une section transversale du HS25 hors trace : a) mise en évidence de l'unicité de la phase CFC (la phase CFC est colorée en bleu et la phase HC est colorée en jaune) ; b) cartographie des orientations cristallines (les lignes jaunes représentent les interfaces)

La surface ayant subie un procédé d'usinage, il est fortement probable que ce soit la présence de fortes déformations plastiques qui explique l'absence d'indexation.

Références

[1] R. Rybiak. « Fretting wear of the stainless steel / stainless steel contact under elevated temperature conditions ». Thèse de doct. Ecole Centrale de Lyon, 2008, 194p.

[2] C. Mary. « Simulation expérimentale de l'usure du contact aube/disque de compresseur sous sollicitations de fretting ». Thèse de doct. Ecole Centrale de Lyon, 2009, p. 275.

[3] A. Viat, S. Fouvry, M.-I. De Barros Bouchet et L. Pin. « Influence of carbon-based solid lubricant on fretting wear response for alumina-based ceramics versus cobalt superalloy contact ». In : *Surf. Coatings Technol.* 284 (2015), p. 327-333. issn : 02578972. doi : 10.1016/j.surfcoat.2015.07.043.

[4] M.-A. Charpagne. « Evolutions de microstructure au cours du forgeage de l'alliage René 65 ». Thèse de doct. Mines ParisTech, 2016.

[5] P. Kapsa et M. Cartier. « Usure des contacts mécaniques - Manifestations de l'usure ». In : *Tech. l'Ingenieur* (2001).

[6] D. A. Rigney. « Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials ». In : *Wear* 245.1-2 (2000), p. 1-9. issn : 00431648. doi : 10.1016/S0043-1648(00)00460-9.

[7] F. P. Bowden et D. Tabor. « Mechanism of metallic friction ». In : *Nature* 150 (1942), p. 197-199.

[8] J. A. Greenwood et J. B. P. Williamson. « Contact of Nominally Flat Surfaces ». In : *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 295 (1966), p. 300-319. issn : 1364-5021. doi : 10.1098/rspa.1966.0242.

[9] B. Bhushan et A. V. Kulkarni. « Effect of normal load on microscale friction measurements ». In : *Thin Solid Films* 278.1-2 (1996), p. 49-56. issn : 00406090. doi : 10.1016/0040-6090(95)08138-0.

[10] K. Schiffmann. « Phenomena in microwear experiments on metal-free and metal-containing diamond-like carbon coatings : Friction, wear, fatigue and plastic deformation ». In : *Surf. Coatings Technol.* 177-178 (2004), p. 453-458. issn : 02578972. doi : 10.1016/j.surfcoat.2003.08.064.

[11] S. Fouvry. « Etude quantitative des dégradations en fretting ». Thèse de doct. Ecole Centrale de Lyon, 1997, p. 307.

[12] R. Rybiak, S. Fouvry et B. Bonnet. « Fretting wear of stainless steels under variable temperature conditions : Introduction of a 'composite' wear law ». In : *Wear* 268.2-3 (2010), p. 413-423. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2009.08.029.

[13] S. Fouvry, P. Duó et P. Perruchaut. « A quantitative approach of Ti-6Al-4V fretting damage : Friction, wear and crack nucleation ». In : *Wear* 257.9-10 (2004), p. 916-929. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2004.05.011.

[14] O. Vingsbo et S. Söderberg. « On fretting maps ». In : *Wear* 126.2 (1988), p. 131-147. issn : 00431648. doi : 10.1016/0043-1648(88)90134-2.

[15] L. Vincent, Y. Berthier, M. C. Dubourg et M. Godet. « Mechanics and materials in fretting ». In : *Wear* 153.1 (1992), p. 135-148. issn : 00431648. doi : 10.1016/0043-1648(92)90266-B.

[16] P. Blanchard, C. Colombie, V. Pellerin, S. Fayeulle et L. Vincent. « Material effects in fretting wear : application to iron, titanium, and aluminum alloys ». In : *Metall. Trans. A* 22.7 (1991), p. 1535-1544. ISSN : 0360-2133. DOI : 10.1007/BF02667367.

[17] T. Quinn. « Review of oxidational wear - Part I : The orignis of oxidational wear ». In : *Tribol. Int.* 16.5 (1983), p. 257-271. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/0301-679X(83)90086-5.

[18] T. Quinn. « Review of oxidational wear Part II : Recent developments and future trends in oxidational wear research ». In : *Tribol. Int.* 16.6 (1983), p. 305-315.

[19] H. Meng et K. Ludema. « Wear models and predictive equations : their form and content ». In : *Wear* 181-183 (1995), p. 443-457. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(95)90158-2.

[20] J. F. Archard. « Contact and rubbing of flat surfaces ». In : *J. Appl. Phys.* 24.8 (1953), p. 981-988. ISSN : 00218979. DOI : 10.1063/1.1721448.

[21] K. L. Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge University press, 1985, p. 452.

[22] A. Kapoor, J. A. Williams et K. L. Johnson. « The steady state sliding of rough surfaces ». In : *Wear* 175.1-2 (1994), p. 81-92. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(94)90171-6.

[23] K. Dang Van et M.H. Maitournam. « Elasto-Plastic Calculations of the Mechanical State in Reciprocating Moving Contacts : Application to Fretting Fatigue ». In : *Mech. Eng. Publ.* 18 (1994), p. 164-168.

[24] S. Fouvry, P. Kapsa et L. Vincent. « Elastic-plastic shakedown analysis of fretting wear ». In : *Wear* 247.1 (2001), p. 41-54. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(00)00508-1.

[25] S. Fouvry. « Shakedown analysis and fretting wear response under gross slip condition ». In : *Wear* 251 (2002), p. 1320-1331. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/s0043-1648(01)00767-0.

[26] H. Mohrbacher, B. Blanpain, J. P. Celis, J. Roos, L. Stals et M. Van Stappen. « Oxidational wear of TiN coatings on tool steel and nitrided tool steel in unlubricated fretting ». In : *Wear* 188.1-2 (1995), p. 130-137. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(95)06637-3.

[27] S. Fouvry, T. Liskiewicz, P. Kapsa, S. Hannel et E. Sauger. « An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts ». In : *Wear* 255.1-6 (2003), p. 287-298. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(03)00117-0.

[28] S. Fouvry, C. Paulin et T. Liskiewicz. « Application of an energy wear approach to quantify fretting contact durability : Introduction of a wear energy capacity concept ». In : *Tribol. Int.* 40 (2007), p. 1428-1440. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/j.triboint.2007.02.011.

[29] S. Fouvry, P. Arnaud, A. Mignot et P. Neubauer. « Contact size, frequency and cyclic normal force effects on Ti-6Al-4V fretting wear processes : An approach combining power and contact oxygenation ». In : *Tribiology Int.* 113 (2017), p. 460-473.

[30] E. Sauger, S. Fouvry, L. Ponsonnet, P. Kapsa, J. M. Martin et L. Vincent. « Tribologically transformed structure in fretting ». In : *Wear* 245.1-2 (2000), p. 39-52. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(00)00464-6.

[31] S. Fouvry et P. Kapsa. « An energy description of hard coating wear mechanisms ». In : *Surf. Coatings Technol.* 138.2-3 (2001), p. 141-148. ISSN : 02578972. DOI : 10.1016/S0257-8972(00)01161-0.

[32] J. Laporte, O. Perrinet et S. Fouvry. « Prediction of the electrical contact resistance endurance of silver-plated coatings subject to fretting wear, using a friction energy density approach ». In : *Wear* 330-331 (2014), p. 170-181. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2014.12.006.

[33] S. Fouvry, C. Paulin et S. Deyber. « Impact of contact size and complex gross-partial slip conditions on Ti-6Al-4V/Ti-6Al-4V fretting wear ». In : *Tribol. Int.* 42.3 (2009), p. 461-474. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/j.triboint.2008.08.005.

[34] S. Baydoun, S. Fouvry, S. Descartes et P. Arnaud. « Fretting wear rate evolution of a flat-on-flat low alloyed steel contact : A weighted friction energy formulation ». In : *Wear* 426-427 (2019), p. 676-693. DOI : https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.022.

[35] C. Mary, S. Fouvry, J. M. Martin et B. Bonnet. « Pressure and temperature effects on Fretting Wear damage of a Cu-Ni-In plasma coating versus Ti17 titanium alloy contact ». In : *Wear* 272.1 (2011), p. 18-37. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2011.06.008.

[36] F. P. Bowden, A. J. W. Moore et D. Tabor. « The ploughing and adhesion of sliding metals ». In : *J. Appl. Phys.* 14.2 (1943), p. 80-91. ISSN : 00218979. DOI : 10.1063/1.1714954.

[37] N. P. Suh. « An overview of the delamination theory of wear ». In : *Wear* 44.1 (1977), p. 1-16. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(77)90081-3.

[38] N. P. Suh. « The delamination theory of wear ». In : *Wear* 25.1 (1973), p. 111-124. ISSN : 00431648. DOI : Doi:10.1016/0043-1648(73)90125-7.

[39] D. A. Rigney, L. H. Chen, M. G. S. Naylor et A. R. Rosenfield. « Wear processes in sliding systems ». In : *Wear* 100.1-3 (1984), p. 195-219. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(84)90013-9.

[40] M. Godet. « Third body in tribology ». In : *Wear* 136 (1990), p. 29-45. DOI : http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(90)90070-Q.

[41] M. Godet. « The third-body approach : A mechanical view of wear ». In : *Wear* 100.1-3 (1984), p. 437-452. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(84)90025-5.

[42] Y. Berthier. « Experimental evidence for friction and wear modelling ». In : *Wear* 139.1 (1990), p. 77-92. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(90)90210-2.

[43] Y. Sun, Y. Berthier, B. Fantino et M. Godet. « A quantitative investigation of displacement accommodation in third-body contact ». In : *Wear* 165.2 (1993), p. 123-131. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(93)90327-I.

[44] Y. Berthier, L. Vincent et M. Godet. « Velocity accommodation in fretting ». In : *Wear* 125.1-2 (1988), p. 25-38. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(88)90191-3.

[45] C. Colombie, Y. Berthier, A. Floquet, L. Vincent et M. Godet. « Fretting : Load Carrying Capacity of Wear Debris ». In : *J. Tribol.* 106 (1984), p. 194-201. ISSN : 03406199. DOI : 10.1007/s00431-010-1337-x.

[46] S. Descartes et Y. Berthier. « Rheology and flows of solid third bodies : Background and application to an MoS1.6 coating ». In : *Wear* 252.7-8 (2002), p. 546-556. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(02)00008-X.

[47] N. Fillot, I. Iordanoff et Y. Berthier. « Simulation of Wear Through Mass Balance in a Dry Contact ». In : *J. Tribol.* 127.1 (2005), p. 230. ISSN : 07424787. DOI : 10.1115/1.1828437.

[48] N. Fillot, I. Iordanoff et Y. Berthier. « A Granular Dynamic Model for the Degradation of Material ». In : *J. Tribol.* 126.3 (2004), p. 606. ISSN : 07424787. DOI : 10.1115/1.1705666.

[49] N. Fillot, I. Iordanoff et Y. Berthier. « Wear modeling and the third body concept ». In : *Wear* 262.7-8 (2007), p. 949-957. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2006.10.011.

[50] I. Iordanoff, N. Fillot et Y. Berthier. « Numerical study of a thin layer of cohesive particles under plane shearing ». In : *Powder Technol.* 159.1 (2005), p. 46-54. ISSN : 00325910. DOI : 10.1016/j.powtec.2005.05.053.

[51] N. Fillot, I. Iordanoff et Y. Berthier. « Modelling third body flows with a discrete element method-a tool for understanding wear with adhesive particles ». In : *Tribol. Int.* 40.6 (2007), p. 973-981. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/j.triboint.2006.02.056.

[52] A. I. Dmitriev et W. Österle. « Modelling the sliding behaviour of tribofilms forming during automotive braking : Impact of loading parameters and property range of constituents ». In : *Tribol. Lett.* 53.1 (2014), p. 337-351. ISSN : 10238883. DOI : 10.1007/s11249-013-0274-z.

[53] C. Mary, T. Le Mogne, B. Beaugiraud, B. Vacher, J.-M. Martin et S. Fouvry. « Tribochemistry of a Ti Alloy Under Fretting in Air : Evidence of Titanium Nitride Formation ». In : *Tribol. Lett.* 34.3 (2009), p. 211-222. ISSN : 1023-8883. DOI : 10.1007/s11249-009-9426-6. arXiv : arXiv:1011.1669v3.

[54] K. L. Johnson. « Contact mechanics and the wear of metals ». In : *Wear* 190.2 (1995), p. 162-170. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(95)06665-9.

[55] F. H. Stott et D. Lin. « The structure and mechanism of formation of the 'glaze oxide layers' produced on nickel-based alloy during wear at high temperatures ». In : *Corros. Sci.* 13.January (1973), p. 449-469.

[56] F. H. Stott et G. C. Wood. « The influence of oxides on the friction and wear of alloys ». In : *Tribol. Int.* 11.4 (1978), p. 211-218. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/0301-679X(78)90178-0.

[57] F. H. Stott, D. S. Lin, G. C. Wood et C. W. Stevenson. « The tribological behaviour of nickel and nickel-chromium alloys at temperatures from 20 to 800C ». In : *Wear* 36 (1976), p. 147-174.

[58] F. H. Stott. « High-temperature sliding wear of metals ». In : *Tribol. Int.* 35.8 (2002), p. 489-495. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/S0301-679X(02)00041-5.

[59] J. Jiang, F. H. Stott et M. M. Stack. « The role of triboparticulates in dry sliding wear ». In : *Tribol. Int.* 31.5 (1998), p. 245-256. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/S0301-679X(98)00027-9.

[60] J. Glascott, G. C. Wood et F. H. Stott. « The Influence of Experimental Variables on the Development and Maintenance of Wear-Protective Oxides during Sliding of High-Temperature Iron-Base Alloys ». In : *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.* 199.1 (1985), p. 35-41. ISSN : 0954-4062. DOI : 10.1243/PIME_PROC_1985_199_088_02.

[61] J. Hardell, S. Hernandez, S. Mozgovoy, L. Pelcastre, C. Courbon et B. Prakash. « Effect of oxide layers and near surface transformations on friction and wear during tool steel and boron steel interaction at high temperatures ». In : *Wear* 330-331 (2015), p. 223-229. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2015.02.040.

[62] C. Rynio, H. Hattendorf, J. Klöwer et G. Eggeler. « The evolution of tribolayers during high temperature sliding wear ». In : *Wear* 315.1-2 (2014), p. 1-10. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2014.03.007.

[63] A. Korashy, H. Attia, V. Thomson et S. Oskooei. « Characterization of fretting wear of cobalt-based superalloys at high temperature for aero-engine combustor components ». In : *Wear* 330 (2015), p. 327-337. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2014.11.027.

[64] A. Viat, M.-I. De Barros Bouchet, B. Vacher, T. Le Mogne, S. Fouvry et J.-F. Henne. « Nanocrystalline glaze layer in ceramic-metallic interface under fretting wear ». In : *Surf. Coatings Technol.* 308 (2016), p. 307-315. ISSN : 02578972. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2016.07.100.

[65] P. Lepesant, C. Boher, Y. Berthier et F. Rézai-Aria. « A phenomenological model of the third body particles circulation in a high temperature contact ». In : *Wear* 298-299.1 (2013), p. 66-79. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2012.08.019.

[66] F. Stott, D. Lin et G. Wood. « The structure and mechanism of formation of the 'glaze' oxide layers produced on nickel-based alloys during wear at high temperatures ». In : *Corros. Sci.* 13.6 (1973), p. 449-469. ISSN : 0010938X. DOI : 10.1016/0010-938X(73)90030-9.

[67] T. Richardson, B. Cottis, D. Scantlebury, R. Lindsay, S. B. Lyon et M. Graham. *Shreir's Corrosion - Volume I.* 2010. ISBN : 9780444527875. DOI : 10.1016/C2009-1-28357-2.

[68] J. Jiang, F. H. Stott et M. M. Stack. « A generic model for dry sliding wear of metals at elevated temperatures ». In : *Wear* 256.9-10 (2004), p. 973-985. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2003.09.005.

[69] J. Jiang et M. M. Stack. « Modelling sliding wear : From dry to wet environments ». In : *Wear* 261.9 (2006), p. 954-965. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2006.03.028.

[70] J. Jiang, F. H. Stott et M. M. Stack. « A mathematical model for sliding wear of metals at elevated temperatures ». In : *Wear* 181-183 (1995), p. 20-31. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(95)90004-7.

[71] T. Quinn. « Oxidational wear modelling : I ». In : *Wear* 153 (1992), p. 179-200.

[72] T. Quinn. « Oxidational wear modelling. Part II. The general theory of oxidational wear ». In : *Wear* 175.1-2 (1994), p. 199-208. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(94)90183-X.

[73] T. Quinn. « Oxidational wear modelling. Part III. The effects of speed and elevated temperatures i ». In : *Wear* 216 (1998), p. 262-275. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(98)00137-9.

[74] T. Quinn. « The oxidational wear of low alloy steels ». In : *Tribol. Int.* 35.11 (2002), p. 691-715. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/S0301-679X(02)00039-7.

[75] I. García, A. Ramil et J. P. Celis. « A mild oxidation model valid for discontinuous contacts in sliding wear tests : Role of contact frequency ». In : *Wear* 254.5-6 (2003), p. 429-440. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(03)00262-X.

[76] M. Z. Huq et J. P. Celis. « Expressing wear rate in sliding contacts based on dissipated energy ». In : *Wear* 252.5-6 (2002), p. 375-383. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(01)00867-5.

[77] H. Hong, R. F. Hochman et T. F. Quinn. « A new approach to the oxidational theory of mild wear ». In : *Tribol. Trans.* 31.1 (1988), p. 71-75. ISSN : 1547397X. DOI : 10.1080/10402008808981800.

[78] X.-Y. Zhang, P.-D. Ren, F.-C. Zhong, M.-H. Zhu et Z.-R. Zhou. « Fretting wear and friction oxidation behavior of 0Cr20Ni32AlTi alloy at high temperature ». In : *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22.4 (2012), p. 825-830. ISSN : 10036326. DOI : 10.1016/S1003-6326(11)61251-X.

[79] J. Molgaard et V. K. Srivastava. « The activation energy of oxidation in wear ». In : *Wear* 41 (1977), p. 263-270.

[80] P. L. Hurricks. « The fretting wear of mild steel from 200C to 500C ». In : *Wear* 30.2 (1974), p. 189-212. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/0043-1648(74)90175-6.

[81] H. Kato et K. Komai. « Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces ». In : *Wear* 262.1-2 (2007), p. 36-41. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2006.03.046.

[82] H. Kato. « Severe-mild wear transition by supply of oxide particles on sliding surface ». In : *Wear* 255.1-6 (2003), p. 426-429. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(03)00077-2.

[83] A. Viat, A. Dreano, S. Fouvry, M.-I. De Barros Bouchet et J.-F. Henne. « Fretting wear of pure cobalt chromium and nickel to identify the distinct roles of

HS25 alloying elements in high temperature glaze layer formation ». In : *Wear* 376-377 (2017), p. 1043-1054. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2017.01.049.

[84] I. A. Inman, S. Datta, H. L. Du, J. S. Burnell-Gray et Q. Luo. « Microscopy of glazed layers formed during high temperature sliding wear at 750C ». In : *Wear* 254.5-6 (2003), p. 461-467. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/S0043-1648(03)00134-0.

[85] C. Rynio, H. Hattendorf, J. Klöwer et G. Eggeler. « On the physical nature of tribolayers and wear debris after sliding wear in a superalloy/steel tribosystem at 25 and 300C ». In : *Wear* 317.1-2 (2014), p. 26-38. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2014.04.022.

[86] W. M. Rainforth, A. J. Leonard, C. Perrin, A. Bedolla-Jacuinde, Y. Wang, H. Jones et Q. Luo. « High resolution observations of friction-induced oxide and its interaction with the worn surface ». In : *Tribol. Int.* 35.11 (2002), p. 731-748. ISSN : 0301679X. DOI : 10.1016/S0301-679X(02)00040-3.

[87] P. Heilmann, W. Clark et D. Rigney. « Orientation determination of subsurface cells generated by sliding ». In : *Acta Metall.* 31.8 (1983), p. 1293-1305. ISSN : 00016160. DOI : 10.1016/0001-6160(83)90191-8.

[88] T. W. Scharf, S. V. Prasad, P. G. Kotula, J. R. Michael et C. V. Robino. « Elevated temperature tribology of cobalt and tantalum-based alloys ». In : *Wear* 330-331 (2015), p. 199-208. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2014.12.051.

[89] A. Viat, G. Guillonneau, S. Fouvry, G. Kermouche, S. Sao Joao, J. Wehrs, J. Michler et J.-F. Henne. « Brittle to ductile transition of tribomaterial in relation to wear response at high temperatures ». In : *Wear* 392-393 (2017), p. 60-68. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2017.09.015.

[90] J. R. Davis. *ASM Specialty Handbook : Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. 2000, p. 7 -13. ISBN : 978-0-87170-685-0. DOI : 10.1361/ncta2000p013.

[91] L. Habraken. « Propriétés du cobalt et de ses alliages ». In : *Tech. l'Ingenieur* 0 (1979).

[92] G. B. Olson et M. Cohen. « A general mechanism of martensitic nucleation : Part I. General concepts and the FCC-HCP transformation ». In : *Metall. Trans. A* 7.11 (1976), p. 1897-1904. ISSN : 03602133. DOI : 10.1007/BF02654987.

[93] J. Favre. « Recrystallization of L-605 cobalt superalloy during hot-working process ». Thèse de doct. INSA Lyon, 2013.

[94] C. Sims, N. Stoloff et W. Hagel. « Superalloys II ». In : *Wiley-Interscience* (1987).

[95] M. Knezevic, J. S. Carpenter, M. L. Lovato et R. J. McCabe. « Deformation behavior of the cobalt-based superalloy Haynes 25 : Experimental characterization and crystal plasticity modeling ». In : *Acta Mater.* 63 (2014), p. 162-168. ISSN : 13596454. DOI : 10.1016/j.actamat.2013.10.021.

[96] H. M. Tawancy, V. R. Ishwar et B. E. Lewis. « On the fcc hcp transformation in a cobalt-base superalloy (Haynes alloy No. 25) ». In : *J. Mater. Sci. Lett.* 5.3 (1986), p. 337-341. ISSN : 0261-8028. DOI : 10.1007/BF01748098.

[97] Haynes International. *HAYNES 25 alloy*. Rapp. tech. 2004.

[98] J. Perret, E. Boehm-Courjault, M. Cantoni, S. Mischler, A. Beaudouin, W. Chitty et J. P. Vernot. « EBSD, SEM and FIB characterisation of subsurface deformation during tribocorrosion of stainless steel in sulphuric acid ». In : *Wear* 269.5-6 (2010), p. 383-393. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2010.04.023.

[99] U. Cihak-Bayr, G. Mozdzen, E. Badisch, A. Merstallinger et H. Winkelmann. « High plastically deformed sub-surface tribozones in sliding experiments ». In : *Wear* 309.1-2 (2014), p. 11-20. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2013.10.008.

[100] H. Rojacz, G. Mozdzen, F. Weigel et M. Varga. « Microstructural changes and strain hardening effects in abrasive contacts at different relative velocities and temperatures ». In : *Mater. Charact.* 118 (2016), p. 370-381. ISSN : 10445803. DOI : 10.1016/j.matchar.2016.05.027.

[101] S. R. Kalidindi. « Modeling the strain hardening response of low SFE FCC alloys ». In : *Int. J. Plast.* 14.12 (1998), p. 1265-1277. ISSN : 07496419. DOI : 10.1016/S0749-6419(98)00054-0.

[102] D. R. Steinmetz, T. Jäpel, B. Wietbrock, P. Eisenlohr, I. Gutierrez-Urrutia, A. Saeed-Akbari, T. Hickel, F. Roters et D. Raabe. « Revealing the strain-hardening behavior of twinning-induced plasticity steels : Theory, simulations, experiments ». In : *Acta Mater.* 61.2 (2013), p. 494-510. ISSN : 13596454. DOI : 10.1016/j.actamat.2012.09.064.

[103] I. Gutierrez-Urrutia et D. Raabe. « Grain size effect on strain hardening in twinning-induced plasticity steels ». In : *Scr. Mater.* 66.12 (2012), p. 992-996. ISSN : 13596462. DOI : 10.1016/j.scriptamat.2012.01.037.

[104] N. Salles. « Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium. Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes ». Thèse de doct. Université de Bourgogne, 2014.

[105] J Ruste. « Microscopie électronique à balayge - Principe et équipement ». In : *Tech. l'Ingenieur* (2013). ISSN : 00237639. DOI : 10.2307/3655811.

[106] T. Baudin. « Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations ». In : *Tech. l'Ingenieur* (2010).

[107] J. M. Wheeler et J. Michler. « Elevated temperature, nano-mechanical testing in situ in the scanning electron microscope ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 84.4 (2013), p. 045103. ISSN : 0034-6748. DOI : 10.1063/1.4795829.

[108] I. N. Sneddon. « The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile ». In : *Int. J. Eng. Sci.* 3.1 (1965), p. 47-57. ISSN : 00207225. DOI : 10.1016/0020-7225(65)90019-4. arXiv : arXiv:1011.1669v3.

[109] S. Bec, A. Tonck, J.-M. Georges, E. Georges et J.-L. Loubet. « Improvements in the indentation method with a surface force apparatus ». In : *Philos. Mag. A* 74.5 (1996), p. 1061-1072. ISSN : 0141-8610. DOI : 10.1080/01418619608239707.

[110] *Institut numérique : https ://www.institut-numerique.org/chapitre-iii-caracterisation-mecanique-des-couches-minces-par-nanoindentation-519f4d008c6e9 (visité le 04-07-19).*

[111] R. T. Foley, M. B. Peterson et C. Zapf. « Frictional Characteristics of Cobalt, Nickel, and Iron as Influenced by Their Surface Oxide Films ». In : *A S L E Trans.* 6.1 (1963), p. 29-39. ISSN : 0569-8197. DOI : 10.1080/05698196308971996.

[112] X. Jin, P. H. Shipway et W. Sun. « The Role of Temperature and Frequency on Fretting Wear of a Like-on-Like Stainless Steel Contact ». In : *Tribol. Lett.* 65.3 (2017), p. 77. ISSN : 1573-2711. DOI : 10.1007/s11249-017-0858-0.

[113] S. Fouvry et R. Merhej. « Introduction of a power law formulation to quantify the contact size effects on friction and wear responses of dry oscillating sliding contacts : Application to a chromium steel interface ». In : *Wear* 301.1 (2013), p. 34-46. ISSN : 00431648. DOI : 10.1016/j.wear.2013.01.072.

[114] A. R. Warmuth, P. H. Shipway et W. Sun. « Fretting wear mapping : the influence of contact geometry and frequency on debris formation and ejection for a steel-on-steel pair ». In : *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 471.2178 (2015), p. 20140291-20140291. ISSN : 1364-5021. DOI : 10.1098/rspa.2014.0291.

[115] B. Van Peteghem, S. Fouvry et J. Petit. « Effect of variable normal force and frequency on fretting wear response of Ti-6Al-4V contact ». In : *Wear* 271.9-10 (2011), p. 1535-1542. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2011.01.060.

[116] E. Hayes et P. Shipway. « Effect of test conditions on the temperature at which a protective debris bed is formed in fretting of a high strength steel ». In : *Wear* 376-377 (2017), p. 1460-1466. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2017.01.057.

[117] C. A. Taylor, M. F. Wayne et W. K. Chiu. « Residual stress measurement in thin carbon films by Raman spectroscopy and nanoindentation ». In : *Thin Solid Films* 429.1-2 (2003), p. 190-200. issn : 00406090. doi : 10.1016/S0040-6090(03)00276-1.

[118] F. Adar. « Raman Spectra of Metal Oxides ». In : *Spectroscopy* 29.10 (2014), p. 14-22.

[119] Z. Wang, S. K. Saxena, P. Lazor et H. S. O'Neill. « An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr2O4 ». In : *J. Phys. Chem. Solids* 64.3 (2003), p. 425-431. issn : 00223697. doi : 10.1016/S0022-3697(02)00328-1.

[120] B. D. Hosterman. « Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides ». In : *Raman Spectrosc. Solid Solut. Spinel Oxides*. 2011, p. 156.

[121] S. C. Tjong. « Electron microscope and raman characterization of the surface oxides formed on the FeCr alloys at 400-850C ». In : *Mater. Charact.* 26.1 (1991), p. 29-44. issn : 10445803. doi : 10.1016/1044-5803(91)90006-P.

[122] C. W. Tang, C. B. Wang et S. H. Chien. « Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS ». In : *Thermochim. Acta* 473.1-2 (2008), p. 68-73. issn : 00406031. doi : 10.1016/j.tca.2008.04.015.

[123] O. Monnereau, L. Tortet, C. E. A. Grigorescu, D. Savastru, C. R. Iordanescu, F. Guinneton, R. Notonier, A. Tonetto, T. Zhang, I. N. Mihailescu, D. Stanoi et H. J. Trodahl. « Chromium oxides mixtures in PLD films investigated by Raman spectroscopy ». In : *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12.8 (2010), p. 1752-1757. issn : 14544164. doi : 10.1016/0038-1098(81)91085-1.

[124] A. R. Warmuth, S. R. Pearson, P. H. Shipway et W. Sun. « The effect of contact geometry on fretting wear rates and mechanisms for a high strengthsteel ». In : *Wear* 301.1-2 (2013), p. 491-500. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2013.01.018.

[125] S. Cao et S. Mischler. « Modeling tribocorrosion of passive metals – A review ». In : *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 22.4 (2018), p. 127-141. issn : 13590286. doi : 10.1016/j.cossms.2018.06.001.

[126] S. Guadalupe Maldonado, S. Mischler, M. Cantoni, W. Chitty, C. Falcand et D. Hertz. « Mechanical and chemical mechanisms in the tribocorrosion of a Stellite type alloy ». In : *Wear* 308.1-2 (2013), p. 213-221. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2013.04.007.

[127] F. H. Stott, J. Glascott et G. C. Wood. « Factors affecting the progressive development of wear-protective oxides on iron-base alloys during sliding at elevated temperatures ». In : *Wear* 97 (1984), p. 93-106.

[128] F. H. Stott. « Role of oxidation in the wear of alloys ». In : *Tribol. Int.* 31.1-3 (1998), p. 61-71. issn : 0301679X. doi : 10.1016/S0301-679X(98)00008-5.

[129] S. C. Lim et M. F. Ashby. « Wear-Mechanism maps ». In : *Acta Metall.* 35.1 (1987), p. 1-24. issn : 00016160. doi : 10.1016/0001-6160(87)90209-4.

[130] M. Kalin et J. Vižintin. « Comparison of different theoretical models for flash temperature calculation under fretting conditions ». In : *Tribol. Int.* 34.12 (2001), p. 831-839. issn : 0301679X. doi : 10.1016/S0301-679X(01)00083-4.

[131] E. Felder et P. Montmitonnet. « Théorie de l'usure - Mesure, caractérisation des contacts et vitesse d'usure ». In : *Tech. l'Ingénieur* 0 (2015), p. 33.

[132] E. Marc. « Analyse de la réponse tribologique d'un contact cylindre/plan soumis à des sollicitations de fretting sous chargement complexe : influence d'une solution Lithium-Bore ». Thèse de doct. Ecole Centrale de Lyon, 2018, p. 235.

[133] A. Dreano, S. Fouvry et G. Guillonneau. « A tribo-oxidation abrasive wear model to quantify the wear rate of a cobalt-based alloy subjected to fretting in low-to-medium temperature conditions ». In : *Tribol. Int.* 125 (2018), p. 128-140. issn : 0301679X. doi : 10.1016/j.triboint.2018.04.032.

[134] J. Lemm, A. Warmuth, S. Pearson et P. Shipway. « The influence of surface hardness on the fretting wear of steel pairs—Its role in debris retention in the contact ». In : *Tribol. Int.* 81 (2015), p. 258-266. issn : 0301679X. doi : 10.1016/j.triboint.2014.09.003.

[135] F. Stott et M. Jordan. « The effects of load and substrate hardness on the development and maintenance of wear-protective layers during sliding at elevated temperatures ». In : *Wear* 250.1-12 (2001), p. 391-400. issn : 00431648. doi : 10.1016/S0043-1648(01)00601-9.

[136] K. Adachi et K. Kato. « Formation of smooth wear surfaces on alumina ceramics by embedding and tribo-sintering of fine wear particles ». In : *Wear* 245.1-2 (2000), p. 84-91. issn : 00431648. doi : 10.1016/S0043-1648(00)00468-3.

[137] P. Guiraldenq. « Diffusion dans les métaux ». In : *Tech. l'ingénieur* (1994).

[138] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet. « Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide ». In : *Tech. l'ingénieur* (2005).

[139] R. A. Onions et J. F. Archard. « The contact of surfaces having a random structure ». In : *J. Phys. D. Appl. Phys.* 6.3 (1973), p. 289-304. issn : 00223727. doi : 10.1088/0022-3727/6/3/302.

[140] A. Dreano, S. Fouvry et G. Guillonneau. « A combined friction energy and tribo-oxidation formulation to describe the high temperature fretting wear response of a cobalt-based alloy ». In : *Wear* 426-427 (2019), p. 712-724. doi : https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.02.

[141] J. Philibert. *Atom movements - Diffusion and mass transport in solids.* 1991, p. 577. isbn : 2-86883-161-3.

[142] A. M. Kirk, P. H. Shipway, W. Sun et C. J. Bennett. « Debris development in fretting contacts – Debris particles and debris beds ». In : *Tribol. Int.* (2019). issn : 0301679X. doi : 10.1016/j.triboint.2019.01.051.

[143] J. Askill. *Tracer diffusion data for metals, alloys and simple oxides.* Sous la dir. d'IFI/Plenum. 1970.

[144] S. Mrowec et K. Przybylski. « Self-diffusion and defect structure in cobaltous oxide ». In : *Oxid. Met.* 11.6 (1977), p. 383-403. issn : 0030770X. doi : 10.1007/BF00608019.

[145] A. Huntz. « Diffusion dans les couches d ' oxyde en cours de croissance ». In : *J. Phys.* 5.11 (1995), p. 1729-1757. doi : 10.1051/jp3:1995221.

[146] C. Figueroa, R. Schouwenaars, V. Jacobo, A. Ortiz, R. Petrov et L. Kestens. « Tribological and Microstructural Characterization of Ultrafine Layers Induced by Wear in Ductile Alloys ». In : *Tribol. Online* 11.2 (2016), p. 389-395. issn : 1881-2198. doi : 10.2474/trol.11.389.

[147] W. Cai, J. Mabon et P. Bellon. « Crystallographic textures and texture transitions induced by sliding wear in bronze and nickel ». In : *Wear* 267.1-4 (2009), p. 485-494. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2008.11.016.

[148] W. Cai et P. Bellon. « Microstructural self-organization triggered by twin boundaries during dry sliding wear ». In : *Acta Mater.* 60.19 (2012), p. 6673-6684. issn : 13596454. doi : 10.1016/j.actamat.2012.08.037.

[149] *Crystallography Open Database : http ://www.crystallography.net (visité le 23-04-19).*

[150] J. Dautzenberg. « The role of dynamic recrystallization in dry sliding wear ». In : *Wear* 60 (1980), p. 401-411. issn : 00431648. doi : 10.1016/0043-1648(80)90238-0.

[151] R. Büscher, G. Täger, W. Dudzinski, B. Gleising, M. A. Wimmer et A. Fischer. « Subsurface microstructure of metal-on-metal hip joints and its relationship to wear particle generation ». In : *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 72.1 (2005), p. 206-214. issn : 00219304. doi : 10.1002/jbm.b.30132.

[152] R. Büscher et A. Fischer. « The pathways of dynamic recrystallization in all-metal hip joints ». In : *Wear* 259.7-12 (2005), p. 887-897. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2005.02.036.

[153] D. H. E. Persson, S. Jacobson et S. Hogmark. « The influence of phase transformations and oxidation on the galling resistance and low friction behaviour of a laser processed Co-based alloy ». In : *Wear* 254.11 (2003), p. 1134-1140. issn : 00431648. doi : 10.1016/S0043-1648(03)00325-9.

[154] E. Cabrol, C. Boher, V. Vidal, F. Rézaï-Aria et F. Touratier. « Plastic strain of cobalt-based hardfacings under friction loading ». In : *Wear* 330-331 (2015), p. 354-363. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2015.01.082.

[155] P. K. Kofstad et A. Z. Hed. « High-Temperature Oxidation of Co-10 w/o Cr Alloys ». In : *J. Electrochem. Soc* 116.2 (1969), p. 224-229.

[156] P. D. Wood, H. E. Evans et C. B. Ponton. « Investigation into the wear behaviour of Tribaloy 400C during rotation as an unlubricated bearing at 600C ». In : *Wear* 269.11-12 (2010), p. 763-769. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2010.08.003.

[157] M. D. Uchic et D. M. Dimiduk. « A methodology to investigate size scale effects in crystalline plasticity using uniaxial compression testing ». In : *Mater. Sci. Eng. A* 400-401 (2005), p. 268-278. issn : 09215093. doi : 10.1016/j.msea.2005.03.082.

[158] P. Stoyanov, R. Merz, P. A. Romero, F. C. Wählisch, O. T. Abad, R. Gralla, P. Stemmer, M. Kopnarski, M. Moseler, R. Bennewitz et M. Dienwiebel. « Surface softening in metal-ceramic sliding contacts : An experimental and numerical investigation ». In : *ACS Nano* 9.2 (2015), p. 1478-1491. issn : 1936086X. doi : 10.1021/nn505968m.

[159] D. Tumbajoy-Spinel, G. Kermouche, S. Descartes, J.-M. Bergheau, V. Lacaille, G. Guillonneau et J. Michler. « Identification des propriétés mécaniques des surfaces tribologiquement transformées (TTS) à partir des essais de nano-indentation et micro-compression de piliers ». In : *Matériaux Tech.* 103.3 (2015), p. 303. issn : 0032-6895. doi : 10.1051/mattech/2015020.

[160] R. R. Chromik et Y. Zhang. « Nanomechanical testing of third bodies ». In : *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 22 (2018), p. 142-155. issn : 13590286. doi : 10.1016/j.cossms.2018.05.001.

[161] G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec et J. L. Loubet. « A simple method to minimize displacement measurement uncertainties using dynamic nanoindentation testing ». In : *Tribol. Int.* 70 (2014), p. 190-198. issn : 0301679X. doi : 10.1016/j.triboint.2013.10.013.

[162] G. Kermouche, G. Guillonneau, J. Michler, J. Teisseire et E. Barthel. « Perfectly plastic flow in silica glass ». In : *Acta Mater.* 114 (2016), p. 146-153. issn : 13596454. doi : 10.1016/j.actamat.2016.05.027.

[163] M. Schütze. « Plasticity of protective oxide scales ». In : *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* 6.1 (1990), p. 32-38. issn : 17432847. doi : 10.1179/mst.1990.6.1.32.

[164] D. Tumbajoy-Spinel, S. Descartes, J.-M. Bergheau, V. Lacaille, G. Guillonneau, J. Michler et G. Kermouche. « Assessment of mechanical property gradients after impact-based surface treatment : application to pure α-iron ». In : *Mater. Sci. Eng. A* 667 (2016), p. 189-198. issn : 09215093. doi : 10.1016/j.msea.2016.04.059.

[165] P. Baral, M. Laurent-Brocq, G. Guillonneau, J.-M. Bergheau, J.-L. Loubet et G. Kermouche. « In situ characterization of AA1050 recrystallization kinetics using high temperature nanoindentation testing ». In : *Mater. Des.* 152 (2018), p. 22-29. issn : 18734197. doi : 10.1016/j.matdes.2018.04.053.

[166] G. Guillonneau. « Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température ». Thèse de doct. Ecole Centrale de Lyon, 2012.

[167] G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec et J. L. Loubet. « Extraction of Mechanical Properties with Second Harmonic Detection for Dynamic Nanoindentation Testing ». In : *Exp. Mech.* 52.7 (2012), p. 933-944. issn : 00144851. doi : 10.1007/s11340-011-9561-5.

[168] W. D. Nix et H. Gao. « Indentation size effects in crystalline materials : A law for strain gradient plasticity ». In : *J. Mech. Phys. Solids* 46.3 (1998), p. 411-425. issn : 00225096. doi : 10.1016/s0022-5096(97)00086-0.

[169] L. Xin, Z. H. Wang, J. Li, Y. Lu et T. Shoji. « Microstructural characterization of subsurface caused by fretting wear of Inconel 690TT alloy ». In : *Mater. Charact.* 115 (2016), p. 32-38. issn : 10445803. doi : 10.1016/j.matchar.2016.03.010.

[170] T. J. Rupert et C. A. Schuh. « Sliding wear of nanocrystalline Ni-W : Structural evolution and the apparent breakdown of Archard scaling ». In : *Acta Mater.* 58.12 (2010), p. 4137-4148. issn : 13596454. doi : 10.1016/j.actamat.2010.04.005.

[171] O. Glushko et M. J. Cordill. « The driving force governing room temperature grain coarsening in thin gold films ». In : *Scr. Mater.* 130 (2017), p. 42-45. issn : 13596462. doi : 10.1016/j.scriptamat.2016.11.012.

[172] C. S. Pande et K. P. Cooper. *Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*. 2009. doi : 10.1016/j.pmatsci.2009.03.008.

[173] F. Ren, S. N. Arshad, P. Bellon, R. S. Averback, M. Pouryazdan et H. Hahn. « Sliding wear-induced chemical nanolayering in Cu-Ag, and its implications for high wear resistance ». In : *Acta Mater.* 72 (2014), p. 148-158. issn : 13596454. doi : 10.1016/j.actamat.2014.03.060.

[174] K. Chu, J. Zhou et F. Ren. « Sliding wear of nanocrystalline Nb-Ag at elevated temperatures : Evolution of subsurface microstructure and its correlation with wear performance ». In : *Wear* 414-415 (2018), p. 251-261. issn : 00431648. doi : 10.1016/j.wear.2018.08.018.

[175] M. A. Meyers, A. Mishra et D. J. Benson. « Mechanical properties of nanocrystalline materials ». In : *Prog. Mater. Sci.* 51.4 (2006), p. 427-556. issn : 00796425. doi : 10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.

[176] W. Oliver et G. Pharr. « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology ». In : *J. Mater. Res.* 19.1 (2004), p. 3-20. issn : 0884-2914. doi : 10.1557/jmr.2004.19.1.3. arXiv : arXiv:1011.1669v3.

[177] P. Baral. « Caractérisation mécanique des phénomènes dépendants du temps par nanoindentation instrumentée en température ». Thèse de doct. Ecole Centrale de Lyon, 2018.

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande du directeur de thèse

Monsieur S. FOUVRY

et les rapports de

Mme C. BOHER
Maître assistante HDR - Mines d'Albi-Carmaux - Campus Jarlard - 81013 ALBI

et de

M. N. FILLOT
Maître de Conférences HDR - Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures (LaMCoS) - Campus LyonTech La Doua - INSA Lyon - Bâtiment Sophie Germain – 27 bis Avenue Jean Capelle - 69621 Villeurbanne cedex

Madame DREANO Alixe

est autorisée à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 6 novembre 2019

P/Le directeur de l'E.C.L.
Le directeur des Etudes

ECOLE CENTRALE DE LYON
Service Scolarité
Grégory VIAL
ECULLY